



Joel Alexandre
Santiago Almeida

DESENVOLVIMENTO DE UM CERÂMICO
Al₂O₃/TI(C,N) PARA USO EM MAQUINAÇÃO



**Joel Alexandre
Santiago Almeida**

**DESENVOLVIMENTO DE UM CERÂMICO
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ PARA USO EM MAQUINAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes e coorientação da Professora Ana de Oliveira e Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Prof. Dr. José Maria da Fonte Ferreira
Professor associado da com agregação, Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Sónia Luísa dos Santos Simões
Professora auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dr.^a Cristina Maria da Silva Fernandes
Bolseira de pós – doutoramento da Universidade de Aveiro

Eng.^o Baptista Pires
Administrador/diretor industrial Palbit S.A.

Agradecimentos

À Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos pela sua disponibilidade e paciência na coorientação deste trabalho.

À Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, pela orientação, apoio prestado e motivação dada em todas as vertentes deste trabalho e pela sua imediata disponibilidade.

Ao Engenheiro Baptista Pires, por apostar na formação e permitir que pudesse continuar com os meus estudos, enquanto colaborador da Palbit S.A. O seu profissionalismo, amizade e dedicação serve de exemplo na minha formação profissional.

Por fim, mas não por último, à minha Esposa e ao meu Filho, pelo amor oferecido e pela paciência e motivação demonstrada ao longo deste trabalho. Agradecimento à minha família que já partiu, obrigado por me terem amado e ao mesmo tempo ter educado com base no trabalho.

Palavras-chave

Cermeto, maquinação, Al_2O_3 , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, moagem de alta energia, Sinter-HIP, Prensagem a quente, propriedades mecânicas.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é preparar um cermeto do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ com propriedades mecânicas adequadas à sua utilização na maquinação de materiais do tipo DIN ISO 513:K01-K10 e ISO H01-H10. De forma a incrementar a sinterabilidade do cermeto investigou-se o efeito da adição de dopantes metálicos, nomeadamente alumínio metálico (Al) e hidreto de titânio (TiH_2) e o efeito da substituição da moagem convencional por moagem de alta energia. As variáveis das etapas principais de processamento, i.e., da moagem, prensagem e sinterização, foram selecionadas com trabalho realizado quer na Universidade de Aveiro quer na empresa Palbit.

Foram preparadas três composições do cermeto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ com adições de 5% TiH_2 , 1%Al e 5% TiH_2 1%Al através da moagem de alta energia. Os parâmetros de moagem, i.e. a velocidade de rotação, o rácio bolas/pó e o tempo de moagem foram otimizados para os seguintes valores: 350 rpm, 10:1 e 5 h, respetivamente.

A utilização da moagem de alta energia permitiu uma redução do tamanho de partícula dos pós até aproximadamente 100 nm e a obtenção de uma boa uniformidade da distribuição das fases ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ti}(\text{C},\text{N})$). A etapa de conformação foi efetuada por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática. A avaliação da reatividade dos cermetos através de dilatomia em atmosfera de vácuo revelou que a densificação é maioritariamente realizada em estado sólido. A adição de apenas 1%Al é a menos efetiva para a densificação.

Os cermetos foram sinterizados através de sinterização convencional em forno de vazio a 1650°C e prensagem a quente (1650°C com uma pressão uniaxial de 25 MPa). Os valores de densificação obtidos, aproximadamente 80% e 100%, respetivamente, indicam que a aplicação de pressão durante a sinterização é efetiva para atingir densificações elevadas nos compactos, compatíveis com as suas aplicações tecnológicas. As propriedades mecânicas de dureza e de tenacidade avaliadas nos três cermetos apresentaram valores aproximados de 1800-1900 HV50 para a dureza e entre 5.4 e 7.7 MPa.m^{1/2} para a tenacidade à fratura.

Keywords

Cermet, machining, Al_2O_3 , Ti(C,N), high energy ball milling, sinter-HIP, Hot-pressing, mechanical properties.

Abstract

The main goal of this work is to prepare a cermet type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ with mechanical properties adequate for use in machining type materials DIN ISO 513: K01-K10 and ISO H01-H10. In order to increase the sinterability of the cermet investigated the effect of addition of metal dopants, including metallic aluminum (Al) and titanium hydride (TiH_2) and the effect of substitution of the conventional milling by high energy milling. The variables of the main processing steps, ie, milling, pressing and sintering were selected with work done both at the University of Aveiro either in Palbit company.

It was prepared three cermet compositions $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ with additions of 5% TiH_2 , 1%Al and 5% TiH_2 1%Al by high energy milling. The grinding parameters, eg the rotational speed, the ratio balls / powder and the grinding time were optimized for the following values: 350 rpm, 10: 1 and 5 h, respectively.

The use of high energy milling of the powders allowed a reduction of particle size to about 100 nm and to obtain a good uniformity of distribution of the phases ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$). The forming step was carried out by uniaxial pressing, followed by isostatic pressing. The evaluation of the reactivity of cermets by dilatometry in a vacuum atmosphere revealed that the densification is performed mainly in a solid state. The addition of only 1% Al is less effective for densification.

The cermets were sintered using conventional sintering in vacuum oven at 1650°C and hot pressing (1650°C with a uniaxial pressure of 25 MPa). The densification values, approximately 80% and 100%, respectively, indicate that the application of pressure during sintering is effective to achieve high densification in the compact, consistent with their technological applications. The mechanical properties of hardness and toughness evaluated in the three cermets showed similar values of 1800-1900 HV50 for the hardness and between 5.4 and 7.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to the fracture toughness.

| | | |
|--------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 7 |
| 1.1. | Estado da Arte..... | 8 |
| 1.2. | Ferramentas de corte..... | 16 |
| 1.2.1 | Considerações gerais..... | 16 |
| 1.2.2 | Materiais usados para ferramentas de corte | 21 |
| 1.3. | Alumina - Al_2O_3 | 25 |
| 1.3.1 | Considerações gerais..... | 25 |
| 1.3.2 | Propriedades e características | 29 |
| 1.4. | Carbonitreto de titânio - $Ti(C,N)$ | 32 |
| 1.5.1 | Considerações gerais..... | 32 |
| 1.5.2 | Propriedades e características | 36 |
| 1.5. | Cerâmicos à base de Al_2O_3 e $Ti(C,N)$ | 39 |
| 1.5.1 | Considerações gerais..... | 39 |
| 1.5.2 | Processamento e características | 40 |
| 1.6. | Processamento..... | 44 |
| 1.6.1 | Moagem de alta energia. | 44 |
| 1.6.2 | Sinterização | 49 |
| 2. | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 56 |
| 2.1. | Materiais | 58 |
| 2.2. | Processamento dos pós..... | 59 |
| 2.2.1. | Moagem de alta energia | 60 |
| 2.2.2. | Compactação..... | 61 |
| 2.2.3. | Sinterização | 64 |
| 2.2.4. | Prensagem a quente | 66 |
| 2.3. | Caracterização cristalográfica | 67 |
| 2.3.1. | Análise qualitativa: difração de raios-X (DRX)..... | 67 |
| 2.3.2. | Tamanho de cristalite por análise de perfis de DRX | 68 |
| 2.4. | Caracterização morfológica e granulométrica dos pós..... | 68 |
| 2.4.1. | Análise do tamanho de partícula | 68 |
| 2.4.2. | Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)..... | 69 |
| 2.5. | Análises térmicas..... | 69 |
| 2.5.1. | Análises dilatométricas | 69 |
| 2.6. | Caracterização química: espectroscopia de energias dispersivas. | 70 |

| | | |
|--------|---------------------------------------------------|-----|
| 2.7. | Caracterização das propriedades mecânicas | 70 |
| 2.7.1. | Dureza | 70 |
| 2.7.2. | Tenacidade à fratura por indentação..... | 71 |
| 3. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 72 |
| 3.1. | Otimização das condições da MAE..... | 73 |
| 3.2. | Compactação dos pós | 81 |
| 3.3. | Sinterização | 82 |
| 3.4. | Caracterização estrutural e microestrutural | 86 |
| 3.5. | Caracterização mecânica..... | 91 |
| 4. | CONCLUSÕES..... | 94 |
| 5. | BIBLIOGRAFIA | 97 |
| | ANEXOS..... | 103 |

1.INTRODUÇÃO

1.1. Estado da Arte.

Devido à dificuldade em produzir-se objetos com a forma desejada, o ser humano desenvolveu ferramentas conforme as suas necessidades, a fim de modelar os materiais para lhes dar uma forma desejada e útil. Assim, e desde o início da humanidade, mais concretamente entre 12 a 50 mil anos atrás, o ser humano produziu ferramentas de pedra, ossos, madeiras com gumes afiados por lascamento para seu próprio uso. Estas ferramentas possibilitaram ao ser humano uma evolução significativa, pois permitiam melhores condições para caçarem, trabalharem e para além disso, estas ferramentas também podiam ser usadas como armas [1].



Fig. 1: Exemplos de objetos históricos feitos pelo Homem no Paleolítico.

Um facto marcante para o desenvolvimento da humanidade foi a descoberta de metais como o cobre, o zinco e o ferro. Começaram assim a ser manufacturados destes metais muitos dos objetos e ferramentas essenciais ao ser humano que até aí eram feitas de pedra e de ossos. A partir de 700 anos A.C., quase todas as ferramentas eram produzidas em ferro. A partir do século XVII foram realizadas descobertas importantes e feitos constantes avanços tecnológicos no processo do fabrico do ferro, ocorrendo assim, o início da indústria da siderurgia do aço. Estes avanços tecnológicos colocaram o aço numa posição vantajosa em relação aos outros metais até então usados na produção de ferramentas.

O aço era o material de corte mais utilizado até ao início da revolução industrial, que ocorre por volta de 1860. Estes aços consistiam em ferro com percentagens de 1 % em peso de carbono aproximadamente, e outros elementos como manganês e silício que devido ao método de fabrico da altura, eram impossíveis de eliminar. No entanto estas impurezas auxiliavam o fabrico dos aços, baixando a temperatura de fusão dos mesmos. Apesar destes aços possuíam boa tenacidade, a sua dureza e a resistência ao desgaste era baixa, limitando o seu uso na maquinação de materiais duros e abrasivos. [2,3]

No início de 1900, *Robert Muschet* com a descoberta do aço rápido - HSS, do acrónimo em inglês *high speed steel*, estabeleceu um passo determinante no desenvolvimento tecnológico dos processos de maquinação. Este material foi estudado e desenvolvido para dar resposta à necessidade do aumento das exigências da maquinação, sendo essencial um material de corte que aguentasse os esforços necessários. O aço rápido era superior aos aços até então usados em ferramentas de corte, pois conseguia suportar temperaturas mais elevadas sem perder a sua dureza. Esta característica permitia ao aço rápido cortar a uma velocidade superior ao aço usado em ferramentas e devido a esta característica, inovadora na altura, este material de corte foi assim designado – aço rápido. O desenvolvimento dos aços rápidos aplicados em ferramentas de corte proporcionou um aumento da velocidade de corte da ferramenta de, aproximadamente, 3 metros por minuto para 35 metros por minuto. Por volta de 1910 *Elwood Haynes* inventa o *Stellite*, que surge da necessidade de um aço para cutelaria que não oxidasse. Este material é um aço altamente ligado com elevado teor de cobalto e cromo, contendo baixas quantidades de tungsténio e molibdénio apresentando boa resistência ao desgaste. A primeira indústria a comercializar este material foi a Inglesa *Deloro Stellite*, daí o nome do aço. Este aço também apresentava boas propriedades para uso em ferramentas de corte devido à sua capacidade de resistir ao desgaste. [1]

Motivados pela crescente necessidade de materiais de corte com melhores propriedades e melhores características, entre os anos de 1920 e 1930, o metal-duro, WC-Co, começou a ser utilizado para aplicações em ferramentas de corte. O carboneto de tungsténio, WC, foi descoberto por *Henri Moissan* em 1893 enquanto este pesquisava métodos alternativos para obtenção de diamante sintético. Este ao carregar um forno elétrico de arco (inventado pelo mesmo) com açúcar e óxido de tungsténio conseguiu obter uma espécie de carboneto de tungsténio. O açúcar carbonizado reduziu o óxido e teve como produto de reação o tungsténio carburado. O material obtido, era extremamente duro e denso, aproximadamente 16 vezes a densidade da água. Atualmente o WC é obtido pelo processo de carburação do tungsténio presente em minério, mais concretamente dos minerais de *Scheelite* e *Wolframite*, estando as suas principais jazidas localizadas na China, Rússia, Canadá, Áustria e Portugal. A primeira indústria a produzir WC sinterizado com sucesso fê-lo em 1926, e foi a companhia Alemã – *Fredrich Krupp A. G.* e nomeou a este material de *WIDIA* (*wie* – “tipo diamante” em Alemão). [3,15]

O WC apesar da sua elevada dureza, demonstra uma fragilidade elevada, prejudicando a sua aplicação em ferramentas de corte. Deste modo, ao longo do tempo foram feitos esforços no

sentido de aumentar a sua tenacidade e conseqüente redução da fragilidade. O principal responsável por esta melhoria foi *Karl Schröter*, que com a conjugação dos seguintes métodos: um compósito composto por uma matriz ligante de cobalto como reforço ao WC; métodos de compactação singulares e sinterização com ciclos específicos, concebe o vulgarmente conhecido metal-duro – WC-Co. Este novo material de corte originou uma revolução na indústria da maquinação. Em 1928 a companhia Norte Americana, *General Electric Company* iniciou o processo de fabrico do seu novo material denominado *Carboloy*, que não era mais do que uma designação comercial do WC-Co. A combinação da fase dura, resistente ao desgaste de WC com a fase mais tenaz Co, originava este novo material com excelentes propriedades para o uso em maquinação. Apesar de o WC-Co, possuir uma menor resistência à fratura comparativamente à dos aços rápidos, as suas características combinadas são ideais para o uso na maquinação de diferentes tipos de materiais, permitindo velocidades de corte até cinco vezes superiores na maquinação. [4]

O WC-Co continuou a ser estudado e desenvolvido intensamente para aplicações em ferramentas de corte, pois apesar dos bons resultados na maquinação de ferros fundidos e materiais não ferrosos, este não possuía desempenhos bons ao maquinar aços. Estes resultados deficitários deve-se ao facto do WC-Co apresentar baixa resistência à formação de “cratera”. Este fenómeno de “cratera” resulta do forte atrito existente entre a ferramenta de corte e o aço levando ao aumento da temperatura e originando a ampliação da afinidade entre o material da ferramenta de corte e o aço a maquinar. Este fenómeno origina um aumento do desgaste da ferramenta de corte reduzindo o seu tempo de vida útil. Assim na tentativa de ultrapassar esta sua baixa “performance”, foram feitas modificações no processo de original de *Karl Schröter* envolvendo a adição de outros carbonetos, tais como o carboneto de titânio (TiC), carboneto de tântalo (TaC) e/ou carboneto de nióbio (NbC). Em função dos contínuos estudos e desenvolvimentos, o WC-Co começou a ser utilizado de forma sistemática e em grande escala após 1930. As empresas *Krupp*, *Osram* e *WIDIA* foram as principais responsáveis pelo contínuo desenvolvimento deste. [3,4,5]

Com o avançar da indústria e a necessidade de se reduzir os tempos e os custos de produção, foram sendo exigidas maiores cadências de produção, levado como consequência a maiores velocidades de corte nos processos de fabrico onde são usadas as ferramentas de corte. Com este aumento de velocidade de corte durante o processo de fabrico ocorre um conseqüente aumento da temperatura durante o processo de maquinação. Este aumento de temperatura leva a que o WC-Co inicie uma tendência a deformar-se e a reagir com os materiais a maquinar, ocorrendo assim fenómenos de difusão entre as fases metálicas do WC-Co (usado na ferramenta de corte) e do

material (peça a ser maquinada) sendo esta a principal razão do desgaste das ferramentas de corte de WC-Co.

Durante a II guerra mundial, os ingleses usaram um novo material de corte, anteriormente desenvolvido e estudado na Alemanha, conseguindo velocidades de corte superiores às do WC-Co. Este material era a alumina, Al_2O_3 , designada comercialmente de *Degussit*, e teve esta designação pois o seu desenvolvimento esteve associado ao fabricante de fornos de sinterização alemão – *Degussa*. As vantagens que este material permitia face ao WC-Co quando usado em ferramentas de corte, eram: dureza superior e capacidade de manter esta dureza a elevadas temperaturas, elevada resistência à formação de “cratera” e a reduzida reação a temperaturas elevadas entre o material da ferramenta e o material a maquinar. Por outro lado, a sua tenacidade e resistência à fratura eram bastantes inferiores às do WC-Co. [6;7] As primeiras ferramentas de corte de Al_2O_3 sinterizada possuíam desempenhos muito aquém do esperado, pois muitas vezes estas eram usadas de forma inadequada, causando fraturas constantemente da ferramenta de corte durante a maquinação prejudicando o seu uso. Apenas nas décadas de 70 e 80, com os avanços na área dos materiais cerâmicos, nomeadamente: no processamento destes, no aprimoramento das suas matérias-primas, ou compreensão dos mecanismos que interferem nas suas propriedades mecânicas, passaram a ser produzidas ferramentas de corte de Al_2O_3 com elevada qualidade possíveis de serem usadas em grande escala permitindo elevadas cadências de produção. [1,7]

Os materiais cerâmicos usados em ferramentas de corte destacam-se pela sua elevada estabilidade química e térmica, baixo coeficiente de atrito com o metal e dureza elevada mesmo a altas temperaturas. Contudo, estes materiais apresentam as desvantagens “comuns” aos cerâmicos, tais como: elevada fragilidade, baixa tenacidade à fratura e um processamento que, para além de exigir temperaturas elevadas, é algo complexo e moroso. Genericamente existem duas formas de melhorar as propriedades destes, nomeadamente contrariar a elevada fragilidade e aumentar a tenacidade:

- Introduzir uma segunda fase na matriz cerâmica;
- Aperfeiçoar o processamento de fabrico, introduzindo novas técnicas.

De forma a incrementar as propriedades da matriz cerâmica da Al_2O_3 quando usada em ferramentas de corte são adicionadas segundas fases para e facilitar o seu processamento. Com estas segundas fases melhora-se a resistência ao início da propagação da fratura que origina a destruição estrutural da ferramenta de corte. Para possibilitar o aumento da tenacidade, são

adicionados aditivos tais como: carbonetos refratários: TiC ou (Ta,Ti)C à matriz de Al_2O_3 . A adição de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 e mais recentemente *whiskers* de SiC são alternativas possíveis que reforçam a resistência à fratura desta. Podem também ser usados aditivos como MgO e TiO_2 durante a sinterização da Al_2O_3 para promoverem a densificação durante a sinterização, mantendo um tamanho de grão controlado. [1,7]

Atualmente existem diferentes composições de ferramentas de corte à base de Al_2O_3 disponíveis comercialmente sendo as três principais: Al_2O_3 -TiC, Al_2O_3 -SiC, Al_2O_3 - ZrO_2 . Estes materiais de corte apresentam dureza e tenacidade à fratura superiores do que as cerâmicas monofásicas de Al_2O_3 , aumentando assim significativamente o desempenho destas ferramentas de corte. Resumidamente as ferramentas de corte à base de Al_2O_3 podem dividir-se em três grupos:

- **Cerâmicos “brancos”**: Al_2O_3 com cerca de 10% em volume de ZrO_2 que confere um aumento da tenacidade ao material. Este material de ferramenta de corte é usado na maquinação em acabamento de aços de baixo e médio teor de carbono, sendo apresentados exemplos destes na figura 2.

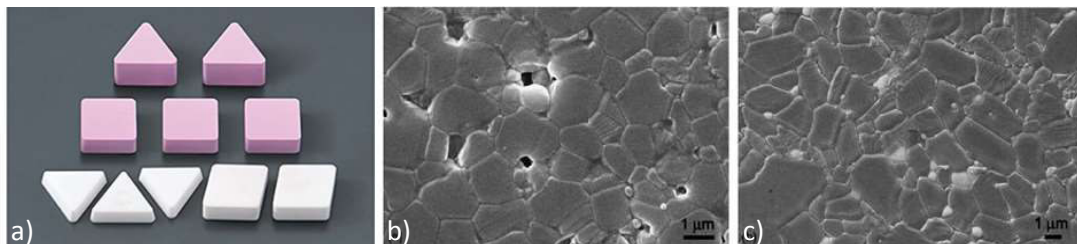


Fig. 2: a) - Pastilhas de corte de Al_2O_3 branca disponíveis comercialmente e b) e c) - microestruturas destas ferramentas. [29]

- **Cerâmicos “pretos”**: Al_2O_3 com adição de TiC ou TiN, em geral 30 a 40% em volume, com uma elevada resistência ao desgaste por abrasão, sendo apresentados exemplos destes na figura 3. Este é usado em ferramentas de corte para maquinar ferros fundidos e aços endurecidos.

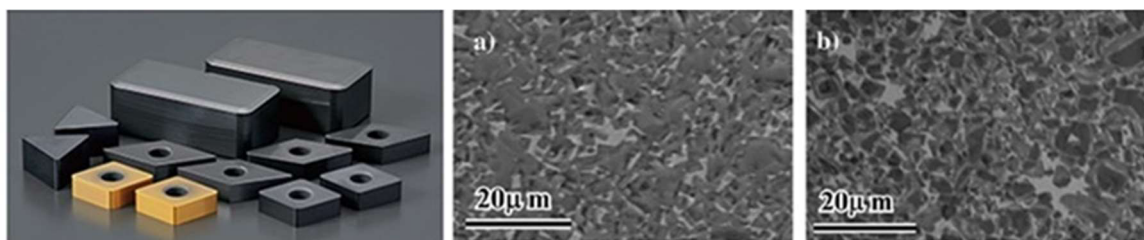


Fig. 3: Figuras de pastilhas de corte de Al_2O_3 preta com e sem revestimento e microestruturas representativas de vários compostos de TiCN-Ni cermetos: a) TiCN-20wt. %Ni; b) TiCN-20wt. % Ni-5wt. [29]

• **Aluminas reforçadas com fibras de carboneto de silício:** Al_2O_3 que contêm 25% a 50% de fibras de SiC na sua composição. Estas apresentam maior tenacidade e maior resistência ao choque térmico dentro dos compósitos à base de Al_2O_3 . Este material é usado em ferramentas de corte para maquinar aços usados em ligas aeroespaciais à base de níquel e ligas termorresistentes.

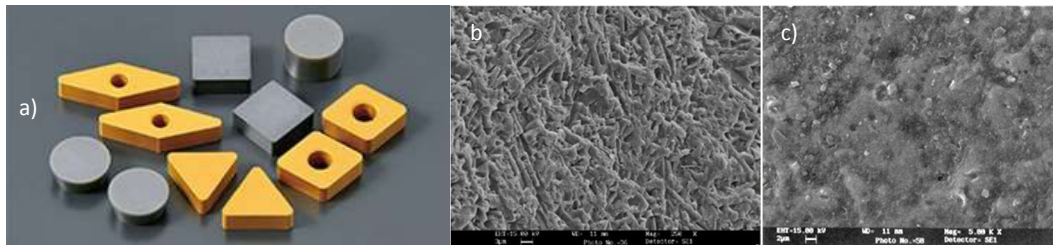


Fig. 4: a) Pastilhas de corte de Al_2O_3 -SiC com e sem revestimento e microestruturas destas com sentido da prensagem a quente: b) perpendicular e c) paralela. [29]

Como estas ferramentas de corte podem trabalhar a temperaturas elevadas com boa *performance*, estas podem atingir na zona de corte temperaturas superiores a 1000 °C sendo esta característica uma das suas principais vantagens. Estas ferramentas de corte são quimicamente inertes a estas temperaturas elevadas quando em contacto com os metais a maquinar. A combinação de dureza a quente e resistência química permite melhores resultados em maquinações a elevadas temperatura do que as ferramentas de WC-Co. [64]

Com a introdução do fabrico de diamante sintético, em 1970 deu-se o início do fabrico do material de corte PCD, do acrónimo em inglês: *Polycrystalline Diamond* para uso em maquinação. As ferramentas de corte PCD consistem em partículas de diamante dispersas aleatoriamente numa segunda fase (metálica e/ou cerâmica) originando um material denso e sólido. Normalmente as ferramentas de corte de PCD, devido ao elevado custo de fabrico do PCD, são feitas apenas com uma pequena porção deste material (espessura de 1 a 20 mm). Este é brasado apenas na ponta de corte de uma ferramenta de WC-Co. Este material de corte é bastante usado na maquinação de materiais muito abrasivos. Também apresenta bons resultados ao maquinar em materiais não ferrosos. Todas estas investigações, desenvolvimentos e investimentos foram motivados não só pelas necessidades industriais, mas também pelas necessidades bélicas, sendo que os impulsionadores da indústria das ferramentas de corte foram: a indústria automóvel e as respetivas I e II guerras mundiais. Na figura 5 é apresentado um diagrama esquemático das principais inovações relacionadas com os materiais das ferramentas de corte assim como as suas motivações e aplicações e enquadramento histórico. [2,7,8]

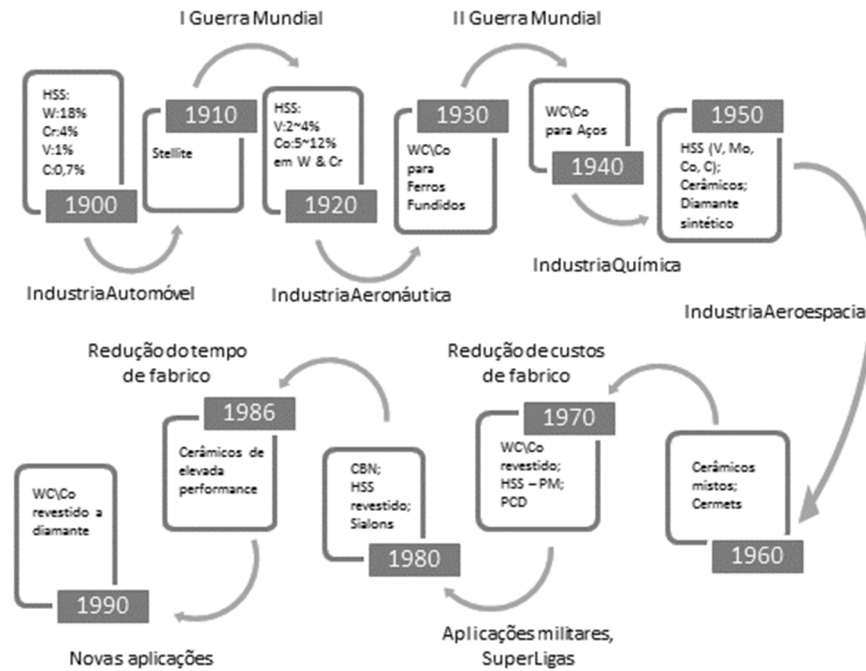


Fig. 5: Desenvolvimento cronológico dos materiais das ferramentas de corte

A necessidade de desenvolver uma gama mais alargada de produtos que possam ser utilizados com eficácia nas diversas especialidades de maquinaria tendo em conta a produção de objetos mais precisos e com propriedades cada vez mais especiais, tem levado a indústria de produção de ferramentas de corte a investir no estudo e desenvolvimento de novos materiais e respetivas técnicas de fabrico. [39]

Este investimento tem como finalidade colmatar os seguintes aspetos:

- Maquinação de materiais cada vez mais específicos;
- Redução dos custos de produção de ferramentas de corte;
- Melhorar as propriedades das ferramentas de corte;
- Contrariar a atual subida de preços de matérias-primas associada ao material de ferramenta de corte atualmente mais usado, o WC-Co, nomeadamente o carboneto de tântalo e de nióbio.

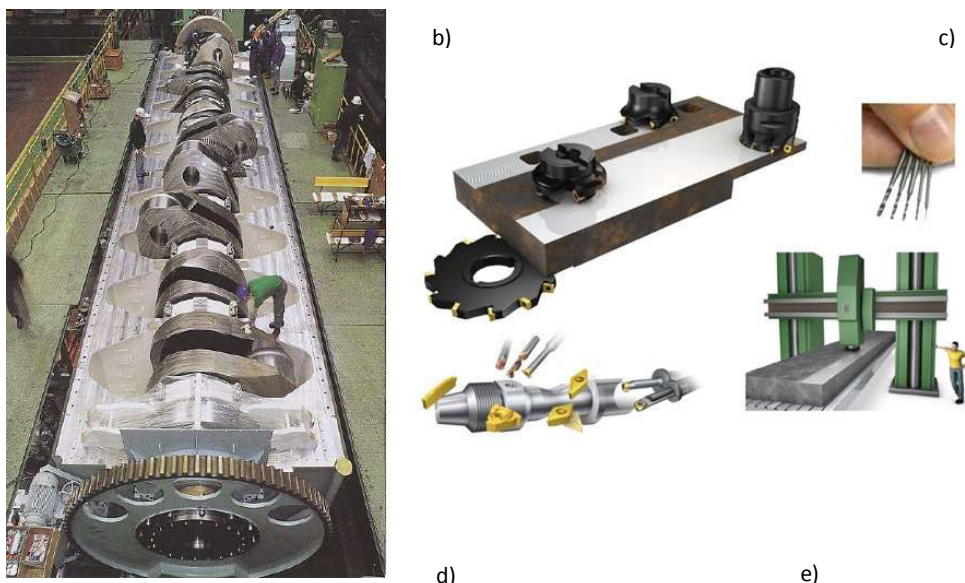


Fig. 6: Exemplo de atuais aplicações para ferramentas de corte: a) maquinação de uma árvore de cames para motor de navio; b) aplicações de fresagem; c) broca com diâmetro de 0,3mm; d) torneamento de precisão; e) máquina de facejamento pesado.

Atualmente, no campo de aplicações das ferramentas de corte, estão a ser desenvolvidos materiais cujo constituinte principal é o nitreto de silício (Si_3N_4) e a Al_2O_3 . O desenvolvimento dos cerâmicos à base de Al_2O_3 é bastante promissor pois esta possui ótima combinação das propriedades químicas e térmicas, apresentando razoáveis propriedades mecânicas e ostenta uma boa viabilidade económica (tabela 1) [40,41].

Tabela 1: Características físicas e mecânicas relevantes de materiais usados em maquinação (HP – Hot Pressing – prensagem a quente). [40,41]

| | Dureza HV10/30 | Tensão de Rutura Transversal (MPa) | Resistência à compressão (MPa) | Módulo de Elasticidade (GPa) | Densidade (g/cm^3) |
|------------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Al_2O_3 | 1450 – 2100 | 400 – 800 | 2100 – 2600 | 300 – 450 | 3,9 |
| Si_3N_4 (HP) | 1350 – 1600 | 600 – 900 | 690 – 2760 | 280 – 320 | 3,3 |
| WC-Co | 1200 – 1800 | 1300 – 3200 | 6800 – 7000 | 470 – 650 | 14,7 |

Ultimamente, tem sido desenvolvido um novo tipo de material cerâmico para o uso de ferramentas de corte, o carbonitreto de titânio $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. A sua utilização é diferenciada, podendo ser usado como material de revestimento ou formador de segunda fase na matriz de Al_2O_3 . Este material confere à matriz do compósito uma dureza a quente superior e baixo coeficiente de atrito com os metais, combinando assim as características do carboneto de titânio e do nitreto de titânio.

Os cerâmicos comercializados do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ti}(\text{C},\text{N})$ são na sua grande maioria processados por prensagem a quente e/ou com temperaturas elevadas de sinterização a fim de se atingir valores

elevados de densidade. Estes processos são bastante limitativos e onerosos, sendo por isso um desafio encontrar métodos alternativos para densificar este tipo de materiais com sucesso e a custos mais reduzidos. Alguns estudos têm sugerido o uso da utilização dos aditivos: alumínio metálico e hidreto de titânio (TiH_2) no sentido de reduzir a temperatura a que o material densifica. [41,42] Torna-se assim um objetivo tecnológico e científico importante, o estudo e desenvolvimento de um cerâmico do tipo $Al_2O_3/Ti(C,N)$ que densifique a temperaturas mais baixas do que as atualmente usadas no processamento destes materiais. É necessário verificar a sua validade em aplicações de ferramentas de corte podendo ser uma alternativa de sucesso ao WC-Co nomeadamente na maquinação de metais no campo ISO K01-K10 e ISO H01-H10.

O principal objetivo deste trabalho é preparar um cerâmico do tipo 60% Al_2O_3 mais 40% $Ti(C,N)$ com propriedades mecânicas adequadas à sua utilização na maquinação de materiais do tipo ISO K01-K10 e ISO H01-H10. Este cerâmico deve apresentar as seguintes características:

- ✓ Densidade relativa $\geq 95\%$.
- ✓ Dureza aproximada de 20 HV (GPa).
- ✓ Tenacidade à fratura (K_{IC}) $\geq 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Durante o trabalho ter-se-á o cuidado de contornar e evitar ao máximo as técnicas atuais de processamento de cerâmicos do tipo $Al_2O_3/Ti(C,N)$, e adequá-las à realidade fabril atual da Palbit. Assim vão se usar as seguintes técnicas de processamento no decorrer deste trabalho, sendo que estas são apresentadas na introdução teórica do trabalho:

- Moagem de Alta Energia;
- Prensagem uniaxial a frio e Prensagem isostática a frio;
- Sinterização em fornos Sinter-HIP;
- Sinterização em vácuo;
- Prensagem a quente.

1.2. Ferramentas de corte

1.2.1 Considerações gerais

Diariamente as pessoas usam inúmeras ferramentas de corte para executarem as mais variadas tarefas, tais como: facas, raspadores, cortadores de relva, entre outras, ou para aplicações

mais específicas como trabalhos de carpintaria, trabalhos em metais, onde se usam plainas, lixas, fresas, brocas, entre outras. No que concerne ao trabalho com metais, uma ferramenta de corte normalmente é usada para remover metal da peça por arranque de apra do material a trabalhar – metal a maquinar – com intuito de dar uma forma final desejada. Esta remoção da apra metálica existe quando é aplicada força através da ferramenta de corte mais dura, ao material a maquinar. Esta remoção acontece por cisalhamento e conseqüente deformação deste metal, normalmente este processo é designado: arranque de material por apra. Esta apra é resultante do material a maquinar e este é um dos métodos mais usados nos processos de maquinação convencional. [11]

Assim por definição o termo maquinação é:

- Operação em que uma porção de material é removida por uma ponta afiada de uma ferramenta de corte mais dura, suportada por um apoio de dimensão maior.
- DIN 8580: Processo de fabricação onde ocorre remoção de material sob a forma de apra.

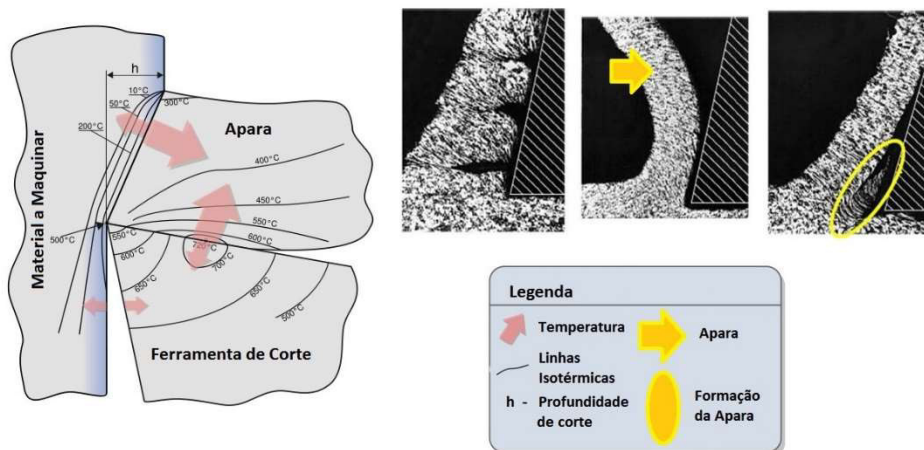


Fig. 7: Figura e respetiva legenda exemplificativa da temperatura gerada durante o corte por arranque de apra e fotomicrografias da formação da apra em diferentes materiais.

Este corte só é possível devido ao material da ferramenta de corte possuir uma maior dureza do que o material a maquinar, este material de corte também tem de possuir a capacidade de suportar temperaturas elevadas, geradas pelo processo. O trabalho de arranque de apra pode ser feito por uma única ponta de corte da ferramenta ou por várias pontas de corte. Normalmente as ferramentas de uma ponta de corte são usadas em torneamento e as de múltiplas pontas usadas em fresagem. O processo de arranque de metal por abrasão pode ser considerado corte por

múltiplas pontas, pois cada grão do material abrasivo funciona como uma ponta de corte, que arranca uma pequena porção de metal.

De entre os vários processos de maquinação existentes os mais representativos da área são a fresagem e o torneamento. A maior diferença entre estes reside na cinemática do processo. O processo que se baseia no movimento da peça em torno do seu próprio eixo chama-se torneamento. O torneamento é uma operação de maquinação que permite trabalhar peças cilíndricas movidas por um movimento de rotação uniforme em torno de um eixo fixo. A operação de fresagem consiste na remoção de material da superfície de uma peça com intuito de dar uma forma e acabamento desejados. Na fresagem a remoção do material da peça é feita pela combinação de dois movimentos, efetuados ao mesmo tempo. Um dos movimentos é o da rotação da ferramenta, a fresa. O outro movimento é o da mesa da máquina onde é fixa a peça a ser maquinada. É o movimento da mesa da máquina, ou avanço da fresa (quando a peça a maquinar não se movimenta) que leva a peça até a fresa e torna possível a operação de fresagem.

Generalizando, no torneamento a peça a maquinar está em rotação e a ferramenta de corte desloca-se apenas em um sentido. Na fresagem a peça a maquinar pode deslocar-se (normalmente está fixa) e a ferramenta gira e desloca-se em vários sentidos. No torneamento normalmente, são produzidas peças com simetria de rotação, e na fresagem peças prismáticas.

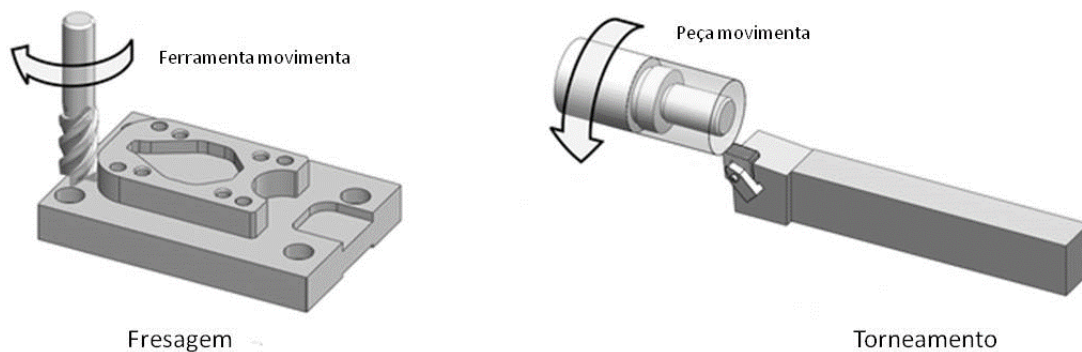


Fig. 8: Exemplos das principais diferenças de torneamento e fresagem.

A geometria e a forma da ferramenta são igualmente atributos muito importantes, com ângulos projetados para que a ponta de corte da ferramenta entre em contacto com o material a maquinar, sem que o resto do corpo da ferramenta interfira com o corte. A ferramenta de corte também tem de possuir uma geometria adequada para que a aparada formada possa escoar livremente sem interferências com a peça a maquinar ou a própria ferramenta. O ângulo entre a

ferramenta e o material a maquinar assim como o número de pontas de corte, diâmetros da ferramenta, entre outros, são fatores importantes na concepção da ferramenta de corte e no próprio processo de maquinação.

Com a evolução constante e surgimento de novas ligas metálicas e materiais “exóticos”, com propriedades mecânicas, químicas muito específicas obriga a que os materiais das ferramentas de corte tenham de possuir as características necessárias para poderem maquinar estes materiais. Por outro lado a maquinação de matérias frágeis e heterogêneas e o uso de maquinação com corte interrompido, como a fresagem, requerem materiais para as ferramentas com tenacidade suficiente para suportarem choques e impactos inerentes a estes processos. [12]



Fig. 9: Exemplos de ferramentas usadas em maquinação: a) ferros de torno com pastilhas intercambiáveis de WC-Co; b) pastilhas de WC-Co usadas em torneamento, fresagem, roscagem e sangramento; c) brocas com pastilhas intercambiáveis de WC-Co e brocas em HSS; d) fresas com pastilhas intercambiáveis de WC-Co e) limas com pontas de material abrasivo e f) machos e fêmeas.

A indústria mundial de maquinação produz um enorme leque de componentes que são maquinados nos mais diferentes materiais. Cada material a maquinar possui características únicas que são influenciadas por elementos de liga, tratamentos térmicos e mecânicos, etc. Estas

características contribuem largamente para a escolha da ferramenta de corte certa a usar. Para ajudar a caracterizar e parametrizar o processo de maquinação com as suas dificuldades e especificidades técnicas, foi criado o termo de maquinabilidade.

A maquinabilidade não tem uma definição direta. Num sentido lato pode ser caracterizado pela capacidade da peça de trabalho ser maquinada, o desgaste que esta cria à aresta de corte da ferramenta e a apra que é formada. O conceito de boa maquinabilidade é sinónimo de boa capacidade de corte e boa vida útil da ferramenta. Normalmente, os níveis de maquinabilidade são definidos por ensaios às ferramentas de corte a maquinar e os resultados são determinados baseando-se noutros ensaios, já efetuados noutro tipo de material com a mesma ferramenta, mas tentando manter as mesmas condições do ensaio. Nestes ensaios são levados em conta fatores como: taxa de remoção de material, vida útil da ferramenta, tendência de ferramenta à fratura, vibrações, rugosidades da peça maquinada, entre outros.

Assim, e para facilitar a escolha certa de ferramenta de corte a usar e avaliar a maquinabilidade, foram criados seis diferentes grupos de materiais, DIN ISO 513, conforme as características e propriedades de maquinação destes. É apresentada uma tabela com a descrição detalhada de materiais a maquinar pertencentes à norma ISO DIN 513, para os diferentes campos desta, nos anexos (ver tabela 24 em anexos).

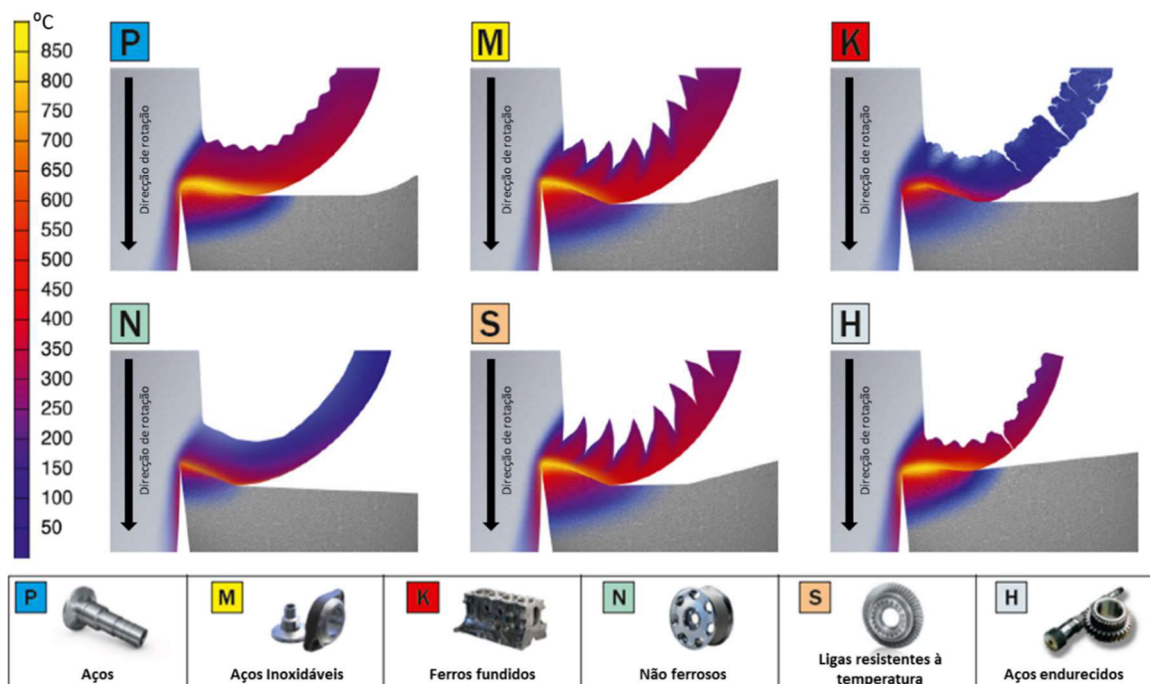


Fig. 10: Exemplo do processo de maquinação de diferentes tipos de materiais (DIN ISO 513), das temperaturas geradas durante o processo, a apra resultante e exemplos. [adaptado de 13]

1.2.2 Materiais usados para ferramentas de corte

O uso de ferramentas de corte, maioritariamente de WC-Co, atingiu o número de 58.000 toneladas na primeira década do século XXI, que corresponde a aproximadamente 12-15 mil milhões €/ano. Este número baixou consideravelmente em 2009 assim que a recessão mundial atingiu o mercado das ferramentas de corte. As atuais aplicações para as ferramentas de corte são: construção naval pesada, com motores *diesel* com cerca de vinte e cinco metros de comprimentos; vários componentes usados para motores da indústria automóvel, com materiais cada vez mais específicos; ligas de titânio - 16% do novo *Boeing 787 Dreamliner* é produzido em titânio - carretos, veios e engrenagens - usados na construção de torres de energia eólica - e outras ligas termorresistentes e para algumas destas peças sendo exigidas tolerâncias de fabrico de 1 µm. [9]

A figura 11 mostra o uso estimado em percentagem dos diferentes materiais de corte usados em 1998 e a sua evolução até 2005, tanto nos estados unidos da américa como no resto do mundo. Torna-se evidente que o WC-Co revestido pelo processo de CVD do acrónimo em inglês: *Chemical Vapour Deposition*, é dominante mas o maior aumento de uso de 1998 a 2005 pertence ao WC-Co revestido pelo processo de PVD do acrónimo em inglês: *Physical Vapour Deposition*.

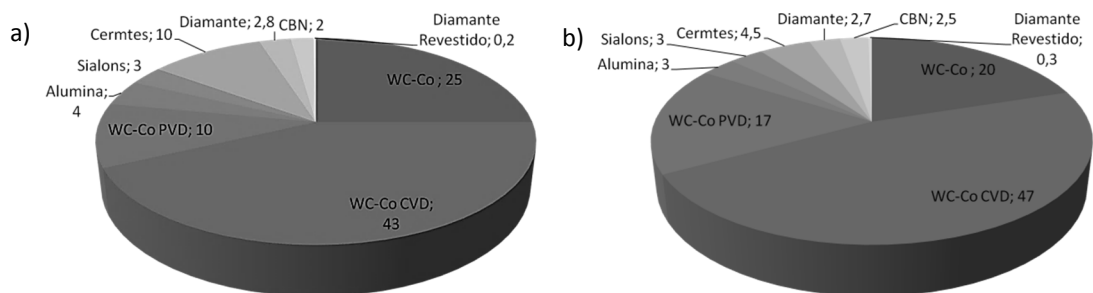


Figura. 11: Gráfico exemplificativo dos diferentes materiais usados em ferramentas usados em 1998: a) EUA e b) resto do mundo. (adaptado de [9])

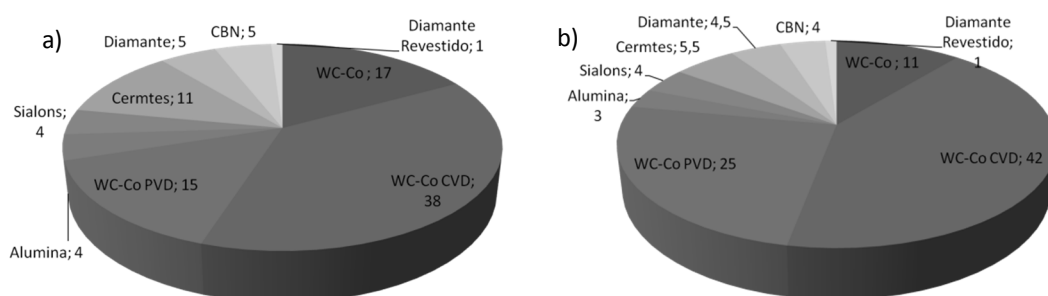


Figura. 12: Gráfico exemplificativo dos diferentes materiais usados em ferramentas usados em 2005: a) EUA e b) resto do mundo. (adaptado de [9])

Os custos de produção, no que concerne aos processos de fabrico por maquinação envolvem várias entradas: a taxa de remoção, o custo das ferramentas de corte, o custo das máquinas de maquinação, fluidos de refrigeração/lubrificação e energia entre outros. A distribuição dos custos de maquinação pelos diferentes fatores é apresentada no gráfico 13 (adaptado de [10]).

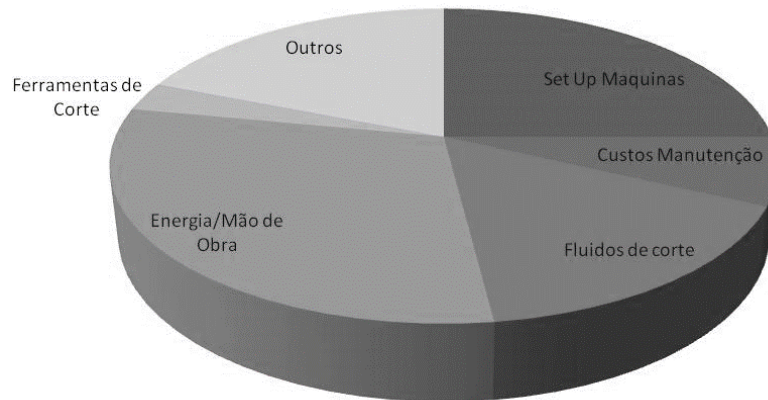


Figura. 13: Gráfico da divisão dos custos de maquinação (*set-up* máquina – 25%; custos de manutenção – 7%; fluidos de corte – 16%; energia/mão de obra – 30%; ferramentas de corte – 3%; outros – 19%).

Apesar de apenas 3% dos custos de maquinação estarem associados diretamente à ferramenta de corte, a parcela mais significativa da produtividade e qualidade do processo joga-se com esta. Os custos relativos a mudanças e respetivos ajustes das ferramentas de corte, o tempo de maquinação, *set-up* máquina e energia usada no processo, estão fortemente relacionados com a ferramenta de corte usada.

Os materiais de corte têm que corresponder a certas características necessárias que colmatem os problemas que se apresentam durante o processo de maquinação. A dureza (principalmente dureza a temperaturas elevadas), tenacidade e boa estabilidade ou inércia química, mesmo a elevadas temperaturas, perante o material a maquinar, são as características desejáveis a serem obtidas no desenvolvimento de um material para ser usado em ferramentas de corte. Um material de ferramenta de corte deve de apresentar as seguintes propriedades: [1]

- A dureza do material da ferramenta deverá ser superior na temperatura de trabalho à do material a ser maquinado – elevada dureza a quente.
- A dureza da ferramenta não poder ser de tal forma elevada que torne o material da ferramenta frágil e/ou com pouca resistência mecânica – elevada tenacidade.
- O material de ferramenta necessita de ser resistente ao endurecimento do metal após deformação plástica, resultante do corte por remoção da aparas – estabilidade química.

- Interação, difusão afinidade química de elementos químicos da ferramenta de corte e do material a maquinar – resistência química.

Estas propriedades são todas de elevada importância, nomeadamente a dureza e tenacidade para o material da ferramenta de corte, mas estas variam independentemente conforme o material a maquinar, a operação de maquinação e com os parâmetros de corte, como está exemplificado no gráfico da figura 14a). O maior desafio no desenvolvimento de materiais para ferramentas de corte está centrado no equilíbrio entre a dureza e a tenacidade, visto que são duas propriedades de extrema importância para o material de corte, e estas duas características não são fáceis de se conciliar no mesmo material.

Atualmente, conseguem-se boas condições de dureza e tenacidade tanto em materiais de ferramenta não-revestidos como revestidos. As ferramentas revestidas tentam alcançar o equilíbrio entre as propriedades necessárias através do uso de um material base - substrato, que confere propriedades de tenacidade e alguma dureza, e um revestimento, com alta dureza e resistência térmica e química. As temperaturas elevadas atingidas em alguns processos de maquinação têm de ser levados em consideração. O gráfico da figura 14b) exemplifica a variação da dureza com o aumento da temperatura para diferentes materiais de ferramenta de corte. É possível observar que os materiais cerâmicos são os que apresentam menor diminuição da dureza com o aumento da temperatura.

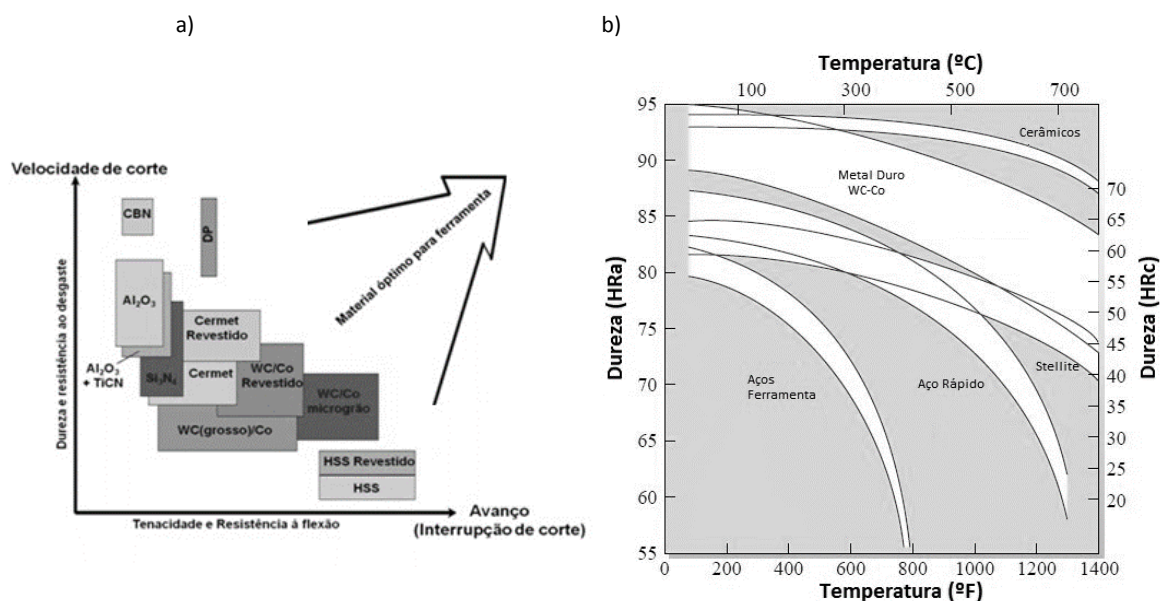


Fig. 14a): Características dos materiais usados atualmente nas ferramentas de maquinação. [adaptado de 32]; 14b) Dureza de matérias usados em ferramentas de corte em função da temperatura. [adaptado de 32]

A figura 15 apresenta os vários materiais para ferramentas de corte atualmente existente no mercado. Estes materiais estão ordenados por ordem crescente de dureza e decrescente de tenacidade. A ordem no sentido do aumento da dureza acaba também por estar ligada ao avanço tecnológico existente no desenvolvimento de novos materiais.

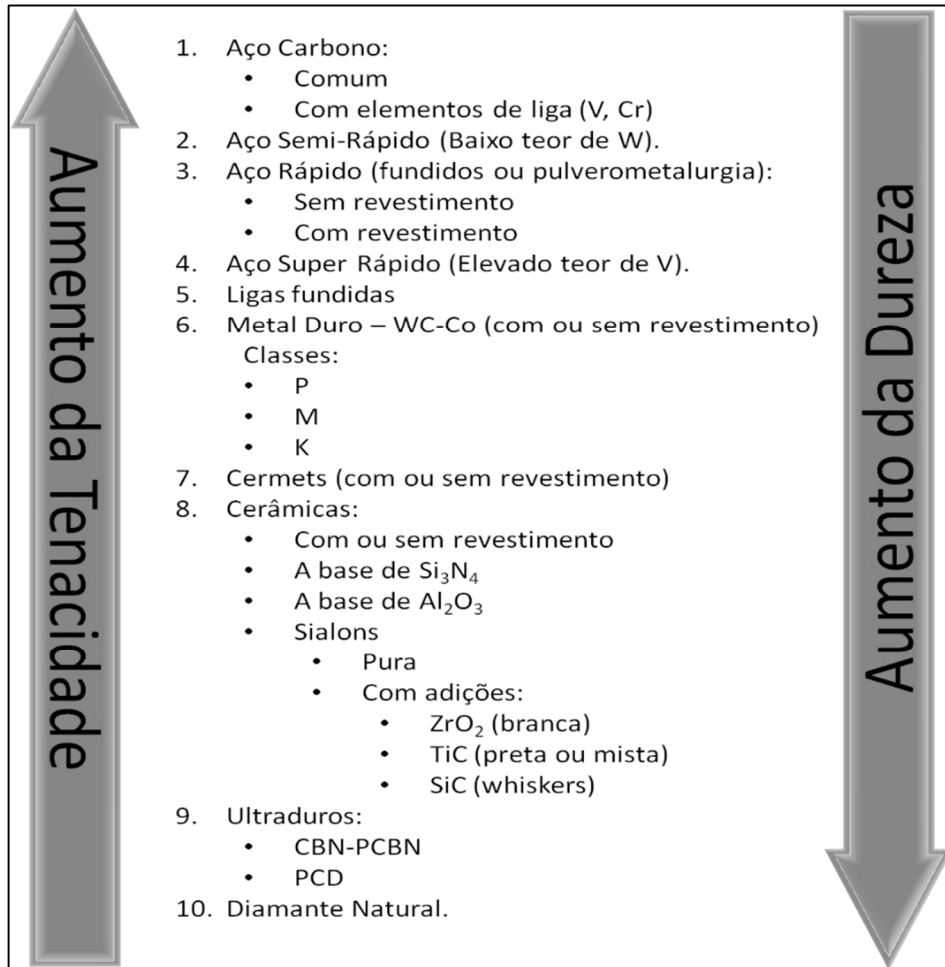


Fig. 15: Materiais usados em ferramentas de corte disponíveis comercialmente. [12]

O uso incorreto, a má escolha da ferramenta de corte e/ou parâmetros de corte errados leva a que a ferramenta de corte se desgaste mais rapidamente, diminuindo o tempo de vida útil desta e consequentemente leva a um maior número de vezes em que a ferramenta é substituída. Este uso incorreto leva também a imperfeições durante a maquinação que podem resultar em maus acabamentos e/ou rejeições dimensionais.

Existem muitos tipos de materiais para uso em ferramentas de corte, desde o aço aos cerâmicos até ao diamante. É importante conhecer as suas principais características e tomar

conhecimento das diferenças existentes entre os diferentes materiais usados em ferramentas de corte. Isto significa que nem sempre o ultimo material descoberto ou mesmo o mais caro é o mais adequado para a aplicação pretendida. A escolha adequada do material da ferramenta de corte a usar é um dos fatores mais importantes a levar em conta para o sucesso do processo de maquinação.

1.3. Alumina - Al_2O_3

1.3.1 Considerações gerais

O termo alumina surge em 1786, introduzida pelo químico francês de *Morveu* e entre os materiais cerâmicos de interesse para a Engenharia, as cerâmicas à base de óxido de alumínio – Al_2O_3 , são responsáveis por uma grande parte do consumo atual de cerâmicos. Na literatura respeitante à cerâmica, a palavra alumina é utilizada para fazer referência a materiais aluminosos de uma maneira geral, para denominar óxidos de alumínio (sem distinção entre hidro ou anidro), quando se fala em óxido de alumínio calcinado (ou com valores de água reduzidos), ou ainda quando se está na presença de corindo ($\alpha-Al_2O_3$). [16;26]

A Al_2O_3 teve o seu primeiro uso comercial por volta de 1907, porém, já existem pesquisas e trabalhos efetuados sobre esta desde o século XVIII. A Al_2O_3 possui uma ampla gama de utilizações e aplicações, atualmente em termos percentuais são as que se apresentam no gráfico da figura 16: [17;18]

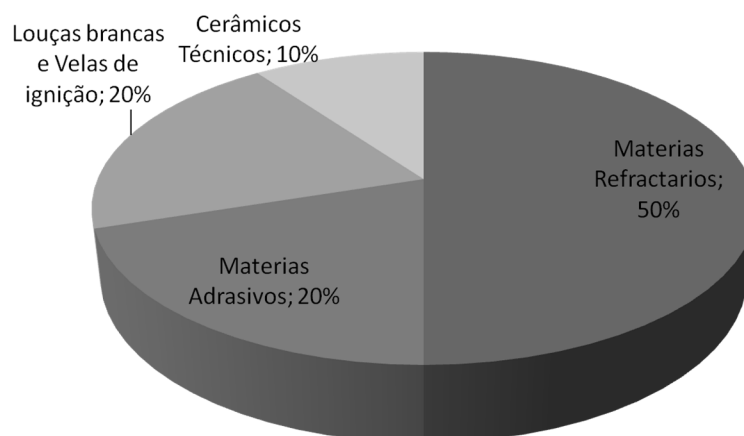


Fig. 16: Gráfico exemplificativo das atuais aplicações da Al_2O_3 . [24]

Da combinação entre alumínio, oxigénio e hidrogénio podem resultar três compostos: Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$. O óxido de alumínio puro, em equilíbrio estequiométrico constitui a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuja estrutura cristalina é designada por *corundum*. O hidróxido de alumínio (AlOOH), apresenta-se sob duas formas distintas: diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$) e boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) sendo que o trihidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), existe em três formas distintas: bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) e nordstandite, simplesmente designada por $\text{Al}(\text{OH})_3$. [27]

A Al_2O_3 como matéria-prima surge abundantemente na natureza e normalmente sob a forma de hidróxidos impuros. A produção desta consiste na extração da Al_2O_3 pura a partir do seu minério constituinte, a bauxite. A bauxite é uma Al_2O_3 hidratada impura que contém 45% a 60% de Al_2O_3 (sob a forma de hidróxidos de alumínio), 20% a 30% de óxido de ferro (Fe_2O_3) sendo o resto formado por óxidos de ferro, de silício, de titânio e por água. [19]



Fig. 17: Imagem do minério bauxite. [71]

Assim, a bauxite não é uma espécie mineral propriamente dita mas um material heterogéneo formado por uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) mais as impurezas. Estes hidróxidos de alumínio hidratados são a gibbsite e os polimorfos boehmite e diaspore. As impurezas presentes na bauxite, em quantidades que variam com a região de origem, causam alterações no especto físico, que pode variar de vermelho-escuro até cor creme, influenciado a dureza e cristalinidade do minério. [19]

O teor de Al_2O_3 nos produtos sinterizados determina a sua designação, assim, existem Al_2O_3 de alto teor de pureza ($> 99\%$), cerâmicas de elevado teor de Al_2O_3 ($> 95\%$) e cerâmicas de Al_2O_3 ($<$

95%). Variações na sua pureza química, variações nas suas fases e granulometria interferem na obtenção de corpos cerâmicos densos com boas propriedades mecânicas. Essas variações das características da Al_2O_3 são determinadas pela taxa de calcinação e precipitação do hidróxido de alumínio ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) do processo *Bayer* e das diferentes fases metastáveis que se podem formar: alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi conferindo propriedades específicas para cada uma delas. As sequências de transição das diferentes fases da Al_2O_3 são apresentadas no esquema da figura 18. As diferentes fases da Al_2O_3 têm estruturas cristalinas bastante desordenadas, e as fases de baixa temperatura da Al_2O_3 , não podem ser consideradas estruturas polimorfas destas pois contêm resíduos de aniões OH^- . [21;22]

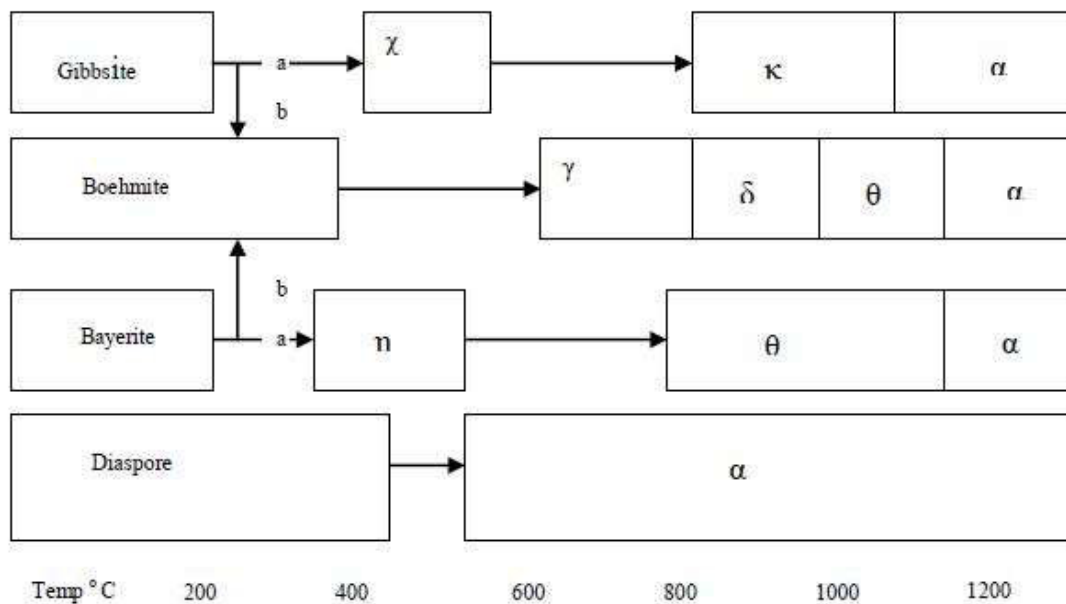


Fig. 18: Sequência de transformações das fases dos hidróxidos de Al_2O_3 . [23]

À medida que a temperatura aumenta acontece o equilíbrio termodinâmico das fases até que a $\alpha-Al_2O_3$ é formada. No entanto, a sequência de transformação das diferentes fases da Al_2O_3 não é reversível, isto é, uma $\alpha-Al_2O_3$, ou qualquer outra fase da Al_2O_3 de alta temperatura não pode dar origem a fases da Al_2O_3 de transição que ocorrem a baixas temperaturas, sendo estas termodinamicamente instáveis. As características cristalográficas das diferentes fases da Al_2O_3 são apresentadas na seguinte tabela.

Tabela 2: Tabela das características cristalográficas das diferentes fases da Al_2O_3 .

| Fase | Estrutura Cristalográfica | Parâmetro de rede (Angströms) | | |
|------------------|---------------------------|-------------------------------|-------|-------|
| | | a | b | c |
| alfa – α | Hexagonal | 4,98 | | |
| Chi – χ | Cúbica | 7,95 | | |
| Eta – η | Cúbica | 7,90 | | |
| Gamma – γ | Tetragonal | 7,95 | 7,95 | 7,79 |
| Delta - δ | Tetragonal | 7,96 | 7,96 | 23,47 |
| ι - Iota | Ortorrômbica | 7,73 | 7,78 | 2,92 |
| Theta - θ | Monocíclica | 5,63 | 2,95 | 11,68 |
| Kappa - κ | Ortorrômbica | 8,49 | 12,73 | 13,39 |

O carácter predominantemente iónico das ligações químicas e o arranjo dos iões Al^{3+} e O^{2-} , em estrutura hexagonal, proporcionam à Al_2O_3 as suas características de elevada dureza, boa condutividade térmica e elevada estabilidade química. A estrutura dos óxidos e hidróxidos de alumínio é constituída por iões de alumínio, rodeados por oxigénio ou grupos hidroxilo. A estrutura cristalina é um fator importante nas propriedades das Al_2O_3 sendo que as fases de maior importância são aquelas que derivam da desidratação pseudomórfica. [17]

A fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$) é a mais comum e termodinamicamente mais estável, destacando-se também pela elevada resistência ao calor, à corrosão e resistência mecânica. A $\alpha-Al_2O_3$ tem uma estrutura hexagonal compacta (HC). Este tipo de estrutura tem um interstício octaédrico e dois interstícios tetraédricos por unidade reticular. Na Al_2O_3 os iões Al^{3+} estão introduzidos nos interstícios octaédricos, de modo a que cada um esteja cercado por seis iões O^{2-} . Mas, como tem que existir equilíbrio no sistema, existem apenas iões suficientes para preencher dois terços dos interstícios. Portanto um terço dos interstícios permanece vazio, formando um padrão organizado ao longo da cadeia cristalográfica. Este fenómeno introduz uma pequena distorção na rede HC. [24]

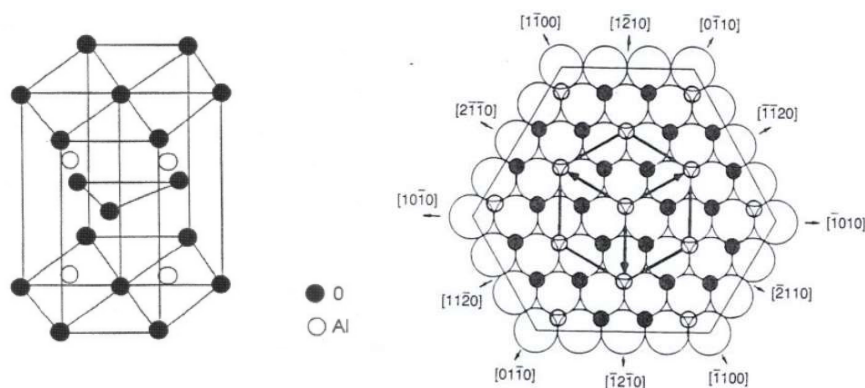


Fig. 19: Desenhos esquemático de um plano da Al_2O_3 alfa. [24]

A obtenção de peças de Al_2O_3 com elevada densidade, boas propriedades e microestrutura homogênea são os principais motivos para o estudo e a utilização de aditivos de sinterização. Existem vários aditivos utilizados no processamento de cerâmicas à base de Al_2O_3 para melhorar a densificação e a microestrutura final, conferindo a esta um conjunto significativo de propriedades desejadas, como está esquematizado no gráfico da figura 20. [35,36]

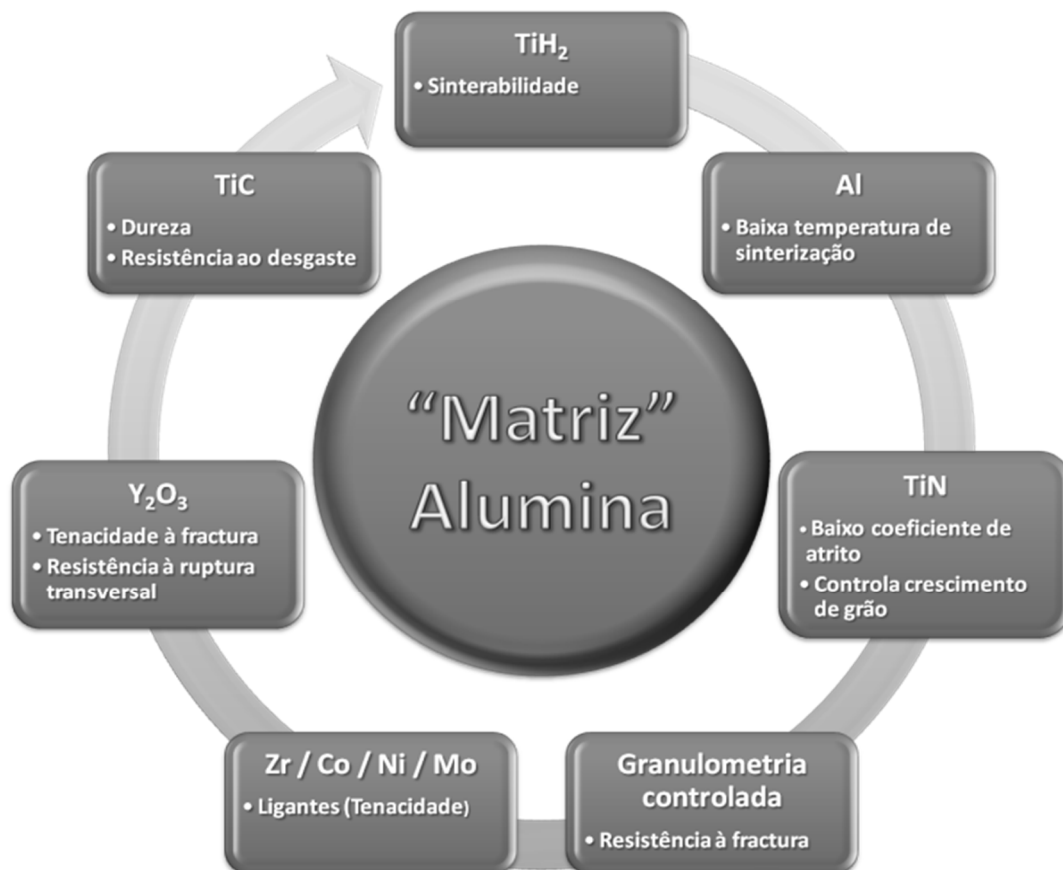


Fig. 20: Gráfico relacionando as possíveis segundas fases e o seu efeito na matriz de Al_2O_3 . [40,41]

1.3.2 Propriedades e características

A utilidade da Al_2O_3 advém das suas propriedades, nomeadamente elevada temperatura de fusão, elevada estabilidade química, e elevada dureza. Atualmente existe uma elevada variedade de produtos de Al_2O_3 comercialmente disponíveis, com características específicas, alguns exemplos são apresentados na tabela 3. Estas variedades de Al_2O_3 estão presentes em quase todas as áreas das engenharias aplicadas como cerâmicos técnicos como é exemplificado na figura 21.

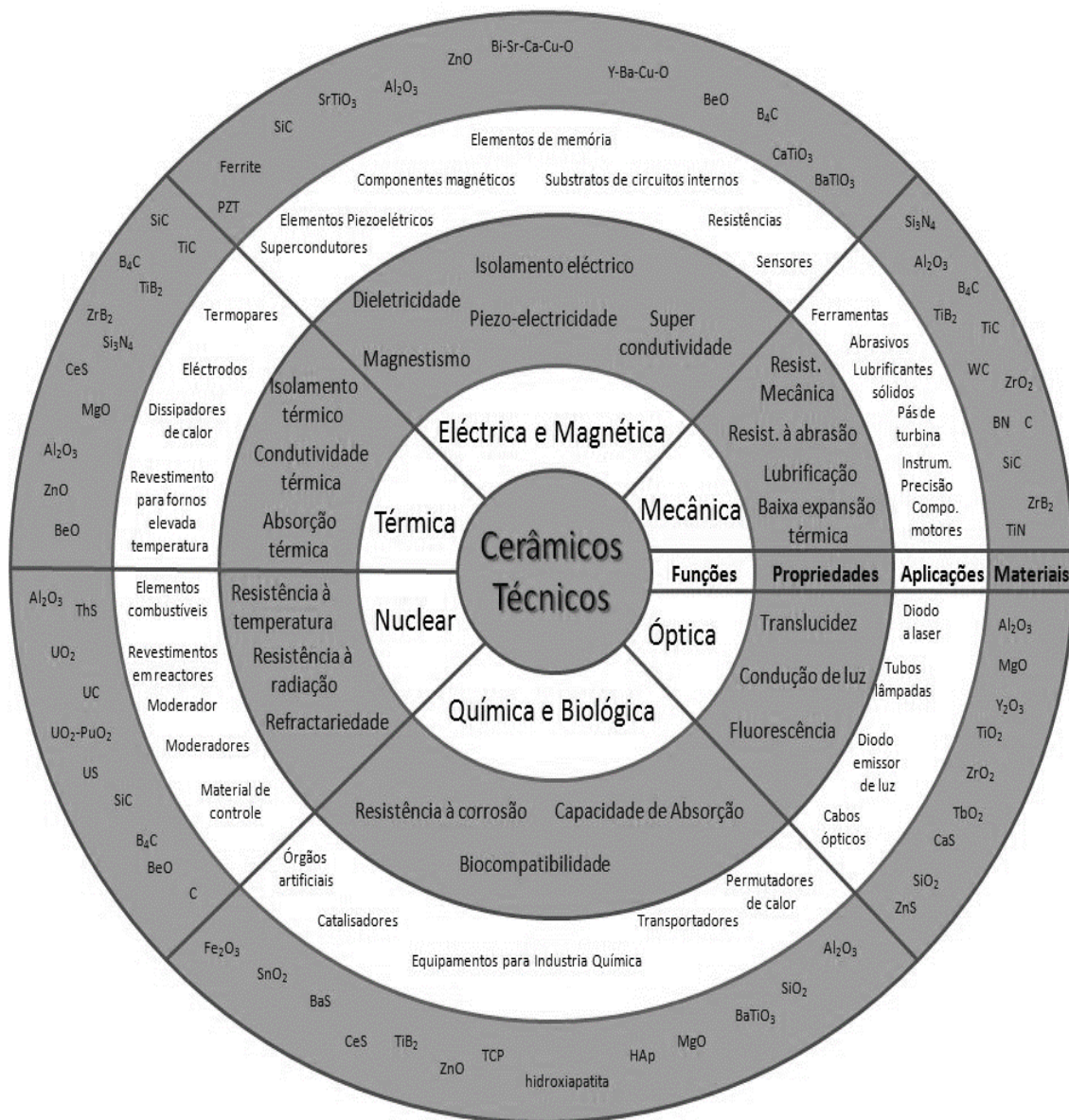


Fig. 21: Gráfico das aplicações nas diferentes áreas e características dos diferentes cerâmicos. [81]

Desta forma a Al₂O₃ é dos óxidos de cerâmico que possui maior atrativo tecnológico devido às suas capacidades intrínsecas como a resistência à abrasão e ao desgaste, aliados ao seu baixo custo da matéria-prima como processamento quando comparado com outros materiais cerâmicos.

Tabela 3: Propriedades de cerâmicos à base de Al₂O₃ disponíveis comercialmente. [25]

| Designação comercial | G610 Mullite | G620 Mullite | G780 Al ₂ O ₃ | G786 Al ₂ O ₃ | G795 Al ₂ O ₃ | G799 Al ₂ O ₃ |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ (%) | 50 – 65 | 80 | 80 – 86 | 86 – 95 | 95 – 99 | > 99 |
| Densidade (g/cm ³) | 2,6 | 2,8 | 3,2 | 3,4 | 3,5 | 3,9-3,98 |
| Resistência à flexão (MPa) | 120 | 150 | 200 | 250 | 280 | 300 |
| Dureza (HV) | - | - | - | - | 1600 - 1700 | 1800 - 2200 |
| Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2}) | - | - | - | - | 4 | 4 |
| Coefficiente de expansão térmica 30-600°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | 5 – 7 | 5 – 7 | 6 – 8 | 6 – 8 | 6 – 8 | 7 – 8 |
| Condutividade térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹) | 2 – 6 | 6 – 15 | 10 – 16 | 14 – 24 | 16 – 28 | 19 – 30 |

Após a adoção da escala internacional de temperatura, a primeira medição do ponto de fusão da Al₂O₃ efetuada em forno solar, resultou no valor de ponto de fusão de aproximadamente 2025°C. A capacidade calorífica, C, da Al₂O₃ a elevadas temperaturas (a partir de 600°C) é aproximadamente igual a 3R (R=8,314 J/mol.K). O coeficiente de expansão térmica linear é largamente dependente da direção considerada, sendo clara a anisotropia derivada da estrutura hexagonal. [28]

Mecanicamente a Al₂O₃ é essencialmente caracterizada pela sua dureza elevada, HV = 1800 - 2200 para Al₂O₃ a 99% de pureza, elevada resistência à corrosão (na presença da maioria dos reagentes químicos e a elevadas temperaturas quando em ambiente atmosférico), estabilidade termodinâmica (devido ao facto de não sofrer transformações de fase no estado sólido) e manutenção da resistência mecânica mesmo a elevadas temperaturas (1500°C < T < 1700°C). Os baixos valores de resistência mecânica (quando comparado com ligas metálicas) e a tenacidade à fratura (K_{IC} = 4 MPa.m^{1/2}), o facto de a deformação plástica ser praticamente nula abaixo dos 1200°C, assim como a elevada suscetibilidade ao choque mecânico e térmico, são fatores que limitam as aplicações da Al₂O₃. [28]

A resistência à flexão apresenta valores superiores a 280 MPa para Al₂O₃ a 99% de pureza, e entre os fatores que influenciam esta propriedade a porosidade desempenha um papel determinante. A resistência à flexão diminui exponencialmente com o aumento da porosidade, sendo que os poros orientados no sentido paralelo à aplicação da carga têm um menor efeito neste decréscimo do que aqueles que lhe são perpendiculares. Igualmente, também o aumento do

tamanho de grão provoca uma diminuição da resistência, ainda que o seu efeito não seja tão prenunciado quanto o da porosidade. [26]

O amplo campo de aplicações para a Al_2O_3 pode, em certa forma, ser justificada pela elevada estabilidade termodinâmica e respetiva implicação positiva nas várias propriedades do material. Ainda que cineticamente desfavorável (devido à formação de uma densa camada derivada dos seus produto de reação), a reação entre o oxigénio e o alumínio na sua forma metálica é favorecida pela elevada redução da energia livre de Gibbs. A Al_2O_3 apresenta como valor da energia livre de Gibbs à temperatura ambiente, $\Delta G = -791,138 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para cada átomo de metal, valor superior em módulo à maioria dos óxidos considerados mais importantes, devido às suas aplicações. [27]

Para além da estabilidade demonstrada numa larga gama de temperaturas a Al_2O_3 , é igualmente estável com elevadas pressões isostáticas, facto decorrente da sua estrutura densamente compacta. A Al_2O_3 encontra-se estável até uma pressão de 200 GPa à temperatura ambiente, diminuindo esse valor para 100 GPa quando a temperatura atinge os 1500°C. A variação da estequiometria da Al_2O_3 é muito reduzida no respeitante ao alumínio e ao oxigénio (considerando Al_x e O_y , os valores de X e de Y nunca são muito diferentes de 2 e 3 respetivamente), sendo o Al_2O_3 a fase que contém o mais elevado teor de oxigénio (nas restantes combinações estequiométricas possíveis e considerando O_y , tem-se sempre que $Y < 3$). [27]

1.4. Carbonitreto de titânio - Ti(C,N)

1.5.1 Considerações gerais

Os materiais de Ti(C,N), têm sido estudados ao longo dos últimos 80 anos devido às suas características mecânicas nomeadamente, a sua elevada resistência ao desgaste, propriedades magnéticas, boa resistência à corrosão, condutividade térmica e elevado ponto de fusão. A aplicação dos materiais de Ti(C,N) era muito reduzida em aplicações industriais, nomeadamente em maquinação, até 1968, apesar de estes serem inventados em 1931. Por outro lado, e comparando com o TiC com uso comum em 1960, o Ti(C,N) tinha a sua aplicação limitada devido em grande parte ao facto de existir alguma renitência em adicionar azoto em carbonetos. A seguinte tabela demonstra a evolução histórica do seu desenvolvimento desde 1930. [43]

Tabela 4: Desenvolvimento histórico dos materiais de Ti(C,N). [37;44]

| Ano de desenvolvimento | Fase dura | Fase ligante | Produtor |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1931 | Ti(C,N) | Ni(Co, Fe) | Metallwerk Plansee |
| 1970 | Ti(C,N) | Ni-Mo | Technical University Vienna |
| 1974 | (Ti,Mo) (C,N) | Ni-Mo | Teledyne Firth Sterling |
| 1980 – 1983 | (Ti,Mo,W)(C,N) Ni | Ni-Mo-Al | Mitsubishi |
| 1988 | (Ti,Ta,Nb,V,Mo,W)(C,N) | (Ni,Co)-Ti ₂ AlN | Krupp-Widia |
| 1988 | (Ti,Ta,Nd,V,W)(C,N) | Ni-Co | Krupp-Widia |
| 1991 | (Ti,Ta,Nd,V,Mo,W,etc.)(C,N) | Ni-Cr | - |

Estes materiais são usados atualmente em ferramentas de corte para aplicações de maquinação a elevada velocidade, ferramentas de corte para operações de acabamento em aço sob a forma de compactos densificados e usados como revestimentos em inúmeros substratos também para ferramentas de corte. Os revestimentos de Ti(C,N) combinam a elevada dureza típica do TiC e a boa ductilidade e baixo atrito típicos do TiN, enquanto mantêm uma elevada adesão ao substrato aplicado. No entanto, devido à dificuldade na sua produção e à sua elevada fragilidade, não é comum o uso de materiais de corte exclusivamente de Ti(C,N), sendo estes normalmente usados como segundas fases em matrizes de Al₂O₃ ou usado como matrizes combinadas com ligantes metálicos. De seguida é apresentada uma tabela comparando a dureza do TiC com outros materiais usados em ferramentas de corte. [45,46,47]

Tabela 5: Comparação das durezas de diferentes materiais. [59]

| Material | Dureza (Kg/mm ²) |
|--------------------------------------|------------------------------|
| Diamante | 7000 – 95000 |
| Diamante policristalino (PCD) | 7000 – 86000 |
| Nitreto de Boro Cubico (CBN) | 3500 – 4750 |
| Carboneto de Boro (B ₄ C) | 3200 |
| TiC | 2800 |
| Carboneto de Silício (SiC) | 2300 – 2900 |
| Al ₂ O ₃ | 2000 |
| WC-Co (94% WC – 6% Co) | 1500 |
| Zircónia (ZrO ₂) | 1100 – 1300 |
| Sílica (SiO ₂) | 550 - 750 |

O Ti(C,N) é formado pela solução sólida de TiC, e TiN, e este pode ser usado em ferramentas de corte: ou sob a forma de cermeto e como aditivo no WC-Co. O nome cermeto combina as palavras: cerâmica e metal. Os cermetos de ultima geração possuem uma estrutura de Ti(C,N), segundas fases de (Ti,Nb,W) (C,N) ambas fases cerâmicas – *cer* – e um ligante metálico de molibdénio e/ou níquel rico em tungsténio – *met*. O Ti(C,N) confere resistência ao desgaste, as

segundas fases aumentam a resistência à deformação plástica e os ligantes metálicos conferem propriedades de tenacidade. As propriedades mecânicas dos cermetos de Ti(C,N), tais como a microdureza e a tenacidade, estão dependentes da proporção de carbono em (C,N), e aumentam à medida que o rácio deste aumenta. Por outro lado, a condutividade térmica e elétrica diminuem à medida que o rácio de azoto aumenta. [51,52,53]

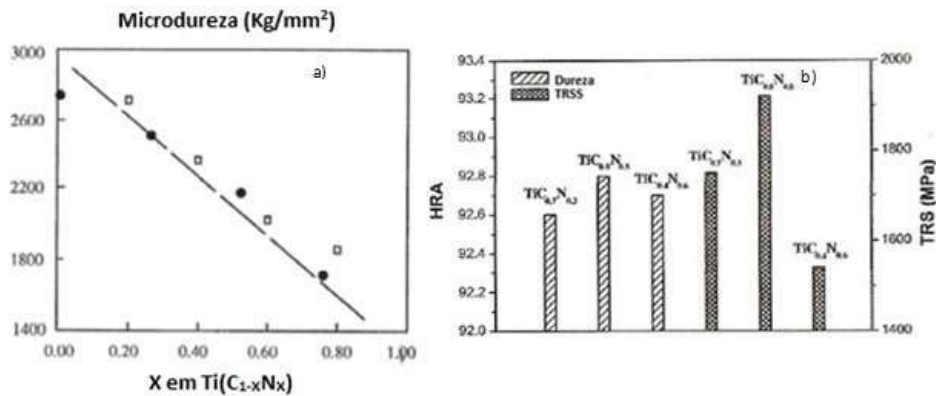


Fig. 22: a) Propriedades dos cermetos Ti(C,N) vs. rácio C/N; b) efeito do teor de azoto (N) na microdureza do cermetos de Ti(C,N). [1;60]

Os cermetos que contêm Ti(C,N) podem ser produzidos de diversos métodos, e a maioria destes processos envolve a criação de uma estrutura conforme a figura seguinte. A microestrutura típica de um cermeto de matriz de níquel ou cobalto é composta por uma fase dura de partículas pequenas designadas – “núcleo” – uniformemente distribuídas no seio da uma matriz metálica, rodeadas por outra fase – “rim” – geralmente formada pelo níquel ou cobalto. Este arranjo de forma está dependente dos ligantes existentes na fase metálica. Assim a microestrutura do cermeto é composta por: núcleo – constituído por TiC ou TiN; anel exterior mais anel interior – “rim” – constituído por uma fase rica em carbonetos de titânio ou de níquel ou de cobalto e a fase ligante de níquel ou cobalto. [51]

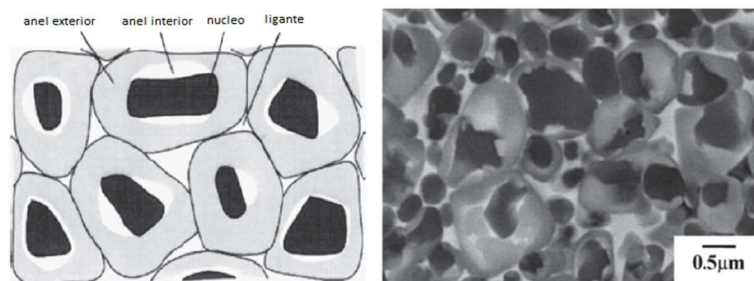


Fig. 23: Esquema e microestrutura do Ti(C_{0,5},N_{0,5}) demonstrando a sua estrutura típica. [57,58]

A síntese de Ti(C,N) pode processar-se das seguintes formas: difusão no estado sólido de C e N na estrutura do Ti a temperaturas altas (1000-1500°C); SHS - *self propagation high temperature synthesis*; decomposição térmica do TiCl₄ e moagem de alta energia. Cada um destes métodos produz partículas com tamanhos de grão mais pequenos, respetivamente. Assim tem-se investido no estudo e desenvolvimento do fabrico de pós de Ti(C,N) à escala nanométrica.[56]

A estrutura cristalina do Ti(C,N) tem sido debatida até recentemente, pois era aceite que esta estrutura era similar à estrutura cristalina do NaCl, como apresentado na figura 24 a), em que as estruturas do TiN e o do TiC eram ordenadas aleatoriamente, ao contrário das estruturas do TiC e do TiN puras. No entanto, estudos mais recentes revelam que a estrutura do Ti(C,N) é mais parecida com o modelo da seguinte figura 24 b) e 24 c) e que após a sinterização estas apresentam estruturas muito semelhantes. O modelo b) exemplifica uma estrutura cubica de corpo centrado onde o Ti está ordenado e os C-N desordenados e o modelo c) é semelhante, exceto no facto de ter um arranjo de C e N ordenado. Estudos demonstram que devido à estrutura cristalina do TiC, ser cúbica de corpo centrado, a adição de azoto, N, resulta numa diminuição da dureza final do cermeto. No entanto, a adição de TiN no TiC resulta num aumento de tenacidade do Ti(C,N). A forma mais comum do composto é TiC_{1-x}N_x (0<x<1) em que os átomos de C e de N estão dispostos aleatoriamente ao longo da sua rede cristalina. [16,54,55]

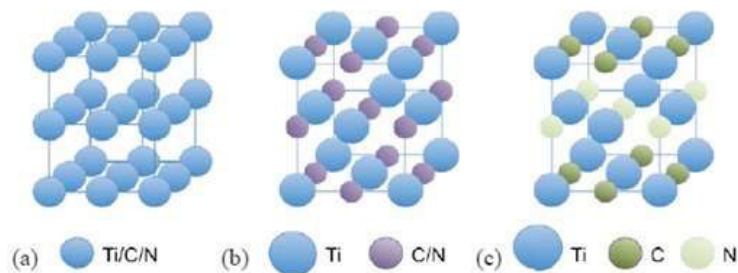


Fig. 24: Estruturas cristalinas do Ti(C,N). [54]

O TiC foi uma das primeiras alternativas viáveis à substituição do WC no metal duro, e a sua aplicação começou a ser estudada principalmente durante a II guerra mundial em que a Alemanha sofria de uma rutura no fornecimento de tungsténio. As desvantagens deste material na altura eram a sua elevada fragilidade e tentou combater-se esta desvantagem com a introdução de aditivos como o carboneto de molibdénio (Mo₂C) e o níquel. O Mo₂C aumenta a molhabilidade, pois este carboneto é capaz de reagir com a camada de óxido que existe em redor do TiC, formando o monóxido de carbono. Em adição ao molibdénio como fase ligante podem ser usados o níquel,

cobalto, alumínio, cobre e mais recentemente o Ni₃Al. Os cermetos de TiC estão disponíveis comercialmente desde 1960 e têm como principais aplicações: mós de retificação, permutadores de calor, cabeças de gravação magnética em dispositivos de memória, turbinas e coletes à prova de bala. [62,63,64]

O nitreto de titânio, TiN, é um material cerâmico de elevada dureza vulgarmente usado em revestimentos, quer em ligas de titânio ou ligas de aço, quer em revestimentos de aparelhos com aplicação médica (devido à sua natureza não patogénica). Também é aplicado em revestimentos de peças de joalheira devido à sua cor dourada e estabilidade química. A produção de cerâmicos apenas de TiN não é muito comum pois este possui uma temperatura de fusão muito elevada e torna-se difícil obter peças com a densidade desejada. Assim, o maior uso para o TiN é no revestimento de ferramentas de corte, e objetos cirúrgicos onde se pode aproveitar as características deste como a boa condutividade térmica e elétrica, aliado à resistência à corrosão e baixo atrito. Estes revestimentos de TiN normalmente são aplicados por CVD ou PVD e proporcionam um aumento de vida útil da ferramenta de corte em cerca de 80% mantendo um bom nível de ductilidade. Algumas das características destes materiais estão resumidas na seguinte tabela: [65-69]

Tabela 6: Propriedades do TiC e do TiN. [70]

| | Ponto de Fusão (°C) | Microdureza (Kg/mm ²) | Densidade (g/cm ³) | Parâmetro de rede (Å) | Condutividade térmica (Watt/m/deg) | Resistência elétrica (μΩ.cm) |
|------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------|
| TiC | 3140 | 3200 | 4,92 | 4,322 | 10 | 68 |
| TiN | 2930 | 2000 | 5,22 | 4,242 | 23 | 25 |

1.5.2 Propriedades e características

Os cermetos de Ti(C,N) começam a adquirir um papel importante no mundo da maquinação, oferecendo mesmo, melhores performances do que as ferramentas de corte equivalentes em WC-Co, pois estes são capazes de manter a boa performance de corte durante elevados períodos de trabalho em maquinação permitindo maiores velocidades de corte e oferecendo uma resistência ao desgaste superior. Estes cermetos possuem uma dureza elevada na aresta de corte, boa capacidade para manter a aresta afiada durante muito tempo e oferecem um bom acabamento superficial na peça maquinada. No entanto, estes materiais oferecem baixa tenacidade à fratura em comparação com as ferramentas equivalentes em WC-Co. Assim sendo, tem sido dedicada

atenção e têm sido estudados métodos de processamento, da seleção de ligantes e a adição de inibidores de crescimento de grão para diminuir estas limitações dos cermetos. [48,49,50]

Em comparação com o TiC, a fase dura de Ti(C,N) é constituída por grãos mais finos, consequentemente a resistência mecânica e tenacidade à fratura a temperaturas elevadas é superior. Quando aplicado como segunda fase em ferramentas de corte a sua elevada entalpia de formação aumenta a resistência à deformação da aresta de corte e à formação de cratera na ferramenta de corte. A tabela 7 apresenta as características dos cermetos de Ti(C,N) em comparação aos cermetos de TiC de composição similar a elevadas temperaturas.

Tabela 7: Comparação de propriedades a elevadas temperaturas dos cermts de Ti(C,N) e TiC. [59]

| | Microdureza a 1000°C (Kg/mm²) | Tenacidade à fratura a 900°C (MPa) | Ganho de massa a 1000°C (mg/cm².h) | Condutividade térmica a 1000°C (watt-°C/m) |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| TiC-Cermeto ^{a)} | 500 | 1050 | 11,8 | 24,7 |
| Ti(C,N)-Cermeto ^{b)} | 600 | 1360 | 1,6 | 42,3 |
| a) TiC-16.5Ni-9Mo b) TiC-20TiN-15WC-10TaC-5.5Ni-11Co-9Mo | | | | |

A sinterização dos cermetos de Ti(C,N) é a maneira mais comum de obter corpos de elevada densidade e, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a fase líquida presente irá promover a coalescência das partículas reduzindo assim a porosidade. A sinterização por fase líquida é um método eficaz para produzir cermetos de elevada densidade. A estabilidade do cermeto de Ti(C,N) durante a sinterização é um fator importante, pois uma sinterização em más condições pode originar a descarburização (perda de carbono) deste e a as consequentes perdas de características. As fases estáveis do Ti(C,N) durante a sinterização, numa atmosfera de azoto a 1 atm, são apresentadas na tabela 8. [23]

Tabela 8: Diferentes fases estáveis do Ti(C,N) a diferentes temperaturas. [71]

| Temperatura (°C) | Fases estáveis | | |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| | TiN+C | Ti(C_{1-x}N_x)+C | Ti(C_{1-x}N_x) |
| 1400 | Sem dados | Sem dados | x > 0,6 |
| 1530 | x ≤ 0,2 | 0,2 ≤ x ≤ 0,625 | x > 0,65 |
| 1800 | Sem dados | Sem dados | x > 0,35 |
| 2030 | Sem dados | x ≤ 0,16 | x > 0,16 |

Com o aumento da temperatura no processo de sinterização do Ti(C,N) a fase ligante funde e infiltra-se no material em seu redor. Assim, por volta dos 1430°C a estrutura de rim está desenvolvida, em conjunto com tamanhos de partícula pequenas e pouca agregação das partículas até que, aos 1440°C, a estrutura de rim apresenta alguma espessura como resultado dos grãos terem crescido rapidamente, refletindo-se nas características do material. Assim, a dureza e resistência à rutura transversal são largamente influenciadas pela temperatura de sinterização, como demonstrado na figura 26. Já foi demonstrado em trabalhos anteriores que um tamanho de partícula acima de 5µm tem influência negativa na tenacidade à fratura. A redução do tamanho de partícula de Ti(C,N) no cermeto implica um aumento da dureza e da resistência à rutura transversal com uma estrutura mais homogênea e melhoria da sinterabilidade. [81;82;71]

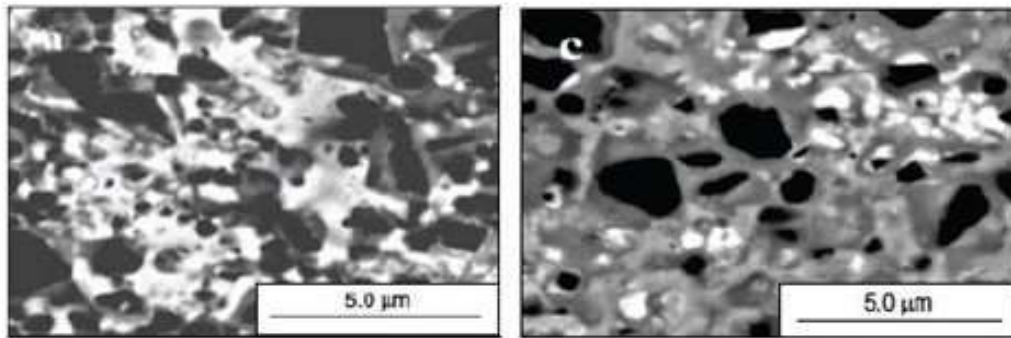


Fig. 25: Microestruturas de cermetos de Ti(C,N) sinterizados a diferentes temperaturas: a) 1420°C e c) 1440°C. [73]

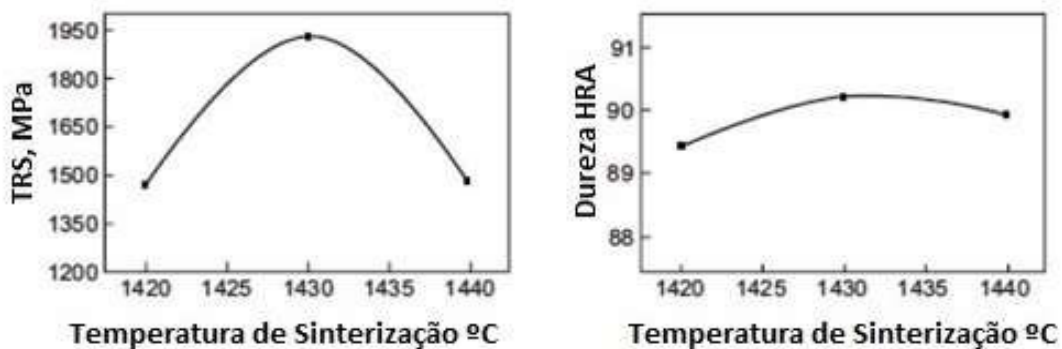


Fig. 26: Modulo de resistência à ruturas transversal, TRS e dureza de cermetos de Ti(C,N) sinterizados a diferentes temperaturas. [73]

1.5. Cerâmicos à base de Al_2O_3 e Ti(C,N) .

1.5.1 Considerações gerais

No sentido de diminuir as desvantagens da Al_2O_3 , principalmente a sua baixa tenacidade que torna difícil a sua aplicação em ferramentas de corte, têm sido feitos estudos no sentido de se melhorar esta propriedade. Assim, a adição de segundas fases como TiC , Ti(C,N) à matriz de Al_2O_3 reforça a tenacidade, melhora a resistência à fratura e a resistência ao choque térmico. Os cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$ são constituídos por uma matriz de Al_2O_3 com partículas de Ti(C,N) disperso na matriz. Os cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$ apresentam um menor coeficiente de fricção do que os cerâmicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$. A razão deste aumento de propriedades para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$ reside na formação de uma estrutura em rede espacial durante a sinterização, ou seja pode ser observado em trabalhos já efetuados que os grãos de Ti(C,N) rodeiam quase na totalidade os grãos de Al_2O_3 e vice-versa. É esta estrutura espacial que permite uma fratura intergranular e transgranular durante a propagação das fissuras resultantes do trabalho da peça. Micrografias de superfícies fraturadas e indentadas apresentam fraturas quase na totalidade transgranulares que favorecem o aumento da tenacidade. O uso de Ti(C,N) numa matriz de Al_2O_3 também impede o crescimento de grão desta última beneficiando as propriedades do compósito, nomeadamente a dureza e tenacidade. [41; 42; 45-48]

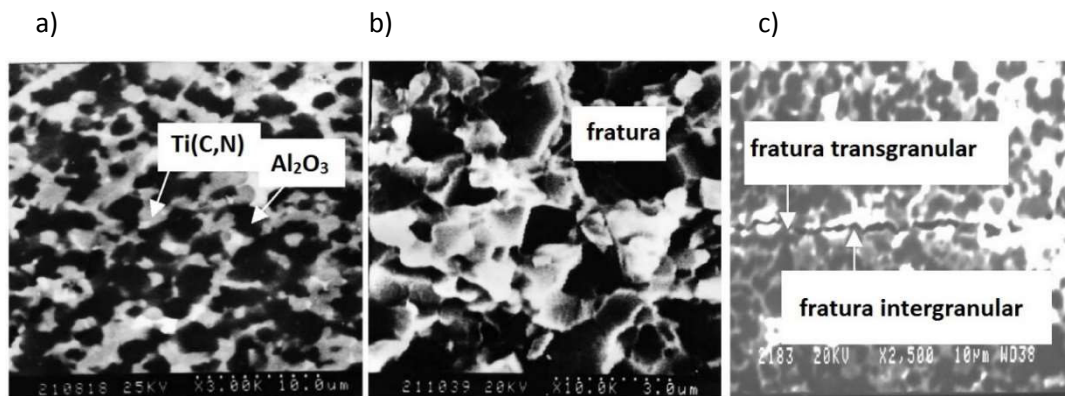


Fig. 27: a) Micrografia SEM de um compósito $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ti(C,N)}$; b) micrografia SEM da fratura de superfície de um compósito $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ti(C,N)}$; c) fratura de uma indentação um compósito $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ti(C,N)}$.

A densificação destes compósitos, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$ sem recurso a pressão ocorre, normalmente a temperaturas de sinterização aproximadas a 1950°C tornando-se assim importante introduzir aditivos no sentido de baixar a temperatura de sinterização. Existem estudos que recorreram ao uso do alumínio metálico como dopante no sentido de se formar uma fase líquida para promover

uma melhor densificação e tentar impedir reações gasosas existentes durante a sinterização prejudicando a densificação. Outro aditivo possível é o hidreto de titânio, TiH_2 . A adição deste permite que durante a sinterização se dê uma difusão do $Ti(C,N)$ para a interface $TiC-Ti$ carbono (da decomposição do TiH_2) e se forme um sub-estequiométrico TiC_{1-x} melhorando a sinteribilidade do compósito e a formação de uma fase líquida durante a sinterização. [82,83]

Durante a sinterização é necessário controlar a quantidade de carbono e tentar ajustá-lo, tendo como resultado a alteração das características finais do composto $Al_2O_3/Ti(C,N)$. Assim, fazendo variar o teor de carbono entre 2 a 3,5 wt% de carbono no $Ti(C,N)$, se este for muito baixo, causa um impacto negativo originando um crescimento do grão e pelo contrário se o teor deste for demasiado elevado, surge grafite na microestrutura, levando a uma deterioração das propriedades mecânicas. Alterando o teor de azoto no $Ti(C,N)$ implica também variações na microdureza do material diminuído esta com o aumento do teor do azoto. Em alguns trabalhos tem sido estudado o rácio de C/N na solução sólida de $Ti(C,N)$ e as suas consequências nas propriedades tais, como a dureza e a tenacidade à fratura. Para maximizar as características e propriedades mecânicas destes cermetos a sua sinterização ocorre normalmente em vácuo. Em comparação, se a sinterização destes materiais ocorrer em atmosferas ricas em azoto, ou árgon, pode aumentar o teor de oxigénio no fim da sinterização, e também pode ocorrer uma descarburização levando a que no fim da sinterização o cermeto possua uma percentagem elevada (20-25%) de azoto na sua constituição, perdendo assim as suas boas propriedades. [27,28,60,71,74]

1.5.2 Processamento e características

Atualmente, a maioria das ferramentas de corte produzidas com compósitos de $Al_2O_3/Ti(C,N)$ são obtidas por prensagem a quente e/ou com recurso a temperaturas elevadas, gerando elevados custos de fabrico e limitando a geometria das ferramentas. Esta dificuldade de densificar o compósito resulta da reação a elevadas temperaturas entre a Al_2O_3 e o $Ti(C,N)$, libertando monóxido de carbono gasoso induzindo a formação de poros deteriorando as suas propriedades mecânicas. As tendências no desenvolvimento das ferramentas de corte cerâmicas são: a mudança de cerâmicos monofásicos de elevada pureza para compósitos com duas ou mais fases e a passagem de matérias-primas de tamanho de grão micra para nano. [82,84]

Os materiais para ferramentas de corte de Al_2O_3 a 99% de pureza são produzidas por prensagem a quente com uma pequena quantidade de aditivos, tais como: MgO , NiO , TiO_2 , para

ajudar a densificar durante a sinterização. Estes materiais de corte têm baixa resistência à flexão e baixa resistência ao impacto – elevada fragilidade e são normalmente usados para maquinar ferro fundido na indústria automóvel. A baixa resistência à flexão e a elevada fragilidade destes materiais podem ser contrariadas usando segundas fases de carbonetos, tais como: TiC, WC, TaC, NbC, Mo₂C, Cr₃C₂. Os cerâmicos para ferramentas de corte de Al₂O₃ – TiC, possuem percentagens de 20% a 60% de TiC disperso na matriz de Al₂O₃ e estes são produzidos por prensagem a quente entre 1450°C e 1600°C em moldes de grafite. Este tipo de materiais quando usado em ferramentas de corte maquinam ferros fundidos, aços temperados também sendo usados em algumas operações de acabamento. Os materiais de corte de Al₂O₃ – (Ti, W)C a resistência à fratura é superior pois o WC funciona como barreira de avanço da fratura, e estes materiais normalmente são usados para maquinar ferros fundidos e aços de elevada dureza e aços rápidos. Para além dos carbonetos, uma pequena adição de um metal (Ni, Ti, Mo, Cr e Co) melhora a densificação durante a sinterização e a sua performance durante a maquinação. Estes tipos de materiais de corte são usados para maquinar ligas de níquel, de cobalto e materiais não ferrosos, tais como: fibra de vidro, plásticos. Encontram-se na tabela 9 algumas características mecânicas e composição da maior parte dos graus cerâmicos de matriz de Al₂O₃ usados em ferramentas de corte, atualmente disponíveis no mercado.

Tabela 9: Designação comercial e características de várias ferramentas de matriz Al₂O₃. [85]

| Designação comercial | Composição | Dureza (HV) | Resistência à flexão (GPa) | País de origem |
|----------------------|---------------------------------------------------------|-------------|----------------------------|----------------|
| SG3 | Al ₂ O ₃ + (W, Ti) C | 20.35 | 0.825 | China |
| SG4 | Al ₂ O ₃ + W, Ti) C | 21.32 | 0.79 | |
| LT35 | Al ₂ O ₃ + TiC + Mo + Ni | 19.79 | 0.9 – 1.1 | |
| LT55 | Al ₂ O ₃ + TiC + Mo + Ni | 20.35 | 1.0 – 1.2 | |
| AT6 | Al ₂ O ₃ + TiC + metal | 20.35 | 0.88 – 0.93 | China |
| AG2 | Al ₂ O ₃ + TiC | 20.73 | 0.80 | China |
| FS22 | Al ₂ O ₃ + Ti(C,N) | 19.79 | 0.85 | China |
| FD10 | Al ₂ O ₃ | 17.25 | 0.80 | |
| FD12 | Al ₂ O ₃ + TiC | 18.90 | 0.85 | |
| P1 | Al ₂ O ₃ | 23.87 | 0.4 – 0.5 | China |
| T2 | Al ₂ O ₃ + TiC + ZrO ₂ | 23.87 | 0.9 – 1.0 | |
| M16 | Al ₂ O ₃ + TiC | > 25.04 | 0.8 – 0.95 | |
| M4 | Al ₂ O ₃ + Carbonetos + metal | > 25.04 | 0.8 – 0.9 | |
| CC650 | Al ₂ O ₃ + Ti(C,N) | 19.79 | | Suécia |
| YR100 | Al ₂ O ₃ + TiC | 19.79 | 0.90 | |
| GEM2 | Al ₂ O ₃ + TiC | 21 | 0.76 | |
| NB905 | Al ₂ O ₃ + TiC | 30 | 0.95 | |

Alguns trabalhos de investigação de referência foram feitos na área dos materiais de corte de matriz de Al_2O_3 , sem recurso às técnicas convencionais para preparar estes. Nomeadamente, sinterização com condições de processamento específicas e aditivos, na tentativa de se baixar a temperatura de sinterização atingindo densidades elevadas e propriedades mecânicas significativas. O resumo destes trabalhos é apresentado na tabela 10.

Tabela 10: Principais trabalhos de investigação em cermetos de Al_2O_3 e $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ou TiC .

| Matéria-prima | Processamento | Características | Ref. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 70% Al_2O_3 + 26.3% TiC + 3.7 TiH_2 | <ul style="list-style-type: none"> 24hrs de moinho de bolas em hexano. Prensadas > 250 MPa. Forno de grafite durante 30 min 1600°C + 200 MPa (árgon); acima de 1000°C aquecimento a 40°C/min. | Densidade: 99.5% $H_v = 22$ GPa $K_{IC} = 4.42$ MPa.m ^{1/2} | [57] |
| 60% Al_2O_3 + 40% TiC | <ul style="list-style-type: none"> Moinhos de atrito + água com controlo do pH. Prensado a 200 MPa. Forno de grafite a 1400°C durante 120min com 120MPa de azoto. | Sinter-HIP: Densidade > 99% $H_v = 22$ GPa $K_{IC} = 6.0$ MPa.m ^{1/2} | [114] |
| 70% Al_2O_3 (1 μm) + 30% $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ (1 μm) | <ul style="list-style-type: none"> 24hrs de moinho de bolas em hexano Prensadas a 100 MPa. Forno de grafite durante 60 min 1800°C + 6MPa (árgon). | Densidade: 99.5% $H_v = 19.6$ GPa $K_{IC} = 5.82$ MPa.m ^{1/2} ϕ Al_2O_3 - 3 μm ϕ $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ - 1 μm | [119] |
| 69% Al_2O_3 (0.3 μm) + 30% TiC (1.5 μm) + 1% Al (5 μm) | <ul style="list-style-type: none"> Moinho de bolas 5h em hexano Forno de indução (árgon) 1750 – 1800°C durante 30min aquecimento 30°C/min | Densidade: 98.4% $H_v = 0.015$ GPa $K_{IC} = 3.88$ MPa.m ^{1/2} | [120] |
| 45% Al_2O_3 (0,8 μm) + 55% $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ (1 μm) + 5% Ni+Mo+MgO | <ul style="list-style-type: none"> 24hrs de moinho de bolas em hexano. Prensadas a quente em atmosfera de árgon: <ol style="list-style-type: none"> 1600°C + 30MPa + 2min 1650°C + 30MPa + 2min 1700°C + 30MPa + 2min 1750°C + 35MPa + 2min | Densidade: 99.3% $H_v = 20.4$ GPa $K_{IC} = 7.4$ MPa.m ^{1/2} | [53] |
| Al_2O_3 (0,8 μm) + $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ (1 μm) + 0.5% Ítrio | <ul style="list-style-type: none"> 100hrs de moinho de bolas em hexano. Prensadas a quente em atmosfera de árgon: <ol style="list-style-type: none"> 1720°C + 35MPa + 20min | Densidade: > 99% $H_v = 18.8$ GPa $K_{IC} = 6$ MPa.m ^{1/2} | [121] |

O trabalho de referência [57] apresenta propriedades boas mecânicas, e este introduz uma dependência das forças de prensagem uniaxiais do pó na densificação do material durante a sinterização. Este trabalho introduz o TiH_2 como aditivo para melhorar a sinterabilidade sendo também aplicadas velocidades de aquecimento elevadas durante a sinterização. O trabalho tem como principais dificuldades as elevadas temperaturas de sinterização necessárias, elevada pressão de argon durante a sinterização e as altas velocidades de aquecimento.

Para o trabalho de referência [78] os autores dão importância às características granulométricas iniciais das matérias-primas, introduzem e fazem o estudo de dopantes do tipo TiO_2 , MgO e Y_2O_3 , na tentativa de formar uma fase líquida durante a sinterização. É acrescentado o TiH_2 na tentativa de se iniciar a difusão do carbono na interface $TiC-Ti$ durante a sinterização. São usados métodos de moagem diferentes para controlar a granulometria e propriedades do granulado, no sentido de fazer baixar a temperatura de sinterização. Os compósitos obtidos possuem características mecânicas excelentes, tendo como desvantagens a elevada temperatura de sinterização e a granulometria das matérias-primas.

No trabalho de referência [119] os autores apresentam uma metodologia de processamento muito semelhante à do WC-Co apresentando bons resultados nas propriedades mecânicas. Contudo são necessárias temperaturas e pressões muito elevadas para densificar o compósito. Em [120] os autores adicionaram como dopante o alumínio metálico na tentativa de baixar a temperatura de sinterização e impedir a formação de fases gasosas prejudicando a densidade final. Foi medida a condutividade elétrica para tentar avaliar a fração e dispersão do TiC na matriz de Al_2O_3 , resultando um compósito com propriedades mecânicas débeis.

Para o trabalho de referência [53], é introduzida a técnica de prensagem a quente. Os pós são moídos com recurso à moagem convencional com o solvente hexano. Depois do pó moído passar pela estufa a fim de ser retirado o solvente, este é prensado a quente com vários patamares de temperatura e pressões, sendo que a temperatura máxima é de $1750^{\circ}C$ e a pressão de $35MPa$. Desta forma obtém-se um compacto com densidade de 99% e boas propriedades mecânicas, sendo de todos, o que combina melhor a dureza com a tenacidade à fratura. Por fim no trabalho de referência [121] adiciona-se o dopante ítrio na tentativa de reforçar as propriedades mecânicas do material. Este recorre à prensagem a quente para densificar o material sendo esta aplicada durante 20 minutos a $1720^{\circ}C$ a uma pressão de $35 MPa$.

1.6. Processamento

1.6.1 Moagem de alta energia.

O processo de redução de tamanho de partícula é um passo importante no processamento de muitos cerâmicos técnicos. O processo de moagem é definido como a quebra mecânica de sólidos em partículas mais pequenas sem alterar o seu estado de agregação. Este processo pode ser usado para criar partículas com uma determinada forma e tamanho, para aumentar a área superficial específica ou induzir defeitos sólidos em pós. Convencionalmente o termo de moagem fina é usado para moagens de pós com tamanho final de 100 μm até 10 μm . Em mecanoquímica o termo de MAE, do acrónimo moagem de alta energia, é frequentemente usado para definir um tipo de moagem apenas permitida por moinhos específicos. [78]

O processo de MAE é uma síntese mecanoquímica onde as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para a obtenção de uma liga fina e bastante homogénea, podendo ocorrer transferências de massa durante o processo. O processo de MAE surgiu à cerca de trinta e cinco anos com a produção de ligas à base de níquel reforçadas por dispersão de óxidos, as superligas usadas para aplicação na indústria aeroespacial. [98;99]

Devido às vantagens que apresenta em relação aos métodos convencionais, esta técnica relativamente simples e eficaz é usada para preparar materiais metálicos, cerâmicos e compósitos. Com o uso desta técnica é possível:

- ✓ Extensão dos limites de solubilidade no estado sólido,
- ✓ Refinamento do tamanho de grão até ao tamanho manométrico,
- ✓ Síntese de novas fases cristalinas,
- ✓ Desenvolvimento de fases amorfas,
- ✓ Desordenação de intermetálicos ordenados,
- ✓ Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade,
- ✓ Indução de reações químicas a baixas temperaturas,
- ✓ Não uso de solventes durante a moagem.

O principal fenómeno que distingue a MAE é as inúmeras colisões entre os corpos de moagem e as partículas de pó que se encontram entre os corpos de moagem. Estas colisões das partículas com os corpos de moagem e destes de encontro com as paredes da cuba de moagem causam repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturam as partículas definindo a

estrutura final do material. A fratura das partículas frágeis, a deformação com a posterior fragilização e fratura das partículas dúcteis ocorre devido ao aumento na tensão interna dos grãos gerada pela grande pressão exercido sobre as partículas de pó devido às inúmeras colisões com os corpos de moagem. A soldagem das partículas dúcteis ocorre devido ao aumento localizado da temperatura no momento das colisões conjuntamente com a alta energia do impacto. A natureza desses processos depende do comportamento mecânico dos pós que compõem a mistura de partida. [74]

Nos estágios iniciais da MAE, são induzidos dois efeitos opostos nas partículas de pós devido à alta energia das colisões: [75]

- ✓ As partículas de pó dúctil são soldadas a frio, repetidamente deformadas, levando ao seu endurecimento e posterior fratura, quebrando estas em partículas menores. Essas partículas menores são soldadas a frio, re-fraturadas e re-soldadas.
- ✓ As partículas de pó frágeis sofrem fratura diminuindo o seu tamanho e são incorporadas nas partículas dúcteis quando estão entre estas no momento da soldagem a frio. Essas partículas formadas são soldadas a frio re-fraturadas e re-soldadas.

Existem principalmente dois tipos de colisões mais importantes que podem ser efetivas para os resultados da MAE: o choque de dois corpos de moagem e a colisão de um corpo de moagem com a parede do recipiente de moagem. As colisões são definidas pela velocidade e pelo ângulo de incidência das matérias colidentes. Quando dois corpos de moagem colidem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles, esse tipo de colisão envolve principalmente a compressão destes pós como mostra a figura 28.

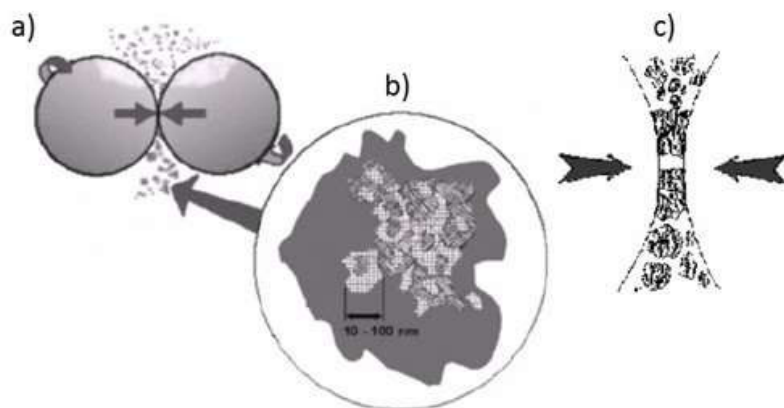


Fig. 28: Representação do principal evento onde ocorre a transferência de energia durante a MAE: a) representação de uma colisão entre dois corpos de moagem com pó entre eles; b) deformação dos pós durante a colisão; c) pós compostos formados. [76]

As forças aplicadas pelo processo de moagem são as seguintes: atrito, impacto e compressão, como está representado na figura 29. Para uma moagem ser considerada de elevada energia estes fenômenos têm de ocorrer o máximo possível em simultâneo.

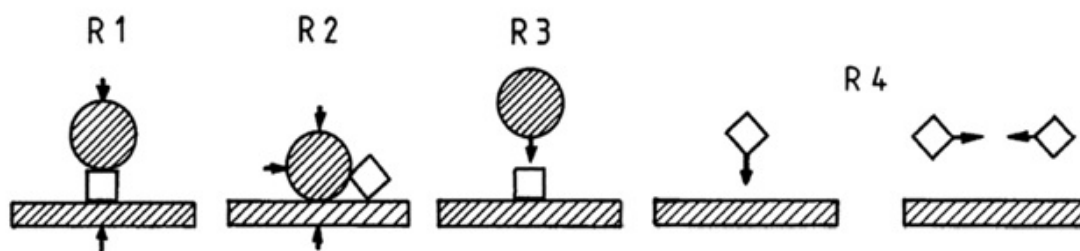


Fig. 29: Representação das principais forças em MEE: R1 – Compressão; R2 – Atrito, R3 – Impacto (entre bola-pó); R4 – Impacto (entre pó-pó e pó-parede do moinho).

Para ocorrer a MAE é necessário que o moinho execute vários movimentos simultâneos, assim na figura 30 são mostrados os principais movimentos que os moinhos de MAE executam:

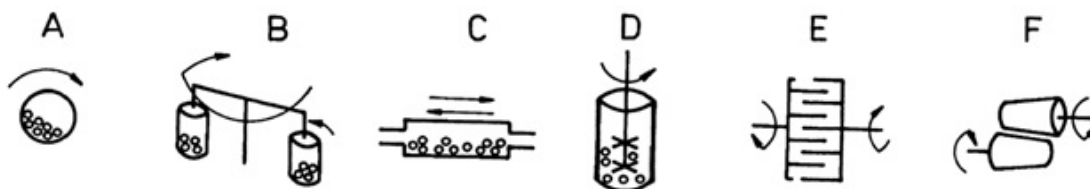


Fig. 30: Tipos de moinhos de elevada energia (tipo de impacto entre parêntesis): A) moinhos de bolas (R1-R4); B) moinhos planetários (R1-R4); C) moinho vibratório (R1-R4); D) moinho Attritor (R1-R4); E) moinho Pin (R4); F) moinho de rolos (R1-R2). [110]

A preparação dos pós a ser processada por MAE inicia-se com a elaboração da mistura, que é uma mistura de pós na proporção desejada das matérias-primas pretendidas com o rácio pretendido. De seguida ocorre o carregamento dessa mistura juntamente com os corpos de moagem (esferas de moagem) no moinho de alta energia sendo este capaz de proporcionar aos corpos de moagem e respetivo pó a moer velocidades impossíveis de se atingir num moinho comum. É introduzido de seguida, se necessário, um gás que permita uma atmosfera inerte ou recativa com o material a moer, conforme a necessidade. A mistura é então moída durante o tempo necessário, até que se alcance um estado sólido homogéneo, onde as partículas de pós formadas serão um compósito do material desejado. O processo de MAE pode ser separado nas seguintes etapas: [103;104;105]

1. Moagem da mistura de partida dos pós através de colisões de elevada energia cinética com os corpos de moagem, provocando a fratura e redução do tamanho das partículas frágeis e a aglutinação com microsoldagem das partículas dúcteis, chegando a um equilíbrio destes fenómenos estabelece-se um tamanho médio de partículas de pó. Nesta etapa as partículas mostram linhas de difração de Raios-X típicas das redes cristalinas dos materiais que compõem a mistura de partida. Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a dezenas de minutos de moagem.

2. As colisões dos corpos de moagem causam na rede cristalina uma enorme deformação plástica, responsável por certo grau de encruamento facilitador da fratura mencionada acima e da difusão atómica devida ao maior grau de desarranjo cristalino. Como se pode ver na figura seguinte, neste estágio forma-se uma microestrutura lamelar típica, constituído de várias camadas de componentes de liga. A mistura microsoldada de pós demonstra elevada reatividade superficial e apresentará picos largos e de baixa intensidade na difração de raio-X, onde anteriormente ocorriam os picos típicos das redes dos elementos originais. Esta etapa pode levar algumas horas de moagem.

3. O refinamento da microestrutura das partículas continua. O espaçamento interlamelar diminui e o número de camadas nas partículas aumenta. Observa-se um decréscimo na fração das grandes partículas lamelares, e ao mesmo tempo elas tornam-se cada vez mais finas. Numa fase mais adiantada desta etapa, as partículas já possuem regiões nanocristalinas quase homogéneas. Neste estágio, deverá haver adesão considerável da mistura friável de pós, com elevada reatividade, às esferas e às paredes do recipiente de moagem, além disso, deve haver o

início do surgimento de picos de difração de raio-X típicos das novas fases, praticamente sem mostrar os picos de difração dos materiais originais. Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a dezenas de horas de moagem.

4. Na etapa mais prolongada de processamento, há a consolidação das partículas compósitas, atingindo um estado homogêneo em todas as partículas. Esta etapa ocorre em períodos que podem chegar a mais de cem horas de moagem.

A figura 31 exemplifica as etapas acima descritas das etapas do processo de MAE. [76]

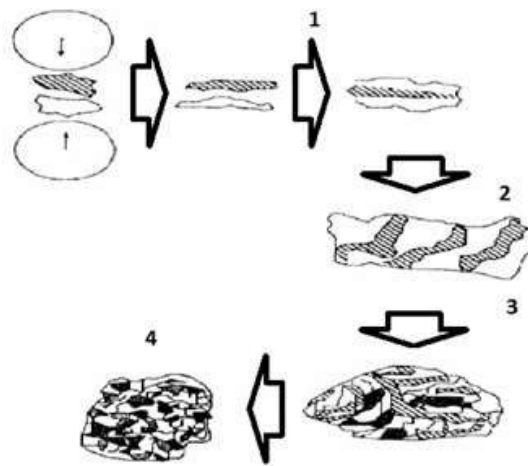


Fig. 31: Evolução da mistura de pós durante o processo de MAE com menção às etapas acima descritas. [77]

Assim durante a MAE a alta deformação é introduzida nas partículas, e isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como, lacunas, falha de empilhamento e aumento no número de fronteiras de grão. A presença desses defeitos, além do refinamento da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, facilita a difusão dos elementos solutos na matriz, resultando na produção dos pós com uma maior sinterabilidade em relação à moagem convencional.

A técnica de MAE envolve a otimização de um número elevado de variáveis de processo para atingir o resultado desejado, sendo que algumas dessas variáveis são interdependentes. A figura 32 apresenta algumas das variáveis mais importantes e que condicionam o processo MAE

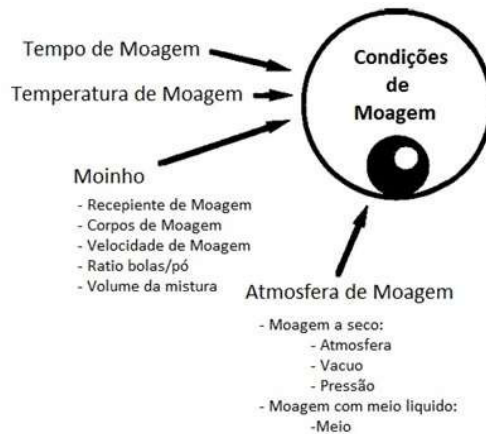


Fig. 32: Resumo das variáveis condicionantes do processo de MAE. [80]

1.6.2 Sinterização

A sinterização pode ser definida como a eliminação dos poros entre as partículas iniciais, acompanhada por uma retração das peças a sinterizar, combinada com crescimento e formação de ligações entre as partículas adjacentes. Este mecanismo ocorre a temperaturas inferiores à temperatura de fusão do material, mas suficientemente elevadas para que exista difusão ou fluxo viscoso de material, provocando o conseqüente aumento da densidade e/ou eliminação da porosidade dos corpos cerâmicos de maneira a que estes alcancem maior resistência mecânica. Os processos pelos quais são alcançados esses fenômenos variam de acordo do material e com os aditivos de sinterização utilizados, que podem alterar a forma de transporte de massa dos materiais. A força motriz para a sinterização é a redução da área e da energia de superfície que é substituída pela energia de fronteira de grão. [30-33]

Para melhor entendimento, os mecanismos de sinterização podem ser separados em sinterização com e sem recurso a pressão externa. Esta sinterização sem aplicação de pressão abrange a sinterização no estado sólido e a sinterização com presença de fase líquida que, sendo processos distintos, podem ocorrer conjuntamente, no cerâmico a sinterizar. Durante a sinterização podem ocorrer cinco mecanismos diferentes de transporte de matéria entre partículas. Cada um destes processos envolve diferentes forças motrizes. A sinterização é, na generalidade, uma mistura de alguns destes processos. Na sinterização da Al_2O_3 pura normalmente só ocorre sinterização no estado sólido. [30-33]

A sinterização via estado sólido de compostos contendo apenas um componente é um processo de sinterização muito estudado. Neste processo não ocorre formação de fase líquida e as forças motrizes podem resultar da diferença de energia livre e da curvatura entre as partículas. [34]

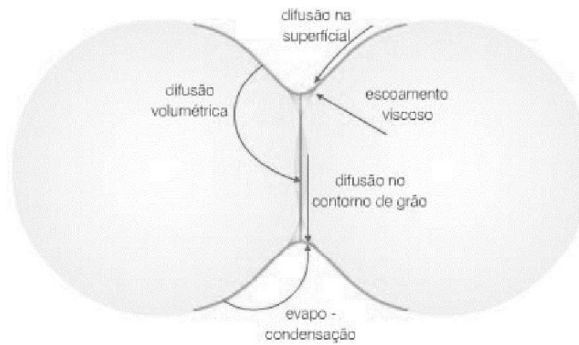


Fig. 33: Mecanismos de transporte de massa durante o processo de sinterização. [32]

Os mecanismos de transporte de massa podem ser separados em duas categorias principais: superficial e volumétrico. Apesar de ambos contribuírem para a consolidação de partículas, apenas a segunda categoria é responsável pela densificação e conseqüente retração dos materiais. Nos processos de sinterização os mecanismos mais importantes envolvem difusão volumétrica de matéria. Na tabela 11 estão representados e resumidos os principais mecanismos. [30-33]

Tabela 11: Mecanismo de transporte de matéria durante a sinterização. [30-33]

| Categoria | Meio de transporte | Origem | Destino |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|
| Superficial | Evaporação - condensação | Superfície | Colo |
| | Difusão na superfície | Superfície | Colo |
| Volumétrica | Difusão na fronteira de grão | Fronteira de grão | Colo |
| | Difusão na rede cristalina | Defeitos; Fronteira de grão | Colo |
| | Escoamento viscoso | Volume | Colo |

Evaporação-condensação: este processo é comum em materiais com alta pressão de vapor e com tendência a produzir várias espécies voláteis como resultado da reação na atmosfera de sinterização; a evaporação ocorre na superfície convexa de uma partícula e a condensação na superfície côncava do colo. A evaporação-condensação ou sinterização por fase de vapor tem pouca importância no transporte de massa da maioria dos materiais, com exceção da sinterização em atmosferas reativas que podem produzir alta pressão de vapor e conseqüente diminuição de superfície sem que ocorra densificação.

Difusão na superfície: o transporte de massa ocorre da superfície para o colo e também não contribui para a densificação do material, mas influencia o processo de crescimento de grão.

Difusão na fronteira de grão: formado durante o contacto entre partículas, a diferença da orientação cristalográfica na região de contacto fornece uma via para o fluxo de transporte de matéria com energia de ativação intermediária, menor do que a necessária para a difusão no volume.

Difusão pela rede cristalina: movimentação de lacunas por uma estrutura cristalina. O transporte de massa ocorre pela movimentação das lacunas ao longo da rede cristalina, do volume para os poros ou fronteiras de grão. A densificação ocorre pelo desaparecimento desse tipo de defeitos nas regiões de interface (fronteiras e regiões de contacto entre partículas). Influenciado pelo formato do contato entre as partículas e consequentemente pelo formato dos poros, quanto menos arredondados, mais rápida é a sinterização.

Escoamento plástico: ou escoamento viscoso ocorre pela formação de uma fase líquida de alta viscosidade responsável pela movimentação de matéria para a região do pescoço, ocorre durante o processo de aquecimento até à temperatura de sinterização.

Na sinterização no estado sólido existem três estágios básicos: inicial, intermediário e final as primeiras implicações e fenômenos de cada estágio são resumidos na tabela 14: [30,31,33,34]

Tabela 12: Estágios da sinterização. [30,31]

| Estagio | Microestrutura | Densidade relativa | Crescimento de grão |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| Inicial | Crescimento do colo | Ate ~65% | Mínimo |
| Intermediário | Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros | ~65% a 90% | Aumento no tamanho de grãos e de poros |
| Final | Fecho dos poros e final da densificação | >90% | Crescimento de grãos e poros |

Na sinterização a densificação e o crescimento de grãos são processos concorrentes. Técnicas de sinterização têm vindo a ser desenvolvidas tentando atingir a densificação com menor tempo e temperatura, mas com controlo de crescimento de grão, que afeta diretamente a microestrutura e o desempenho do produto final. A redução na energia das fronteiras e a mobilidade atômica na interface dos grãos são forças motrizes para o crescimento de grãos. Por este motivo o crescimento

tem pouca expressão nos estágios iniciais de sinterização, ficando mais acentuado no estágio final. [36]

Inicial: Estágio mecânico de formação de contato entre as partículas do material compactado, este já possui, densidades entre 50 a 60 % da densidade teórica. Neste estágio ocorre o início da formação e crescimentos de colo, aparecimentos de fronteiras de grão e perda de área de superfície, podendo ocorrer a suavização da rugosidade da superfície das partículas por difusão local, como demonstrado na figura 34 b). O crescimento do colo por difusão atômica ocorre simultaneamente com a aproximação do centro das duas esferas podendo ser explicada pela alta concentração de defeitos na região de contorno. Os defeitos, em especial as lacunas, movem-se para a fronteira de grão, enquanto átomos do volume e da superfície das partículas movem-se para o colo aumentando a área de contato.

Intermediário: Neste estágio o crescimento de colo provoca o aparecimento de uma estrutura de porosidades interconectadas, com os poros mais arredondados. É o estágio onde ocorre maior densificação pela movimentação de átomos por mecanismos de difusão volumétrica, exemplificado na figura 34 c).

Final: Estágio de fecho dos poros, a estrutura já deve estar com densidade acima de 90%. Pode haver densificação pelo fenómeno de difusão na fronteira de grão; em alguns casos as fronteiras de grão em crescimento rápido podem se soltar dos poros e prende-los no interior dos grãos, exemplificado na figura 34 d). [30,33]

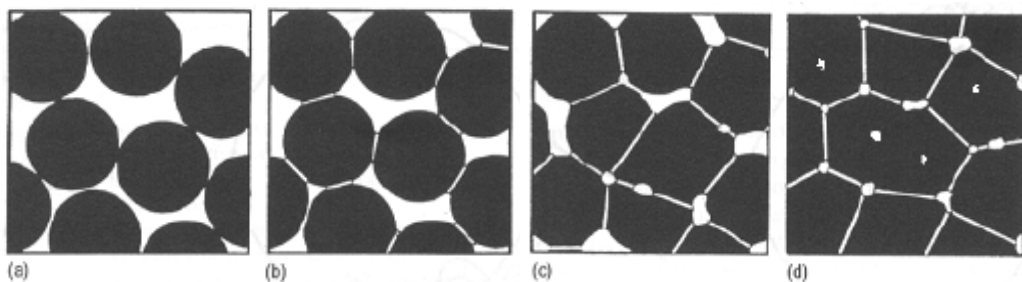


Fig. 34: Figura dos estágios de sinterização no estado sólido: a) adesão; b) estágio inicial; c) estágio intermediário; d) estágio final. [30]

Além da sinterização no estado sólido, outro tipo de sinterização frequentemente utilizada em processo de fabrico de cerâmicos é a sinterização na presença de fase líquida. A presença de uma segunda fase viscosa pode acelerar o transporte de matérias. Assim a formação de uma fase líquida modifica a cinética de sinterização e o comportamento dos grãos. Esta presença da fase

líquida, capaz de dissolver algumas partículas sólidas, produz um método de transporte da matéria usando as fronteiras de grão e os poros abertos. Se a viscosidade da fase líquida é suficiente, o líquido molha a fase sólida e penetra nos contactos entre as partículas, levando ao rearranjo das partículas beneficiando a densificação. A densificação é mais rápida na sinterização com presença de fase líquida do que a sinterização com fase sólida. A primeira retração volúmica ocorre no momento em que se forma a fase líquida, e o valor da retração depende do volume de líquido formado. O segundo estágio de retração ocorre quando o líquido consegue contornar a fase sólida e transportá-la através da fase líquida entre as partículas sólidas. A última fase de retração é mais lenta e ocorre devido ao crescimento dos grãos e ao fecho da porosidade aberta.

A sinterização sem recurso a pressão é a maneira mais simples de obter materiais cerâmicos densos. Esta sinterização pode ocorrer sem controlo de atmosferas, mas também a temperaturas controladas e em atmosferas controladas, quando se pretende evitar oxidação do material sinterizado. Esta técnica tem como principal vantagem a relativa simplicidade do processo, no caso da sinterização a vácuo, necessitando apenas do forno de sinterização e da bomba de vácuo.

O processo usado para conformar e sinterizar pós com pressão aplicada é a prensagem a quente, HP do acrónimo em inglês: *hot pressing*. Neste processo usa-se, normalmente, uma matriz em WC-Co ou de grafite e coloca-se o pó a densificar, o qual é aquecido por um indutor instalado perto da matriz. A temperatura e a pressão uniaxial são aplicadas simultaneamente ao longo do eixo vertical da matriz, fazendo com que a retração ocorra no sentido da pressão da prensagem, promovendo um acréscimo na força motriz para a densificação, por meio da força externa, reduzindo assim a temperatura de sinterização. Dependendo do material, podem ser usadas temperaturas até 2200°C e pressões na ordem das dezenas de MPa. Esta técnica tem como principais desvantagens a sua relativa cadência reduzida pois teoricamente apenas sinteriza uma peça de cada vez, a necessidade de moldes de grafite que são mais frágeis que os congéneres em aço e WC-Co sendo necessário efetuar a moldagem e desmoldagem manualmente. As peças densificadas por este processo também possuem uma limitação geométrica elevada.

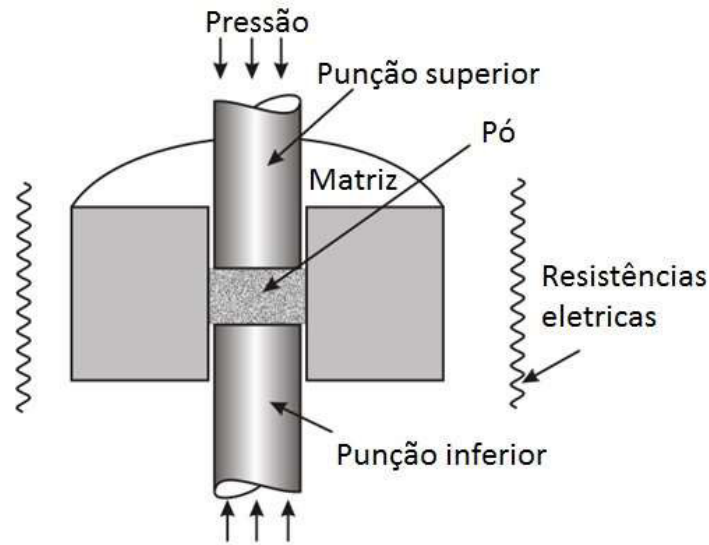


Fig. 35: Figura exemplificativa do processo de prensagem a quente.

Outra técnica habitualmente usada na indústria para densificar pós ou para eliminar a porosidade fechada em compactos pré-sinterizados, é prensagem isostática a quente – HIP do acrônimo em inglês: *Hot Isostatic Pressure*, que consiste num processo de densificação usando gás aquecido, normalmente de argon, a elevadas pressões e a elevadas temperaturas. A prensagem isostática a quente usa o gás para aplicar a pressão e esta é aplicada uniformemente na peça ajudando-a a densificar e eliminando a porosidade interna sem alterar a forma geométrica da peça. Normalmente na indústria esta técnica de prensagem isostática a quente é feita durante o processo de sinterização denominando-se sinterização com recurso a pressão isostática a quente ou Sinter-HIP. Como o fluido que aplica a pressão é um gás é necessário que seja feita uma sinterização convencional e só depois aplicada a pressão do gás a elevada temperatura. O fator forma é abrangente nesta técnica de sinterização uma vez que a pressão do gás é aplicada isostaticamente não estando limitado geometricamente, sendo também possíveis cargas de material a sinterizar elevadas. É apresentada na figura 36 o esquema do funcionamento de um forno Sinter-HIP, e uma foto de um forno PVA TePla AG, igual ao que se encontra na Palbit e que irá ser usado neste trabalho.

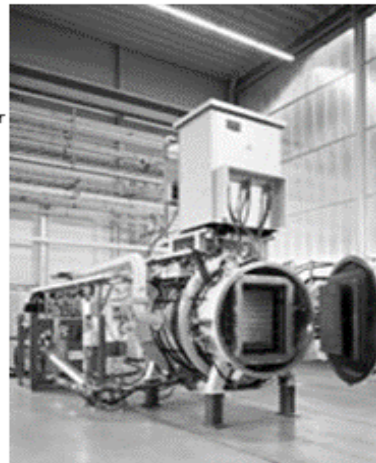
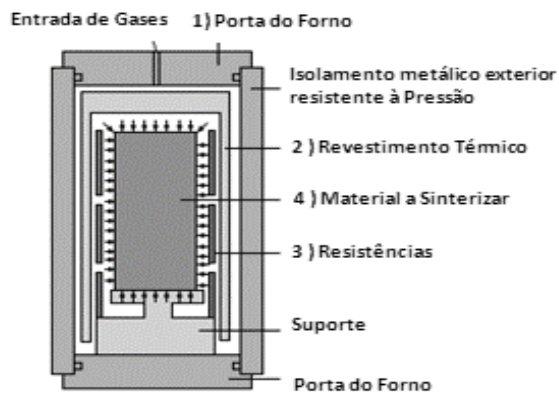
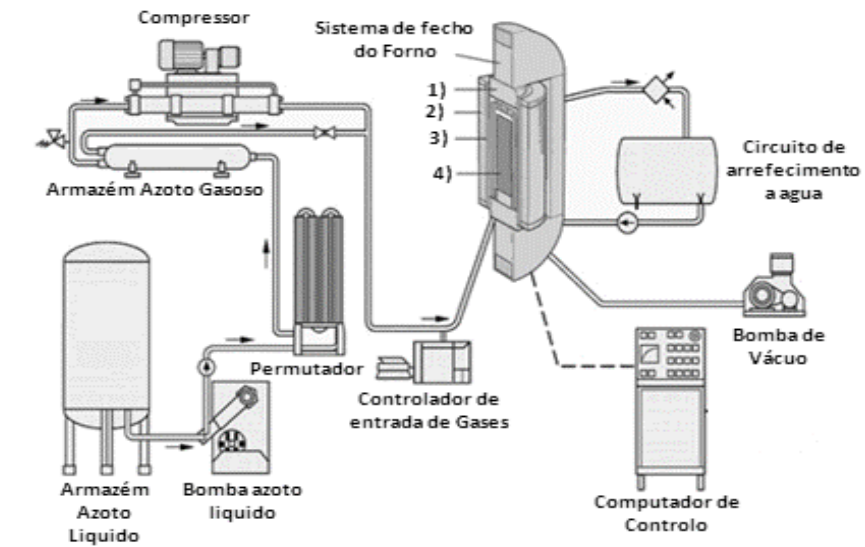


Fig. 36: Imagens esquemáticas de um forno Sinter-HIP, foto de um dos fornos PVA TePla AG.

2.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será feita uma descrição em detalhe do método e os materiais usados no decorrer deste trabalho. Será feita uma explicação detalhada dos processamentos usados segundo a representação esquemática:

- Preparação e caracterização das matérias-primas;
- Otimização da MAE;
- Caracterização dos pós moídos por MAE;
- Otimização da conformação dos pós;
- Otimização dos ciclos de sinterização;
- Caracterização cristalográfica, morfológica química e mecânica das amostras sinterizadas.

O decorrer do trabalho está sumarizado no fluxograma representado na figura 37:

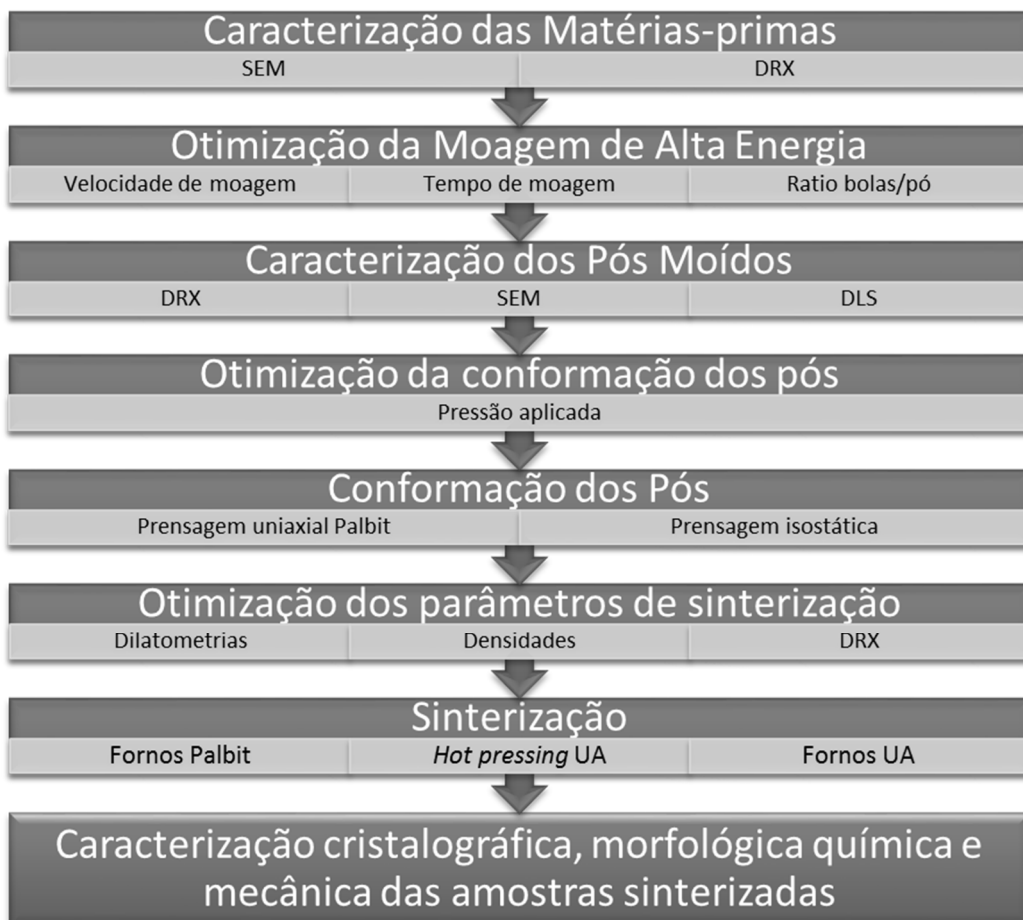


Fig. 37: Fluxograma do procedimento experimental.

2.1. Materiais

Neste trabalho foram usados quatro componentes que serviram de matéria-prima: a Al_2O_3 , o $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, o hidreto de titânio e o alumínio metálico. Estes três primeiros foram fornecidos pela empresa Palbit, localizada na Branca, o alumínio metálico foi cedido pela UA, do acrónimo Universidade de Aveiro. Estes têm proveniência dos seguintes produtores: Altamis, nome comercial CT3000LS SG (LS-“low soda”) para a Al_2O_3 ; Treibacher, nome comercial Titanium carbonitride $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 50/50 para o $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ com um rácio de carbono/azoto de 50/50 e AG materials INC nome comercial TIH-003B para o hidreto de titânio. Toda a matéria-prima usada neste trabalho apresentava-se sob a forma de pó. Na tabela 13 são apresentadas as características encontradas em catálogos comerciais para as matérias-primas usadas:

Tabela 13: Características das matérias-primas usadas.

| Propriedades | Al_2O_3 | $\text{Al}_{\text{met.}}$ | $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ | TiH_2 |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Designação comercial | CT3000LS SG | Aluminium Powder-100 | Titanium carbonitride $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 50/50 | TIH-003B |
| Densidade (g/cm^3) | 2,24 | 2,70 | 5,80 | 3,90 |
| Densidade a sinterizado (g/cm^3) | 1540°C – 3.91 1600°C – 3.95 | - | - | - |
| Contração (%) | 1540°C – 16,8 1600°C – 17,3 | - | - | - |
| Granulometria | D50 – 0,5 μm D90 – 2,0 μm | 325 mesh - 44 μm | D50 – 0,5 μm D90 – 2,1 μm | D50 – 2,64 μm D90 – 4,93 μm |
| Pureza | 98% | 99,5% | C total - 10.03%; C livre - 0.19% N - 10.4% O - 2.2% | 99% (H <3.86%; Ti > 95%) |

Foi usada a Al_2O_3 CT3000LS SG pois esta revelou boas propriedades em trabalhos similares já efetuados. Possui uma área superficial específica de $7,80\text{m}^2/\text{g}$ e um baixo teor em óxido de sódio e impurezas. O $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ possui uma área superficial específica de $5,80\text{ m}^2/\text{g}$. [82]

A preparação das amostras em forma de pó foi feita com recurso a fita-cola de carbono no porta amostras específico para o SEM, com o pó a analisar seguido de uma deposição de um filme de carbono. Os pós de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ são constituídos por pequenos agregados de partículas com formas irregulares e facetadas. Os pós de hidreto de titânio apresentam também pequenos agregados de partículas com formas irregulares mas com tamanho de partícula mais pequeno. A morfologia da

Al_2O_3 é esférica e nodular com boa dispersão entre partículas. A morfologia dos pós foi observada a partir de imagens de MEV e as suas microestruturas são apresentadas na figura 38:

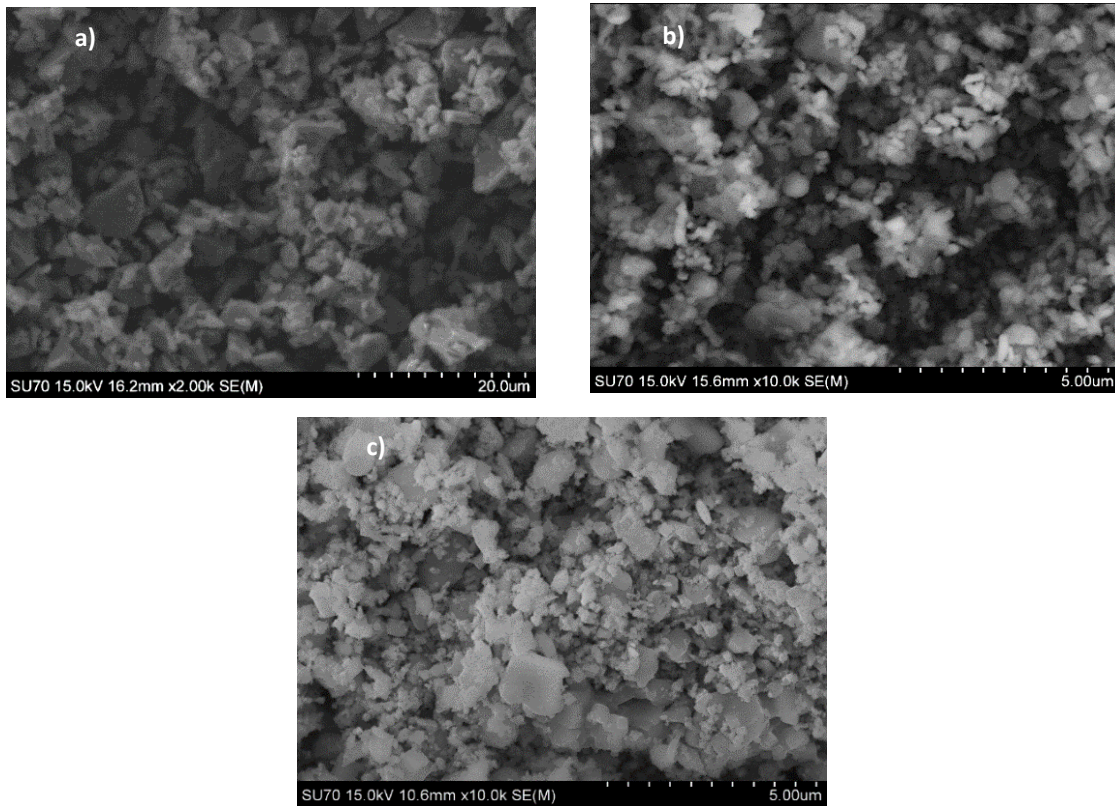


Fig. 38: Imagens de MEV da morfologia dos pós: a) hidreto de titânio; b) Al_2O_3 ; c) $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$.

2.2. Processamento dos pós

O processamento dos pós, conforme objetivo inicial do trabalho, irá ser o mais semelhante possível ao processamento atual do WC-Co, podendo este ser dividido nas seguintes etapas: moagem dos pós, compactação dos pós, sinterização e/ou sinterização com ciclo de HIP. Irá ser introduzido a técnica de prensagem a quente na tentativa de se obter provetes com a densidade necessária a fim de se medir as propriedades mecânicas. Neste trabalho a moagem tradicional por moinho de bolas horizontais em meio húmido usada no processamento do WC-Co vai ser substituída pela MAE, na tentativa de melhorar a sinterabilidade dos pós. Nos próximos capítulos irão ser abordadas cada uma destas etapas.

2.2.1. Moagem de alta energia

A MAE foi utilizada neste trabalho para permitir uma melhor homogeneização e uma redução do tamanho de partícula dos pós usados no sentido de melhorar a sinterabilidade do cermeto. Foi usado o moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 modelo apresentado na figura 39:



Fig. 39: Moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 com uma cuba.

Um problema recorrente da MAE é a contaminação dos pós a moer por elementos de moagem (cuba de moagem e bolas de moagem) durante o processo de moagem. Esta possível contaminação é causada pelos inúmeros choques entre partículas e elementos de moagem e a temperatura elevada gerada no processo. A fim de se evitarem contaminações, e como este trabalho foi o primeiro iniciado pelo grupo, foi necessário proceder-se á manufatura de uma cuba em aço inoxidável dedicada exclusivamente a este trabalho. Esta cuba foi maquinada na Palbit, em um aço ligado, norma DIN: 1.2344 – X40CrMoV5-1, temperado e revenido com uma dureza final de aproximada de 55 HRC. Este aço temperado e revenido é indicado para trabalhos a quente e apresenta dureza elevada minimizando assim o desgaste da cuba de moagem e a consequente contaminação. Antes de se efetuarem qualquer moagem com os pós foram feitos ensaios de desgaste á cuba. Foram também usadas bolas de monho de Al_2O_3 , que é um dos constituintes de maior percentagem ponderal usada nas composições na tentativa de se reduzirem as contaminações.

De forma a testar a contaminação dos pós pelos elementos de moagem efetuaram-se testes à cuba e aos elementos de moagem. Estes testes consistiram em moagens com 143 gr de esferas de Al_2O_3 durante 20 horas não consecutivas a diferentes velocidade de rotação durante espaços de tempo diferentes. Ao longo destes tempos de moagens foram feitas medições ao peso do conjunto e este apresentou um desvio para a cuba inferior a 0,07% sendo por isso desprezável a perda de massa da cuba, e consideradas desprezáveis as contaminações por parte do aço constituinte da cuba. A percentagem de perda de massa para as bolas de Al_2O_3 ao fim de 20 horas de tempo de moagem foi de 0,85%, as medições podem ser consultadas na tabela 14.

Tabela 14: Peso da cuba e das bolas de Al_2O_3 .

| | Peso no início (gr) | Peso no fim de 20 horas (gr) |
|----------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Tampa da Cuba + anilha plástica | 777,98 | 777,47 |
| Cuba | 2640,20 | 2639,28 |
| Bolas de Alumia | 142,80 | 141,59 |

A capacidade de a cuba manter uma boa estanquicidade é fundamental para se moer em atmosferas controladas. Assim foi usada uma atmosfera de árgon durante as moagens e verificou-se no fim de cada teste que a cuba era capaz de manter a pressão de árgon, pois era possível efetuar uma purga do interior deste. No início de cada moagem efetuada foi efetuada uma purga à cuba fechada contendo os pós a moer. Esta purga foi feita para garantir uma atmosfera protetora e evitar a possível oxidação dos pós durante a moagem, e esta, foi efetuada à cuba durante 2 minutos a uma pressão de árgon de 2bar.

2.2.2. Compactação

O processo de compactação dos pós é uma etapa importante para o processamento dos cerâmicos usados em materiais de corte. A compactação é necessária para colocar as partículas do pó o mais próximo possível, criando o maior número possível de contactos de partícula a partícula no sentido de maximizar a taxa de densificação na etapa de sinterização. Pressões de compactação pequenas fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista e o oposto, pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (diferenças entre zonas mais densas e zonas menos densas), como resultado da não homogeneidade na distribuição de tensões levando à ocorrência de fendas no compacto.

A prensagem uniaxial a frio é um dos processos mais comumente utilizado no processo do fabrico de peças cerâmicas e metálicas. A prensagem uniaxial a frio pode diferenciar na aplicação da pressão uni ou bi direccionalmente sobre o pó a prensar, exemplificado na figura 40.

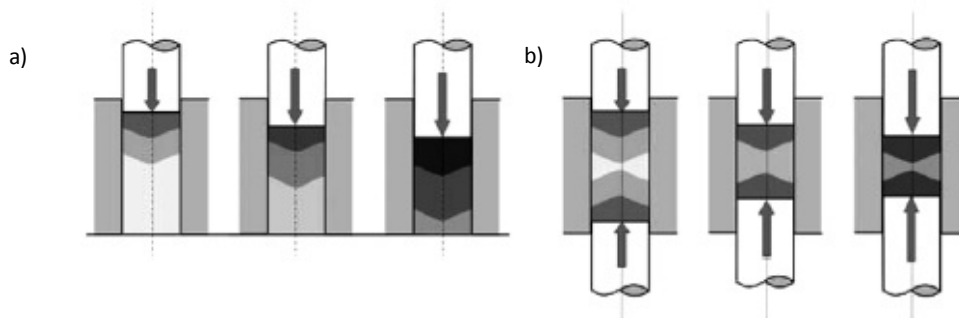


Fig. 40: Figura exemplificativa das diferentes aplicações de pressão na prensagem uniaxial: unidirecional a) e b) bidirecional; e as suas diferenças de pressão ao longo do compacto em verde.

A prensagem isostática é um processo de conformação no qual o pó é colocado num molde flexível geralmente de polímero, que, por sua vez é inserido num vaso contendo líquido que é submetido a uma determinada pressão depois de o vaso fechar-se. O material a compactar é colocado num molde de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em fluido. Este processo está exemplificado na figura 41. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, de acordo com a Princípio de Pascal – a alteração de pressão produzida num fluido em equilíbrio transmite-se integralmente a todos os pontos do líquido e às paredes do recipiente – o gradiente de pressão é quase totalmente eliminado, resultando numa elevada densidade em verde e uma boa homogeneidade do corpo cerâmico.

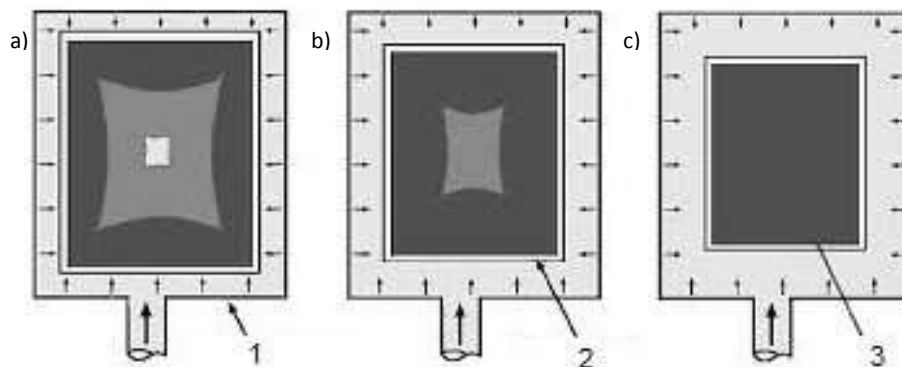


Fig. 41: Figura exemplificativa dos diferentes estados de pressão na prensagem isostática a) início da prensagem; b) durante a prensagem; c) fim da prensagem; 1 – vaso de pressão com o líquido, 2 – molde de borracha, 3 – corpo verde compactado.

A fim de se aproximar as condições de processamento às do WC-Co, as prensagens uniaxiais foram efetuadas na Palbit em ferramentas próprias para prensar provetes de WC-Co. Teve-se o cuidado de limpar as ferramentas de prensagem a fim de se evitar possíveis contaminações de WC-Co com o cermeto. A prensagem isostática foi feita na Universidade de Aveiro, pois não se conseguia efetuar uma carga nas prensas isostáticas da Palbit sem que ocorresse contaminações do agente líquido da prensa para os cermetos a prensar.

A fim de se determinar densidade em verde ideal para a densificação máxima sinterizada do cermeto, foram efetuados inúmeros ensaios de prensagem. Estes ensaios foram efetuados na prensa uniaxial bidirecional Result HPA 15 numa matriz retangular com as seguintes dimensões: 37.05x5.80 milímetros, a prensa usada neste trabalho é apresentada na figura 42.



Fig. 42: Prensa bidirecional Result HPA 15.

Foram usados para cada prensagem, aproximadamente 2.85 gramas de pó. As amostras foram prensadas às seguintes pressões:

- 130 ± 15 MPa – 2.5 ± 0.3 Ton;
- 233 ± 15 MPa – 4.5 ± 0.5 Ton;
- 311 MPa – 6 Ton.

A prensagem uniaxial foi feita durante aproximadamente 10 segundos e não se prensaram amostras acima dos 311 MPa, pois apresentavam demasiadas fissuras não sendo possível depois o seu manuseio. Depois de prensadas algumas amostras foram submetidas a uma prensagem isostática a frio (*High pressure system U33, Institute of High Pressure Physics*) a uma pressão de 350 MPa durante 15 min na UA. A densidade aparente em verde foi determinada geometricamente medindo o peso e a geometria das amostras. A fim de se determinar a densidade relativa de cada

amostra, foi necessário estabelecer a densidade teórica de cada uma das composições através da seguinte equação:

$$d_{teorica} = \frac{1}{\sum(\frac{w_i}{r_i})} \quad \text{eq. 1}$$

Onde w_i é a concentração (percentagem ponderal) de cada um dos constituintes e r_i é a densidade teórica de cada um dos constituintes.

2.2.3. Sinterização

O processo de sinterização para o cermeto estudado é uma etapa crucial para uma boa densificação e obtenção das propriedades mecânicas desejáveis. Assim, usaram-se análises térmicas, nomeadamente dilatometrias, para avaliar o comportamento térmico do material durante uma sinterização, e perceber se era possível adaptar a sinterização do cermeto aos ciclos normais de sinterização de WC-Co, com sucesso. As variáveis mais importantes a controlar durante a sinterização são: velocidade de aquecimento, tempo e temperatura de sinterização, patamares de temperatura, atmosferas dentro do forno.

No sentido de cumprir o objetivo inicial do trabalho, de aproximar o processamento deste cerâmico o mais possível ao processamento do WC-Co, algumas amostras foram sinterizadas, juntamente com uma carga deste, em forno sinter-HIP na Palbit. Estas foram sinterizadas na Palbit, em forno PVA TePla COD 733 RL, com temperatura máxima de funcionamento de 1650 °C e pressão máxima de 10 MPa de argon, modelo apresentado na figura 43.



Fig. 43: Forno Sinter-HIP PVA TePla.

Estas amostras foram devidamente isoladas da carga de WC-Co, sendo colocadas dentro de um recipiente de Al₂O₃ com tampa do mesmo material. Este recipiente foi colocado sobre um tabuleiro de grafite, numa zona do forno de sinterização o mais distante possível das peças de WC-Co e onde é atingida a temperatura máxima.

O ciclo de sinterização usado para estas sinterizações foi um ciclo usado na Palbit para sinterizar WC-Co. Não devendo divulgar o ciclo de sinterização do forno Sinter-HIP PVA TePla da Palbit, os patamares do ciclo mais importantes para este trabalho estão resumidos na tabela 15.

Tabela 15: Ciclo de sinterização do forno Sinter-HIP PVA TePla para um ciclo de WC-Co.

| Operação | Rampa/Tempo | Temperatura (°C) | Vácuo/Pressão |
|-----------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| Rampa | 3,3 °C/min | 1480 | Vácuo |
| Patamar | 50 min | 1480 | Vácuo |
| Patamar | 20 min | 1480 | 2,5 MPa Árgon |
| Rampa | - 3,3 °C/min | 200 | Vácuo |

A prensagem isostática a quente é uma técnica vulgarmente usada na pulverometalurgia para densificar as peças, eliminando a porosidade fechada nas peças a sinterizar. Esta técnica é aplicada em fornos Sinter-HIP, simultaneamente com a sinterização no patamar máximo de temperatura do ciclo, potenciando assim o processo de sinterização. As amostras foram submetidas a prensagem a quente, no forno PVA TePla COD 733 RL a uma pressão de 2,5 MPa durante 20 minutos.

Para estudar o efeito da sinterização do cermeto no forno sinter-HIP da Palbit, foi feita uma sinterização da amostra do cermeto estudado, prensado uniaxialmente a 233 MPa. Este ensaio permitiu verificar o comportamento do cermeto estudado quando sinterizado juntamente com uma carga maioritária de WC-Co, e determinar a densificação deste quando submetidas a um ciclo adaptado à sinterização do WC-Co com ciclo de HIP. Usando o ciclo resumido na tabela 15 foi feita uma sinterização das amostras posteriormente foi determinada a densidade geométrica. A estratégia de proteger as amostras dentro de uma caixa de alumina e colocar numa zona específica do forno revelou-se eficaz, pois segundo os difractogramas das amostras sinterizadas, os picos das fases cristalinas principais detetadas pelo DRX mantêm-se similares às das matérias-primas, não apresentando picos anormais significativamente elevados. Os cermetos sinterizados apresentam perdas de massa inferiores a 2%, e a densidade da amostra não superou os 70% sendo um valor baixo de densidade para este tipo de materiais.

Foi usado outro forno na UA, forno Termolab, com temperatura máxima de 1700°C, e equipado com um sistema de vácuo como mostra na figura 44. O forno possui um tubo horizontal de Al_2O_3 , onde as amostras são introduzidas aproximadamente no centro deste para aproveitar a zona mais quente deste. As amostras a sinterizar, a fim de evitar contaminações, foram colocadas dentro de uma caixa protetora de Al_2O_3 .



Fig. 44: Forno horizontal Termolab.

O ciclo de sinterização do forno Termolab usado para estas sinterizações está resumido na tabela 15:

Tabela 16: Ciclo de Sinterização do forno Termolab.

| Operação | Rampa/Tempo | Temperatura (°C) | Vácuo/Pressão |
|----------|-------------|------------------|---------------|
| Rampa | 10 °C/min | 25 | Vácuo (10 Pa) |
| Patamar | 180 min | 1650 | Vácuo (10 Pa) |
| Rampa | - 10 °C/min | 25 | Vácuo (10 Pa) |

2.2.4. Prensagem a quente

A prensagem a quente foi feita num forno na UA marca Inductelec, apresentado na figura 45, foi usado um molde em grafite novo com um diâmetro de prensado de 20 milímetros e o ciclo de sinterização está resumido na tabela 17.

Tabela 17: Ciclo de Sinterização do forno de prensagem a quente.

| Operação | Rampa/Tempo | Temperatura (°C) | Vácuo/Pressão |
|----------|-------------|------------------|-------------------------|
| Rampa | 10 °C/min | 25 | Pressão uniaxial 25 Mpa |
| Patamar | 60 min | 1650 | Pressão uniaxial 25 Mpa |
| Rampa | - 10 °C/min | 25 | Pressão uniaxial 25 Mpa |



Fig. 45: Prensa a quente Inductelec.

2.3. Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica das amostras foi feita de uma forma qualitativa por difração de raios-X identificando-se as fases cristalográficas presentes nas amostras. Esta análise foi efetuada aos pós antes e depois de serem moídos assim como depois da sinterização. O espectro de DRX obtido foi também usado para calcular o tamanho de cristalite dos pós obtidos por MAE, através da equação de Scherrer.

2.3.1. Análise qualitativa: difração de raios-X (DRX)

A análise estrutural qualitativa foi realizada num aparelho de difração de raios-X *RIGAKU*, ligado a um sistema de controlo e aquisição de dados, comandado por um processador. Este processador está ligado a um computador com um sistema de recolha e tratamento de dados chamado *Jade 8*, que está integrado a uma base de dados com fichas de indexação para a determinação das fases cristalográficas ICDD. O feixe de raios-X é gerado numa ampola e vai passando por uma fenda de dispersão automática que controla a abertura de saída do feixe, para que este incida na amostra, varrendo assim uma gama de ângulos θ a 2θ . A ampola onde são produzidos os raios-X possui um filamento em cobre ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056$ nm) onde é aplicada uma tensão de 40 KV gerando uma corrente de 30 mA.

Para efetuar a análise qualitativa das amostras sinterizadas, estas foram moídas em pó, com ajuda de almofariz em porcelana e de seguida passou-se o pó num peneiro com uma malha de 75 µm. Foi então realizados os ensaios de difração de raios-X nas seguintes condições: angulo de varrimento de 10-60° (2θ) com um passo de 0,02 segundos a uma velocidade de 3 segundos por passo.

2.3.2. Tamanho de cristalite por análise de perfis de DRX

A equação de Scherrer, aplicada à análise dos picos do difractograma de DRX, é uma fórmula que relaciona o tamanho de cristalites na forma de um sólido através da largura de um pico padrão do difractograma de DRX. Esta é usada para determinar tamanho de partículas de cristais sob a forma de pó. A equação usada para calcular o tamanho de cristalite foi a relação de Scherrer:

$$D_{Scherrer} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{eq. 2}$$

Onde $D_{Scherrer}$ é o tamanho de cristalite, K é uma constante de Scherrer dependente da forma real do cristal, neste caso de 0,89 para cristais esféricos (caso do sistema presente), λ é o comprimento da onda de Raio-X neste caso 1,54056 nm para radiação $\text{CuK}\alpha 1$, β a largura na metade da altura do pico de difração, esta por vezes é denominada de 2θ , e θ é o angulo de difração.

2.4. Caracterização morfológica e granulométrica dos pós

2.4.1. Análise do tamanho de partícula

Para determinar o tamanho médio de partícula dos Pós moído foi usada a técnica de DLS (*Dynamic Light Scattering*) com recurso ao Aparelho Zetasizer Nani ZS – Malvern Instruments. Este medidor aplica a técnica de DLS para medir a difusão de partículas em movimento segundo a teoria de movimento Browniano, e converte esse valor para uma tamanho médio de partículas usando a relação de Stokes-Einstein. A suspensão foi preparada com 0,02 wt% dos pós moídos a alta energia e foram testados três meios de dispersão diferentes (água e etilenoglicol). Estes foram agitados por ultrassons durante 15 min e não se detetou nenhuma diferença nos resultados da análise dos dois diferentes meios de dispersão, sendo assim escolhido a água como meio dispersor.

2.4.2. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrônica de varrimento é comumente usada para analisar a microestrutura dos materiais, possibilitando obter imagens de alto contraste topográfico ou elementar, consoante o modo de observação, sendo usados elétrons secundários para as primeiras e elétrons retrodifundidos para as segundas. O MEV utilizado é da marca *Hitachi* modelo SU-70, tem um potencial de aceleração de elétrons máximos de 30 kV e uma resolução de 1 nm a 15 kV, apresentado na figura 46. É um MEV analítico e de alta resolução equipado com detectores de elétrons secundários e microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS.



Fig. 46: Microscópio eletrônico de varrimentos Hitachi SU 70.

A preparação das amostras sinterizadas para análise em MEV iniciou-se pelo desbaste e polimento das amostras, usando lixas de carboneto de silício pela seguinte ordem P350 – P500 – P1000 – P1200. O polimento final é feito em panos com ajuda de pasta de polir de 6 μm e de 1 μm . De seguida as amostras são montadas em suporte metálico com cola de carbono e fio condutor para garantir a condutividade da amostra.

Para preparar as amostras em pó para analisar foi necessário depositar estas em suportes metálicos com fita-cola de carbono. Por fim todas as amostras para análise em MEV são submetidas a uma deposição de carbono por evaporação para garantir a condutividade de toda a amostra.

2.5. Análises térmicas

2.5.1. Análises dilatométricas

As análises dilatométricas de amostras de Pós moídos paralelepípedos, de dimensões aproximadas de 14x4x4 mm, foram realizadas num dilatômetro vertical modelo Linseis L75 com a velocidade de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min até aproximadamente 1600°C com patamares

na temperatura máxima de 1 hora em algumas amostras. Foi usado uma bomba de vácuo para permitir uma análise em vácuo de 1 Pa.

2.6. Caracterização química: espectroscopia de energias dispersivas.

A caracterização química das amostras foi feita por espectroscopia de energias dispersivas, EDS acrónimo em inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, simultaneamente com a análise de microscopia eletrónica de varrimento. O EDS é uma técnica acoplada ao MEV. É um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios-X, marca *Bruker*, modelo *QUANTAX 400*. Este sistema permite obter rapidamente uma semi-quantificação elementar da amostra em tempo real. O EDS permite análises qualitativas rápidas dos elementos da composição. Estes permitem também a construção de mapas mostrando a distribuição dos elementos pela amostra.

2.7. Caracterização das propriedades mecânicas

2.7.1. Dureza

A dureza dos cerâmicos sinterizados é normalmente determinada pelo método de *Vickers* usando a indentação com uma pirâmide de diamante, abreviado HV, ou pelo método de *Rockwell-A* usando um cone de diamante, abreviado HRA. Neste trabalho foi usado o método de *Vickers* com uma pirâmide de diamante a temperatura ambiente. A medição da dureza foi feita em amostras sinterizadas e polidas com uma carga de indentação de 4930,3N (HV50) no durómetro pertencente à Palbit. Para este ensaio de dureza não é necessário uma grande área para se realizar o teste sendo que cada amostra foram feitas 10 indentações para se medir a dureza. Na maioria dos ensaios de dureza os resultados podem ser lidos diretamente da máquina de medição da dureza ou então calculados empiricamente através das dimensões da indentação. O durómetro usado permitia obter o resultado da dureza no fim do ensaio.

2.7.2. Tenacidade à fratura por indentação

Um procedimento usual de se medir a tenacidade à fratura de um material é através do método de *Palmqvist*. Este método é bastante usado para se determinar a tenacidade à fratura dos cerâmicos pois este é calculado com base nas fissuras criadas pela indentação no ensaio da dureza. O valor de tenacidade à fratura é dado pela medida do fator de tensão crítica, denominado K_{IC} , que indica a resistência do material à fratura na presença de fissuras. Cada indentação do teste à dureza produz fissuras emergentes de cada canto da pirâmide indentada. O valor de tenacidade à fratura é obtido medindo o comprimento total das fissuras resultantes do ensaio da dureza pelo método de *Vickers* a temperatura ambiente. O comprimento das fraturas foi medido com o microscópio ótico da Palbit com uma ampliação de 2000 vezes. A equação para o cálculo da tenacidade à fratura pode ser a equação é a seguinte:

$$K_{IC} = 6.2 \times \sqrt{\frac{H}{L}} \quad \text{eq. 3}$$

Onde H é a dureza e L o comprimento total da fissura. Na figura 47 é feita uma representação esquemática onde é medido o comprimento das diagonais das indentações ao realizar-se a medição da dureza HV50. Está também representado o comprimento das fissuras necessárias para calcular a tenacidade à fratura pelo método de *Palmqvist*, onde $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 = L$ (comprimento total da fissura)

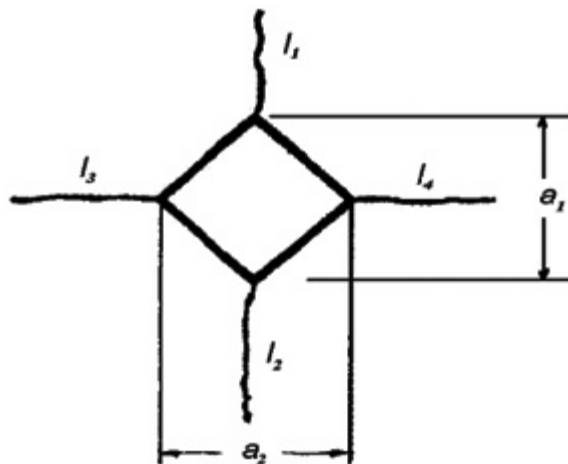


Fig. 47: Representação da indentação criada pelo ensaio de dureza HV50, e esquema das dimensões das fissuras e das diagonais marcadas pelo indentador.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais segundo a seguinte sequência:

- Otimização das condições da MAE;
- Compactação dos pós;
- Sinterização;
- Caracterização estrutural e microestrutural;
- Caracterização mecânica.

A apresentação dos resultados será acompanhada por uma discussão crítica dos mesmos e retirar-se-ão as conclusões necessárias para futuros trabalhos e desenvolvimentos na área.

3.1. Otimização das condições da MAE

As composições que foram investigadas tiveram como pós de partida o Al_2O_3 e o Ti(C,N) com aditivos de Al metálico e de TiH_2 . Foram preparadas composições de Al_2O_3 com Ti(C,N) com os aditivos Al metálico e de TiH_2 usados individualmente ou em conjunto segundo a descrição da tabela 18. A densidade teórica de cada uma das composições na mesma tabela foi calculada com base na regra das misturas e na densidade de cada um dos componentes apresentados na tabela 13.

Tabela 18: Descrição das composições dos cermetos.

| Designação | Al_2O_3 (wt%) | Ti(C,N) (wt%) | TiH_2 (wt%) | Al (wt%) | Densidade teórica (gr/cm^3) |
|------------|-------------------------------|------------------------|----------------------|----------|----------------------------------------|
| 5Ti1Al | 59 | 35 | 5 | 1 | 4.32 |
| 1Al | 59 | 40 | - | 1 | 4.33 |
| 5Ti | 60 | 35 | 5 | - | 4.31 |

De forma a otimizar as condições de moagem para os cermetos, selecionou-se a composição designada por 5Ti1Al e variaram-se os seguintes parâmetros de MAE: tempo de moagem de 2, 5, 10 e 20 horas; velocidade de rotação do moinho de 200 e 350 rpm e rácio de bolas de moagem *versus* pó a moer de 4:1 e 10:1. Não foi considerado um rácio de bolas/pós maior que 10/1 devido a restrições impostas pelo volume da cuba de moagem. Por falta de estabilidade do moinho também não foi possível selecionar uma velocidade de rotação superior a 350 rpm. Foram escolhidas bolas de moagem de Al_2O_3 com dois diâmetros de 15 e de 11 mm, para maximizar a área

de contacto entre as bolas durante a moagem. No final de cada moagem o pó obtido foi recolhido e mantido em recipientes fechados hermeticamente, a fim de se evitar possíveis oxidações ou outras reações. Resumidamente a composição 5Ti1Al foi submetidas às condições de moagem apresentadas na tabela 19 de forma a otimizar os parâmetros de moagem.

Tabela 19: Parâmetros otimizados na MAE.

| Designação | Velocidade de rotação (rpm) | Rácio (bolas/pó) | Tempo de moagem (horas) |
|------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|
| 5Ti1Al-200 | 200 | 4:1 | 2; 5; 10; 20 |
| 5Ti1Al-350 | 350 | 10:1 | |

Foram feitas moagens de alta energia aos pós de composição 5Ti1Al com as condições de moagem de 200 rpm e rácio de 4:10, doravante designadas por 5Ti1Al-200, durante 2, 5, 10 e 20 hrs a fim de se estudar o efeito do tempo de moagem na redução do tamanho de partícula. A morfologia dos pós foi analisada com recurso a MEV, e a sua homogeneidade foi caracterizada por MEV/EDS. Foram feitas análises de difração de raios-X aos pós moídos e o tamanho de cristalite foi calculado. O tamanho de partícula foi avaliado por DLS do acrónimo em inglês: *Dynamic Light Scattering*. Estes resultados foram usados para determinar e caracterizar a evolução dos pós durante a MAE e assim otimizar os parâmetros para o cermeto a moer.

Comparando os difractogramas de raios-X de 5Ti1Al-200 para os diferentes tempos de moagem apresentados na figura 48, nota-se que, com o aumento do tempo de moagem, os picos do difractograma diminuem de intensidade e tornam-se mais largos, apontando assim para uma redução do tamanho de cristalite. Esta redução é menos notória a partir das 5 hrs de moagem. Ao analisar os difractogramas dos pós para os vários tempos de moagem, e comparando com os difractogramas das matérias-primas também apresentados na base do difractograma, verifica-se que para o tempo de moagem de 2 hrs os picos ainda são intensos, nomeadamente na faixa de maior intensidade da Al_2O_3 e do $Ti(C,N)$.

Os difractogramas não apresentaram outros picos de fases significativas, para além da Al_2O_3 e do $Ti(C,N)$. São detetados os picos de Al e de TiH_2 em 32 e $38^\circ 2\theta$, respetivamente, embora estes são de muita baixa intensidade. Estes picos ligeiros mantêm a sua intensidade durante todo o tempo de moagem. Por volta de $49^\circ 2\theta$ é detetado no espectro um pico de óxido de titânio, nomeadamente TiO_2 , apesar das moagens ocorrerem em atmosfera inerte de argon, ocorre oxidação do titânio. Como se trata de pós manométricos, e apesar de se tomar todas as precauções

com as contaminações, esta oxidação do titânio pode ser explicada pelo manuseamento dos pós ao serem retirados da cuba de moagem e em contacto com a atmosfera.

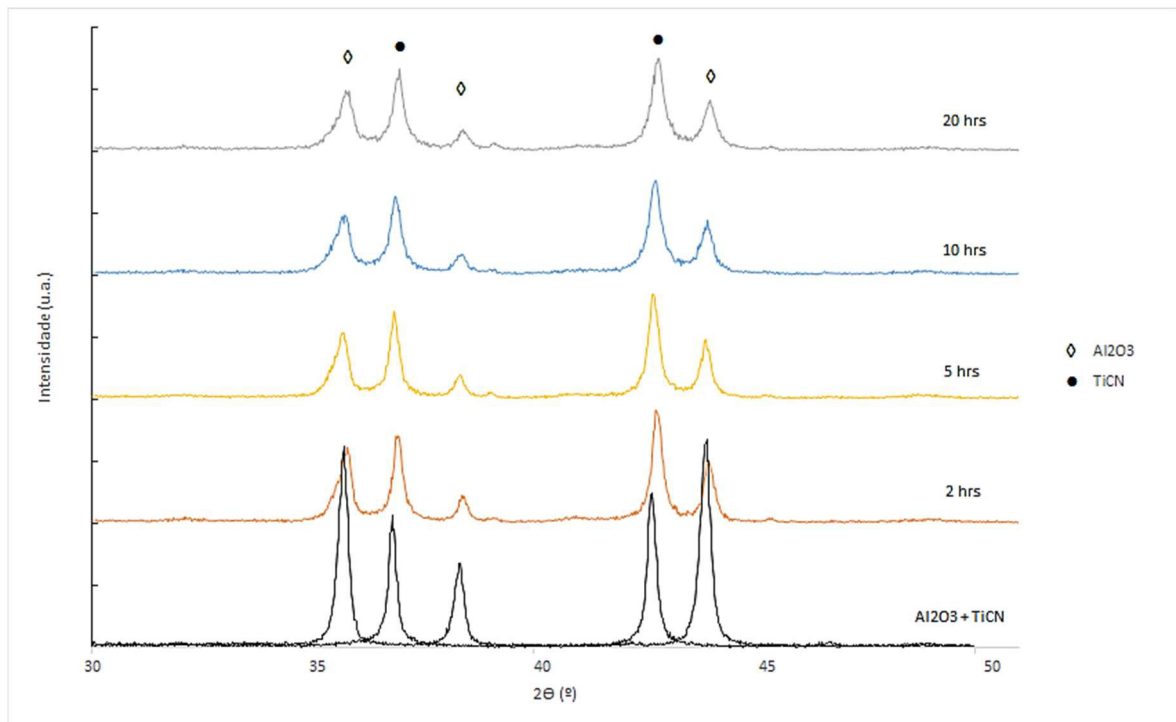


Fig. 48: Difractogramas dos pós moídos de 5Ti1Al-200 por MAE: 2, 5, 10 e 20 hrs de moagem.

A evolução do tamanho de cristalite do Al_2O_3 e do Ti(C,N) nos pós moídos com tempos variáveis de moagem na figura 49 mostra que, em ambos os componentes, se atinge um tamanho de cristalite de aproximadamente 40 nm para 10 hrs de moagem que se mantém aproximadamente constante para tempos superiores de moagem. De notar que a maior redução de tamanho de cristalite é observada para o Ti(C,N) com tamanho inicial de 90 nm, enquanto esta redução é mais modesta no Al_2O_3 com um tamanho inicial de 50 nm. Confirma-se que para o mesmo tempo de moagem de 5 hrs a combinação de rácio 10:1 e 350 rpm é mais eficaz na redução do tamanho de cristalite. Nota-se que para rácio 4:1 e 200 rpm mesmo com 20 hrs de tempo de moagem, não se atinge a redução de cristalite de rácio 10:1 e 350 rpm para 5 hrs de tempo de moagem. Para as 5 hrs de moagem o Ti(C,N) e o Al_2O_3 apresentam ligeiras diferenças no tamanho de cristalite para rácio de bolas/pó de 4/1 e velocidade 200 rpm, enquanto que para o mesmo tempo de moagem, 5 hrs, mas para rácio de bolas/pó de 10/1 e velocidade 350 rpm o tamanho de cristalite do o Ti(C,N) e da Al_2O_3 são iguais.

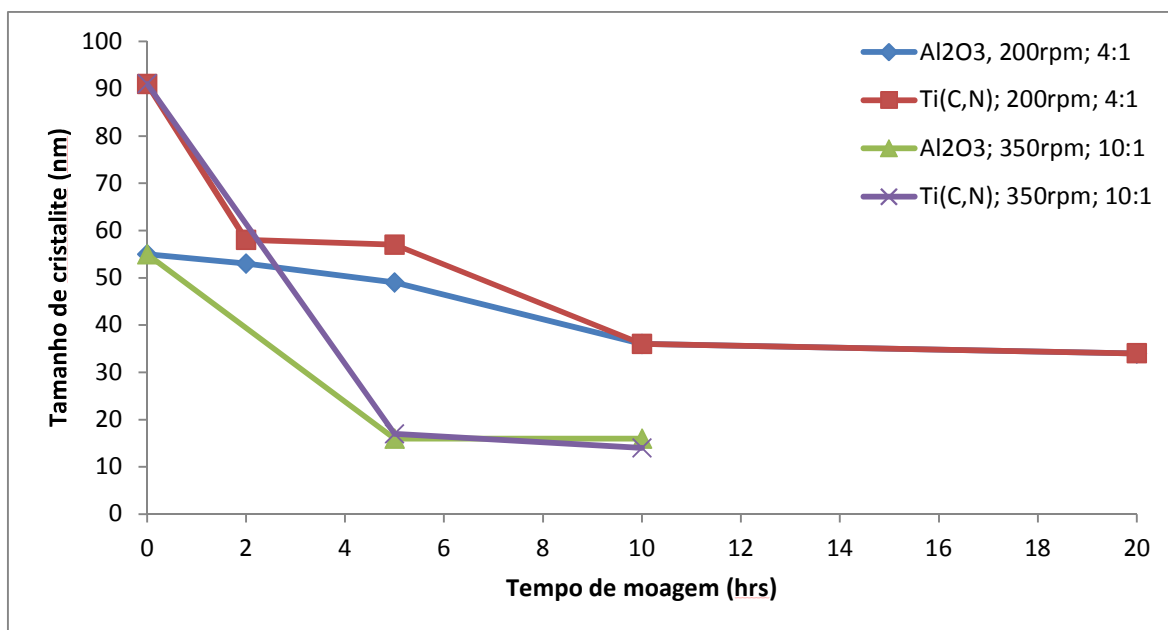


Fig. 49: Evolução do tamanho de cristalite de 5Ti1Al-200 e 5Ti1Al-350 ao longo do tempo de moagem.

No sentido de potenciar ao máximo o trabalho, optou-se por aumentar simultaneamente dois dos parâmetros de MAE, isto é o rácio de bolas/pó e a velocidade, para 10/1 e 350 rpm, respetivamente. De forma a investigar o efeito do tempo de moagem para as condições indicadas na composição 5Ti1Al-350 selecionaram-se 5 e 10 hrs de moagem. Os resultados de tamanho de partícula e cristalite, apresentados na figura 49, para as condições de moagem de 200 rpm e rácio 4:1, indicaram que os tempos longos de moagem de 20 hrs e os tempos curtos de 2 hrs não trazem os maiores benefícios na redução do tamanho de cristalite e de partícula. Por um lado 2 hrs de tempo de moagem não é suficiente para alcançar o tamanho de cristalite/partícula mais reduzido e, por outro lado 20 hrs de tempo de moagem origina aglomeração dos pós sem benefício na redução do tamanho de cristalite/partícula. Desta forma não foram considerados estes tempos de moagens

A análise dos difractogramas realizados após as condições de moagem de 5Ti1Al-200 e 5Ti1Al-350, figura 50 para o mesmo tempo de moagem, 5 hrs, indica que um aumento simultâneo da velocidade de rotação e do rácio de bolas/pó implica uma redução da intensidade dos picos e o seu alargamento, apontando para um menor tamanho de cristalite. Desta forma podemos já concluir que o aumento do rácio bolas/pó e da velocidade de rotação do moinho em conjunto são benéficos na redução granulométrica.

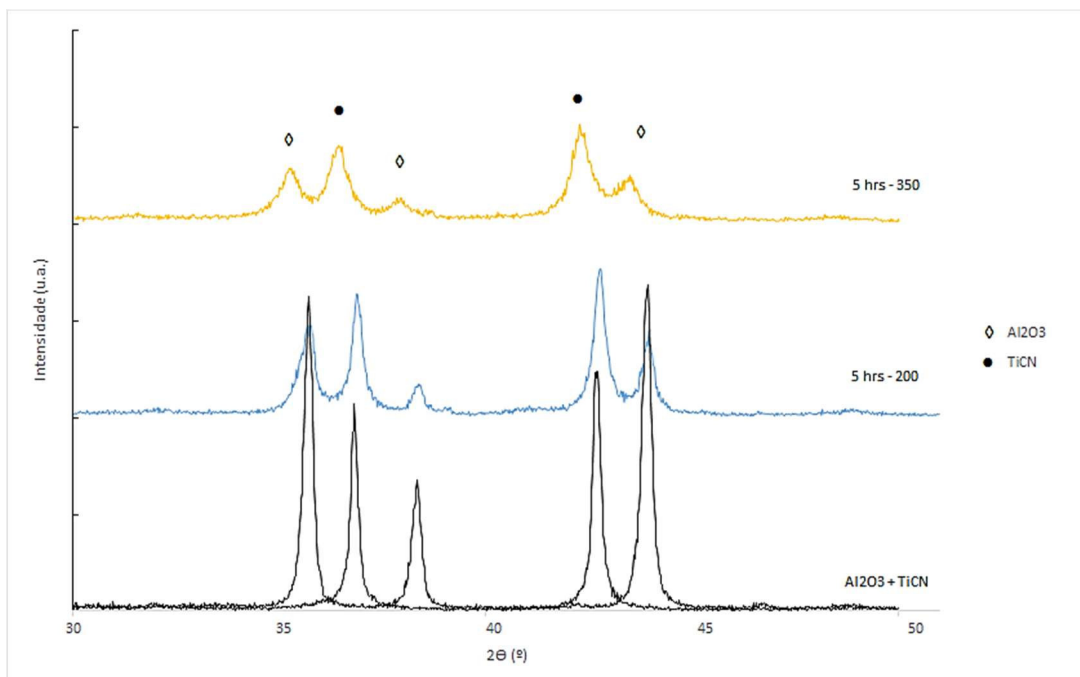


Fig. 50: Difractogramas dos pós moídos de 5Ti1Al por MAE a 350 rpm e 200 rpm para 5 hrs de moagem.

Analisando o efeito do tempo para as condições de moagem do 5Ti1Al-350, figura 51 para 5 e 10 hrs de tempo de moagem, conclui-se que não existem diferenças significativas nas intensidades dos picos, deduzindo-se que para as condições de 5Ti1Al-350 as 5 e as 10 hrs de moagem não são muito diferentes na redução granulométrica, com benefício para as 5hrs de tempo de moagem com a redução do tempo de moagem.

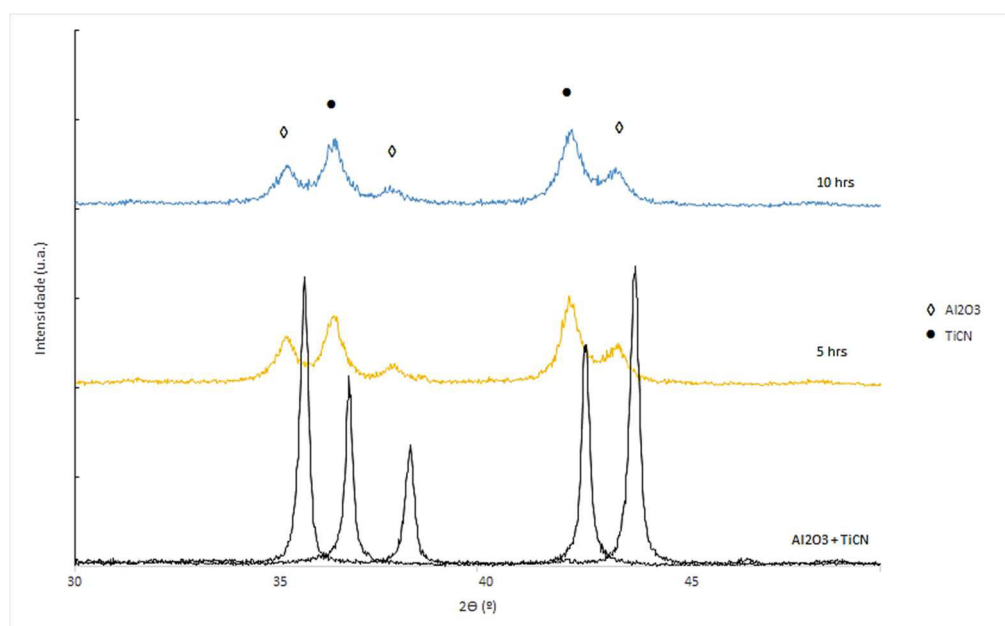


Fig. 51: Difractogramas dos pós moídos de 5Ti1Al-350 por MAE para 5 e 10 hrs de tempos de moagem

Os pós da composição 5Ti1Al-200 foram analisados por DLS, figura 52, e analisando os resultados tendo em mente que o tamanho médio de partícula inicial D_{50} para a Al_2O_3 e o Ti(C,N) aproximadamente de 500 nm para ambos (tabela 13), constata-se que a maior percentagem de redução de partícula ocorre nas duas primeiras horas da MAE. O menor tamanho médio de partícula obtido corresponde a 5 hrs de moagem, constatando-se que acima das 10 hrs, o aumento de tempo de moagem não tem influência significativa na redução do tamanho de partícula. Estes resultados corroboram os resultados de MEV confirmando a existência de alguma aglomeração de partículas para tempos superiores a 5 hrs de moagem.

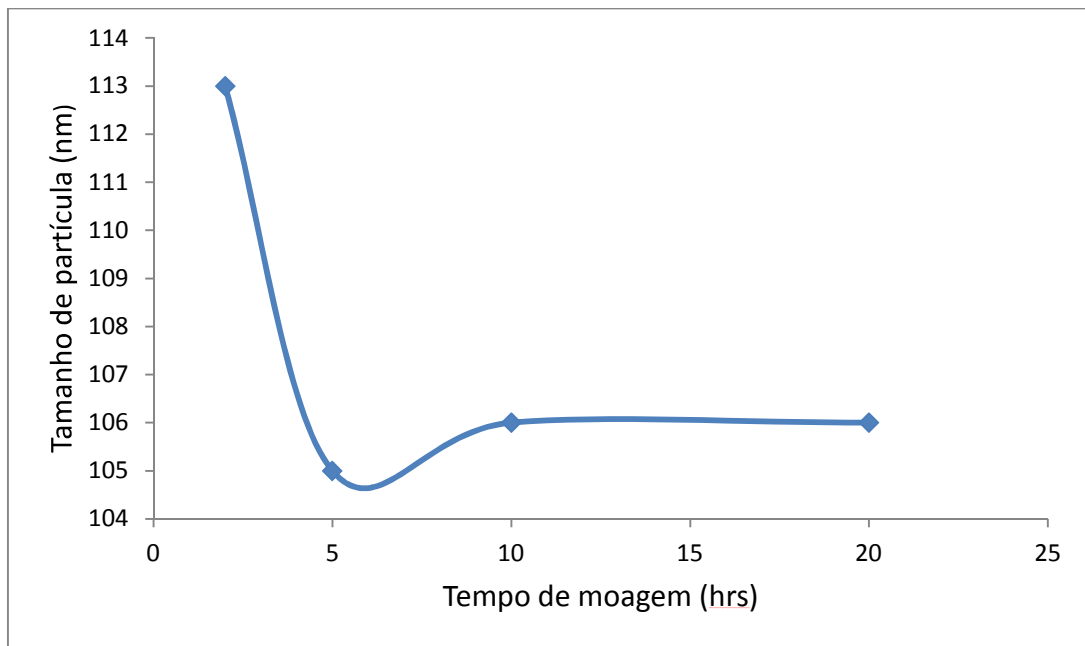


Fig. 52: Gráfico da evolução do tamanho médio de partícula durante a MAE ao longo do tempo para 5Ti1Al-200.

As imagens de MEV para os pós da composição de 5Ti 1Al-200 e tempos variáveis de moagem são apresentadas na figura 53 c) a f). Para comparação incluíram-se também imagens de MEV da matérias-primas principais sem moagem (figura 53 a) e b)).

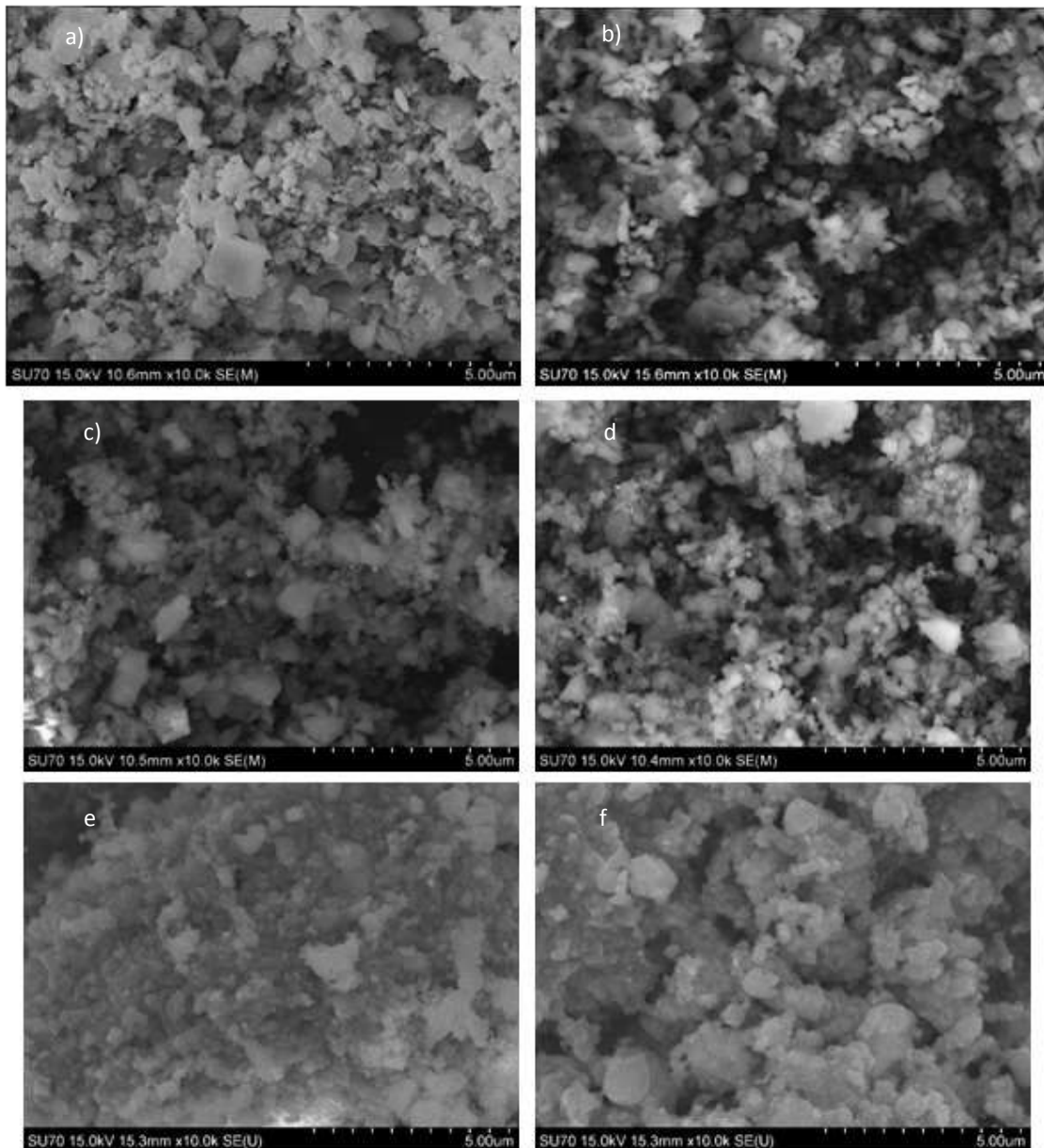


Fig. 53: Imagens de MEV da morfologia dos pós iniciais a) Ti(C,N); b) Al₂O₃; e após a moagem da composição 5Ti1Al-200: c) 2 hrs; d) 5 hrs; e) 10 hrs; f) 20 hrs.

As imagens de MEV da figura 53 mostram uma redução do tamanho de partícula que aparenta ser mais efetiva para o tempo de moagem de 5 hrs comparando com as imagens de MEV das matérias-primas. Nota-se que para este tempo de moagem as partículas se tornam menos irregulares e menos facetada do que inicialmente, nomeadamente quando comparamos com a morfologia típica do Ti(C,N), para assumir uma forma mais esferoizada. Para tempos de moagem

mais longos observa-se uma forte aglomeração dos pós, comportamento comum em pós de partículas finas, e não é clara a análise da redução granulométrica.

Para caracterizar a homogeneização na distribuição das matérias-primas, foram feitas análises de MEV com recurso a mapas de energia de EDS em amostras prensadas uniaxialmente a 233 MPa de 5Ti1Al-350 para 5 hrs de tempo de moagem apresentados na figura 54. As amostras foram preparadas para análise de SEM em porta amostras específicos, com recurso a fita-cola de carbono e uma deposição de um filme de carbono, analisando apenas as zonas de fratura. Existe uma aparente boa homogeneidade da Al_2O_3 e do Ti(C,N), exemplificada pela dispersão dos elementos titânio e alumínio detetados. Assim a MAE permite, para além de uma redução do tamanho de partícula, uma boa homogeneização. A homogeneidade e dispersão são fatores, do ponto de vista tecnológico, muito importantes, uma vez que eles podem ter um grande impacto no processamento de pó e, por conseguinte, nas propriedades mecânicas finais das amostras sinterizadas

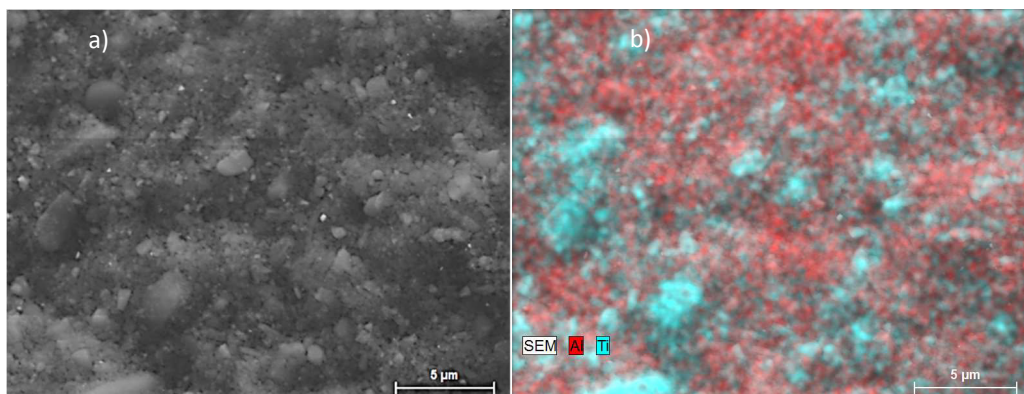


Fig. 54: Imagens de MEV a) e de mapas dos elementos obtidos por EDS b) dos pós 5Ti1Al-350 moídos por MAE durante 5 hrs e prensados uniaxialmente a 233 MPa.

Resumindo todos os resultados acima podemos tirar as seguintes conclusões: A maior percentagem de redução de tamanho de partícula na MAE para o cermeto estudado ocorre nas 5 primeiras horas de moagem; O aumento simultâneo da velocidade de rotação do moinho e do rácio bolas/pó é mais eficiente na redução da granulometria, avaliada pelo tamanho de cristalite, do que o aumento do tempo de moagem. O tempo de moagem de 5 horas é suficiente para alcançar uma boa dispersão das duas fases maioritárias, Al_2O_3 e Ti(C,N). Nestas circunstâncias selecionaram-se como parâmetros otimizados de MAE: 350 rpm para velocidade de rotação do moinho, rácio de bolas/pó de 10:1 e 5 hrs de tempo de prosseguindo-se o processamento dos pós obtidos por MAE nessas condições.

Os cermetos foram moídos por MAE e esta técnica de moagem permite uma fragmentação dos aglomerados e partículas dos pós até tamanhos de partícula de 105 nm. Estas partículas finas aumentam a velocidade de densificação e a reatividade do sistema, contribuindo também para o menor tamanho de grão do cermeto final sinterizado. A MAE permitiu a fragmentação dos aglomerados das fases maioritárias de Al_2O_3 e do $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ originando partículas finas com tempos reduzidos de moagem. Comparativamente com a moagem convencional dos cermetos de Al_2O_3 com $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, cujos tempos de moagem são superiores a 24 hrs, a MAE permitiu não só reduzir os tempos de moagem como também excluir os solventes normalmente utilizados nas moagens convencionais [57,114,119].

3.2. Compactação dos pós

A prensagem foi uma das etapas maioritariamente feita na Palbit, tendo-se o cuidado de evitar contaminações com resíduos de WC-Co existentes, limpando exaustivamente as ferramentas de prensagem e o seu meio circundante. A prensagem é uma etapa importante do processamento que deve ser otimizada de forma a obter compactos em verde sem defeitos aparentes e com densidades relativas superiores a 60%. Assim, para avaliar o efeito da pressão de prensagem, prensaram-se uniaxialmente pós de 5Ti1Al-350, 5 horas de moagem, com diferentes valores de pressão. Algumas destas amostras foram submetidas a uma etapa adicional de prensagem isostática a frio com 350 MPa de pressão aplicada. A densidade aparente em verde foi determinada para cada uma das condições de prensagem e está representada na figura 55.

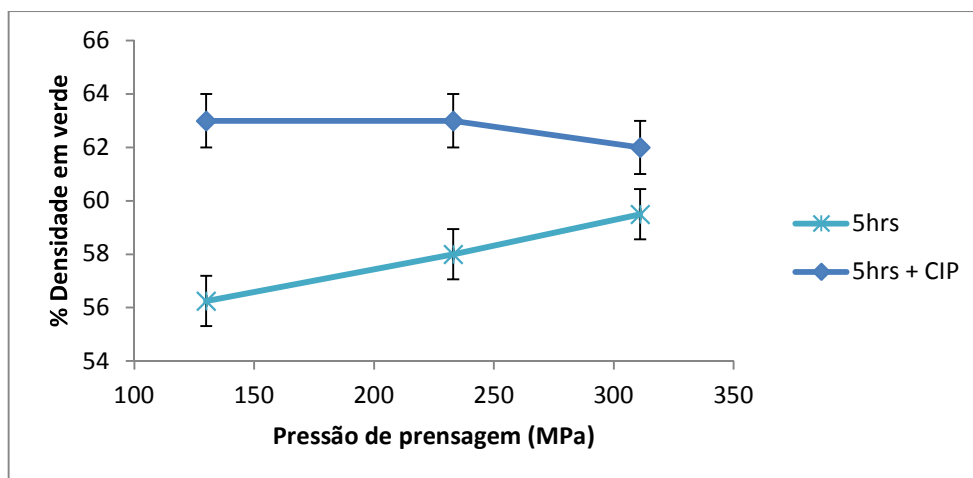


Fig. 55: Densidade aparente em verde para as amostras 5Ti1Al-350 prensadas uniaxialmente e com prensagem uniaxial a frio – CIP.

Da análise direta do gráfico da figura 55 observa-se que a densidade em verde aumenta com o aumento da pressão da prensagem uniaxial de 130 a 311 MPa. Para valores superiores de pressão as amostras apresentaram fendas que impedem o seu manuseio correto e respetivas medições geométricas, o denominado efeito “tampa” devido ao excesso de pressão durante a prensagem uniaxial. Por outro lado, pressões de prensagem inferiores ou próximos de 130 MPa não permitiram obter prensados com resistência mecânica suficiente para serem manuseados. A utilização da prensagem isostática a frio originou a um incremento dos valores da densidade em verde entre 3 e 7%, e que é mais acentuado quanto menor é a densidade do material prensado uniaxialmente. Consequentemente verificou-se que no intervalo de condições ensaiado, a densidade dos compactos após a prensagem isostática a frio não está relacionada com o valor da pressão da prensagem uniaxial, permanecendo em valores finais de 63% aproximadamente, independentemente da densidade em verde obtida apenas por prensagem uniaxial. Sendo espectável que os benefícios da maior uniformidade do empacotamento das partículas atingido na prensagem isostática sejam tanto mais relevantes quanto menor for a pressão uniaxial. Optou-se por seleccionar um primeiro ciclo de prensagem uniaxial a 233 MPa, valor mínimo de pressão que permite obter amostras com resistência mecânica adequada.

Analisando os resultados acima, podemos concluir que a prensagem isostática a frio é benéfica para a compactação dos pós de 5Ti1Al, pois permite alcançar valores de densidade em verde mais elevado, superiores a 60% da densidade teórica. Com base nos resultados experimentais foram definidas as condições otimizadas para a etapa de prensagem: prensagem uniaxial de 233 MPa seguida de prensagem isostática a frio de 350 MPa durante 15 min, de forma a atingir aproximadamente 62% de densidade relativa em verde.

3.3. Sinterização

Usou-se a análise dilatométrica em vazio para caracterizar a retração durante o aquecimento dos compactos até às temperaturas de sinterização; - o ensaio dilatométrico foi feito com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até ao patamar de temperatura máxima de 1500°C durante 1 hr e foi feito um arrefecimento controlado de 10°C/min durante o ensaio dilatométrico até a temperatura ambiente. A temperatura de patamar utilizada corresponde à temperatura máxima de serviço de funcionamento em segurança do equipamento usado no ensaio

dilatométrico. A análise dilatométrica neste estudo terminou com a amostra á temperatura ambiente, registrando-se também a contração durante o arrefecimento.

De forma a investigar qual o aditivo mais adequado, testaram-se as três composições: 5Ti1Al, 1Al e 5Ti, que foram preparadas segundo as condições otimizadas de moagem (velocidade de 350 rpm, rácio de 10/1, durante 5 hrs) designadas como: 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350. Estas duas últimas foram introduzidas para analisar a densificação do compósito com os dopantes de alumínio metálico e hidreto de titânio separados. Os resultados da densidade relativa em função da temperatura estão apresentados no gráfico da figura 56. Neste gráfico estão representados os valores da percentagem de densidade relativa com o aumento da temperatura de sensivelmente 800°C até 1500°C onde se inicia o patamar de temperatura de 1500 durante 60 minutos, e onde se inicia a partir do tracejado representado no gráfico, a representação do aumento da percentagem de densidade relativa com o tempo de patamar. Antes dos 800°C de temperatura as amostras têm o mesmo comportamento durante a densificação, não sendo relevante apresentar esse resultados

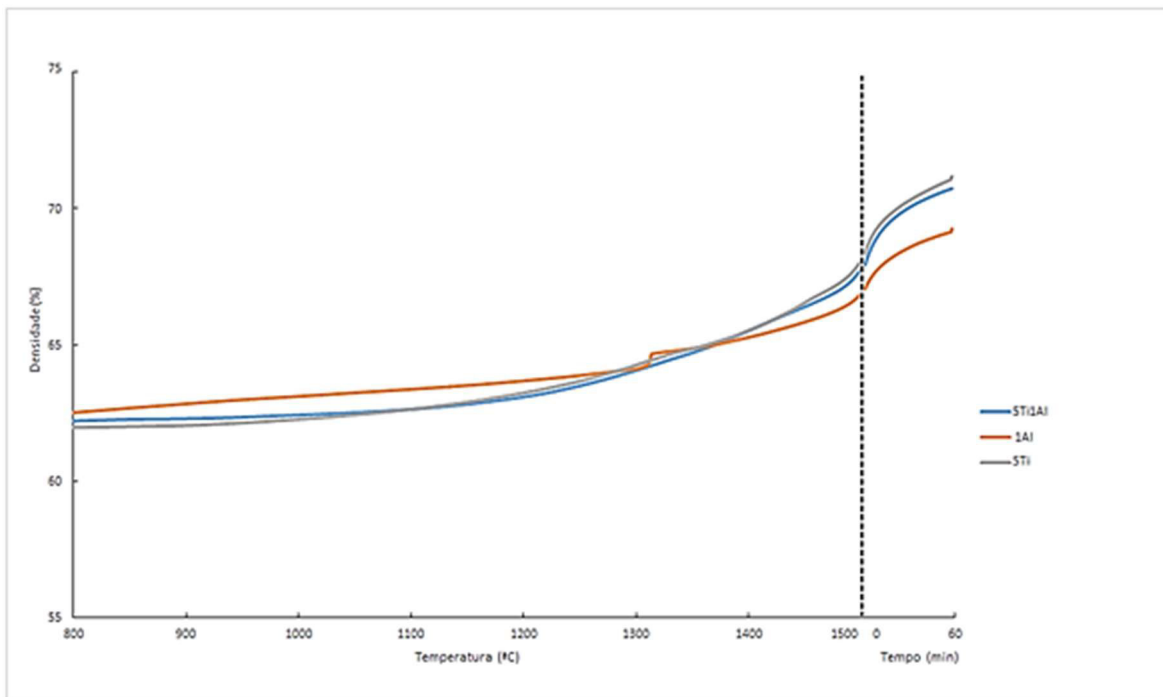


Fig. 56: Curva dilatométrica de variação da densidade relativa com o aumento da temperatura e para a variação da densidade relativa com o tempo de patamar de 1500°C, para as amostras de 5Ti1Al-350, 5Ti-350 e 1Al-350.

Todas as composições apresentam valores de densidade relativa de aproximadamente 80%, valores medidos no fim do ensaio, sendo este um valor baixo e muito aquém das expectativas,

impossibilitando a medição das propriedades mecânicas intrínsecas. A composição 1Al-350 inicia a retração a temperaturas próximas da temperatura da fusão do alumínio (700°C), contudo a densificação máxima atingida é ligeiramente inferior, cerca de 78%. No entanto, existem trabalhos que apontam o Al como aditivo bastante eficiente na promoção da densificação quando o ciclo de sinterização utilizado atinge temperaturas de sinterização mais elevadas, cerca de 1800°C. Outro fator relatado pelos autores é a possibilidade de o Al promover reações químicas entre a Al_2O_3 e o TiC a temperaturas elevadas. [120]

A utilização do TiH_2 parece favorecer um pouco mais a densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, porque os valores máximos de densificação são ligeiramente superiores aos da composição 1Al-350. O TiH_2 tem uma temperatura de fusão relativamente baixa, aproximadamente 300°C, no entanto durante a moagem o titânio reage com os outros constituintes ficando disponível para formar fase líquida a temperaturas superiores (temperatura de fusão do titânio é de aproximadamente 1650°C). As temperaturas de sinterização relatadas na literatura para a composições de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ são superiores aos 1800°C. [53,57]

O facto da percentagem de aditivo ser diferente nas duas composições, em que os aditivos são testados isoladamente, 5Ti-350 e 1Al-350, não pode ser negligenciado. A utilização de uma percentagem de aditivo superior, 5 % TiH_2 ao invés de 1 %Al, pode também incrementar o valor final de densificação atingido.

Na tentativa de se obter amostras densificadas, recorreu-se a sinterizações em forno de vácuo na UA com recurso a temperaturas superiores. Assim foi definido o ciclo de sinterização apresentado na tabela 16 onde a temperatura máxima de sinterização foi de 1650°C e no final do ciclo foi medida a densidade geometricamente. Apesar de nesta sinterização ter ocorrido pouca perda de massa, as amostras não ultrapassaram os 80% de densidade sinterizada, inviabilizando as medições das suas propriedades mecânicas. A temperatura de sinterização utilizada revelou-se ser ainda insuficiente para atingir densificações elevadas, mesmo com a redução do tamanho de partícula dos pós. As alterações nas composições do cermeto não beneficiaram significativamente a densificação das amostras que apresentam densidades dos corpos sinterizados muito semelhantes, sendo a composição com menor quantidade de aditivo, 1Al-350, a que apresenta menores valores de densificação, conforme avaliado anteriormente nos resultados dilatométricos.

De seguida, e na tentativa de se obterem amostras com densidades sinterizadas elevadas com intuito de se medir propriedades mecânicas, recorreu-se à técnica de prensagem a quente

para densificar as amostras. As amostras de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 foram submetidas a um ciclo de prensagem a quente utilizando a mesma temperatura de sinterização de 1650°C, mas com efeito da prensagem uniaxial de 25 MPa durante a sinterização. Foi usado o ciclo apresentado na tabela 17. De uma forma resumida os resultados das várias sinterizações efetuadas aos cermetos estudados estão apresentados na seguinte tabela 20:

Tabela 20: Densidades e percentagem de perdas de peso das amostras 5Ti1Al-350 sinterizadas em Sinter-HIP.

| | Ciclo de sinterização | % Densidade teórica em verde | % Perdas de peso na sinterização | % Densidade sinterizada |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|
| 5Ti1Al-350 (UA) | 1650°C+180min+vácuo 10Pa rampas - 10 °C/min | 64 ± 1 | 4 ± 1 | 80 ± 2 |
| 1Al-350 (UA) | | 64 ± 1 | 2 ± 1 | 77 ± 2 |
| 5Ti-350 (UA) | | 63 ± 1 | 1 ± 1 | 79 ± 2 |
| 5Ti1Al-350 (HP) | 1650°C+60min+ pressão uniaxial 25 Mpa rampas - 10 °C/min | - | - | 100 ± 2 |
| 1Al-350 (HP) | | - | 1 | 98 ± 2 |
| 5Ti-350 (HP) | | - | 1 | 96 ± 2 |

O efeito da pressão foi suficiente para atingir valores de densificação elevados, acima de 96%, nas composições investigadas. Composições de Al₂O₃/Ti(C,N) com tamanho de partícula inicial de ordem submicrométrica são densificados com temperaturas superiores a 1800°C e com recurso a pressão superiores, 200 MPa em HIP [57] ou 35 MPa em HP [121].

Concluiu-se que não se consegue densificar os cermetos 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 para valores perto dos 100%, sem o recurso à prensagem a quente. Apesar da introdução dos dopantes: alumínio metálico e hidreto de titânio no compósito, tanto em conjunto como em separado, estes não conseguem densificar o cermeto para sinterizações em vácuo até temperaturas de 1650°C. A sinterização de cermetos do tipo 5Ti1Al em fornos sinter-HIP, típicos para a sinterização do WC-Co, é possível sem que ocorra contaminações apreciáveis do cermeto por parte do WC-Co adaptando o ciclo de sinterização, nomeadamente, temperatura máximo e aumento da pressão de HIP deste. É possível densificar os cermetos 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 a uma temperatura de 1650°C com recurso a prensagem a quente com uma pressão uniaxial de 25MPa constante durante a prensagem.

3.4. Caracterização estrutural e microestrutural

As amostras de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 sinterizadas no forno da UA em vácuo, foram fraturadas e analisadas em MEV a fim de se caracterizarem as suas microestruturas destas, estando apresentadas na figura 57. Nesta figura, para termos comparativos, estão apresentadas imagens de MEV das respetivas amostras prensadas uniaxialmente a 233MPa.

Apesar de uma forma geral as amostras sinterizadas em forno da UA a 1650°C não apresentarem densidades elevadas, nota-se que estas apresentam pouca porosidade. Observa-se algum crescimento de tamanho de grão, mas de uma forma controlada, sendo que ambos os grãos de Al_2O_3 e Ti(C,N) , crescem de forma similar. Também parece não existirem indícios de fases líquidas a envolverem os grãos de Al_2O_3 ou os de Ti(C,N) ou outros tipos de segundas fases, por um lado devido à reduzida percentagem dos aditivos e, por outro lado, à possível interdifusão nos componentes principais.. Pela observação das imagens de SEM é possível distinguir 2 fases, uma mais clara atribuída à fase mais densa de Ti(C,N) e outra mais escura correspondente ao Al_2O_3 . Ambas as fases estão homogeneamente distribuídas na microestrutura, não sendo notório o crescimento anormal das fases.

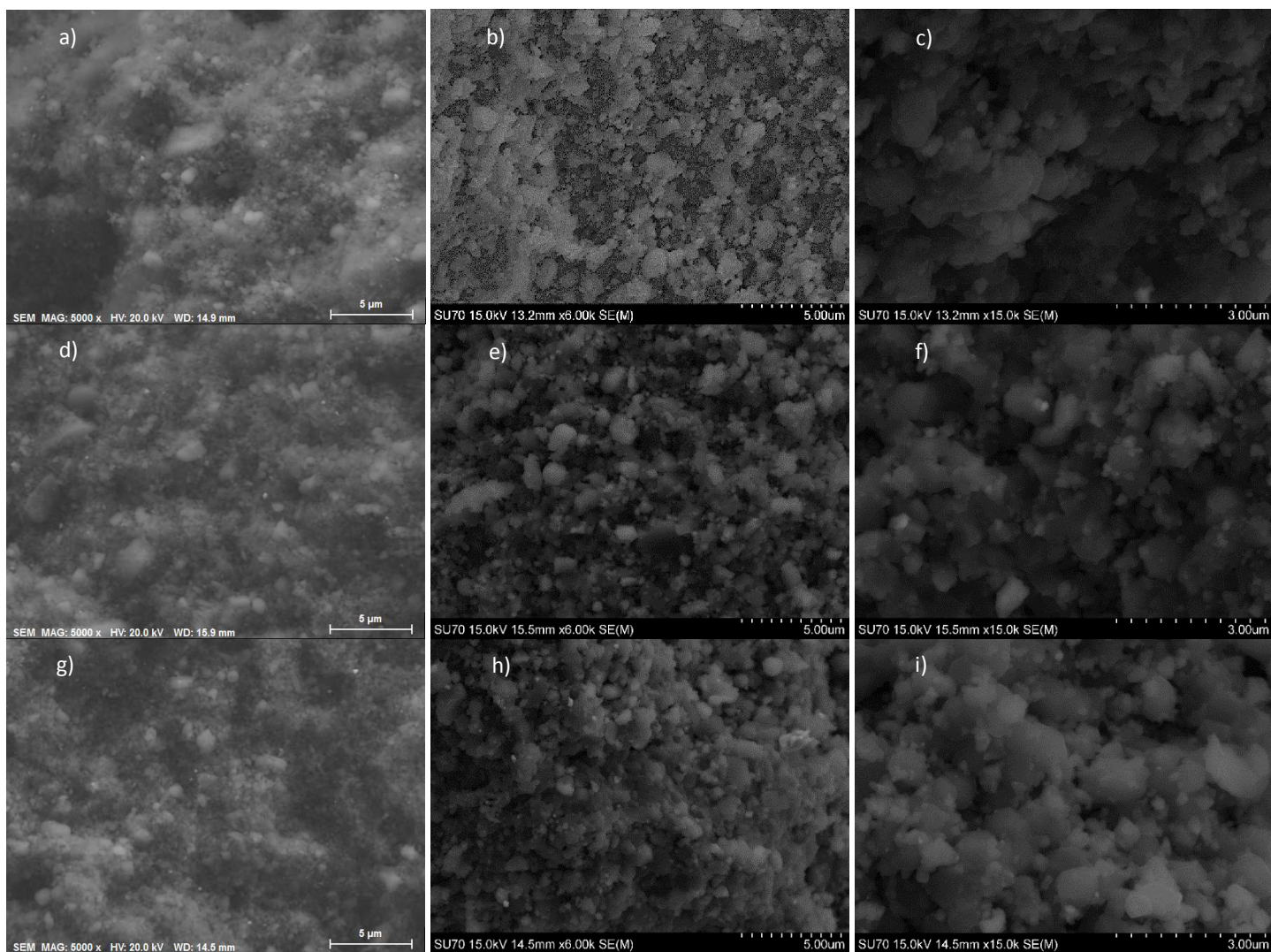


Fig. 57: Imagens de MEV de 5Ti1Al-350 prensado uniaxialmente a 233 MPa: a) e da superfície fraturadas: b) e c); de 1Al-350 prensado uniaxialmente a 233 MPa: d) e da superfície fraturadas: e) e f); de 5Ti-350prensado uniaxialmente a 233 MPa: g) e da superfície fraturadas: h) e i).

As amostras de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 densificadas com recurso à prensagem a quente, foram retificadas e polidas. As zonas à superfície apresentam-se compactas sem possibilidades de se verem as microestruturas em detalhe, não sendo possível revelar com detalhe estas, pois não foi encontrado na literatura ataques químicos capazes de o fazer. São apresentadas imagens de MEV com recurso a mapa de EDS da amostra 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 à superfície e imagens de MEV para as amostras de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 em zonas de fratura a diferentes resoluções. Todas estas imagens apresentam-se na figura 58.

Analisando as imagens de MEV à superfície apresentadas, consegue distinguir-se duas fases predominantes, a mais clara a fase de Ti(C,N) e outra fase mais escura de Al_2O_3 . Os cermetos investigados apresentam uma estrutura de rede espacial em que os grãos de Ti(C,N) rodeiam cada grão de Al_2O_3 e vice-versa. Verifica-se que a maior homogeneidade entre a Al_2O_3 e Ti(C,N) está presente no cermeto de 5Ti1Al-350 como pode ser observado na figura 58. Esta composição apresenta uma microestrutura com as fases de Al_2O_3 e Ti(C,N) homogeneamente distribuídas sem alterações significativas nos tamanhos de grão. No entanto, a composição 1Al-350 apresenta um ligeiro crescimento de grão, mais acentuado da fase Ti(C,N). Finalmente a composição 5Ti-350 apresenta um crescimento de grão acentuado em ambas as fases que poderá ser atribuído à formação de um maior volume de fase líquida e a ainda a presença de alguma porosidade residual (pontos escuros). [53]

Analisando as imagens de MEV de fratura apresentadas na figura 58, imediatamente repara-se, que ocorre um crescimento de tamanho de partícula para as partículas de Al_2O_3 . A fase de Ti(C,N) perdeu a sua estrutura facetada e irregular já na MAE e nas amostras densificadas, também não se notam estruturas facetadas e irregulares. Confirma-se a presença da fase líquida a envolver os grãos de Al_2O_3 , em todas as amostras, mas essa presença é mais notória na amostra 5Ti-350.

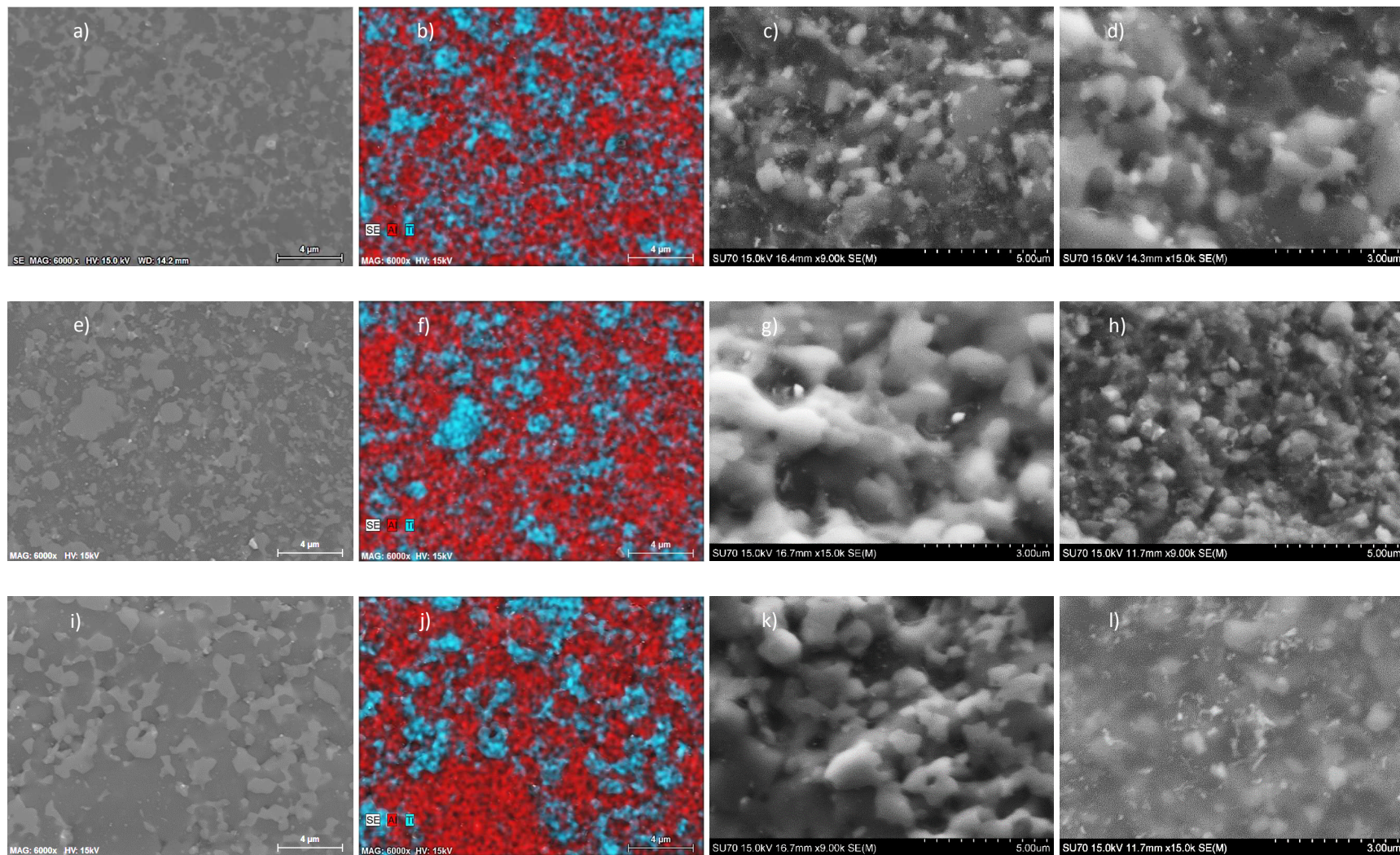


Fig. 58: Imagens de MEV e de MEV com recurso a mapa de EDS da superfície das amostras obtidas por HP: a) e b) 5Ti1Al-350; e) e f) 1Al-350; i) e j) 5Ti-350; imagens de MEV de fratura das amostras a diferentes ampliações: c) e d) 5Ti1Al-350; g) e h) 1Al-350; k) e l) 5Ti-350

Na figura 59 apresenta-se o difractograma da análise de raio-X efetuada às de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 densificadas com recurso à prensagem a quente. Na base no difractograma, e para termos comparativos, encontra-se a análise de DRX da moagem de composição 5TiAl-350.

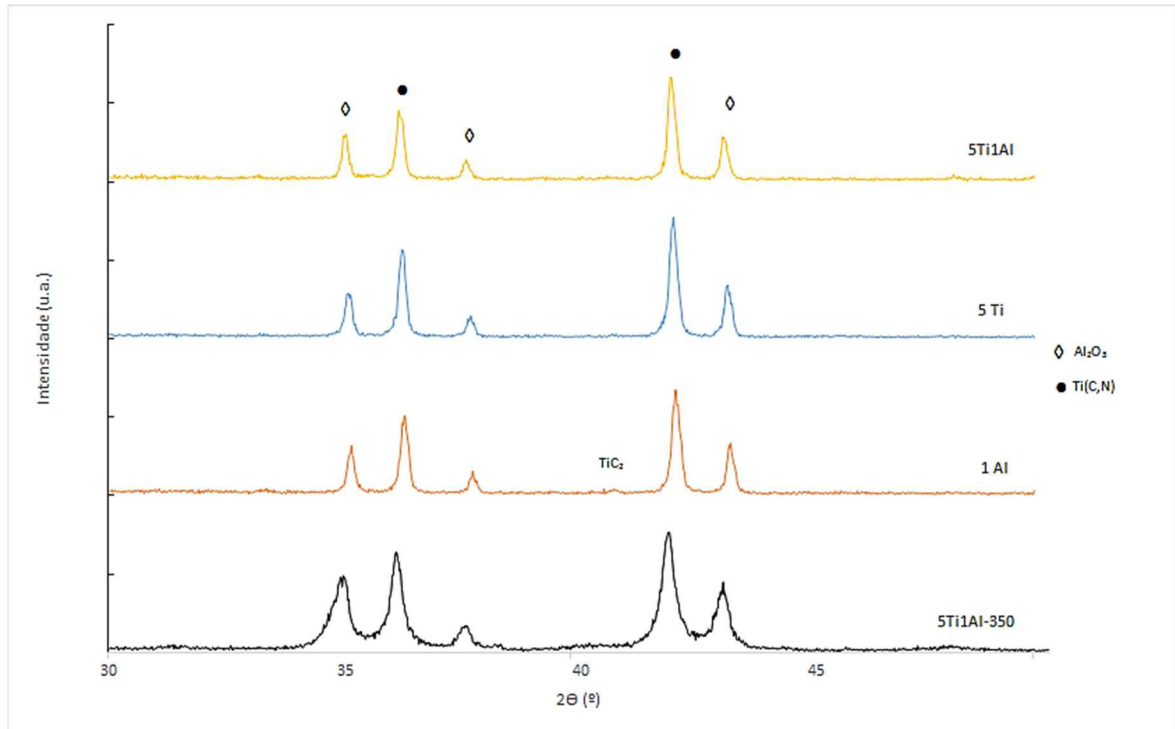


Fig. 59: Difractogramas de 5Ti1Al-350, 5Ti-350 e 1Al-350 obtidos por HP.

Os difractogramas correspondentes aos cermetos obtidos por HP, não apresentam fases de relevância para além das espectáveis de Al_2O_3 e de Ti(C,N) . Para a amostra de 1Al-350 é detetado por volta de 41° , 2θ , um pico muito ligeiro de TiC_2 , indicado no espectro da amostra na figura 59. Na amostra de 5Ti-350 a presença de TiC_2 é vestigial. Esta fase de TiC_2 presente pode explica a ligeira diferença de dureza do cermeto 1Al-350 perante as outras amostras, mas como se pode ver mais à frente na caracterização mecânica esta diferença é muito ténue. Ao analisar os espectros reparou-se que para os ângulos de difração de 26° , 2θ , as amostras analisadas indicam um pico de carbono, indicando a presença de grafite nas amostras. Esta presença é mais forte na amostra de 1Al-350, diminuindo na amostra 5Ti-350 sendo quase vestigial na amostra 5Ti1Al-350. Esta presença de grafite justifica-se com a utilização de um molde novo, não descarbonizado, para se efetuarem as prensagens a quente, sendo que a maior presença de grafite foi detetado na primeira prensagem a quente a ser efetuada, a da amostra 1Al-350, diminuído à medida que se fizeram as restantes prensagens a quente.

3.5. Caracterização mecânica

As amostras de 5Ti1Al-350, 1Al-350 e 5Ti-350 densificadas em HP, foram submetidas a um teste de dureza num durometro da Palbit. Foram medidas os comprimentos das indentações com recurso a microscópico ótico com captação digital de imagem. Os resultados das medições de durezas, Hv, e de tenacidade à fratura, K_{IC} , estão apresentados na tabela 21.

Tabela 21: Características mecânicas das amostras sinterizadas em prensagem a quente.

| | % Densidade sinterizada | HV (GPa) | K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) |
|-------------------|-------------------------|------------|----------------------------------|
| 5Ti1Al-350 | 100 | 18.4 ± 0.5 | 5.4 ± 0.2 |
| 1Al-350 | 98 | 19,6± 0.5 | 6.6 ± 0.2 |
| 5Ti-350 | 96 | 19.2± 0.5 | 7.7 ± 0.2 |

Analisando os resultados obtidos das propriedades mecânicas da tabela 21, constata-se que os valores mais baixos, tanto de dureza como de tenacidade à fratura, ocorrem para o cermeto 5Ti1Al-350, sendo que a combinação dos melhores resultados ocorrem para o cermeto 5Ti-350. Comparando o resultado das propriedades mecânicas do cermeto 5Ti-350 com os resultados da literatura apresentados da tabela 10, apenas o trabalho apresentado pela referência [53] apresenta resultados similares. No entanto este trabalho de referência usa uma pressão uniaxial a quente superior de 35 MPa e também utiliza um ciclo de temperaturas superiores de 1750°C com três patamares de temperatura. Apesar de o cermeto 5Ti-350 conseguir propriedades semelhantes a temperaturas e pressões menores, não podemos comparar diretamente, pois o nosso cermeto possui uma percentagem superior de Al₂O₃ na sua composição. Apesar do cermeto 1Al-350 possuir uma dureza maior, esta superioridade não é muito relevante. O hidreto de titânio aparenta ser um bom dopante para o cermeto do tipo Al₂O₃ e Ti(C,N) pois aumenta tanto a dureza como a tenacidade à fratura. Esta combinação de propriedades principalmente o aumento da tenacidade à fratura, pode ser explicada pela fase líquida que este aparenta criar durante a sinterização do cermeto.

Fazendo a comparação das características mecânicas dos cermetos 5Ti1Al-350, 5Ti-350 e 1Al-350 obtidos por HP com as características mecânicas dos trabalhos de investigação de referência resumidos na tabela 10, obtemos a tabela 22 e o gráfico da figura 60.

Tabela 22: Composições e características físicas e mecânicas dos principais trabalhos de referência.

| Composição | Tamanho de partícula inicial | % Densidade sinterizada | HV (GPa) | K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) | Ref. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|-----------------------------------------|-------|
| 70% Al ₂ O ₃ + 26.3% TiC + 3.7 TiH ₂ | < 1 μm | 99.5% | 22 | 4.42 | [57] |
| 60% Al ₂ O ₃ + 40% TiC | - | > 99% | 22 | 6.0 | [114] |
| 70% Al ₂ O ₃ + 30% Ti(C _{0.7} N _{0.3}) | Al ₂ O ₃ - 1 μm Ti(C _{0.7} N _{0.3}) - 1 μm | 99.5% | 19.6 | 5.82 | [119] |
| 69% Al ₂ O ₃ + 30% TiC + 1% Al | Al ₂ O ₃ - 0.3 μm TiC - 1.5 μm Al - 5 μm | 98.4% | 0.015 | 3.88 | [120] |
| 45% Al ₂ O ₃ + 55% Ti(C _{0.7} N _{0.3}) +5% Ni+Mo+MgO | Al ₂ O ₃ - 0,8 μm Ti(C _{0.7} N _{0.3}) - 1 μm | 99.3% | 20.4 | 7.4 | [53] |
| 5Ti1Al-350 (59%Al ₂ O ₃ +35%Ti (C,N) +5% TiH ₂ +1% Al) | Al ₂ O ₃ - 0.5 μm Ti(C _{0.5} N _{0.5}) - 0.5 μm Al - 44 μm TiH ₂ - 2.64 μm | 100 | 18.4 | 5.4 | - |
| 1Al-350 (59%Al ₂ O ₃ +40%Ti (C,N) +5% TiH ₂) | | 98 | 19,6 | 6.6 | - |
| 5Ti-350 (60%Al ₂ O ₃ +35%Ti (C,N) +5% TiH ₂) | | 96 | 19.2 | 7.7 | - |

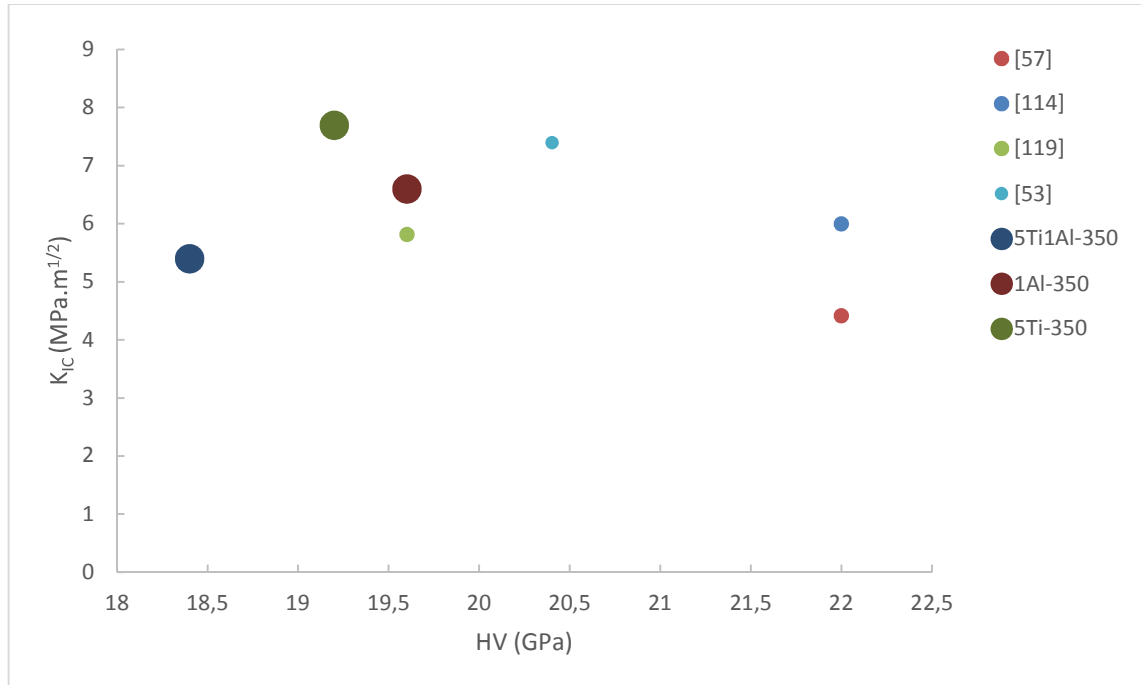


Fig. 60: Representação gráfica dos valores de dureza *versus* tenacidade à fratura dos cermetos estudados obtidos por HP, e os principais trabalhos de investigação referenciados na tabela 22.

O resultado do trabalho de referência [120] não é apresentado no gráfico da figura 60, pois apresenta este apresenta um valor de dureza demasiado baixo, não sendo relevante a discussão deste. Analisando os dados do gráfico 61 imediatamente nota-se que o maior valor da tenacidade à fratura acontece para o cermeto 5Ti-350, este valor elevado pode ser explicado pela introdução da técnica de MAE, que ao promover uma melhor homogeneidade durante a moagem potencia esta característica mecânica. Apesar desta melhoria na tenacidade à fratura, não podemos comparar diretamente, uma vez que as composições das matérias-primas não são iguais. De qualquer forma, segundo o gráfico, as amostras quando sinterizadas por Sinter-HIP apresentam maior dureza e menor tenacidade à fratura do que as amostras obtidas por HP. Para estas amostras convém referenciar que foram obtidas quer a pressões mais elevadas, ordem das centenas de MPa, quer a temperaturas mais elevadas, 1800°C, sendo que os fornos Sinter-HIP usados atualmente para sinterizar WC-Co possuem capacidades de 1600°C de temperatura de funcionamento e 6MPa de pressão de HIP. Não se pôde alterar a temperatura de funcionamento e pressão de HIP do Sinter-HIP usado no trabalho, correndo o risco de comprometer a carga de WC-Co sinterizada junto com o cermeto, no entanto o aumento destes parâmetros torna-se interessante, pois foi possível obter valores de 70% de densidades de sinterizado com temperaturas e pressões muito inferiores, 1480°C e 2,5MPa respetivamente, às relatadas na literatura.

Para as amostras obtidas por HP, a introdução da MAE no processamento dos cermetos permitiu obter densidades a 100% para valores menores de temperatura e de pressão. Para os trabalhos de referência [53] e [121] foram usadas pressões uniaxiais durante a densificação de 35MPa e para a densificação dos cermetos estudados foram usadas pressões uniaxiais de 25MPa, outro fator importante foi a redução da temperatura de densificação em cerca de 100°C dos cermetos estudados em relação aos trabalhos de referência.

4. CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões do trabalho efetuado sobre o processamento das composições de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{C},\text{N})$ com adições de Al e TiH_2 . Para o efeito foram preparadas as seguintes composições: 5Ti1Al, 1Al e 5Ti e otimizadas as etapas de processamento nomeadamente a moagem, a prensagem e a sinterização.

De forma a alcançar uma redução efetiva dos tamanhos de partícula e incrementar a reatividade dos cermetos investigou-se o efeito da MAE na substituição da etapa de moagem convencional. Para o efeito variaram-se os seguintes parâmetros de moagem; velocidade de rotação, rácio bolas/pó e tempo de moagem concluindo-se que os valores otimizados são 350 rpm, 10/1 e 5 hrs, respetivamente. A moagem de alta energia dos cermetos ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{C},\text{N}) + \text{Al} + \text{TiH}_2$) revelou ser efetiva em termos de diminuição do tamanho de partícula (105 nm), tamanhos de cristalite (16 nm para Al_2O_3 e 17 nm para $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$) e distribuição homogénea dos componentes. Além disso, os tempos de moagem reduzidos alcançados com a moagem de alta energia (aproximadamente 5 hrs), comparativamente com os tempos longos da moagem convencional (superiores a 20 hrs) e a eliminação de solventes orgânicos pode trazer benefícios em termos económicos e ambientais.

As condições de prensagem dos cermetos ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{C},\text{N}) + \text{Al} + \text{TiH}_2$) foram também otimizadas, sendo as condições mais adequadas a prensagem uniaxial a 233 MPa seguida de prensagem isostática a frio a 350 MPa durante 15 min. Relativamente ao efeito dos aditivos Al e TiH_2 na reatividade térmica do cermeto, verificou-se que a sua utilização é mais benéfica em conjunto do que separadamente. Além disso, como os estágios de sinterização ocorrem maioritariamente no estado sólido são necessárias temperaturas de sinterização superiores a 1500°C.

Os cermetos foram sinterizados a 1650°C, durante 3 hrs em atmosfera de vácuo (aproximadamente 20 Pa) sendo atingidas densificações de 80% aproximadas. A aplicação de pressão (25 MPa) durante o processo de sinterização através de prensagem a quente a temperaturas equivalentes (1650°C) revelou-se eficiente para atingir densificações de 100% aproximadamente. A redução do tamanho de partícula dos cermetos obtidos através da MAE revelou-se eficaz na redução da temperatura e pressão de sinterização (os valores reportados para estes cermetos indicam temperaturas e pressões de sinterização superiores a 1750°C e 35 MPa, respetivamente).

A caracterização estrutural dos cermetos densificados por prensagem a quente indicaram para além das fases maioritárias de Al_2O_3 e $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ as fase correspondentes à reação entre o molde

de prensagem de grafite da prensagem a quente e os pós moídos. Relativamente à caracterização morfológica verificou-se um ligeiro crescimento de grão para a composição com 5Ti (G aproximadamente entre 3-4 μm para Al_2O_3 e G aproximadamente entre 1-2 μm para $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$), enquanto que nas outras composições o tamanho de grão obtido foi de G aproximadamente entre 1-2 μm para Al_2O_3 e G aproximadamente de 1 μm para $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$

A caracterização mecânica dos três cermetos investigados revelou valores de dureza muito aproximados de 1800-1900 HV50 e de tenacidade à fratura entre 5.4 e 7.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A comparação destes valores com a literatura indica que a dureza obtida é ligeiramente mais baixa, contudo a tenacidade à fratura é maior. Estas características mecânicas são comparáveis aos cermetos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{C},\text{N})$ para aplicações em maquinaria atualmente em comercialização.

- Trabalho futuro.

Como trabalho futuro e para melhor compreensão do efeito dos aditivos no processamento do cermeto iria ser criada a composição 5Al e a composição sem qualquer aditivo (60% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 40\%$ $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$), e feito os respetivos estudos destas.

Como continuação do trabalho iria ser também processada a amostra 1Al-350 densificada em HP para as condições estudadas, com uma forma redonda com diâmetro de 12.7mm e uma altura de 4.76mm, de forma a criar uma pastilha de torneamento do tipo RNMN 1204 sendo analisada a sua performance ao maquinar metais do campo ISO K01-K10 e ISO H01-H10.

5.BIBLIOGRAFIA

- [1] - http://pt.wikipedia.org/wiki/Idade_da_Pedra
- [2] - Trent EM, Wright PK. Metal Cutting. 4thed. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [3] - Cline BL, Olson JM. CVD diamond solutions for machining and other mechanical applications. In: Asmussen J and Reinhard DK, editors. Diamond Films Handbook. New York: Marcell Dekker, 2001.
- [4] - Ferraresi D. Fundamentos da Usinagem dos Metais. São Paulo: Edgard Blücher LTDA,1977.
- [5] - <http://www.onsrud.com/plusdocs/Doc/index.html?model.code=The-History-of-Cutting-Tools>.
- [6] - Davim JP. Princípios da Maquinagem. Coimbra: Livraria Almedina, 1995.
- [7] - Whitney ED. Ceramic Cutting tools. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [8] - An introduction to cutting tool materials. Internet information from Element Six Industrial diamond tools.
- [9] - “There’s more to hard material than Tungsten Carbide alone” by Ken Brookes
- [10] - Kopac J. Influence of cutting material and coating on tool quality and tool life. J: Mater. Process. Technol. 1998; 78: 95-103.
- [11] - G. Schneider, Jr., Principles of Tungsten Carbide Engineering, 2nd ed., Society of Carbide and Tool Engineers, 1989
- [12] - (Rocha e Silva 1999) “PROCESSOS DE FABRICAÇÃO POR USINAGEM”
- [13] - <http://www.sandvik.coromant.com>
- [14] - http://www.taegutec.com/Ustyles/DownloadFiles/All_en.pdf
- [15] - <http://americanmachinist.com/cutting-tools/chapter-1-cutting-tool-materials>
- [16] - Okada, A.; “Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan”, J. Eur. Ceramic Soc., V. 28, n5; P1097-1104, 2008.
- [17] - Doerre, E.; Huebner, H.; “Alumina Processing, properties and applications”, p 329, 1984.
- [18] - Perrota, AJ., “Recent Advances in Alumina”, Material Science and Engineering Serving Society, p 40-51, 1998.
- [19] - W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Society 1970.
- [20] - <http://geology.com/minerals/bauxite.shtml>
- [21] - N. Louet, H. Reveron and G. Fantozzi, Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -alumina containing low amounts of SiO₂, Journal of the European Ceramic Society 28, 2007 205-215.

- [22] - E. Volceanov, A. Volceanov and S. Stoleriu , Assessment on mechanical properties controlling of alumina ceramics for harsh service conditions, Journal of the European Ceramic Society 27, 2007 759-762.
- [23] - W. H.Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Society 1970.
- [24] - W. Lee and W.M. Rainforth , Ceramic microstructures, Chapman and Hall, London 1994.
- [25] - Germany Industry standard 60672.
- [26] - Gitzen, Walter H., Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society, Wasterville, 1970.
- [27] - Hart, LeRoy D., Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, Westerville, 1990
- [28] - E. Dörre, H. Hüber, and Alumina: Processing, Properties and Applications, Materials Research and Engineering, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1984.
- [29] - <http://www.ntkcuttingtools.com/product/index.html>
- [30] - Gerrman, R. M. "Sintering Theory and Practice"; p. 12-20; 1996.
- [31] - Rahaman, M.N.; "Sintering of Ceramics"; CRC Press; 2007
- [32] - <http://www.cienciasdosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=14>
- [33] - Warren; R. "Ceramic-matrix composites"; p. 35-63; 1992
- [34] - Wakai, F.; Afinger, F.; "Sintering trough surface motion by the difference in mean curvature", Acta Mater., v 51, p 4013-4024, 2003
- [35] - Chang-Ping, C.; Jing-Xia, G.; Hui-Zhi, Y.; Hong-Wei, S.; Xing, H.; "Effects of ternary compound additives on densification and microstructure of alumina" Materials Science and Engineering, v. A 477, p. 379-385, 2008.
- [36] - Jung, J.; Baik, S.; "Abnormal Grain Growth of Alumina: CaO Effect" J. AM. Ceramics Society, V. 86, n.4, p644-649, 2003.
- [37] - Kothari, N.C.; "Effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder", J. of Nuclear Mat., v. 17, p. 43-53, 1965.
- [38] - Chappeli, J.S.; Ring, T.A.; Birchall, J.D. "Particle size distribution effects on sintering rates", J. Appl. Phys., v. 60, n.1 p. 383-391, 1986.
- [39] - L. Xikun, L. Jing, Q. Like, C. Tong, Q. Guanming, S. Yanbin, *Composition, characteristics and development of advanced ceramic cutting*, Journal of rare earths, Vol. 25, Suppl., Jun. 2007, pag. 287.
- [40] - S. Song, X. Ai, J. Zhao, C. Huang, *Al₂O₃/TiC(C_{0.3}N_{0.7}) cutting tool material*, Materials Science and Engineering, A356, 2002, pag. 43-47.
- [41] - <http://www.theaustralian.com.au/business/news/>

[42] - R. Cuttler, A. Hurford, A. Virkar, *Pressureless-sintered Al₂O₃-TiC composites*, Materials Science and Engineering, A 105/106, 1988, pag. 183-192.

[43] - Zhang, S. *Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties*. Materials Science and Engineering, A163 (1993), 141-148.

[44] - Tomashov, N.D., Altovsky, R.M., Chernova, G.P. *Passivity and corrosion resistance of titanium and its alloys*. Journal of the Electrochemical Society, 108[2] (1961), 113-119.

[45] - Moskowitz, D., Humenik, M. Jr. *Effect of binder phase on the properties of TiC-22.5Ni-MoCx tool materials*. The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, 14 [1] (1976), 39-45.

[46] - Fried Krupp AG, French Patent 715148, (1931).

[47] - Chen, L., Wang, S., Zhou, S., Li, J., & Zhang, Y. *Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26 (2008), 456-460.

[48] - Zheng, Y., *Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*. Ceramics International, 30 (2004), 2111-2115.

[49] - Ettmayer, P., Kolaska, H., Lengauer, W., & Dreyer, K. *Ti(C,N) Cermets -Metallurgy and Properties*, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 13(1995), 343-351

[50] - Yan, Y., Zheng, Y., Yu, H., Bu, H., Cheng, X., & Zhao, N. *Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 46 (2007), 449-453.

[51] - Zhang, X., Liu, N., & Rong, C. *Effect of molybdenum content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine Ti(C,N) based cermets*, Materials Characterization, 59 (2008), 1690-1696.

[52] - http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html

[53] - Yeh, C., & Chen, Y. *Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen*, Ceramics International, 31 (2005), 719-729.

[54] - Levi, G., Kaplan, W., & Bamberger, M. *Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)*, Materials Letters, 35 (1998), 344-350.

[55] - Zheng, Y., You, M., Xiong, W., Liu, W., Wang, S. *Valence-electron structure and properties of main phases in Ti(C,N)-based cermets*. Materials Chemistry and Physics, 82 (2003), 877-881.

[56] - Chao, S. Liu, N., Yuan, Y., Han, C., Xu, Y., Shi, M. Feng, J. *Microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets fabricated from nano-submicron starting powders*. Ceramics International, 31 (2005), 851-862.

[57] - Monteverde, F. M. *Synthesis of ultrafine titanium carbonitride powders*. Applied Organometallic Chemistry, 15 (2001), 421-429.

[58] - Zheng, Y., Liu, W., Wang, S., & Xiong, W. *Effect of nano additions on the microstructures and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets*, Ceramics International, 30 (2005), 165-170.

- [59] - Zhang, S. *Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining applications*, Key Engineering Materials, 138-140 (1998), 521-543.
- [60] - P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer & K. Dreyert "Ti(C,N) Cermets -Metallurgy and Properties" International Journal of Refractory Metals & Hard Materials Volume 13, Issue 6, 1995, Pages 343-351
- [61] - Miracle, D.B., Lipsitt, H.A. *Mechanical properties of fine-grained substoichiometric titanium carbide*, J. Am. Ceram. Soc., 66 [8] (1983), 592.
- [62] - Ettmayer, P., & Lengauer, W. The Story of Cermets, Powder Metallurgy International, 21 (1989).
- [63] - German, R.M., Liquid Phase Sintering, Plenum Publishing, New York, (1985).
- [64] - Woo, Y., Kang, H., & Kim, D. (). Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007), 719-722.
- [65] - Price, J. B., Borland, J. O., & Selbrede, S. Properties of chemical-vapor-deposited titanium nitride, Thin Solid Films, 236 (1993), 311-318.
- [66] - Kuo, D-H, Huang, K-W., Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD, Surface and Coatings Technology, 135 (2001), 150-157.
- [67] - Sundgren, J., Structure and properties of TiN coatings, Thin Solid Films, 128 (1985), 21-44.
- [68] - El-Eskandarany, M. S., Structure and properties of nanocrystalline TiC full density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders, Journal of Alloys and Compounds, 305 (2000), 225-238.
- [69] - Wang, C., Dai, Y., Gao, H., Ruan, X., Wang, J., & Sun, B. Surface properties of titanium nitride: A first-principles study, Solid State Communications, (2010), 1370-1374.
- [70] - Neumann, G., Kieffer, R., Ettmayer, P., Ober das System TiC-TiN-TiO, Monatshefte für Chemie, 103 (1972), 1130-1137.
- [71] - Zhang, S. *Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining applications*, Key Engineering Materials, 138-140 (1998), 521-543.
- [72] - Xiong, W., Hu, Z., & Cui, K. Transitional layer of phase interfaces in Ti(C,N)- based cermet, Acta Metall. Sinica., 32 (1996).
- [73] - Yan, Y., Zheng, Y., Yu, H., Bu, H., Cheng, X., & Zhao, N. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 46 (2007), 449-453.
- [74] - Liu, N., Liu, X., Zhang, X., Zhu, L. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of superfine Ti(C,N)-based cermets. Materials Characterization, 59 (2008), 1440-1446.
- [75] - Benjamin, J. S., (1976). "Mechanical Alloying". Sci. Am., Vol. 234, n. 5, pp. 40-48.

[76] - Kaupp, G., Naimi-Jamal, M. R., Ren, H., Zoz, H., (2002). "Environmentally Protecting Reactive Milling". Preprint Chemie Technik. Vol. 31, pp. 206-208.

[77] - Janot, R., Guérard, D., (2005). "Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries". Progress in Materials Science. Vol. 50, pp. 1-92.

[78] - Bernotat, S. and Schonert, K. (1998) Size reduction. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Vol. B2, pp. 5.1–5.39.

[79] - Boldyrev, V.V. (1986) Mechanochemistry of inorganic solids. Proceedings of Indian National Science Academy 52, 400–417.

[80] - Campbell, S.J. and Kaczmarek, W.A. (1996) Mössbauer effect studies of materials prepared by mechanochemical methods. In: G.J. Long and F. Grandjean (Eds.) Mossbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism. Plenum Press, New York Vol. 2, pp. 273–330.

[90] - <http://www.techmat.com.br/materiais.htm>

[91] - K.F. Cai, D.S. McLachlan, N Axen, R. Manyatsa (2002) Preparation, microstructure and properties of Al₂O₃-TiC composites, Ceramics International, Vol. 28, 217-222.

[92] - Andreas Krell and Paul Blank (1993) TiC-strengthened Al₂O₃ by powder tailoring and doping procedures, Materials Science and Engineering, A161, 295-301.

[93] - Zhong Jinbao, Huang Chuanzhen, Yu Jinwei, et al. The present status of research on nano-composite ceramic tool materials. *Shandong Machinery* (in Chin.), 2006, 173(4): 17

[94] - Development and application of alumina ceramic tools. *Mechanical Management and Development*, 2004, 78(3): 37.

[95] - http://www.almatis.com/media/4017/gp-rcp_024_ct3000ls_sg_0812.pdf

[96] - Haitao Yanga, Steve Roberts. Gas pressure sintering of Al₂O₃/TiCN composite. Ceramics International 31 (2005) 1073 –1076.

[97] - K.F. Caia, D.S. McLachlana, N. Axenb, R. Manyatsab - Preparation, microstructures and properties of Al₂O₃-TiC composites. Ceramics International 28 (2002) 217 –222.

[98] - Chonghai Xu, Chuanzhen Huang, and Xing Ai. Mechanical Property and Cutting Performance of Yttrium-Reinforced Al₂O₃/Ti(C,N) Composite Ceramic Tool Material. ASM International. *Submitted 19 June 2000*.

ANEXOS

| ISO | Material | Resistência à tração (N/mm ²) | Dureza Brinell (HB) | | |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|-----------|----|
| P | Aço não ligado, aço fundido, aço de corte livre | < 0.25 %C recozido | 420 | 125 | |
| | | >= 0.25 %C recozido | 650 | 190 | |
| | | < 0.55 %C temperado e revenido | 850 | 250 | |
| | | >= 0.55 %C recozido | 750 | 220 | |
| | | temperado e revenido | 1000 | 300 | |
| | Aço de baixa liga e aço fundido (< 5% elementos de liga) | recozido | 600 | 200 | |
| | | temperado e revenido | 930 a 1200 | 275 a 350 | |
| Aço alta liga, aço fundido e aço ferramenta | recozido | 680 | 200 | | |
| | temperado e revenido | 1100 | 325 | | |
| M | Aço inoxidável e aço fundido | Ferrítico/Martensítico | 680 | 200 | |
| | | Martensítico | 820 | 240 | |
| | | Austenítico | 600 | 180 | |
| K | Ferro Fundido Cinzento (GG) | Ferrítico | - | 160 | |
| | | Perlítico | - | 250 | |
| | Ferro Fundido Nodular (GGG) | Ferrítico | - | 180 | |
| | | Perlítico | - | 260 | |
| Ferro fundido Maleável | Ferrítico | - | 130 | | |
| | Perlítico | - | 230 | | |
| N | Liga de alumínio forjado | Não curado | 60 | 21 | |
| | | Curado | 100 | 22 | |
| | Alumínio fundido ligado | <=12% Si Não curado | 75 | 23 | |
| | | Curado | 90 | 24 | |
| | | >12% Si Alta temperatura | 130 | 25 | |
| | Ligas de Cobre | >1% Pb Corte livre | 110 | 26 | |
| | | Latão | 90 | 27 | |
| Não metálico | Electrolitic copper | 100 | 28 | | |
| | Duroplastics, fiber plastics | - | 29 | | |
| S | Liga alta temperatura | Base Fe | recozido | 200 | 31 |
| | | | curado | 280 | 32 |
| | | Base Ni ou Co | recozido | 250 | 33 |
| | | | curado | 350 | 34 |
| | | | Fundido | 320 | 35 |
| | Titânio, Ligas de Titânio | Liga Alfa+Beta curado | Rm 1050 | 37 | |
| H | Aço Endurecido | Endurecido | 55 Hrc | 38 | |
| | | Endurecido | 60 Hrc | 39 | |
| | Ferro Fundido | Vazado | 400 | 40 | |
| | | Endurecido | 55 Hrc | 41 | |

Tabela 23: Tabela de vários materiais conforme norma DIN ISO 513 com características destes. (adaptado de 14)

– ISO P - Grupo dos Aços; o aço é o material mais usado na maquinação. Este grupo engloba: o aço sem elementos de liga (< 0,8% de Carbono, sem nenhum elemento de liga), o aço com poucos elementos de liga (< 5% de elementos de liga) ao altamente ligado liga (> 5% de elementos de liga) e inclui aços fundidos. Normalmente os elementos de liga são Níquel (Ni), Crómio (Cr), Molibdénio (Mo), Vanádio (V) e Tungsténio (W). A Maquinabilidade normalmente é boa, mas esta depende muito da dureza do material, teor em Carbono, elementos de liga e também do processo de fabrico do Aço (forjado, fundição, extrusão, etc). Os aços podem ser não temperados, temperados e

revendidos, com durezas de 400 HB, os aços com durezas de 48 HRC a 65 HRC pertencem a classe ISO H. A cor característica deste grupo é o azul-escuro.

– ISO M - Grupo dos Aços Inoxidáveis; os aços inoxidáveis contêm no mínimo 12% de Crómio (Cr) como elemento de liga e normalmente possuem pouco teor em Carbono ($C < 0,05\%$). Podem incluir outros elementos de liga como: Níquel (Ni), Crómio (Cr), Molibdénio (Mo), Nióbio (Nb) e Titânio (Ti), que conferem características como dureza a elevadas temperaturas e resistência à corrosão. Esta capacidade de resistência à corrosão está associada à presença do Cr que combinado com o Oxigénio (O) cria uma camada passiva de Cr_2O_3 na superfície do material. Neste grupo estão incluídos Aços inoxidáveis Ferríticos, Martensíticos, Austeníticos e Austeníticos-Ferríticos (Duplex). Uma característica transversal a este grupo é que são geradas temperaturas elevadas durante a maquinação incidindo nas arestas de corte das ferramentas. A cor característica deste grupo é o amarelo.

– ISO K - Grupo dos Ferros Fundidos; Os ferros fundidos são constituídos por uma combinação de Ferro (Fe) e Carbono (C) com uma percentagem relativamente alta de Sílica (Si, 1 a 3%). Todos os ferros fundidos contêm Carboneto de Silício (SiC), que é bastante abrasivo para a aresta de corte da ferramenta. O teor em Carbono passa dos 2%, que é a percentagem máxima de solubilidade, Carbono na fase austenítica. O Crómio Molibdénio, e Vanádio, foram os respetivos Carbonetos que aumentam a tenacidade e a dureza, mas diminuem a Maquinabilidade. O ferro fundido ao contrário do aço, é um material que ao ser cortado forma uma aparas curta. Os ferros fundidos cinzentos (GCI) e os ferros fundidos maleáveis (MCI) são de fácil maquinação, enquanto, os ferros fundidos nodulares (NCI) e ferros fundidos nodulares (ADI), apresentam maior dificuldade a maquinar. A cor característica deste grupo é o vermelho.

– ISO N-Grupo dos metais não ferrosos e metais dúcteis com durezas abaixo dos 130 HB, com exceção para bronzes de elevada dureza (> 225 HB); Estes materiais geralmente são matérias dúcteis como o Alumínio, Cobre, Latão, etc. O Alumínio com teores 13% de Silício (Si) pode ser bastante abrasivo. Normalmente são empregues altas velocidades de corte e pode se esperar muito tempo de vida útil da ferramenta, a aparas formada é longa. Esta por norma costuma de ter arestas de corte em quina viva e um acabamento com muito baixa rugosidade para facilitar o escoamento da aparas. A cor característica deste grupo é o verde.

– ISO S-Grupo das ligas termo resistentes e Titânio; Neste grupo estão incluídos muitos aços altamente ligados, normalmente com Ferro, Níquel, Cobalto e Titânio. Estes, durante a maquinação

apresentam uma apanha de muito difícil remoção e muito dúctil, criam na ferramenta desgaste por abrasão, e podem endurecer durante a maquinação, pois a temperatura gerado pelo processo de arranque de apanha nestes materiais gera muita temperatura. A Maquinabilidade do Titânio é muito baixa, e requer ferramentas de corte muito específicas. O Titânio tem uma condutibilidade térmica muito baixa, a dureza não é afetada por temperaturas elevadas, o que leva a elevadas forças de corte e elevadas temperaturas na aresta de corte. A cor característica deste grupo é cor de laranja.

– ISO S-Grupo dos aços endurecidos; Este grupo inclui aços com durezas aproximadas de 45-65 HRC e ferros fundidos com durezas de 400 a 600 HB. Estas durezas elevadas dos materiais tornam a sua Maquinabilidade bastante baixa. Estes materiais durante o corte geram temperaturas elevadas e são bastante abrasivos para a ferramenta de corte. Assim a ferramenta de corte necessita de apresentar boa resistência à deformação plástica a elevadas temperaturas, estabilidade química a elevadas temperaturas, tenacidade e resistência a abrasão.