



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
(CCET)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Incorporação de Nitreto de Boro e Carbetto de Nióbio na matriz cerâmica de Alumina

Orientador:
Wilson Acchar

Novembro de 2021
Natal-RN

PAULO HENRIQUE CHIBÉRIO

Incorporação de Nitreto de Boro e Carbetto de Nióbio na matriz cerâmica de Alumina

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar.

Novembro de 2021
Natal-RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Chibério, Paulo Henrique.

Incorporação de Nitreto de Boro e Carbeto de Nióbio na matriz cerâmica de Alumina / Paulo Henrique Chibério. - 2021.

71f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar.

1. Alumina - Dissertação. 2. Carbeto de nióbio - Dissertação. 3. Nitreto de boro - Dissertação. 4. Ferramenta de corte - Dissertação. I. Acchar, Wilson. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.3.016

Dedico este trabalho aos meus irmãos e aos meus pais, Francisco Chibério da Silva Júnior e Adriana Barbosa Chibério da Silva, por serem meus maiores incentivadores e por todo apoio e dedicação para que eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Wilson Acchar, pelo apoio, confiança, ensinamentos e discussões constantes em todas as fases dessa dissertação de mestrado.

Aos meu pais, Francisco Chibério da Silva Júnior e Adriana Barbosa Chibério da Silva, e meus irmão, Paula Beatriz Chibério e Francisco Chibério da Silva Neto, pelo apoio incondicional e em todas a decisões tomadas.

A minha querida namorada, Juliana Rafaela Cruz, por me apoiar, incentivar e estar comigo em todos os momentos.

À minha família e todos que participaram da minha construção, auxiliando, dedicando atenção e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos, Anna Karla, João Neto, Sérgio França, Antonio Carlos, Hugo Plínio, Ana Paula, Larissa Bezerra, Nívia Siqueira, Gabriela Spaniol, Luana Cruz, Arielle Joice, pela convivência e pela amizade. Agradeço por tudo!

A UFRN e ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, pela oportunidade de estar realizando uma pós-graduação com conceito máximo.

A todos da banca, por terem aceitado o convite.

A Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

A obtenção de novas cerâmicas avançadas e estruturais o uso de pós de alta pureza e ultrafinos combinados com menores tempo e temperatura de sinterização está sendo privilegiado. Esse processo mais rápido e com menores temperaturas é utilizado como uma nova via para produção de ferramentas de corte de cerâmica, produzidas, geralmente, com óxido de alumínio (Al_2O_3) como único material, ou com a adição de carbeto metálicos em sua matriz para aprimorar suas propriedades, tais como: Carbeto de nióbio (NbC), Carbeto de silício (SiC) e carbeto de tungstênio (WC). Outro material que vem sendo utilizado da indústria de usinagem é o nitreto de Boro (hBN), pois possui alto ponto de fusão (2527°C) que é um parâmetro muito importante para o material usado na ponta da ferramenta de corte. Visando novas formas de produção de ferramenta de corte, a técnica de *Tape Casting* foi utilizada para a manufatura, podendo, assim, obter geometrias complexas e espessuras desejadas. O presente trabalho teve como objetivo geral estudar as propriedades estruturais e mecânicas dos compósitos cerâmicos de alumina incorporada com Nitreto de Boro e Carbeto de Nióbio. No trabalho foi realizado com dois diferentes tipos de amostras, um grupo foi obtido a partir de SPS (Sinterização por *Spark Plasma*), sendo este o compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%$ em peso de NbC, sinterizados a 1350°C , 1400°C e 1450°C ; o outro grupo foi obtido via *Tape Casting*, onde foi incorporado h-BN (3%, 5% e 10%) na matriz cerâmica de alumina. Como fita a verde de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ foi obtida laminados, estes foram, primeiramente, calcinados a 500°C com uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e posteriormente sinterizados a 1500°C , 1550°C e 1600°C . Os resultados obtidos, para as amostras produzidas por SPS, mostraram ser promissores, apresentando boas propriedades mecânicas como, por exemplo, dureza de 18,56 GPa, utilizando menores temperatura e tempo de sinterização. Os resultados das amostras obtidas via *Tape Casting* demonstraram que o hBN não contribuir significativamente para melhoras das propriedades mecânica dos nanocompósitos.

Palavras-Chave: Alumina. Carbeto de nióbio. Nitreto de boro. Ferramenta de corte.

ABSTRACT

Obtaining new advanced and structural ceramics using high purity and ultra-fine powders combined with shorter sintering time and temperature is being privileged. This faster process with lower temperatures can be used as a new way to produce ceramic cutting tools, usually produced with aluminum oxide (Al_2O_3) as the only material, or with the addition of metal carbides in its matrix to improve its properties, such as: Niobium carbide (NbC), Silicon carbide (SiC) and tungsten carbide (WC). Another material that has been used in the machining industry is Boron nitride (hBN), as it has a high melting point (2527°C) which is a very important parameter for the material used at the tip of the cutting tool. Aiming at new forms of cutting tool production, the Tape Casting technique was used for manufacturing, thus being able to obtain complex geometries and desired thicknesses. The present work has as general objective to study how properties and mechanics of ceramic composites of alumina incorporated with Boron Nitride and Niobium Carbide. The work was carried out with two different types of, a group was built from SPS (Spark Plasma Sintering), this being the composite of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\%$ wt of NbC, sintered at 1350°C , 1400°C and 1450°C ; the other group was included via Tape Casting, where h-BN (3%, 5% and 10 %) was incorporated into the ceramic alumina matrix. As green ribbon, laminates were awarded, these were mainly calcined at 500°C with a heating rate of $1^\circ\text{C} / \text{min}$ and subsequently sintered at 1500, 1550 and 1600°C . The results obtained, for the samples produced by SPS, showed to be promising, presenting good mechanical properties such as, for example, hardness of 18.56 GPa, using lower temperature and sintering time. The results of samples obtained via Tape Casting demonstrated that hBN does not significantly contribute to improvements in the mechanical properties of nanocomposites.

Key words: Alumina. Niobium carbide. Boron nitride. Snipping tool.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Cunha de corte de uma ferramenta de corte.....	21
Figura 2 Gumes e superfícies que formam a cunha cortante de uma	21
Figura 3- Estrutura cristalina do NbC.....	23
Figura 4- Estrutura do nitreto de boro hexagonal.....	27
Figura 5- Rede direta do nitreto de boro hexagonal com a célula unitária estacada. ...	27
Figura 6- Rota de processamento tape casting.	31
Figura 7 Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.....	33
Figura 8 Curvas de escoamento de fluidos newtoniano e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.....	34
Figura 9 Representação de um típico equipamento de tape casting.	36
Figura 10- Representação Esquemática de um típico equipamento de SPS.....	38
Figura 11- Ilustração do empescoçamento das partículas durante o aquecimento.....	39
Figura 12- Curva de dilatométrica para a alumina e alumina-NbC.	48
Figura 13- Difractogramas de DRX dos pós cerâmicos (Al_2O_3 e NbC) e compósito Al_2O_3 -NbC sinterizado a $1450\text{ }^\circ C$	49
Figura 14 Espectros de absorção de FTIR do compósito Al_2O_3 -NbC sinterizado a $1450\text{ }^\circ C$	50
Figura 15- Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da alumina-NbC sinterizada a $1450\text{ }^\circ C$.(a) 500 x, (b) 1k x, (c) 200 x, (d)4 k x.	55
Figura 16- Micrografia da alumina-NbC sinterizada a $1450\text{ }^\circ C$ e o mapeamento.	56
Figura 17- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as composições: Al_2O_3 , Al_3hBN , Al_5hBN e Al_{10hBN}	57
Figura 18- Curvas de ATG das fitas cerâmicas verdes: Al_2O_3 , A_3hBN , A_5hBN e A_{10hBN}	58
Figura 19- Padrões de difração de raios X das composições Al_2O_3 , A_3hBN , A_5hBN e A_{10hBN} .x'	59
Figura 20 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al sinterizada a $1600\text{ }^\circ C$ com aumento de 1KX: (a) e 3KX: (b).....	62

Figura 21 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al10hBN sinterizada a 1600 °C com aumento de 1KX: (a) e 3KX: (b).....	62
Figura 22 – Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al10hBN sinterizada a 1600 °C com mapeamento.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades mecânicas mínimas estimadas para ferramentas de corte com dureza entre 45-65 HRC.....	17
Tabela 2- Propriedades de materiais duros utilizados como ferramenta de corte.	19
Tabela 3 - Propriedades da alumina e de alguns carbetos.	24
Tabela 4 Materiais utilizados neste trabalho.	40
Tabela 5 Dados característicos do pó de zircônia e do grafeno fornecidos pelo fabricante.	41
Tabela 6 Componentes, percentuais (% em peso) e composições das quatro suspensões produzidas.....	42
Tabela 7- Valores de densidade aparente, densidade relativa e porosidade sinterizada a 1350°C, 1400°C e 1450 °C.....	51
Tabela 8- Comparação de valores de densidade relativa e dureza encontrados na literatura para alumina dopada com partículas de carboneto e sinterizada pelo processo SPS.....	53
Tabela 9- Valores de densidade relativa, porosidade e resistência à flexão dos laminados Al ₂ O ₃ , A3hBN, A5hBN e A10hBN sinterizados a 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C.....	60
Tabela 10- Valores de microdureza para os laminados Al ₂ O ₃ , A3hBN, A5hBN e A10hBN sinterizados a 1600 °C.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C- Graus celsius

ρ_{agua} - Densidade da água

HV- Microdureza Vickers

F- Força aplicada

A- Área de impressão produzida

d- Comprimento das diagonais

M_s- Massa seca

M_u- Massa úmida

M_i- Massa imersa

D_{ap}- Densidade aparente

D_r- Densidade relativa

P_r- Porosidade

Al₂O₃- Alumina

NbC - Carbetto de Nióbio

h-BN - Nitreto de Boro hexagonal

DRX – Difração de Raios X

FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier

ATG- Análise termogravimétrica

SPS- *Spark Plasma Sintering*

HP- Prensagem uniaxial a quente (*Hot Pressing*)

MEV-FEG – Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

SUMÁRIO

1	Introdução	14
2	Objetivos	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	Fundamentação Teórica	17
3.1	Ferramentas de corte	17
3.2	Ferramentas de corte cerâmicas à base de Alumina	20
3.3	Compósito de Alumina- Carbetto de Nióbio	22
3.4.2	Compósito de Alumina- Nitreto de Boro	26
3.5	Tape Casting	29
3.5.1	Preparo da suspensão	31
3.5.2	Escoamento da suspensão	35
3.6	Sinterização por <i>Spark Plasma</i>	36
3.7	Funcionamento e partes do sistema SPS	37
4	Materiais e Métodos	40
4.1	Materiais utilizados	40
4.2	Preparação dos pós cerâmicos	40
4.3	Obtenção das amostras por <i>Spark Plasma</i>	41
4.4	Preparo da suspensão cerâmica	41
4.5	Obtenção das fitas cerâmicas via tape casting	42
4.6	Tratamento térmico	43
4.7	Caracterizações das amostras	43
4.7.1	Difração de raios X	43
4.7.2	Dilatometria do pó de alumina-NbC	44
4.7.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEG)	44
4.7.4	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
4.7.5	Densidade e porosidade	45
4.7.7	Caracterização reológica	45
4.7.8	Análise termogravimétrica (ATG)	46
4.7.9	Microdureza Vickers (HV)	46
4.7.10	Ensaio de Resistência à Flexão	47
5	Resultados e Discussão	48
5.1	Caracterizações do nanocompósito Alumina-NbC	48
5.1.1	Dilatometria	48

5.1.2	Difração de raios X.....	49
5.1.3	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50
5.1.4	Propriedades física e mecânica	51
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	54
5.2	Caracterizações do nanocompósito alumina-hBN	56
5.2.1	Caracterização reológica.....	56
5.2.2	Análise termogravimétrica (ATG)	57
5.2.3	Difração de Raios X (DRX)	59
5.2.4	Propriedades físicas e mecânicas	59
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	61
6	Conclusões	65
7	Referências.....	66

Capítulo 1 – Introdução

1 Introdução

Os compósitos cerâmicos à base de alumina (Al_2O_3) têm atraído a atenção de pesquisas recentes devido às suas excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas para aplicações em ferramentas de corte. A incorporação do carbeto de nióbio (NbC) e nitreto de boro (hBN) como elemento de segunda fase na matriz cerâmica a base de Al_2O_3 apresentam como vantagem uma maior refratariedade, o que permite atingir maiores velocidades de corte e uma diminuição no uso de lubrificantes, reduzindo os custos de usinagem e melhorando a produtividade (ARANTES et al., 2016).

No entanto, as incorporações desses elementos em matrizes cerâmicas tornam-se bastante desafiadora, devido à dificuldade na preparação do compósito cerâmico e sua densificação (BRONISZEWSKI et al., 2012). Uma solução para este problema está na preparação do compósito cerâmico através da técnica de tape casting, onde utiliza-se materiais orgânicos para obtenção de um composto com partículas dispersas e flexíveis (ALVES, 2020). Outra vantagem, é seu manuseio e armazenagem, sem geração e/ou indução de defeitos, além da simplicidade do processo aliado ao custo relativamente baixo (ARAÚJO, 2016).

As ferramentas de corte de cerâmica são produzidas com óxido de alumínio (Al_2O_3) como único material, ou com a adição de carbetos metálicos em sua matriz para aprimorar suas propriedades, podendo citar as propriedades mecânicas. O uso destes materiais, podendo citar o Carbeto de nióbio (NbC), Carbeto de silício (SiC) e Carbeto de Tungstênio (WC), faz-se necessário que os materiais que constituem a ferramenta de corte apresentem propriedades relevantes como elevada dureza a frio e a quente; tenacidade para resistir a consideráveis esforços de corte e impacto; resistência a abrasão; estabilidade química e facilidade de fabricação a custos viáveis (GENOVA, 2019).

Quanto às técnicas de sinterização existem uma variedade. No que se refere as tradicionais pode-se citar a convencional, em que não há aplicação de pressão (RIBEIRO

Capítulo 1- Introdução

RODRIGUES ALECRIM, 2017). E aquelas que utilizam aplicação de pressão, como o spark plasma (SPS) (TERTULIANO, 2021).

Neste contexto, o presente trabalho tem como finalidade estudar a viabilidade da fabricação de ferramentas de corte utilizando as técnicas SPS e tape casting.

Capítulo 2 – Objetivos

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

A obtenção e a caracterização dos nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-hBN}$, visando aplicações em ferramentas de corte.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a viabilidade da produção dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-hBN}$ através das técnicas de SPS e tape casting, respectivamente;
- Analisar o efeito da incorporação do NbC e do hBN na matriz cerâmica de Al_2O_3 .

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

3 Fundamentação Teórica

3.1 Ferramentas de corte

De acordo com a norma DIN 8580, o processo de usinagem é um processo de fabricação pelo qual ocorre a remoção de material sob a forma de cavaco. A norma NBR 6175 de 1971 define a usinagem como um processo mecânico no qual há remoção de cavaco através do uso de uma ferramenta, atribuindo à peça forma, dimensões, acabamento superficial ou a combinação destes itens. Para que ocorra este processo é necessário que os materiais utilizados na fabricação das ferramentas de corte possuam maior dureza e maior resistência mecânica que o material utilizado a ser usinado (MEDEIROS, 2018).

A usinagem compreende operações, tais como: torneamento, fresamento, furação, aplainamento e retificação. No torneamento, por exemplo, a peça executa o movimento de rotação, enquanto a ferramenta executa movimento de translação, este processo é geralmente utilizado na fabricação de peças simétricas de revolução e tem sido amplamente empregado há centenas de anos, na fabricação de peças de madeira, cerâmica e metais. A Tabela 1 demonstra as exigências necessárias para operações de fabricação por usinagem, com isso cada processo faz necessário o uso de características distintas para cada ferramenta de corte (TONELLO, 2013).

Tabela 1- Propriedades mecânicas mínimas estimadas para ferramentas de corte com dureza entre 45-65 HRC.

Ferramenta	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (Mpa.m ^{-1/2})	Resistência à flexão (GPa)
Torneamento	>14,5	>4	>1
Furação	>14,5	>8	>1,5
Abertura de roscas	>14,5	>15	>1,5

Fonte: (TONELLO, 2013).

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

Para utilizar-se ferramentas de corte é necessário que os materiais empregados na sua fabricação possuam propriedades desejáveis como a tenacidade suficiente para evitar a falha por fratura quando em solitação, ou seja, superior a $15 \text{ Mpa.m}^{-1/2}$; precisa-se também de dureza superior a 14,5 GPa; resistência à compressão, ao cisalhamento, ao choque térmico e ao impacto; propriedades térmicas em altas temperaturas e ser inerte quimicamente quando submetidas às operações mecânicas (MACHADO et al., 2011).

Existe uma vasta gama de ferramentas de corte disponíveis no mercado, com diferentes propriedades, dimensões e geometrias, tipos de material, com ou sem recobrimento. Entre as opções de materiais comercialmente disponíveis para ferramentas, as mais comuns são: aço ferramenta, aço rápido, metal duro, cerâmicas, nitreto de boro e diamante (TONELLO, 2013).

A Tabela 2 apresenta as propriedades e comparação de materiais de ferramentas de corte. Observa-se que a limitação de tenacidade apresentada por algumas cerâmicas não se verifica no Nitreto cúbico de boro policristalino, cuja tenacidade chega bem próxima à do metal duro. Por esta razão e pela neutralidade química e propriedades de dureza e resistência ao desgaste desse material, ele pode ser aplicado na usinagem de praticamente todos os materiais de uso comum em engenharia, embora possa não ser economicamente viável para usinagem de certos materiais (COELHO e SILVA, 2018).

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

Tabela 2- Propriedades de materiais duros utilizados como ferramenta de corte.

Propriedades	Metal duro	Alumina cerâmica	Alumina TiC cerâmica	Nitreto de silício cerâmica	Diamante policristalino	Nitreto cúbico de boro policristalino
Densidade, g/cm³	14,7	3,9	4,3	3,2	3,4	3,1
Resistência à compressão, kN/mm²	4,5	4,0	4,5	3,5	4,7	3,8
Dureza Knoop HK, kN/mm²	13	16	17	13	50	28
Módulo de Young, kN/mm²	620	380	370	300	925	680
Módulo de rigidez, kN/mm²	250	150	160	120	430	280
Raio de Poisson	0,22	0,24	0,22	0,28	0,09	0,22
Coefficiente de expansão térmica, 10⁻⁴/K	5,0	8,5	7,8	3,2	3,8	4,9
Condutividade térmica, W·m/K	100	23	17	22	120	100
Tenacidade à fratura K1 C, MN·m^{3/2}	11	2,3	3,3	5,0	6,9	10

Fonte: Adaptado. COELHO e SILVA, 2018.

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

3.2 Ferramentas de corte cerâmicas à base de Alumina

As ferramentas cerâmicas comerciais são divididas em duas classes principais, as ferramentas óxidas, principalmente à base de Al_2O_3 e ferramentas não óxidas, no qual são inseridos os nitretos, sendo as mais comuns ferramentas a base de Si_3N_4 . Entre os materiais cerâmicos que podem ser utilizados em aplicações como materiais estruturais e de alta resistência ao desgaste, destacam-se as cerâmicas à base de alumina, pois devido às suas excelentes propriedades mecânicas e físicas a alumina é um dos materiais cerâmicos de maior interesse científico e tecnológico (NORTH, 1987; WHITNEY, 2012).

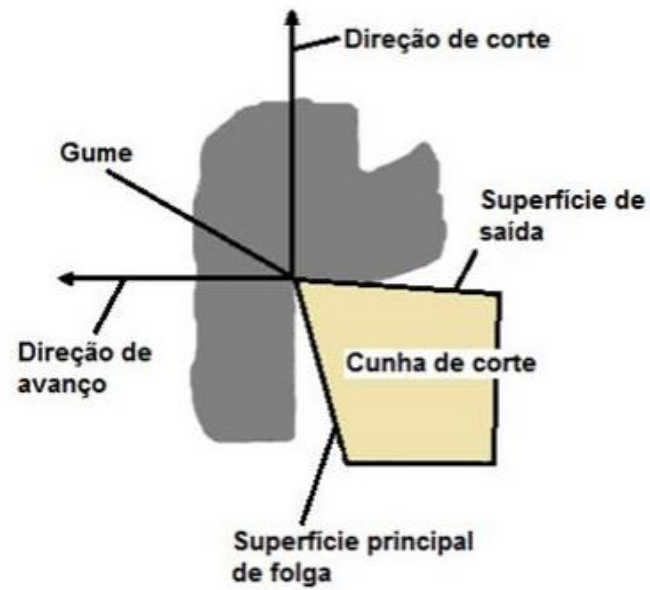
Em aplicação em ferramentas de corte os materiais cerâmicos possuem grandes vantagens quando comparadas a outros materiais, entre elas pode-se citar sua excelente resistência ao desgaste; elevada dureza, que pode expandir sua aplicação e aumentar sua vida útil; boa estabilidade química; além de sua baixa densidade oferecer benefícios no corte de alta velocidade (ZHU et al., 2017).

Nas ferramentas de alumina há a separação entre os tipos de ferramentas e a aplicação mais adequada para usinagem. Os principais campos de aplicação das ferramentas cerâmicas são o desbaste e o acabamento de ferros fundidos, aços endurecidos e ligas de níquel resistente ao calor. Devido às propriedades das cerâmicas estruturais as ferramentas de corte são normalmente empregadas em condições de corte contínuo e usinagem a seco, para evitar a quebra do gume e o choque térmico. Estas condições de torneamento a seco e a usinagem em altas velocidades geram elevadas temperaturas, podendo ultrapassar $1000^{\circ}C$ durante o processo de trabalho da ferramenta.

A Figura 1 ilustra a cunha cortante de uma ferramenta qualquer, a Figura 2 mostra uma ferramenta de barra e suas superfícies e gumes.

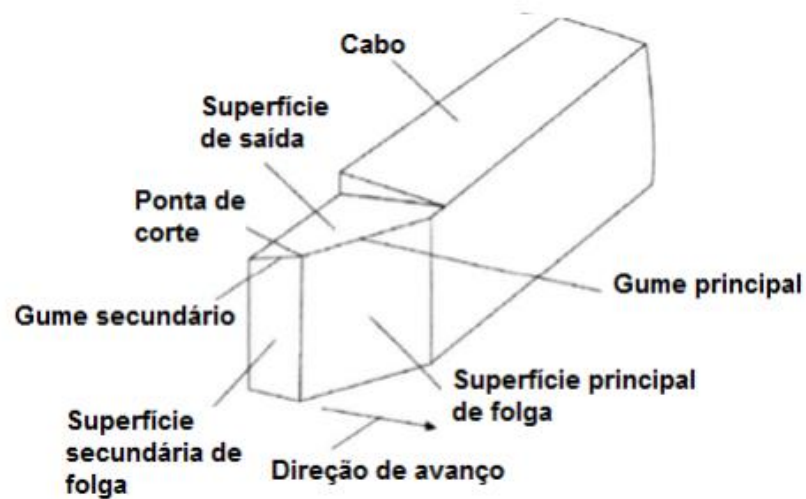
Capítulo 3- Fundamentação Teórica

Figura 1 Cunha de corte de uma ferramenta de corte.



Fonte: RIBEIRO, 2016.

Figura 2 Gumes e superfícies que formam a cunha cortante de uma



Fonte: RIBEIRO, 2016.

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

As diferentes composições vêm sendo desenvolvidas para a confecção de ferramentas de corte à base de alumina, por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, que apresentam dureza, tenacidade à fratura e resistência mecânica maiores quando comparados à alumina sem aditivos, o que aumenta significativamente o desempenho dessas ferramentas (BERGER; SCHEERER; ELLERMEIER, 2010; NORTH, 1987; TONELLO, 2013; WHITNEY, 2012).

Segundo BRONISZEWSKI *et al* (2012), os compósitos de alumina-hBN (1%-2,5% em peso), sinterizados com pressão, são promissores para ferramentas de corte. Com valor de dureza acima de 1000 HV. Esses compósitos podem ter uso na usinagem de aços, mesmo em condição endurecida apresentando dureza na ordem de 7,35 GPa. Compósitos com maior conteúdo de hBN (mais de 2,5% em peso) pode ter aplicação na usinagem de aços após o tratamento térmico de normalização.

Houve aumento considerável na pesquisa de materiais cerâmicos para ferramentas, com destaque para o grande desenvolvimento ocorrido na década de 80, na qual além de novas composições também foram estudadas as propriedades dos nanocompósitos de matriz cerâmica. Na última década foram realizadas diversas abordagens para desenvolvimento de ferramentas cerâmicas à base de alumina, tais como: nanocompósitos, compósitos com múltiplas fases, ferramentas de corte em camadas e novas misturas em materiais particulados (TONELLO, 2013).

A incorporação de novos materiais na matriz de alumina vem sendo estudada devido as melhorias nas propriedades mecânicas, quando comparado a alumina pura. Um exemplo de materiais que podem ser incorporados à matriz de alumina é o Carbetto de Nióbio e o Nitreto de Boro hexagonal. Influenciando nas propriedades dos compósitos, como: Dureza, Resistência mecânica à flexão e tenacidade à fratura.

3.3 Compósito de Alumina- Carbetto de Nióbio

A incorporação de partículas duras refratárias em compósitos à base de alumina pode inibir o crescimento de grãos da matriz, contribuindo significativamente para

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

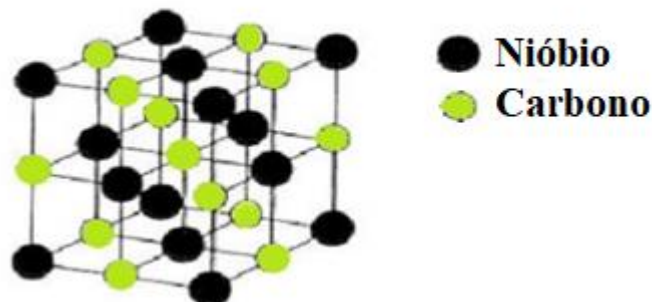
melhorar as propriedades mecânicas do compósito (ACCHAR; CAIRO; CHIBERIO, 2019).

Os carbetos de metais de transição são um dos materiais cerâmicos mais promissores na preparação de compósitos cerâmicos, pois as ligações químicas estabelecidas conferem propriedades específicas a esses materiais. O carbeto de nióbio mostra alto ponto de fusão, alta dureza e tenacidade e baixa reatividade química quando comparadas com outros carbetos refratários utilizados na obtenção de metais duros (ACCHAR; SEGADÃES, 2009; PASOTTI; BRESSIANI, 1998).

Uma das vantagens do uso de NbC como reforço do Al_2O_3 é que ambos os materiais têm um coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade semelhantes e reduzem as tensões residuais produzidas durante os processos de aquecimento e resfriamento, ocasiona a diminuição de formação de trincas durante o processo, causando uma diminuição dos valores de resistência. Assim, Al_2O_3 e NbC são termomecanicamente compatíveis, como é observado no trabalho feito por ARANTES *et al* (2021).

O carbeto de nióbio (NbC) apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Cada átomo, metal ou carbono, é circundado por seis outros átomos da outra espécie atômica dando-lhe uma configuração octaédrica (SOUTO, 2017). A estrutura cristalina do carbeto de nióbio é ilustrada na Figura 3.

Figura 3- Estrutura cristalina do NbC.



Fonte: Adaptada de SOUTO (2017).

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

Os carbetos geralmente usados como reforço da alumina são SiC, TiC, WC e BC, porém, o NbC também apresenta propriedades interessantes para atuar como reforço, essas propriedades podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades da alumina e de alguns carbetos.

	Módulo de Young (GPa)	Dureza (GPa)	Tenacidade À fratura (MPa.m^{1/2})	Coefficiente de expansão térmica (x 10⁻⁶ °C⁻¹)
Al₂O₃	300-400	18-20	2-4	4-9
NbC	400-500	20-22	3-6	5-9
TiC	300-500	18-22	4-6	4-9
WC	500-560	18-24	11-12	5-7

Acchar *et al* (2019) estudaram nanocompósito de alumina dopada com 30% em peso de carbeto de nióbio, prensado a quente uniaxialmente a 1500°C e 30 MPa em atmosfera de argônio. Foi obtida porosidade de 2% e de acordo com os resultados da difração de raios X (DRX), nenhuma presença de fases secundárias foi detectada. Comparado com a alumina pura, o nanocompósito apresentou valores de dureza superiores de 20,4 GPa e a alumina pura 19,8 GPa. Os resultados apresentados no trabalho reforçaram o grande potencial do NbC para melhorar as propriedades mecânicas da alumina, contribuindo significativamente para o aprimoramento da tecnologia das ferramentas de corte.

Utilizando sinterização por *Spark Plasma* e sinterização convencional (ALECRIM, 2017) analisou a influência de diferentes temperaturas (1450, 1500, 1550 e 1600°C) no nanocompósito de alumina dopada com 5% em volume de NbC. Os

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

resultados obtidos com a caracterização de sinterização convencional e sinterização por *Spark Plasma* dos nanocompósitos revelaram que a sinterização convencional mostrou baixa densificação (92-94% TD), enquanto pelo SPS é possível obter nanocompósitos totalmente densos a uma temperatura muito baixa 1450 ° C. Pode-se observar que todas as amostras, independentemente da temperatura de sinterização, apresentaram boa combinação de propriedades mecânicas. O melhor valor de dureza foi alcançado para o nanocompósito Al₂O₃ - 5 % vol de NbC sinterizado a 1450°C, enquanto a resistência máxima à flexão correspondeu à amostra preparada a 1500 ° C. As diferenças nas propriedades mecânicas estão relacionadas à evolução das microestruturas da amostra. Como tendência geral, em materiais com densidades semelhantes, com o aumento do tamanho dos grãos, a dureza diminui de acordo com uma relação do tipo Hall – Petch, mas a resistência à fratura tende a aumentar.

Acchar et al. (ACCHAR et al., 2012) adicionaram reforços de NbC, TiC e WC (30% em peso) na matriz de alumina, com o intuito de comparar as propriedades obtidas. As amostras foram prensadas a quente a 1650°C e 30 MPa sob uma atmosfera de argônio. Os resultados de porosidades foram inferiores a 0,7% e o DRX mostrou somente as fases desejadas, sem formação de óxidos. As durezas obtidas para os compósitos (22-24,6 GPa) foram sempre maiores do que a alumina pura (18,5 GPa). Os resultados apresentados para resistência à flexão dos compósitos foram semelhantes, pois essa propriedade depende, principalmente, de defeitos na microestrutura.

A incorporação de carbeto de nióbio na matriz cerâmica de alumina mostra-se muito promissor. Os estudos destacados, anteriormente, mostram que a incorporação influenciou positivamente nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de Alumina-NbC, tornando-se um material com um elevado potencial para utilização como ferramenta de corte cerâmica

Destaca-se atualmente um novo método de sinterização, por *Spark plasma*, que permite obter a densificação do nanocompósito em temperaturas mais baixas e em um menor tempo de sinterização.

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

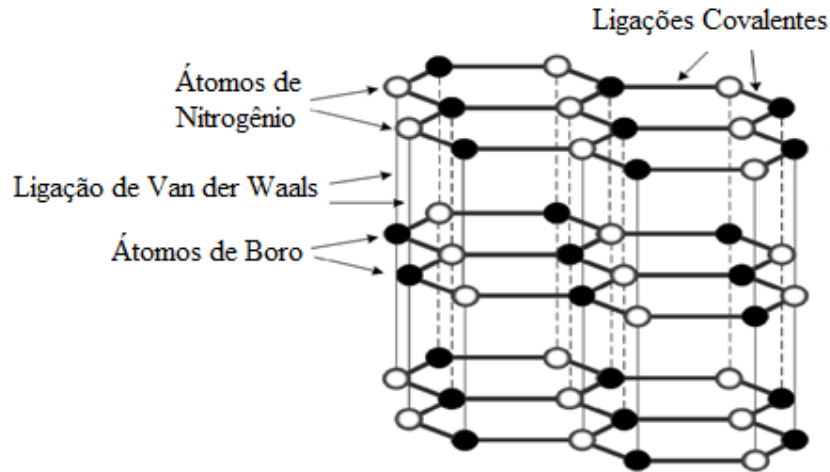
3.4.2 Compósito de Alumina- Nitreto de Boro

O material h-BN possui uma estrutura em camadas semelhante ao grafite, que possui a mesma estrutura cristalina e parâmetros que o grafeno. O grafeno é um semicondutor de zero *bandgap*, enquanto o material de camada única h-BN é um semicondutor de amplo *bandgap*, o chamado “grafeno branco”. O cristal de nitreto de boro hexagonal consiste em camadas bidimensionais com os átomos de boro e nitrogênio ocupando vértices de hexágonos. Os átomos de boro e nitrogênio ligam-se através de ligações covalentes, chamadas ligações σ , híbridas na configuração sp^2 . O outro orbital $2p_z$ é perpendicular a folha e forma as ligações π . No cristal 3D de nitreto de boro hexagonal, as ligações interplanares são bastante fracas e são, provavelmente, uma mistura de atração iônica entre íons de cargas opostas nos planos adjacentes e ligações de Van Der Waals como ocorre no grafite. A rede do nitreto de boro hexagonal é triangular, com uma base que contém um átomo de boro e outro átomo de nitrogênio por célula unitária. Cada átomo de boro liga-se a três átomos de nitrogênio e vice-versa (OLIVEIRA, 2012).

O Nitreto de boro (BN) é construído a partir de números iguais de átomos de boro (B) e nitrogênio (N). Esses materiais eram anteriormente considerados apenas sintéticos, mas recentemente também foram descobertos na natureza. Eles têm quatro formas cristalinas que são isoeletrônicas para redes de carbono estruturadas de maneira semelhante: BN hexagonal semelhante ao grafite (h-BN), BN cúbico semelhante ao diamante (c-BN), BN wurtzita (w-BN), e por fim, o BN romboédrico, (r-BN), que possui a mesma estrutura que o h-BN para formar os hexágonos. Entre eles, o h-BN é a fase mais estável do BN em condições padrão (WENG et al., 2016). A Figura 4 ilustra a estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal.

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

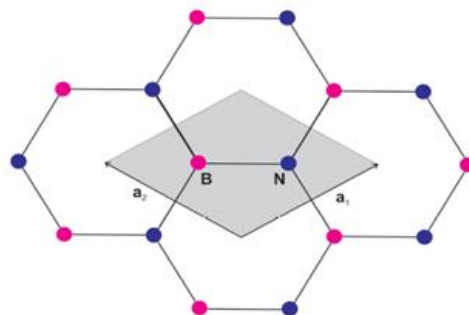
Figura 4- Estrutura do nitreto de boro hexagonal.



Fonte: (BRONISZEWSKI et al., 2012).

A rede do nitreto de boro hexagonal é triangular, com uma base que contém um átomo de boro e outro de nitrogênio por célula unitária. Cada átomo de boro liga-se a três átomos de nitrogênio e vice-versa (OLIVEIRA, 2012). A Figura 5 ilustra a rede cristalina do nitreto de boro hexagonal.

Figura 5- Rede direta do nitreto de boro hexagonal com a célula unitária estacada.



Fonte: (OLIVEIRA,2012).

Ao contrário do grafite, o padrão de empilhamento das camadas no h-BN apresenta seus átomos B em cada camada BN consecutiva, situando-se exatamente acima ou abaixo dos átomos de nitrogênio nas camadas adjacentes. Tais características estruturais implicam na polaridade das ligações B-N, resultando em um caráter parcialmente iônico das ligações B-N covalentes (WENG et al., 2016). Diferentemente

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

de materiais cuja base é o grafeno, os materiais baseados em nitreto de boro hexagonal permanecem estáveis em temperaturas de até 800 °C (PAN et al., 2016).

O h-BN é um semicondutor com larga abertura de banda (de aproximadamente 5,97 eV) e possui excelentes propriedades mecânicas e excelente estabilidade térmica e química. Mesmo possuindo estrutura semelhante a do grafite, eles possuem características e propriedades distintas, por causa de sua estrutura contendo dois tipos de átomos, em essência, é completamente diferente do grafeno (WANG et al., 2017).

As Cerâmicas compósitas de h-BN apresentam versatilidade e melhoram propriedades em comparação com as tradicionais cerâmicas de h-BN, tais como excelentes propriedades mecânicas, resistência a altas temperaturas, resistência a choques térmicos. Elas têm aplicações importantes no campo da indústria aeroespacial, eletrônica, metalurgia, energia nuclear. No entanto, existem alguns problemas que limitam a aplicação do h-BN, como baixa sinterabilidade, que pode afetar suas propriedades mecânicas. Como a forte covalência da ligação B-N tem um baixo coeficiente de autodifusão, é difícil obter materiais densos, mesmo que sejam sinterizados sob alta temperatura (> 2000 °C), com ou sem pressão. Assim, o h-BN é mais utilizado como aditivo para ajustar as propriedades das cerâmicas compósitas, como aumentar a condutividade térmica, melhorar a processabilidade, além de diminuir a constante e perda dielétrica (DUAN et al., 2016).

Os processos de usinagem, em geral, envolvem o uso de lubrificantes refrigerantes que são custos adicionais para o processo, além de ser danoso ao meio ambiente e aos operadores. O estudo de lubrificantes sólidos vem sendo desenvolvido para substituir o uso de lubrificantes refrigerantes (BRONISZEWSKI et al., 2012). O nitreto de boro é um exemplo de lubrificante sólido, o estudo e desenvolvimento de compósitos alumina-BN, para aplicação na indústria, dispensaria a utilização de lubrificantes.

Os métodos típicos de fabricação de cerâmicas compósitas que contêm h-BN incluem sinterização convencional, sinterização por prensagem a quente, sinterização por plasma e sinterização por pressão isostática a quente. É bastante difícil eliminar poros e

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

outros defeitos com sinterização convencional em compósitos com matriz cerâmica de h-BN, devido à estrutura dos grãos (FRANÇA JÚNIOR, 2020). Logo, novos meios de conformação cerâmica podem ser utilizados com o intuito de eliminar porosidade e, conseqüentemente, melhorar a densificação e as propriedades mecânicas do compósito. Uma das técnicas que pode ser explorada para obtenção dos compósitos de Al_2O_3/h -BN é o *Tape casting*, com a produção de filmes finos laminados.

3.5 Tape Casting

O processo de conformação por *Tape Casting* consiste na deposição de uma suspensão de partículas cerâmicas sobre um substrato polimérico para obtenção de fitas ou filmes cerâmicos densos com espessuras finas (0,025 a 1 mm). As principais vantagens desse processo são sua simplicidade e baixo custo na produção de fitas cerâmicas (REVELO TOBAR, 2019).

Normalmente, as suspensões produzidas pela técnica de *Tape Casting* são, basicamente, constituídas por pó cerâmico, um solvente líquido (orgânico ou água) e aditivos, como dispersante, ligantes e plastificantes. Devido a questões ambientais e de segurança, o uso de sistemas baseados em água tem se tornado mais atrativo. No entanto, a substituição de solventes orgânicos por água apresenta alguns desafios, como controle da reologia e comportamento de secagem da suspensão (HOTZA et al., 2019).

A característica e a escolha dos componentes das suspensões que serão coladas no equipamento de *tape casting* são extremamente importantes para obtenção de fitas cerâmicas homogêneas e flexíveis (FRANÇA JÚNIOR, 2020). A seguir, serão apresentados alguns aspectos dos componentes de suspensões cerâmicas.

a) Solvente

O líquido (também referido como solvente na literatura) controla a viscosidade da suspensão permitindo que ela seja espalhada sobre o filme transportador (geralmente um polímero), e fornece um veículo para distribuir homogeneamente os aditivos e dispersar o pó cerâmico (CARTER; NORTON, 2007).

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

b) Dispersante

Dispersantes (também conhecidos como defloculantes) evitam o assentamento das partículas de pó. É composto de grupos de ancoragem que absorvem firmemente a superfície da partícula e uma cadeia polimérica com uma estrutura química projetada para fornecer uma estabilização estérica ótima à dispersão. Novos dispersantes são capazes de impedir a formação de aglomerados no deslizamento que resulta em um molde de fita sem variação aleatória na densidade (SILVA, 2019).

c) Ligante

O ligante garante que a fita verde tenha resistência mecânica suficiente para manuseio em etapas subsequentes do processo. Consiste em polímeros que absorvem a superfície de partículas sólidas e garantem a ponte entre elas. Os requisitos básicos para um ligante são: compatibilidade com o sistema, eficiência em baixa concentração, baixa temperatura de transição vítrea (T_g), para não aumentar excessivamente a viscosidade, pouca ou nenhuma tendência a aderir fortemente ao substrato onde será colada a suspensão e facilidade na eliminação, geralmente através de pirólise. Entre os ligantes mais utilizados em suspensões aquosas ou orgânicas, estão os polímeros acrílicos, como o poliácrlato de amônio e seus derivados (EL HAFIANE et al., 2012).

d) Plastificante

O plastificante tem a função de penetrar através de uma matriz polimérica e interferir em suas cadeias, aumentando assim, a mobilidade e flexibilidade da fita. O grau de plastificação do polímero depende em grande parte da estrutura do plastificante, como composição química, peso molecular e grupo funcional. Plastificantes que possuem baixo peso molecular e pequeno número de grupos polares, proporcionam maior flexibilidade a fita cerâmica (FRANÇA JÚNIOR, 2020).

e) Surfactante, antiespumante

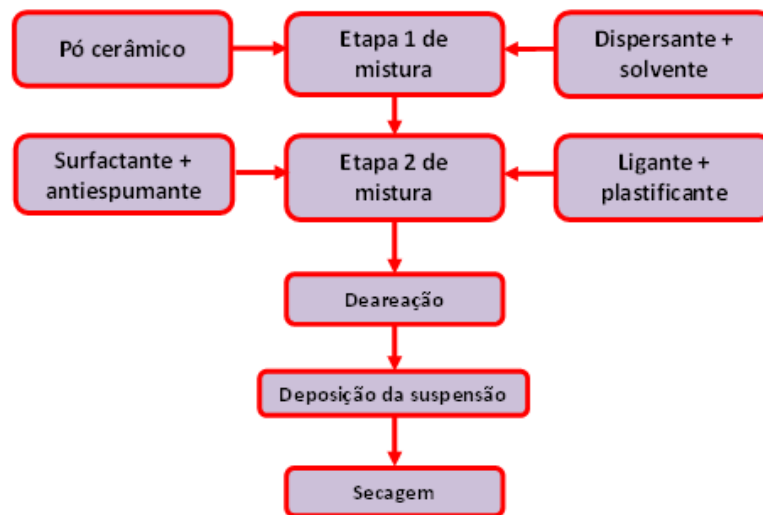
O surfactante e antiespumante são necessários para sistemas à base de água. O surfactante atua diminuindo a tensão superficial da suspensão, garantindo maior estabilidade no escorregamento durante o processo de tape casting, e o antiespumante é

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

aplicado a fim de reduzir as bolhas provenientes do processo de mistura dos reagentes. Uma bomba de vácuo também pode ser utilizada para retirar as bolhas da suspensão (FRANÇA JÚNIOR, 2020).

A Figura 6 ilustra a rota de processamento para produção de fitas cerâmicas via *Tape Casting*. As etapas 1 e 2 representam a produção da suspensão cerâmica que será depositada a partir de um processo contínuo de deposição sobre um substrato polimérico.

Figura 6- Rota de processamento tape casting.



Fonte: (O autor).

Esta técnica tem um grande impacto e uma infinidade de aplicações práticas na produção de chapas cerâmicas, como recipientes de cerâmicas multicamadas, capacitores multicamadas, substratos eletrônicos, célula combustível de óxido sólido e compósitos laminados para materiais estruturais. As cerâmicas finas e planas também podem ser padronizadas, empilhadas e laminadas para formar estruturas tridimensionais (NISHIHORA et al., 2018).

3.5.1 Preparo da suspensão

O processo de *tape casting* compreende duas etapas importantes: a preparação da suspensão e a conformação das fitas cerâmicas. Em relação às suspensões cerâmicas, é importante considerar a matéria-prima, o tipo de solvente e aditivos usados. Dentre os

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

aditivos se encontram: dispersantes, ligantes e plastificantes. Cada um deles tem uma função específica na suspensão, influenciando tanto a reologia da barbotina, como as características do material verde e após a sinterização (REVELO TOBAR, 2019).

A etapa de preparo transcorre em dois estágios, no primeiro estágio o pó cerâmico é misturado a um solvente juntamente com o dispersante, que a mistura ocorre por forças cisalhantes, por exemplo, moinho de bolas com esferas inertes e que não contaminem a suspensão, a fim de destruir aglomerados e distribuir o agente dispersante sobre a superfície das partículas. O segundo estágio de mistura envolve a adição de plastificante, ligante, surfactante e antiespumante. O plastificante deve ser adicionado primeiro e misturado antes de adicionar o ligante, para evitar a formação de aglomerados, tendo em vista que o ligante se dissolve mais facilmente no plastificante. A velocidade e o tempo de mistura podem ser os mesmos utilizados no 1º estágio, garantindo que todos os componentes sejam dissolvidos no solvente. O tempo de mistura da suspensão depende das necessidades de cada reagente que está sendo utilizado (ALVES, 2020; MORIANA; ZHANG, 2018; YU et al., 2015).

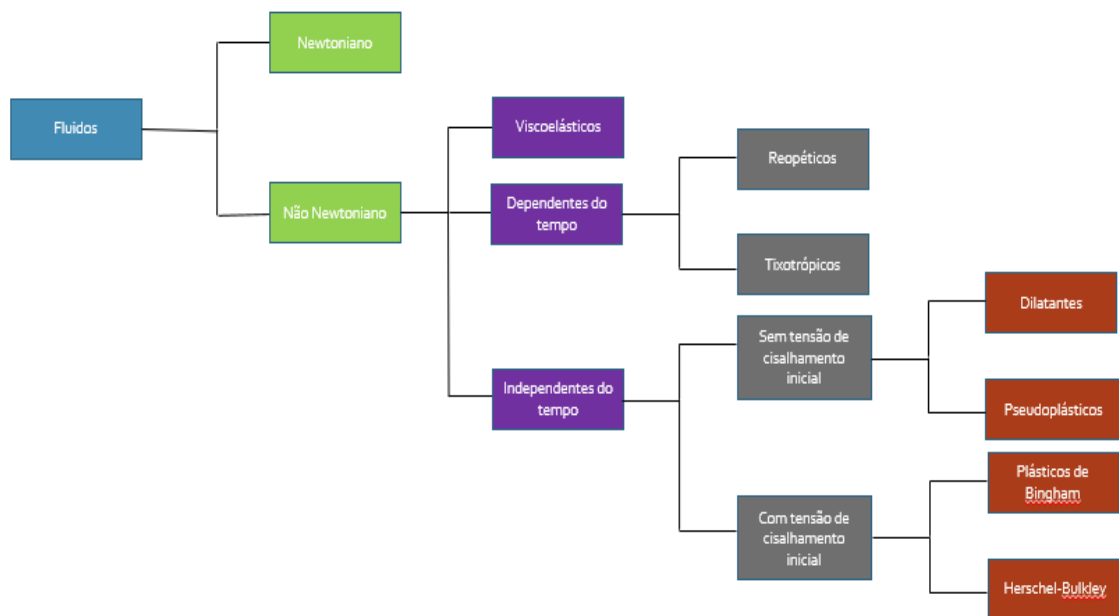
A suspensão preparada é transferida para um frasco e logo em seguida para o equipamento de *Tape casting*, onde passará por uma lâmina niveladora, também chamada de *Doctor Blade*, que tem a função de controlar a espessura da fita que será produzida. A secagem da suspensão colada é outra característica muito importante. Para maiores eficiências, velocidades altas de secagem são requeridas, no entanto, se a suspensão secar muito rápido, pode afetar a qualidade final da fita cerâmica. Os aditivos orgânicos (dispersante, plastificante, antiespumante, ligante, surfactante, entre outros) podem ser eliminados por intermédio de tratamentos térmicos das fitas cerâmicas ou laminados. Após eliminação dos aditivos, a fita cerâmica pode ser sinterizada para posterior observação de diversas propriedades (térmicas, elétricas, mecânicas, entre outras) (REN; LUO; ZHOU, 2018).

As propriedades reológicas de suspensões cerâmicas são afetadas por muitos parâmetros, incluindo propriedades físicas e químicas do solvente, o nível de pH, fração de volume de sólidos, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, interações partícula-solvente, temperatura e superfície das partículas. O comportamento

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

reológico e a densidade após a preparação da suspensão devem ser monitorados, para que seja possível determinar a viscosidade em função da taxa de cisalhamento e o comportamento previsto durante a preparação da fita cerâmica. Eles são obtidos para determinar se a suspensão é adequada para o processo de tape casting, dentro de parâmetros aceitáveis, como apresentar um comportamento pseudoplástico (ALVES, 2020; FRANÇA JÚNIOR, 2020).

Figura 7 Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2020

A Figura 7 ilustra a classificação dos fluídos segundo seu comportamento reológico. Os fluidos não newtonianos viscoelásticos possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas e de sólidos com propriedades viscosas, ou seja, possuem propriedades elásticas e viscosas acopladas. Estas substâncias quando submetidas à tensão de cisalhamento sofrem uma deformação e quando estas cessam, ocorre uma certa recuperação da deformação sofrida. Já os dependentes do tempo apresentam propriedades que variam, além da tensão de cisalhamento, com o tempo de aplicação desta tensão, para uma velocidade de cisalhamento constante (ALVES, 2020).

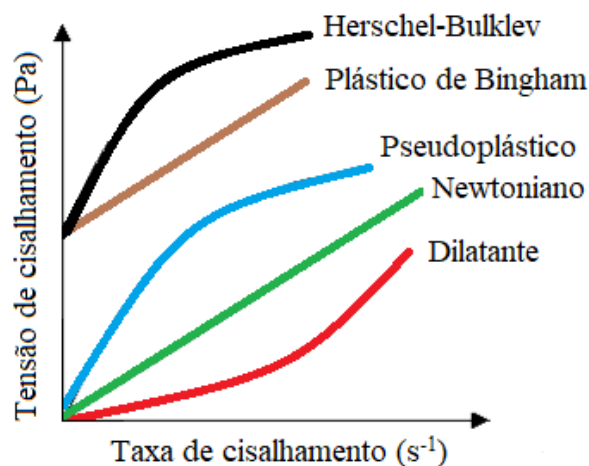
Capítulo 3- Fundamentação Teórica

O comportamento reológico no qual ocorre a diminuição da viscosidade com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, voltando a ficar mais viscoso quando esta cessa é denominado tixotrópico. O comportamento inverso é chamado reopético (HERRERA et al., 2012; SALVINI et al., 2001).

A reopexia está relacionado ao aumento da intensidade de colisões após um período de tempo sob uma taxa de cisalhamento constante que, assim, favorece à formação de estruturas tridimensionais e aumento do diâmetro efetivo das partículas do sistema, com decorrente aumento de viscosidade. Esses comportamentos podem também ser associados ao efeito da taxa e tempo de cisalhamento aplicado sobre a tendência de aglomeração da suspensão cerâmica (PORSANI et al., 2018; SALRÀ CAMPS, 2017).

Além dos comportamentos anteriormente apresentados, existe os que independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento (COLEMAN; MARKOVITZ; NOLL, 2012), como observado na Figura 8.

Figura 8 Curvas de escoamento de fluidos newtoniano e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.



Fonte: Adaptada de ALVES, 2020.

Como pode ser analisado nem todos os comportamentos reológicos apresentam uma relação linear entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como os fluidos newtonianos. O fluido plástico de Bingham diverge do newtoniano por apresentar uma

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

tensão de escoamento, necessária para o início da deformação do fluido. Já o fluido plástico também necessita de uma tensão de cisalhamento para começar a escoar, entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não é linear. Quando a tensão de cisalhamento aumenta com o acréscimo da taxa de cisalhamento, o fluido é denominado dilatante. O comportamento inverso, ou seja, a diminuição da tensão de cisalhamento com o acréscimo da taxa de cisalhamento, é denominado pseudoplástico (ALVES, 2020).

Analisando o processamento de tape casting, o comportamento pseudoplástico é desejável uma vez que a suspensão deve escoar com facilidade pela lâmina no início e, após a produção do filme, a viscosidade deve aumentar para que a superfície do filme mantenha-se nivelada antes da evaporação do solvente (ALVES, 2020; CORRÊA et al., 2017).

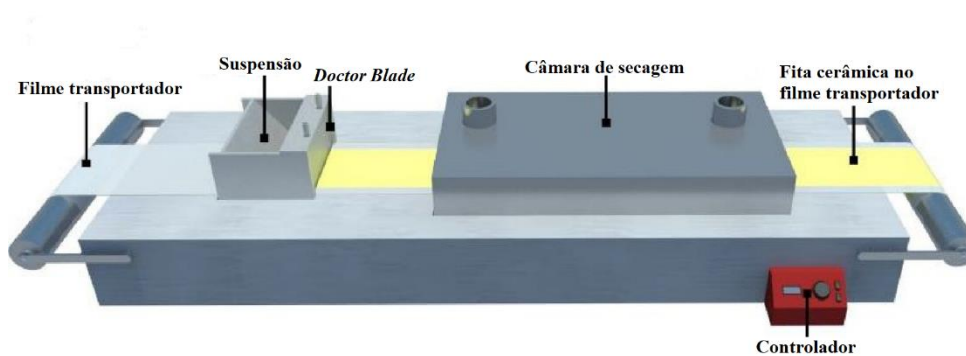
3.5.2 Escoamento da suspensão

O escoamento da suspensão é efetuado através do movimento relativo entre uma lâmina niveladora denominada doctor blade e uma superfície coletora. Duas soluções são possíveis: ou a lâmina move sobre uma superfície fixa (processo descontínuo), ou a superfície move sob uma lâmina fixa (processo contínuo) (KUPECKI et al., 2018). A maior parte da produção em grande escala é baseada no escoamento contínuo. Para a manufatura em pequena escala, ou para experimentos em laboratório, o processo descontínuo é o mais usado (ARAÚJO, 2016).

A Figura 9 ilustra um equipamento típico de tape casting. O equipamento é composto, basicamente, por um filme transportador, onde a suspensão é despejada, *Doctor Blade*, além de uma câmara de secagem e o controlador do equipamento. Existem duas configurações possíveis para o equipamento: ou a lâmina se move sobre uma superfície fixa (processo descontínuo), ou a superfície se move sob uma lâmina fixa (Processo contínuo). A maior parte da produção em grande escala é baseada no processo contínuo (ARAÚJO, 2016).

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

Figura 9 Representação de um típico equipamento de tape casting.



Fonte: Adaptado de NISHIHORA et al, 2018.

3.6 Sinterização por *Spark Plasma*

A técnica de *spark plasma sintering* (SPS) é uma das técnicas de sinterização assistida eletricamente mais utilizada, tanto na pesquisa como em alguns materiais comerciais de alto desempenho (SALEM, 2017).

A técnica SPS baseia-se na aplicação de pulsos elétricos “on/off” de corrente contínua sob pressão uniaxial que é usada para rápida fabricação de cerâmicas. Funciona com taxas de aquecimento na ordem de centenas de graus por minuto, atingindo altas temperaturas rapidamente, promovendo a sinterização por efeito Joule e/ou transferência de calor (AMORIM, [s.d.]), fornecendo materiais densos em apenas alguns minutos. Os pulsos elétricos geram descargas de faíscas e plasma entre as partículas de pó, isso explica o processo ser denominado de *Spark plasma* (GENOVA, 2020).

O SPS oferece muitas vantagens sobre os sistemas convencionais utilizando sinterização por prensagem a quente, prensagem isostática a quente ou fornos com atmosferas controladas, incluindo facilidade de operação e controle preciso da energia de sinterização, bem como alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade (LIMA, 2019).

Muitas aplicações dessa técnica são oriundas da necessidade de fabricação de materiais nanoestruturados utilizando pós nanométricos como material de partida. A tecnologia de SPS é uma das técnicas mais recentes e avançadas de processamento

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

utilizada para criar materiais densos a partir de pós, no qual é possível realizar a sinterização contínua até atingir uma densificação completa com um crescimento (coalescimento) mínimo de grãos (AMORIM, 2016).

A densificação em menores temperaturas é favorecida pela aplicação de pressão mecânica, pois promovem melhor empacotamento das partículas, remoção dos poros e otimização dos processos de difusão. Fornecendo uma força motriz adicional para a densificação, não alterando a força motriz para o crescimento dos grãos, de modo que os grãos finos podem ser mantidos. Com o aumento da pressão é possível reduzir a temperatura de sinterização (SANTANACH et al., 2011)).

O método de *Spark Plasma Sintering* (SPS) tem semelhança com o método de prensagem a quente (HP), a principal diferença é que no caso da técnica de prensagem a quente as temperaturas são obtidas através das resistências elétricas em torno da matriz, obtendo menor taxa de aquecimento, normalmente na faixa de 25 a 30°C/min. Enquanto na técnica por SPS obtêm alta densificação com baixo crescimento de grãos usando menores temperaturas e tempos de sinterização (GENOVA, 2020; RIBEIRO RODRIGUES ALECRIM, 2017).

3.7 Funcionamento e partes do sistema SPS

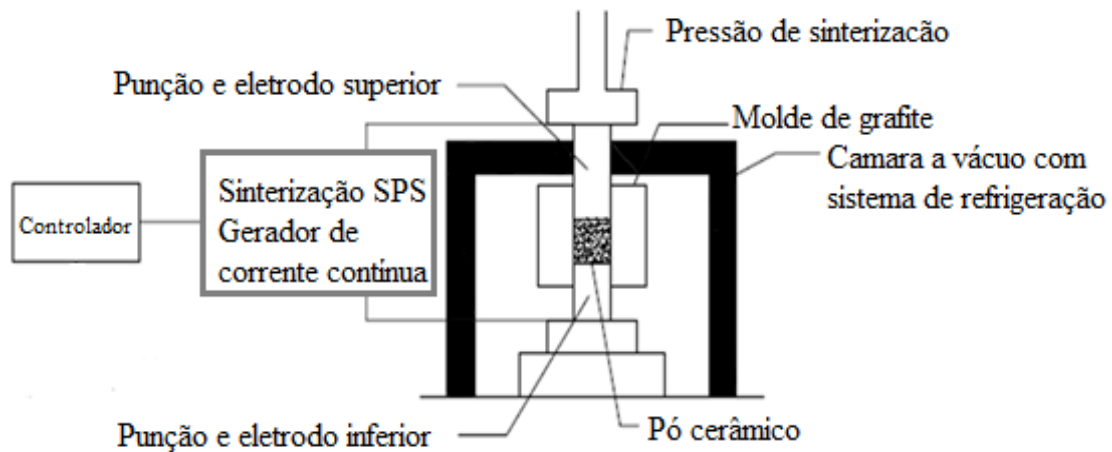
O sistema SPS é composto por dois eletrodos verticais responsáveis pela passagem da corrente elétrica e compressão mecânica, um gerador de pulsos de corrente elétrica, uma câmara de atmosfera controlada, uma unidade de controle de temperatura e pressão, controles de água de resfriamento e válvulas do sistema de vácuo (AMORIM, 2016).

Na Figura 11 está representado um esquema do sistema SPS. O pó do material a ser processado é alocado dentro de um molde de grafite (*sintering die*) e entre os eletrodos/punções compactadores (*upper punch e lower punch*) dentro da câmara de sinterização. Através dos eletrodos é aplicado um esforço de compressão mecânica e uma alta densidade de corrente elétrica pulsada que aquecem a matéria-prima na forma de pó. Devido à boa condutividade elétrica dos materiais utilizados no ferramental, baixas voltagens (geralmente abaixo de 10 V) produzem altas correntes, levando a um

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

aquecimento Joule eficiente, aumentam a eficiência do processo de sinterização em razão do rápido aquecimento e resfriamento (AMORIM, [s.d.]; GUILLON et al., 2014).

Figura 10- Representação Esquemática de um típico equipamento de SPS.



Fonte: Adaptada de KALE et al., 2020.

A duração do pulso ocorre na ordem de alguns milissegundos, com geometria compacta do molde e dos pistões favorecendo ciclos de sinterização com taxas de aquecimento muito elevadas. é possível atingir até 1000 °C/min (dependendo da unidade de sinterização), permitindo a redução significativa da duração total do processo e, conseqüentemente, dos custos de energéticos. As taxas de resfriamento, é possível chegar até 150°C/min, mas com a utilização de fluxo de gás pode-se alcançar taxas de resfriamento de 400 °C/min. O aumento da densificação está ligada à aplicação simultânea de pressão mecânica uniaxial, sendo possível chegar a cargas máximas entre 50 kN e 250 kN). Esta sinterização pode ser feita sob vácuo como também de gás inerte à pressão atmosférica. Uma câmara refrigerada a água mantém todas as partes aquecidas sob controle térmico. Pirômetros ópticos ou termopares controlam a medição da temperatura do ciclo de processamento. Com a utilização da matriz de grafite padrão é possível chegar temperatura máxima é de 2400°C (LIMA, 2019).

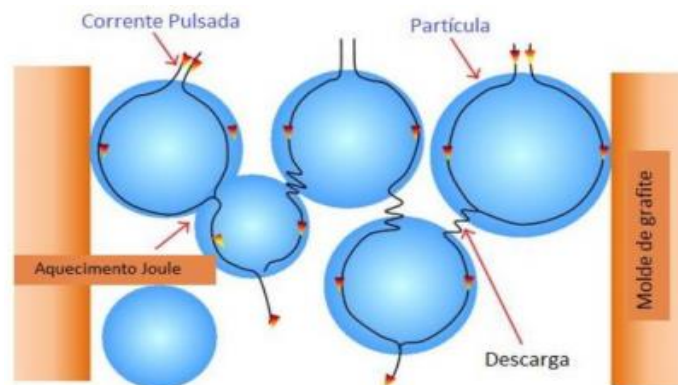
Quando uma faísca de descarga elétrica surge num intervalo ou no ponto de contato entre as partículas do material, uma alta temperatura local, de dezenas de milhares de graus Celsius, é gerada momentaneamente. Essa elevada temperatura provoca a

Capítulo 3- Fundamentação Teórica

evaporação e fusão na superfície das partículas do pó e um pescoço (do inglês neck), em torno da área de contato entre as partículas, é formado (TOKITA, 2000).

A Figura 12 ilustra o fenômeno de “empescoçamento” entre as partículas do pó durante a descarga elétrica. É possível observar também como o pulso de corrente flui através das partículas do pó, de um material condutor dentro da matriz de grafite. Esse pulso de corrente elétrica aplicado diretamente nas partículas pode gerar (1) Spark Plasma: esse fenômeno tem como efeito a ativação da superfície das partículas e início da fusão entre as mesmas; (2) Pressão de impacto pela geração do plasma: ocasiona a eliminação de impurezas existentes na superfície das partículas do pó; (3) Efeito Joule: gera um estado local de altíssima temperatura e (4) Campo elétrico: a ação do campo elétrico causa uma rápida difusão devido à alta velocidade de migração dos íons (TOKITA, 2000).

Figura 11- Ilustração do empescoçamento das partículas durante o aquecimento.



Fonte: (LIMA, 2019).

A maioria das técnicas convencionais de sinterização exige uma alta temperatura de trabalho para a densificação dos materiais resultando em um crescimento indesejado dos grãos, prejudicando assim suas propriedades finais. Com o objetivo de se obter melhores resultados em relação ao crescimento de grãos durante o processo de sinterização de materiais nanométricos, várias técnicas não convencionais vêm sendo propostas. Dentre elas, destacam-se a utilização de inibidores de crescimento de grão, densificação sob alta pressão e compactação com pulso magnético (TROMBINI et al., 2007).

Capítulo 4-Materiais e Métodos

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

A Tabela 4 apresenta os materiais utilizados neste trabalho, incluindo seu fabricante e função.

Tabela 4 Materiais utilizados neste trabalho.

Materiais	Fabricante	Função
Alumina (Al₂O₃)	Taimei Chemicals	Pó cerâmico
Carbeto de Nióbio (NbC)	Herman Starck	Pó cerâmico
Nitreto de Boro Hexagonal (hBN)	Stream chemicals	Pó cerâmico
Água destilada	-	Solvente
Alcool etílico	Cromoline	Solvente
Triton X-114	Sigma-Aldrich	Dispersante
PVA	Sigma-Aldrich	Ligante
Glicerol	Sigma-Aldrich	Plastificante
Dietalolamida de coco	Stepan	Surfactante
Antiespumante	Sigma- Aldrich	Redução de bolhas

Fonte: O Autor.

4.2 Preparação dos pós cerâmicos

Para elaboração dos nanocompósitos de alumina-NbC e alumina-hBN com diferentes incorporações, fez-se necessário a preparação de dois pós distintos, conforme descrito abaixo:

- i) **Alumina com Carbeto de Nióbio**- 30 % em massa de NbC e pó de alumina nanoparticulado comercial foram homogeneizados durante 04 (quatro) horas em um moinho de bolas planetário, contendo meio de moagem de alumina.
- ii) **Alumina com Nitreto de Boro hexagonal**- 3%,5% e 10% em massa de hBN foram adicionados a matriz de cerâmica de alumina, formando três composições com diferentes concentrações hBN. A homogeneização foi realizada através do preparo das respectivas suspensões cerâmicas.

Capítulo 4- Materiais e Métodos

As características da alumina, do carbetto de nióbio e do nitreto de boro fornecidas pelo fabricante encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 Dados característicos do pó de zircônia e do grafeno fornecidos pelo fabricante.

Especificações	Alumina	NbC	hBN
Área superficial específica (m ² /g)	14,5	0,9	15-20
Tamanho médio de partículas (nm)	50-200	3850	600-1000
Densidade (g/cm ³)	3,95	7,8	2,1

Fonte: O Autor.

4.3 Obtenção das amostras por *Spark Plasma*

Após o processo de homogeneização os pós cerâmicos (70% em peso de alumina e 30% em peso de NbC), durante 04 horas em um moinho de bolas planetário, contendo meio de moagem de alumina, os compósitos passaram pelo processo de preparo por SPS (SPS Dr Sinter 211 Lx, Japão) a 1350°C, 1400°C e 1450 °C a uma carga constante e pressão de 40 MPa e com taxa de aquecimento de 65 °C / min durante 5 min.

4.4 Preparo da suspensão cerâmica

Foram preparadas quatro suspensões cerâmicas: suspensão alumina (Al₂O₃) suspensão de alumina + 3% de h-BN (Al3hBN); suspensão de alumina + 5% de h-BN (Al5hBN) e suspensão de alumina + 10% de h-BN (Al10hBN). O filme fino de alumina-hBN foi produzido via *Tape Casting*, após secagem foi cortado, laminado e prensado uniaxialmente. As amostras foram sinterizadas convencionalmente em forno tubular sob atmosfera controla a 1500°C, 1550°C e 1600°C.

A sequência de adição dos componentes na suspensão deve ser realizada para que seja evitada a competição de adsorção entre dispersante e ligante pela superfície das

Capítulo 4- Materiais e Métodos

partículas. As composições utilizadas para a preparação das duas suspensões cerâmicas podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 Componentes, percentuais (% em peso) e composições das quatro suspensões produzidas.

Materiais utilizados	Al ₂ O ₃	Al ₃ hB N	Al ₅ hBN	Al ₁₀ hBN
Pó cerâmico	23%	23% *	23% **	23% ***
Água destilada	25,2 %	25,2%	25,2%	25,2%
Alcôol etílico	14,5 %	14,5%	14,5%	14,5%
Triton X-114	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
PVA	30%	30%	30%	30%
Glicerol	4,3%	4,3%	4,3%	4,3%
Dietanolamida de coco	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Antiespumant e	1%	1%	1%	1%

Fonte: O Autor.

* 97% de alumina e 3% de h-BN

** 95% de alumina e 5% de h-BN

*** 90% de alumina e 10% de h-BN

4.5 Obtenção das fitas cerâmicas via tape casting

Para a conformação das fitas cerâmicas foi utilizado o equipamento Table Top Tape Casting Machine TTC-1200 (Tape Casting Warehouse, Inc.) a uma velocidade constante de 200 mm/min., em temperatura ambiente. O processo foi efetuado através do movimento relativo entre uma lâmina niveladora (*doctor blade*) e uma superfície coletora. O *doctor blade* foi calibrado e ajustado na espessura de 0,65 mm. Logo após o ajuste, foi realizada a colagem da fita cerâmica e em seguida, ocorre à secagem da mesma à temperatura ambiente por 24 horas.

Capítulo 4- Materiais e Métodos

4.6 Tratamento térmico

Para as etapas de eliminação dos materiais orgânicos e sinterização, as fitas verdes foram cortadas de forma retangular de 10 mm x 20 mm. Em seguida, foram empilhadas em 6 camadas. Logo após, foi realizada prensagem em uma prensa mecânica uniaxial sob temperatura controlada. Os parâmetros de laminação foram: 50 MPa por 4 minutos a uma temperatura de 65°C.

Para a eliminação dos materiais orgânicos presentes nos laminados foi utilizado um forno tubular (FT 1: 200, MAITEC) com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 550 °C, com patamar de 60 minutos, sem atmosfera controlada. Os laminados foram sinterizados, em forno tubular (FORTELAB, modelo FT-1700/H/gás), em três temperaturas, 1500°C, 1550°C e 1600°C, com taxa de aquecimento de 5 °C /min e patamar de 60 minutos. As sinterizações foram realizadas sob atmosfera controlada de argônio, com fluxo de 0,25 L/min, para evitar oxidação do h-BN.

4.7 Caracterizações das amostras

4.7.1 Difração de raios X

Foi realizada análise de difração de raios X para o pó cerâmico homogeneizado de Alumina + 30% em peso de NbC (Al₃₀NbC) e para os nanocompósitos sinterizados. O difratograma de raios X foi obtido em um difratograma XDR- 7000 da Shimadzu, utilizando Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) como fonte de radiação, 2θ na faixa de 10° a 90°, passo de 0,02, corrente de 30 mA, voltagem de 40 kV e tempo de contagem por passo de 1°/min.

Foram realizadas análises de difração de raios X para as fitas laminadas sinterizadas de composições Al₂O₃, Al₃hBN, Al₅hBN e Al₁₀hBN sinterizadas na temperatura de sinterização 1600°C. Os difratogramas de raios X foram obtidos usando um difratômetro Rigaku Miniflex II ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA), em geometria θ - 2θ Bragg-Brentano, com radiação CuK α , 2θ na faixa de 20° a 60°, passo de 0,02 e tempo de

Capítulo 4- Materiais e Métodos

contagem por passo de 1°/min. Os padrões de difração obtidos foram comparados e identificados utilizando o banco de dados do ICSD.

4.7.2 Dilatometria do pó de alumina-NbC

O comportamento de densificação, do compactado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$, durante a sinterização foi investigado pelo ensaio de dilatometria. Os corpos de prova foram compactados em prensa uniaxial com uma pressão de 30 MPa. A análise dilatométrica foi realizada em um dilatômetro Netzsch 402 PC em atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 20 ° C/ min. Esta é a taxa máxima de aquecimento do equipamento e foi usada para simular a condição SPS.

4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV – FEG)

A morfologia das amostras foi visualizada em um microscópio eletrônico de varredura com feixe de emissão de campo (MEV-FEG) da marca ZEISS, modelo Auriga, com voltagem de aceleração de 5 KV, utilizando uma distância de trabalho variando entre 4,8 e 7,3 mm. Foi analisada a microestrutura da superfície de fratura dos nanocompósitos sinterizadas. As amostras foram visualizadas no equipamento de MEV/FEG para que fosse possível visualizar a densificação, o modo de fratura, além de visualizar como o NbC e o hBN estavam dispostos na microestrutura. Antes das análises, as amostras passaram pelo processo de metalização, ou seja, foram submetidas a recobrimento em ouro para prevenir carregamento elétrico na superfície.

4.7.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada usando espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Perkin-Elmer) com resolução de 4 cm^{-1} no nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ sinterizado a 1450°C.

Capítulo 4- Materiais e Métodos

4.7.5 Densidade e porosidade

As densidades e porosidades aparentes foram obtidas dos nanocompósitos sinterizados incorporados com NbC e hBN, nas três diferentes temperaturas de sinterização, 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C para os nanocompósitos de Al₂O₃-NbC; e 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C para os nanocompósitos de Al₂O₃-hBN. A obtenção das densidades aparentes usou-se o princípio de Arquimedes foi utilizado, com base na norma ASTM B962 - 08. Essa técnica consiste na medição da massa dos corpos de prova secos (M_s), da massa dos corpos úmidos com água destilada (M_u), e da massa dos corpos imersos em água destilada (M_i). As equações 2 e 3 mostram como são calculados as densidades e porosidades aparentes. A densidade aparente (D_{ap}) é dada em g/cm³ e a porosidade aparente (P_r) em %. Foram realizadas medidas em quatro amostras de cada composição.

$$D_{ap} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

$$P_r = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (2)$$

As medidas de densidade relativa (D_r) dos laminados foi calculada, sendo definida como a razão entre a densidade aparente encontrada para o material e sua respectiva densidade teórica.

4.7.7 Caracterização reológica

A estabilidade das suspensões cerâmicas Al, Al3hBN, Al5hBN e Al10hBN foi analisada por caracterização reológica utilizando um viscosímetro *HAAKE Viscotester - Thermo Fisher Scientific* com sistema cone-placa e sensor PP20, o ensaio foi realizado à temperatura ambiente, com taxa de cisalhamento entre 0 e 1000 s⁻¹. Destaca-se que as medidas de viscosidade foram realizadas antes da deposição das suspensões cerâmicas no *Tape casting*, visto que é de suma importância conhecer o comportamento reológico das suspensões.

Capítulo 4- Materiais e Métodos

4.7.8 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) das fitas verdes das amostras de composições Al, Al3hBN, Al5hBN e Al10hBN foram realizadas no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos (LaPFiMC-UFRN), utilizando um equipamento de modelo DTG-60H da Shimadzu. A análise foi realizada da temperatura ambiente até 1200 °C sob atmosfera controlada de argônio, com vazão de 150 mL/min e taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.7.9 Microdureza Vickers (HV)

As amostras foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers respeitando a norma ASTM C1327-15 que normatiza este tipo de ensaio. Para determinar a dureza dos sinterizados via SPS (Al₂O₃-NbC) foram realizados ensaios de indentação para as três temperaturas (1350°C, 1400°C e 1450°C). Para determinar a dureza dos laminados sinterizados, foi utilizadas as amostras sinterizadas a 1600°C. Foi utilizado microdurômetro PANAMBRA ZWICK, modelo MV 2000A. Com aplicações de carga de 4,9N de carga. O valor de dureza atribuído a cada amostra foi calculado pela média dos resultados das quatro indentações realizadas em cada superfície.

O valor da Microdureza Vickers (HV) foi então calculado através da equação descrita abaixo:

$$HV = \frac{F}{A} = 1,8544 \times \frac{D}{d^2} \quad (3)$$

Considerando-se que o ângulo entre as faces opostas do diamante é de 136°.

Onde:

HV = Microdureza Vickers;

F = Força aplicada (N);

A = Área da impressão produzida;

d = comprimento das diagonais (mm).

Capítulo 4- Materiais e Métodos

4.7.10 Ensaio de Resistência à Flexão

O ensaio foi realizado nas amostras de composições Al, Al₃hBN, Al₅hBN e Al₁₀hBN sinterizadas a 1500°C, 1550°C e 1600°C, na máquina para Ensaio Mecânico da marca ZWICK/ROELL modelo BZ 2.5/TS1T, Laboratório de Solidificação Rápida (NEPEM), na Universidade Federal da Paraíba, utilizando uma célula de carga com capacidade de 2,5 KN, apresentando um desvio de linearidade máximo do valor da carga igual a 1% do valor medido para cargas de 2,5 N e inferiores a 10N e de 0,25% para cargas a partir de 10N, de acordo com as especificações do fabricante. Foi utilizado um paquímetro digital (Mitutoyo) para medir a espessura e largura das amostras. A resistência mecânica à flexão 3 pontos foi realizado em amostras de nanocompósitos sinterizados nas três temperaturas (1500°C, 1550°C e 1600°C) e nas três diferentes composições.

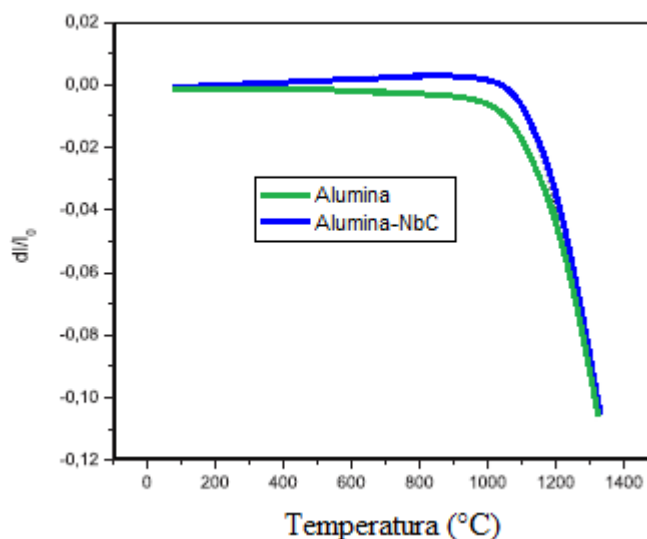
5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterizações do nanocompósito Alumina-NbC

5.1.1 Dilatometria

A Figura 15 mostra o resultado da curva dilatométrica do nanocompósito alumina-NbC. O material apresenta um comportamento caracterizado por uma expansão uniforme até, aproximadamente, 1000°C, seguida por uma forte contração de 10,5%. Duas regiões distintas podem ser observadas, a primeira se refere à faixa de temperatura antes do início da contração do material e a segunda região pode ser associada à contração do material que tem uma taxa de contração máxima em, aproximadamente, 1200°C. Este comportamento é muito semelhante a outros estudos publicados na literatura para materiais compósitos alumina-NbC (ACCHAR; CAIRO; CHIBERIO, 2019; ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

Figura 12- Curva de dilatometria para a alumina e alumina-NbC.



Fonte: O Autor.

SAKIHAMA UEHARA, 2015 demonstrou em seu trabalho que a adição de NbC diminuiu a retração linear do compósito alumina-NbC, observa-se que com a incorporação do carbeto de nióbio é necessária uma maior temperatura para se ter as

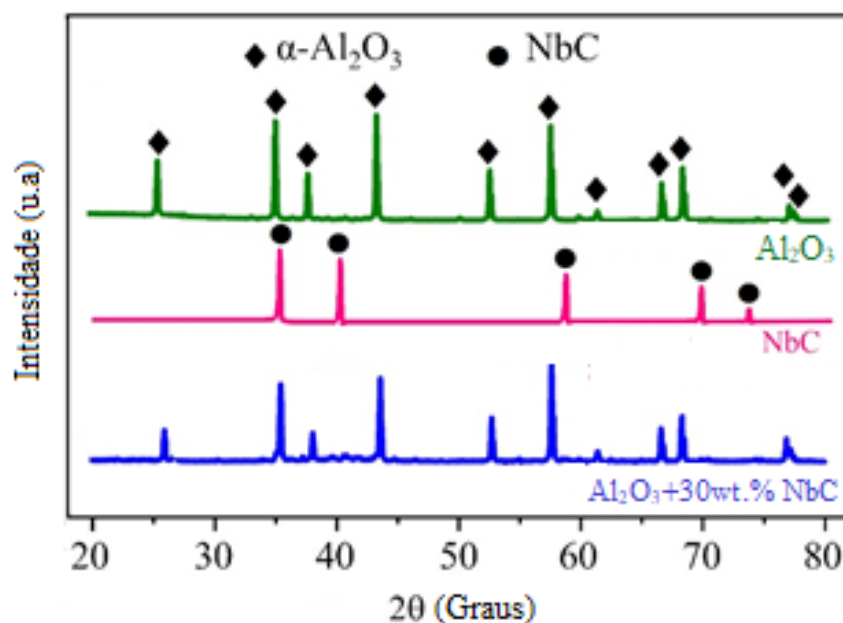
Capítulo 5- Resultados e Discussões

maiores taxas de retração quando comparado com a alumina pura. Resultado semelhante foi observado no trabalho feito por TONELLO (TONELLO, 2013), onde obteve retração de, aproximadamente, 14%.

5.1.2 Difração de raios X

Os padrões de DRX dos pós cerâmicos (Al_2O_3 e NbC) e do nanocompósito Al_2O_3 -NbC sinterizado por SPS são mostrados na Figura 16. Os difratogramas indicam a presença das fases α - Al_2O_3 (ICSD-51687) e NbC cúbica (ICSD-43373), conforme esperado. O compósito sinterizado Al_2O_3 -NbC mostra picos de difração a $25,57^\circ$, $35,14^\circ$, $37,77^\circ$, $43,35^\circ$, $52,54^\circ$, $57,49^\circ$, $61,30^\circ$, $66,50^\circ$, $68,20^\circ$, $76,86^\circ$ e $77,22^\circ$ (2θ) associado a (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (030), (1010) e (119) planos cristalinos da fase α - Al_2O_3 (NOVAIS et al., 2019). Picos cúbicos de NbC são observados em $34,86^\circ$, $40,32^\circ$, $58,34^\circ$, $69,71^\circ$ e $73,33^\circ$ (2θ), correspondendo aos planos cristalinos (111), (002), (022), (113) e (222) (VARELA, 2018). A posição dos picos da estrutura cristalina está de acordo com os resultados encontrados na literatura (ACCHAR; CAIRO; CHIBERIO, 2019). Além disso, o tamanho do cristalito de Al_2O_3 e NbC, respectivamente, é 63,96 nm e 54,40 nm para o compósito sinterizado por SPS.

Figura 13- Difratogramas de DRX dos pós cerâmicos (Al_2O_3 e NbC) e compósito Al_2O_3 -NbC sinterizado a 1450°C .



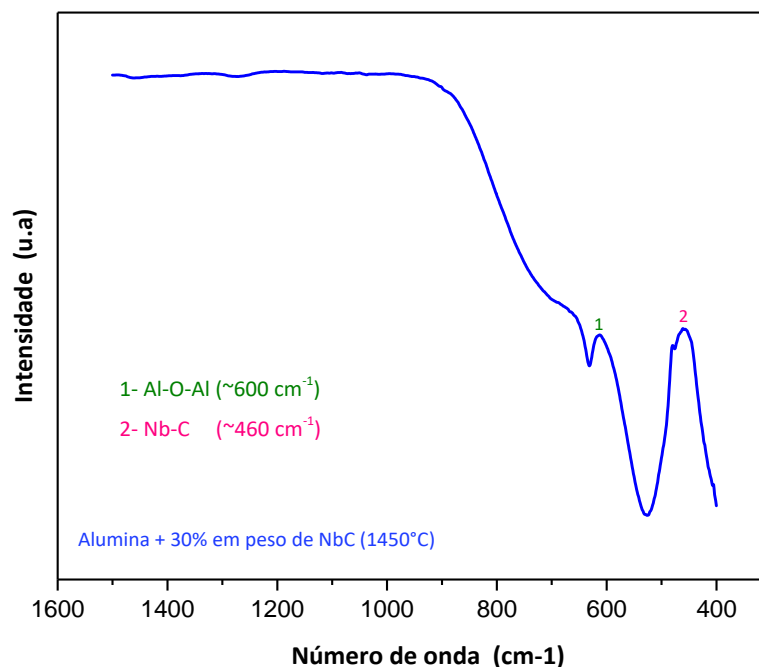
Fonte: O Autor.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

5.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar o potencial de oxidação do NbC, realizou-se espectroscopia FTIR no compósito Al₂O₃-NbC sinterizado SPS, como pode ser visto na Figura 17. Pode-se notar duas bandas, a primeira em 460 cm⁻¹ características de uma banda de baixa frequência do grupo Nb-C (SHUBERT; LEWIS, 2012) e a segunda em 600 cm⁻¹ atribuída ao modo de flexão Al-O-Al (ACCHAR; SILVA, 2006). Portanto, notamos a ausência de oxidação do NbC, corroborando os resultados de DRX. Resultado semelhante é encontrado no trabalho realizado por Acchar e Silva, 2005.

Figura 14 Espectros de absorção de FTIR do compósito Al₂O₃-NbC sinterizado a 1450 °C.



Fonte: O Autor.

A presença do grupo Nb-O não foi constatada (980-990 cm⁻¹), ratificando a não formação de produtos de oxidação do Nb ou formação de novas fases cristalinas, conforme demonstrado na análise de difração de raios X (figura 16). A ausência de produtos de oxidação nos espectros de absorção de FTIR para o material compósito

Capítulo 5- Resultados e Discussões

alumina-NbC também foi relatada em outros trabalhos (ACCHAR; WOLFF, 2005; SALEM et al., 2018).

5.1.4 Propriedades física e mecânica

A Tabela 8 compara as respostas físicas e mecânicas dos compósitos sinterizados a 1350°C, 1400°C e 1450 °C. De acordo com os resultados, a densidade relativa, porosidade aparente e microdureza Vickers apresentam-se mais expressivos, quando comparados com sinterização convencional. Nečina e Pabst (2020) associaram isso a uma maior taxa de aquecimento e menor tempo de sinterização de compósitos sinterizados por SPS, o que produz menor crescimento de grão, conforme visto acima. Comparando com a literatura, encontramos resultados satisfatórios, o que fortalece nossos achados.

A Tabela 5 mostra valores de densidade aparente, densidade relativa, porosidade e microdureza sinterizado a 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C. Foi possível observar densidades relativas na faixa de 85-93% e baixos valores de porosidade para a composição sinterizada a 1400°C e 1450°C, isso pode estar associado a processo de sinterização por SPS.

Tabela 7- Valores de densidade aparente, densidade relativa e porosidade sinterizada a 1350°C, 1400°C e 1450 °C.

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Microdureza HV (GPa)
1350	3,95 ± 0,3	85,20 ± 0,85	5,15 ± 1,16	10,4 ± 0,36
1400	4,12 ± 0,03	88,87 ± 0,89	0,71 ± 0,11	13,67 ± 0,07
1450	4,32 ± 0,009	93,18 ± 1,14	0,43 ± 0,03	18,56 ± 0,05

Fonte: O Autor.

ALECRIM (2017) realizou estudos com nanocompósitos de alumina-carbeto de nióbio obtidos por sinterização convencional e não convencional. O autor estudou a incorporação de 5% em volume de carbeto de nióbio na matriz cerâmica de alumina. Os nanocompósitos foram obtidos por sinterização convencional a 1550 e 1600°C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 10 °C/min, obtendo dureza máxima de 23,4 GPa. Os nanocompósitos obtidos por SPS foram sinterizados a 1450, 1500, 1550 e

Capítulo 5- Resultados e Discussões

1600°C, pressão de 80MPa, patamar de 5 minutos e taxa de aquecimento de 100°C/min, obtendo uma dureza de 24,4 GPa a 1600°C. Em comparação com os resultados obtidos por Alecrim(2017) é possível observar que com menores temperaturas e pressão foi possível obter uma dureza de 18,56 GPa, ou seja, demonstra um resultado de dureza significativo um menor custo de produção, já que satisfaz as condições mínimas de 14,5 GPa exigidas para ferramenta de corte.

UEHARA (2015) estudou o efeito da incorporação de carbetos de nióbio na matriz cerâmica de alumina, variando o percentual, em peso, de 5% até 30%, sinterizando o compósito por SPS a 1500°C. O autor conclui que o valor de dureza aumenta com o aumento do teor de NbC, variando de 20,5 GPa para um teor de 5% de NbC até 24,3 GPa para o teor máximo de 30% de NbC, sendo 23% superior ao resultado obtido neste trabalho, o aumento da pressão pode produzir uma maior densidade de empacotamento de partículas e quebra de aglomerados, bem como um aumento da força motriz de sinterização, aumentando a densificação do material compósito (SCHMITT-RADLOFF; KERN; GADOW, 2018).

Outros resultados de dureza para o compósito Al₂O₃-NbC sinterizados por SPS são encontrados na literatura, como visto na Tabela 9.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Tabela 8- Comparação de valores de densidade relativa e dureza encontrados na literatura para alumina dopada com partículas de carboneto e sinterizada pelo processo SPS.

Composição	Densidade Relativa [%]	Parâmetros de sinterização	Dureza (GPa)
Alumina + 30 wt.% NbC [Este trabalho]	85 - 93	1450 °C (40MPa)	18,56
Alumina +5 vol%NbC (ALECRIM et al.,2017)	> 99	SPS 1600 °C (80 MPa)	24,4
ZrO₂ + 5 vol% (Al₂O₃-NbC) (SALEM et al.,2018)	98,7	SPS 1400°C (80MPa)	12,1
Alumina + 17 vol% SiC (BORRELL et al., 2012)	> 99	SPS 1550°C (80 MPa)	21,3
Alumina + 30 wt.% NbC (ACCHAR et al., 2019)	94	HP 1500 °C (40 MPa)	20,4
Alumina + 17vol%ZrO₂ + 28vol% NbC (RADLOFF et al., 2018)	99,5	SPS 1550 °C (40 MPa)	18,14
Alumina + TiC (KUMAR et al., 2016)	99	SPS 1500 °C (60MPa)	18,55
Alumina + WC (CHEN et al., 2016)	90	SPS 1350 °C (50 MPa)	21,45
Alumina + WC (CHEN et al., 2015)	93	SPS 1400 °C (50 MPa)	23,9
Alumina + WC (HUANG et al., 2010)	Densidade Total	SPS 1650 °C (60 MPa)	25,3

Fonte: O Autor.

Os valores de densidade obtidos neste trabalho são semelhantes aos da alumina com materiais compósitos WC ou SiC obtidos por SPS, quando comparados nas mesmas condições de sinterização, mostrando que é possível obter material compósito alumina-NbC denso pelo processo SPS. Os resultados descritos na tabela 9 indicaram que a densidade relativa final do material compósito depende fortemente da taxa de aquecimento, do tamanho das partículas de alumina e da carga aplicada. Os valores de

Capítulo 5- Resultados e Discussões

microdureza obtidos dos nanocompósitos sinterizados por SPS são relativamente inferiores aos encontrados na literatura. Isto é esperado, visto que, a pressão e/ou a temperatura utilizadas neste trabalho são inferiores. Porém, os resultados obtidos demonstram o potencial dos nanocompósitos como alternativa para fabricação de ferramentas de corte utilizando menores temperaturas e pressões, uma vez que os requisitos de dureza são obedecidos. O benefício das altas taxas de aquecimento aplicáveis no SPS, em comparação com o processo convencional de prensagem a quente, foi demonstrado em outros trabalhos (DEMUYNCK et al., 2012; SCHMITT-RADLOFF; KERN; GADOW, 2018).

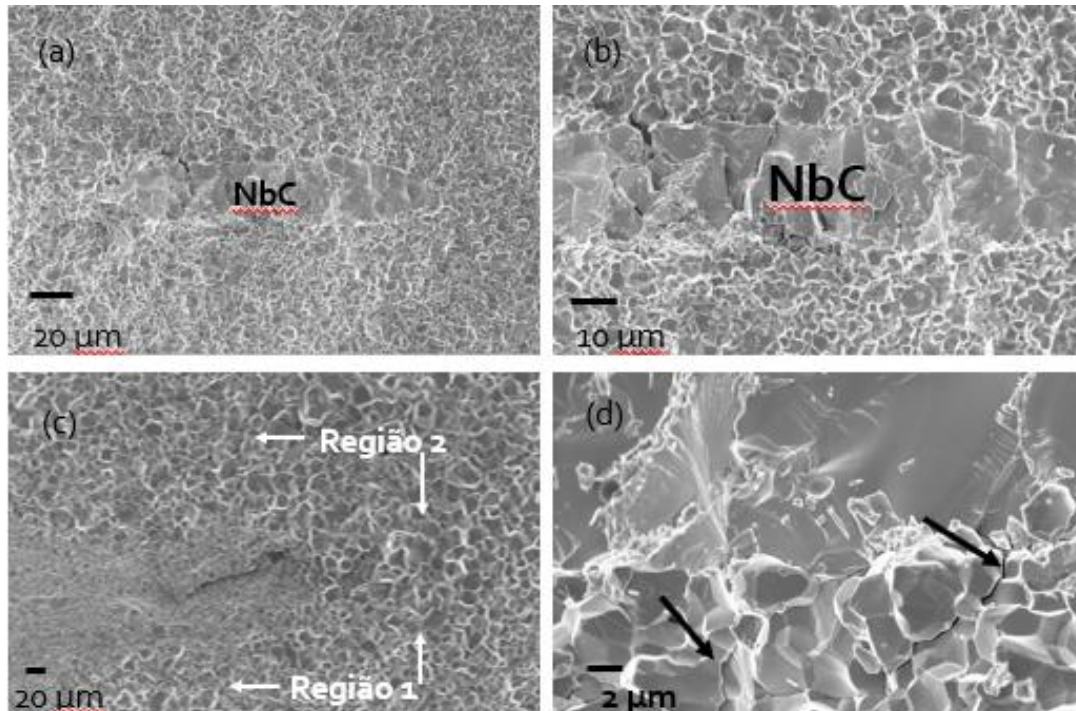
Esses estudos mostraram também que a carga aplicada e o tamanho da partícula inicial influenciam na densificação do material compósito. O melhor processo de densificação observado no processo SPS pode estar associado ao mecanismo de densificação. Os resultados obtidos por outros autores concluíram que o mecanismo de densificação que ocorre durante o SPS é uma combinação de difusão de superfície e difusão de contorno de grão. A formação mais rápida do pescoço durante o aumento da difusão superficial melhora fortemente o mecanismo de densificação nos materiais compósitos (CHEN et al., 2015; HUANG et al., 2010).

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A morfologia das superfícies de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) do nanocompósito Alumina-30% em peso de NbC sinterizadas a 1450 °C pode ser observada na Figura 18. O material apresentou microestrutura homogênea e nenhuma presença de elevado crescimento dos grãos de alumina (Figura 18- a, b). O material compósito consistia em uma matriz de grãos finos de alumina com grandes grãos de carbeto de nióbio. A Figura 18-c mostra a presença de uma microestrutura heterogênea em toda a amostra. Os grãos de alumina próximos aos grãos de NbC (região 1) parecem ter uma restrição de crescimento de grãos em comparação com os grãos de alumina fora da influência dos grãos de NbC (região 2). Comportamento semelhante quanto à restrição do crescimento do grão devido à presença de partículas de NbC também foi observado em outros estudos (ACCHAR; CAIRO; CHIBERIO, 2019; ACCHAR; SEGADÃES, 2009). A Figura 18-d mostra os aspectos de fratura dos grãos de alumina no material compósito.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Figura 15- Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da alumina-NbC sinterizada a 1450 C.(a) 500 x, (b) 1k x, (c) 200 x, (d)4 k x.



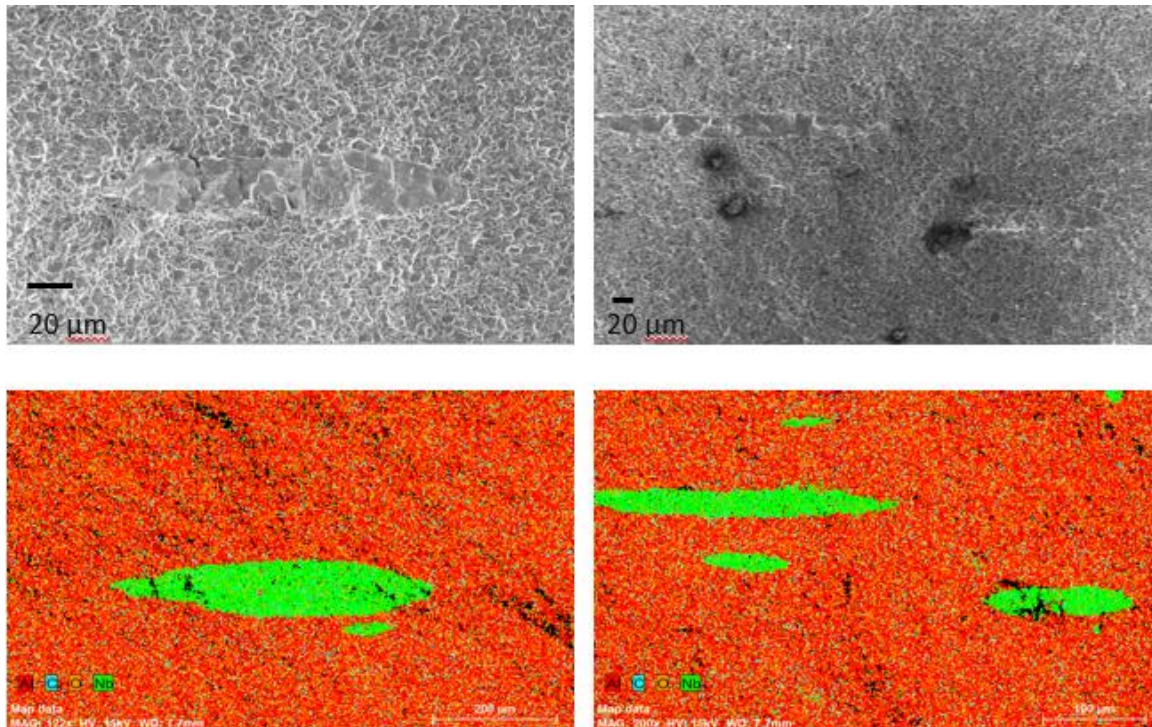
Fonte: O Autor.

O modo de fratura consistiu principalmente em uma fratura intergranular acompanhada de fratura transgranular parcial, mostrando a presença de poros isolados. Isso é vantajoso, pois enquanto a fratura transgranular contribui para aumentar a resistência à flexão da matriz, a fratura intergranular, principalmente, promove a tenacidade à fratura e está associada com uma alta energia de fratura da interface e o mecanismo de deflexão de trinca (ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

A Figura 19 ilustra a micrografia da alumina-NbC a 1450°C e o respectivo mapeamento. D'ALFONSO (D'ALFONSO et al., 2010) demonstraram em seu trabalho a importância do mapeamento feito através da técnica de EDS, em que fornece uma abordagem poderosa para investigar informações estruturais, químicas e funcionais. A partir da análise de EDS, o mapeamento dos elementos Alumínio (Al), Carbono (C), Níobio (Nb) e oxigênio (O) exibiu homogeneidade, é possível observar a presença de grande grão de NbC, responsáveis pela restrição do crescimento de grão da alumina.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Figura 16- Micrografia da alumina-NbC sinterizada a 1450 °C e o mapeamento.



Fonte: O Autor.

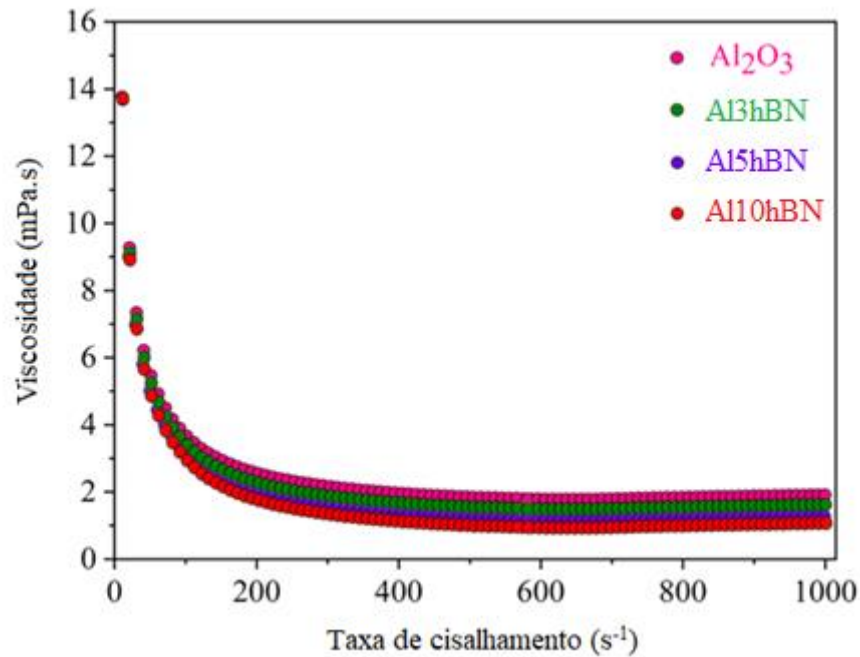
5.2 Caracterizações do nanocompósito alumina-hBN

5.2.1 Caracterização reológica

A Figura 22 ilustra a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida para as suspensões cerâmicas Al_2O_3 , A3hBN, A5hBN e A10hBN. É observado uma diminuição na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando um comportamento pseudoplástico. Este comportamento é desejável para produzir fitas homogêneas e planas. Em baixas taxas de cisalhamento, as forças atrativas são predominantes em relação as forças hidrodinâmicas, levando à formação de aglomerados. Por outro lado, em altas taxas de cisalhamento as forças hidrodinâmicas exercidas pelo fluxo tornam-se maiores, fazendo com que os aglomerados sejam destruídos e a água aprisionada dentro deles seja gradualmente liberada para auxiliar no fluxo de partículas, diminuindo a viscosidade da suspensão (ALVES, 2019).

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Figura 17- Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as composições: Al₂O₃, Al₃hBN, Al₅hBN e Al₁₀hBN.



Fonte: O Autor.

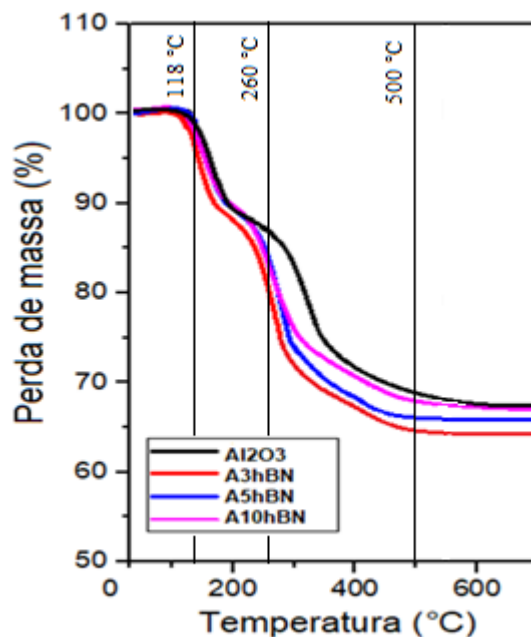
Um comportamento pseudoplástico é fundamental para o processo, pois a suspensão diminui sua viscosidade ao passar pela lâmina niveladora, e é recuperada logo após, evitando fluxo descontrolado ou sedimentação (FRANÇA JÚNIOR, 2020).

5.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Na Figura 21, é possível observar os gráficos das curvas de análise termogravimétrica (ATG) das fitas cerâmicas verdes para as composições Al₂O₃, Al₃hBN, Al₅hBN e Al₁₀hBN.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Figura 18- Curvas de ATG das fitas cerâmicas verdes: Al₂O₃, A3hBN, A5hBN e A10hBN.



Fonte: O Autor.

As composições apresentaram perda entre 90 °C e 500 °C. A composição Al₂O₃ foi a que apresentou a menor perda nessa faixa, com 37,48%, e a composição A3hBN apresentou a maior perda, com 43,29%. Estas variações nas perdas de massa podem estar relacionadas às diferenças de umidade das amostras durante as análises. A perda de massa que ocorreu dentro desse intervalo de temperatura pode estar associada a três etapas. Na primeira, a perda de massa ocorreu em temperaturas abaixo de 150 °C e pode ser associada à desidratação de moléculas de água livres. Na segunda, entre 150 °C e 250 °C, pode estar relacionada a eliminação dos grupos hidroxila do ligante PVA (álcool polivinílico) e a decomposição dos componentes orgânicos da fita verde (dispersante, surfactante e plastificante) presentes. A última etapa de perda de massa, entre 250 °C e 500°C, pode ser atribuída à degradação total do ligante PVA (FRANÇA JÚNIOR, 2020).

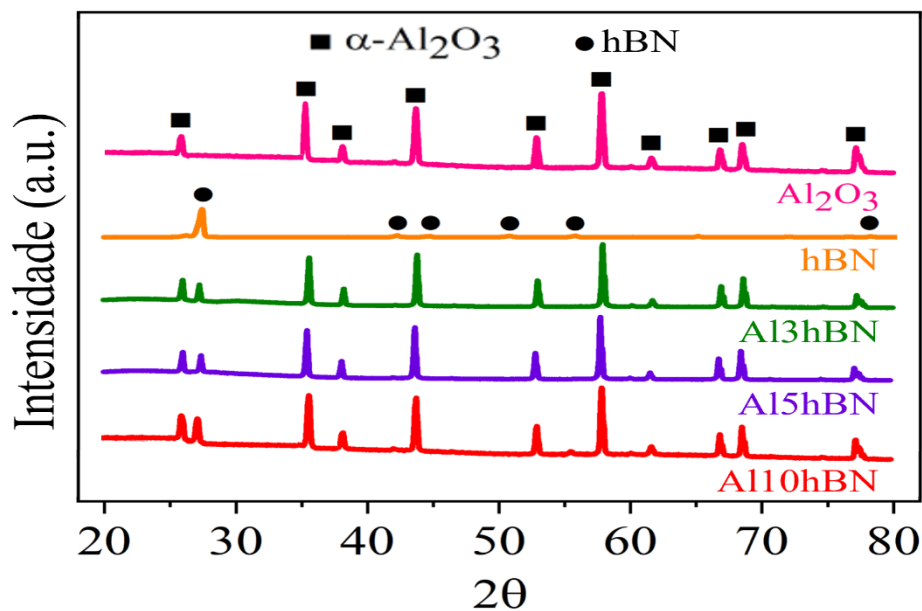
RUBIO (RUBIO et al., 2017) realizaram estudos de ATG em fitas cerâmicas que continham como ligante, PVA. Foi verificado que a degradação total dos componentes orgânicos se deu em temperaturas de 463 °C. Com isso e o auxílio das curvas de ATG foi definida a temperatura de termólise a 500°C.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de DRX dos pós cerâmicos (Al_2O_3 e hBN) e dos nanocompósitos Al_2O_3 -hBN sinterizados convencionalmente são mostrados na Figura 22. Os difratogramas indicam a presença das fases α - Al_2O_3 (ICSD-51687) e hBN (ICSD - 27986), de estrutura hexagonal. O material apresentou-se monofásico e o pico de difração principal ficou situado em $26,75^\circ$. Silva (SILVA, 2019) e Liu (LIU et al., 2021) realizaram estudos com alumina e identificaram um padrão de difração da α -alumina, possuindo fases de picos bem definidos de alta intensidade e pureza, apresentando formas de materiais cristalizados, antes e depois da sinterização.

Figura 19- Padrões de difração de raios X das composições Al_2O_3 , A3hBN, A5hBN e A10hBN.x'



Fonte: O Autor.

Broniszewski (BRONISZEWSKI et al., 2012) investigou a incorporação de nitreto de boro hexagonal na matriz cerâmica de alumina. Observou-se padrões de difração de raios X semelhantes aos verificados neste trabalho.

5.2.4 Propriedades físicas e mecânicas

A Tabela 10 mostra valores de densidade aparente, densidade relativa, porosidade e resistência à flexão dos laminados Al_2O_3 , A3hBN, A5hBN e A10hBN sinterizados a 1500°C , 1550°C e 1600°C . Foi possível observar a redução das densidades relativas

Capítulo 5- Resultados e Discussões

com o aumento da incorporação de hBN nas três temperaturas. Observou-se o incremento da porosidade com a adição de nitreto de boro e a redução da resistência mecânica à flexão. Então, como esperado a amostra que apresentou melhores resultados foi o laminado Al₂O₃ sinterizado a 1600°. Já com relação aos laminados com incorporação de hBN, o melhor resultado observado foi do laminado A3hBN sinterizado a 1600°C.

Tabela 9- Valores de densidade relativa, porosidade e resistência à flexão dos laminados Al₂O₃, A3hBN, A5hBN e A10hBN sinterizados a 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C.

Temperatura (°C)	Material	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)	Resistência à flexão (MPa)
1500	Al ₂ O ₃	74,2	23,4599	50,1 ± 2,34
	Al3hBN	71,8	25,8529	35,1 ± 6,18
	Al5hBN	70,5	28,8709	34,13 ± 2,12
	Al10hBN	70,3	29,6469	31,2 ± 4,39
1550	Al ₂ O ₃	74,7	22,8943	65,87 ± 3,3
	Al3hBN	73,7	25,0717	50,77 ± 1,6
	Al5hBN	72,6	27,2143	48,41 ± 2,17
	Al10hBN	70,9	28,3637	43,86 ± 5,89
1600	Al ₂ O ₃	86,6	11,3035	179,1 ± 3,4
	Al3hBN	84,2	14,1259	92,24 ± 3,1
	Al5hBN	81,8	22,1805	90,83 ± 2,6
	Al10hBN	73,1	27,4273	81,37 ± 3,8

Fonte: O Autor.

Duan (DUAN et al., 2016) realizou um estudo sobre as propriedades do nitreto de boro hexagonal, revelando que existem alguns problemas que limitam a aplicação de material h-BN, como baixa resistência e dificuldade de sinterizar o material. O hBN tem um coeficiente de autodifusão baixo, com isso sendo difícil obter materiais densos, mesmo que sejam sinterizados sob alta temperatura ou assistido por pressão, como resultado, as cerâmicas incorporadas com nitreto de boro apresentam baixa densidade relativa e propriedades pobres, o que restringe sua aplicação. Os autores concluíram que

Capítulo 5- Resultados e Discussões

tecnologias de sinterização avançadas (sinterização por prensagem a quente (HP), sinterização por prensagem isostática a quente, sinterização *Spark plasma* (SPS) são aplicados para fabricar cerâmicas compostas de matriz h-BN, que apresentam desempenhos significativamente melhorados para esses materiais em termos de campos mecânicos, térmicos e elétricos.

BRONISZEWSKI *et al* (2012) estudou as propriedades de compósitos de Al₂O₃-hBN óbitos por prensagem a quente a 1350°C, 20Mpa, 1hora de patamar sob atmosfera de argônio. O autor observou a redução da dureza do compósito à medida que aumentou o percentual de hBN. A Tabela 8 ilustra os valores de microdureza obtido nos laminados sinterizados a 1600°C. É possível observar o mesmo comportamento obtido pelos referidos autores, com incremento do dopante houve a redução do valor da dureza, quando comparado com o laminado de alumina pura.

Tabela 10- Valores de microdureza para os laminados Al₂O₃, A3hBN, A5hBN e A10hBN sinterizados a 1600 °C.

Composição	Microdureza (Hv)
Al	893,2
Al3hBN	726,7
Al5hBN	632,3
Al10hBN	587,6

Fonte: O Autor.

Os nanocompósitos obtidos por *Tape Casting* e sinterizados convencionalmente não atenderam os requisitos de dureza exigidos para ferramenta de corte, embora a resistência à flexão foi suficiente para atender aos valores exigidos de 1,5 GPa.

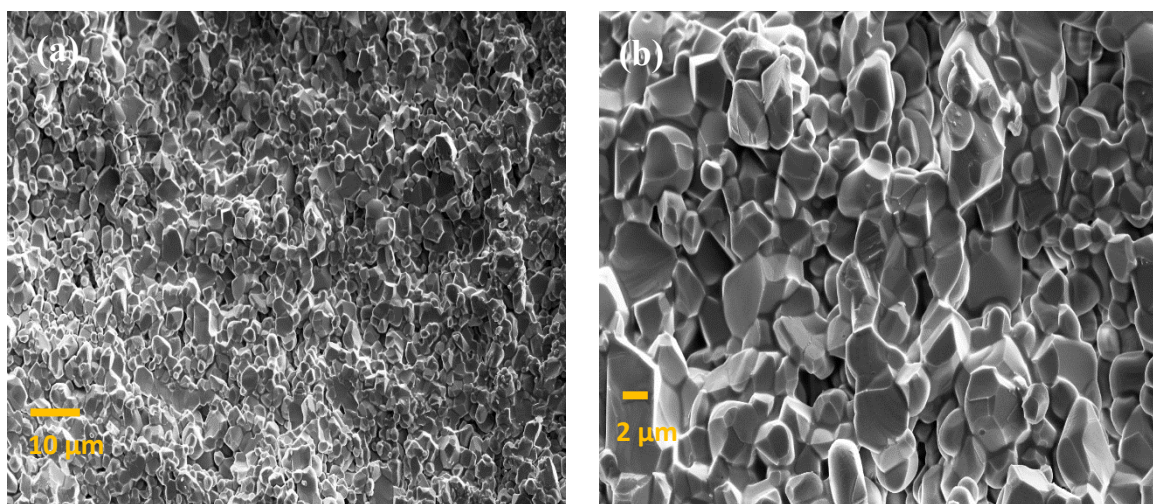
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Os aspectos morfológicos dos compósitos sinterizados Al₂O₃ e Al10hBN são observadas na Figura 23 e 24. Na Figura 23(a), nota-se a presença de grãos com diversos tamanhos e, morfologias irregulares, o que estar relacionado ao processo de mistura e ao tratamento térmico ao qual foi submetido. A Figura 23(b) demonstra a morfologia com uma maior ampliação, sendo possível observar a presença de porosidade isolada. É

Capítulo 5- Resultados e Discussões

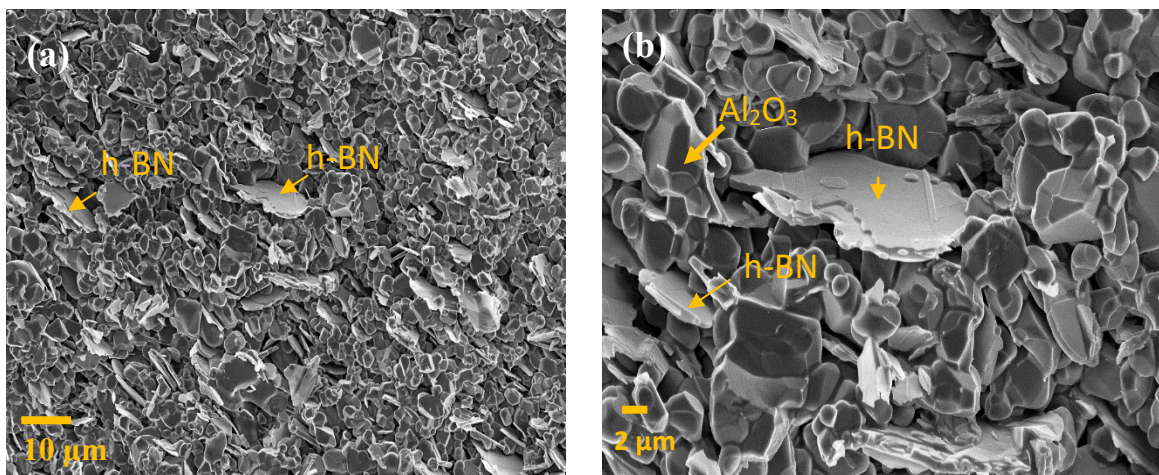
possível constatar a presença de partículas em formato de placas ou plaquetas na composição Al10hBN, Figura 24(a) e 24 (b), que podem ser atribuídas ao h-BN, resultado similar é encontrado no trabalho realizado por FRANÇA JUNIOR (2020). Os resultados obtidos confirmaram a eficiência do processo aplicado na obtenção do compósito cerâmico.

Figura 20 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al sinterizada a 1600 °C com aumento de 1KX: (a) e 3KX: (b).



Fonte: (O autor).

Figura 21 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al10hBN sinterizada a 1600 °C com aumento de 1KX: (a) e 3KX: (b).



Fonte: O Autor.

.Também foi possível observar a presença de um grande número de poros na composição Al10hBN, quando comparada com Al₂O₃. Essas micrografias corroboram

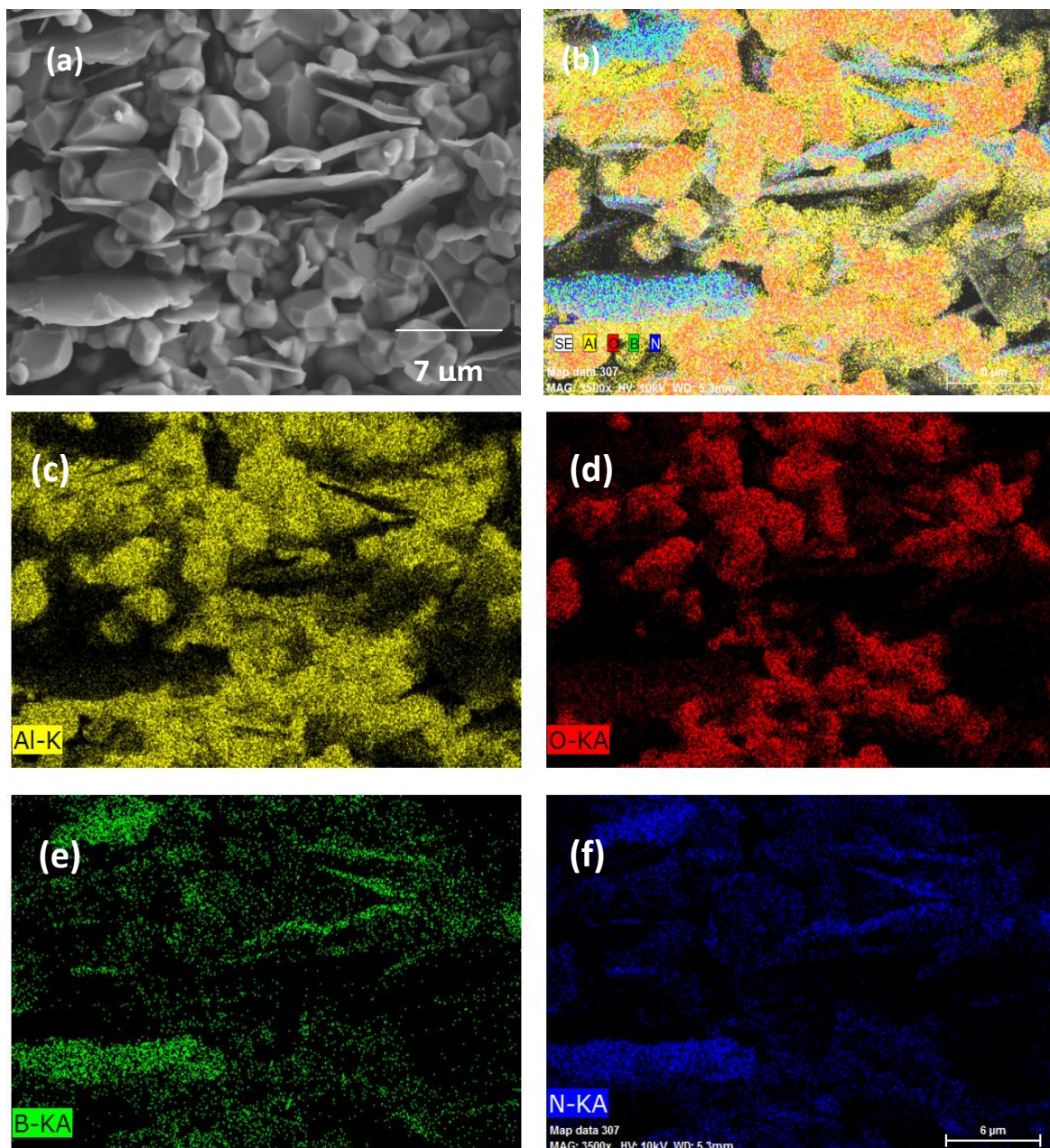
Capítulo 5- Resultados e Discussões

com os diferentes valores de porosidade aparente e densidade relativa, entre as composições, calculados e já discutidos anteriormente. Portanto, a partir das micrografias que foram obtidas, e dos valores de porosidade aparente e densidade relativa encontrados, a adição do hBN influenciou negativamente na densificação dos nanocompósitos, influenciando diretamente nas propriedades físicas e mecânicas das amostras

Na Figura 25 é possível observar o mapeamento da amostra Al10hBN, sendo demonstrado a presença no nitreto de boro e a disposição do mesmo em forma de plaquetas. A Figura 26-c, 26-d, 26-e e 26-f representam de forma isolada, respectivamente, a distribuição dos elementos alumínio, oxigênio, boro e nitrogênio. A Figura 26-b representa a distribuição de todos os elementos em uma visão geral, sendo possível identificar as plaquetas de nitreto de boro na matriz de alumina.

Capítulo 5- Resultados e Discussões

Figura 22 – Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da superfície de fratura da amostra Al10hBN sinterizada a 1600 °C com mapeamento.



Fonte: O Autor.

6 Conclusões

A técnica SPS para obtenção do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ mostrou-se promissor para fabricação de ferramentas de corte, uma vez que com menor temperatura e pressão, foi possível produzir compósitos com propriedades mecânicas adequadas.

O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-hBN}$ produzido através da técnica tape casting não apresentou-se viável para fabricação de ferramentas de corte, pois não atingiu valores de dureza apropriado. As suspensões cerâmicas produzidas apresentaram boa estabilidade, homogeneidade e comportamento pseudoplástico, permitindo, assim, a produção das fitas cerâmicas pela técnica de tape casting. A técnica tape casting mostrou-se eficiente na produção das fitas cerâmicas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-hBN}$, apresentando bons resultados, como: homogeneidade microestrutural, forte ligação interfacial entre os grãos, flexibilidade e ausência de defeitos superficiais. A incorporação do nitreto de boro afetou as propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos cerâmicos. Notou-se que com o aumento da incorporação ocorreu a redução da dureza e resistência mecânica, devido ao baixo coeficiente de autodifusão do nitreto de boro. A produção de ferramenta de corte por uma via com um melhor custo-benefício (*Tape Casting*) não se apresentou viável, pois não atingiu valores de dureza esperados, embora os resultados de resistência à flexão obtidos fiquem acima de 1,5 GPa.

*Capítulo 7 – Referências***7 Referências**

ACCHAR, W. et al. Mechanical performance of alumina reinforced with NbC, TiC and WC. **Materials Research**, v. 15, p. 821–824, 2012.

ACCHAR, W.; CAIRO, C. A. A.; CHIBERIO, P. Nano-structured alumina reinforced with NbC. **Composite Structures**, v. 225, p. 111109, 2019.

ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 427–430, 2009.

ACCHAR, W.; SILVA, J. R. B. DA. Surface characterization of alumina reinforced with niobium carbide obtained by polymer precursor. **Materials Research**, v. 9, p. 271–274, 2006.

ACCHAR, W.; WOLFF, D. M. B. Ceramic composites derived from poly (phenylsilsesquioxane)/Al₂O₃/Nb. **Materials Science and Engineering: A**, v. 396, n. 1–2, p. 251–254, 2005.

ALVES, H. P. D. A. Propriedades estruturais e magnéticas das fitas cerâmicas zircônia-partículas magnéticas e zircônia-grafeno. **Tese de Doutorado. UFRN**. 2020.

AMORIM, L. DE M. Estudo de densificação, caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-6Al-4V obtida por moagem de pós e sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS). [s.d.].

ARANTES, V. L. et al. Materiais com gradiente funcional a base de Al₂O₃/NbC obtidos por sinterização assistida por corrente elétrica. **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Anais...2016**

ARANTES, V. L.; SAKIHAMA, J.; VLEUGELS, J. Spark plasma sintered step graded Al₂O₃-NbC composites. **Ceramics International**, 2021.

Capítulo 7 – Referências

ARAÚJO, M. DOS R. Estudo de fitas nanocerâmicas de zircônia obtidas por tape casting. 2016.

BERGER, C.; SCHEERER, H.; ELLERMEIER, J. Modern materials for forming and cutting tools—overview. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 1, p. 5–16, 2010.

BRONISZEWSKI, K. et al. Properties of Al₂O₃–hBN composites. **International Journal of Materials and Metallurgical Engineering**, v. 6, n. 8, p. 653–656, 2012.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic materials: science and engineering. [s.l.] **Springer Science & Business Media**, 2007.

CHEN, W.-H. et al. Sintering behavior and mechanical properties of WC–Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering (SPS). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 414–417, 2015.

COLEMAN, B. D.; MARKOVITZ, H.; NOLL, W. Viscometric flows of non-Newtonian fluids: theory and experiment. [s.l.] **Springer Science & Business Media**, 2012. v. 5

CORRÊA, M. A. et al. ZrO₂ tape as flexible substrate to artificially nanostructured materials. **Materials Letters**, v. 196, p. 69–73, 2017.

D’ALFONSO, A. J. et al. Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. **Physical Review B**, v. 81, n. 10, p. 100101, 8 mar. 2010.

DEMUYNCK, M. et al. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. **Journal of the European Ceramic society**, v. 32, n. 9, p. 1957–1964, 2012.

DUAN, X. et al. Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 15, p. 3725–3737, 2016.

EL HAFIANE, Y. et al. Role of dispersant and humidity on the setting of millimetric films of aluminous cement prepared by tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2103–2111, 2012.

FRANÇA JÚNIOR, S. A. N. DE. Obtenção de substratos dielétricos multicamadas à base

Capítulo 7 – Referências

de silicato de cálcio com inserções de h-BN via tape casting. **Dissertação de Mestrado. UFRN**. 2020.

GENOVA, L. M. Caracterização de compósitos homogêneos e heterogêneos (materiais com gradiente funcional) a base de Al₂O₃-NbC para aplicações como de ferramentas de corte. **Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo**, , 2020.

GUILLOIN, O. et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, p. 830–849, 2014.

HERRERA, A. M. et al. Fabrication and characterization of alumina foams for application in radiant porous burners. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 17, n. 2, p. 973–987, 2012.

HOTZA, D. et al. Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review. **International Journal of Ceramic Engineering & Science**, v. 1, n. 1, p. 21–41, 2019.

HUANG, S. et al. Pulsed electric current sintering and characterization of ultrafine Al₂O₃-WC composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 3, p. 584–589, 2010.

KALE, A. B. et al. An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques. **Materials Characterization**, v. 163, p. 110204, 2020.

LIMA, H. D. DE. Desenvolvimento de rota tecnológica para produção de compósito de Nb-15% Cu utilizando moagem de alta energia e sinterização por SPS (spark sintering) visando aplicação em contatos elétricos. 2019.

LIU, Q. et al. Synthesis of thin alpha alumina platelets with a large aspect ratio. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 252–259, 2021.

MACHADO, A. R. et al. Teoria da Usinagem dos Materiais [Theory of Materials' Machining] **Edgard Blucher, São Paulo** [In Portuguese], 2011.

Capítulo 7 – Referências

MEDEIROS, D. R. DA S. Desenvolvimento de material para ferramenta de corte cerâmica autolubrificada. Brasil, 2018.

MORIANA, A. D.; ZHANG, S. Lead-free textured piezoceramics using tape casting: A review. **Journal of Materiomics**, v. 4, n. 4, p. 277–303, 2018.

NEČINA, V.; PABST, W. Influence of the heating rate on grain size of alumina ceramics prepared via spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 10, p. 3656–3662, 2020.

NORTH, B. Ceramic cutting tools—A review. **International journal of high technology ceramics**, v. 3, n. 2, p. 113–127, 1987.

NOVAIS, A. F. et al. Caracterização estrutural e morfológica de compostos químicos para produção vítrea. **Scientia Plena**, v. 15, n. 7, 2019.

OLIVEIRA, C. K. Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda. **Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, 2012.

PAN, Y. et al. Effects of h-BN addition on microstructures and mechanical properties of β -CaSiO₃ bioceramics. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 62, p. 275–281, 2016.

PASOTTI, R. M. R.; BRESSIANI, A. H. A. Sintering of alumina-niobium carbide composite. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 16, n. 4–6, p. 423–427, 1998.

PORSANI, N. K. et al. Rheological evaluation of hydroxyapatite. **Cerâmica**, v. 64, p. 325–330, 2018.

REN, L.; LUO, X.; ZHOU, H. The tape casting process for manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 9, p. 3874–3889, 2018.

Capítulo 7 – Referências

REVELO TOBAR, R. J. Obtenção e caracterização de substratos vitrocerâmicos dielétricos a base de dióxido de silício conformados por Tape Casting. **Tese de Doutorado Universidade de São Paulo**, 2019.

RIBEIRO, A. A. Análise de desempenho de uma ferramenta de corte cerâmica reafiada na usinagem do ferro fundido nodular GGG-60. **Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, 2016.

RIBEIRO RODRIGUES ALECRIM, L. Desenvolvimento de nanocompósitos de alumina-carbeto de nióbio por sinterização não-convencional. **Universitat Politècnica de València**, 2017.

RUBIO, D. et al. Tape casting of lanthanum chromite for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 250, p. 270–279, 2017.

UEHARA, J. L. H. Estudo de materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e carbeto de nióbio (NbC) obtidos por diferentes técnicas de sinterização. **Universidade de São Paulo**, 2017.

SALEM, R. E. P. Desenvolvimento de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ usando sinterização convencional e não convencional. 2017.

SALEM, R. E. P. et al. Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ nanopowder incorporation on the mechanical properties of 3Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ nanocomposites obtained by conventional and spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2504–2509, 2018.

SALRÀ CAMPS, M. Estudi i comparació de la pasta de calç i la calç en pasta. **Universitat Politècnica de Catalunya**, 2017.

SALVINI, V. R. et al. Processing optimization for production of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ceramic filters. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 13–18, 2001.

SANTANACH, J. G. et al. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. **Acta Materialia**, v. 59, n. 4, p. 1400–1408, 2011.

Capítulo 7 – Referências

SCHMITT-RADLOFF, U.; KERN, F.; GADOW, R. Spark plasma sintering and hot pressing of ZTA-NbC materials—A comparison of mechanical and electrical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 11, p. 4003–4013, 2018.

SHUBERT, V. A.; LEWIS, S. P. Size-dependence of infrared spectra in niobium carbide nanocrystals. **International Journal of Modern Physics C**, v. 23, n. 08, p. 1240001, 2012.

SILVA, L. B. DA. Desenvolvimento de cerâmicas com alta sinterabilidade à base de Nano Alumina reforçada com CBC produzidas por tape casting. 2019.

SOUTO, M. V. M. Estudo de métodos de dopagem para obtenção e caracterização de óxido e carbeto de nióbio com cobre e sua aplicação em compósitos sinterizados (Cu-NbC). 2017.

TERTULIANO, A. J. DE O. Consolidação do carboneto de nióbio (NbC) e compósitos por Spark Plasma Sintering (SPS): caracterização microestrutural e mecânica. **Universidade de São Paulo**, 2021.

TOKITA, M. Mechanism of spark plasma sintering (SPS). **Powder Metallurgy World Congress**, Kyoto. Anais.2000

TONELLO, K. P. DOS S. Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC para aplicação em ferramentas de corte. **Universidade de São Paulo**, 2013.

TROMBINI, V. et al. Spark plasma sintering (SPS) of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 62–67, 2007.

VARELA JIMÉNEZ, L. B. Obtenção e avaliação de recobrimentos nanométricos à base de nióbio depositados por processo PVD em aço AISI M2. **Universidade de São Paulo**, (2018).

WANG, J. et al. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. **Materials Today Physics**, v. 2, p. 6–34, 2017.

Capítulo 7 – Referências

WENG, Q. et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 14, p. 3989–4012, 2016.

WHITNEY, E. D. Ceramic cutting tools: materials, development and performance. [s.l.] **William Andrew**, 2012.

YU, M. et al. Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14845–14853, 2015.

ZHU, Z. et al. The effects of cutting parameters and tool geometry on cutting forces and tool wear in milling high-density fiberboard with ceramic cutting tools. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 91, n. 9, p. 4033–4041, 2017.