



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DE COMPÓSITOS ALUMINA-NÍOBIO OBTIDOS
VIA SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO**

Aline Luísa Bandeira Dotta

Caxias do Sul

2017

ALINE LUÍSA BANDEIRA DOTTA

**AVALIAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DE COMPÓSITOS ALUMINA-NIÓBIO OBTIDOS
VIA SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO**

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientadora: Prof^a. Dra. María Cristina Moré Farias

Co-orientador: Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz

Caxias do Sul, 10 de abril de 2017.

B214a Bandeira Dotta, Aline Luísa

Avaliação mecânica e tribológica de compósitos alumina-nióbio obtidos via sinterização por plasma pulsado / Aline Luísa Bandeira Dotta. – 2017.

120 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Maria Cristina Moré Farias.

Coorientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. compósito alumina nióbio tenacidade desgaste. I. Moré Farias, Maria Cristina, orient. II. Dudley Cruz, Robinson Carlos, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

“Avaliação mecânica e tribológica de compósitos alumina-Nb obtidos via sinterização por plasma pulsado”.

Aline Luísa Bandeira Dotta

Tese de doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Caxias do Sul, 10 de abril de 2017.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. María Cristina Moré Farias (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alberto Costa
Universidade de Caxias do Sul

*Ao André,
por todo amor e cumplicidade.*

AGRADECIMENTOS

Deus e seu Filho, pelas bênçãos recebidas e por serem minha inspiração e fortaleza.

À minha orientadora, Profa. Maria Cristina Moré Farias, toda minha gratidão pelo incentivo nesses anos, pelas discussões do trabalho e pela amizade. Por ser exemplo de profissional que mostra o amor pelo que faz com excelência, ética e comprometimento.

Ao co-orientador Prof. Robinson Cruz por disponibilizar os recursos do Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC).

Aos professores do PGMAT pelas instruções e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Perez Bergman e Matheus da Cunha da UFRGS, pela disponibilidade do laboratório e ajuda nos ensaios tribológicos iniciais.

À Profa. Izabel Machado pela disponibilidade do uso dos equipamentos do LFS-SP.

Aos alunos da Escola Politécnica da USP, Michael Cano e Gustavo Siebert pelo auxílio e ajuda na sinterização dos compósitos, análises de esclerometria e Raman.

Ao técnico do LCMic e amigo, Israel Krindges, pelas inúmeras imagens de FEG, troca de conhecimento, conversas e amizade.

À secretária do PGMAT e amiga, Marga, pela disposição em sempre nos ajudar e pelas conversas descontraídas.

Às minhas amigas Além do Tempo, Ana, Lílian, Marina, Rosiana e Tatiana, pela amizade de longa data, pelos momentos de alegria e de apoio, na vida acadêmica e pessoal.

Aos colegas de sala desses quatro anos, com que dividi experiências, momentos de estudo e discussões do trabalho, e também pelos momentos de descontração, principalmente à Marcele, Francisco, Leonardo e Wanke.

Aos meus pais, Aírto e Maria, que me deram o alicerce da educação e são responsáveis por quem sou hoje.

Aos meus irmãos, Tiago e Marina, que são meus companheiros, com quem vivi e vivo lindos momentos.

À CAPES, pela bolsa que possibilitou realizar este doutorado.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades mecânicas e tribológicas de compósitos de alumina reforçados com partículas de nióbio obtidos pela técnica de sinterização por plasma pulsado (*Spark Plasma Sintering* – SPS). Os pós de alumina e nióbio foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho e morfologia das partículas por difração laser e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Esses materiais particulados foram misturados e simultaneamente compactados e sinterizados via SPS com pressão uniaxial de 50 MPa a 1400°C. A microestrutura e as fases cristalinas dos materiais sinterizados foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios X, respectivamente. As propriedades mecânicas das amostras relacionadas com rigidez, dureza e tenacidade à fratura foram determinadas por meio dos ensaios de indentação instrumentada e de indentação Vickers. Para o estudo tribológico dos materiais cerâmicos foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento aplicando a técnica estatística de planejamento de experimentos. Foi utilizado o planejamento fatorial de dois níveis para avaliar os efeitos principais e de interação de três fatores – concentração de Nb, carga normal e contracorpo – sobre as respostas atrito e desgaste. As relações empíricas entre as respostas e os fatores de interesse foram obtidas por meio do planejamento fatorial de três níveis. Os ensaios de desgaste por deslizamento foram conduzidos a seco, a temperatura ambiente utilizando a configuração de esfera-sobre-disco, três níveis de carga normal (5 N, 10 N e 15 N), discos cerâmicos com três composições (alumina, alumina-15%Nb e alumina-25%Nb), bem como esferas metálicas (aço AISI 52100) e cerâmicas (Al_2O_3). O comportamento tribológico dos materiais foi avaliado quanto ao coeficiente de atrito, coeficiente de desgaste e mecanismos de desgaste. Os resultados indicaram que os compósitos apresentaram um aumento de sua resistência mecânica por terem valores de tenacidade à fratura superiores aos da alumina monolítica. Além disso, o índice de fragilidade, que correlaciona a rigidez, dureza e tenacidade à fratura foi menor para o compósito com maior teor de nióbio. Os resultados estatísticos indicaram que os efeitos principais e de interação da concentração de nióbio e do contracorpo foram significativos. O coeficiente de atrito para os compósitos foram ligeiramente menor para o contracorpo de aço. Os compósitos, quando em contato com o contracorpo de aço apresentaram resistência ao desgaste duas ordens de grandeza maior que a da alumina monolítica e valores de coeficiente de desgaste específico característicos do regime de desgaste moderado. A maior resistência ao desgaste dos compósitos foi relacionada com a formação de um tribofilme nas superfícies desgastadas, devido à transferência de material do contracorpo. A alumina monolítica apresentou maior desgaste em relação aos compósitos, devido à fratura frágil, principalmente quando em contato com o contracorpo de Al_2O_3 e sob maiores cargas. A boa resistência da interface matriz/reforço contribuiu para aumentar a tenacidade à fratura, bem como para impedir o arrancamento das partículas de nióbio da matriz de alumina e aumentar a resistência ao desgaste por deslizamento dos compósitos alumina – nióbio.

Palavras-chave: alumina, nióbio, compósito, tenacidade à fratura, desgaste por deslizamento

ABSTRACT

This work presents a study of the mechanical and tribological properties of niobium-reinforced alumina composites obtained by the spark plasma sintering (SPS) technique. Alumina and niobium powders were characterized regarding the size distribution and morphology of particles by laser diffraction and scanning electron microscopy, respectively. These particulates materials were mixed and simultaneously pressed and sintered by SPS with a uniaxial pressure of 50 MPa at 1400°C. The microstructure and crystalline phases of sintered materials were determined by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Mechanical properties of the samples related to the stiffness, hardness and fracture toughness were determined by means of the instrumented indentation test and the Vickers indentation test. For the tribological study of the ceramic materials, sliding wear tests were performed using the experimental design statistics technique. A factorial design at two levels was used in order to evaluate the main and the interaction effects of three factors – Nb concentration, normal load and counterbody – on friction and wear responses. Empirical relationships between the responses and the interest factors were obtained by means of the factorial design at three levels. Sliding wear tests were conducted in dry environment at room temperature using a ball-on-disc configuration, three levels of normal load (5 N, 10 N and 15 N), ceramic disks with three compositions (alumina, alumina-15%Nb e alumina-25%Nb), metallic (AISI 52100 steel) and ceramic (Al_2O_3) balls as well. The tribological behavior of the materials was evaluated with regard to friction coefficient, wear coefficient and wear mechanisms. The results showed that composites exhibited an increase in mechanical resistance because they had higher fracture toughness values than the monolithic alumina. In addition, the brittleness index that correlates the stiffness, hardness and the fracture toughness was lower for the composite with a higher niobium content. Statistical results indicated that the main and interactions effects involving niobium concentration and counterbody were significant. The friction coefficient for the composites was slightly lower for the steel counterbody. When sliding against the steel counterbody composites exhibited a wear resistance two orders of magnitude higher than that of the monolithic alumina and specific wear coefficient values characteristic of the mild wear regime. The higher wear resistance of composites was related to the tribofilm formation over worn surfaces, due to material transfer from the counterbody. Monolithic alumina showed a higher wear in relation to the composites, due to brittle fracture, mostly when sliding against the Al_2O_3 counterbody at higher loads. The good strength of matrix/reinforce interface contributed to increase the fracture toughness of composites, as well as to prevent the pull out of niobium particles from alumina matrix and to increase the sliding wear resistance of alumina – niobium composites.

Keywords: alumina, niobium, composite, fracture toughness, sliding wear

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resumo de vários mecanismos de tenacidade em materiais à base de cerâmica [22].	21
Figura 2: Ilustração esquemática da resposta de tensão-deformação à tração de compósitos de cerâmica reforçada com fibras em relação à resposta de cerâmica monolítica [22].	22
Figura 3: Esquema da trinca ligada pela partícula dúctil.....	23
Figura 4: Ponte de ligamento de Al na reação $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ [32].	23
Figura 5: Estrutura cristalina da alumina (Al, esferas pequenas; O, esferas grandes)[34].	24
Figura 6: Representação simplificado de uma máquina SPS [49].	28
Figura 7: Comparação dos perfis de sinterização para a cerâmica BaTiO_3 obtida por sinterização convencional e por SPS [50].	29
Figura 8: Entradas e saídas do sistema tribo lógico [54].	30
Figura 9: Atrito entre duas superfícies [55].	31
Figura 10: Geometria utilizadas nos ensaios de determinação de coeficiente de atrito [53].	33
Figura 11: Modelo de desgaste abrasivo com (a) dois corpos e (b) três corpos [56].	34
Figura 12: Mecanismos de desgaste abrasivo [51]	35
Figura 13: Mudança do tipo de mecanismo de desgaste abrasivo e da taxa de desgaste em função do ângulo de ataque [51].	36
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do par alumina-alumina desgastado em ar com velocidade de 11.mm/s e carga normal de 9,8 N.....	37
Figura 15: Tipos de trincas formadas pelo desgaste por deslizamento [60].	37
Figura 16: Formação de partículas de desgaste no mecanismo de desgaste adesivo [61].	38
Figura 17: Mapa de desgaste para o par alumina-alumina.....	40
Figura 18: Etapas executadas na preparação e caracterização das amostras de alumina monolítica e de compósitos alumina-nióbio.	42
Figura 19: Corte vertical do conjunto utilizado na sinterização por plasma pulsado.	45
Figura 20: Fotografias da câmara do equipamento de sinterização por SPS. (a) Interior da câmara do SPS e (b) molde durante a sinterização.....	45

Figura 21: Micrografias típicas obtidas por meio do FESEM: (a) micrografia original, (b) imagem processada pelo software Image J, indicando a área (em vermelho) considerada no cálculo da fração de nióbio presente no compósito. Nesta imagem, área vermelha apresenta 12,01% da área total.	48
Figura 22: Representação da curva típica obtida no ensaio na determinação do módulo de elasticidade [66].	49
Figura 23: Esquema de uma impressão Vickers para a determinação da tenacidade à fratura.	51
Figura 24: Planejamento misto constituídos de pontos.....	53
Figura 25: Distribuição do tamanho de partícula da (a) alumina aglomerada e (b) alumina desaglomerada.	57
Figura 26: Imagens de MEV dos pós de alumina (a) mostrando a formação de aglomerados e (b)após o pó ser desaglomerado – detalhe da morfologia do grão.....	57
Figura 27: Distribuição de tamanho de partículas do nióbio.	58
Figura 28: Micrografia do pó de nióbio.....	58
Figura 29: Difratoograma de Raios X (a) pó de alumina, (b) pó de nióbio metálico, (c) alumina sinterizada, (d) alumina-15Nb e (e) alumina-25Nb.....	60
Figura 30: (a) microestrutura da Alumina e distribuição das partículas de Nb das amostras (b) alumina-15Nb e (c) alumina-25Nb.	61
Figura 31: Microestrutura do compósito alumina-25Nb após ataque térmico em atmosfera controlada de Ar (a) partícula de nióbio e (b) detalhe da interface.	61
Figura 32: (a) Valores de dureza em relação a carga aplicada. (b) Valores experimentais e ajustados da carga em função da diagonal da impressão Vickers.....	63
Figura 33: Micrografias de trincas provocadas por penetrador de diamante Vickers da amostra alumina-15Nb (a) extensão da trinca e (b) detalhe com a partícula de Nb.....	65
Figura 34: Micrografias de trincas provocadas por penetrador de diamante Vickers da amostra alumina-25Nb (a) extensão da trinca, (b) detalhe com a partícula de Nb, (c) extensão da trinca e (d) detalhe do fechamento da trinca.....	66
Figura 35: Variação do comprimento da diagonal da impressão Vickers com o índice de fragilidade da alumina e compósitos alumina-nióbio.	67
Figura 36: Micrografias do ensaio de <i>Scratch test</i> obtido para o compósito alumina-25Nb para cargas de (a) 5 N, (b) e (c) entre 10 e 20 N e (d) entre 25 e 30 N.	69

Figura 37: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as diferentes concentrações de Nb, com carga normal de 5, 10 e 15 N para os contracorpos de (a,b e c) aço 52100 e (d, e e f) Al ₂ O ₃	71
Figura 38: Superfície de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de atrito em função do % de Nb e carga normal para o contracorpo de (a) aço 52100 e (b) Al ₂ O ₃	76
Figura 39: Perfil tridimensional das trilhas de desgaste para a carga normal de 15 N e contracorpo de Al ₂ O ₃ para o disco de(a) alumina e (b) alumina-25Nb.....	78
Figura 40: Perfil tridimensional da trilha de desgaste para o compósito alumina-25Nb, com carga normal de 15 N e contracorpo de aço.	79
Figura 41: Superfície de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de desgaste em função do % de Nb e carga normal para o contracorpo de (a) aço 52100 e (b) Al ₂ O ₃	82
Figura 42: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par Alumina-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.	83
Figura 43: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico Alumina – aço ensaiado com carga normal de 15 N.	84
Figura 44: Espectros de Raman para o par alumina – aço com carga de 15 N.	85
Figura 45: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par Alumina-Al ₂ O ₃ obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.	86
Figura 46: Espectros de EDS da trilha de desgaste do par tribológico Alumina – Al ₂ O ₃ ensaiado com carga normal de 15 N.	87
Figura 47: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-15Nb-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.	88
Figura 48: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – aço ensaiado com carga normal de 15 N.....	89
Figura 49: Espectros de Raman para o par alumina-15Nb – aço com carga de 15 N.	90
Figura 50: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par 15-Al ₂ O ₃ obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.....	91
Figura 51: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – Al ₂ O ₃ ensaiado com carga normal de 15 N.	92
Figura 52: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-25Nb-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.	93

Figura 53: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-25Nb-Al ₂ O ₃ obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N...	93
Figura 54: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – aço ensaiado com carga normal de 15.	94
Figura 55: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – Al ₂ O ₃ ensaiado com carga normal de 15 N.	95
Figura 56: Regiões de desgaste moderado, severo e transição moderado-severo, delimitadas pelas faixas de valores do coeficiente de desgaste específico plotado em função do índice de severidade de contato, $S_c = p_{max}H^*$	99
Figura 57: Regiões de desgaste moderado, severo e transição moderado-severo, delimitadas pelas faixas de valores do coeficiente de desgaste específico plotado em função do índice de severidade contato-mecânico, $S_{c,B} = p_{max}H^*B$	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplo de aplicação de compósitos cerâmica-metal [6].	20
Tabela 2: Comparação dos dados típicos das propriedades dos materiais cerâmicos.	25
Tabela 3: Composição dos compósitos cerâmica metal.	44
Tabela 4: Combinação dos níveis dos fatores de acordo com o planejamento fatorial 3^2	54
Tabela 5: Diâmetros médios (D médio) e diâmetro (D_{10} , D_{50} e D_{90}) das partículas de nióbio e de alumina.	56
Tabela 6: Densidade das amostras cerâmicas.	59
Tabela 7: Módulo de elasticidade dos materiais estudados.	62
Tabela 8: Valores para a tenacidade a fratura	64
Tabela 9: Coeficiente de atrito médio para as diferentes condições de ensaio de desgaste, como resultado da aplicação de planejamento fatorial.	72
Tabela 10: Estimativas por ponto, por intervalo (95%) e testes de hipóteses para os efeitos da %Nb (P), carga normal (C) e contracorpo (CC) no coeficiente de atrito do planejamento fatorial 2^3 da Tabela 9. Os efeitos estatisticamente significativos estão destacados.	74
Tabela 11: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de atrito para o contracorpo de aço 52100.	75
Tabela 12: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de atrito para o contracorpo de Al_2O_3	75
Tabela 13: Coeficiente de desgaste médio para as diferentes condições de ensaio, como resultado da aplicação de planejamento fatorial 3^3	77
Tabela 14: Estimativas por ponto, por intervalo (95%) e testes de hipóteses para os efeitos da %Nb (P), carga normal (C) e contracorpo (CC) no coeficiente de atrito do planejamento fatorial 2^3 da Tabela 13. Os efeitos estatisticamente significativos estão destacados.	80
Tabela 15: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de desgaste para o contracorpo de aço 52100.	80
Tabela 16: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de desgaste para o contracorpo de Al_2O_3	81
Tabela 17: Parâmetros utilizados para o cálculo de severidade de contato.	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Materiais cerâmicos.....	18
3.2	Compósito Cerâmica-Metal	19
3.3	Mecanismos de tenacificação.....	20
3.4	Alumina	24
3.5	Nióbio.....	26
3.6	Spark Plasma Sintering (SPS)	27
3.7	Tribologia	29
3.7.1	Atrito	31
3.7.2	Desgaste	33
3.7.3	Desgaste em materiais cerâmicos.....	38
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.1	Processamento e caracterização dos pós de alumina e de nióbio	42
4.2	Obtenção dos corpos cerâmicos e compósitos	44
4.3	Sinterização dos discos por SPS	44
4.4	Caracterização física dos materiais.....	46
4.5	Determinação das fases cristalinas.....	47
4.6	Caracterização microestrutural dos materiais.....	47
4.7	Caracterização mecânica	48
4.7.1	Módulo de elasticidade.....	48
4.7.2	Dureza	49
4.7.3	Tenacidade à fratura	50
4.7.4	Esclerometria unidireccional (<i>Scratch test</i>)	51

4.8	Caracterização tribológica	51
4.8.1	Delineamento Experimental	51
4.8.2	Ensaio tribológico.....	54
4.8.3	Determinação dos mecanismos de desgaste.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	Distribuição granulométrica e morfologia das partículas	56
5.2	Densidade dos corpos cerâmicos e compósitos	59
5.3	Fases cristalinas dos materiais.....	59
5.4	Microestrutura dos materiais	60
5.5	Propriedades mecânicas	62
5.6	Propriedades tribológicas	70
5.6.1	Coeficiente de atrito.....	70
5.6.2	Coeficiente de desgaste	77
5.6.3	Mecanismos de desgaste	82
5.6.4	Discussão final	96
6	CONCLUSÕES.....	102
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
8	ANEXO A	105
9	REFERÊNCIAS	114

1 INTRODUÇÃO

As perdas na atividade industrial, que causam danos ambientais, têm origem significativa nos fenômenos tribológicos que envolvem atrito, desgaste e má lubrificação dos componentes mecânicos. Esses são ainda mal compreendidos e pouco tratados no âmbito das engenharias no país. Segundo o Estudo Prospectivo de Materiais Avançados da CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos), os desperdícios financeiros devido a desgastes, da ordem de 1 a 6% do PIB (Produto Interno Bruto), poderiam ser evitados na atividade produtiva. Em torno de 20% dessas perdas têm condições de serem evitadas, fazendo uso da aplicação de técnicas de tribologia já dominadas em outros países [1].

A preocupação com os impactos econômicos devido à utilização dos conhecimentos de tribologia se iniciaram em 1966, em um relatório feito por Jost para o comitê do departamento Inglês de Educação e Ciência. Neste relatório, o termo tribologia foi definido como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados” [2]. Esse estudo é considerado o marco do início da tribologia [3]. Neste relatório foram apresentadas as estimativas de reduções de gastos, que pelo uso do conhecimento existente poderiam reduzir as perdas por desgaste em 20% [2]. O fator ambiental também é muito importante na análise global das perdas por desgaste, na qual as maiores perdas no motor de um automóvel, por exemplo, são devidas ao resfriamento e à exaustão. Apenas 12% da potência do motor são transmitidas às rodas, já as perdas por atrito são aproximadamente de 15% [3].

Diversas outras formas de impacto ambiental, associadas ao desgaste, podem ser enumeradas: o descarte de lubrificantes, o consumo de recursos não renováveis, como elementos de liga, pela oxidação e degradação; e as emissões de poluentes, são algumas delas [1]. Considerando melhorias de 20%, a economia seria de 300 milhões de reais por ano e uma redução de 37.500 toneladas de CO₂ emitidos para atmosfera, apenas na cidade de São Paulo [3]. Não obstante, há indicações de que se deve favorecer também o estudo clássico do comportamento tribológico de materiais nos mais diversos sistemas mecânicos. Como por exemplo, estudos podem auxiliar na seleção de materiais utilizados na confecção de componentes mecânicos e também na definição de condições ideais de trabalho,

possibilitando a redução de custos de manutenção e de reposição de peças, além da economia devido ao aumento da vida dos componentes e do próprio equipamento.

Os materiais cerâmicos são de grande interesse para muitos elementos de máquinas que demandem precisão e operação em vários ambientes. Eles têm uma combinação útil de propriedades, tais como a baixa densidade, boa estabilidade térmica e química em temperaturas elevadas, resistência à corrosão, expansão térmica baixa, excelente resistência ao desgaste e elevada dureza em uma ampla gama de temperaturas [4-8].

O Si_3N_4 já foi utilizado em válvulas nos motores à gasolina e diesel por causa de suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas [9]. O SiC (carbeto de silício) em vedações mecânicas de água ou rolamentos lubrificados com água [10]. A alumina e outras cerâmicas têm sido usadas como materiais de ferramentas de corte [11, 12], que são melhores do que o aço rápido tradicional. Todos estes exemplos mostram a utilidade de cerâmicas avançadas como tribomateriais, e o alto potencial para aplicação em triboelementos em futuras máquinas e dispositivos. Esses desempenhos resultam principalmente das reações triboquímicas únicas e da alta dureza da cerâmica, juntamente com os altos valores de módulos elásticos. As propriedades químicas e físicas funcionam eficazmente para reduzir o desgaste e formar superfície de desgaste lisa, o que é necessário para uma boa lubrificação e baixo atrito[13].

No entanto, existem vários empecilhos para a utilização de materiais cerâmicos avançados em maior escala, sendo o custo e confiabilidade os principais. Durante as últimas décadas, muitas pesquisas foram direcionadas para transpor estas e outras barreiras, a fim de reduzir o custo de produção e melhorar a confiabilidade dos componentes, como o uso dos compósitos cerâmicos a base de alumina, que têm sido bastante aplicados como componente de alta tecnologia. Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste, muitos compósitos têm sido desenvolvidos, entre os quais se destacam Al_2O_3 -SiC_{wiskers}, Al_2O_3 -TiC e Al_2O_3 -ZrO₂.

Além dos reforços a base de cerâmicos, pesquisas revelam que a alumina pode ter sua tenacidade aumentada pela incorporação de partículas metálicas (Ni, Cr, Ti e Al), e por conseguinte sua resistência à fratura [14-17]. O principal mecanismo responsável pelo aumento da tenacidade por este método é atribuído a pontes que se formam na fase do reforço, ligando a matriz e impedindo a formação de trinca e/ou sua propagação [18]. O grau

de tenacificação pode ser aumentado através da modificação das características da interface para promover o descolamento entre o reforço e a matriz [19].

A possibilidade de usar outros reforços metálicos na alumina, como o nióbio, já foi apresentada em alguns estudos que mostram tanto o aumento da tenacidade [4, 19], como do seu comportamento tribológico [20]. Porém há uma carência de estudos que correlacionem tais propriedades – mecânicas e tribológicas. Como a maioria das jazidas mundiais de nióbio (98%) estão localizadas no Brasil [21], a avaliação quanto ao seu desempenho torna-se relevante para futuras aplicações.

Em função disso, este trabalho se concentra no desenvolvimento de compósitos com matriz cerâmica de alumina com incorporação de partículas de nióbio e no estudo da tenacidade à fratura e comportamento tribológicos desses materiais.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal é avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos de alumina com adição de nióbio metálico obtidos por SPS (Sinterização por Plasma Pulsado). Os objetivos específicos do trabalho são:

- Obter corpos de prova de compósitos de alumina-nióbio via sinterização por plasma pulsado;
- Testar a hipótese das partículas de nióbio possuir a capacidade de impedir o crescimento de trincas e de favorecerem o aumento da tenacidade à fratura de compósitos de alumina com diferentes adições de nióbio;
- Quantificar e avaliar os efeitos da concentração de nióbio, pressão de contato e dureza do material do contracorpo, assim como a interação entre eles no coeficiente de atrito e na resistência ao desgaste dos compósitos cerâmicos;
- Estudar o papel das partículas de nióbio na redução do coeficiente de atrito devido a reações de tribo-oxidação e no aumento da resistência ao desgaste associado à sua ação tenacificante;
- Estudar as relações entre as propriedades mecânicas (rigidez, dureza e tenacidade à fratura) e a resistência ao desgaste dos compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais cerâmicos

Geralmente, os materiais cerâmicos são definidos como uma classe de materiais inorgânicos não metálicos que podem ser processados ou utilizados a elevadas temperaturas e que se caracterizam por ligações predominantemente iônicas ou covalentes. Os avanços científicos e tecnológicos têm possibilitado a expansão das aplicações desses materiais em tecnologias de ponta, como as da indústria aeroespacial, nuclear, eletrônica, biomédica, entre outras [20, 22, 23]. De modo geral, as cerâmicas estruturais se destacam em relação aos metálicos por apresentarem alto ponto de fusão, elevados valores de dureza, rigidez, resistência mecânica a elevadas temperaturas e resistência à corrosão e por serem menos densos. No que se refere ao comportamento tribológico, a elevada dureza das cerâmicas favorece a resistência ao desgaste abrasivo e oxidativo[24], enquanto a maior rigidez confere maior resistência às tensões de contato elásticas (tensões de Hertz). O alto ponto de fusão pode proteger as superfícies cerâmicas contra danos ocasionados durante contatos a elevadas temperaturas. A baixa densidade das cerâmicas também é uma propriedade que pode ser aproveitada em aplicações envolvendo fenômenos tribológicos que requerem o uso de componentes mais leves. Além disso, a elevada resistência à compressão das cerâmicas estruturais é outra propriedade que pode ser útil em aplicações tribológicas em que altas tensões de contato compressivas estão presentes.

Muitas dessas propriedades são favoráveis em aplicações que incluem insertos de ferramentas de usinagem, partes de motores, bocas de foguetes, peças de ônibus espaciais, partes de implantes ortopédicos, entre outros. Apesar de suas propriedades atrativas, a maior limitação das cerâmicas é a sua baixa tenacidade, fato que tem restringido suas aplicações em componentes estruturais [8].

Algumas das aplicações das cerâmicas estruturais, por exemplo, produtos para componentes de bombas ou máquinas têxteis, resultam no elevado custo de produção e limitadas operações de modelagem, particularmente, de peças com complexa geometria tridimensional (3D). Este último fator mencionado é de grande importância, uma vez que a usinagem da cerâmica é um processo demorado e caro, que comumente requer ferramentas

de diamante e, portanto, em muitos casos, incide que até 80% dos custos totais de produção refere-se ao produto feito de material cerâmico [6].

3.2 Compósito Cerâmica-Metal

Com a evolução da tecnologia, o design e desenvolvimento de novos materiais são imprescindíveis para satisfazer as especificações exigidas. Neste panorama, compósitos de cerâmicas se tornaram uma opção para atender às expectativas que não são atingíveis por materiais monolíticos [25]. Para a matriz de alumina, os compósitos cerâmicos podem ser classificados de acordo com a inserção da segunda fase, que podem ter forma de partículas, plaquetas ou whisker e de diferentes materiais [26].

Os compósitos de material cerâmica frágil com inserção de partículas metálicas dúcteis, são usados em peças que exijam resistência à fratura [4, 20, 27, 28]. As partículas metálicas em uma matriz de cerâmica podem dispersar a energia da propagação de trinca e como resultado aumentar a resistência à fratura do material [29]. Os metais que são capazes de exibir deformação plástica antes da fratura, devido à alta mobilidade dos deslocamentos, enquanto os materiais cerâmicos não mostram essa característica, por causa da sua baixa resistência a tenacidade [4, 6, 16]. Por exemplo, os valores de tenacidade à fratura para a Al_2O_3 e o Si_3N_4 são 3-5 e 3-6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Em comparação temos os valores de tenacidade à fratura para os metais puros como o Al, Cu ou Ni que podem chegar a valores entre 100-150 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [6].

Alguns mecanismos que provocam a dispersão de energia de fratura são: (a) deflexão do caminho da trinca por partículas, (b) a ramificação de trincas e (c) relaxamento de tensão através de fluxo plástico local [29]. Estudos realizados com compósitos de $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram aumento da tenacidade à fratura, 12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mesmo com temperaturas de cerca de 800°C [4].

Nas últimas três décadas, a investigação se intensificou na área de compósitos cerâmica-metal na escala acadêmica e foi combinada com a pesquisa no campo da ciência da cerâmica aplicada. Como resultado desses esforços combinados, diferentes compósitos cerâmica-metal (Tabela 1) foram desenvolvidos com sucesso para o uso prático.

Tabela 1: Exemplo de aplicação de compósitos cerâmica-metal [6].

Aplicação	Composição	Fração de volume de cerâmicos (%)
<i>Ferramentas, matrizes, brocas, lâminas de corte a jato</i>	<i>WC-Co, (TiC, MoSi₂)-Ni</i>	<i>60-90</i>
<i>Combustíveis nucleares</i>	<i>TiC-Mo (W, Co), TiC-Fe, UO₂-(U, Mo, W, Fe), PuO₂-Fe,</i>	<i>40-80</i>
<i>Barras de controle</i>	<i>U₃O₈-Al, UAl₂-Al, B₄C-Al</i>	<i>35-95</i>
<i>Rolamentos</i>	<i>BN-W, Fe-Fe₂O₃</i>	<i>5-25</i>
<i>Proteção de termopar</i>	<i>Fe-SiO₂-Grafite, Fe-Al₂O₃-Grafite, ZrO₂-Mo, Al₂O₃-Mo, Cr₂O₃-Cr, Al₂O₃-W</i>	<i>25-45</i>
<i>Pelotas de ignição</i>	<i>Fe₂O₃-Al, BaO₂-(Al, Mg), ThO₂-Ca</i>	<i>70-80</i>
<i>Cadinhos</i>	<i>Al₂O₃-Fe</i>	<i>15</i>
<i>Contatos</i>	<i>Grafite-Cu (Sn, Pb), CdO-Ag, BeO-Cu</i>	<i>1-20</i>
<i>Emissor de cátodos</i>	<i>UO₂-Mo, Ba₂CaWO₆-W</i>	<i>80-98</i>
<i>Armadura</i>	<i>B₄C-Al</i>	<i>65-80</i>

3.3 Mecanismos de tenacificação

O tipo de mecanismo de tenacificação é, em grande parte, determinado pela força da interface entre a matriz de cerâmica e as partículas de metal. Uma fraca ligação de partículas com a matriz limita significativamente a deformação plástica imposta às partículas durante a formação de trincas e, assim, provoca um aumento menor de tenacidade à fratura. O aumento na fração de tenacidade é também influenciado pelo tamanho, forma e arranjo espacial da fase dúctil. Essas características dependem da rota de processamento de compósitos cerâmica-metal que são normalmente obtidos por meio da consolidação de pós cerâmicos e metálicos ou por infiltração do metal líquido na cerâmica porosa [29].

Uma vez iniciado o surgimento da trinca, é relativamente fácil ocorrer sua propagação. No caso dos metais, a ocorrência da formação da trinca acontece devido ao movimento de deslocamento dos campos de tensões na ponta da trinca, reduzindo assim a força total de condução e postergando a propagação. Tendo em vista essa falta de movimento nos materiais cerâmicos, esse fenômeno poderá não ocorrer. Desta forma, uma vez que o tamanho crítico da trinca é atingido, tende a crescer de uma maneira instável, levando à fratura do componente cerâmico [22].

A partir de aspectos fundamentais, se há interação entre o crescimento da trinca e a microestrutura, pode ocorrer a absorção de uma parte da energia dos campos de tensões da

ponta da trinca, e então a força motriz da propagação da trinca irá diminuir [22]. Tais mecanismos para melhorar a resistência do crescimento da trinca - os mecanismos de tenacificação - podem ser amplamente classificados em dois tipos, indicados na Figura 1:

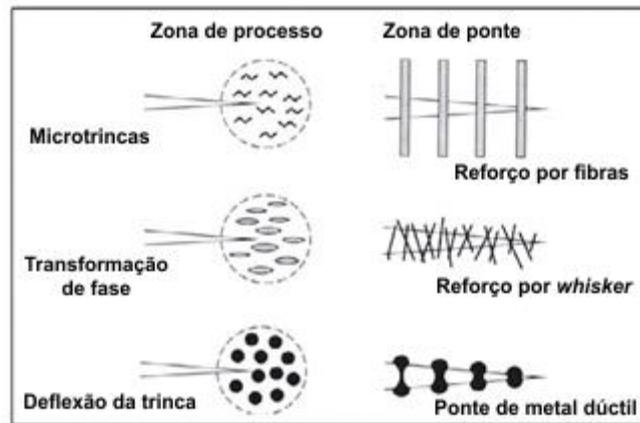


Figura 1: Resumo de vários mecanismos de tenacidade em materiais à base de cerâmica [22].

- *Mecanismos da zona de processo:* A resistência acentuada do crescimento da trinca na tenacificação dos cerâmicos é realizada devido ao volume de **expansão da transformação induzida da fase** ou ao **microtrincamento** ou ainda na **deflexão da trinca** em torno de sua ponta.

No caso da transformação da tenacificação, por exemplo, a transição da zircônia tetragonal para monolítica no campo de tensões na ponta da trinca envolve expansão de volume. E uma microestrutura restrita a isso resulta em tensões de compressão nas fases da trinca, que conduz ao fechamento da ponta da trinca.

A deflexão da trinca é baseado em modelo já existente para materiais monolíticos que possuem anisotropia elástica, como a alumina policristalina. A anisotropia elástica é então responsável pela mudança da trajetória da trinca que se propaga pela microestrutura do material policristalino [30]. Quando o material policristalino é composto por mais de uma fase com diferentes propriedades elásticas como no caso dos compósitos cerâmicos, a deflexão de trinca é um importante mecanismo de tenacificação [26]. Esse tipo de mecanismo é principalmente realizado em compósitos contendo partículas, *whiskers*, ou fibras como uma segunda fase. Essencialmente a tortuosidade do caminho da trinca é aumentada conforme essa ignora a segunda fase mais dura ou rígida. É obtido um incremento máximo na tenacificação da trinca induzida pela deformação no compósito com um volume aproximado

de 30% de partículas de reforço. O tamanho de partícula e forma, bem como a distribuição de partículas de segunda fase, também influenciam no incremento de dureza alcançado [22].

- *Mecanismos da zona de ligação*: esse tipo de tenacificação é realizado com compósitos reforçados com fibras, *whiskers* ou material dúctil. Tanto a matriz e a fibra de SiC são inerentemente frágeis. No entanto a tenacidade de compósitos de SiC/SiC_f pode ser muito alta e os mecanismos subjacentes envolvem ligações na trinca devido à interação fibra-trinca. A combinação destes mecanismos conduz basicamente a uma resposta não linear da tensão-deformação devido à tração do compósito, levando a um comportamento tolerante ao dano (Figura 2).

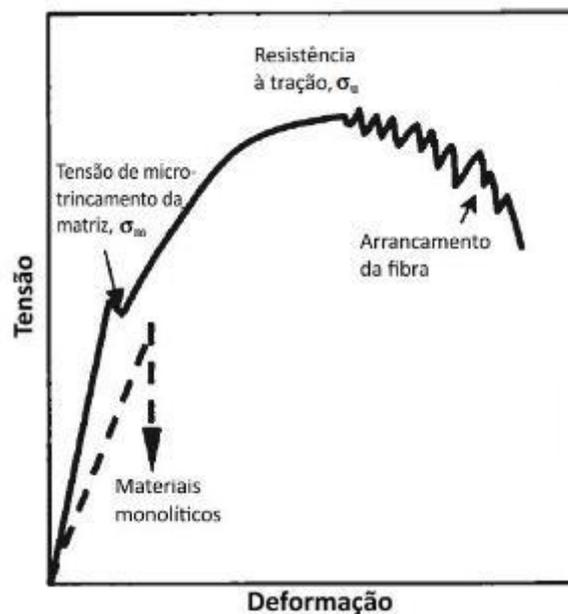


Figura 2: Ilustração esquemática da resposta de tensão-deformação à tração de compósitos de cerâmica reforçada com fibras em relação à resposta de cerâmica monolítica [22].

Possíveis mecanismos de reforço em compósitos cerâmico-metal que podem gerar propriedades melhoradas se dão por uma ponte nas fases de metal dúctil, unindo os grãos da matriz cerâmica, gerando uma zona de processo de blindagem e deflexão na trinca. Acredita-se que uma fase de metal, deformada plasticamente, gerada entre as trincas da matriz de cerâmica é o mecanismo de aumento da tenacidade mais eficaz em compósitos cerâmica-metal [6, 28, 31]. A Figura 3 mostra esse mecanismo descrito.

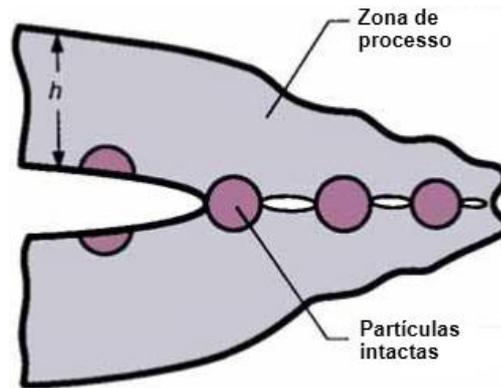


Figura 3: Esquema da trinca ligada pela partícula dúctil.

A Figura 4 mostra a ponte de Al, deformada plasticamente, formada entre a trinca no compósito cerâmica-metal de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ [32]. Os ligamentos da ponte exercem tensões de fechamento que reduzem a intensidade da tensão eficaz na ponta da trinca. Há um consenso geral de que a contribuição da tenacificação por deformação plástica das fases dúcteis é regido pela força de rendimento do componente de metal e sua tensão de escoamento uniaxial, sob a restrição de que se tenha uma interface bem ligada entre o metal e a matriz frágil [6, 28]. A fração de volume da fase metálica, tamanho de ligamentos, as propriedades da liga e propriedades da interface podem influenciar na tenacificação dos compósitos cerâmica-metal [16].

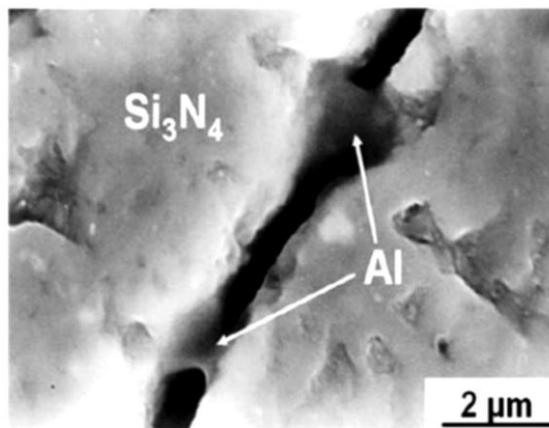


Figura 4: Ponte de ligamento de Al na reação $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ [32].

No estudo do comportamento da fratura em temperatura ambiente e a deformação em altas temperaturas da alumina contendo 20% de partículas de Nb, os resultados indicaram que o compósito exibiu um aumento de 300% na resistência da propagação de trincas quando comparado com a alumina monolítica [19].

3.4 Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos mais importantes e responsável por uma grande variedade de aplicações industriais. A estrutura cristalina da α -alumina conhecida como corundum é a forma termodinamicamente estável da alumina em todas as temperaturas [33].

A alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Figura 5), com os íons de alumínio ocupando os interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio.

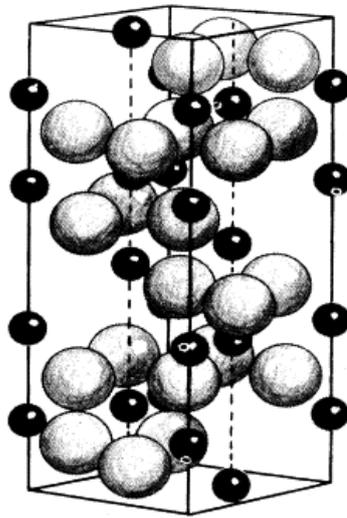


Figura 5: Estrutura cristalina da alumina (Al, esferas pequenas; O, esferas grandes)[34].

Duas características tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo: a disponibilidade futura, pois as estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para vários anos; e suas propriedades, como a refratariedade, alta dureza, resistência ao ataque químico, desgaste, corrosão e em temperaturas altas e baixas, rigidez dielétrica e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos [35, 36].

Porém a alumina possui limitações como todo material empregado na engenharia. A alumina é um material que apresenta uma fragilidade grande, tenacidade à fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Na Tabela 2 são apresentados os valores de propriedades mecânicas de diferentes materiais cerâmicos. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C , onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos. A presença de poros também é responsável

por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5 % na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20% [37].

Tabela 2: Comparação dos dados típicos das propriedades dos materiais cerâmicos.

Cerâmica Propriedade	Si₃N₄	TiN	Al₂O₃	PSZ	SiC	TiC
<i>Massa Específica (g/cm³)</i>	3,2	5,4	3,99	5,75	3,2	4,9
<i>Dureza HV (Kgf/mm²)</i>	1600	2000	1900	1250	2600	3000
<i>Tenacidade à Fratura (MPa m^{1/2})</i>	5,0	--	3.5	8,0	3,5	4,0
<i>Coef. Expansão Térmica (10⁻⁶/K)</i>	3,0	8,5	8,0	13	4,5	8,5
<i>Módulo de Elasticidade (GPa)</i>	300	--	380	240	440	450

O pó de alumina, como qualquer partícula de cerâmica, possui superfície geralmente hidratado, e tendem a se aglomerar sob a influência de forças de *van der Waals*. Aglomerados e agregados devem ser evitados, porque eles dão origem a heterogeneidades no empacotamento das partículas durante sinterização, o que resulta em contrações diferenciais e a formação de poros. A sua erradicação exige uma fase preliminar de desaglomeração e dispersão, geralmente realizada por moagem [38].

A alumina é utilizada em aplicações em componentes resistentes ao desgaste como vedações da bomba de água. A melhoria do seu desempenho através da adição de uma segunda fase, uma melhor compreensão das relações microestrutura-propriedade e uma melhoria no projeto pode ajudar a aumentar o número de aplicações em potencial desta cerâmica [20].

Por isto, têm sido muito estudados os compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com outros materiais cerâmicos [39-41], compósitos cerâmica-metal com alumina e a adição de um metal [4, 5, 19, 20, 25, 29, 31] na formulação que possuam propriedades mecânicas que compensem a baixa tenacidade à fratura da alumina.

3.5 Nióbio

O nióbio é o mais leve dos metais com elevado ponto de fusão ($\rho = 8,57 \text{ g.cm}^{-3}$) e possui boa resistência em temperaturas elevadas [42, 43]. Aproximadamente 75% de todo nióbio metálico é utilizado como um complemento de liga em aços e outros (20-25%). É utilizado como aditivo em superligas à base de níquel e aços resistentes ao calor. Apenas 1-2% é utilizado sob a forma de nióbio puro e nióbio-base de ligas de alta temperatura [43].

Descoberto em 1801 pelo químico britânico Charles Hatchett, o nióbio foi primeiramente chamado de Columbium. O nome atual foi dado pelo químico alemão Heinrich Rose, que o separou do tântalo. Como o tântalo, o nióbio é um material cúbico de corpo centrado, macio e dúctil, que pode ser facilmente trabalhado e usinado se não contiver impurezas. Embora o nióbio tenha sido descoberto há 200 anos, ele ocupou seu lugar significativo, tanto na indústria e história, após da descoberta de grandes jazidas no Canadá e no Brasil em meados de 1950 [44].

O Brasil destaca-se neste contexto como detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, maior produtor e exportador. Apesar de já comercializar o nióbio processado na forma da liga de ferro-nióbio e de outros produtos, como o óxido de nióbio, a fim de agregar valor, o Ministério de Minas e Energia do Brasil (2010) recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas [45].

Estudos realizados na Inglaterra e Estados Unidos descobriram que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as suas propriedades. Essa descoberta levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, trazendo vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para os transportes, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis. Hoje, aços de microliga são considerados materiais de primeira classe, pois são baseados em sofisticados conceitos de metalurgia física.

O aumento do teor de nióbio aumenta significativamente a resistência à tração em altas temperaturas, resistência à fluência e à oxidação em temperaturas até 800°C [46].

Alguns trabalhos mostram a adição de nióbio com o objetivo de aumentar a tenacidade à fratura da cerâmica de alumina, conferindo assim, melhores propriedades mecânicas e diminuindo a chance de falha do material [4, 19, 20]. O sistema de alumina e de nióbio exibe baixa incompatibilidade de expansão térmica sobre uma ampla gama de temperaturas, no qual os coeficientes de expansão térmica da alumina e Nb são $8,6 \times 10^{-6}$ e $7,9 \times 10^{-6}$ ($\text{mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), respectivamente, o que permite a produção de um sistema compósito de cerâmica-metal com tensões residuais relativamente baixas.

3.6 Spark Plasma Sintering (SPS)

A sinterização por plasma pulsado (*Spark Plasma Sintering* – SPS) é um processo que permite a sinterização de metais e cerâmicas, a consolidação de polímeros, a junção de metais, o crescimento de cristais, e reações químicas.

O SPS foi desenvolvido com base na ideia de usar o plasma na máquina de descarga elétrica para a sinterização de metal e cerâmica no início de 1960 por Inoue e colaboradores. Eles esperavam que a sinterização, por plasma pulsado, poderia ajudar a obter materiais avançados. O equipamento SPS foi patenteado nos Estados Unidos. Poucas máquinas foram vendidas na América e no Japão. No final de 1980, quando a patente expirou, várias empresas começaram a fabricar equipamentos com a tecnologia SPS com base nas técnicas originais [47].

O sistema SPS é composto basicamente por dois eletrodos verticais de compressão mecânica, uma câmara de atmosfera controlada (vácuo, ar ou argônio), um gerador de pulsos de corrente contínua e uma unidade de controle. Uma representação simplificada do sistema SPS é mostrada na Figura 6.

O pó do material a ser processado é estocado dentro do molde de grafite (*sintering die*) e entre os punções pressurizadores (*upper punch* e *lower punch*). Os eletrodos, então, submetem a matéria-prima (pó) a um esforço de compressão mecânica e a pulsos de corrente elétrica que aquecem o material. A baixa capacidade térmica e alta condutividade térmica do grafite, além do fato dele ser diretamente aquecido pela corrente elétrica, aumentam a eficiência do tratamento térmico em razão do rápido aquecimento e resfriamento [48].

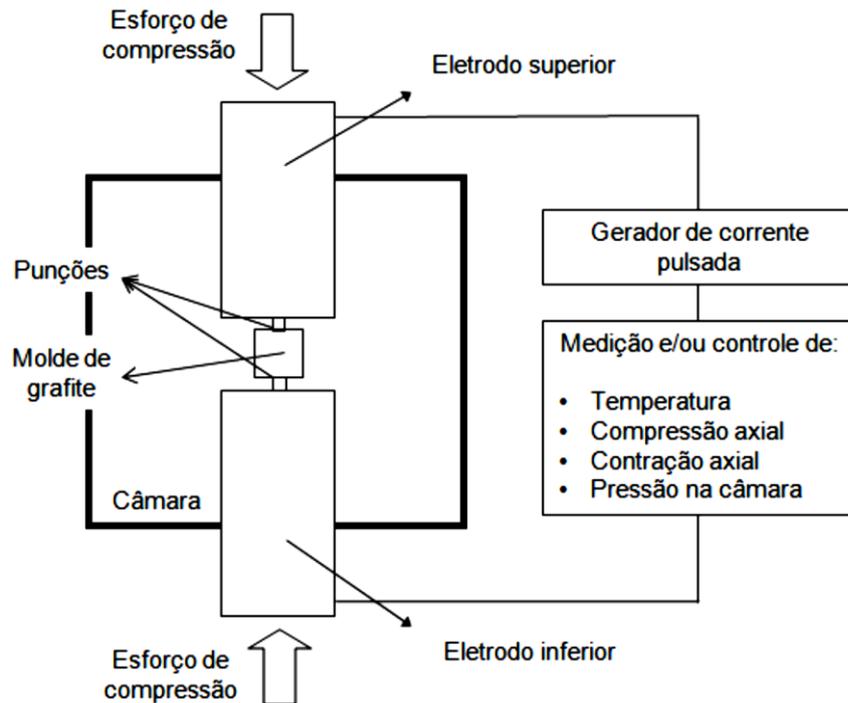


Figura 6: Representação simplificado de uma máquina SPS [49].

Em relação aos princípios do processo SPS, o mecanismo proporciona uma eficácia térmica muito elevada em função do aquecimento direto do molde de grafite de sinterização e do pó, que são diretamente aquecidos pelo efeito Joule da corrente aplicada [50].

Há cinco benefícios esperados do SPS [47]: (i) geração de plasma de ignição; (ii) o efeito do campo eléctrico; (iii) o efeito da corrente eléctrica na corrente do condutor ou semiconductor sobre a pele e isolador; (iv) impacto de plasma pulsado e (v) um rápido aquecimento e resfriamento. O primeiro é considerado como um meio para a fabricação de novos materiais.

O grande interesse no uso do SPS está ligado ao rápido tratamento térmico. Deste modo, o tempo de consolidação diminui de horas, no caso da sinterização convencional, para poucos minutos para o processo SPS. Além disso, a temperatura de sinterização pode ser diminuída em algumas centenas de graus em relação à sinterização tradicional [50]. A Figura 7 mostra um exemplo disso para uma amostra de titanato de bário (BaTiO_3).

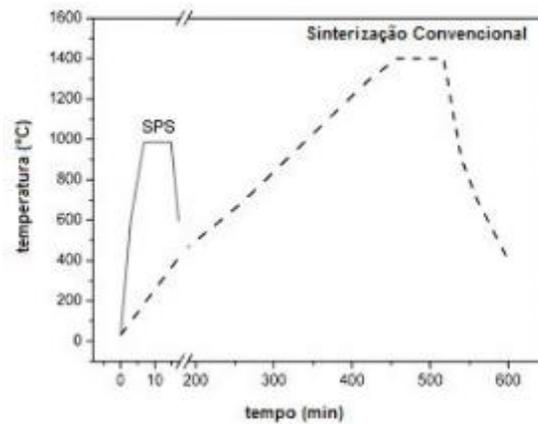


Figura 7: Comparação dos perfis de sinterização para a cerâmica BaTiO₃ obtida por sinterização convencional e por SPS [50].

Esse processo permite, portanto, a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores, produzindo densificação com pequeno crescimento de grãos [49]

A técnica de SPS foi utilizada para sinterizar compósitos na escala nano de alumina contendo 5%vol de SiC e apresentou excelentes resultados, uma vez que foi possível obter compactos densos utilizando curtos tempos de sinterização e uma temperatura, 200°C menor do que as utilizadas na prensagem a quente [11]. No caso da alumina monolítica, a utilização de sinterização por plasma tornou possível a obtenção de amostras com microestruturas com tamanho homogêneo de grãos, maiores densidades e boas propriedades mecânicas [12].

3.7 Tribologia

A Tribologia é derivada da palavra grega “*tribos*” que significa tribo (deslizar, esfregar) e “*logos*” que significa estudo e é definida como a ciência e tecnologia das superfícies que interagem entre si mediante um movimento relativo [51, 52]. A tribologia abrange o estudo de fenômenos envolvendo desgaste, atrito e lubrificação.

O desgaste é a principal causa da perda de material e de desempenho mecânico. Qualquer redução no desgaste pode resultar em economias consideráveis. O atrito é o principal motivo do desgaste e dissipação de energia. Estima-se que um terço dos recursos energéticos em uso no mundo atual é necessário para superar o atrito de uma forma ou de outra [51].

O movimento relativo entre superfícies é essencial para o funcionamento de muitos tipos de mecanismos. Sempre que existir movimento relativo entre superfícies ocorrerá desgaste em uma ou mesmo nas duas superfícies. A perda de massa por atrito, por menor que

seja, pode acarretar em falha até mesmo de uma máquina mais complexa. Por esta razão, a maioria dos estudos tribológicos tem como objetivo à redução da perda de massa ao mínimo possível ou até mesmo eliminá-la [53]. A importância econômica da tribologia e a grande necessidade por uma pesquisa sistemática, com o aprimoramento da transferência de conhecimento teórico para a prática, estão sendo reconhecidos nas últimas décadas.

A aplicação de sistemas de conhecimento ou análise de sistemas pode ser muito útil para descrição dos processos tribológicos. A finalidade do sistema tribológico é a transformação e/ou transmissão de entradas em saídas, as quais são utilizadas tecnologicamente [51]. A Figura 8 mostra a descrição funcional de um sistema tribológico geral. A relação entre as entradas e saídas pode ser considerada como funções técnicas do tribossistema, onde de maneira geral, os sistemas são formados por movimento, trabalho, massa e informação. Dependendo das entradas, como vibrações, tipo de material, aquecimento e atmosfera, pode-se ter fragmentos de desgaste, aquecimento, vibração e ruído [54].

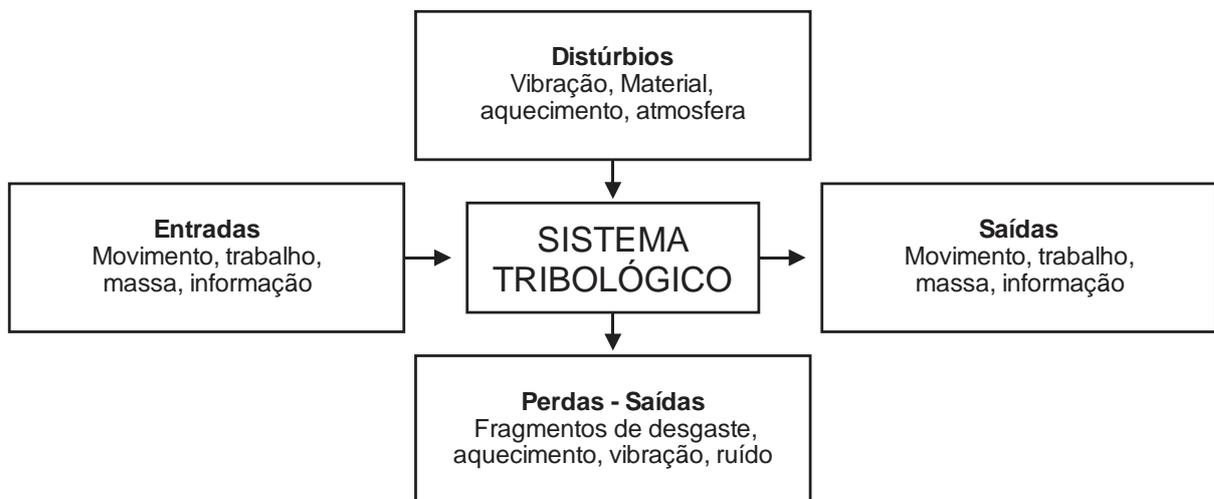


Figura 8: Entradas e saídas do sistema tribológico [54].

A estrutura de um tribossistema é, em geral, alterada com o tempo através da ação do atrito e desgaste. Isso pode resultar em uma mudança no comportamento funcional do sistema, seja para algo desejado (funcionamento) ou indesejado (dano). A estrutura de um tribossistema é determinada pelos elementos, suas propriedades e as interações entre elas. Usualmente consiste em: corpo sólido, contracampo, elemento interfacial e o ambiente em que se encontra [51, 53].

A ação dos elementos ou a interação entre eles pode variar largamente dependendo da estrutura do tribossistema. As interações químicas e físicas que ocorrem entre esses elementos tendem a resultar em desprendimento de material da superfície do corpo sólido e/ou do contracorpo na forma de resíduo ou partículas de desgaste. A maneira como esses resíduos de desgaste se originam determina os mecanismos de desgaste atuantes no tribossistema [55].

3.7.1 Atrito

O atrito pode ser definido como a dissipação de energia entre dois corpos deslizantes ou ainda como a resistência de um corpo que se move sobre outro [53], como mostra a Figura 9. De um modo geral, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de coeficiente de atrito, μ , e é a razão entre a força de atrito, F , e a força normal, N , que pressiona os corpos entre si [55, 56].

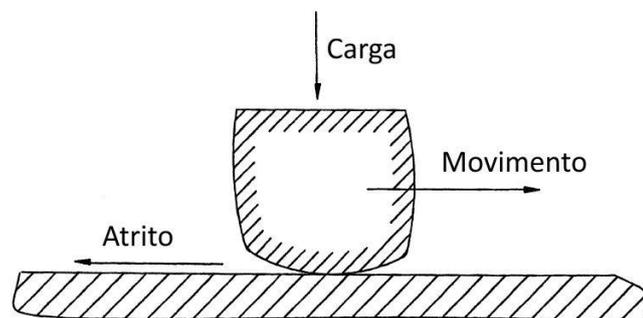


Figura 9: Atrito entre duas superfícies [55].

O atrito é descrito em três leis por Amontons (Guillaume Amontons, 1663-1706) e Coulomb (Charles August Coulomb, 1736-1806), as quais seguem:

1ª Lei de Atrito: A força de atrito é proporcional à carga normal;

2ª Lei de Atrito: A força de atrito é independente da área de contato aparente.

3ª Lei do Atrito: A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento [53].

Além destas leis, há registro de da Vinci (Leonardo di ser Piero da Vinci, 1452-1519) sugerindo que a força de atrito depende: (i) da natureza dos materiais em contato; (ii) do grau de acabamento das superfícies em contato; (iii) da presença de um fluido ou outro material interposto entre as superfícies; (iv) pode aumentar com a pressão aplicada por um corpo contra o outro [57].

O atrito entre superfícies deslizantes ocorre através de vários efeitos combinados, como a adesão entre as superfícies planas, a abrasão de partículas ou de asperezas duras. A contribuição relativa destes componentes depende dos materiais utilizados, da topografia da superfície e das condições de escorregamento interfacial, condições de medição, velocidade de deslizamento, carga aplicada e ação de lubrificantes. Por isso, é difícil obter resultados exatos sobre o coeficiente de atrito para uma combinação de materiais [58]. Além disso as leis de atrito são obedecidas em muitos casos, porém, por não serem universais, a origem da força de atrito está relacionada com tantas outras possibilidade de dissipação de energia de atrito entre corpos sólidos [59]:

- Aquecimento pelo atrito;
- Formação e ruptura de junções adesivas;
- Ordenamento e desordenamento de espécies moleculares na superfície;
- Deformação elástica;
- Geração de ondas sonoras e vibrações;
- Deformação plástica;
- Fratura;
- Criação de defeitos ou transformação de fases;
- Reações químicas superficiais;
- Perda viscosa no meio interveniente (caso exista).
- Compressão e redistribuição de desgaste na interface;

Para a medição do coeficiente de atrito, um dos métodos mais utilizados requer tanto a medição da força de atrito, quanto da carga normal. Muitos são os arranjos experimentais utilizados no estudo do atrito. A Figura 10 mostra os arranjos mais comuns para o teste de atrito em laboratório [53]. O termo Tribômetro, utilizado pela primeira vez em 1774 para o equipamento destinado a medição do atrito, é utilizado para escrever tal aparato e mais recentemente o termo *tribotester* também está associado a tal equipamento.

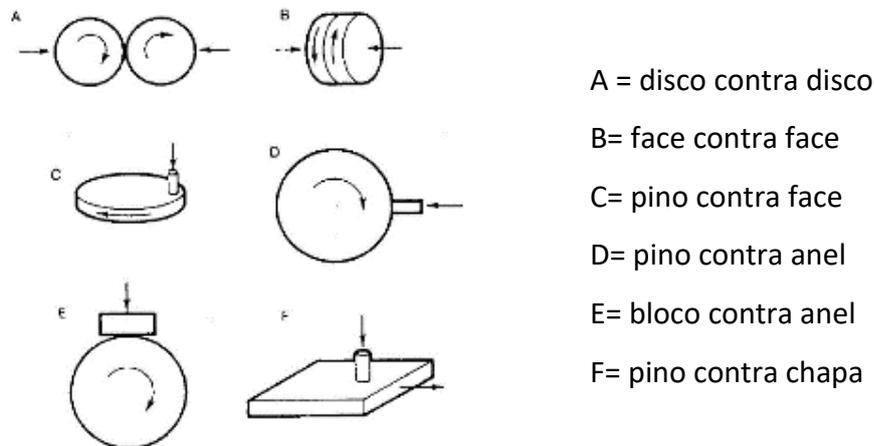


Figura 10: Geometria utilizadas nos ensaios de determinação de coeficiente de atrito [53].

O coeficiente de atrito em materiais cerâmicos é normalmente menor que nos materiais metálicos, ficando na faixa de 0,28 a 0,8 em ar ambiente [53].

A fratura frágil e a baixa tenacidade dos materiais cerâmicos, como comentado anteriormente, influenciam no comportamento de atrito dos cerâmicos. Quando ocorre a formação de trincas na superfície pela fratura, isso funciona como um mecanismo adicional de dissipação de energia, isso tende a gerar superfícies de desgaste extremamente rugosas e de elevado coeficiente de atrito [13].

3.7.2 Desgaste

De um modo geral o desgaste pode ser definido com a perda progressiva do material da superfície de um corpo sólido, devido ao movimento relativo contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [51]. O desgaste em muitos casos ocorrer pela interação das asperezas da superfície e, assim como o atrito, o desgaste não é uma propriedade do material, mas sim uma resposta do sistema [58].

De acordo com Bayer [55], o desgaste pode ser classificado em pelo menos três modos: (i) Pela aparência dos vestígios de dano como sulcamento, lascamentos, cavacos, riscamento, fissuras e trincas entre outros; (ii) pelos mecanismos físico-químicos que ocasionaram a perda de material por adesão, abrasão, delaminação e oxidação e (iii) pelas condições onde ocorreu desgaste lubrificado e não lubrificado, desgaste por deslizamento metal-metal, desgaste por rolamento, desgaste por deslizamento, desgaste metálico em altas temperaturas.

3.7.2.1 Desgaste Abrasivo

No desgaste abrasivo, tem-se a participação de uma superfície com rugosidade e dureza iguais ou superiores à superfície de contato. Durante o deslizamento relativo, a superfície de maior dureza e rugosidade risca a superfície oponente dando origem a sulcos [51, 56].

Em relação à forma das partículas, o desgaste abrasivo é normalmente classificado em abrasão a dois corpos e a três corpos (Figura 11), dependendo se o abrasivo se encontra livre ou preso entre as superfícies [53, 56]. Na abrasão a dois corpos, uma superfície rugosa ou partículas abrasivas fixas deslizam sobre a superfície oposta, produzindo riscos e resíduos de desgaste. Enquanto que na abrasão a três corpos as partículas permanecem soltas e se movimentam umas em relação às outras, deslizando e rolando entre as superfícies [53, 55]. O desgaste é uma ou duas ordens de grandeza menor para a abrasão a três corpos em relação a dois corpos. Isso porque na abrasão a três corpos apenas uma pequena proporção das partículas abrasivas causam desgaste, devido à variação de ângulo de ataque [51].

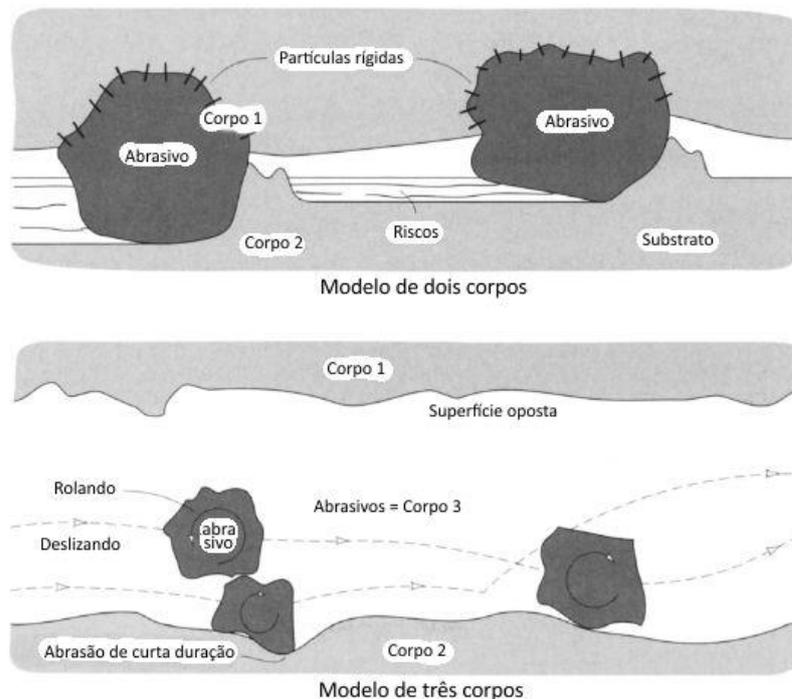


Figura 11: Modelo de desgaste abrasivo com (a) dois corpos e (b) três corpos [56].

Este tipo de desgaste não ocorre somente pela ação de partículas duras entre as duas superfícies que estão em movimento relativo. Ele pode ocorrer também pela ação de partículas duras engastadas em uma ou nas duas superfícies em contato. A origem destas partículas

duras pode ser devido a resíduos de produtos usados no processo de fabricação do material, fragmentos de desgaste encruados ou partículas estranhas que entram no tribossistema, como poeiras.

Os mecanismos que causam o desgaste abrasivo são classificados em deformação plástica e fratura frágil. No caso da fratura frágil, o trincamento ocorre em contatos repetidos, nos quais as partículas duras concentram tensões maiores que o limite de resistência nas superfícies dos materiais, que na maioria das vezes são frágeis [53].

Os mecanismos por deformação plástica, a partir da abrasão, estão apresentados na Figura 12 e são divididos em três micromecanismos: sulcamento, microcorte e trincamento.

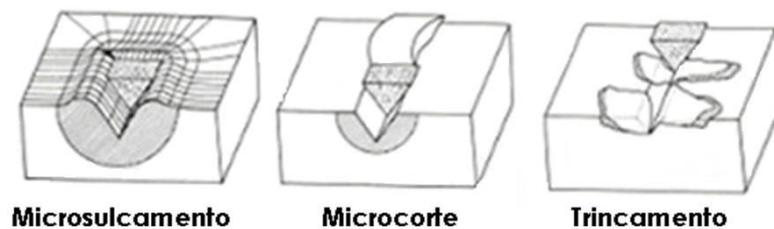


Figura 12: Mecanismos de desgaste abrasivo [51]

No sulcamento não ocorre remoção de material da superfície, pois, por deformação plástica, o material escoia abaixo da partícula e forma acúmulos laterais e frontais. Embora o sulcamento de uma única partícula abrasiva não origine perda de massa, a ação conjunta de várias partículas abrasivas, atuando simultaneamente sobre a mesma superfície, pode deslocar o material das bordas repetidas vezes, ocasionando o desprendimento de uma lasca por fadiga.

No microcorte ocorre a formação de microcavacos com pequena deformação plástica lateral. Em algumas situações este mecanismo ocorre juntamente com o sulcamento, na qual se tem o material removido na forma de cavacos bem como a formação de acúmulo nos sulcos.

Tanto o sulcamento como o micro corte são mecanismos de desgaste abrasivo dominantes em materiais dúcteis. A Figura 13 mostra que a proporção de material que é deslocado para as laterais pelo sulcamento ou removida pelo corte, depende do ângulo de ataque da partícula. Este ângulo é em função do material desgastado e os parâmetros de ensaio [51].

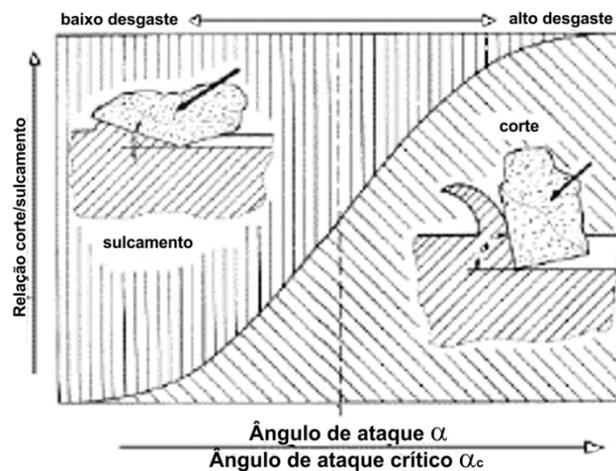


Figura 13: Mudança do tipo de mecanismo de desgaste abrasivo e da taxa de desgaste em função do ângulo de ataque [51].

O micro mecanismo de trincamento ocorre devido a altas tensões concentradas, impostas pelas partículas abrasivas, principalmente em materiais frágeis ou que apresentam severo encruamento.

Os materiais cerâmicos são, em geral, extremamente duros e, portanto apresentam boa resistência ao desgaste abrasivo. O desenvolvimento da resistência dos cerâmicos no desgaste abrasivo requer a aplicação de compósitos cerâmicos que aumentem a tenacidade. Tanto a alumina com zircônia e a alumina, contendo fibras, apresentam aumento da tenacidade e conseqüentemente, melhor resistência ao desgaste abrasivo [56].

Os mecanismos de desgaste por abrasão podem envolver tanto a deformação plástica quanto a fratura frágil. Sob determinadas circunstâncias podem ocorrer apenas um dos mecanismos de forma isolada, porém de modo geral, os dois ocorrem simultaneamente, mesmo em materiais considerados frágeis.

3.7.2.2 Desgaste por deformação plástica e por fratura frágil

A deformação plástica da superfície tem origem pelo microrriscaamento, que acontece quando se tem um desgaste moderado do tribossistema. Normalmente, ocorre quando se tem um desgaste moderado, proveniente, geralmente, de cargas suficientemente baixas ou nos momentos iniciais do deslizamento de materiais cerâmicos. A Figura 14 mostra o aspecto superficial de uma trilha de desgaste formada em um disco de alumina quando desgastada com uma esfera do mesmo material. É possível observar microrriscaamento e partículas de desgaste cilíndricas. A remoção das asperezas e a aglomeração das partículas de desgaste que

são finas e preenchem os poros promovendo a diminuição da rugosidade da superfície do material.

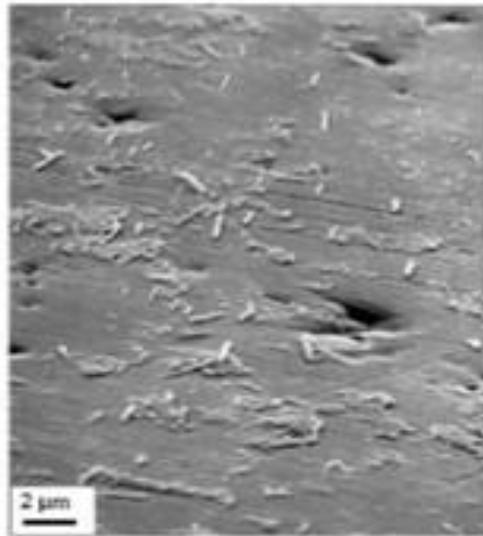


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do par alumina-alumina desgastado em ar com velocidade de 11,mm/s e carga normal de 9,8 N.

Quando se tem o deslizamento de cerâmicos em condições severas, trincas de diferentes tipos podem surgir na superfície por fratura frágil durante o deslizamento. Este fato ocorre pela baixa tenacidade apresentada por estes materiais, as quais podem ser: cônicas (Hertzianas), laterais, radiais e medianas (Figura 15). Trincas verticais, geralmente, estão presentes e são defeitos decorrentes da fabricação e preparação do material. As partículas de desgaste se originam a partir de algumas destas trincas que se propagam e interceptam a superfície do material [60].

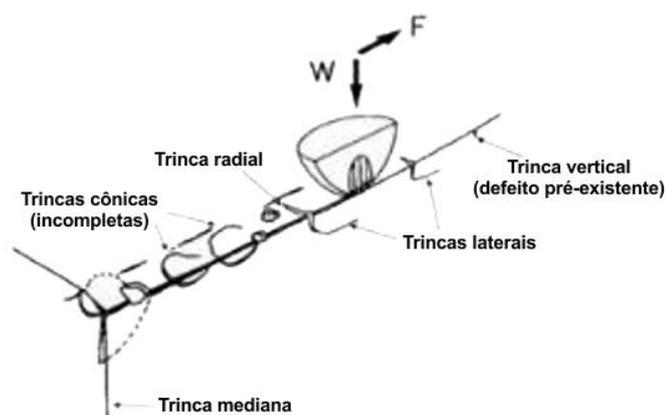


Figura 15: Tipos de trincas formadas pelo desgaste por deslizamento [60].

3.7.2.3 Desgaste adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando dois corpos deslizam entre si e fragmentos de uma superfície aderem na outra. Subsequentemente, esses fragmentos podem se soltar e aderir novamente na superfície original ou também formar partículas de desgaste. Assim, geram-se forças de atração nos pontos de contato das asperezas, os quais podem ser de caráter covalente, iônico, metálico ou pela força de Van der Waals. Como a área de contato das asperezas é muito pequena, desenvolvem-se altas pressões de contato local que provocam deformação plástica, adesão e por conseguinte a formação de junções localizadas [55]. De um modo geral este tipo de desgaste envolve a deformação plástica das superfícies e subsuperfícies, a formação de trinca na subsuperfície e a transferência de material.

Uma das teorias de ampla aceitação, que explica o mecanismo de desgaste adesivo, considera que as partículas de desgaste não são produzidas diretamente a partir dos fragmentos de material desprendidos das superfícies que estão em deslizamento. Conforme mostrado esquematicamente na Figura 13, pequenas partículas se aderem nas superfícies e se juntam com outras ficando cada vez maiores, sofrendo também, oxidação e encruamento pela deformação plástica, até que em determinado momento são removidas do contato como fragmentos de desgaste[61].

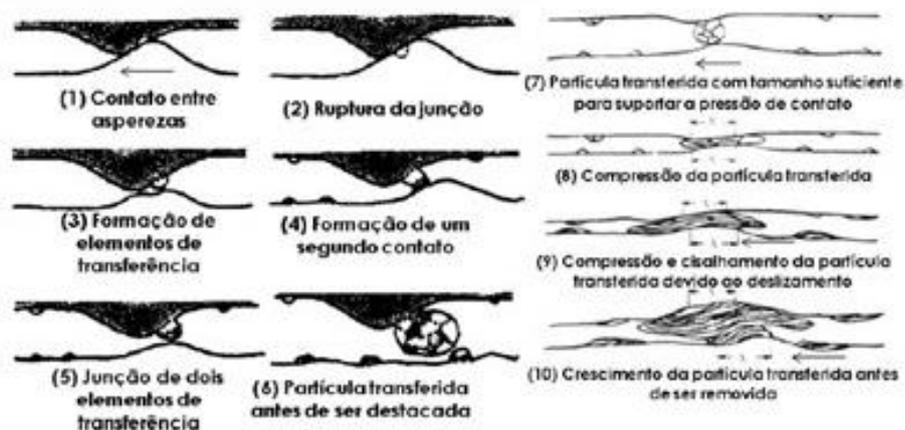


Figura 16: Formação de partículas de desgaste no mecanismo de desgaste adesivo [61].

3.7.3 Desgaste em materiais cerâmicos

A fragilidade dos materiais cerâmicos também gera uma alta taxa de desgaste mecânico ($>10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) quando se tem uma condição de contato que é suficientemente severa para causar trincas e delaminação. Isso normalmente ocorre quando o deslizamento

acontece com outro material cerâmico. Os materiais metálicos não possuem dureza o suficiente para causar tais efeitos de desgaste nos materiais cerâmicos durante o deslizamento [13].

Diferentes materiais, bem como parâmetros experimentais, constituem vários fatores que influenciam os mecanismos de desgaste em um contato de deslizamento, como adesão, fadiga de superfície, reações triboquímicas, e abrasão. Sabe-se que o deslizamento do material metálico é muitas vezes caracterizado por deformação plástica e desgaste oxidativo, enquanto que a cerâmica e os seus compostos são influenciadas por ruptura frágil e efeitos triboquímicos [22].

Existem quatro consistentes diferenças entre os materiais cerâmicos e metálicos no contato por deslizamento [62]:

1. O coeficiente de atrito de materiais de cerâmica é geralmente menor do que o dos metais. Um comportamento paralelo é que os materiais cerâmicos são muito mais propensos a produzir vibrações severas durante o deslizamento do que os metais.

2. Durante o deslizamento com a configuração pino-sobre-disco, a perda do pino de desgaste é maior para as combinações de metais (a não ser que o disco seja muito mais macio do que o pino), ao passo que a perda de desgaste do disco é maior para combinações de cerâmica. Frequentemente se tem pouco desgaste nas fases iniciais de deslizamento, no decorrer do tempo há uma taxa de desgaste crescente.

3. A taxa de desgaste aumenta drasticamente, muitas vezes, em algum momento durante um aumento da velocidade do deslizamento, provavelmente devido a ciclos de stress térmico.

4. A taxa de desgaste pode aumentar drasticamente, em algum momento durante o aumento da pressão de contato.

A taxa de desgaste máxima específica admissível para o uso comercial de um componente tribológico é $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, que é o limite máximo para o desgaste moderado. Essas grandes variações têm sido atribuídas a fatores tais como: a configuração do ensaio, as condições de ensaio e as propriedades do material (como microestrutura e pureza) [15]. Atualmente o critério para o enquadramento no regime de desgaste moderado ou severo é feito por Kato [13], que utiliza a taxa de desgaste, ou seja, a perda volumétrica normalizada pela carga aplicada e distância percorrida. Desgaste moderado é esperado para taxas de

desgaste que se encontram entre 10^{-9} e 10^{-6} ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), enquanto que para o desgaste severo estas taxas se encontram entre 10^{-6} a 10^2 ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Para o desgaste por deslizamento, o tempo para uma transição de moderado a severo, sob uma determinada configuração, depende de uma série de variáveis extrínsecas, tais como carga normal, velocidade de deslizamento, distância de deslizamento e meio ambiente, e as intrínsecas, como principalmente o tamanho de grão [15].

Mapas de desgaste têm sido propostos a fim de simplificar a análise dos parâmetros que afetam o desgaste de cerâmica e permitem a previsão do desempenho dos materiais em condições específicas. De acordo com os parâmetros propostos por Adachi, para os mapas de desgaste de cerâmica há duas propriedades do material que determinam a transição entre os diferentes regimes de desgaste. Por um lado, a sua resistência à pressão de contato hertziana, otimizado para materiais com o aumento da força, e, por outro, a sua resistência ao choque térmico [63].

A Figura 17 mostra o mapa de desgaste construído por Hsu e Shen [64] para a alumina com tamanho médio de grão de 2-15 μm em deslizamento contra a alumina no ar seco. É perceptível a dependência do desgaste com as variáveis de velocidade de deslizamento e carga.

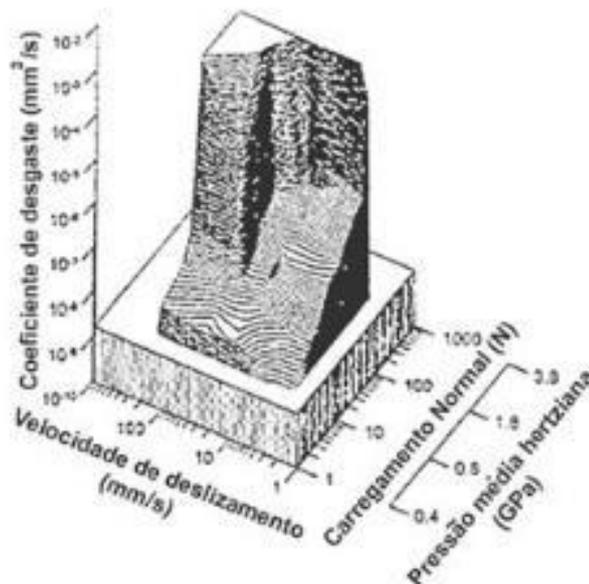


Figura 17: Mapa de desgaste para o par alumina-alumina.

Conseqüentemente, o desgaste de alumina tem sido amplamente estudado e diferentes compósitos à base deste material têm sido propostos como meios para melhorar a resistência ao desgaste [15].

Estudos realizados por Portu e colaboradores mostram o comportamento tribológico de compósitos cerâmica-metal de alumina com nióbio e molibdênio. Pinos destes compostos foram produzidos com diferentes concentrações e tamanhos de partícula de nióbio e molibdênio, os mesmos foram desgastados sobre discos de carvão de tungstênio com cobalto. Os compósitos, de um modo geral, apresentaram coeficiente de atrito entre 0,9 a 1,3 para cargas de 10 N e níveis de 0,5 a 0,7 com cargas de 150 N. Os autores atribuíram a redução do atrito com o aumento da carga às características do filme de detritos formado durante o ensaio de desgaste, que atuando como terceiro corpo lubrificante. Este filme lubrificante é formado por fragmentos finos gerados durante o ensaio que se espalham pela superfície. Quanto maior a carga aplicada, maior tende a ser a ductilidade destes detritos devido ao aumento da temperatura de contato. Além disso, nas cargas mais altas, quando o contato é mais severo, os detritos de partículas metálicas podem ser facilmente oxidados e por consequência aumentar a lubricidade do filme [20].

Níveis diferentes de taxa de desgaste foram obtidos por Portu, na qual o nióbio apresenta taxas de desgaste inferiores ao molibdênio. Isto foi atribuído ao fato deste elemento químico ser macio e maleável, bem como apresentar um ponto de coeficiente de expansão térmica próximo da alumina, o que contribui para que o composto não gere microtrincamento ou deslocamento da interface de metal com a matriz cerâmica. Dois mecanismos sinérgicos podem estar relacionados ao maior desgaste dos compostos com molibdênio o, a remoção das partículas de metal da matriz e a oxidação de molibdênio a temperaturas relativamente baixas [20].

Estudos realizados por Baudín mostraram o comportamento do desgaste comparando a alumina e o compósito de alumina com adição de 10% de titanato de alumínio. Ambos os materiais apresentaram desgaste moderado tendo como principais mecanismos desse desgaste a formação de tribofilme de hidróxido, trincas e delaminação. O compósito apresentou aumento da resistência ao desgaste quando comparado com a alumina na fase monolítica [15].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais e procedimentos experimentais utilizados a fim de avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas de amostras de alumina e de compósitos de alumina com nióbio, obtidos por SPS. Na Figura 18 é mostrado um esquema das principais etapas executadas na preparação e caracterização desses materiais, as quais serão descritas com mais detalhes a seguir.

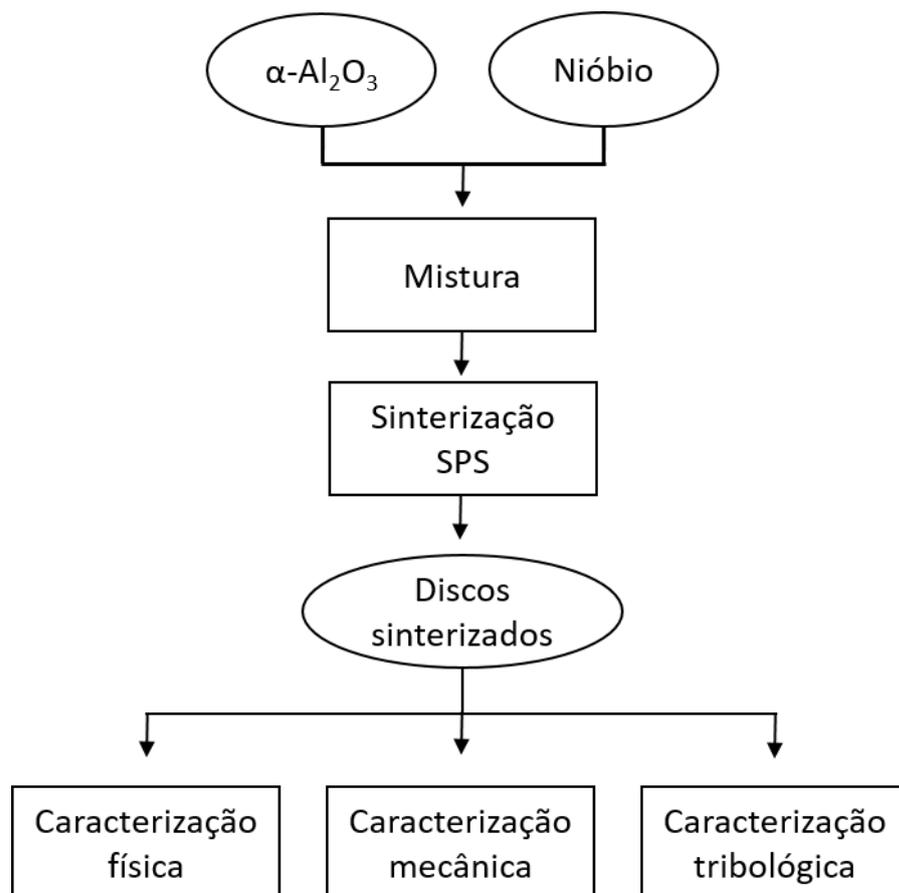


Figura 18: Etapas executadas na preparação e caracterização das amostras de alumina monolítica e de compósitos alumina-nióbio.

4.1 Processamento e caracterização dos pós de alumina e de nióbio

Para a preparação das amostras de alumina monolítica e dos compósitos alumina-nióbio foram utilizados pós de alumina (SG-1000, Almatix) com 99,8 % de pureza tamanho médio de partícula de 0,4 μm e área superficial de 8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, segundo o fabricante. Para a preparação do compósito foi utilizado o pó de nióbio metálico produzido pela CBMM, com pureza de 99,8%.

O pó de nióbio foi peneirado a fim de se obter tamanho de partículas próximas a 100 μm , que favoreceria o aumento da resistência à fratura [19]. Em um compósito contendo partículas dúcteis maiores a trinca teria maior dificuldade de se propagar na matriz frágil.

A fim eliminar os aglomerados de partículas de alumina, que por ventura iriam influenciar negativamente a densificação das amostras, o pó de alumina recebido foi submetido a um processo de desaglomeração. Esta etapa foi realizada em um moinho de bolas (com esferas de alumina) com capacidade para 2 litros. Uma suspensão aquosa foi preparada contendo 20% em massa do pó de alumina e 80% de água destilada. A capacidade do recipiente foi preenchida com 50% da suspensão e 30% com as esferas de alumina. A desaglomeração foi conduzida durante 24 h mantendo o moinho girando a 200 rpm. Posteriormente, a água foi evaporada em uma estufa DeLeo a 120°C durante 24 h. O processo foi finalizado com a desaglomeração manual do pó seco e posterior peneiramento com peneira de 100 mesh.

Após a etapa inicial de processamento, foi realizada a caracterização dos pós de alumina e nióbio por meio das seguintes análises: medidas da distribuição do tamanho de partícula e análise morfológica de partículas.

As análises de distribuição do tamanho de partículas (DTP) dos pós de alumina e nióbio foram realizadas por difração a laser, utilizando um analisador de partícula PARTICA LA-950-A, da marca HORIBA, do Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM), da UCS. Este equipamento registra a porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas, possibilitando a determinação dos tamanhos D_{10} , D_{50} e D_{90} de partícula na faixa de 0,01 a 3000 μm .

Para essa análise, foi preparada uma suspensão que continha aproximadamente 1 g do pó em 50 mL de água deionizada. O pH da suspensão foi ajustado próximo a 4 com ácido clorídrico. Após ser homogeneizada por aproximadamente 5 min em agitação, a suspensão foi vertida na cuba de aço inoxidável do equipamento e bombeada até uma célula. Nessa célula, a interação da radiação laser com a amostra em suspensão resulta na difração do feixe do laser. A distribuição da energia da luz de difração correlaciona-se com o tamanho das partículas, e neste caso, quanto menor for a partícula, maior será o ângulo de difração [65].

A morfologia dos pós de partida foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy* - FESEM), em microscópio TESCAN MIRA 3 (pertencente ao LCMic da UCS), com cátodo frio, ultra-alto vácuo e alta resolução (1 nm – 30 kV a 2 nm – 3 kV) e tensão de aceleração (de 200 V a 30 kV). Para

a análise, os pós foram acomodados sobre o suporte de alumínio (fixos com fita de carbono) e, no caso da alumina, para tornar a superfície condutora, o pó foi recoberto com ouro por *sputtering*.

4.2 Obtenção dos corpos cerâmicos e compósitos

Os pós que deram origem ao compósito alumina-nióbio (compósito de matriz cerâmica reforçada com partículas metálicas) foram pesados em balança analítica com as proporções que seguem na Tabela 3.

Tabela 3: Composição dos compósitos cerâmica metal.

<i>Denominação</i>	<i>% em massa de Alumina</i>	<i>% em massa de Nióbio</i>
<i>Alumina*</i>	<i>100</i>	<i>0</i>
<i>Alumina-15Nb</i>	<i>85</i>	<i>15</i>
<i>Alumina-25Nb</i>	<i>75</i>	<i>25</i>
<i>Alumina-35Nb</i>	<i>65</i>	<i>35</i>

* A amostra Alumina será utilizada com material de referência para sua comparação com os materiais compósitos.

A alumina foi misturada com as diferentes concentrações de nióbio indicadas na Tabela 3 no moinho de bolas, citado anteriormente, em acetona com esferas de alumina de 15 mm de diâmetro. O conteúdo do jarro foi preenchido com 5% dos pós, 40% de líquido e 50% de esferas durante 3 h. Após a moagem, os pós precursores foram secos e peneirados em uma peneira de 100 mesh.

4.3 Sinterização dos discos por SPS

A sinterização por plasma pulsado (SPS) foi realizada no equipamento modelo SPS-1050, marca Syntex Inc., do Departamento de Engenharia Mecatrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Os pós de alumina e nióbio, previamente misturados, foram colocados em um molde de grafita com diâmetro de 20 mm. A Figura 19 mostra um corte vertical indicando a disposição do conjunto molde, amostra e punções. Uma folha de grafita foi colocada entre a parede do molde e os punções e nas interfaces entre os punções

e o pó, que permitiu proteger o molde da possível difusão de espécies químicas e facilitar a extração da amostra após a sinterização.

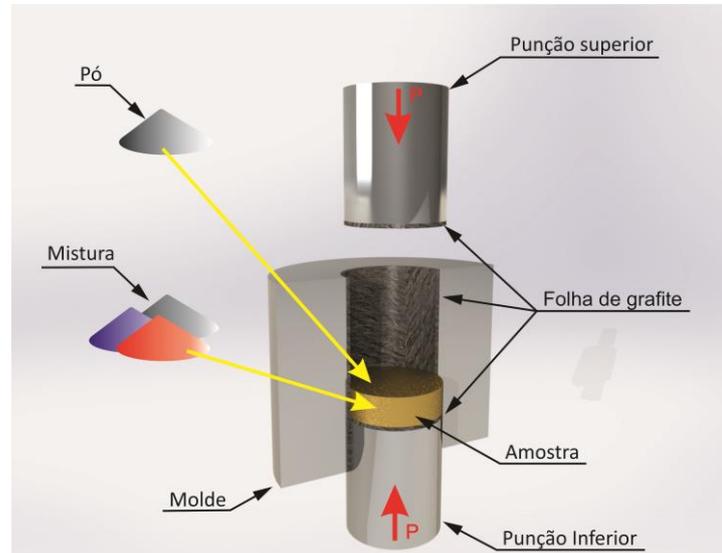


Figura 19: Corte vertical do conjunto utilizado na sinterização por plasma pulsado.

Na etapa de sinterização por SPS, o pó foi aquecido até 1400°C com taxa de aquecimento de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e, simultaneamente, compactado com pressão uniaxial de 50 MPa por 5 min. O resfriamento foi realizado com taxa de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sem aplicação de pressão. A Figura 20 mostra o interior do forno onde é colocado o molde de grafite e o momento da sinterização. Após a sinterização, as dimensões de todas as amostras utilizadas neste estudo foram de aproximadamente 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.



(a)



(b)

Figura 20: Fotografias da câmara do equipamento de sinterização por SPS. (a) Interior da câmara do SPS e (b) molde durante a sinterização.

4.4 Caracterização física dos materiais

A densidade (ρ) dos corpos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes ou do empuxo, segundo a norma ASTM C373 – 88 (2006). Para isto, foi utilizada uma balança marca Bioprecisa, modelo FA2104N com precisão de 0,1 mg e câmara de pesagem do Laboratório de cerâmicos da UCS. Nesse ensaio foi utilizada a água como meio líquido. A densidade foi calculada pela Equação (1):

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (1)$$

Onde: M_s = massa seca,

M_u = massa úmida,

M_i = massa imersa e

ρ_{H_2O} = densidade da água na temperatura de medida.

A massa seca das amostras foi obtida por medida direta na balança analítica. Após essa pesagem, as amostras foram colocadas em um béquer de vidro com água e postas a ferver durante 6 h. Resfriada até a temperatura ambiente e ainda imersa em água, a amostra foi pesada para determinar a sua massa imersa. Em seguida, foi retirado o excesso de água da amostra com um papel absorvente para determinar a sua massa úmida.

A densidade relativa dos compósitos de alumina-nióbio foi calculada pela regra das misturas, seguindo a Equação (1). Na regra das misturas é utilizada a fração de cada componente (x_i) e a sua densidade teórica (ρ_i). A densidade teórica calculada do compósito, obtida pela regra das misturas, é uma aproximação da densidade teórica real, uma vez que o cálculo é feito a partir das frações iniciais de cada componente presente antes da sinterização.

$$\rho_T = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \rho_i \quad (2)$$

Considerando os valores da densidade teórica da alumina e do nióbio iguais a $3,99 \text{ g.cm}^{-3}$ e $8,57 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente, a densidade teórica calculada dos compósitos foi de: $4,65 \text{ g.cm}^{-3}$ (Alumina-15 Nb), $5,11 \text{ g.cm}^{-3}$ (Alumina-25 Nb) e $5,57 \text{ g.cm}^{-3}$ (Alumina-35 Nb).

4.5 Determinação das fases cristalinas

Para a determinação das fases cristalinas dos materiais particulados e sinterizados foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de modelo XRD-6000, marca Shimadzu, do LCMicro da UCS. Nas análises foi utilizada uma radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), geometria Bragg-Bretano, faixa de ângulo de 20° a 130° , passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de integração 5 s por ponto. A identificação das fases foi realizada com auxílio do programa computacional X'Pert HighScore Plus.

4.6 Caracterização microestrutural dos materiais

Para a avaliação da microestrutura e realização dos ensaios mecânicos e tribológicos, foram preparadas amostras pelo processo de ceramografia, que consistiu de etapas sequenciais de embutimento, lixamento, polimento e ataque realizadas no Laboratório de Cerâmicos e no Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS.

As amostras sinterizadas foram embutidas a frio com resina epóxi (VARIDUR, Buehler). Posteriormente, as amostras foram lixadas utilizando um disco de desbaste autoadesivo diamantado, com granulometria de $45 \mu\text{m}$ (APEX DGD, Buehler). O polimento foi realizado em três etapas sequenciais, utilizando panos de polimento autoadesivos e respectivas suspensões de diamante com granulometria de $9 \mu\text{m}$ (com pano VELTEX, Buehler), $3 \mu\text{m}$ (com pano VELTEX, Buehler) e $1 \mu\text{m}$ (com pano POLICLOTH, Buehler). Nas etapas de lixamento e polimento foi utilizada uma politriz semiautomática, modelo LABPOL, marca Struers. A microestrutura da alumina monolítica foi revelada por meio de ataque térmico, a uma temperatura de 1300°C , com patamar de 5 min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Para os compósitos alumina-nióbio, o ataque foi feito na mesma temperatura em atmosfera de argônio para evitar a oxidação do nióbio.

A microestrutura das amostras ceramográficas foi analisada por meio da técnica de FESEM. A fração de nióbio foi estimada por análise de imagem com auxílio do *software* ImageJ. Para isto, foram utilizadas cinco micrografias representativas das superfícies após ceramografia, as quais foram obtidas por FESEM de elétrons retroespalhados, com 100X de magnificação. A Figura 21 apresenta a micrografia típica utilizada na determinação da fração de nióbio nos compósitos.

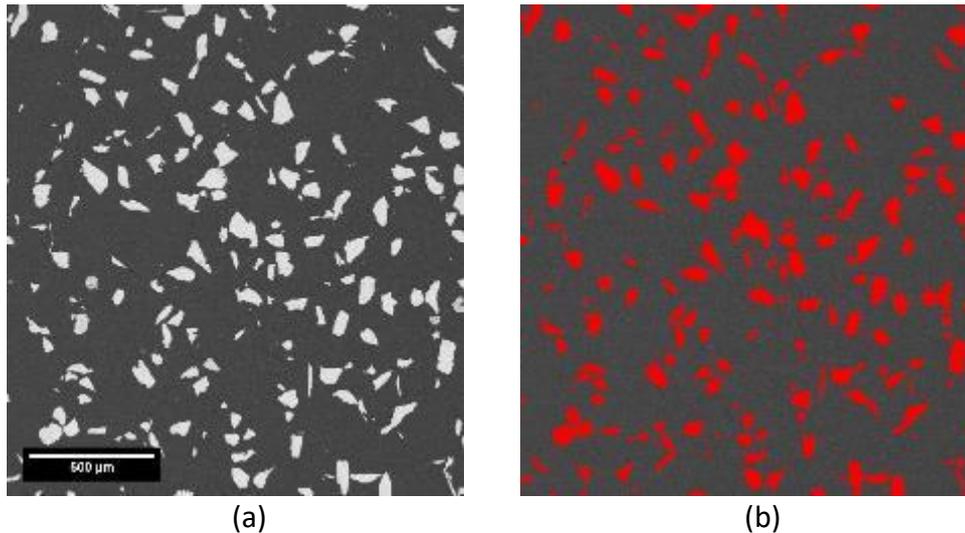


Figura 21: Micrografias típicas obtidas por meio do FESEM: (a) micrografia original, (b) imagem processada pelo software Image J, indicando a área (em vermelho) considerada no cálculo da fração de nióbio presente no compósito. Nesta imagem, área vermelha apresenta 12,01% da área total.

4.7 Caracterização mecânica

4.7.1 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (E) de cada material foi determinado utilizando-se um Ultra Microdurômetro DUH-W211, Shimadzu, do Instituto de Materiais Cerâmicos IMC – UCS, com carga de penetração máxima de 1 N e indentador de diamante do tipo Berkovich. Foram realizadas 15 impressões em cada amostra com acabamento superficial de polimento, obtido pelo mesmo procedimento da preparação ceramográfica. Cada medição consistiu de um ciclo de carregamento até a carga máxima, manutenção na carga máxima durante 5 s, descarregamento e manutenção durante 5 s na carga mínima. A manutenção na carga máxima foi estabelecida para reduzir os efeitos de fluência das amostras ensaiadas, e a manutenção da carga mínima, para eliminar a influência da oscilação térmica do equipamento [23]. O próprio software do equipamento fornece o valor do módulo de elasticidade do material, o qual é obtido utilizando os parâmetros da curva da carga em função da profundidade (curva P-h; Figura 22), com base no método de Oliver e Pharr [66]. O módulo de elasticidade é estimado considerando-se o coeficiente de Poisson (ν) do material, o módulo de elasticidade (E_p) e coeficiente de Poisson (ν_p) do penetrador, além do módulo de elasticidade reduzido (E_r) do contato penetrador-amostra. Esses parâmetros são correlacionados por meio da Equação (3). O módulo de elasticidade reduzido é determinado

a partir de parâmetros rigidez de contato (S) e área de contato (A) penetrado-amostra pela Equação (4). A rigidez de contato corresponde à inclinação da curva de descarregamento no ponto de máxima penetração. A área de contato é determinada por um procedimento de calibração de acordo com o método de Oliver e Pharr [65].

Neste ensaio foi considerado o coeficiente de Poisson de 0,23 para a alumina [67] e de 0,4 para o nióbio [68]. Os valores de módulos de elasticidade dos compósitos foram calculados pela regra das misturas.

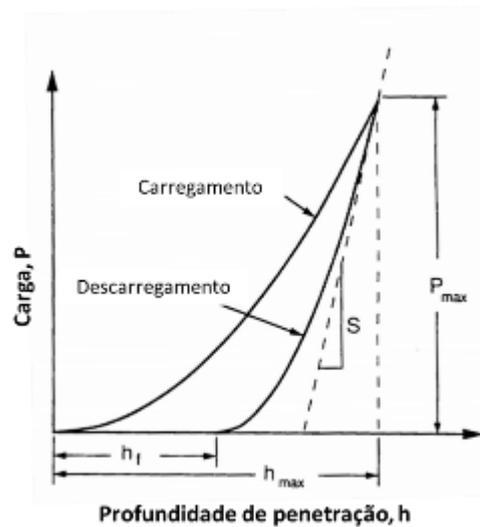


Figura 22: Representação da curva típica obtida no ensaio na determinação do módulo de elasticidade [66].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \quad (3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

4.7.2 Dureza

A dureza dos materiais foi determinada na escala Vickers, utilizando um equipamento da Shimadzu, Micro Hardness Test HMV, instalado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da UCS. As impressões foram feitas com as amostras polidas com suspensão de diamante de até 1 μm . As cargas utilizadas para a determinação da dureza foram de 2,94 N; 4,9 N, 9,8 N e 19,6 N. O tempo de permanência na carga máxima foi de 15 s.

Para que não houvesse interferência entre os campos de tensões produzidas em torno das impressões, as medições foram feitas com uma distância de pelo menos três vezes a medida da diagonal da impressão residual [ASTM E-10]. Os valores foram obtidos a partir de 10 impressões em cada amostra. Os valores de dureza Vickers foram calculados de acordo com a Equação(5).

$$H_v = \frac{1,855 \times P}{a^2} \quad (5)$$

onde:

H_v = Dureza Vickers (GPa);

P = Carga aplicada (N) e

a = Comprimento da diagonal da impressão Vickers (m).

4.7.3 Tenacidade à fratura

O fator de intensidade de tensão crítico no modo de carregamento I, K_{Ic} , refere-se à tenacidade à fratura do material, a qual foi determinada pelo método de indentação e posterior medida da trinca. As amostras polidas foram indentadas em durômetro Buehler do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da EPUSP, com indentador Vickers e carga de 196 N. A tenacidade à fratura das amostras foi calculada utilizando o modelo proposto por Antis e colaboradores, Equação (6) [69], considerando-se o tamanho da diagonal da impressão, o tamanho da trinca (c) de cada impressão, assim como a dureza Vickers e o módulo de elasticidade do material. Na Figura 23 apresenta-se um esquema de uma impressão Vickers e de uma trinca com comprimento c considerado no cálculo de K_{Ic} .

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6)$$

onde: K_{Ic} = Tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2}),

c = Comprimento da trinca (m),

E = Módulo de elasticidade (GPa), e

H = Dureza Vickers (GPa).

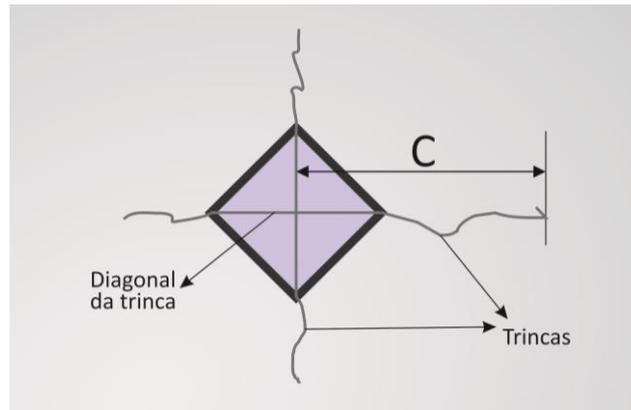


Figura 23: Esquema de uma impressão Vickers para a determinação da tenacidade à fratura.

Com o intuito de realizar o estudo dos mecanismos de tenacificação que podem ocorrer nos compósitos alumina-nióbio, foram realizados ensaios de indentação adicionais no durômetro Vickers do LFS-EPUSP, com carga de 196,1 N.

4.7.4 Esclerometria unidirecional (*Scratch test*)

O ensaio de esclerometria unidirecional (*Scratch test*) foi utilizado para avaliar de forma qualitativa a adesão entre matriz de alumina e as partículas de nióbio. Para isto foi utilizada ponta de diamante esférica com 12,50 μm de diâmetro e aplicado o método de carregamento de carga normal crescente no intervalo de 1 a 30 N. A distância de deslizamento foi de 12,70 mm com velocidade de deslizamento de 0,0025 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Os ensaios foram realizados com Tribômetro da Bruker, modelo UMT, localizado no LFS-EPUSP.

4.8 Caracterização tribológica

4.8.1 Delineamento Experimental

O planejamento experimental fatorial permite estudar a influência simultânea ou as interações entre duas ou mais variáveis independentes na resposta investigada. Também podem ser aplicados para otimização de respostas e obtenção de modelos empíricos. Para isto é importante identificar as faixas de variação dos fatores ou variáveis independentes, assim como as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Nos planejamentos fatoriais, a resposta é determinada em função de uma combinação completa

dos valores quantitativos (níveis) ou qualitativos (classes) de todos os fatores. Se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 níveis do fator 2... e n_k níveis do fator "k", o planejamento será um fatorial completo (com níveis diferentes um do outro ou níveis mistos) $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k = n^k$. Isso significa que serão necessários $n_1 \times \dots \times n_k$ ensaios [70].

Os planejamentos fatoriais mais importantes nas análises iniciais são aqueles em que todos os fatores são estudados em apenas 2 níveis: na presença de um determinado número de fatores, é necessária a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios. Por isso são chamados de planejamento fatorial 2^k . Em um estudo preliminar, este tipo de planejamento é muito útil para saber se determinados fatores têm ou não efeito sobre as respostas de interesse. Este tipo de abordagem é chamado de triagem quando há muitas variáveis envolvidas, pois dependendo do resultado da análise dos efeitos, alguns fatores podem ser excluídos das análises subsequentes. As 2^k combinações dos níveis dos fatores (ensaios) irão constituir a que é chamada de matriz de planejamento ou matriz de ensaios ou matriz de experimentos [70, 71].

Neste tipo de planejamento é muito comum a conversão dos níveis dos fatores originais em valores codificados. A codificação mais utilizada é -1 e 1 para denotar os níveis baixos e altos do fator, respectivamente, e é utilizado o código 0 "zero" para os níveis intermediários [71].

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização e modelagem baseada também em planejamentos fatoriais. A partir dos resultados da triagem de fatores é possível a realização de experimentos adicionais (planejamentos fatoriais ampliados) com outros níveis dos fatores para determinação de modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos). Em uma primeira etapa, podem ser ajustados modelos lineares com a adição de um ponto central n_0 (combinação de fatores com níveis intermediários) ao planejamento fatorial 2^k , varrendo-se três níveis de cada fator, e não apenas dois. Diante da não linearidade do modelo, o planejamento $2^k + n_0$ (planejamento fatorial com ponto central) precisa ser ampliado com a construção de planejamentos em que cada um dos fatores tem três níveis, como os 3^k [71].

Neste trabalho, o planejamento experimental fatorial com dois níveis foi inicialmente usado para investigar como o coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste são afetados pela variação do teor de nióbio na alumina, bem como pela variação da carga normal e do tipo de contracorpo dos ensaios tribológicos. Havendo três fatores esse planejamento é representado como 2^3 . Após a análise dos efeitos, foi usado o planejamento fatorial com três níveis para

avaliar o comportamento do atrito e desgaste da alumina e de compósitos alumina-nióbio em função da concentração de nióbio na alumina e carga normal e material do contracorpo. Foram considerados dois materiais de contracorpo (duas classes) e três valores da carga normal e da concentração de nióbio (três níveis). Os valores desses fatores foram estabelecidos de acordo com resultados da literatura, limitações do equipamento, ensaios preliminares e ensaios baseados em planejamentos 2^{k+n_0} . A faixa de variação da carga normal foi estabelecida de 5 N a 15 N. Como contracorpos foram utilizadas esferas de aço 52100 e de alumina. O contracorpo de alumina será identificado pela sua nomenclatura Al_2O_3 para diferenciá-lo da alumina sinterizada por SPS que será utilizada como corpo de prova em forma de discos. Esses materiais tem dureza menor (aço 52100) e próxima (alumina) à do disco de alumina e compósitos. A Figura 24 mostra uma representação geométrica das diferentes combinações dos níveis de dois fatores, a qual corresponde ao planejamento fatorial 3^2 utilizado para cada classe de contracorpo.

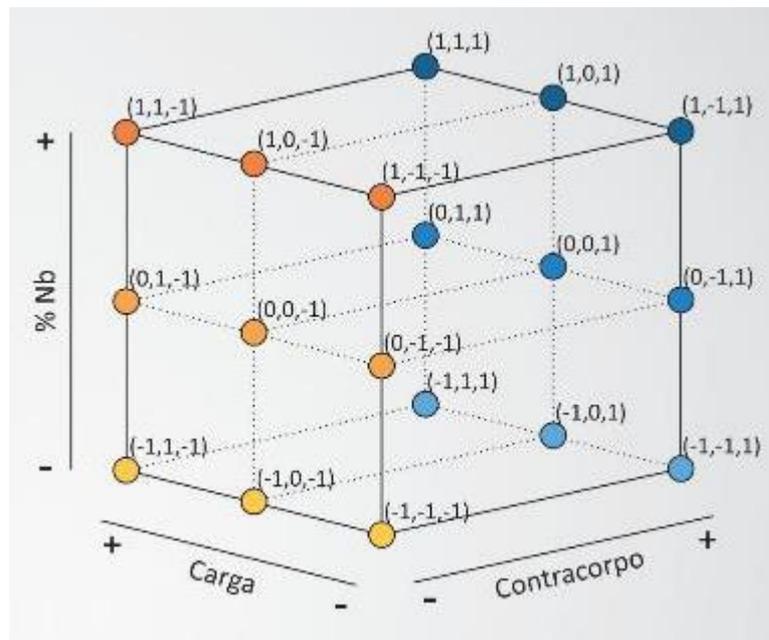


Figura 24: Planejamento misto constituídos de pontos.

Na Tabela 4 é apresentada a matriz de planejamento com os valores codificados e reais dos fatores, que corresponde ao planejamento fatorial misto aplicado a cada fator qualitativo. O mesmo conjunto de experimentos foi realizado para os diferentes contracorpos (Aço AISI 52100 e Al_2O_3). As análises estatística dos resultados foi realizada com o auxílio do programa STATISTICA™ (STATSOFT). A significância estatística foi avaliada a partir dos resultados da

análise de variância (ANOVA) e por meio de gráficos normais, considerando-se um 95% de confiança.

Tabela 4: Combinação dos níveis dos fatores de acordo com o planejamento fatorial 3².

<i>Fator codificado</i>		<i>Fator real</i>	
<i>P</i>	<i>c</i>	<i>% de Nb</i>	<i>C (N)</i>
-1	-1	0	5
0	-1	15	5
1	-1	25	5
-1	0	0	10
0	0	15	10
1	0	25	10
-1	1	0	15
0	1	15	15
1	1	25	15

4.8.2 Ensaios tribológicos

Foi utilizada a configuração *reciprocating* (movimento alternado) e geometria de contato esfera-sobre-disco, sendo o disco do material sinterizado (corpo de prova). Os ensaios foram realizados em Tribômetro UMT da Bruker, no IMC. A frequência foi mantida em 3,125 Hz (0,05 m.s⁻¹ de velocidade linear) com amplitude de 8 mm. A distância percorrida da esfera sobre o disco foi de 300 m. Os ensaios de deslizamento alternado foram executados sem meio líquido (a seco) a temperatura e umidade ambientes. Os principais parâmetros do ensaio foram registrados continuamente até o final dos ensaios com uma taxa de aquisição de dados de 1 Hz. Todos os ensaios foram executados seguindo as recomendações da norma ASTM G99-03 e para cada condição foram feitas duas repetições [72]. As amostras foram limpas em álcool isopropílico antes e após os testes durante 30 minutos em ultrassom.

Os valores de coeficiente de atrito, μ , dos pares tribológicos foram determinados calculando-se a razão entre a força atrito e da carga normal, medidas com uma célula de carga. O coeficiente de desgaste específico foi obtido pela variação volumétrica das amostras desgastadas, que foi estimada por medidas de perfilometria, utilizando perfilômetro óptico 3D Contour Elite K (instalado no IMC-UCS) com software de análise Vision64®. O coeficiente

de desgaste específico (k) foi calculado a partir do volume de desgaste (V ; mm^3), a carga normal aplicada (F ; em N) e a distância percorrida (S ; em m), pela equação de Archard (Equação (7)) [53].

$$k = \frac{V}{F.S} \quad (7)$$

4.8.3 Determinação dos mecanismos de desgaste

Os mecanismos de desgaste dos materiais foram determinados por meio da avaliação da morfologia e composição química elementar das trilhas de desgaste, utilizando as técnicas de FESEM e EDX, respectivamente, em microscópio TESCAN MIRA 3 do LCMic-UCS. As trilhas de desgaste também foram analisadas por espectroscopia Raman, com o objetivo de identificar compostos ou filmes interfaciais resultantes de reações triboquímicas que ocorreriam durante o contato. Para isso foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman (Horiba XploRa) do LFS-EPUSP com laser de 532 nm e tempo de integração de 10 s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Distribuição granulométrica e morfologia das partículas

Neste item são apresentados os resultados da caracterização dos materiais particulados (pós de alumina e nióbio), referentes à distribuição de tamanho de partículas obtida por difração laser e à análise morfológica das partículas avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

A Tabela 5 apresenta os valores do diâmetro médio (D_{med}) e dos decis D_{10} , D_{50} e D_{90} , que correspondem, respectivamente, aos diâmetros em que 10%, 50% e 90% da distribuição das partículas têm diâmetros menores ou mais “finos” (ou proporção do material passante. A alumina aglomerada apresentou maiores valores dos decis D_{10} , D_{50} e D_{90} em relação à alumina desaglomerada. Além disso, 90% das partículas da alumina aglomerada apresentaram um diâmetro muito maior que médio. Após a desaglomeração, a diferença entre esses decis e o diâmetro médio D_{med} diminuiu, o que indica uma distribuição de tamanhos mais homogênea.

Tabela 5: Diâmetros médios (D médio) e diâmetro (D_{10} , D_{50} e D_{90}) das partículas de nióbio e de alumina.

<i>Partícula</i>	<i>D_{med} (μm)</i>	<i>D_{10} (μm)</i>	<i>D_{50} (μm)</i>	<i>D_{90} (μm)</i>
<i>Alumina aglomerada</i>	<i>$54,91 \pm 21,31$</i>	<i>$0,11 \pm 0,01$</i>	<i>$21,04 \pm 25,74$</i>	<i>$174,14 \pm 62,66$</i>
<i>Alumina desaglomerada</i>	<i>$2,25 \pm 0,20$</i>	<i>$0,12 \pm 0,00$</i>	<i>$2,60 \pm 0,68$</i>	<i>$4,05 \pm 0,02$</i>
<i>Nióbio</i>	<i>$86,48 \pm 0,87$</i>	<i>$52,96 \pm 0,71$</i>	<i>$81,58 \pm 0,67$</i>	<i>$128,15 \pm 1,01$</i>

Na Figura 25 são apresentados os histogramas da distribuição e as curvas de distribuição acumulada dos tamanhos das partículas da alumina, antes (Figura 25a) e após (Figura 25b) a desaglomeração do pó. A distribuição passou de polimodal para bimodal após a desaglomeração. Entretanto, é possível observar uma região coloidal [73] com tamanho médio de partículas de $0,12 \mu\text{m}$ nas duas condições. Observa-se também que, após a desaglomeração, as modas de tamanhos maiores ($85 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$, aproximadamente) desapareceram, as modas com tamanhos menores permaneceram ($0,12 \mu\text{m}$ e $2,4 \mu\text{m}$, aproximadamente) e que não apareceram outras modas. Isso indica que no processo de moagem ocorreu apenas a destruição dos aglomerados e não fragmentação das partículas. Esta eficiência do processo de desaglomeração do pó se reflete em uma melhor densificação,

como confirmado em estudos prévios e em trabalhos de outros autores [74-76]. A presença de aglomerados dificulta o fechamento dos poros, e conseqüentemente, contribui com a obtenção de corpos pouco densos, heterogêneos e com defeitos após a sinterização [77, 78].

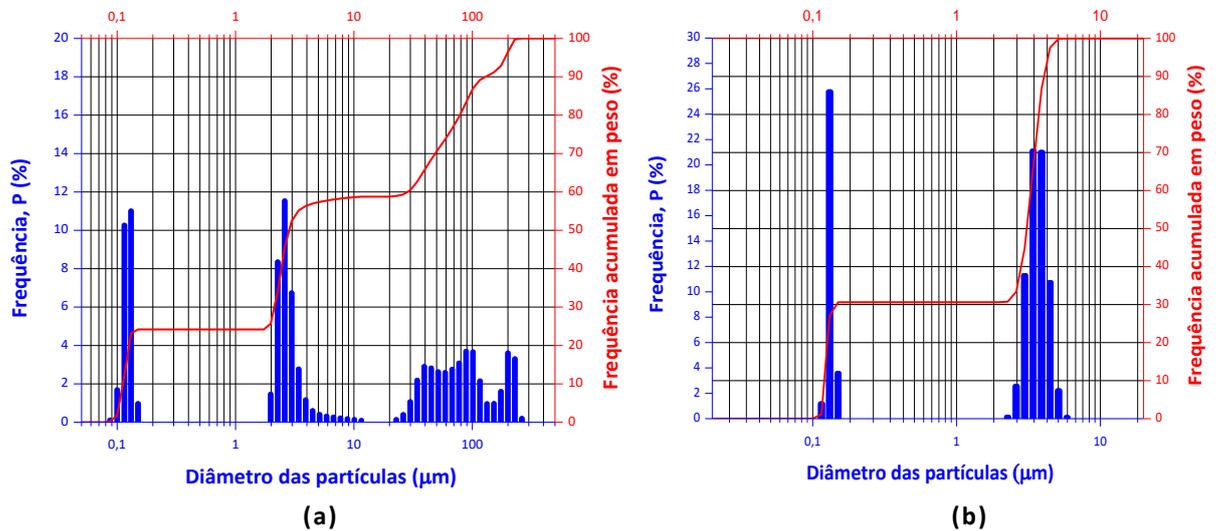


Figura 25: Distribuição do tamanho de partícula da (a) alumina aglomerada e (b) alumina desaglomerada.

As imagens de MEV dos pós de alumina confirmam a formação de aglomerados (Figura 26-a). Após a desaglomeração foram observadas partículas em forma de blocos com bordas arredondadas. Esta morfologia de partícula facilita o empacotamento e a fluidez ou escoamento das partículas. Já os aglomerados dificultam o empacotamento das partículas e, por conseqüência, a densificação do material [65].

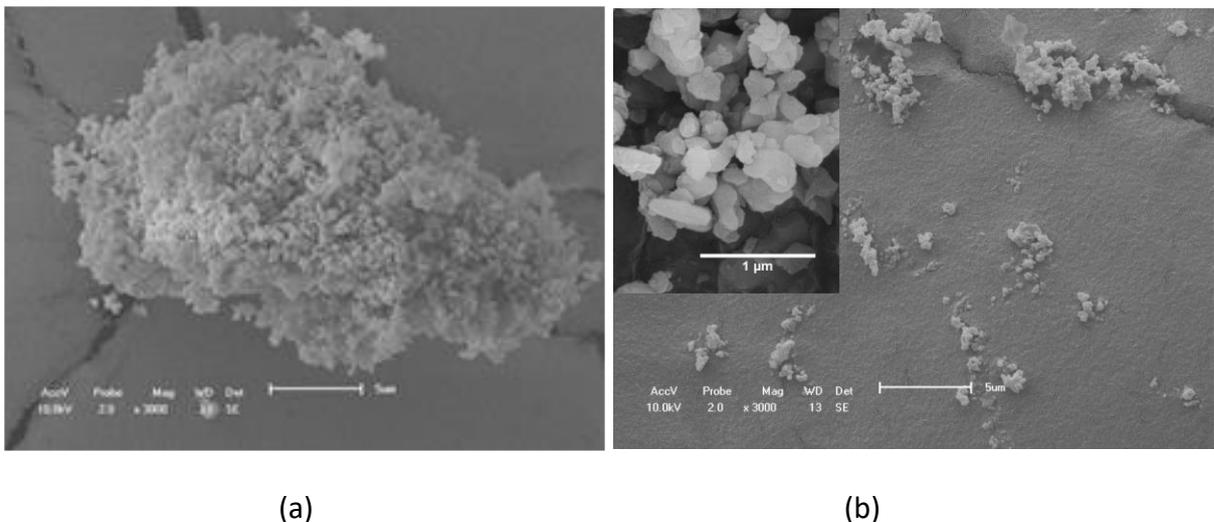


Figura 26: Imagens de MEV dos pós de alumina (a) mostrando a formação de aglomerados e (b) após o pó ser desaglomerado – detalhe da morfologia do grão.

A análise das curvas de frequência acumulada e dos histogramas da distribuição granulométrica do pó de nióbio, indicou que as partículas tinham tamanho médio de partícula e decis maiores em relação à alumina desaglomerada (Tabela 5). A distribuição das partículas de nióbio pode ser classificada como monomodal (distribuição com uma única moda), uma vez que o histograma de frequência de tamanhos apresentou um único máximo, e a curva acumulativa apresentou somente uma inclinação (Figura 27). Essas características indicam que as partículas de nióbio eram constituídas por uma única população granulométrica.

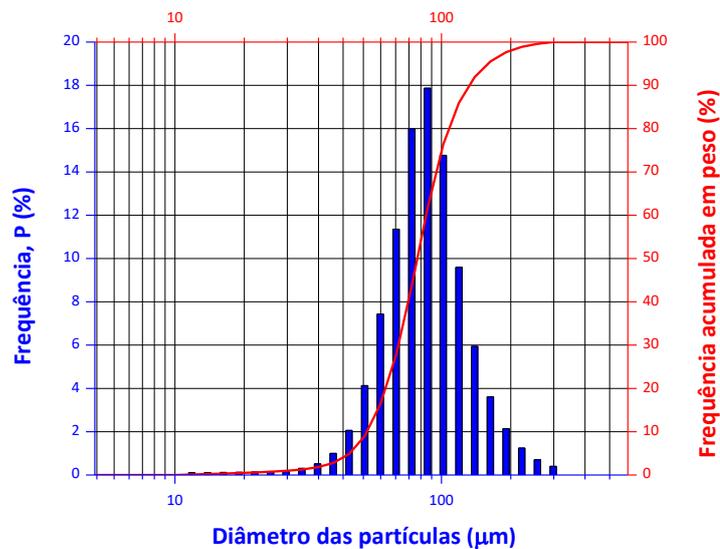


Figura 27: Distribuição de tamanho de partículas do nióbio.

A Figura 28 apresenta a morfologia do pó de nióbio obtido por MEV-EC, em que se observa que as partículas apresentaram formas irregulares, próxima de blocos e com contornos angulares.

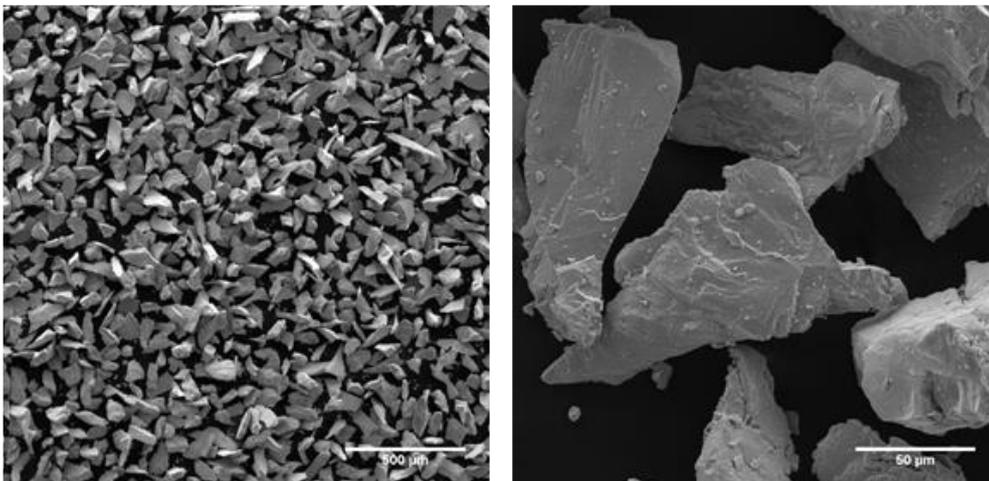


Figura 28: Micrografia do pó de nióbio.

5.2 Densidade dos corpos cerâmicos e compósitos

Os valores de densidade dos materiais sinterizados por SPS são mostrados na Tabela 6. A alumina apresentou densidade de $3,93 \text{ g.cm}^{-3}$, que equivale a 98,49% da densidade teórica ($3,99 \text{ g.cm}^{-3}$). Quando adicionado nióbio na composição, a densidade do compósito com 15% Nb foi de 96,65% da densidade teórica ($4,65 \text{ g.cm}^{-3}$) e com 25% Nb, a densidade foi de 95,95% ($5,11 \text{ g.cm}^{-3}$). Já para o compósito com 35% Nb, a densidade caiu para 79,97% em relação à teórica ($5,57 \text{ g.cm}^{-3}$). A menor densificação com o aumento do teor de nióbio pode ser explicada pela morfologia irregular angulosa (bordas pouco arredondadas). Do ponto de vista de empacotamento, partículas angulosas dificultam a acomodação entre as partículas, devido à maior fricção e interação entre elas e, portanto, tendem a formar produtos menos densos com maior porosidade [79], que por sua vez, prejudica as propriedades mecânicas do produto sinterizado, como a dureza [7].

Tabela 6: Densidade das amostras cerâmicas.

<i>Material</i>	<i>Densidade (g/cm³) [% da teórica]</i>	<i>Porosidade (%)</i>
<i>Alumina</i>	<i>3,93 ± 0,03; [98,49]</i>	<i>1,72</i>
<i>Alumina-15Nb</i>	<i>4,49 ± 0,02; [96,65]</i>	<i>2,88</i>
<i>Alumina-25Nb</i>	<i>4,90 ± 0,04; [95,95]</i>	<i>2,59</i>
<i>Alumina-35 Nb</i>	<i>4,45 ± 0,10; [79,97]</i>	<i>8,32</i>

Como a amostra alumina com 35% Nb apresentou densidade baixa (79,97%) esta foi descartada dos ensaios mecânicos e tribológicos, pois com uma densidade baixa sua resistência ao desgaste seria insatisfatória, quando comparada com as amostras que apresentaram densidades acima de 95% da densidade teórica.

5.3 Fases cristalinas dos materiais

Os difratogramas de raios X dos pós e dos compostos após processamento são apresentados na Figura 29.

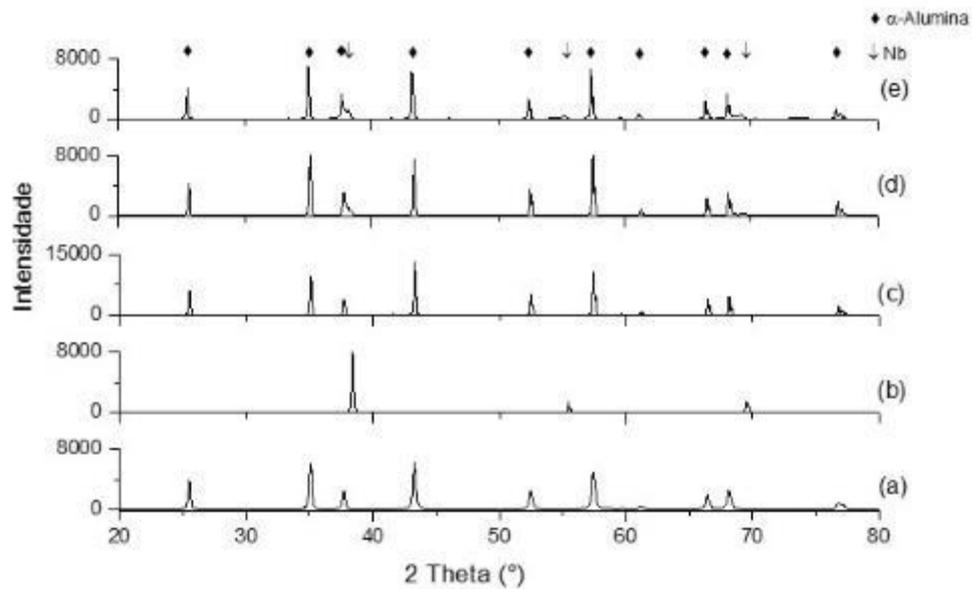


Figura 29: Difratoograma de Raios X (a) pó de alumina, (b) pó de nióbio metálico, (c) alumina sinterizada, (d) alumina-15Nb e (e) alumina-25Nb.

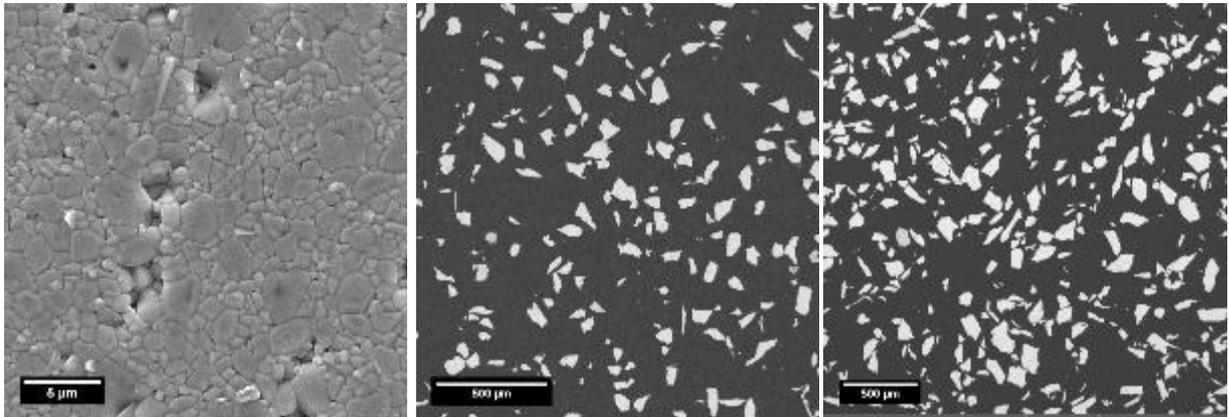
É possível observar os picos característicos da alumina e do nióbio na Figura 29(a,b). As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio da base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center Diffraction Data*).

Nos compósitos foram identificadas as fases de α - Al_2O_3 e da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) do Nb. Também não foram detectados picos de difração de possíveis fases cristalinas formadas pela oxidação do nióbio, ou pela reação entre a alumina, o nióbio e o grafite do molde utilizado no SPS.

5.4 Microestrutura dos materiais

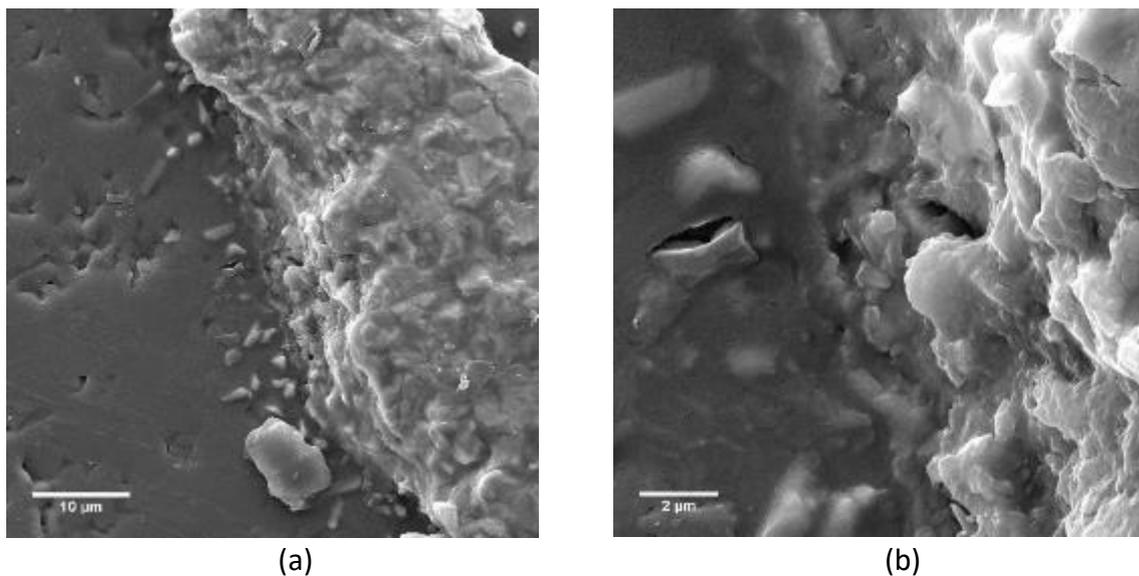
A microestrutura da alumina sinterizada revelada após preparação ceramográfica é mostrada na Figura 30(a), em que se observam os contornos de grão definidos e poros inerentes ao processo de sinterização. Da análise de imagem obteve-se um valor médio de tamanho de grão de alumina de $2,19 \pm 0,89 \mu\text{m}$. Na Figura 30(b,c) são mostradas as micrografias das amostras ceramográficas, sem ataque químico, dos compósitos alumina-nióbio. As regiões escura e clara correspondem à alumina e ao nióbio, respectivamente. Observa-se que as partículas metálicas estão homogeneamente distribuídas na matriz cerâmica. Na análise de imagem com o software ImageJ, obtiveram-se proporções de nióbio

de 13,95% para o compósito 15 Nb e de 22,64%, para o compósito de 25 Nb, os quais foram próximos dos valores das misturas experimentais.



(a) (b) (c)
Figura 30: (a) microestrutura da Alumina e distribuição das partículas de Nb das amostras (b) alumina-15Nb e (c) alumina-25Nb.

Na Figura 31 é mostrada a microestrutura do compósito alumina-25Nb após o ataque térmico em atmosfera controlada de argônio. Após o ataque, percebeu-se que a partícula de nióbio se deslocou para fora da matriz, porém não foi totalmente arrancada. Também não foram observadas fissuras na interface matriz-partículas, como notado na Figura 31(b), e, desta forma, entende-se que foi formada uma interface forte entre a matriz de alumina e as partículas de nióbio.



(a) (b)
Figura 31: Microestrutura do compósito alumina-25Nb após ataque térmico em atmosfera controlada de Ar (a) partícula de nióbio e (b) detalhe da interface.

5.5 Propriedades mecânicas

Na Tabela 7 são apresentados os valores dos módulos de elasticidade da alumina e dos compósitos, os quais foram obtidos por ensaios de indentação instrumentada (Item 4.7.1). Nessa tabela, são apresentados também os valores medidos do nióbio.

Tabela 7: Módulo de elasticidade dos materiais estudados.

Amostra	Módulo de elasticidade (GPa)
Alumina SPS	363 ± 2
Nb	146 ± 4
Alumina-15Nb	330 ± 2*
Alumina-25 Nb	309 ± 2*

* Valores calculados pela regra das misturas

O valor do módulo de elasticidade obtido para a alumina (363 GPa) em torno de 4% inferior em relação aos valores citados na literatura [37], 380 GPa. Neste trabalho o módulo de elasticidade dos compósitos foi determinado utilizando a regra das misturas, considerando-se os valores individuais medidos da matriz de alumina e do reforço de nióbio. Isto foi devido ao fato do método de indentação instrumentada não permitir a determinação do módulo de elasticidade de compósitos e pela falta de resultados da literatura de valores obtidos por outros métodos.

A dependência do valor de dureza com o valor da carga do ensaio de indentação é um dos obstáculos para a determinação da dureza em materiais frágeis [80, 81]. De uma maneira geral, em ensaios de indentação em escala macro e micro, a dureza diminui com o aumento da carga de penetração. Isso foi verificado para as amostras cerâmicas de alumina e compósitos alumina-nióbio, conforme pode ser visto na Figura 35(a). Essa tendência pode ser representada pela lei de Meyer [82], que indica a variação da diagonal da impressão (d) com a carga de indentação (P), dada pela Equação (8).

$$P = C \cdot d^n \quad (8)$$

Nessa equação, C é uma constante relacionada com o material, o expoente n , é denominado Índice de Meyer ou referido como efeito do tamanho da indentação (*indentation size effect* – ISE) e denota a tendência da dureza variar em função da carga de indentação. A combinação das Equações (5) e (8) mostra duas tendências: se o expoente n é igual a 2, a

dureza se mantém constante para qualquer carga e se for menor que 2, a dureza diminui com o aumento da carga. Neste trabalho, a segunda tendência foi verificada para todas as amostras ensaiadas, conforme mostrado na Figura 32(b). Isso dificultou a comparação das cerâmicas baseando-se apenas em uma medida obtida com aplicação de uma carga específica. Assim, a carga máxima de indentação utilizada nas medições de dureza Vickers foi definida de modo tal que não gerasse trincas ao redor da impressão residual. Neste caso, a carga de 19,6 N gerou trincas em tornos das impressões, valor próximo ao obtido em outros trabalhos para amostras de alumina (20,7 N) [80].

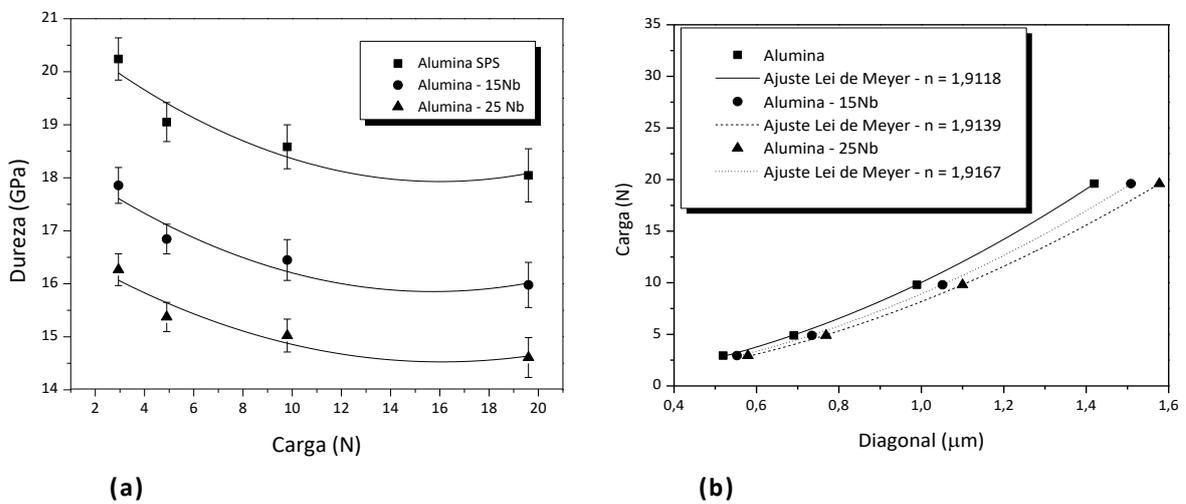


Figura 32: (a) Valores de dureza em relação a carga aplicada. (b) Valores experimentais e ajustados da carga em função da diagonal da impressão Vickers.

Os valores de dureza para alumina encontrados na literatura são bastante dispersos, na faixa de 10 a 23 GPa, dependendo das condições em que os ensaios foram realizados e das características microestruturais dos materiais, decorrentes do tipo de processamento [82]. Considerando a carga máxima de indentação de 9,8 N, a alumina ($18,6 \pm 0,4$ GPa) apresentou dureza na faixa comumente encontrada.

Para os compósitos, a dureza diminuiu gradualmente com a quantidade de nióbio acrescentada na matriz, esta tendência já era esperada uma vez que a dureza aumenta, principalmente, quando se tem a adição de uma segunda fase dura [83], e diminui com a adição de uma fase dúctil. Para esses materiais, obtiveram-se valores de dureza de $16,4 \pm 0,4$ GPa para o compósito alumina-15 Nb e $15,0 \pm 0,3$ GPa, para alumina-25 Nb.

Na Tabela 8 se encontram os resultados referentes à tenacidade à fratura, obtidos pela técnica de indentação Vickers com carga de 19,6 N, considerando os valores do módulo de elasticidade e macrodureza Vickers apresentados anteriormente.

Tabela 8: Valores para a tenacidade a fratura

Amostra	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
Alumina SPS	3,38 ± 0,31
Alumina-15 Nb	6,18 ± 0,54
Alumina-25 Nb	8,35 ± 0,48

O valor obtido para a alumina ($3,38 \pm 0,31$ MPa.m^{1/2}) ficou dentro do esperado, se comparado com os resultados de Rodriguez Suarez [25], que obteve valor de tenacidade a fratura de 3,5 MPa.m^{1/2}, para amostras também obtidas por SPS. Quando comparados os valores de K_{IC} dos compósitos com os da alumina monolítica, verificou-se um aumento da tenacidade com a adição de nióbio, visto que a alumina-15Nb e a alumina-25Nb apresentaram uma tenacidade de $6,18 \pm 0,54$ e $8,35 \pm 0,48$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Esses valores são coerentes com o obtido por Mishara (8 MPa.m^{1/2}), que utilizou o nióbio como reforço [7] e superiores aos obtidos em outros trabalhos, que estudaram a alumina reforçada com outros metais dúcteis, como por exemplo níquel e cobre [16, 84]. No entanto, maiores valores de tenacidade (de 9,5 até 19 MPa.m^{1/2}) já foram reportados para aluminas reforçadas com nióbio [5, 19] que se justificam, principalmente, pelo método de processamento (pressão isostática a quente) do compósito utilizado e pelas características do reforço (tamanho, forma, distribuição).

Na Figura 33 são mostradas as trincas formadas durante a indentação Vickers para o compósito alumina-15 Nb. Observa-se que o crescimento da trinca foi impedido por uma partícula de nióbio que deve ter absorvido a energia da deformação plástica.

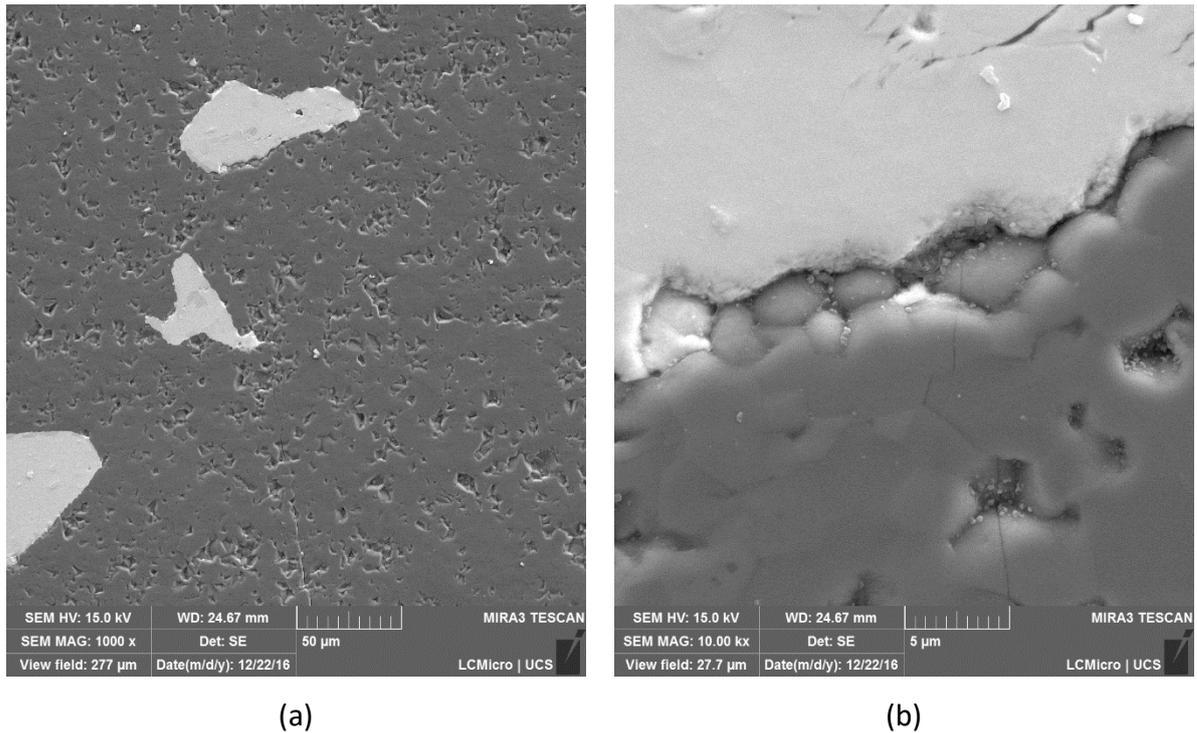


Figura 33: Micrografias de trincas provocadas por penetrador de diamante Vickers da amostra alumina-15Nb (a) extensão da trinca e (b) detalhe com a partícula de Nb.

Isto é melhor evidenciado na Figura 34(a,b), em que é possível observar que a trinca continua na partícula de nióbio, porém o nióbio absorve energia e o crescimento da trinca é interrompido. Outro fato observado é que a trinca não desvia pela interface, e sim adentra o nióbio, indicando que a interface forte entre a matriz e o reforço, uma vez que a energia se dissipa pelo caminho de menor energia. Se a alumina e o nióbio não tivessem uma interface forte, este seria o caminho de menor energia a ser percorrido pela trinca. Também é visualizada na Figura 34(c,d) que quando a trinca atravessa a partícula de nióbio, ela diminui sua espessura em comparação com a matriz de alumina, evidenciando a capacidade de maior absorção de energia do nióbio, o que contribuiu no aumento de tenacidade desse compósito. Da mesma forma a trinca não se propaga pela interface e sim pela partícula de nióbio.

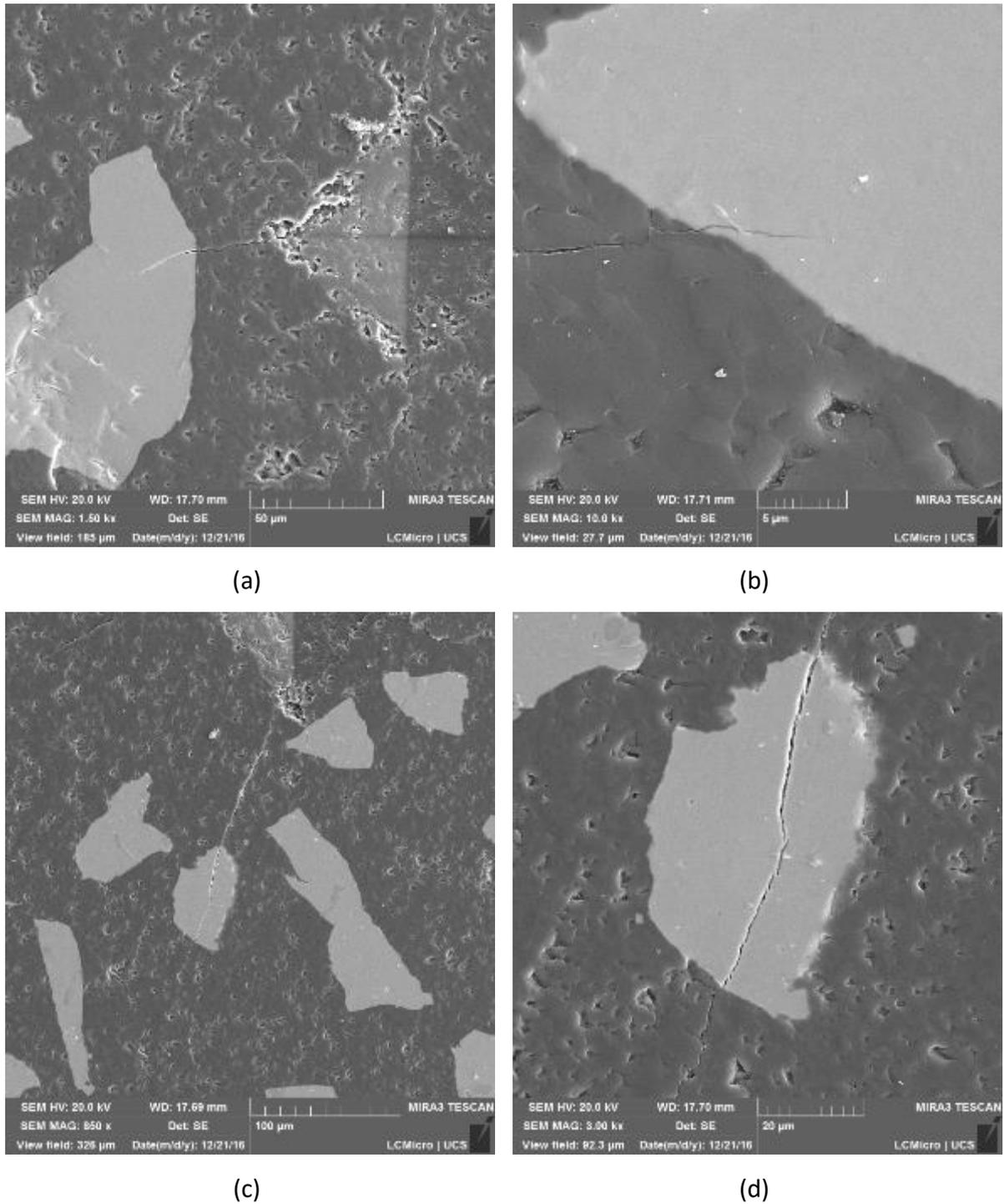


Figura 34: Micrografias de trincas provocadas por penetrador de diamante Vickers da amostra alumina-25Nb (a) extensão da trinca, (b) detalhe com a partícula de Nb, (c) extensão da trinca e (d) detalhe do fechamento da trinca.

As propriedades mecânicas obtidas neste trabalho, podem ser correlacionadas de modo a caracterizar o grau de fragilidade dos cerâmicos. Desta forma, foi calculado o índice de fragilidade (B), que é definido em termos de dureza, do módulo de elasticidade e da tenacidade à fratura do material, de acordo com a Equação (9).

$$B = \frac{H_c E}{K_{IC}^2} \quad (9)$$

Este parâmetro pode ser interpretado como uma relação da deformação elástica e plástica com o processo de fratura ou do trabalho da deformação com a energia de superfície de fratura. Os valores calculados para a alumina, alumina-15Nb e alumina-25Nb foram, respectivamente, $590,3 \mu\text{m}^{-1}$, $142,1 \mu\text{m}^{-1}$ e $63,6 \mu\text{m}^{-1}$. Os resultados obtidos por Quinn e Quinn, indicaram que o parâmetro B permite melhor diferenciar o comportamento mecânico de materiais, em termos de fragilidade, especificamente para aqueles casos em que os valores de tenacidade à fratura e de densidade são muito próximos entre si, mas que tem módulos de elasticidade e dureza diferentes. Os valores de índice de fragilidade obtidos neste trabalho indicaram que o compósito com maior teor de nióbio teve maior capacidade de se deformar plasticamente antes da fratura, por ter índice de fragilidade muito menor. Em contraposição, a alumina monolítica teve maior tendência a sofrer fratura, dado o seu maior índice de fragilidade.

O índice de fragilidade varia inversamente com o valor da diagonal de indentação, conforme mostrado na Figura 35. Quando comparados com a alumina monolítica, notou-se também, que o compósitos alumina-nióbio apresentaram menores valores de dureza (menor resistência à deformação plástica) e de módulo de elasticidade (menor rigidez). Porém, o efeito na tenacificação (aumento da resistência ao trincamento) pela adição de nióbio foi mais evidente, o que se refletiu em um grande decréscimo no índice de fragilidade e no comprimento da trinca.

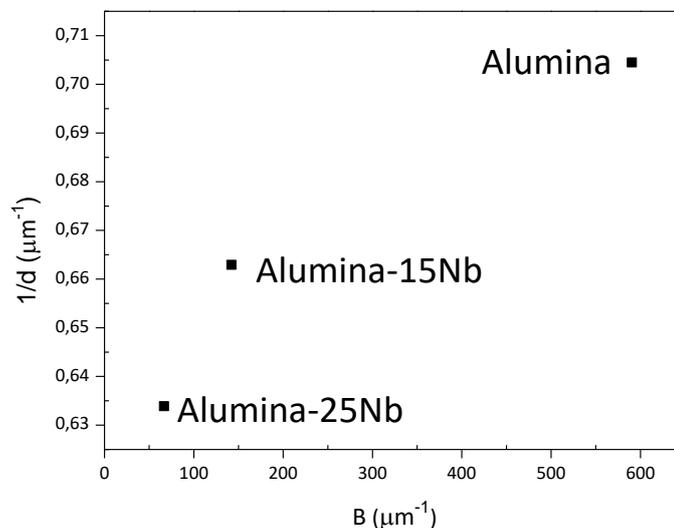


Figura 35: Variação do comprimento da diagonal da impressão Vickers com o índice de fragilidade da alumina e compostos alumina-nióbio.

Além das análises por FESEM, a adesão entre a matriz de alumina e as partículas de nióbio foi avaliada de forma qualitativa por meio do ensaio de esclerometria unidirecional (*Scratch test*). A Figura 36 mostra as micrografias de um risco formado devido ao deslizamento da ponta do indentador sobre a superfície polida da amostra. A ponta riscou a matriz e várias partículas de nióbio, na medida em que a carga foi incrementada e o indentador deslocado 12,70 mm. No início do contato (Figura 36-a) observou-se a formação de trincas paralelas que se estenderam lateralmente além do risco, atingindo regiões da partícula de nióbio, da interface matriz-partícula e da matriz de alumina. Observou-se uma maior extensão e maior número de trincas com o aumento contínuo da carga normal até 5 N. O aspecto dessas trincas pode ser comparado com as trincas de tração ou o trincamento por tração (*tensile cracking*), que é um dos modos de falha dúctil que pode ocorrer em sistemas revestidos submetidos a ensaios de esclerometria unidirecional, especificamente em filmes finos frágeis depositados sobre substratos dúcteis [85, 86]. Além das trincas, observou-se acúmulo de material nas bordas e na frente do risco (na frente do indentador), que é um fenômeno característico do desgaste abrasivo e identificado como formação de proa (*wedge or prow formation*) [87]. Neste trabalho, considera-se que tanto a formação de proa quanto o trincamento por tração ocorreram como resultado da capacidade de deformação plástica (ductilidade) das partículas de nióbio. Observa-se ainda na Figura 36(a), que quando o indentador passou pela superfície ocorreu arrancamento dos grãos de alumina, localizados nas regiões próximas da interface matriz-partículas e paralelas ao risco. Esse fenômeno de fratura se explica pela pouca capacidade da alumina de se deformar plasticamente, ou seja, pela sua fragilidade. No entanto, não ocorreu o destacamento dos grão de alumina localizados na interface, e o nióbio não se despreendeu da matriz, o que pode ser correlacionado com a forte adesão na interface alumina-nióbio e com o aumento da tenacidade da alumina com a adição de partículas de nióbio.

Com o aumento da carga entre 10 e 20 N, conforme Figura 36(b,c) intensificou-se a formação de proa na partícula de nióbio, associada à deformação plástica. Também, em função do aumento da carga, formaram-se riscos de abrasão na superfície do nióbio. Mesmo com o aumento da carga, a alumina ao redor da partícula de nióbio (mais afastada da interface) não sofreu fratura frágil, e o nióbio continuou ligado à matriz, sem sofrer delaminação ou fissuras ao seu redor, esse comportamento pode ocorrer pela boa interface conseguida entre matriz/reforço. Com o aumento da carga próximo a 30 N percebe-se que na

parte da alumina ocorre a fratura frágil do material com arrancamento intergranular mostrando a fragilidade do material. Todavia, quando o risco se aproxima da partícula de nióbio a fratura cessa e, ao passar pelo nióbio, ocorre a deformação deste, com a formação de proas em função da deformação do nióbio. O fato de não haver fissuras que se propagam através da interface é indício de boa aderência entre a alumina e o nióbio, podendo levar ao aumento das propriedades da tenacidade desse material, propriedade avaliada no item 4.7.3.

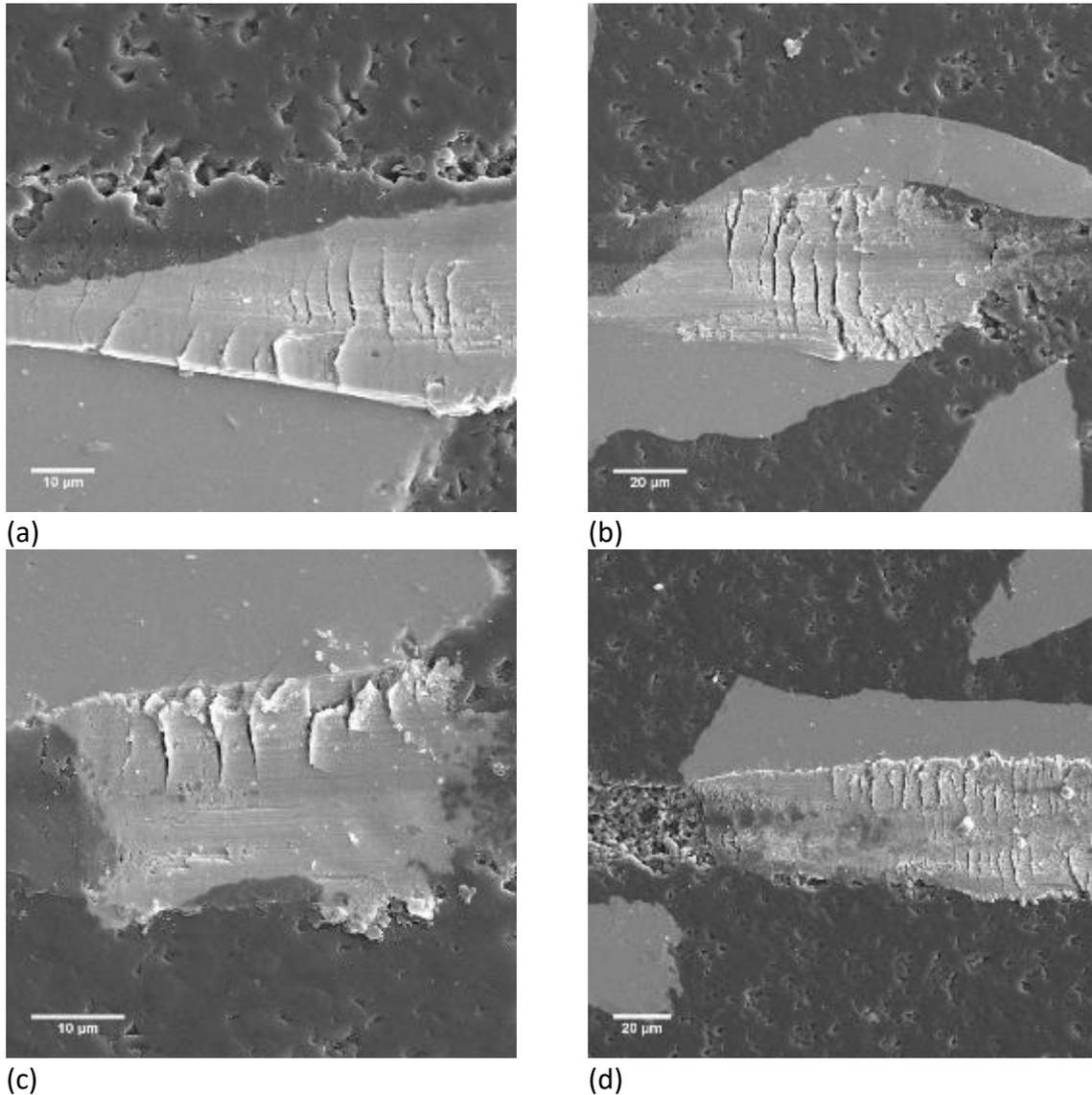


Figura 36: Micrografias do ensaio de *Scratch test* obtido para o compósito alumina-25Nb para cargas de (a) 5 N, (b) e (c) entre 10 e 20 N e (d) entre 25 e 30 N.

5.6 Propriedades tribológicas

A alumina e os compósitos de alumina com reforço metálico de nióbio obtidos por SPS foram avaliados em relação ao coeficiente de atrito, coeficiente de desgaste específico e mecanismos de desgaste.

5.6.1 Coeficiente de atrito

A Figura 37 mostra a evolução do coeficiente de atrito em função da distância percorrida (300 m) para ensaios realizados com carga normal de 5, 10 e 15 N e contracorpos de aço 52100 e de Al_2O_3 . O coeficiente de atrito médio foi analisado no período estacionário, ou seja, depois do período inicial de ensaio. No período inicial, ou de assentamento, é onde inicia a interação entre as asperezas das duas superfícies, ou seja, entre o corpo (disco das diferentes concentrações de Nb) e o contracorpo (esferas de aço 52100 e Al_2O_3). Nesse estágio é possível observar uma variação significativa do coeficiente de atrito, isso porque ocorre uma acomodação das superfícies por consequência do aumento do número de contatos entre asperezas e da área real de contato [88]. Os compósitos (15 Nb e 25 Nb) apresentaram um período de assentamento mais curto em relação à alumina, independente do contracorpo. Nesse sentido, para o par alumina-aço (Figura 37a), por exemplo, a distância necessária para que se consiga o período estacionário é em torno de 50 m, para o par alumina-25Nb-aço (Figura 37c) essa distância diminuiu para 25 m, aproximadamente. Esta mesma tendência foi observada nos demais condições de ensaios. O período inicial depende de diferentes fatores, como material, rugosidade e parâmetros de ensaios, neste caso, o compósito, por apresentar valores de tenacidade superiores em relação à alumina, pode ter dado maior estabilidade ao tribossistema. É possível observar na Figura 37(e,f) que os compósitos submetidos aos ensaios com o contracorpo de alumina apresentaram maior variação no coeficiente de atrito, ou seja, uma instabilidade maior no decorrer do ensaio. Isso pode indicar uma mudança de eventos e mecanismos, incluindo tanto a formação de tribofilme na superfície, como arrancamento de material, por exemplo.

Em termos quantitativos, a Tabela 9 mostra os resultados de coeficiente de atrito médio, do período estacionário, calculados para cada condição de ensaio da matriz de experimentos.

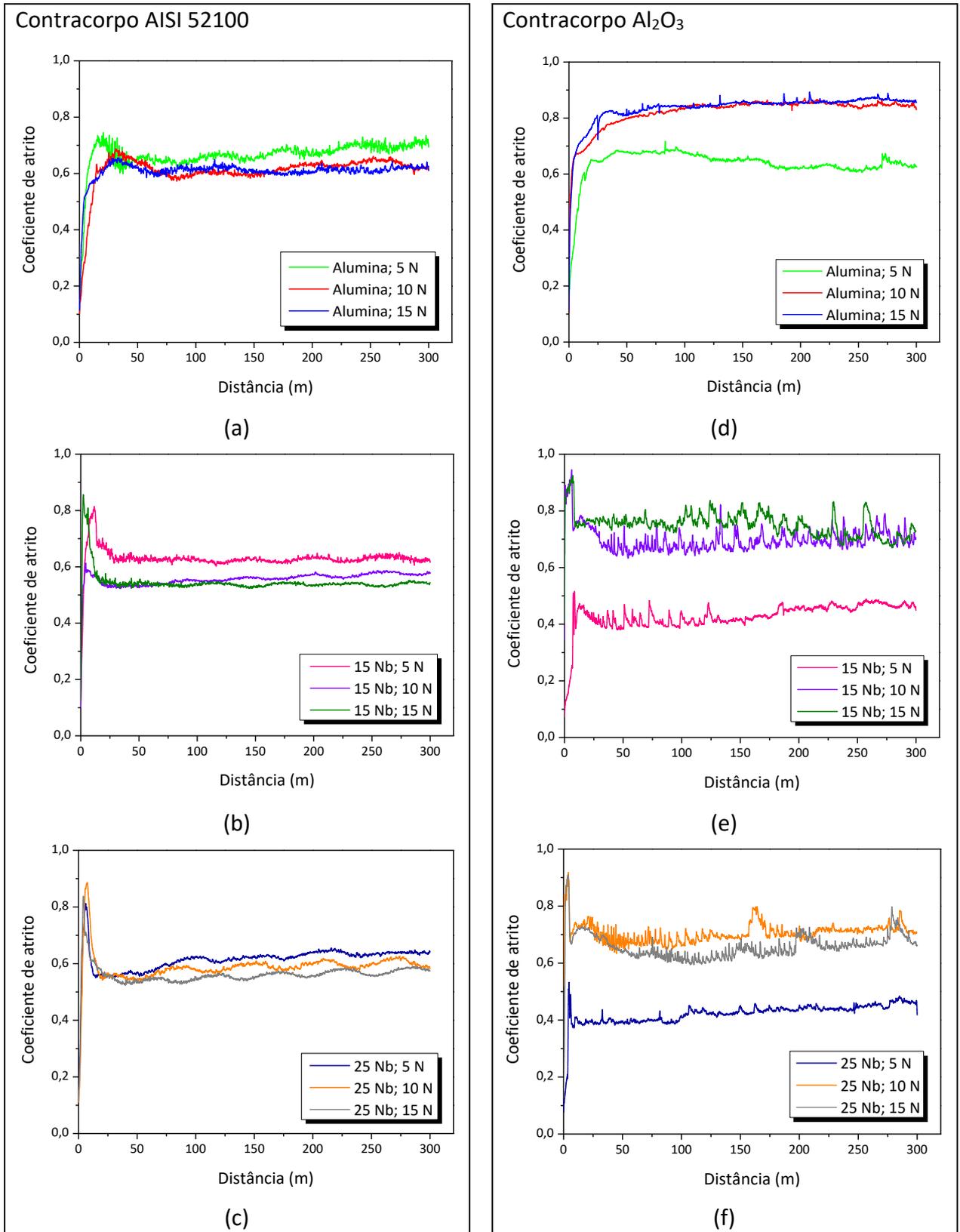


Figura 37: Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as diferentes concentrações de Nb, com carga normal de 5, 10 e 15 N para os contracorpos de (a,b e c) aço 52100 e (d, e e f) Al₂O₃.

Tabela 9: Coeficiente de atrito médio para as diferentes condições de ensaio de desgaste, como resultado da aplicação de planejamento fatorial.

Condição	Carga Normal (N)	Contracorpo	Coeficiente de atrito médio	
			Média	Desvio padrão
Alumina	5	Aço 52100	0,674	0,023
Alumina	10	Aço 52100	0,618	0,19
Alumina	15	Aço 52100	0,613	0,010
Alumina-15Nb	5	Aço 52100	0,626	0,10
Alumina-15Nb	10	Aço 52100	0,558	0,016
Alumina-15Nb	15	Aço 52100	0,538	0,005
Alumina-25Nb	5	Aço 52100	0,626	0,014
Alumina-25Nb	10	Aço 52100	0,592	0,013
Alumina-25 N	15	Aço 52100	0,560	0,014
Alumina	5	Al ₂ O ₃	0,646	0,023
Alumina	10	Al ₂ O ₃	0,841	0,016
Alumina	15	Al ₂ O ₃	0,851	0,014
Alumina-15Nb	5	Al ₂ O ₃	0,438	0,028
Alumina-15Nb	10	Al ₂ O ₃	0,691	0,028
Alumina-15Nb	15	Al ₂ O ₃	0,747	0,035
Alumina-25Nb	5	Al ₂ O ₃	0,430	0,22
Alumina-25Nb	10	Al ₂ O ₃	0,702	0,025
Alumina-25 N	15	Al ₂ O ₃	0,650	0,032

De acordo com a Tabela 9 e a Figura 37 no grupo de amostras ensaiadas com o contracorpo de aço 52100 (Figura 37a,b,c) , o coeficiente de atrito foi maior para a menor carga (5 N). Por outro lado, no grupo em que os ensaios foram realizados com o contracorpo de Al₂O₃ (Figura 37d,e,f), o coeficiente de atrito foi menor para a carga menor (5 N).

Isto está ligado ao fato de que com o aumento da carga, as tensões aumentam com a esfera de alumina, por possuir uma dureza parecida com os discos de alumina e compósitos, o que pode levar a fratura do material, fatos vistos no decorrer dos resultados.

Os menores valores do coeficiente de atrito foram encontrados com a menor carga normal (5 N), para os pares 15 Nb – Al₂O₃ ($\mu = 0,438 \pm 0,028$) e 25 Nb – Al₂O₃ ($\mu = 0,430 \pm$

0,022). Baudin e colaboradores, em seus estudos de compósito de alumina com titanato de alumínio, obtiveram valores similares para o coeficiente de atrito para carga normal de 10 N [15]. Para esta mesma carga (5 N), a alumina monolítica em contato com esfera do mesmo material (par alumina- Al_2O_3) apresentou maior valor de coeficiente de atrito ($\mu = 0,645 \pm 0,023$). Os valores obtidos para os pares de alumina com ambos contracorpos (Figura 37a,d) estão dentro da faixa encontrada na literatura, que é muito ampla e, como já comentado, depende dos valores de entrada do tribossistemas (carga, velocidade, contracorpo, temperatura, ambiente). Essa dependência foi verificada, neste trabalho, visto que o coeficiente de atrito dos compósitos teve maior valor com o aumento da carga normal e da dureza dos contracorpos.

A seguir apresentam-se os resultados da análise estatística do planejamento fatorial 2^3 considerando-se como fatores a % de Nb, carga normal e contracorpo e como resposta, o coeficiente de atrito. Nesta análise, foi avaliada a significância estatística dos efeitos principais (ou individuais) desses fatores e da interação entre eles sobre o coeficiente de atrito. Também foi avaliada a falta de ajuste de um modelo de segunda ordem que relaciona o coeficiente de atrito em função dos valores codificados dos fatores, por meio da análise de variância (ANOVA). Foram construídas superfícies de respostas e curvas de contorno para o coeficiente de atrito. Esta mesma análise foi realizada para o coeficiente de desgaste, conforme pode ser visto no item que subsegue.

A Tabela 10 apresenta-se os efeitos calculados dos fatores para o planejamento fatorial 2^3 , com seus respectivos valores de resposta (coeficiente de atrito médio). A significância estatística dos efeitos dos fatores foi determinada usando a distribuição Student, com 95% de confiança. Os efeitos estatisticamente significativos (significativamente diferentes) foram aqueles cujos valores absolutos foram superiores ao produto do ponto da distribuição de Student pelo erro padrão do efeito, ou seja, $t_v \times S$ (efeito)[71].

Aplicando esses critérios, observa-se na Tabela 10 que os efeitos principais dos três fatores foram significativos, pois o valor da probabilidade p foi menor que o nível de significância de 0,05 utilizado na análise. O efeito principal do nióbio (% de Nb) é negativo, indicando que o coeficiente de atrito diminui com o aumento do teor de nióbio na matriz de alumina. Além disso, observa-se na Tabela 10 que os efeitos da interação de dois fatores envolvendo o contracorpo foram significativos, o que significa que os efeitos principais dos três fatores devem ser interpretados conjuntamente. Nesse sentido, nota-se na Figura 37 e

Tabela 9 que aumentando o teor de nióbio, diminuiu o coeficiente de atrito, enquanto que aumentando a dureza do contracorpo, aumentou o coeficiente de atrito. Isso significa que o efeito do teor de nióbio no coeficiente de atrito depende do tipo de contracorpo. A mesma análise pode ser feita para o efeito da interação carga e contracorpo. Este resultado é uma confirmação do potencial da ferramenta estatística de planejamento e análise de experimentos, em relação à abordagem de avaliar um fator por vez, mantendo as outras variáveis fixadas (*one-factor-at-a-time*), opção inerente ao pesquisador [71, 89].

Os coeficientes do modelo empírico do coeficiente de atrito e seus erros padrão foram calculados, resultando na Equação (10) para o contracorpo de aço e Equação (11) para o contracorpo de alumina. A análise de variância para o ajuste desses modelos é apresentada na Tabela 11 e Tabela 12, que mostram que a falta de ajuste de ambos os modelos não foi significativa.

$$\hat{\mu}_A = 0,562 - 0,041C + 0,041P^2 \quad (10)$$

$(\pm 0,011) \quad (\pm 0,008) \quad (\pm 0,014)$

$$\hat{\mu}_C = 0,700 - 0,064P + 0,086P^2 + 0,136C - 0,100C^2 \quad (11)$$

$(\pm 0,016) \quad (\pm 0,011) \quad (\pm 0,020) \quad (\pm 0,011) \quad (\pm 0,20)$

Tabela 10: Estimativas por ponto, por intervalo (95%) e testes de hipóteses para os efeitos da %Nb (P), carga normal (C) e contracorpo (CC) no coeficiente de atrito do planejamento fatorial 2³ da Tabela 9. Os efeitos estatisticamente significativos estão destacados.

Fator	Efeito calculado	Erro padrão	Distribuição Student	Probabilidade p	Estimativas por intervalo (95%)	
					Valor inferior	Valor superior
Média global	0,6342	0,0057	110,2965	0,000000	0,6210	0,6475
<i>Efeitos principais</i>						
(P)	-0,1088	0,0115	-9,4653	0,000013	-0,1353	-0,0823
(C)	0,0822	0,0115	7,1482	0,000097	0,0556	0,1087
CC	0,0438	0,0115	3,8137	0,005135	0,0173	0,0703
<i>Efeitos de interação</i>						
P x C	-0,0116	0,0115	-0,0162	0,339278	-0,0382	0,0148
P x CC	-0,0804	0,0115	-6,9982	0,000113	-0,1070	-0,0539
C x CC	0,1331	0,0115	11,5804	0,000003	0,1066	0,1597
P x C x CC	0,0032	0,0115	0,2815	0,785476	-0,0232	0,0297

Tabela 11: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de atrito para o contracorpo de aço 52100.

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
<i>P (L)</i>	<i>0,0015</i>	<i>1</i>	<i>0,0015</i>	<i>6,0748</i>	<i>0,035880</i>
<i>P (Q)</i>	<i>0,0039</i>	<i>1</i>	<i>0,0039</i>	<i>15,7265</i>	<i>0,003276</i>
<i>C (L)</i>	<i>0,0117</i>	<i>1</i>	<i>0,0117</i>	<i>47,0043</i>	<i>0,000079</i>
<i>C (Q)</i>	<i>0,0008</i>	<i>1</i>	<i>0,0008</i>	<i>3,3359</i>	<i>0,101068</i>
<i>P (L) x C (L)</i>	<i>0,0004</i>	<i>1</i>	<i>0,0004</i>	<i>1,7793</i>	<i>0,214997</i>
<i>Falta de ajuste</i>	<i>0,0012</i>	<i>3</i>	<i>0,0004</i>	<i>1,6168</i>	<i>0,253124</i>
<i>Erro puro</i>	<i>0,0022</i>	<i>9</i>	<i>0,0002</i>		
<i>Total</i>	<i>0,0219</i>	<i>17</i>			

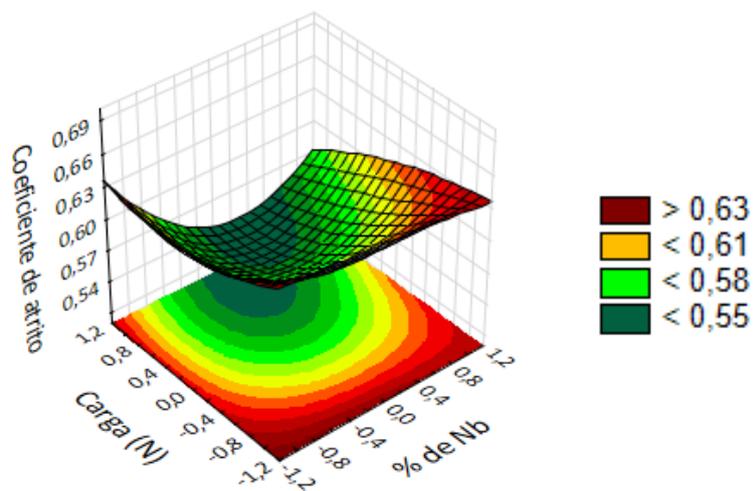
Tabela 12: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de atrito para o contracorpo de Al₂O₃.

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
<i>P (L)</i>	<i>0,0858</i>	<i>1</i>	<i>0,0858</i>	<i>155,0996</i>	<i>0,000001</i>
<i>P (Q)</i>	<i>0,0176</i>	<i>1</i>	<i>0,0176</i>	<i>31,8128</i>	<i>0,000318</i>
<i>C (L)</i>	<i>0,1653</i>	<i>1</i>	<i>0,1653</i>	<i>298,7128</i>	<i>0,000000</i>
<i>C (Q)</i>	<i>0,0583</i>	<i>1</i>	<i>0,0583</i>	<i>105,3644</i>	<i>0,000003</i>
<i>P (L) x C (L)</i>	<i>0,0001</i>	<i>1</i>	<i>0,0001</i>	<i>0,2580</i>	<i>0,623718</i>
<i>Falta de ajuste</i>	<i>0,0054</i>	<i>3</i>	<i>0,0018</i>	<i>3,3088</i>	<i>0,071177</i>
<i>Erro puro</i>	<i>0,0049</i>	<i>9</i>	<i>0,0005</i>		
<i>Total</i>	<i>0,3377</i>	<i>17</i>			

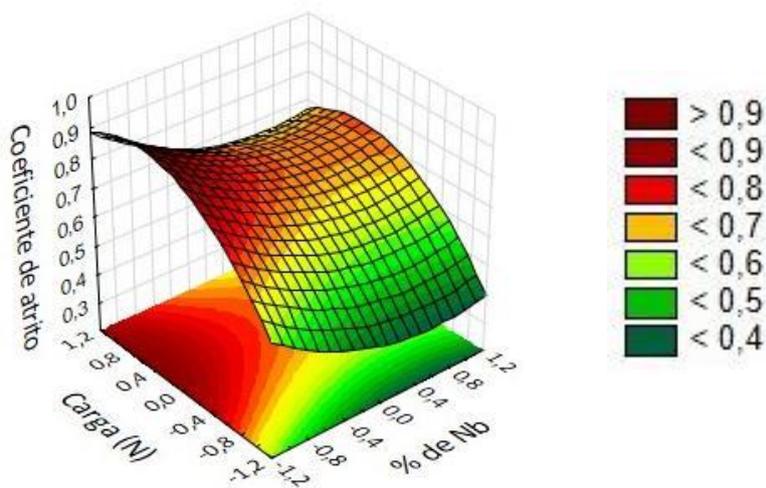
Uma interpretação mais simplificada dos resultados foi feita por meio da representação gráfica do modelo ajustado usando um gráfico tridimensional, conhecido como superfície de respostas, bem como a projeção de seus cortes sobre o plano, conhecidas como curvas de contorno. Da análise desses gráficos do coeficiente de atrito em função da % de Nb e da carga normal para o contracorpo de aço (Figura 38a), verifica-se o observado na Tabela 9, ou seja, a existência de uma região de coeficiente de atrito mínimo para uma faixa de combinações de

maiores teores de Nb (compósitos alumina-nióbio) e maior carga. Em contraste, para os ensaios realizados com o contracorpo de alumina a região de mínimo encontra-se na faixa de combinações de compósitos com maior teor de Nb e menor carga, conforme pode ser observado na Figura 38(b).

Assim, além da possibilidade de explorar os efeitos sinérgicos entre os teores de nióbio, carga normal e dureza do contracorpo, o planejamento fatorial com três níveis permitiu identificar as faixas de combinações desses fatores que minimizam o coeficiente de atrito de sistemas cerâmicos em condições de deslizamento a seco e a temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 38: Superfície de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de atrito em função do % de Nb e carga normal para o contracorpo de (a) aço 52100 e (b) Al_2O_3 .

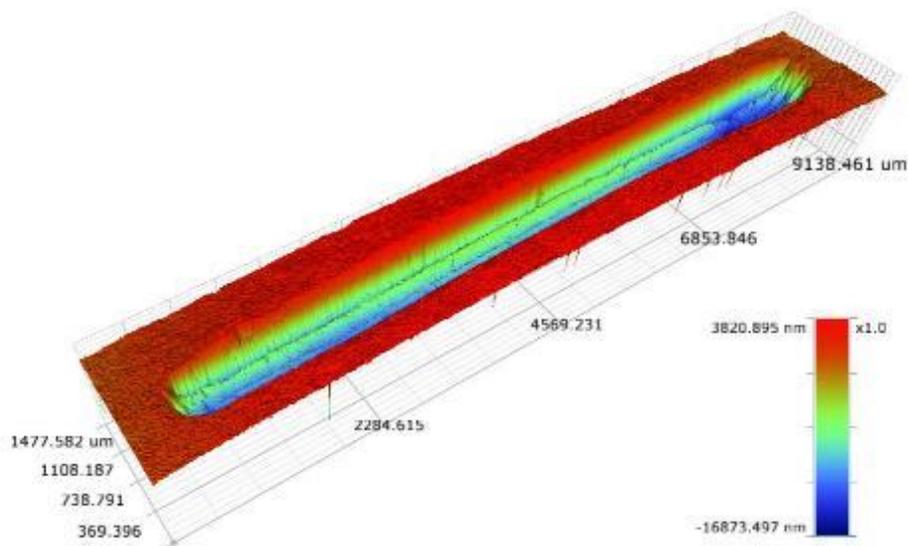
5.6.2 Coeficiente de desgaste

A partir dos resultados obtidos pela perfilometria 3D, foi calculado o volume removido das trilhas de desgaste para, posteriormente, estimar o coeficiente de desgaste dos materiais. Os valores de coeficiente de desgaste, k , de cada condição do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 13. Observando os valores e levando em consideração a variação do contracorpo, o grupo de ensaios com o contracorpo de dureza maior (esfera de Al_2O_3) apresentou um desgaste maior em relação às amostras que foram submetidas a ensaios com o contracorpo de aço 52100. Também observou-se que a alumina monolítica teve um maior desgaste em relação aos compósitos e que houve influência da adição de nióbio no desgaste. Esses efeitos poderão ser melhor vistos a seguir nos resultados obtidos através do estudo estatístico.

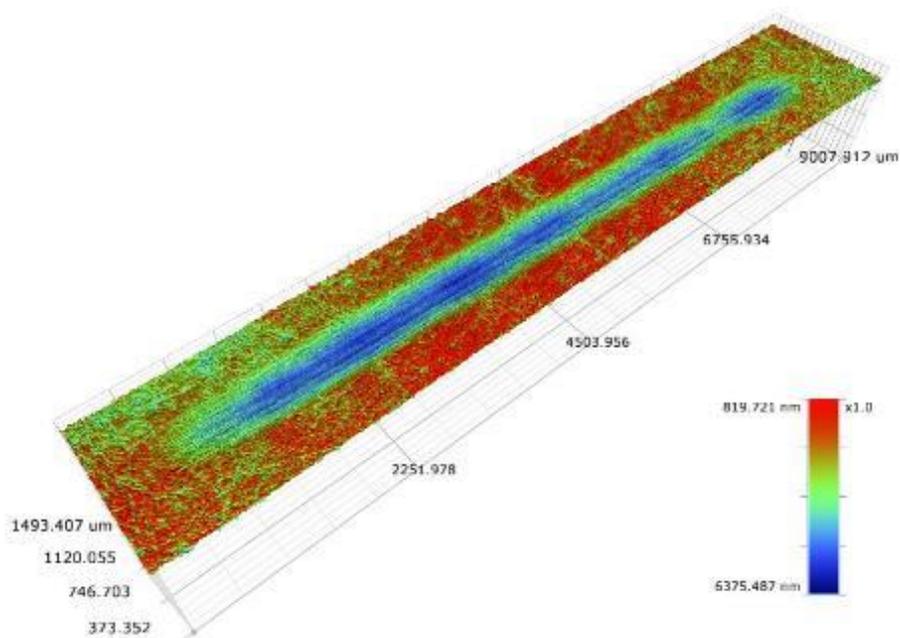
Tabela 13: Coeficiente de desgaste médio para as diferentes condições de ensaio, como resultado da aplicação de planejamento fatorial 3^3 .

Condição	Carga Normal (N)	Contracorpo	Coeficiente de desgaste ($mm^3.N^{-1}.m^{-1}$)	
			Média (10^{-6})	Desvio padrão (10^{-6})
<i>Alumina</i>	5	Aço 52100	0,86	0,00102
<i>Alumina</i>	10	Aço 52100	1,12	0,12300
<i>Alumina</i>	15	Aço 52100	1,45	0,04330
<i>Alumina-15Nb</i>	5	Aço 52100	0,0083	0,00061
<i>Alumina-15Nb</i>	10	Aço 52100	0,0078	0,00047
<i>Alumina-15Nb</i>	15	Aço 52100	0,0186	0,00047
<i>Alumina-25Nb</i>	5	Aço 52100	0,0095	0,00066
<i>Alumina-25Nb</i>	10	Aço 52100	0,0075	0,00049
<i>Alumina-25Nb</i>	15	Aço 52100	0,0197	0,00168
<i>Alumina</i>	5	Al_2O_3	1,84	0,212
<i>Alumina</i>	10	Al_2O_3	2,02	0,030
<i>Alumina</i>	15	Al_2O_3	14,50	4,700
<i>Alumina-15Nb</i>	5	Al_2O_3	0,222	0,261
<i>Alumina-15Nb</i>	10	Al_2O_3	0,939	0,197
<i>Alumina-15Nb</i>	15	Al_2O_3	1,020	0,216
<i>Alumina-25Nb</i>	5	Al_2O_3	0,268	0,052
<i>Alumina-25Nb</i>	10	Al_2O_3	0,678	0,078
<i>Alumina-25Nb</i>	15	Al_2O_3	0,682	0,050

A Figura 39 mostra o perfil tridimensional das trilhas de desgaste obtidas com a maior carga, (15 N) para a alumina (Figura 39a) e para o compósito alumina-25Nb (Figura 39b). Na trilha de desgaste da alumina observou-se que uma maior quantidade de volume foi removida da superfície em relação ao compósito 25 Nb, estando de acordo com os resultados obtidos para o coeficiente de desgaste destas condições.



(a)



(b)

Figura 39: Perfil tridimensional das trilhas de desgaste para a carga normal de 15 N e contracorpo de Al_2O_3 para o disco de (a) alumina e (b) alumina-25Nb.

Da análise da Figura 39(b) e da Figura 40 verificou-se a influência do contracorpo na perda de material devido ao desgaste. Para o compósito de 25 Nb com carga de 15 N desgastado contra o contracorpo mais mole de aço, percebeu-se que a trilha de desgaste apresentou menor remoção de material, indo ao encontro com os resultados de coeficiente de desgaste obtidos para estas condições (Tabela 13).

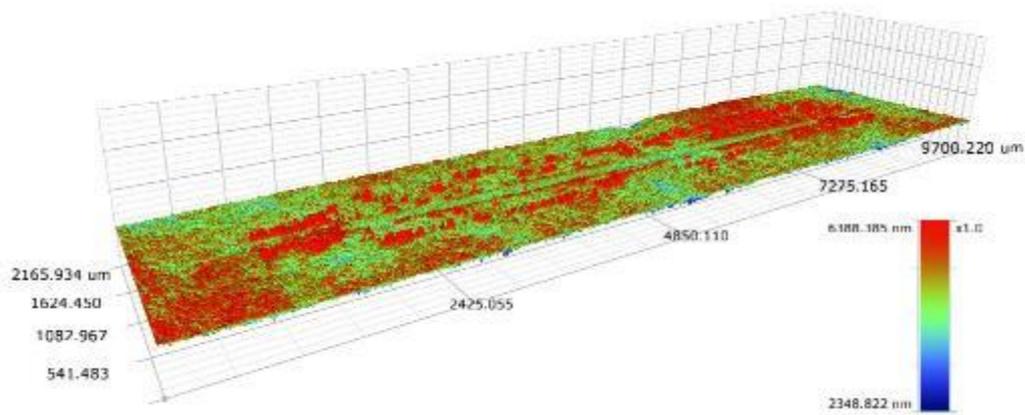


Figura 40: Perfil tridimensional da trilha de desgaste para o compósito alumina-25Nb, com carga normal de 15 N e contracorpo de aço.

Da mesma forma que o coeficiente de atrito, foi realizada a análise estatística do planejamento fatorial 2^3 para os fatores de % de Nb, carga normal e contracorpo para o coeficiente de desgaste. Na Tabela 14 são mostrados os efeitos calculados do planejamento fatorial, com seus respectivos valores de resposta. Em relação aos efeitos principais, os três fatores foram significativos, uma vez que o valor da probabilidade p foi menor que o nível de significância de 0,05 utilizado nessa análise. O nióbio (P) apresentou efeito negativo, isso indica que o coeficiente de desgaste diminui com o aumento do teor de nióbio na matriz de alumina. Já o efeito principal do contracorpo (CC) é positivo, ou seja, o coeficiente de desgaste aumenta com o aumento da dureza do contracorpo. O efeito de interação envolvendo esses dois fatores (% de Nb e contracorpo) foi significativo, indicando que esses fatores devem ser interpretados conjuntamente. A mesma tendência pode ser verificada se os valores do coeficiente de desgaste de cada condição mostrados na Tabela 13 forem comparados entre si, porém esta tarefa é frequentemente árdua e imprecisa, especialmente quando se trata de numerosos ensaios.

Os coeficientes do modelo empírico do coeficiente de desgaste específico, juntamente com seus erros padrão, foram calculados para o contracorpo de aço 52100 e Al_2O_3 , resultando

na Equação (12) e Equação (13), respectivamente. A análise de variância para esses dois modelos é apresentada na Tabela 15 e

Tabela 16, e mostra que a falta de ajuste não foi significativa para o contracampo de menor dureza.

$$\hat{k}_A = -0,555P + 0,554P^2 \quad (12)$$

(±0,038) (±0,067)

$$\hat{k}_C = 2,463 - 5,577P - 2,604P^2 + 4,623C - 1,875C^2 \quad (13)$$

(±0,368) (±0,904) (∓0,781) (±0,902) (±0,782)

Tabela 14: Estimativas por ponto, por intervalo (95%) e testes de hipóteses para os efeitos da %Nb (P), carga normal (C) e contracampo (CC) no coeficiente de atrito do planejamento fatorial 2³ da Tabela 13. Os efeitos estatisticamente significativos estão destacados.

Fator	Efeito calculado	Erro padrão	Distribuição Student	Probabilidade p	Estimativas por intervalo (95%)	
					Valor inferior	Valor superior
Média global	2,4527	0,4132	5,9357	0,000347	1,4998	3,4055
<i>Efeitos principais</i>						
(P)	-4,4155	0,8264	-5,3430	0,000692	-6,3213	-2,5098
(C)	3,4181	0,8264	4,1361	0,003271	1,5124	5,3239
CC	3,7398	0,8264	4,5253	0,001936	1,8341	5,6455
<i>Efeitos de interação</i>						
P x C	-3,2058	0,8264	-3,8791	0,004680	-5,1115	-1,3000
P x CC	-3,2791	0,8264	-3,9679	0,004131	-5,1849	-1,3734
C x CC	3,1190	0,8264	3,7741	0,005433	1,2133	5,0248
P x C x CC	-2,9169	0,8264	-3,5296	0,007737	-1,8226	-1,-112

Tabela 15: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de desgaste para o contracampo de aço 52100.

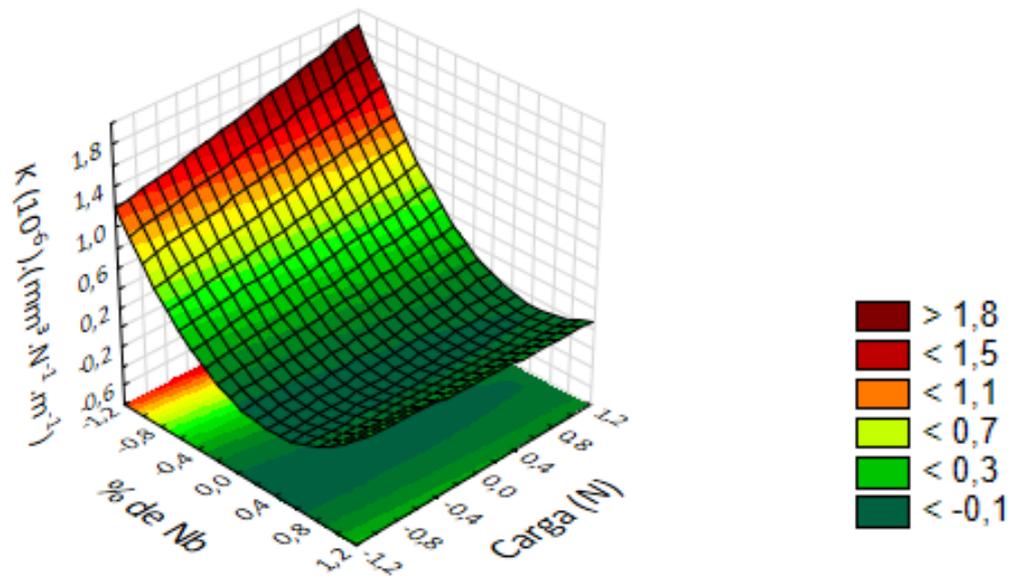
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
P (L)	3,8153	1	3,8156	628,6138	0,000000
P (Q)	1,2746	1	1,2746	209,9915	0,000000
C (L)	0,1234	1	0,1234	20,3347	0,001469
C (Q)	0,0009	1	0,0009	0,1537	0,704187
P (L) x C (L)	0,1669	1	0,1669	27,4968	0,000532
Falta de ajuste	0,0562	3	0,0187	3,0887	0,082526
Erro puro	0,0546	9	0,0060		
Total	5,4924	17			

Tabela 16: Análise de variância do modelo de segunda ordem do coeficiente de desgaste para o contracorpo de Al₂O₃.

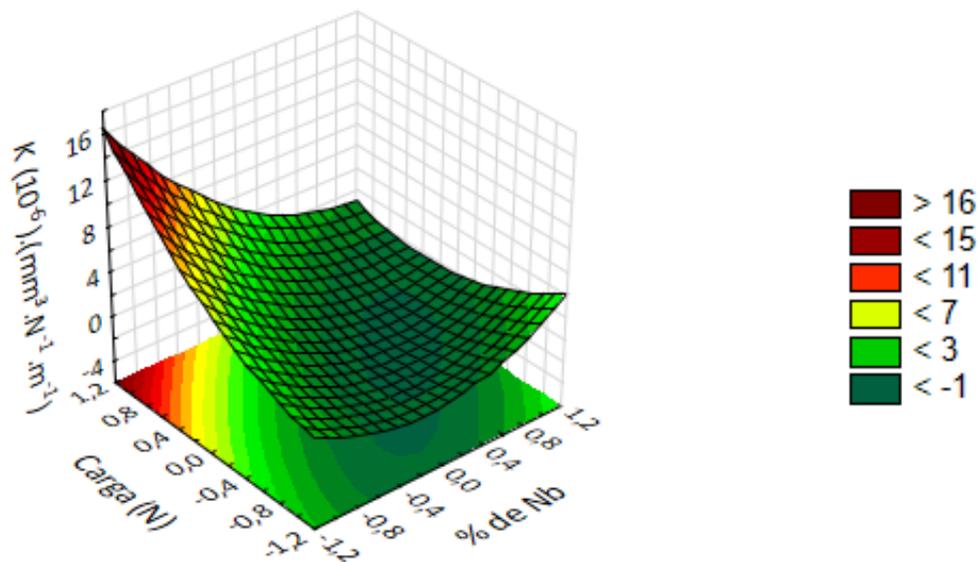
<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
<i>P (L)</i>	<i>93,3144</i>	<i>1</i>	<i>93,3143</i>	<i>38,1904</i>	<i>0,000163</i>
<i>P (Q)</i>	<i>27,1344</i>	<i>1</i>	<i>27,1343</i>	<i>11,1052</i>	<i>0,008765</i>
<i>C (L)</i>	<i>64,1335</i>	<i>1</i>	<i>64,1334</i>	<i>26,2477</i>	<i>0,000625</i>
<i>C (Q)</i>	<i>14,0754</i>	<i>1</i>	<i>14,0753</i>	<i>5,7605</i>	<i>0,039890</i>
<i>P (L) x C (L)</i>	<i>74,9761</i>	<i>1</i>	<i>74,9761</i>	<i>30,6852</i>	<i>0,000361</i>
<i>Falta de ajuste</i>	<i>58, 5176</i>	<i>3</i>	<i>19,5058</i>	<i>7,9831</i>	<i>0,006630</i>
<i>Erro puro</i>	<i>21,9906</i>	<i>9</i>	<i>2,4433</i>		
<i>Total</i>	<i>354,1419</i>	<i>17</i>			

Na análise das superfícies de resposta e curva de nível do coeficiente de desgaste em função da % de Nb e da carga normal para o contracorpo de aço (Figura 41a), nota-se que com o aumento do teor de Nb na alumina, o coeficiente de desgaste atinge uma região mínima, independentemente do nível da carga.

Para os ensaios realizados com o contracorpo de Al₂O₃ (Figura 41b), percebe-se uma região de máximo na maior carga com menor concentração de nióbio. Por outro lado, à medida que o teor de nióbio aumenta e a carga diminui, o coeficiente de desgaste diminui, atingindo uma região de valores mínimos.



(a)



(b)

Figura 41: Superfície de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de desgaste em função do % de Nb e carga normal para o contracorpo de (a) aço 52100 e (b) Al_2O_3 .

5.6.3 Mecanismos de desgaste

Neste item serão apresentados os mecanismos de desgaste identificados após os ensaios tribológicos. Inicialmente, são mostradas as micrografias mais relevantes das

superfícies desgastadas dos discos de alumina quando em contato com os contracorpos de aço 52100 e Al_2O_3 com cargas de 5, 10 e 15 N. Em seguida, serão discutidos os mecanismos de desgaste para os materiais compósitos sob as mesmas condições de contato.

A Figura 42 mostra o detalhe das trilhas de desgaste resultantes de ensaios com o par tribológico alumina-aço, em que foi possível identificar a formação de um filme de óxido de ferro aderido na superfície do disco de alumina, indicado pela análise de EDS na Figura 43. O EDS refere-se à condição de maior carga normal (15 N). Nas cargas de 5 N e 10 N também ocorreu a formação de óxido ferro, com uma menor intensidade, conforme o decréscimo da carga (ANEXO A), ou seja, o aumento da carga de 5 N até 15 N intensificou a formação do filme de óxido na superfície da alumina. Nessa figura, a parte mais clara da imagem corresponde ao filme de óxido, e conforme visto nas micrografias, este apresentou uma superfície lisa, aspecto que pode ser associado à maior capacidade do filme se deformar plasticamente, em relação à alumina [51]. Para essas condições, no início do contato do par alumina-aço, as tensões normais e de cisalhamento produziram a remoção de pequenos fragmentos do contracorpo de aço, mais mole que o disco de alumina.

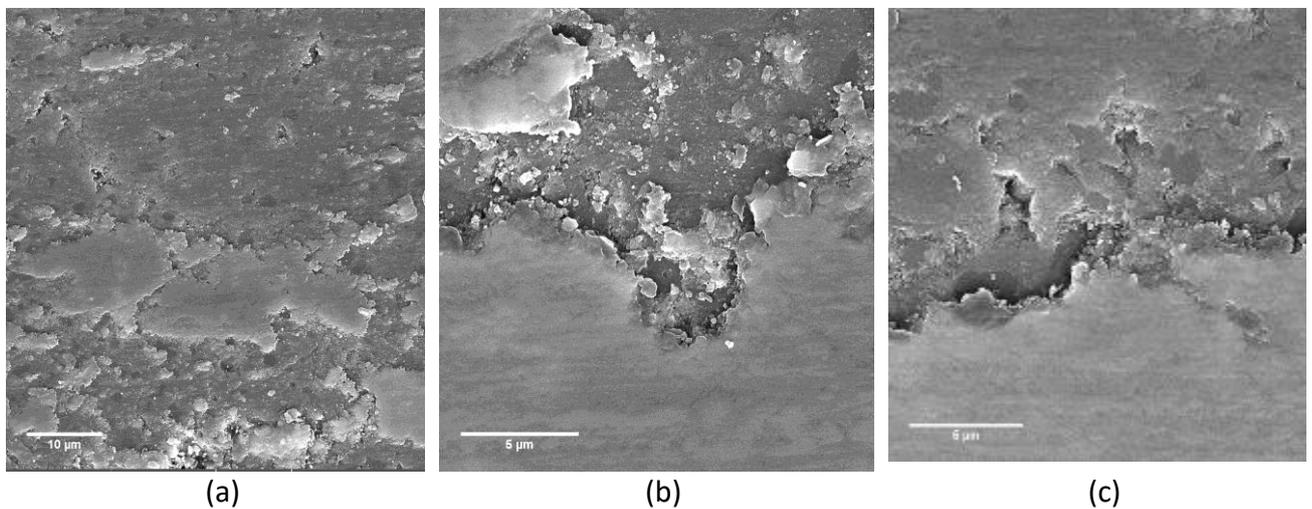


Figura 42: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par Alumina-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.

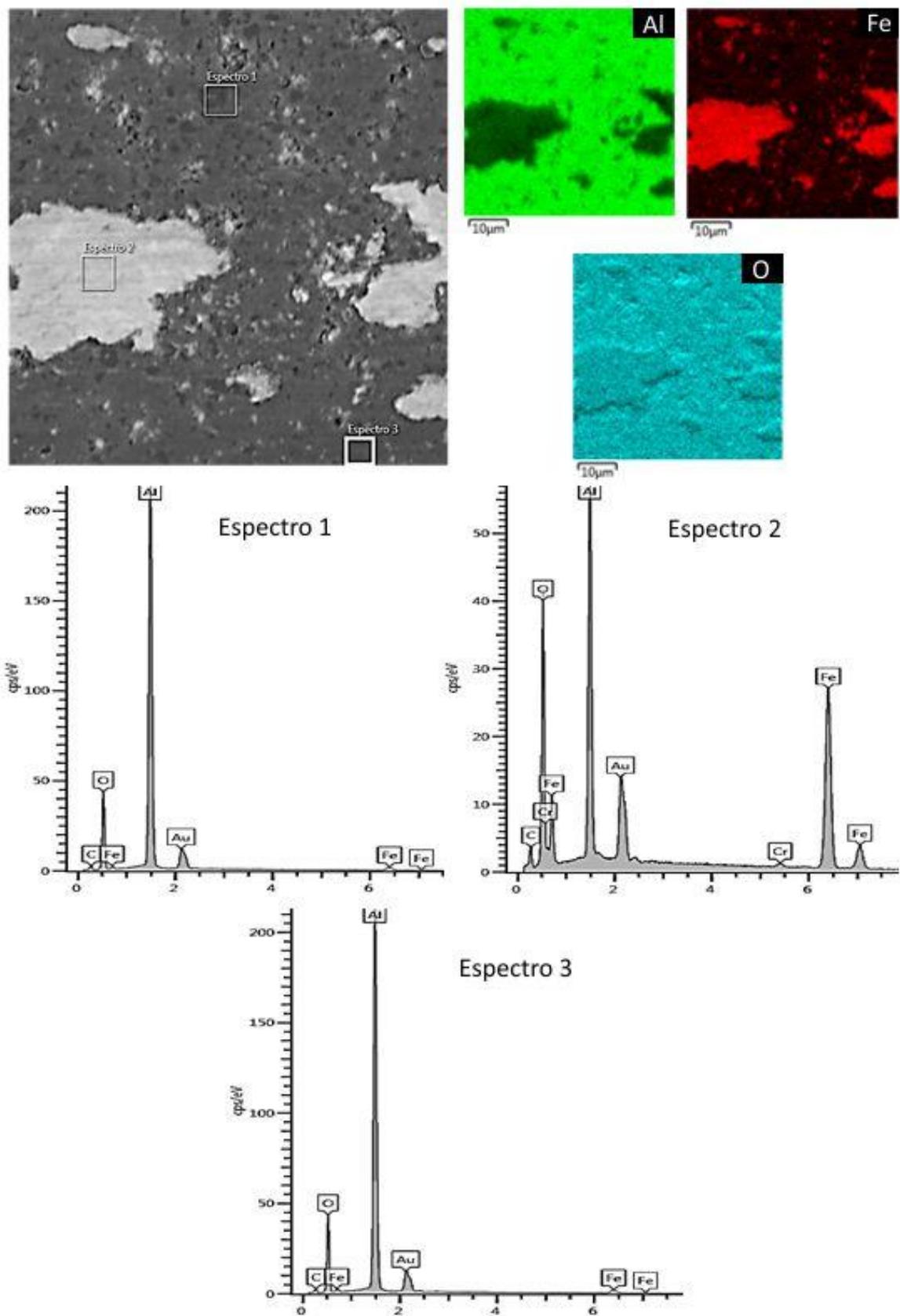


Figura 43: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico Alumina – aço ensaiado com carga normal de 15 N.

Os processos de remoção de material e de formação do filme interfacial (também chamado de tribofilme) podem ser descritos como segue: os pequenos fragmentos foram oxidados pelo contato com o oxigênio do ambiente, transferidos para a outra superfície e compactados até formar um filme contínuo na superfície do disco de alumina. Esses fenômenos que ocorreram na interface de contato caracterizam o mecanismo de desgaste de tribofilme por transferência de material [56].

Os valores elevados do coeficiente de atrito obtidos nessas condições de contato (0,62 – 0,67, Tabela 9), indicam que o filme de óxido formado, não tem uma característica lubrificante sólido [90], porém pode ter atuado como protetor da superfície contra o desgaste, visto que este se distribuiu ocupando uma maior área na região de contato, na medida em que a carga normal de ensaio foi aumentada e que desgaste foi menor nestas condições, em relação àquelas em que o contracorpo de alumina foi usado (Tabela 13). Como a esfera de aço 52100 tem menor dureza em relação à alumina, entende-se que esta tem menor capacidade de remover material do disco, o que pode explicar o fato do arrancamento dos grãos de alumina ter sido observado bem pontualmente, principalmente na condição de carga normal de 15 N, ou seja o fenômeno fratura frágil ocorreu em menor intensidade.

A análise de espectroscopia Raman para o par alumina-aço é mostrada na Figura 44. Os espectros confirmaram a presença de óxido de ferro nas trilhas de desgaste, indicado na análise de EDS, com a formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Isso indica a transferência do material do contracorpo de aço para a superfície de alumina.

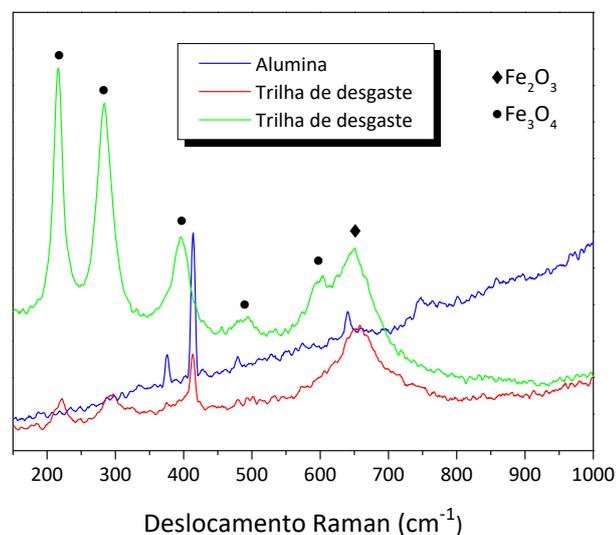


Figura 44: Espectros de Raman para o par alumina – aço com carga de 15 N.

As trilhas de desgaste do par tribológico alumina- Al_2O_3 para as diferentes valores de carga normal são mostradas na Figura 45. Foi possível verificar a presença de material aderido nas trilhas de desgaste, formando uma tribocamada localizada preferencialmente nos grãos previamente fraturados. O aumento da carga (Figura 45a) intensificou a formação e destacamento do tribofilme, bem como a fratura dos grãos de alumina. Observou-se que o filme era constituído de camadas sobrepostas e que parecia ser mecanicamente menos resistente, por se tratar de um aglomerado de partículas, fisicamente na subsuperfície. Dessa forma, essas camadas superficiais foram fragmentadas e removidas pela ação de tensões cisalhantes quando submetidas a uma maior tensão de contato [91]. O ensaio com carga normal de 15 N apresentou um aspecto rugoso, em função da remoção do filme, dos detritos observados na superfície, bem como a fratura intergranular dos grãos de alumina. Além disso, a análise química elementar por EDS (Figura 46) realizada no tribofilme mostrou a presença de zircônio, proveniente da esfera, de alumina e de oxigênio. Este último resultado indicou que o mecanismo de desgaste dos discos de alumina, quando deslizando contra esferas de Al_2O_3 com diferentes cargas ocorreu por tribofilme por transferência de material. Nessas condições de contato, a fratura intergranular foi outro mecanismo atuante e predominou na condição de contato com carga normal de 15 N.

Esses fenômenos interfaciais explicam os valores mais elevados, tanto do coeficiente de desgaste do disco de alumina quanto do coeficiente de atrito do par tribológico alumina- Al_2O_3 (Tabela 9 e Figura 56).

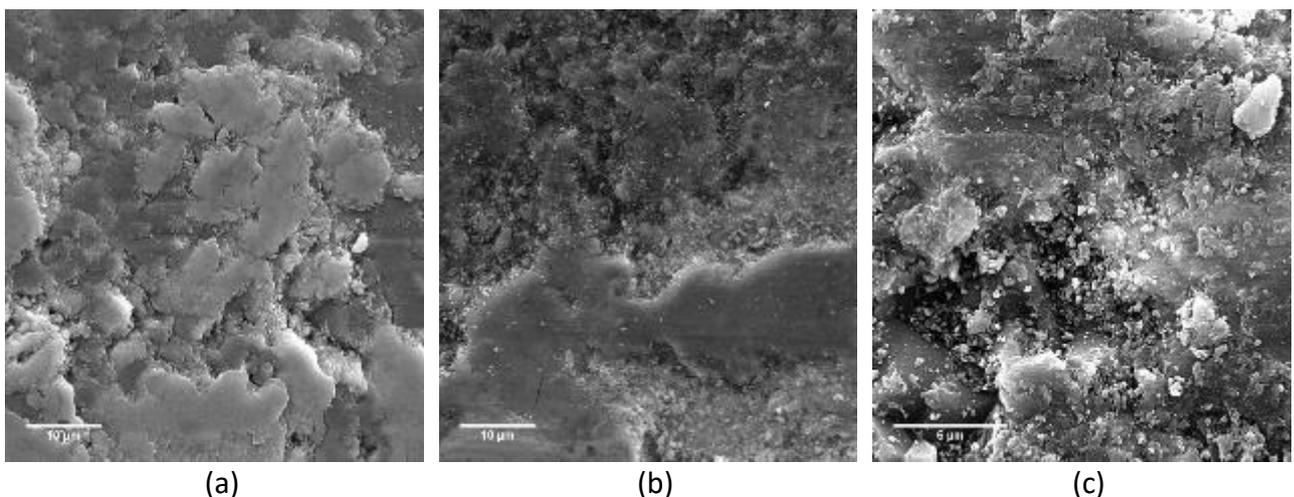


Figura 45: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par Alumina- Al_2O_3 obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.

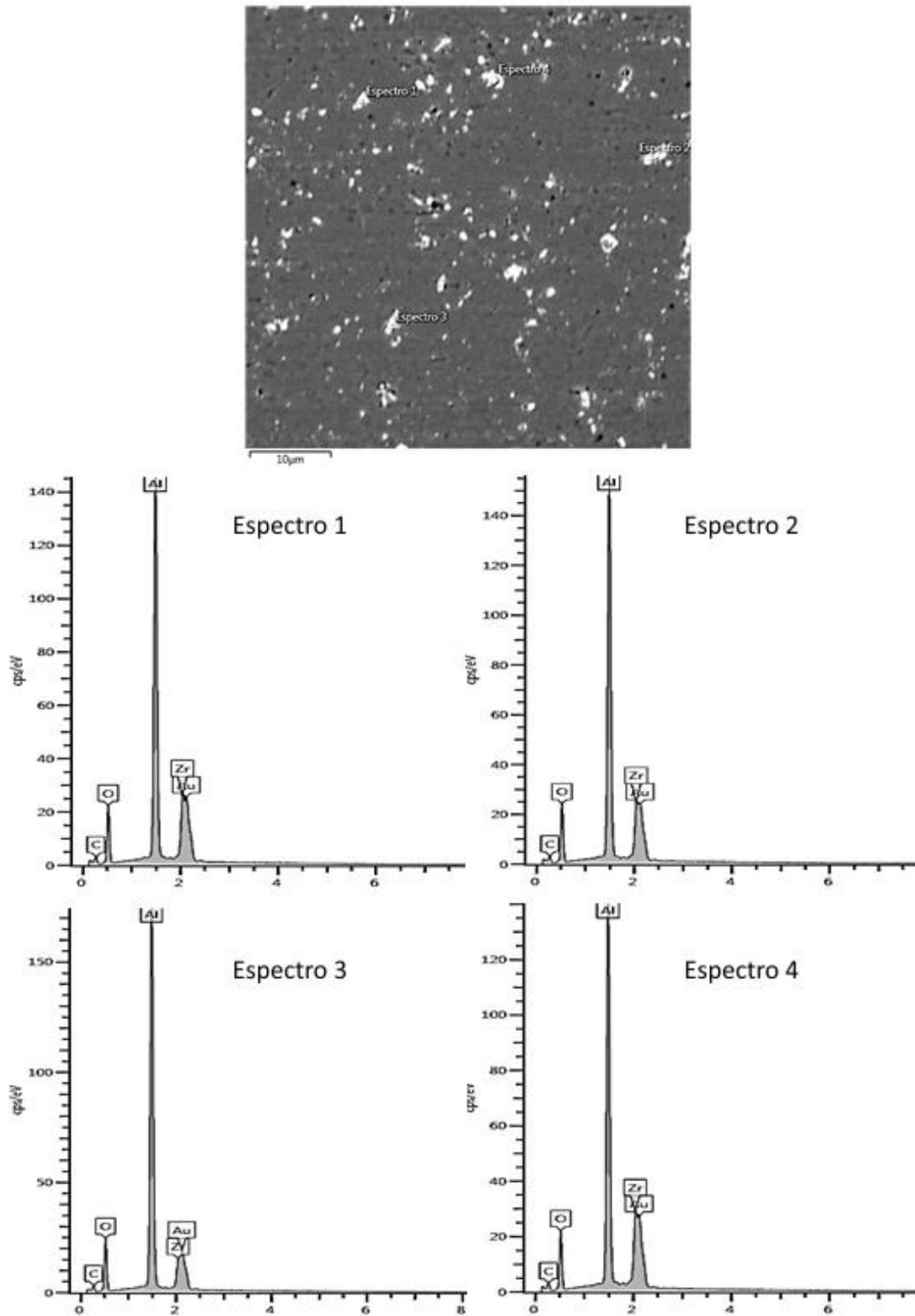


Figura 46: Espectros de EDS da trilha de desgaste do par tribológico Alumina – Al_2O_3 ensaiado com carga normal de 15 N.

A Figura 47 apresenta as micrografias de FESEM das superfícies desgastadas resultantes do contato do par tribológico alumina-15Nb- aço, para as diferentes cargas utilizadas. As superfícies apresentaram a formação de um filme de óxido de ferro, transferido da esfera de aço, que é mostrado através da análise de EDS da Figura 48, para carga de 15 N. Os demais resultados de EDS são mostrados no ANEXO A.

Esse filme de óxido de ferro foi identificado nas micrografias como a região cinza clara, pelo mapeamento de EDS (Figura 48) e também pelos espectros de EDS 3 e 4 (Figura 48), respectivamente. Nesse compósito, a transferência do filme de óxido ocorreu em menor intensidade, em relação à alumina monolítica (Figura 42). Isto pode estar relacionado com a menor dureza dos compósitos e, por conseguinte, menor capacidade de remoção de material do contracorpo. A presença do cromo também foi detectada nos espectros, com pouca intensidade, é proveniente da composição da esfera de aço 52100.

A região mais clara na Figura 47 e Figura 48(a) refere-se à partícula de Nb, e de acordo com a análise de EDS não ocorreu a formação de óxido de nióbio na superfície, assim como não houve o arrancamento das partículas desse reforço metálico da superfície, conforme pode ser observado nas micrografias de FESEM. Observam-se nas micrografias evidências de riscos de abrasão produzidos, provavelmente, ou pelo contracorpo de aço 52100 ou por partículas de óxido de ferro.

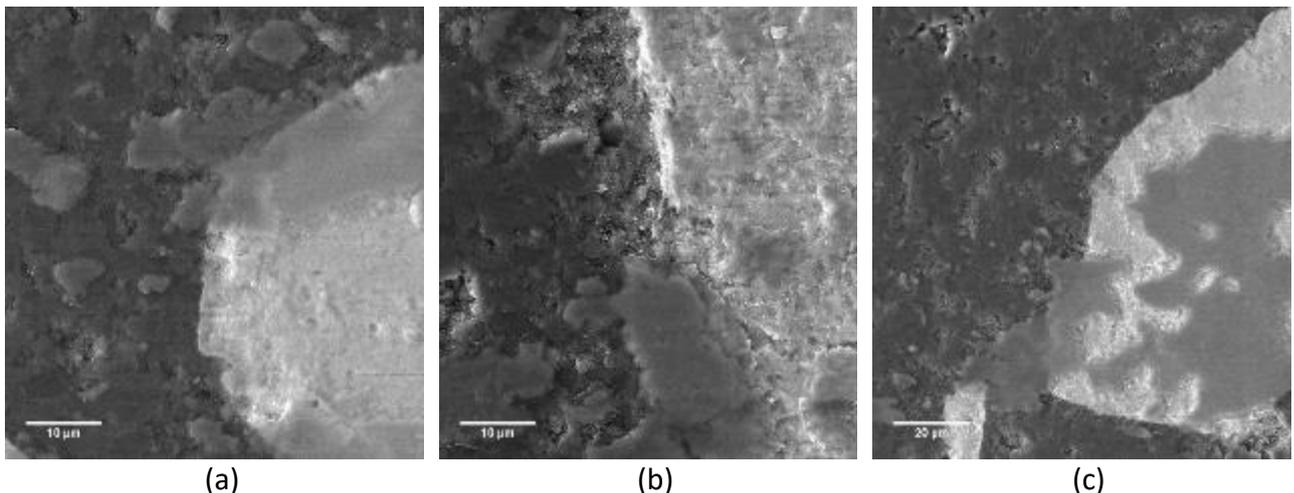


Figura 47: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-15Nb-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.

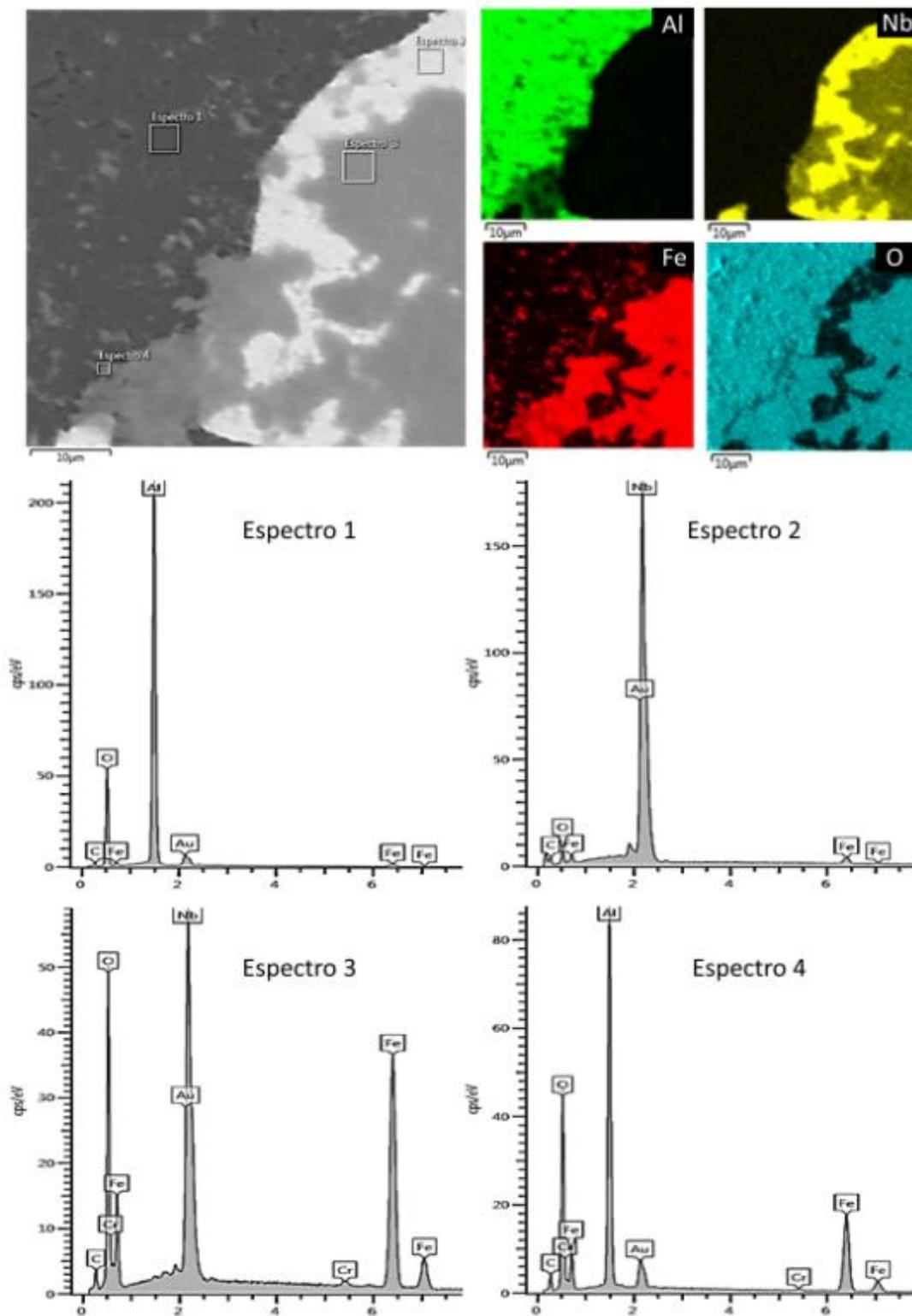


Figura 48: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – aço ensaiado com carga normal de 15 N.

Na Figura 49 são mostrados os resultados da análise de Raman para o par tribológico alumina-15Nb – aço, para a carga de 15 N. Os espectros indicaram a formação do filme de

Fe_2O_3 e Fe_3O_4 na superfície desgastada do compósito alumina-15Nb. Além disso, verificou-se que não ocorreu a formação de óxido de nióbio na superfície, pois não foram detectadas as bandas de 230 e 700 cm^{-1} [92].

Para esses pares tribológicos compósito-aço, não ocorreu fratura dos grãos de alumina, o que pode ser correlacionado com a boa interface matriz/reforço e com a maior tenacidade do compósito, em comparação com a alumina monolítica (Tabela 8). Também isso deve ter colaborado para que os valores de coeficiente de desgaste dos compósitos alumina-15Nb fossem menores, em comparação com os da alumina (Figura 56), com duas ordens de grandeza a menos, que indica um aumento considerável na resistência ao desgaste dos compósitos alumina-15Nb. Em relação ao coeficiente de atrito do par alumina-15Nb-aço, observou-se que os valores diminuíram em relação ao par alumina-aço (Figura 37a,b e Tabela 9). Visto que não houve reação triboquímica envolvendo átomos de nióbio e oxigênio, considera-se que a redução do atrito e do desgaste devida à adição do nióbio, está correlacionado com as propriedades mecânicas das partículas de nióbio (ductilidade), do compósito (tenacidade) e da interface nióbio/alumina (energia de ligação) e não com a reatividade química do nióbio, nas condições de contato usadas.

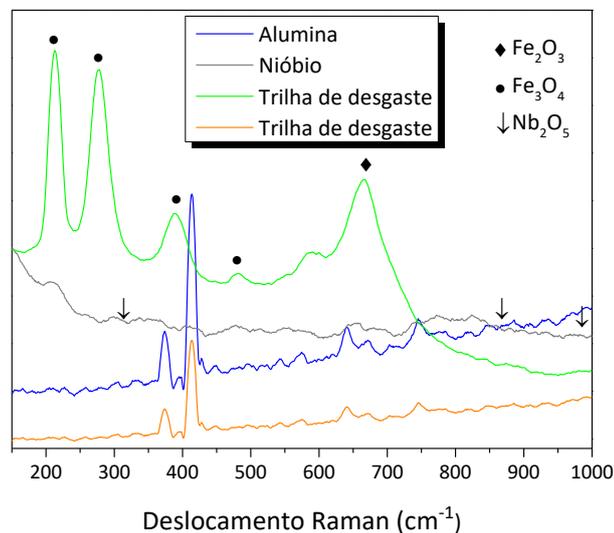


Figura 49: Espectros de Raman para o par alumina-15Nb – aço com carga de 15 N.

As micrografias de FESEM das trilhas de desgaste para o par tribológico 15Nb-Al₂O₃ ensaiado com as diferentes cargas são mostradas na Figura 50. Observa-se na superfície a formação de um filme que, de acordo com o mapeamento por EDS do compósito ensaiado

com carga de 15 N, era constituído de alumina e zircônia, provavelmente provenientes da superfície do contracorpo, (mapas de EDS da Figura 51; espectros 1 e 4 da Figura 51). Da mesma forma que ocorreu nos ensaios com o contracorpo de aço (Figura 42), a formação de tribofilme ocorreu em detrimento do desgaste, transferência e reação triboquímica do material do contracorpo e não pela reação química do material do compósito. De certa forma, isso indica a estabilidade química do nióbio na matriz de alumina. Similarmente ao par 15Nb-aço, a partícula de nióbio, identificada como a região mais clara das micrografias, não sofreu destacamento da matriz, tampouco se observaram fissuras na interface matriz/reforço.

É possível perceber que a alumina, região cinza escura das micrografias, apresentou uma superfície um pouco mais rugosa devido à remoção de material (Figura 47). Isso explica os maiores valores de coeficiente de desgaste do par tribológico alumina-15Nb- Al_2O_3 (uma ordem de grandeza maior), em relação ao par alumina-15Nb-aço.

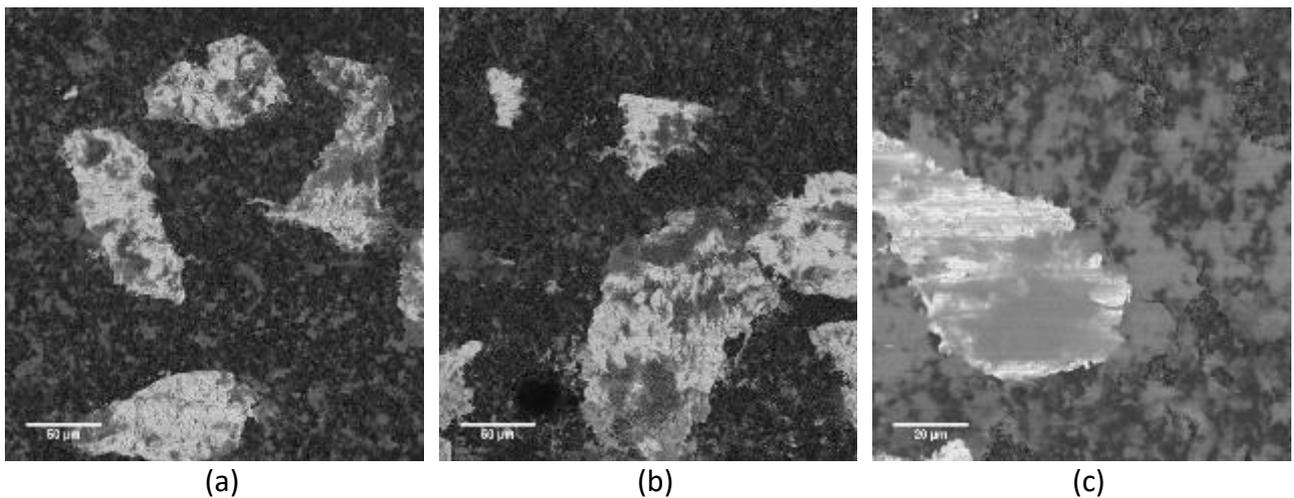


Figura 50: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par 15- Al_2O_3 obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.

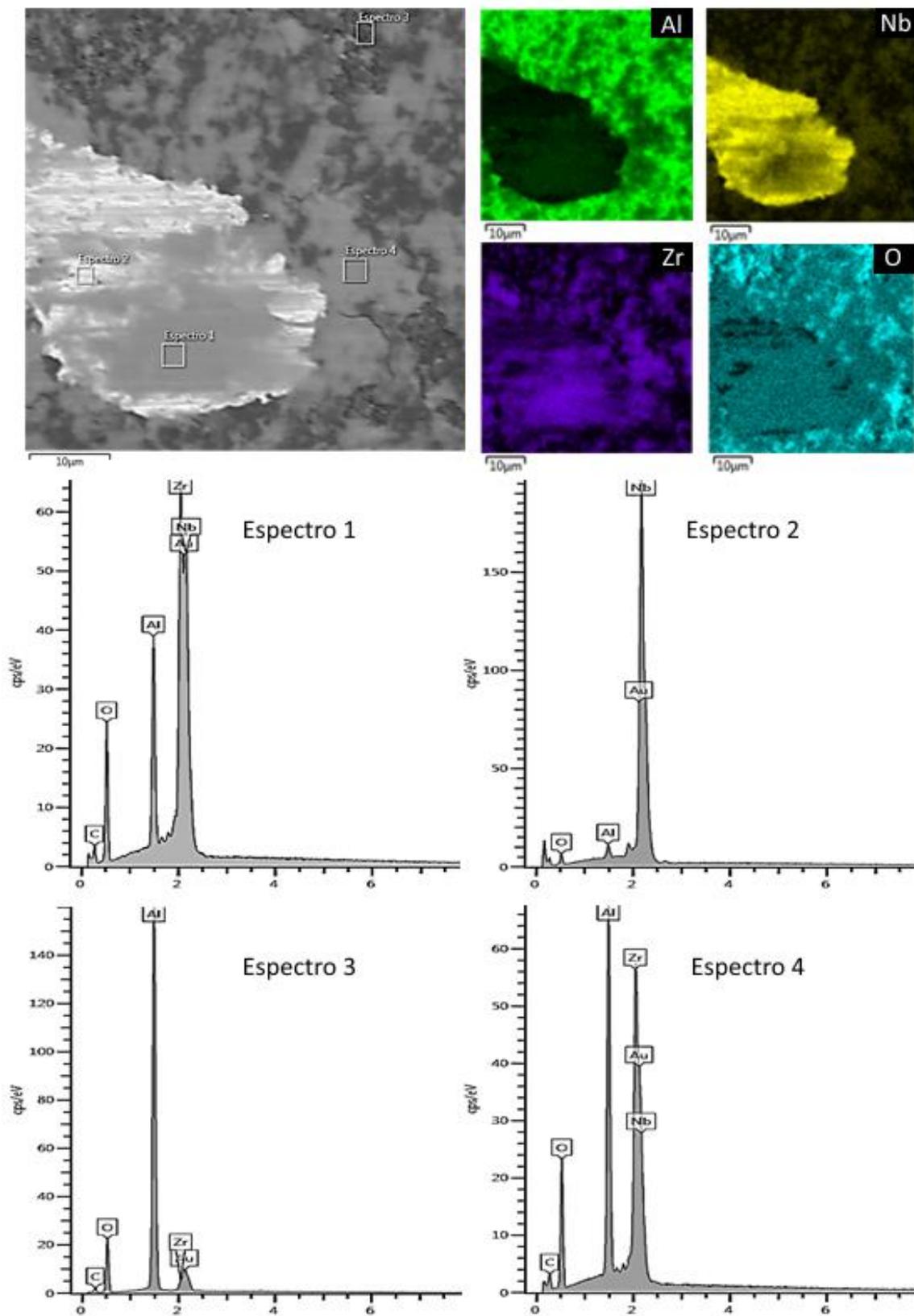
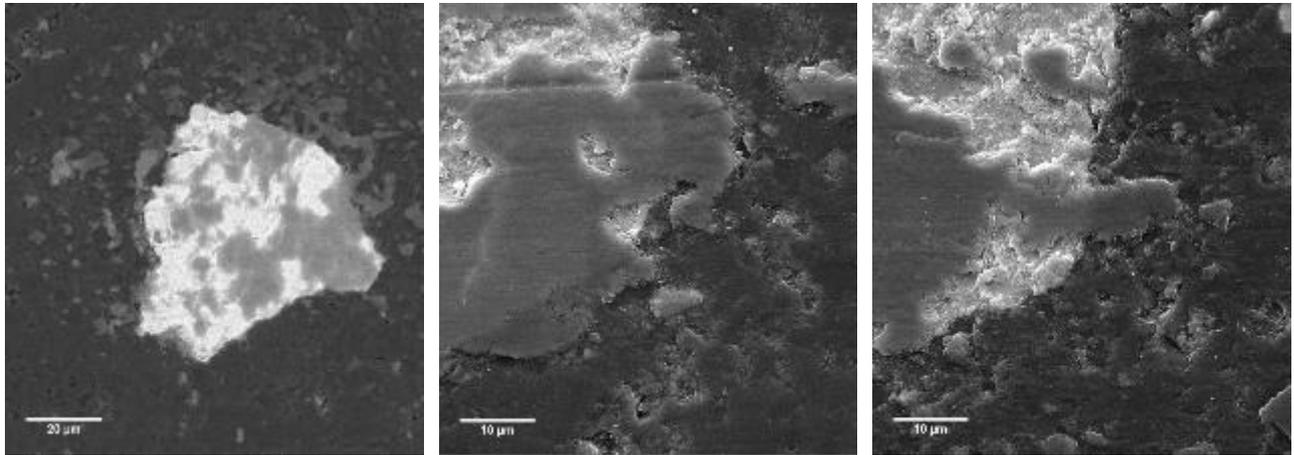


Figura 51: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – Al_2O_3 ensaiado com carga normal de 15 N.

As micrografias de FESEM das trilhas de desgaste dos discos de compósitos obtidas nos diferentes níveis de carga normal, para os pares tribológicos alumina-25Nb-aço e alumina-25Nb- Al_2O_3 , são mostrados nas Figura 52 a Figura 55,a, respectivamente.

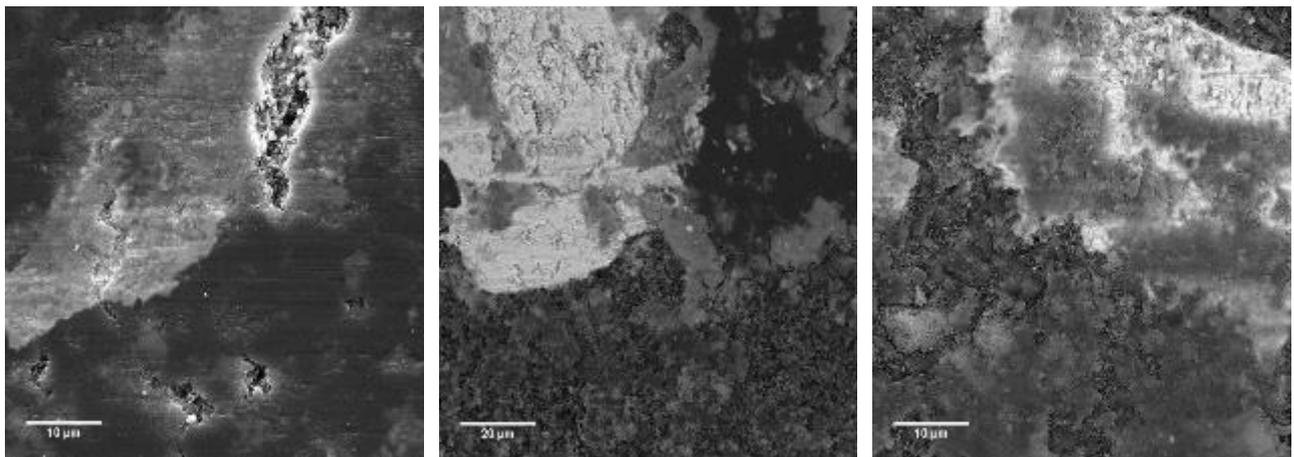


(a)

(b)

(c)

Figura 52: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-25Nb-aço obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.



(a)

(b)

(c)

Figura 53: Micrografias de FESEM mostrando detalhes das trilhas de desgaste para o par alumina-25Nb- Al_2O_3 obtidas nos ensaios com carga normal de (a) 5 N, (b) 10 N e (c) 15 N.

As características das superfícies desgastadas foram bem semelhantes às apresentadas para o compósito alumina-15Nb, tanto para o contracorpo de aço (Figura 47), como para o contracorpo de Al_2O_3 (Figura 50). De forma geral, a formação de tribofilme por transferência de material de óxido e microabrasão das partículas de nióbio foram os mecanismos de desgaste predominantes, os tribofilmes formados nas superfícies são identificados nas análises de EDS, sendo a Figura 54 para a esfera de aço e a Figura 55, para a esfera Al_2O_3 .

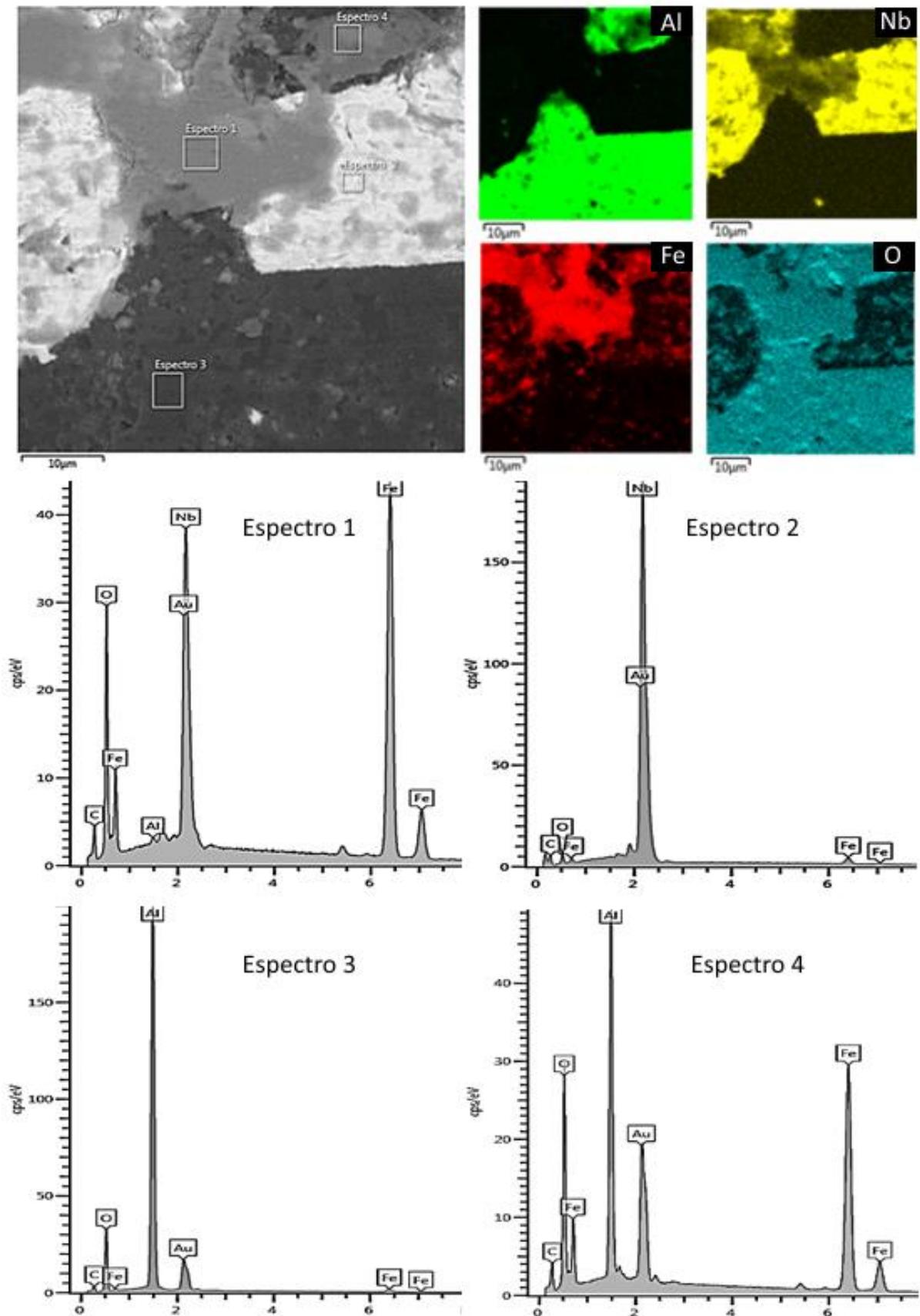


Figura 54: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – aço ensaiado com carga normal de 15.

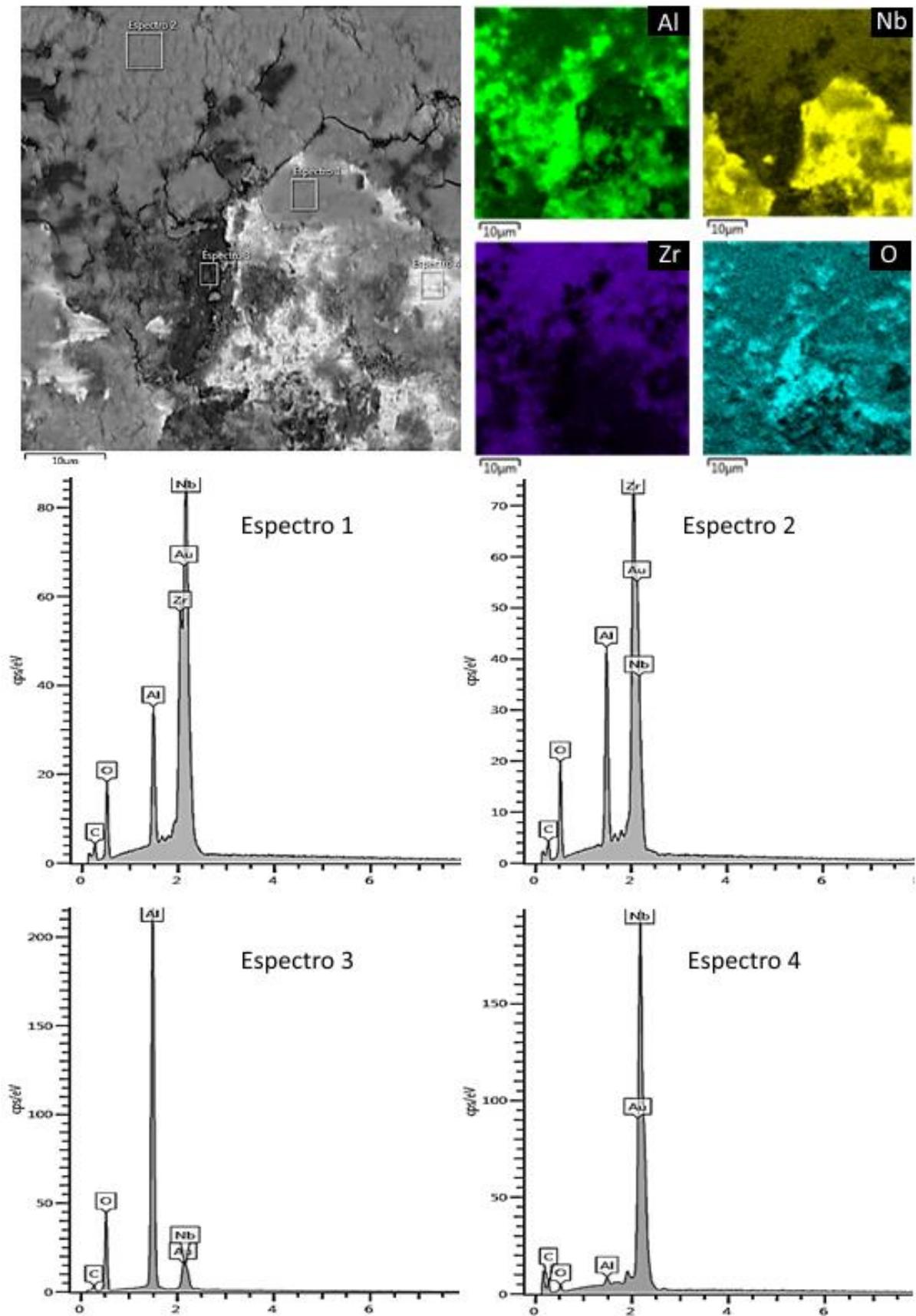


Figura 55: Mapeamento e espectros por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – Al_2O_3 ensaiado com carga normal de 15 N.

5.6.4 Discussão final

A partir dos valores do coeficiente de desgaste específico da alumina monolítica e compósitos alumina-Nb (Tabela 13), obtidos para cada combinação dos fatores % de Nb, carga normal e contracorpo, foram construídos mapas de modos de desgaste (*wear-mode maps*) ou mapas de regimes de desgaste (*wear-regime maps*). Apesar de sua menor aplicação, em relação aos materiais metálicos, mapas de regimes de desgaste de um material cerâmico são encontrados na literatura, especificamente, para a situação de contato com contracorpo do mesmo material. Conforme apresentado no Item 3.7.3, podem ser identificados dois regimes de desgaste moderado e severo, de acordo com faixas resultantes do coeficiente de desgaste específico ou do coeficiente de desgaste adimensional. Esses regimes são associados aos mecanismos de desgaste. Ainda pode existir uma faixa de transição de desgaste moderado-severo. Para os materiais cerâmicos, esses regimes são comumente representados graficamente em função dos valores normalizados da carga normal e velocidade de deslizamento, como nos materiais metálicos, ou em função de índices de severidade, que envolvem variáveis de contato ou térmicas [13, 63, 64].

Neste trabalho, os regimes de desgaste para os pares alumina-aço, alumina- Al_2O_3 , compósito-aço e compósito Al_2O_3 foram representados em função de um índice de severidade do contato, aqui proposto como $S_C = p_{max}H^*$. Esse índice leva em conta a pressão máxima de contato de Hertz (p_{max}) e a dureza composta do corpo e contracorpo (H^*), segundo as Equações (14) a (17). As Equações (14) a (16) se derivam da teoria de contato elástico de Hertz[56] e correspondem ao caso em que a área resultante do contato entre dois corpos é circular.

$$p_{max} = \frac{3}{2} \frac{F^{1/3}}{\pi} \left(\frac{E'}{3R'} \right)^{2/3} \quad (14)$$

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_e^2}{E_e} \right) \quad (15)$$

$$\frac{1}{R'} = \frac{2}{R_e} \quad (16)$$

$$\frac{1}{H^*} = \frac{1}{H} + \frac{1}{H_e} \quad (17)$$

Onde F é a carga normal (N); E' é o módulo de elasticidade reduzido (GPa), R' é o raio composto da esfera, ν é o coeficiente de Poisson, ν_e representa o coeficiente de Poisson da esfera, E_e é o módulo de elasticidade da esfera, R_e representa o raio da esfera e H e H_e são a dureza da amostra e a dureza da esfera, respectivamente.

Os principais parâmetros utilizados no cálculo do índice de severidade de contato foram compilados na Tabela 17. Na Figura 56 mostra-se a relação entre o coeficiente de desgaste específico e o índice de severidade do contato, bem como as faixas de predominância dos regimes de desgaste moderado, severo e transição moderado-severo. O índice de severidade do contato aumenta com o aumento dos valores de carga normal e da dureza composta. Este último parâmetro leva em conta a dureza do corpo (disco) e, também, a dureza do contracorpo (esfera). Verifica-se na Figura 56, que as condições em que foi usado o contracorpo de maior dureza (Al_2O_3) apresentaram índice de severidade maior que $7,8 \times 10^{-18}$. Esse grupo de condições se distingue daquele em que foi usado o contracorpo de menor dureza (aço 52100).

Observa-se também, que todas as amostras de compósitos alumina-15Nb e alumina-25Nb quando ensaiadas em condições de menor severidade do contato, com contracorpo mais mole, apresentaram níveis de coeficiente de desgaste específico típico do regime de desgaste moderado, pois os valores de k foram menores que $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [63]. Os compósitos contendo maior quantidade de nióbio e ensaiados com a menor carga também se enquadraram no regime moderado. Nesse regime, de acordo com as análises de FESEM, o mecanismo de desgaste predominante foi a formação de tribofilme de óxido por transferência de material, porém o mecanismo de microabrasão também esteve presente. O regime de desgaste severo, caracterizado por valores de k maiores que $10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, correspondeu apenas para uma única condição de ensaio, que foi a que teve maior índice de severidade de contato, em que a alumina monolítica foi ensaiada com o contracorpo mais duro e a maior carga. As demais condições se enquadraram na região de transição do regime moderado-severo.

Tabela 17: Parâmetros utilizados para o cálculo de severidade de contato.

Condição	Carga Normal (N)	Contracorpo	E' (GPa)	ρ_{max} (GPa)	H^* (GPa)	$S_c (10^{18})$	$S_{c,B} (10^{14})$	$K. (10^{-6})$ $mm^3.N^{-1}.m^{-1}$	μ_{med}
Alumina	5	Aço 52100	287,570	0,822	5,574	4,583	27,055	0,86	0,674
Alumina	10	Aço 52100	287,570	1,036	5,574	5,774	34,087	1,12	0,618
Alumina	15	Aço 52100	287,570	1,186	5,574	6,610	39,020	1,45	0,613
Alumina-15Nb	5	Aço 52100	278,600	0,805	5,359	4,314	6,131	0,0083	0,626
Alumina-15Nb	10	Aço 52100	278,600	1,014	5,359	5,435	7,724	0,0078	0,558
Alumina-15Nb	15	Aço 52100	278,600	1,161	5,359	6,221	8,842	0,0186	0,538
Alumina-25Nb	5	Aço 52100	273,860	0,810	5,200	4,211	2,803	0,0095	0,626
Alumina-25Nb	10	Aço 52100	273,860	1,003	5,200	5,214	3,470	0,0075	0,592
Alumina-25 N	15	Aço 52100	272,860	1,148	5,200	5,968	3,972	0,0197	0,560
Alumina	5	Al_2O_3	368,983	0,971	9,320	9,047	53,412	1,84	0,646
Alumina	10	Al_2O_3	368,983	1,223	9,320	1,140	67,295	2,02	0,841
Alumina	15	Al_2O_3	368,983	1,400	9,320	1,305	77,033	14,50	0,851
Alumina-15Nb	5	Al_2O_3	354,343	0,945	8,733	8,252	11,728	0,222	0,438
Alumina-15Nb	10	Al_2O_3	354,343	1,190	8,733	1,040	14,777	0,939	0,691
Alumina-15Nb	15	Al_2O_3	354,343	1,363	8,733	1,190	16,915	1,020	0,747
Alumina-25Nb	5	Al_2O_3	346,710	0,952	8,319	7,922	5,273	0,268	0,430
Alumina-25Nb	10	Al_2O_3	346,710	1,173	8,319	9,762	6,497	0,678	0,702
Alumina-25 N	15	Al_2O_3	346,710	1,343	8,319	1,117	7,438	0,682	0,650

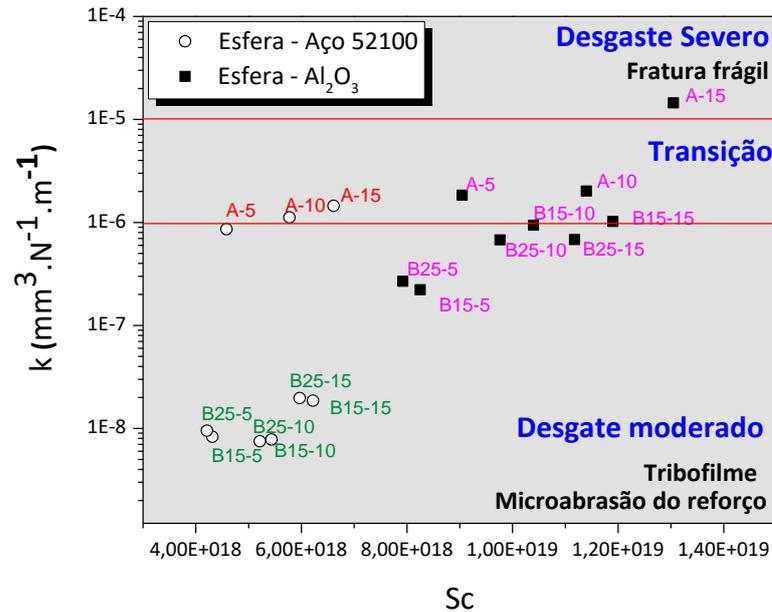


Figura 56: Regiões de desgaste moderado, severo e transição moderado-severo, delimitadas pelas faixas de valores do coeficiente de desgaste específico plotado em função do índice de severidade de contato, $Sc = p_{\max}H^*$.

Na literatura foram encontrados valores de coeficiente de desgaste entre 10^{-6} e 10^{-7} $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, para a alumina monolítica deslizando contra esferas de alumina com carga de 10 N e velocidade de deslizamento entre 0,06 e 0,15 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ [15]. Os coeficientes de desgaste encontrados neste trabalho para a alumina monolítica são também da mesma ordem de grandeza que os relatados por Xiong e Manory [93]. Os ensaios foram realizados para o par tribológico alumina-alumina, a seco, utilizando a configuração pino-sobre-disco, carga de 10 N e velocidades de deslizamento entre 0,5 - 1 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Os maiores valores de velocidades de deslizamento utilizadas por esses autores podem ser responsáveis por condições experimentais mais severas. Lembrando que essas associações de resultados são uma estimativa a quesito de comparação, visto que as propriedades de cada tribossistema influenciam nas respostas tribológicas finais.

Os resultados apresentados neste trabalho sobre o comportamento do atrito e desgaste da alumina e compósitos alumina-nióbio foram sustentados pela análise estatística, bem como pelas análises química e morfológica das superfícies desgastadas. Essas análises mostraram a importância da dureza e da reatividade química do material do contracorpo, como propriedades que influenciam o atrito, os mecanismos de desgaste predominantes e a severidade do desgaste.

O regime de desgaste moderado, caracterizado por uma baixa perda de volume de material, foi atingido quando as superfícies cerâmicas foram protegidas por um tribofilme de óxido de ferro. O mesmo se formou como resultado de processos de remoção de material do contracorpo metálico e sua subsequente transferência e adesão na superfície cerâmica. Esse mecanismo de formação do tribofilme por transferência de material foi favorecido pela menor dureza do contracorpo e pelo aumento da pressão de contato.

Dos três fatores investigados, a adição de nióbio teve maior efeito no comportamento tribológico dos pares ensaiados. O nióbio age como um reforço na matriz de alumina, diminuindo a incidência de fratura frágil e aumentando a resistência ao desgaste do material. Antes da realização dos ensaios tribológicos, formulou-se a hipótese da formação de um tribofilme de óxido de nióbio, por tribo-oxidação (reação das partículas de nióbio com o oxigênio do ambiente durante o contato), que teria característica de alta lubricidade e viria a diminuir o atrito deste tribossistema. Erdemir [96], em seus estudos sobre lubricidade de filmes de óxido, mostrou a existência de uma relação inversa entre o potencial iônico e o coeficiente de atrito, e direta entre o potencial iônico e a lubricidade dos óxidos. O potencial iônico é definido como a razão entre a carga elétrica do cátion e o raio do cátion. O nióbio se encontra na tabela periódica próximo ao Cr, V e Mo, elementos que formam óxidos com alto potencial iônico (7,3, 10,2 e 8,2) e, portanto, com boa lubricidade [94, 95]. Por outro lado, os óxidos de ferro, como a wustita e hematita, apresentam valores de potencial iônico menores (2,7 e 4,3), indicando baixa lubricidade [90, 96]. Entretanto os resultados de coeficiente de atrito (Figura 37 e Tabela 9) levaram a descartar a hipótese inicialmente levantada, pois mostraram que a presença do nióbio não levou a uma redução significativa no coeficiente de atrito até níveis representativos de uma alta lubricidade. Esse fato pode ser explicado pela quantidade insuficiente de nióbio, ou pela falta de condições ideais (temperatura x concentração x pressão x atmosfera) para a formação de óxido de nióbio com elevada lubricidade [97].

Todavia, analisando os resultados do coeficiente de desgaste (Tabela 13) dos compósitos alumina-nióbio, percebeu-se que este diminuiu duas ordens de grandeza em relação aos valores de alumina monolítica, mostrando que a presença de nióbio teve um papel importante no comportamento tribológico do tribossistema. No entanto, pelas razões explicadas anteriormente, o aumento da resistência ao desgaste dos compósitos não ocorreu

devido à formação de um filme de óxido de nióbio por reação triboquímica, mas sim devido ao efeito mecânico do reforço na tenacificação do compósito.

Nestes resultados também percebeu-se que, em relação à alumina, a fratura intergranular observada nas superfícies dos compósitos foi menos intensa. O compósito alumina-25Nb ainda apresentou um coeficiente de desgaste relativamente menor em relação ao compósito alumina-15Nb, o que vem ao encontro também com o maior valor de K_{IC} encontrado na medida em que se adiciona uma maior quantidade de nióbio no compósito.

Uma melhor correlação foi obtida envolvendo a severidade de contato e o índice de fragilidade, considerando o índice $S_{C,B} = p_{max}H*B$ (Figura 57). Observa-se que as condições de ensaio ficaram agrupadas aproximadamente em uma única linha de tendência, em que A representa a alumina e B representa o compósito. Essa linha de tendência mostra claramente tanto a influência da fragilidade e da severidade do contato. As amostras de alumina monolítica com maior índice de fragilidade, ensaiadas sob maiores cargas e contra contracorpos de maior dureza apresentaram maior coeficiente de desgaste. O oposto é observado para o compósito, que apresentou menores índices de severidade.

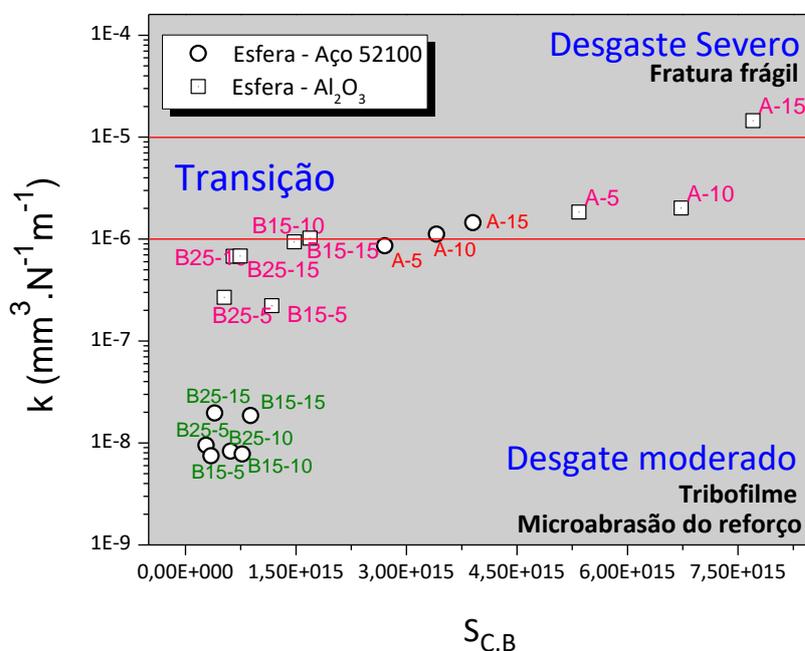


Figura 57: Regiões de desgaste moderado, severo e transição moderado-severo, delimitadas pelas faixas de valores do coeficiente de desgaste específico plotado em função do índice de severidade contato-mecânico, $S_{C,B} = p_{max}H*B$.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram confeccionados corpos cerâmicos de alumina monolítica e de compósitos de alumina com reforços de partículas de nióbio, em diferentes concentrações, via sinterização por plasma pulsado (SPS). A partir da análise e discussão dos resultados de caracterização física, microestrutural, mecânica e tribológica, apresentam-se as seguintes conclusões.

- Com a utilização de processo de SPS obtém-se materiais cerâmicos com densidades acima de 95%, em relação à densidade teórica, com exceção da condição com 35% de nióbio. Os valores da densidade relativa da alumina, do compósito alumina-15Nb e do compósito alumina-25Nb são 98,49%; 96,65% e 95,95%, respectivamente.
- Em relação às propriedades mecânicas, verifica-se que os compósitos alumina-nióbio processados por SPS têm valores de tenacidade à fratura superiores aos da alumina monolítica. A alumina, o compósito alumina-15Nb e o compósito alumina-25Nb têm valores de tenacidade à fratura de $3,38 \pm 0,31 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; $6,18 \pm 0,54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $8,35 \pm 0,54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Tal efeito de tenacificação é atribuído a boa interface matriz/reforço, formada entre a matriz de alumina e as partículas de nióbio. O índice de fragilidade dos materiais cerâmicos com matriz de alumina diminui significativamente com a adição de partículas de nióbio. A alumina tem índice de fragilidade de $590,3 \mu\text{m}^{-1}$, enquanto os compósitos alumina-15Nb e alumina-25Nb têm índice de fragilidade de $142,1 \mu\text{m}^{-1}$ e $63,6 \mu\text{m}^{-1}$, respectivamente.
- Do estudo do comportamento tribológico da alumina e dos compósitos, realizado por meio de ensaios de deslizamento alternado, a seco, a temperatura ambiente, variando a carga normal (5 N, 10 N e 15 N) e utilizando contracorpos com dureza diferente (aço AISI 52100 e Al_2O_3) conclui-se que:
 - Sob essas condições, os efeitos, calculados pela aplicação do planejamento de experimento fatorial de dois níveis, estatisticamente significativos são a concentração de nióbio e a dureza do contracorpo. Uma maior concentração de partículas de nióbio na matriz de alumina aumenta a resistência ao desgaste, ou seja, diminui o coeficiente de desgaste específico do material. Quando em contato com contracorpos mais duros os materiais

estudados sofrem maior desgaste, ou seja, apresentam valores maiores de coeficiente de desgaste específico. Porém essas tendências, também verificadas pela aplicação do planejamento fatorial de três níveis, não podem ser consideradas de forma independente, pois o efeito da interação entre a concentração de nióbio e dureza do contracorpo é estatisticamente significativo. Os compósitos, quando em contato com contracorpo de aço 52100 apresentam coeficiente de desgaste específico duas ordens de grandeza menor que o da alumina monolítica, que são característicos do regime de desgaste moderado. Por outro lado o nióbio não se obteve uma redução significativa do coeficiente de atrito com o incremento de nióbio na matriz de alumina

- Sob as condições de contato estudadas, os compósitos alumina-nióbio não sofrem reações de tribo-oxidação pela oxidação do nióbio, de modo tal que levem uma redução do coeficiente de atrito até níveis característicos de lubrificação sólida.
- O maior desgaste da alumina ocorre devido à fratura frágil. Esse mecanismo de desgaste é predominante em contato com contracorpo do mesmo material e sob cargas maiores. O menor desgaste dos compósitos deve-se a formação de um tribofilme como resultado da transferência de material do contracorpo.
- Verifica-se que comportamento tribológico dos materiais cerâmicos estudados é influenciado pelas suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura e pelas condições de contato por deslizamento. A diminuição da fragilidade dos compósitos alumina-nióbio é correlacionada com o aumento de sua tenacidade à fratura e com a diminuição da dureza e do módulo de elasticidade. A diminuição da fragilidade e a diminuição da severidade do contato levam a um aumento da resistência ao desgaste dos compósitos.

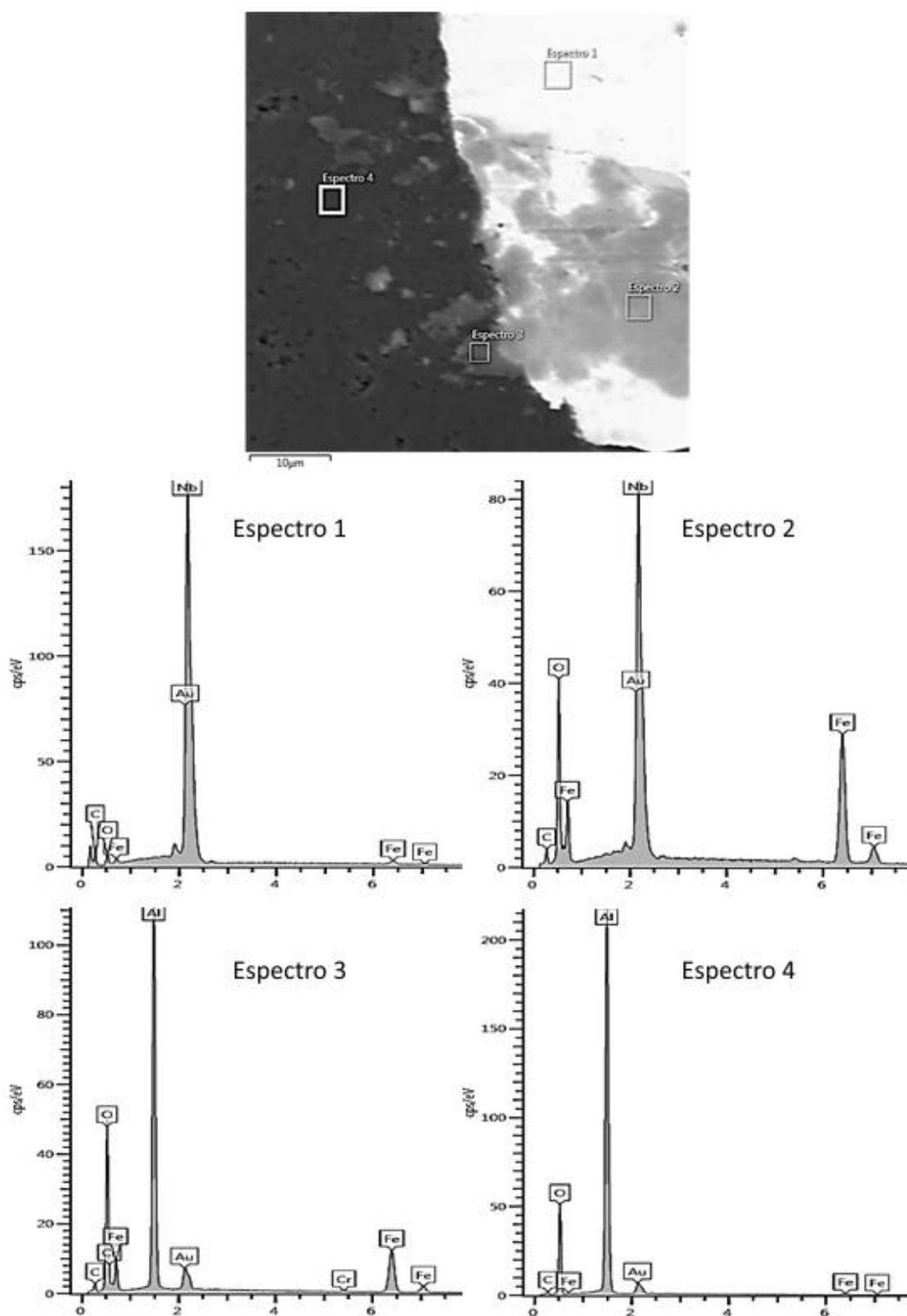
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar as propriedades físicas dos compósitos com diferentes parâmetros de sinterização por plasma pulsado com o intuito de melhorar a densificação dos materiais cerâmicos;
2. Estudar o efeito de tamanho e da morfologia de partícula do nióbio nas propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura e resistência da interface matriz/partícula;
3. Explorar a capacidade do ensaio de esclerometria unidirecional como um método para estimar a tenacidade à fratura e a resistência da interface matriz/reforço de compósitos reforçados com partículas.
4. Desenvolver compostos cerâmicos a base de alumina com outros aditivos metálicos e cerâmicos e avaliar seu efeito na densificação, tenacidade à fratura, dureza, rigidez, atrito e resistência ao desgaste.
5. Estudar o comportamento tribológico dos compósitos cerâmicos em uma faixa mais ampla de valores de carga normal e de velocidade de deslizamento;
6. Avaliar as propriedades tribológicas dos compósitos em ensaios com meio lubrificado (água) e em temperaturas elevadas;

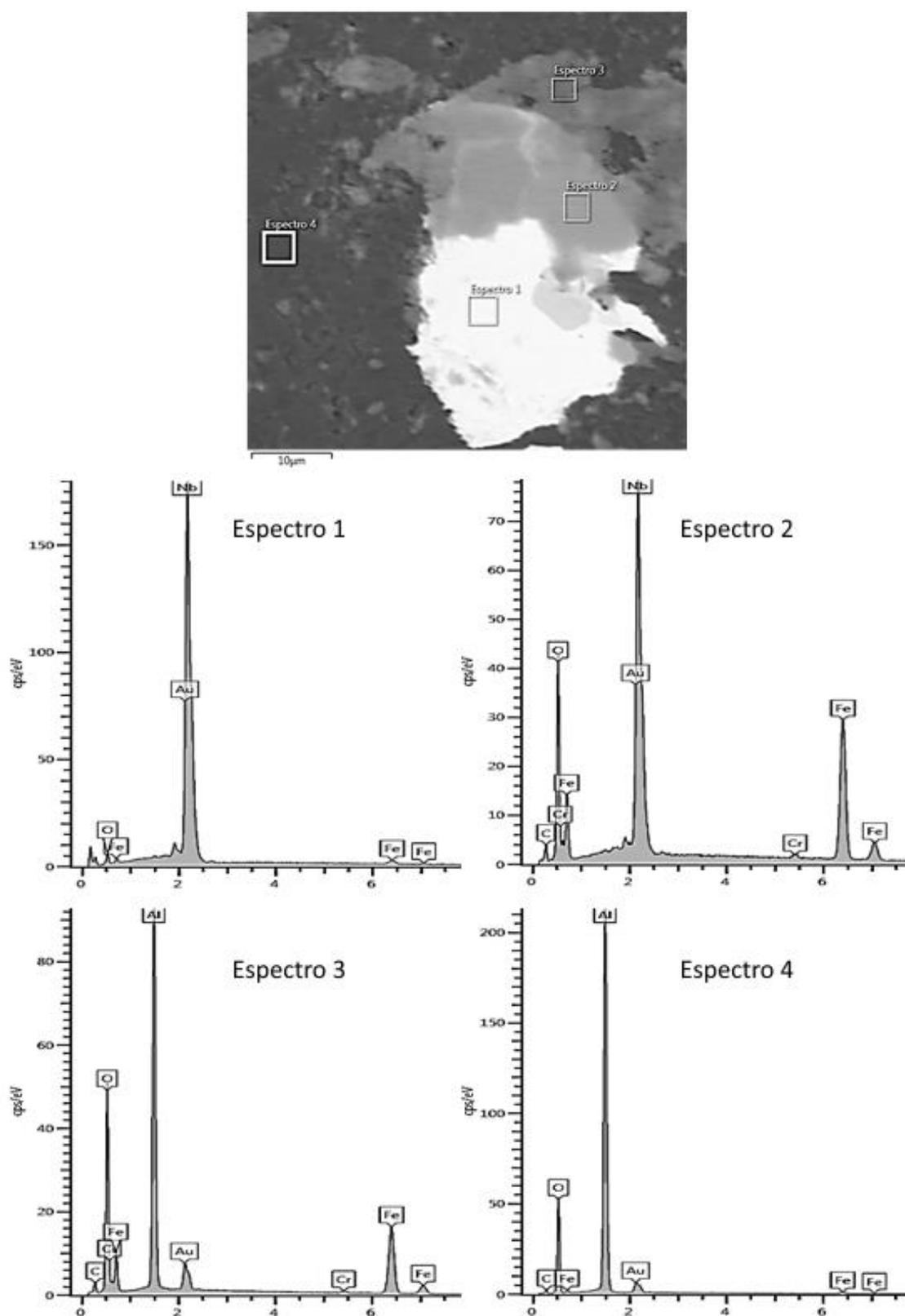
8 ANEXO A

Neste anexo são mostrados os espectros dos ensaios tribológicos para carga normal de 5 e 10 (N).

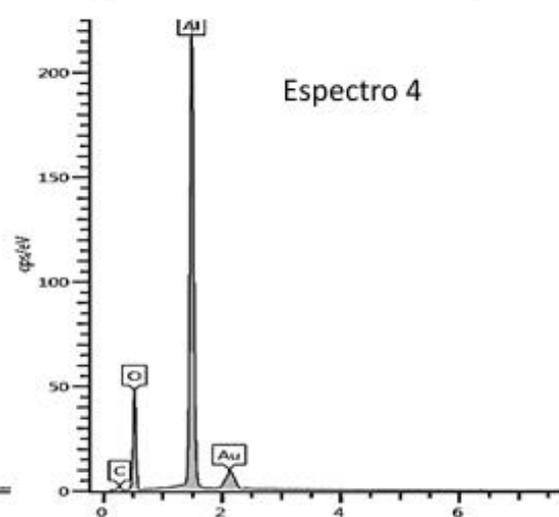
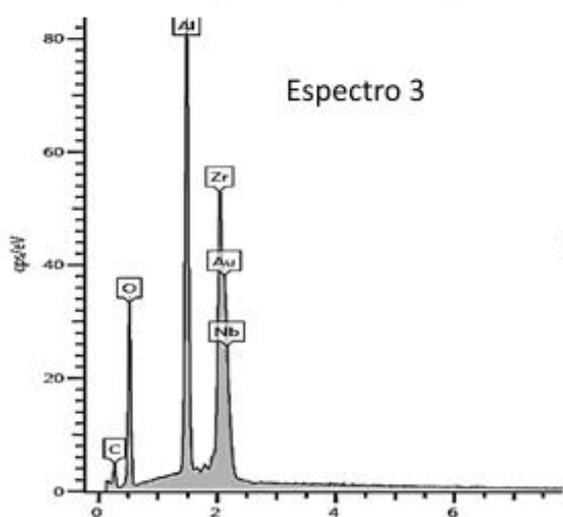
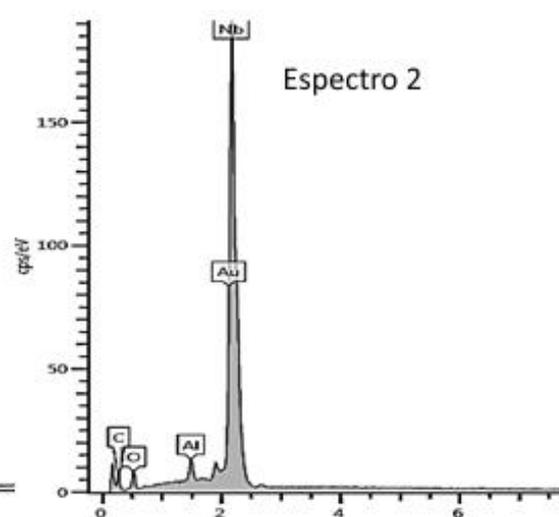
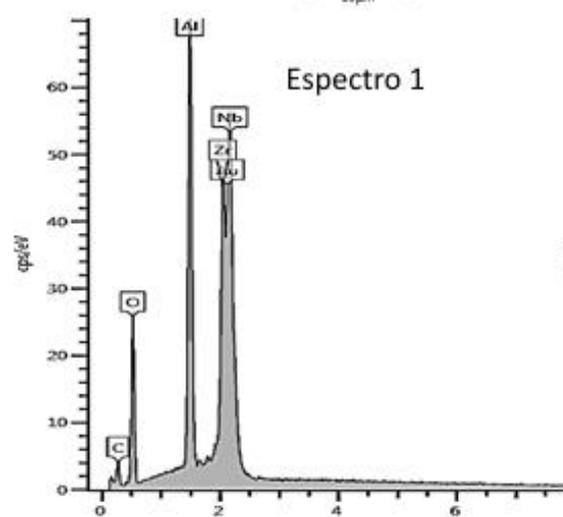
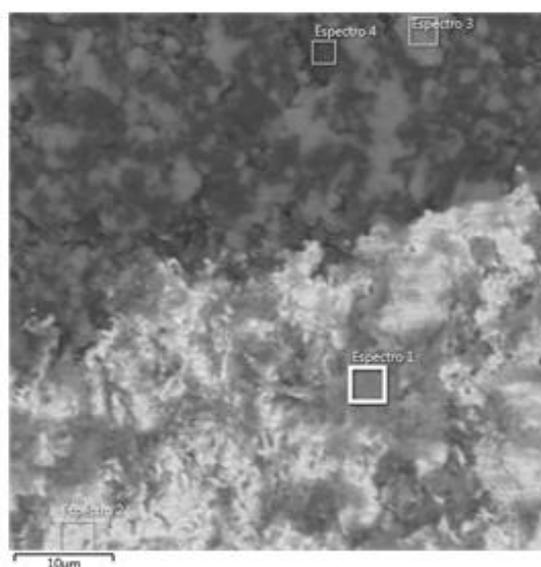
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – aço
ensaiado com carga normal de 5 N.



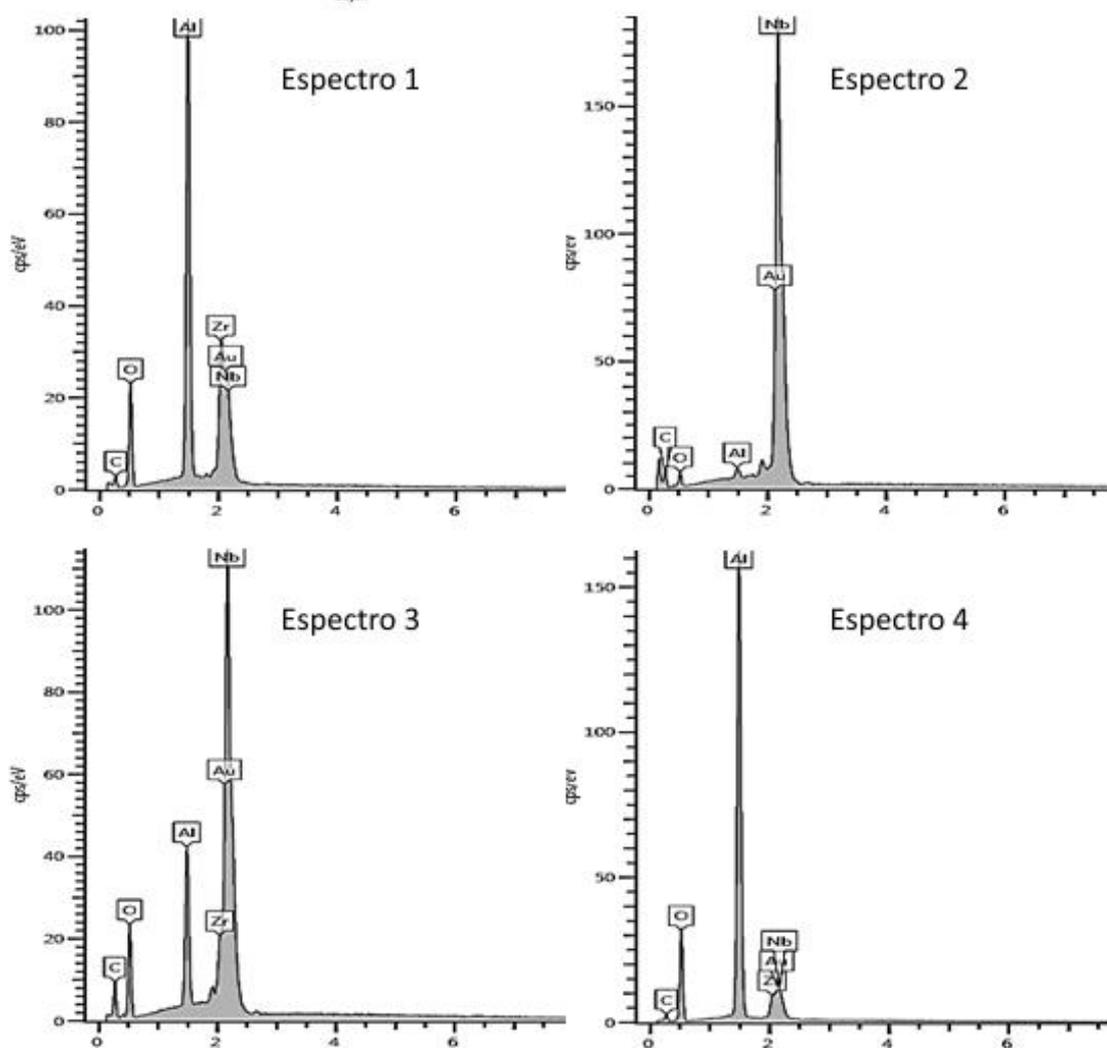
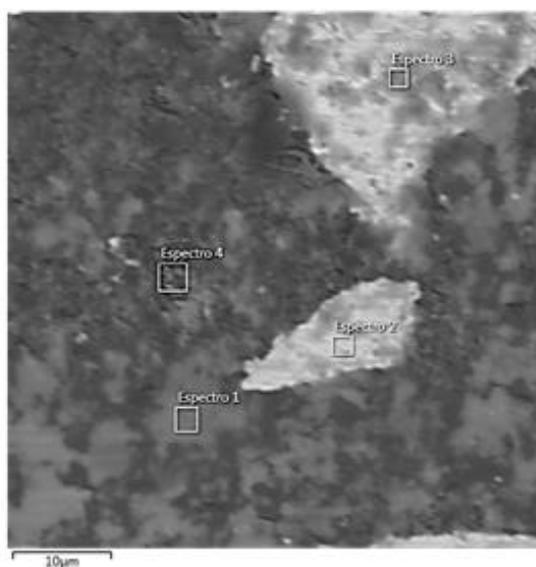
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – aço
ensaiado com carga normal de 10 N.



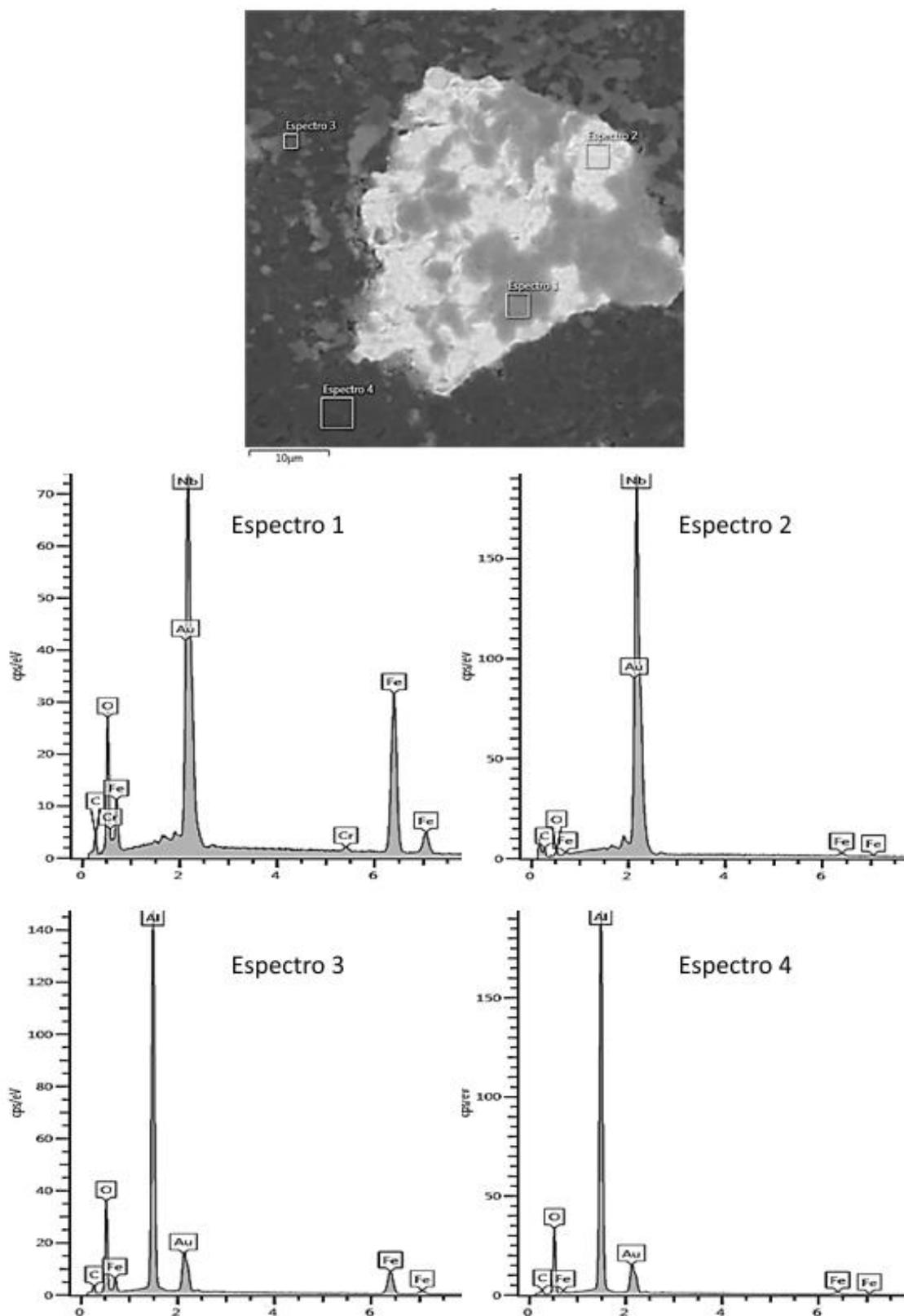
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – Al_2O_3
ensaado com carga normal de 5 N.



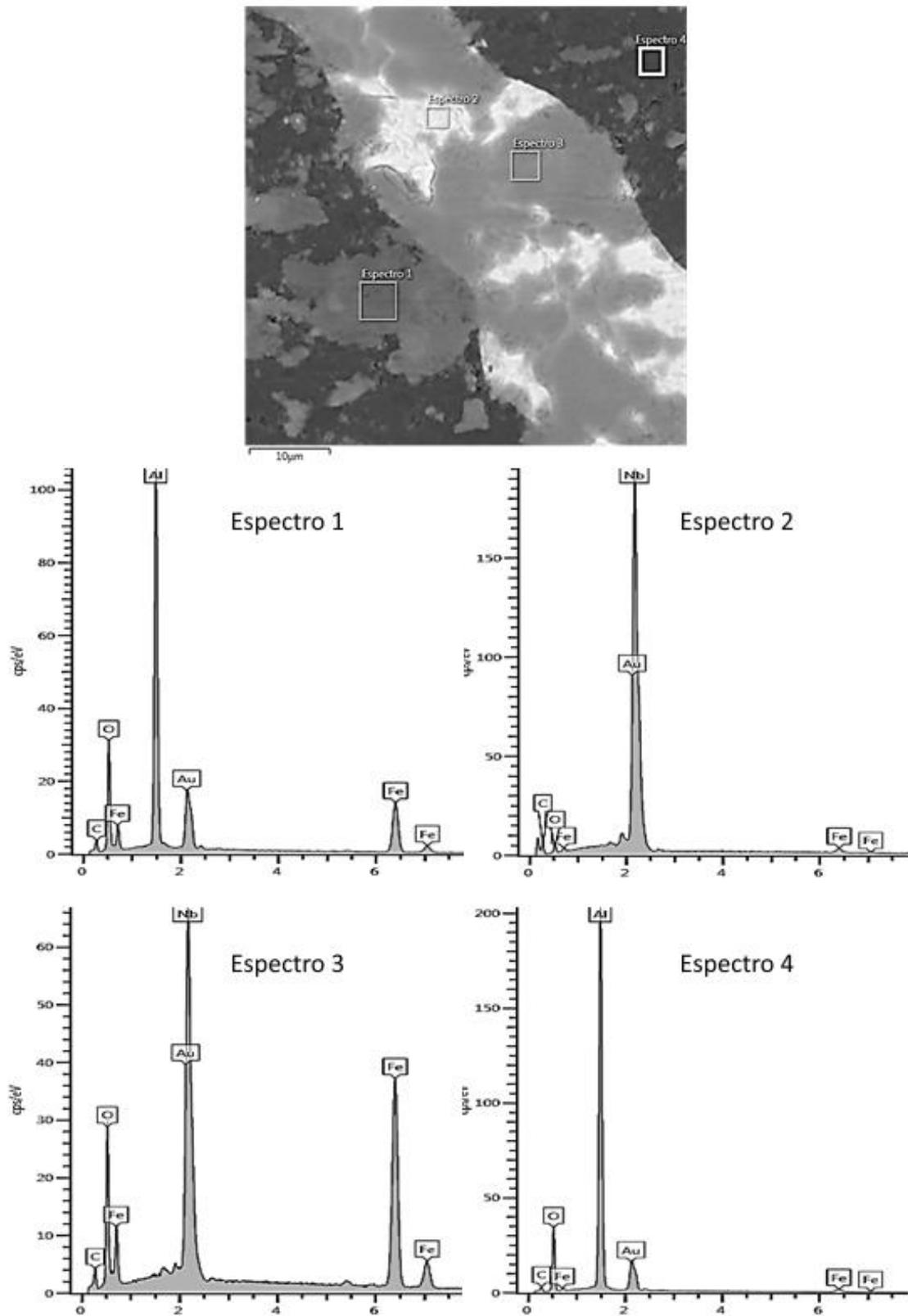
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-15Nb – Al_2O_3
ensaado com carga normal de 10 N.



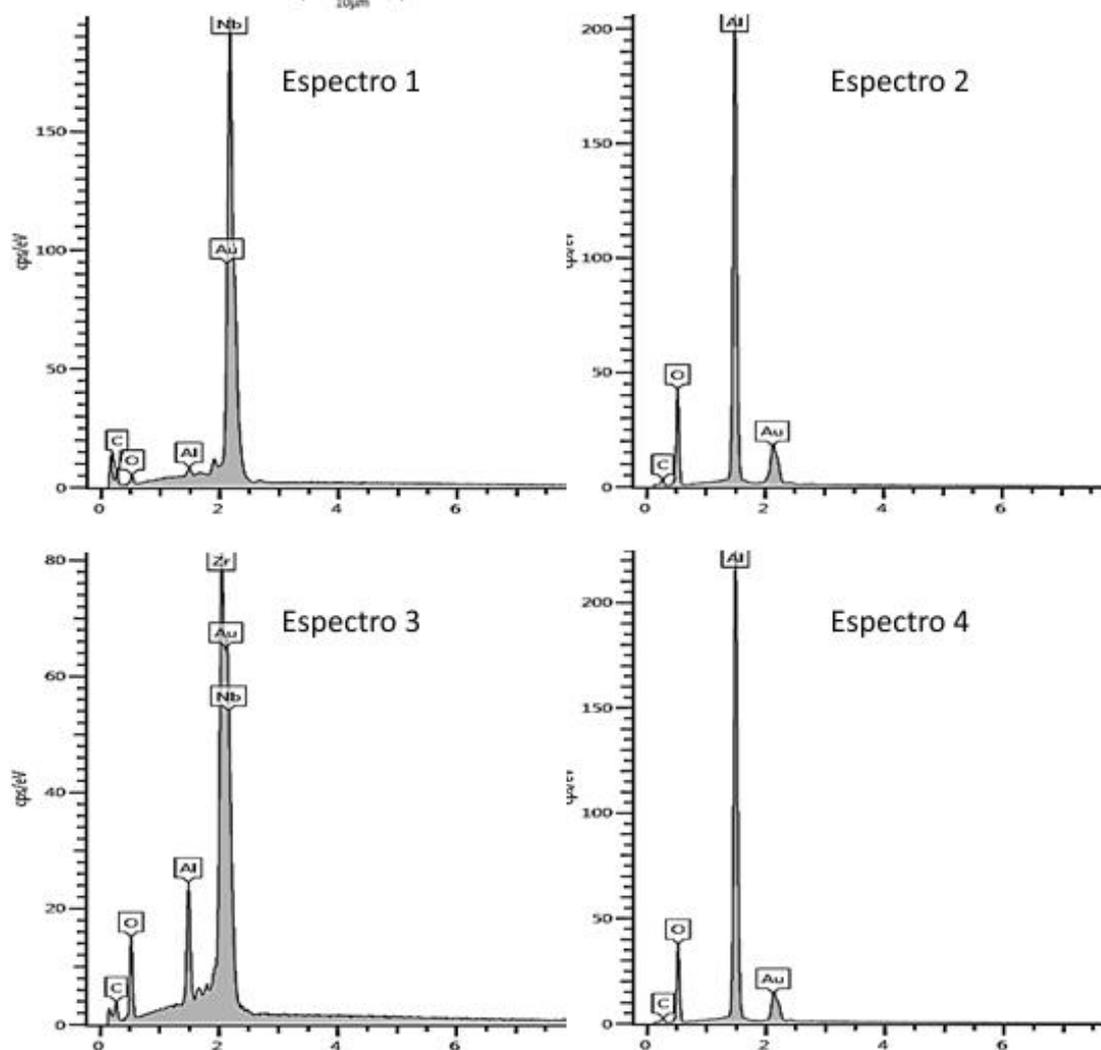
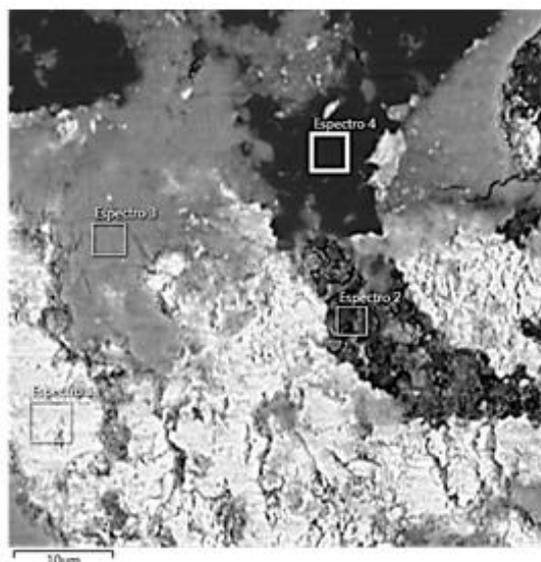
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – aço ensaiado com carga normal de 5 N.



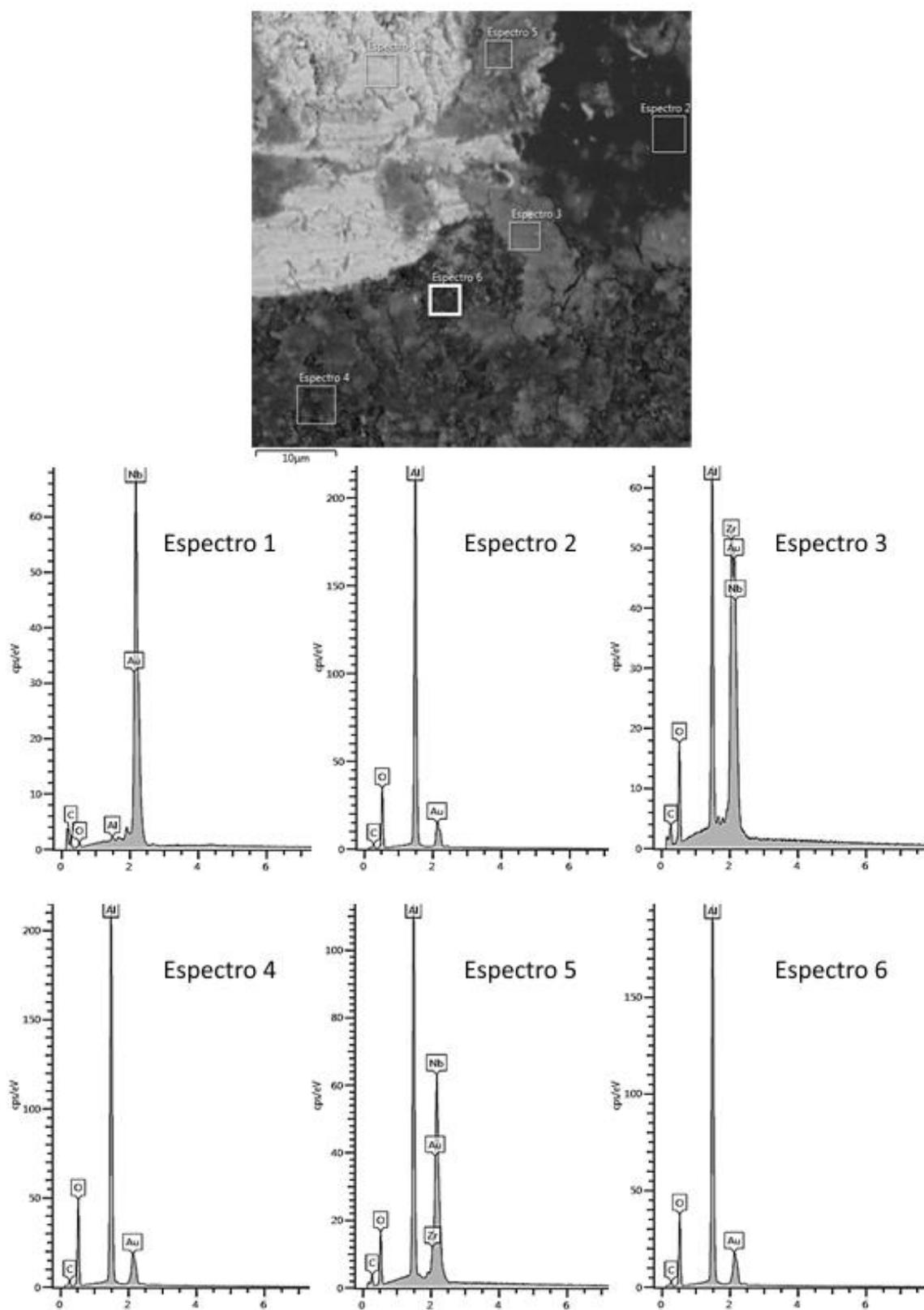
Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – aço ensaiado com carga normal de 10 N.



Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – Al₂O₃
ensaiado com carga normal de 5 N.



Mapeamento por EDS da trilha de desgaste do par tribológico alumina-25Nb – Al₂O₃
ensaado com carga normal de 5 N.



9 REFERÊNCIAS

1. *Estudo Prospectivo de Materiais Avançados -Relatório de Perpectivas*. Brasília. 2008.
2. H. P. Jost. *Lubrication (tribology) education and research*. Departament of Education and Science. London, 1960.
3. A. Sinatora. *Tribologia: um resgaste histórico e o estado da arte*. Prova de Erudição. São Paulo, 2005.
4. R. Günther, *et al.* *Advanced Alumina Composites Reinforced with Nb-Based Alloys*. *Advanced Engineering Materials*. v. 4, n. 3, p. 121-125, 2002.
5. J. F. Bartolomé, *et al.* *Mechanical properties of alumina–zirconia–Nb micro–nano–hybrid composites*. *Composites Science and Technology*. v. 68, n. 6, p. 1392-1398, 2008.
6. N. Travitzky. *Processing of ceramic-metal composites*. *Advances Applied Ceramics*. v. 111, n. 5, p. 286-300, 2012.
7. R. S. Mishra e A. K. Mukherjee. *Processing of high hardness-high toughness alumina matrix nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*. v. 301, n. 1, p. 97-101, 2001.
8. A. Okada. *Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan*. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 28, n. 5, p. 1097-1104, 2008.
9. J. G. Sun, *et al.* *Evaluation of Silicon-Nitride Ceramic Valves*. *Applied Ceramic Technology*. v. 5, n. 2, p. 164-180, 2008.
10. S. Asanabe. *Applications of ceramics for tribological components*. *Tribology International*. v. 20, n. 6, p. 355-364, 1987.
11. A. Senthil Kumar, *et al.* *Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels*. *Tribology International*. v. 39, n. 3, p. 191-197, 2006.
12. A. Senthil Kumar, *et al.* *Machinability of hardened steel using alumina based ceramic cutting tools*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. v. 21, n. 3–4, p. 109-117, 2003.
13. K. Kato e K. Adachi. *Wear of advanced ceramics*. *Wear*. v. 253, n. 11–12, p. 1097-1104, 2002.
14. X. Yao, *et al.* *Alumina–nickel composites densified by spark plasma sintering*. *Materials Letters*. v. 59, n. 18, p. 2314-2318, 2005.

15. C. Baudín, *et al.* *Improved resistance of alumina to mild wear by aluminium titanate additions.* Journal of the European Ceramic Society. v. 34, n. 1, p. 69-80, 2014.
16. H. Prielipp, *et al.* *Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks.* Materials Science and Engineering: A. v. 197, n. 1, p. 19-30, 1995.
17. Y. Ji e J. A. Yeomans. *Processing and mechanical properties of Al₂O₃-5 vol. % Cr nanocomposites.* Journal of the European Ceramic Society. v. 22, n. 12, p. 1927-1936, 2002.
18. A. G. Evans e R. M. McMeeking. *On the toughening of ceramics by strong reinforcements.* Acta Metallurgica. v. 34, n. 12, p. 2435-2441, 1986.
19. S. M. Lane, *et al.* *Room temperature fracture and high temperature creep characteristics of 20 vol.% Nb particulate reinforced alumina.* Materials Science and Engineering: A. v. 246, n. 1-2, p. 244-251, 1998.
20. G. de Portu, *et al.* *Wear behaviour of Al₂O₃-Mo and Al₂O₃-Nb composites.* Wear. v. 262, n. 11-12, p. 1346-1352, 2007.
21. P. d. M. Branco. *Nióbio Brasileiro, 2016.*
22. B. Basue M. Kalin. *Tribology of Ceramics and Composites.* New Jersey, 2011.
23. G. Feng e A. H. W. Ngan. *Effects of Creep and Thermal Drift on Modulus Measurement Using Depth-sensing Indentation.* Journal of Materials Research. v. 17, n. 3, p. 660-668, 2002.
24. H. Kotzé e N. Bedesi. *Selecting ceramic media: Part 2 — Evaluating the wear.* International Journal of Mineral Processing. v. 136, n. p. 45-49, 2015.
25. T. Rodriguez-Suarez, *et al.* *Mechanical and tribological properties of ceramic/metal composites: A review of phenomena spanning from the nanometer to the micrometer length scale.* Journal of the European Ceramic Society. v. 32, n. 15, p. 3887-3898, 2012.
26. K. K. Chawla. *Ceramic Matrix Composites.* Chapman & Hall. United Kingdon, 1993.
27. M. F. Ashby, *et al.* *Flow characteristics of highly constrained metal wires.* Acta Metallurgica. v. 37, n. 7, p. 1847-1857, 1989.
28. L. S. Sigl, *et al.* *On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase.* Acta Metallurgica. v. 36, n. 4, p. 945-953, 1988.
29. K. Konopka, *et al.* *Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites.* Materials Characterization. v. 51, n. 5, p. 335-340, 2003.

30. K. T. Faber e A. G. Evans. *Crack deflection processes—I. Theory*. Acta Metallurgica. v. 31, n. 4, p. 565-576, 1983.
31. J. A. Yeomans. *Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials?* Journal of the European Ceramic Society. v. 28, n. 7, p. 1543-1550, 2008.
32. N. A. Travitzky e N. Claussen. *Microstructure and properties of metal infiltrated RBSN composites*. Journal of the European Ceramic Society. v. 9, n. 1, p. 61-65, 1992.
33. N. P. Bansal. *Handbook of Ceramic Composites*. Kluwer Academic. New York, 2005.
34. F. R. Feret, et al. *Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. v. 55, n. 7, p. 1051-1061, 2000.
35. D. W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. Taylor & Francis Group. Boca Raton, 2006.
36. J. S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*. John Wiley & Sons. 1995.
37. Y. Chiang, et al. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering* Ed. John Wiley & Sons. New York, 1997.
38. R. M. German. *Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. v. 35, n. 4, p. 263-305, 2010.
39. L. Gao, et al. *Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC–Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering*. Journal of the European Ceramic Society. v. 19, n. 5, p. 609-613, 1999.
40. A. Limpichaipanit e R. I. Todd. *The relationship between microstructure, fracture and abrasive wear in Al₂O₃/SiC nanocomposites and microcomposites containing 5 and 10% SiC*. Journal of the European Ceramic Society. v. 29, n. 13, p. 2841-2848, 2009.
41. Y. Zhang, et al. *Microstructure and properties of Al₂O₃–TiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering from high-energy ball milled reactants*. Journal of the European Ceramic Society. v. 26, n. 15, p. 3393-3397, 2006.
42. H. Sina e S. Iyengar. *Studies on the formation of aluminides in heated Nb–Al powder mixtures*. Journal of Alloys and Compounds. v. 628, n. p. 9-19, 2015.
43. G. Aggarwal, et al. *Development of niobium powder injection molding. Part II: Debinding and sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. v. 25, n. 3, p. 226-236, 2007.

44. G. Aggarwal, *et al.* *Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. v. 24, n. 3, p. 253-262, 2006.
45. O. F. Lopes, *et al.* *Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.* Química Nova. v. 38, n. p. 106-117, 2015.
46. X. Q. Si, *et al.* *Brazing high Nb containing TiAl alloy using Ti-28Ni eutectic brazing alloy: Interfacial microstructure and joining properties.* Materials Science and Engineering: A. v. 636, n. p. 522-528, 2015.
47. M. Omori. *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS).* Materials Science and Engineering: A. v. 287, n. 2, p. 183-188, 2000.
48. U. Anselmi-Tamburini, *et al.* *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions.* Materials Science and Engineering: A. v. 394, n. 1-2, p. 139-148, 2005.
49. V. Trombini, *et al.* *"Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂.* Cerâmica. v. 53, n. p. 62-67, 2007.
50. T. Hungría, *et al.* *Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials.* Advanced Engineering Materials. v. 11, n. 8, p. 615-631, 2009.
51. K. H. Z. Gahr. *Microstructure and wear of materials.* Elsevier. Amsterdam, 1987.
52. H. P. Jost. *Tribology — Origin and future.* Wear. v. 136, n. 1, p. 1-17, 1990.
53. I. M. Hutchings. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.* London, 1992.
54. H. Czichos e J. Mølgaard. *Towards a general theory of tribological systems.* Wear. v. 44, n. 2, p. 247-264, 1977.
55. R. G. Bayer. *Mechanical Wear Fundamentals and Testing.* Marcel Dekker, Inc. New York, 2004.
56. G. W. Stachowiak e A. W. Batchelor. *Engineering Tribology.* Butterworth - Heinemann. 2005.
57. A. Sinatora e D. K. Tanaka. *As Leis do Atrito: da Vinci, Amontons e Coulomb.* Revista ABCM Engenharia. v. 12, n. 1, p. 33-36, 2007.
58. B. Bhushan. *Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology.* CRC Press. New York, 2001.
59. P. J. Blau. *Embedding Wear Models into Friction Models.* Tribology Letters. v. 34, n. 1, p. 75-79, 2009.

60. K. Kato. *Tribology of ceramics*. Wear. v. 136, n. 1, p. 117-133, 1990.
61. T. Sasada. *The behavior of adhered fragments interposed between sliding surface and the formation process of wear particle*. Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials New York, 1979.
62. K. C. Ludema. *Friction, Wear, Lubrication: A textbook in Tribology*. CRC Press. New York, 1996.
63. K. Adachi, et al. *Wear map of ceramics*. Wear. v. 203–204, n. p. 291-301, 1997.
64. S. M. Hsue M. C. Shen. *Ceramic wear maps*. Wear. v. 200, n. 1–2, p. 154-175, 1996.
65. T. Allen. *Particle size measurement*. Chapman and Hall. London, 1997.
66. W. C. Oliver e G. M. Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research. v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
67. D. J. Green. *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge University Press. Cambridge, 1998.
68. G. Ciovati, et al. *Mechanical properties of niobium radio-frequency cavities*. Materials Science and Engineering: A. v. 642, n. p. 117-127, 2015.
69. G. R. Anstis, et al. *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society. v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
70. D. Montgomery. *Design and Analyses of Experiments*. John Wiley and Sons. 1991.
71. B. D. B. Neto. *Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Universidade de Campinas, 2002.
72. A. G99-03. *Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. Philadelphia. 2003.
73. D. J. Shaw. *Colloid & Surface Chemistry*. Elsevier Science Ltda. Great Britain, 1992.
74. Shigekazu Sumita, et al. *Effects of Organic Dispersants on the Dispersion, Packing, and Sintering of Alumina*. Journal of the American Ceramic Society. v. 74, n. 9, p. 2189-2196, 2005.
75. P. A. Ourique, et al. *Efeito do processamento em misturas de alumina/ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão*. Cerâmica. v. 59, n. p. 71-77, 2013.

76. E. Thomazi. *Influência do ciclo de resfriamento do molde na obtenção de discos cerâmicos por injeção em baixa pressão*. Caxias do Sul. 2014.
77. J. H. Song e J. R. G. Evans. *The assessment of dispersion of fine ceramic powders for injection moulding and related processes*. Journal of the European Ceramic Society. v. 12, n. 6, p. 467-478, 1993.
78. V. Trombini, et al. *Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa*. Cerâmica. v. 57, n. p. 416-421, 2011.
79. I. R. d. Oliveira, et al. *Disperção e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmicos*. Editora Fazendo Arte. São Paulo, 2000.
80. J. B. Quinn e G. D. Quinn. *Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach*. Journal of Materials Science. v. 32, n. 16, p. 4331-4346, 1997.
81. K. Zeng, et al. *Controlled indentation: A general approach to determine mechanical properties of brittle materials*. Acta Materialia. v. 44, n. 3, p. 1127-1141, 1996.
82. I. J. McColm. *Ceramic Hardness*. Plenum Press. New York, 1990.
83. W. Acchar, et al. *Reinforcing Al₂O₃ with W-Ti mixed carbide*. Materials Letters. v. 46, n. 4, p. 209-211, 2000.
84. Q. Yan, et al. *The effect of microstructure on toughness of Ni/Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering*. Journal of Alloys and Compounds v. 461, n. p. 436-439, 2008.
85. S. J. Bull. *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology. v. 50, n. 1, p. 25-32, 1991.
86. S. J. Bull. *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*. Tribology International. v. 30, n. 7, p. 491-498, 1997.
87. K. Hokkirigawa e K. Kato. *An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear*. Tribology International. v. 21, n. 1, p. 51-57, 1988.
88. A. Kapoor, et al. *The steady state sliding of rough surfaces*. Wear. v. 175, n. 1-2, p. 81-92, 1994.
89. J. E. P. Box e N. R. Draper. *Empirical Model-building and Response Surface*. Wiley. New York, 1987.
90. A. Erdemir, et al. *Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides*. International Journal of Molecular Science. v. 6, n. 6, p. 203-218, 2005.
91. R. J. Arsenault, et al. *Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials*. Progress in Materials Science. v. 38, n. 0, p. 1-157, 1994.

92. W. Zhao, *et al.* *Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity.* Dalton Transactions. v. 45, n. 9, p. 3888-3894, 2016.
93. F. Xiong e R. R. Manory. *The effect of test parameters on alumina wear under low contact stress.* Wear. v. 236, n. 1–2, p. 240-245, 1999.
94. A. Öztürk, *et al.* *Comparative tribological behaviors of TiN, CrN and MoNCu nanocomposite coatings.* Tribology International. v. 41, n. 1, p. 49-59, 2008.
95. A. L. Bandeira, *et al.* *Sliding wear and friction behavior of CrN-coating in ethanol and oil–ethanol mixture.* Wear. v. 301, n. 1–2, p. 786-794, 2013.
96. A. Erdemir. *A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings.* Surface and Coatings Technology. v. 200, n. 5–6, p. 1792-1796, 2005.
97. E. S. A. Conde. *Avaliação de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspersão térmica.* Rio de Janeiro. 2014.