

ESTUDOS DE DENSIFICAÇÃO DO COMPÓSITO $Al_2O_3.Y_2O_3.NbC$

A.H. Rumbao, R.M. da Rocha, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani

IPEN - Travessa R, 400 – Cidade Universitária – SP – 05508-900

arumbao@net.ipen.br

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Engenharia de Materiais

RESUMO

Materiais à base de alumina são amplamente empregados como componentes de alta tecnologia. Visando a melhoria das propriedades mecânicas e da densificação da alumina monolítica são adicionados diversos compostos; neste estudo, as adições são de NbC (20% em massa) e Y_2O_3 (0 a 3% em massa). A densificação dos compósitos foi analisada em ensaios dilatométricos com taxa de aquecimento de 20 °C/min e patamar de 1750 °C/15 min, sob fluxo de argônio. As densidades obtidas são superiores a 97% da densidade teórica e as fases cristalinas presentes são: α - Al_2O_3 , NbC e $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG). Estando as fases secundárias, NbC e YAG, distribuídas homogeneamente na matriz de Al_2O_3 . O início da densificação é retardado pela presença do carбето, assim como do óxido de ítrio em quantidades superiores a 0,5% em massa.

Palavras-chaves: Compósito, alumina, carбето de nióbio.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de alumina, como materiais de engenharia, têm grande potencial para uso como ferramentas de corte, devido a sua alta dureza em altas temperaturas e estabilidade química⁽¹⁾. Muitos são os compósitos à base de Al_2O_3 utilizados como materiais estruturais, dentre eles destacam-se: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ foi desenvolvido por volta de 1970 e possui maiores dureza a altas temperaturas, e condutividade térmica que a alumina pura, sendo adequado para usinagem de ferro fundido e aço duro^(2,3). Para que estes compósitos tenham suas propriedades melhoradas e sejam mais difundidos no mercado, alguns pontos necessitam ser otimizados, como a sinterabilidade⁽⁴⁾.

Quanto a sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, tem-se que este é de difícil densificação sem que seja exercida pressão. Reações entre a alumina com o carbono livre presente no TiC ou mesmo com o próprio TiC são possíveis de ocorrer com a formação de fases voláteis, que podem limitar a densificação modificando o mecanismo de sinterização por difusão pelo volume e contorno de grão, para evaporação-condensação^(5,6,7). Este fato esclarece porque atualmente as ferramentas de corte comerciais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ são produzidas principalmente por prensagem a quente ou sinterização normal seguido de prensagem isostática a quente, processos nos quais as reações entre os dois constituintes são minimizadas e a densificação ocorre em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos.

A adição de Y_2O_3 em pequenas quantidades também se mostrou efetiva na densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ^(8,9), diminuindo a reação da alumina com o carbono, devido provavelmente a formação de uma camada de solução sólida na superfície das partículas de alumina⁽⁸⁾, e em concentrações maiores de ítria, pela formação de líquido eutético⁽⁹⁾.

O NbC, em conjunto com TiC e o TaC, é usado em metal duro como uma fase dura e refratária envolvida por uma fase metálica, em geral cobalto. As propriedades físicas do NbC, como estrutura cristalina e ponto de fusão são semelhantes as do TiC, que é o carbeto mais largamente adicionado à Al_2O_3 para aplicações em ferramentas de corte.

A alumina e o carbeto de nióbio possuem alta estabilidade química e física; apresentam alto ponto de fusão e inércia química. Porém é importante estudar estes

dois materiais quando combinados a altas temperaturas, verificando as reações possíveis e os produtos destas reações.

O comportamento dos materiais de um compósito a altas temperaturas implica na viabilidade de sua aplicação e na otimização do processamento. É interessante que os materiais apresentem boa estabilidade, não reagindo entre si durante a sinterização e atinjam altas densidades com processamento simples.

O objetivo deste trabalho é o estudo da densificação do compósito de Al_2O_3 : Y_2O_3 -NbC, visando a obtenção de materiais de altas densidade e dureza, para aplicação como ferramenta de corte.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Para o estudo de densificação do compósito fixou-se a quantidade de NbC em 20% em massa e variou-se a adição de Y_2O_3 à alumina, entre 0 e 3% em massa.

Foram preparadas misturas de pós com as seguintes composições: Al_2O_3 ; Al_2O_3 -NbC 20%; (Al_2O_3 . Y_2O_3 0,5%).NbC 20%; (Al_2O_3 . Y_2O_3 1%).NbC 20% e (Al_2O_3 . Y_2O_3 3%)-NbC 20%, que receberam as denominações: A, B; C05, C1 e C3, respectivamente.

As matérias-primas são: Al_2O_3 (Alcoa A-16/SG), NbC (Herman C. Starck Berlin) e Y_2O_3 (Merck 99,9% pureza). As misturas foram realizadas nas proporções desejadas e moídas por 4 horas em moinho de alta energia (Attritor), com esferas de Al_2O_3 e álcool isopropílico. As misturas moídas foram peneiradas (# 325 mesh), secas em roto-evaporador, o que possibilita a recuperação do álcool utilizado na moagem e minimiza a formação de aglomerados fortes; mantidas em estufa a 110 °C por 24 horas e homogeneizadas em misturador tipo túrbula por 10 min. O pó para obtenção de pastilhas de Al_2O_3 sem aditivos não sofreu nenhum processamento.

Para a análise da distribuição do tamanho médio de partículas por espalhamento a laser as misturas foram dispersas em água com adição de dispersante e mantidas em ultrassom por 3 min.

Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial a 50 MPa seguido de prensagem isostática a frio a 200 MPa. Medidas das densidades a verde foram realizadas pelo método geométrico.

Os ensaios em equipamento de dilatométrica foram realizados sob fluxo contínuo de argônio, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. e patamar de 15 minutos a 1750°C.

Medidas de densidade após a sinterização foram realizados pelos métodos geométrico e hidrostático (Archimedes).

As densidades teóricas foram calculadas pela regra das misturas (Equação A), onde: ρ_t é a densidade teórica da mistura, ρ_i é a densidade de cada composto e x_i é a fração volumétrica de cada composto. Considerou-se que todo o Y_2O_3 adicionado reagiu com Al_2O_3 formando YAG.

$$\rho_t = \sum \rho_i \cdot x_i \quad (A)$$

As amostras sinterizadas em dilatômetro foram cortadas transversalmente, uma das partes foi utilizada para a caracterização das fases cristalinas presentes por difração de raios X e a outra polida em pastas de diamante, atacada termicamente a 1500 °C/1h, recoberta com ouro e caracterizada quanto à microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas análises de tamanho médio de partículas realizadas por difração a laser obteve-se tamanho médio de 0,70 μm para todas as composições.

Os gráficos de retração linear em função do tempo de tratamento térmico são apresentados na Figura 1. Todas as amostras atingiram densidades acima de 97% DT. A presença de NbC em 20% em massa retarda o início da densificação (~1100 °C) em relação alumina sem aditivos (~1000 °C), fazendo com que o processo ocorra em temperaturas mais elevadas e inclusive durante o tempo de permanência no patamar. Adições de ítria, acima de 0,5% em massa (1 e 3%) provocam novo deslocamento do início da retração para temperaturas mais elevadas (~1200 °C), mas a densificação termina antes que a temperatura máxima de tratamento térmico seja atingida (1750 °C). A curva obtida para a amostra contendo 0,5% de ítria não apresenta retardamento do início da densificação, como observado para as outras amostras contendo ítria. Portanto, deve haver uma quantidade mínima de ítria no compósito para que este

fenômeno ocorra, e deve estar associado à distribuição do material, principalmente se o mecanismo envolve alteração na superfície das partículas de alumina.

Os gráficos de taxa de retração linear em função do tempo de tratamento são apresentados na Figura 2. Os diversos estágios de densificação que ocorrem na alumina sem aditivos são melhores visualizados com a adição do carbeto, com a formação de picos mais definidos. Estes estão deslocados para temperaturas mais elevadas, indicando que as partículas de carbeto atuam como barreiras dificultando a densificação do compósito, isto é, há necessidade de maiores energias para que os mesmos processos ocorram.

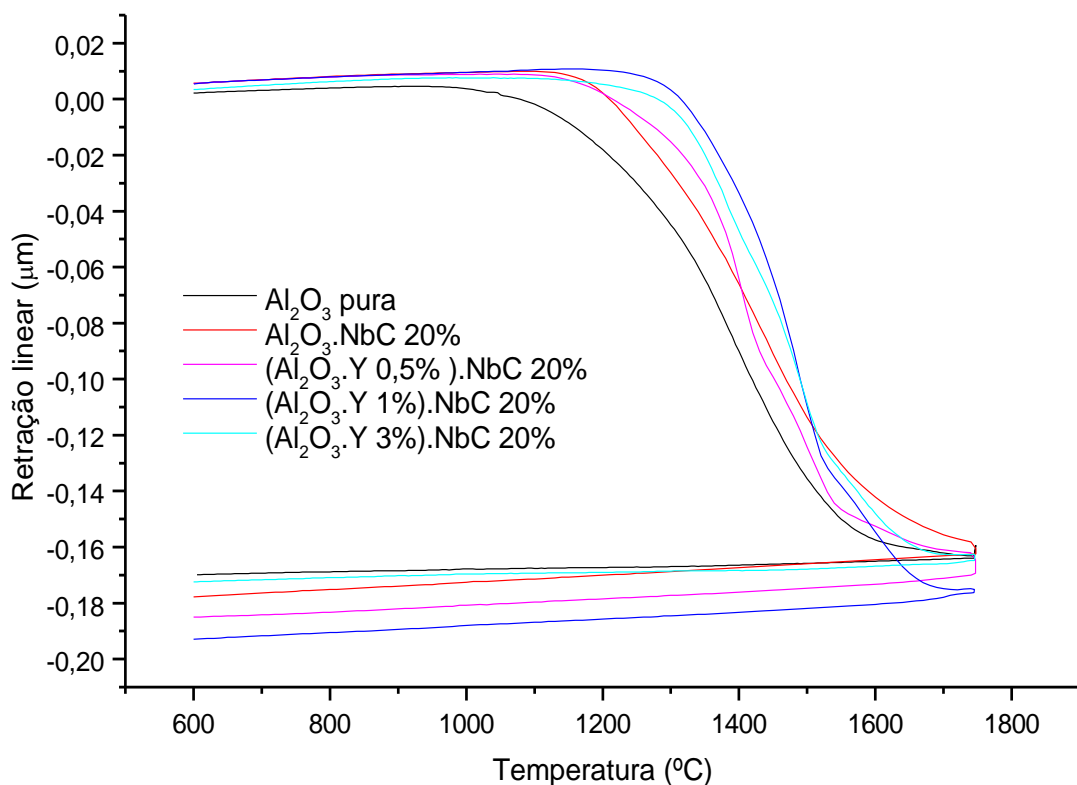


Figura 1: Gráficos de retração linear em função da temperatura para as amostras A, B, C05, C1 e C3.

Já se tem conhecimento que a presença de partículas de segunda fase, rígidas e inertes, podem causar uma substancial redução da taxa de densificação da matriz no compósito⁽¹⁰⁻¹²⁾, e que esta redução é mais acentuada quanto maior a fração volumétrica da inclusão presente no material. Existem várias investigações, baseadas

em modelos teóricos e observações microestruturais que procuram explicar esta redução. Algumas teorias são: a formação de uma rede interconectada de particulados rígidos que aparecem como barreiras, travando o processo de sinterização da matriz; o desenvolvimento de defeitos na forma de trincas durante a sinterização; sinterização diferenciada que surge pela grande variação na distribuição espacial da densidade a verde da matriz quando há a presença de inclusões.

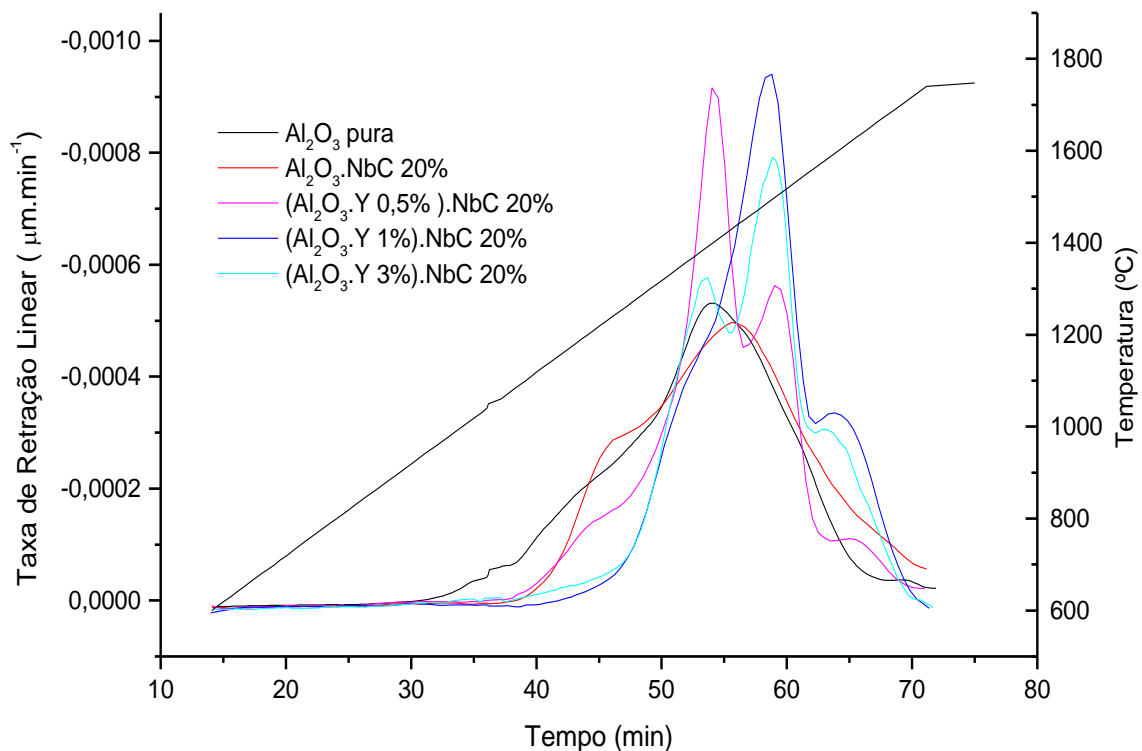


Figura 2: Gráficos da taxa de retração linear em função do tempo e da temperatura, comparando o comportamento das amostras A, B, C05, C1 e C3.

O comportamento das curvas em função da adição de NbC está associado a presença de segunda fase rígida que dificulta o processo de densificação, atuando como barreira na retração volumétrica da alumina, fazendo com que os estágios de sinterização ocorram em temperaturas mais elevadas.

A presença de Y_2O_3 no compósito afeta significativamente a cinética de sinterização. Além de retardar o início da retração, apresentando todo o processo de densificação numa faixa mais estreita de temperatura (Figuras 1 e 2), a presença de ítria faz aparecer um pico anômalo nas curvas de taxa de retração no final do processo

de densificação, isto é, na etapa de redução da taxa de retração (Figura 2). Analisando os gráficos de retração linear dos diversos materiais, tem-se que os compósitos contendo ítria tem o início da retração em temperaturas mais elevadas, mas possuem taxas mais altas, indicando que os mecanismos de densificação presentes nesta faixa de temperatura atuam de forma mais efetiva do que nos compósitos sem a presença de ítria.

O pico anômalo, que aparece nas curvas de taxa de retração dos compósitos contendo ítria, ocorre em torno de ~ 1600 °C (Figura 2) e deve estar relacionado com a formação ou segregação de YAG, que nesse estágio de densificação, propicia um incremento na taxa de retração do material.

As adições de NbC e de Y_2O_3 na densificação da alumina atuam de maneira bem diferenciada; o NbC funciona de forma mais estrutural, impondo barreiras físicas à densificação da matriz e o Y_2O_3 atua nos fenômenos de superfície das partículas de alumina modificando os mecanismos de sinterização.

Análises por difração de raios X das seções transversais das amostras permitem a identificação das seguintes fases cristalinas: $\alpha-Al_2O_3$, $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG) e NbC (Figura 3). Como não foram observados picos de Y_2O_3 livre, nem como traços; supõem-se que todo o Y_2O_3 reagiu com o Al_2O_3 , formando a fase $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG).

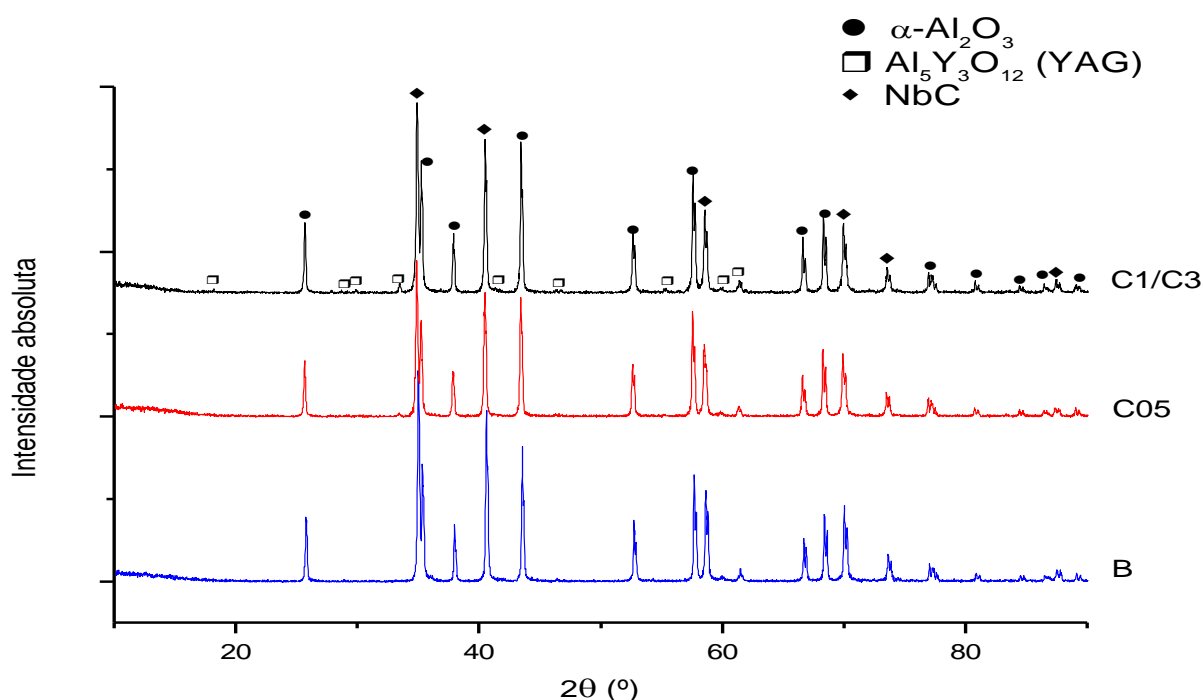


Figura 3: Difratomogramas de raios-X de seção transversal das amostra sinterizadas a $1750^{\circ}C/15min$.

Análises por microscopia ótica e eletrônica de varredura nas amostras polidas e atacadas termicamente, mostram distribuição homogênea das fases secundárias YAG e NbC na matriz de Al_2O_3 .

CONCLUSÃO

A adição de 20% em massa de NbC à alumina provoca um deslocamento do início do processo de densificação para temperaturas mais elevadas, e uma melhor definição dos picos relativos aos diversos mecanismos, por ser um particulado inerte e rígido, causando o bloqueio dos mecanismos de difusão.

A adição de ítria também inibe o início da sinterização (para adições acima de 0,5% em massa) e dá origem a um pico anômalo na curva de taxa de retração linear em função do tempo/temperatura, seu efeito na cinética de sinterização deve estar associado a modificações nas superfícies das partículas de alumina e deverá ser mais intensamente investigado.

AGRADECIMENTOS

Às Fontes de Financiamento: PRONEX, FAPESP e CNPq; e ao Departamento de Cerâmica do IPT pela prensagem isostática a frio das amostras.

REFERÊNCIAS

1. A. Krell, P. Blank, L. Berger. V. Richter, Alumina Tools for Machining Chilled Cast Iron, Hardned Steel, Am. Ceram. Soc. Bull. 78 [12] 65-73 (1999).
2. M. Furukawa, Alumina Ceramic Tools, Am. Ceram. Soc. Bill., 62 [12] 1384 (1993).
3. G. Brandt, Ceramic Cutting Tools, State of the Art and Development Trends, 14.1 17-24 (1999).

4. A.C.D. Chaklader, Advanced Structural Ceramics: problems and prospects. Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications. Montreal, Canada:CIM, p3-5,(1995).
5. Y.K. WOOK; J.L. GUNN, Pressureless Sintering of Alumina Titanium Carbide Composites, J. Am. Ceram. Soc. 72.[8] 1333-37, (1989).
6. R. A.CUTLER; A. C. HURFORD; A.V. VIRKAR, Pressureless-Sintered Al₂O₃-TiC Composites. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater., june, p. 114-120, (1989).
7. T. ISHIGAKI; K. SATO; Y. MORIYOSHI, Pressureless Sintering of TiC-Al₂O₃ composites, J. Mater. Sci. Lett., 8, 678-680 (1989).
8. K.W. CHAE, D. YEON, Effect of Y₂O₃ Additios on the Densification of an Al₂O₃-TiC composite. J. Am. Ceram. Soc. 76, [7] 1857-60 (1993).
9. K.W. CHAE, D. YEON, "Sintering of Al₂O₃-TiC Composite in the Presence of Liquid Phase", J. Am. Ceram. Soc. 78, [1] 257-59 (1995).
10. M.N. Rahaman, L.C. Jonghe, Sintering of Ceramic Particulate Composite:Effect of Matrix Density, J. Am. Ceram. Soc. 74 [2] 433-36 (1991).
11. C.L. Fan, M.N. Rahaman, Factors Controlling of Ceramic Particulate Composites: I – Conventional Processing, J. Am. Ceram. Soc. 78 [8] 2056-65 (1992).
12. M.N. Rahaman, L.C. Jonghe, Sintering of Particulate Composite under a Uniaxial Strees, J. Am. Ceram. Soc. 73 [3] 603-606 (1990).

DENSIFICATION OF THE COMPOSITE $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{NbC}$

ABSTRACT

Alumina based composite materials are widely used for advanced technology applications. Various additives are employed in order to improve densification behavior and mechanical properties of monolithic alumina. In the present work additives of NbC (20% wt) and Y_2O_3 (0-3% wt) were used. Densification behavior of the composite was studied by means of dilatometry, the heating rate of 20 °C/min up to 1750 °C with subsequent dwell of 15 min and the protective atmosphere of flowing argon were chosen. Densities over 97% of the theoretical density were achieved. The phases formed as a result of sintering were identified as $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NbC and $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (YAG). The secondary phases are homogeneously distributed in the alumina matrix. The onset of densification of the composite is shifted to higher temperatures as compared to pure Al_2O_3 due to the effect of the niobium carbide additions, as well as by the yttria additions if the amount of the latter exceeds 0,5% wt.

Key words: composites, alumina, niobium carbide.