

EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA DENSIFICAÇÃO DO COMPÓSITO Al_2O_3 -NbC

Rosa M.R. Pasotti, José C. Bressiani e Ana Helena A. Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN/CNEN-SP
CP: 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP.

RESUMO

Foi estudado o efeito da adição de Y_2O_3 na densidade e microestrutura dos compósitos Al_2O_3 -NbC. As composições realizadas neste trabalho foram Al_2O_3 -xNbC e $(Al_2O_3$ 3% Y_2O_3)-xNbC, onde x= 10, 20 e 40% em massa, sendo as amostras sinterizadas a 1650°C/30min e 1750°C/15 min. As amostras com Y_2O_3 apresentaram microestruturas mais homogêneas e densidades superiores, em relação às amostras que não continham ítria. Para as amostras sinterizadas a 1750 °C, houve uma sensível modificação no tamanho de grão da Al_2O_3 em função da concentração de NbC.

Palavras-chave: Al_2O_3 -NbC, Sinterização, Microestrutura

ABSTRACT

The effect of Y_2O_3 additions on the density and microstructure of Al_2O_3 -NbC composites has been studied. The compositions used in this study were Al_2O_3 - xNbC and $(Al_2O_3$ 3% Y_2O_3)-xNbC, (x=10, 20 and 40% wt) and sinterization performed at 1650°C/30min and 1750°C/15min. For the Y_2O_3 containing samples, the observed microstructure is more homogeneous and densities higher than those without Y_2O_3 . The NbC addition has more influence on the Al_2O_3 grain size, for samples sintered at 1750 °C.

Key words: Al_2O_3 -NbC, Sinterization, Microstructure

INTRODUÇÃO

Com o intuito de otimizar as propriedades mecânicas da alumina, carbeto de alta dureza são adicionados a ela. Tem-se, por exemplo, ferramentas de corte de alumina com adições de carbeto de titânio bem desenvolvidas e no mercado mundial há vários anos⁽¹⁻³⁾. O carbeto de nióbio possui características como dureza e temperatura de fusão, semelhantes ao carbeto de titânio⁽⁴⁾ e como a maioria (72%) das jazidas mundiais de nióbio estão no território brasileiro, resolveu-se estudá-lo como material a ser adicionado à alumina⁽⁵⁾.

Muitos trabalhos têm sido feitos com objetivo de obter compósitos de Al_2O_3 -TiC completamente densificados, sendo uma das maneiras a sinterização sem pressão seguida da prensagem isostática a quente (HIP): o pó compactado sofre uma pré-sinterização até que se forme uma porosidade fechada, eliminando-a posteriormente por prensagem isostática a quente^(6,7). Para o compósito aqui estudado, Al_2O_3 -NbC, deseja-se obter densidades superiores a 95% da densidade teórica com as menores temperaturas de pré-sinterização, permitindo uma posterior densificação por HIP.

No entanto existe a reação química da alumina com o carbeto em altas temperaturas com geração de gás, o que além de reduzir a sinterabilidade do compósito, torna o NbC mais deficiente em carbono, diminuindo sua dureza⁽⁸⁾. Este fato esclarece porque atualmente as ferramentas de corte comerciais de Al_2O_3 -TiC são produzidas principalmente por prensagem a quente, processo no qual as reações entre os dois constituintes são minimizadas e a densificação ocorre em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos.

Para se obter melhores resultados na pré-sinterização, a adição de Y_2O_3 em pequenas quantidades mostrou-se efetiva na densificação do compósito Al_2O_3 -TiC^(9,10), diminuindo a reação da alumina com o carbono, devido provavelmente a formação de uma camada de solução sólida na superfície das partículas de alumina ou pela ocorrência de líquido eutético nas sinterizações acima de 1750°C.

Neste trabalho examinou-se o efeito da adição de Y_2O_3 (3% em massa em relação a matriz de alumina) na densidade e microestrutura de compósitos de Al_2O_3 -NbC sinterizados sem pressão.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas foram alumina (Al_2O_3) A-16 Alcoa, com diâmetro médio de partícula do pó 0,35 μ m e superfície específica 14 m^2/g , carbeto de nióbio (NbC) da Hermann C. Starck Berlim, diâmetro médio de partícula 2,35 μ m (obtido por sedígrafo) e superfície específica 0,9 m^2/g (pelo método BET). O óxido de ítrio (Y_2O_3) Merck, foi primeiramente adicionado a Al_2O_3 para se obter uma distribuição mais homogênea. A mistura foi realizada em moinho de bolas com esferas de alumina e álcool isopropílico. O pó de Al_2O_3 com Y_2O_3 foi misturado com o pó de NbC por 10h em moinho de bolas. As composições utilizadas neste trabalho são Al_2O_3 -xNbC e $(Al_2O_3$ 3% Y_2O_3)-xNbC onde x=10, 20, 40% em peso.

Os pós foram compactados uniaxialmente na forma de pastilhas (diâmetro de 12mm) e posteriormente prensadas isostaticamente a 200 MPa. As amostras foram envolvidas por pós de mesma composição e

sinterizadas nas temperaturas de 1650°C/30 min e 1750°C/15 min em forno tubular de grafite em fluxo de argônio para evitar a oxidação do carvão. A taxa de aquecimento e resfriamento foi 20°C/min.

Após a sinterização, a superfície da amostra foi removida e as densidades relativas foram medidas usando o método hidrostático. As densidades teóricas das amostras foram calculadas em função da regra das misturas.

As amostras foram cortadas longitudinalmente e analisadas por difratometria de raios X para identificação das fases presentes. As faces seccionadas foram polidas e atacadas termicamente a 1420°C/20min sob vácuo (0,1Torr), a fim de revelar os contornos de grãos, e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das fases presentes nas amostras por difratometria de raios X (DR-X), identificou predominantemente as fases α -Al₂O₃ e NbC em todas as amostras. No entanto, foi detectada a presença de YAG (Y₃Al₅O₁₂) nas amostras, com maiores concentrações de Al₂O₃, sinterizadas a 1750°C (Figura 1). Esta fase pode ter se originado da cristalização de um líquido formado durante a sinterização.

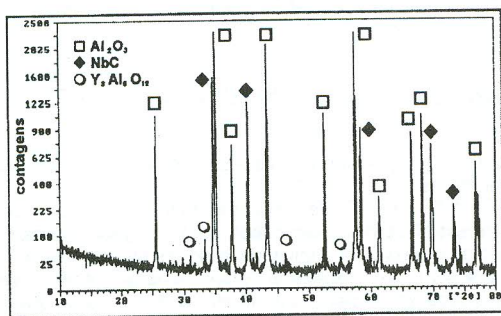


Figura 1: Difratograma de raios X da amostra (Al₂O₃.3Y₂O₃).10NbC, sinterizada a 1750°C.

Todas as amostras apresentaram densidades superiores a 96% da densidade teórica (Tabela I) o que é uma condição necessária para uma posterior densificação por HIP.

A adição de Y₂O₃ promoveu maior densificação em todos os compostos Al₂O₃-xNbC comparada aos compostos sem aditivo. Este aumento de densidade pode ser associado à diminuição de reação da alumina com o carbono livre ou com o carbono combinado ao NbC. O papel da Y₂O₃ durante a sinterização não é ainda bem determinado, mas acredita-se que ocorra a formação de uma camada de solução sólida na

superfície da alumina, o que provavelmente diminui a reação da alumina com o carbono⁽⁹⁾.

Tabela I: Densidades relativas das amostras obtidas após sinterização.

	%Dt 1650°C/30min	%Dt 1750 °C/15min
Al ₂ O ₃ -10NbC	98.0	97.6
(Al ₂ O ₃ 3Y ₂ O ₃)10NbC	98.8	98.4
Al ₂ O ₃ -20NbC	97.5	98.2
(Al ₂ O ₃ 3Y ₂ O ₃)20NbC	98.0	98.6
Al ₂ O ₃ -40NbC	96.0	96.2
(Al ₂ O ₃ 3Y ₂ O ₃)40NbC	96.1	98.1

Para temperaturas próximas da reação eutética entre Al₂O₃-Y₂O₃ (1760 °C), a sinterização pode ocorrer com presença de fase líquida nos contornos, acelerando a densificação⁽¹⁰⁾. Este processo pode ter ocorrido nas amostras sinterizadas a 1750°C/15min, nas quais a densidade relativa não variou com as diferentes concentrações de NbC, mesmo para as amostras com 40%, mantendo-se acima de 98% Dt (Tabela I).

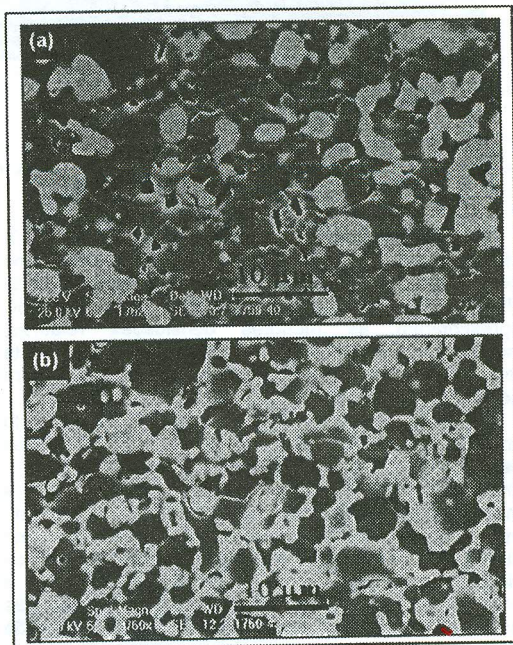


Figura 2: Microestruturas de Al₂O₃-40NbC: (a) 0% Y₂O₃ e (b) 3% Y₂O₃, sinterizadas a 1750°C. (grãos brancos: NbC e grãos cinzas: Al₂O₃)

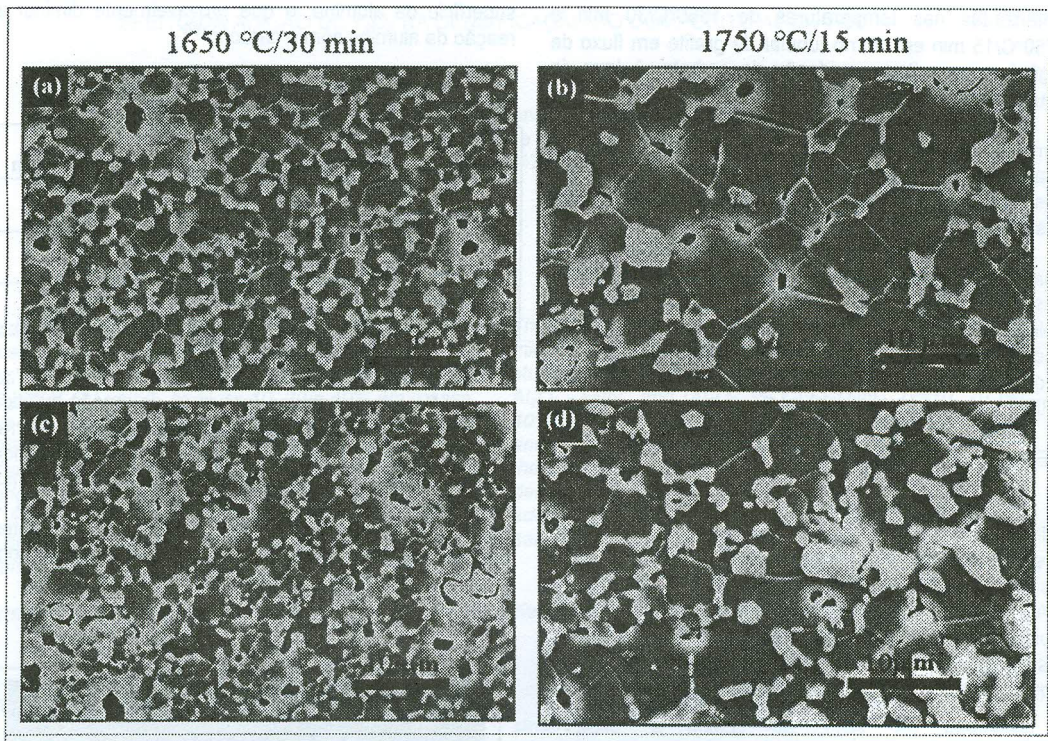


Figura 3: Imagens de MEV de superfícies atacadas de $(Al_2O_3 3Y_2O_3)-xNbC$: (a) e (b) $x=10\%$; (c) e (d) $x=20\%$

No caso das amostras sinterizadas a $1650^\circ C/30min$, houve uma diminuição relativa na densidade em função do aumento da concentração de NbC, sendo que as amostras com 40% de NbC apresentaram as menores densidades relativas, independentemente da introdução de Y_2O_3 . Esta temperatura pode não ter sido suficientemente alta para permitir a formação de fase líquida nos contornos.

Embora não fornecendo um aumento considerável na densidade, uma vez que os compósitos sem aditivo também apresentaram densidades altas, a introdução de Y_2O_3 modificou sensivelmente a microestrutura das amostras (Figura 2), que se mostrou mais homogênea, com os grãos de NbC (grãos brancos) distribuídos nos contornos dos grãos de alumina (grãos cinzas), como pode ser visto na figura 2(b) para a amostra $(Al_2O_3 3Y_2O_3)-40NbC$. A microestrutura das amostras sem aditivo apresentaram aglomerados de NbC, com grãos de alumina comparativamente menores aos das amostras com ítria, porém de tamanhos não uniformes (Figura 2a).

De acordo com a literatura⁽²⁾ as propriedades mecânicas destes compósitos tornam-se melhores quanto mais fina e homogênea for a microestrutura, levando a propor que amostras com Y_2O_3 podem

apresentar melhores valores nas propriedades mecânicas.

O efeito da concentração de NbC na microestrutura dos compósitos com Y_2O_3 foi analisado pelo programa para análise de imagens Quantikov 1.7⁽¹¹⁾ (Tabela II). Os resultados foram obtidos utilizando-se estatística de medida de perímetro médio para os grãos de alumina.

Tabela II: Diâmetro médio das amostras medido pelo Quantikov.

$(Al_2O_3 3Y_2O_3) - NbC$	d (μm)	
	1650°C/30min	1750°C/15min
x=10%	1,63	4,10
x=20%	1,44	2,40
x=40%	1,43	1,88

O aumento da concentração de NbC inibiu o crescimento de grãos da matriz de alumina devido a introdução de partículas de segunda fase. Este efeito foi mais pronunciado para as amostras sinterizadas a $1750^\circ C/15 min$, sendo que para os compósitos

sinterizados a 1650°C os tamanhos médios de grãos ficaram com valores bem próximos (Tabela II).

As diferenças na microestrutura das amostras em função da concentração de NbC e da temperatura podem ser visualizadas na figura 3. As figuras 3(a) e 3(c) correspondentes as amostras $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3) - 10\% NbC$ e $(Al_2O_3 3\% Y_2O_3) - 20\% NbC$, sinterizadas a 1650°C, apresentaram microestruturas homogêneas com tamanhos de grãos inferiores aos das amostras sinterizadas a 1750°C. Pode-se observar também a diminuição do tamanho de grãos da alumina com o aumento de NbC, melhor demonstrado nas figuras 3(b) e 3(d).

Com a análise dos resultados de densidade e microestrutura, pode-se dizer que o objetivo de se obter compósitos de $Al_2O_3 - NbC$ com altas densidades (>95% Dt) e microestrutura fina e homogênea, foi atingido mesmo para as amostras sinterizadas a 1650°C.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que densidades relativamente elevadas podem ser obtidas para o compósito $Al_2O_3 - NbC$ mesmo na temperatura de 1650°C. A adição de 3% em massa de Y_2O_3 à alumina confirmou ser efetiva para uma maior densificação do material atingindo densidades superiores a 98% da Dt, exceto para as amostras com 40% de NbC sinterizadas a 1650°C. A densificação foi provavelmente acelerada pela formação de fase líquida nos contornos dos grãos, impedindo a reação da Al_2O_3 com o carvão em altas temperaturas.

Amostras com adição de Y_2O_3 apresentaram microestruturas mais homogêneas com grãos de NbC distribuídos nos contornos dos grãos de Al_2O_3 .

A introdução de maiores concentrações de NbC limita o crescimento de grão da matriz de alumina podendo levar a uma maior dureza e tenacidade do compósito.

O estudo deverá continuar para se avaliar quantitativamente o efeito da adição de Y_2O_3 nas propriedades mecânicas deste compósito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro cedido pelo PADCT/NM e CNPq, ao Depto de Engenharia de Minas (EPUSP) pelos DRX e a Daniel Morais pelo auxílio no processamento digital das imagens.

REFERÊNCIAS

1. SARIN, V.K. Cement carbide cutting tools, *Advances in Powder Technology*, ASM Materials p.253-288, 1982..
2. KOYAMA, T.; UCHIDA, S.; NISHIYAMA, A. Effect of microstructure on Mechanical Properties and Cutting Performance of $Al_2O_3 - Ti (C, N)$ Ceramics. *J. Ceram. Soc. Japan*, V.100, n.4, p.520-524, 1992.
3. LEE, M.; BORON, M.P. Rapid Rate Sintering of $Al_2O_3 - TiC$ Composites for Cutting -Toll Applications. *Adv. Ceram. Mater.*, V.3, n.1, p.38-44, 1988.
4. SUH, N.P. New theories of wear and their implications for tool materials. *Wear* . V.62, p.1-20, 1980.
5. MUNFORD, M.L.; PASOTTI, R.M.R.; BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A. Sinterização no sistema $Al_2O_3 - NbC$: IV SEMINÁRIO DE METALÚRGIA DO PÓ, Novembro 22 e 23, 1995, São Paulo.
6. KWON, S.T.; KIM, D.Y.; KANG, T.K.; YOON, D.N. Effect of Sintering Temperature on the Densification of Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, V.70, n.4, p.69-70, 1987.
7. FURUKAWA, M. Alumina Ceramic Tools. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, V.62, n.12, p.1384, 1983.
8. WOOK, Y.K.; GUNN, J.L. Pressureless Sintering of Alumina titanium Carbide Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.72, n.8, p.1333-37, 1989.
9. CHAE, K.W.; YEON, D. Effect of Y_2O_3 Addition on the Densification of an $Al_2O_3 - TiC$ composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.76, n.7, p.1857-60, 1993.
10. CHAE, K.W.; YEON, D. Sintering of $Al_2O_3 - TiC$ Composite in the Presence of Liquid Phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.78, n.1, p.257-59, 1995.
11. PINTO, L., M.; BRESSIANI, J.C. Quantificação de micropartículas com o analisador microestrutural Quantikov; ANAIS DO 49º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS . V.3 , p.247-252, 1994.