

SINTERIZAÇÃO E DUREZA DE MICRO-NANOCOMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM INCLUSÕES DE NbC E WC/TaC

Thais Santos¹, Vânia Trombini², José Carlos Bressiani¹, Ana H. A. Bressiani¹.

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, Brasil.

2. Universidade Federal do ABC. CECS.

thais.santos1981@usp.br

A alumina possui boas propriedades para uso como cerâmica estrutural e com o objetivo de melhorar suas tenacidade à fratura e resistência mecânica, são produzidos compósitos com diferentes aditivos. Novos estudos apontam para os micro-nanocompósitos, aonde a adição de partículas micrométricas deve auxiliar no aumento da resistência mecânica, e de partículas nanométricas, no aumento da tenacidade à fratura. Neste trabalho são obtidos micro-nanocompósitos com inclusões nanométricas de 2 %vol de NbC e micrométricas de 1 %vol de WC ou TaC em matriz de alumina, originando $Al_2O_3:NbC:WC$ e $Al_2O_3:NbC:TaC$. Corpos de prova foram sinterizados entre 1500°C e 1700°C, com patamar de 30 minutos, em forno resistivo de grafite e atmosfera de argônio. Foram determinadas as densidades, fases cristalinas formadas e durezas, e analisadas as microestruturas dos compósitos. As amostras sinterizadas a 1700°C atingiram as maiores densidades aparentes e a amostra de $Al_2O_3:NbC:WC$ sinterizada a 1600°C apresentou microestrutura homogênea e maior valor de dureza em comparação à alumina pura.

Palavras chave: alumina, micro-nanocompósito, sinterização.

INTRODUÇÃO

A alumina é um dos materiais mais importantes do grupo de cerâmicas estruturais, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, combinados à alta disponibilidade. É um material atraente para aplicação em engenharia, como, em anéis de vedação, isoladores de alta tensão, revestimento de fornos e ferramentas de corte ^[1]. Os principais fatores limitantes no uso de alumina monolítica em ferramentas de corte na indústria de usinagem são: baixa tenacidade e baixa condutividade térmica, limitando a faixa de aplicação da ferramenta. Uma das maneiras mais utilizadas para melhorar as propriedades da

alumina é o desenvolvimento de compósitos, pois estes combinam reforços em matriz cerâmica para criar materiais com propriedades superiores, como resistência mecânica, em comparação a matriz monolítica ^[1]. A superioridade dos compósitos em comparação aos materiais monolíticos depende de fatores como, processamento, materiais utilizados como matriz e reforços e interface matriz/reforço ^[2].

Pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas da alumina, principalmente tenacidade à fratura, utilizando o efeito de transição de modo de fratura obtido com adição de partículas de tamanhos diferentes na matriz cerâmica ^[3, 4]. Em estudos recentes, pesquisadores ^[4, 5, 6, 7, 8], concluíram que a adição de segundas fases com partículas de tamanhos diferentes, é um método eficiente para melhorar tanto a resistência mecânica, quanto a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos. Esses resultados motivaram o estudo do efeito de diferentes tipos e tamanhos de inclusões na matriz de alumina neste trabalho.

A presença de partículas de carbeto (NbC, TiC, WC, etc.) ou nitretos (TiN) em compósitos com matriz de alumina pode inibir o crescimento dos grãos da matriz, contribuindo para o aumento do desempenho final do material quanto, às resistências mecânica e ao desgaste ^[9,10]. Carbeto refratários apresentam elevada dureza, boa estabilidade térmica e química ^[11]. O carbeto de tungstênio (WC) pertence ao grupo de materiais cerâmicos avançados de grande importância industrial, pois além de alta dureza, apresenta elevado ponto de fusão, boas resistências ao desgaste, ao choque térmico e à corrosão, além de boa condutividade térmica ^[12]. A Al_2O_3 e o WC apresentam valores de dureza similares, o WC possui maior tenacidade à fratura e módulo de elasticidade, assim, quando adicionado à alumina, como segunda fase, pode trazer uma melhoria nestas propriedades tendo a matriz como referência ^[9,12].

A adição de NbC à alumina também apresenta vantagens devido às propriedades deste carbeto, uma vez que possui elevados ponto de fusão e dureza e, boa condutividade elétrica. Al_2O_3 e NbC possuem coeficientes de expansão térmica semelhantes, o que garante baixa tensão residual produzida em processos térmicos, diminuindo o aparecimento de trincas ^[10].

O carbeto de tântalo (TaC) é outra possibilidade de inclusão em matriz de alumina por possuir propriedades semelhantes aos outros dois materiais mencionados [13, 14, 15].

Neste trabalho, compósitos à base de alumina contendo inclusões micrométricas e nanométricas foram sinterizados e analisados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos micro-nanocompósitos Al_2O_3 : NbC: WC e Al_2O_3 : NbC: TaC foi adicionado NbC nanométrico, obtido pelo método de moagem reativa, utilizando os seguintes reagentes: alumínio (99,7% de pureza, ALCOA), C (99,5% de pureza, CABOT), Nb_2O_5 (98,5% de pureza, CBMM) e Al_2O_3 (AKP-53, 99,99% de pureza – Sumitomo Chemical, Japão), as moagens foram realizadas em moinho de alta energia tipo SPEX, obedecendo a seguinte reação de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 :



A alumina adicionada à composição para obtenção de NbC tem o intuito de minimizar a formação de agregados [16]. A moagem reativa foi realizada em moinho tipo SPEX, com frasco e esferas de aço endurecido, cada esfera com ~10mm de diâmetro, usando a relação esfera: material de 4:1 em peso, as condições de processo foram definidas em trabalhos anteriores [16,17]. O pó obtido por moagem reativa foi desaglomerado em moinho planetário Pulveresette 7 FRITTSCH, utilizando-se frasco e esferas de aço endurecido, cada esfera com ~10mm de diâmetro, usando a relação esfera: material de 5:1 em peso. O processo de desaglomeração do pó é feito em meio alcoólico com adição de defloculante, 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), por 1 hora. O ferro, oriundo dos processos de moagem e desaglomeração, foi removido por lixívia ácida utilizando-se solução aquosa de 20% de ácido clorídrico.

Os micro-nanocompósitos foram obtidos através da mistura de alumina CT3000 (99,8% de pureza, ALMATIS), NbC nanométrico (moagem com reação) e carbeto de tungstênio micrométrico contendo as fases WC e W_2C (99,9% de pureza, JB Química). A moagem do material de partida foi realizada em moinho tipo attritor, por 1 hora, com velocidade de 300 rpm e álcool etílico, como meio líquido. Foram utilizados jarro, esferas e hastes de alumina e adicionados à mistura 0,5% em peso

de ácido oleico como lubrificante e 0,2% em peso de PABA como dispersante. Os pós secos em rotoevaporadora FISATON modelo 802, a 70 °C, foram colocados em estufa a 120°C, por 12 horas para completa secagem e passados em peneiras de nylon malha 80 para desintegração dos aglomerados fracos. As composições estudadas e seus códigos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela1 - Código e composição dos micro-nanocompósitos.

Códigos	Al₂O₃ (% vol)	Inclusões (% vol)
AN2W1	97	2% NbC e 1% WC
AN2T1	97	2% NbC e 1% TaC

As amostras foram prensadas uniaxial e isostaticamente e, sinterizadas em forno resistivo de grafite, Thermal Technology. As sinterizações foram realizadas entre 1500°C e 1700°C, em atmosfera de argônio para evitar a oxidação dos carbetos, a taxa de aquecimento utilizada foi de 7°C/ min até 400°C para retirada dos aditivos e 15°C/ min até a temperatura de patamar, mantida por 30 minutos. As densidades foram determinadas pelo Princípio de Arquimedes e a análise microestrutural foi realizada em microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL30 e em microscópio tabletop, modelo TM3000-Hitachi. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se radiação $K\alpha_{(Cu)}$, com varredura de 2θ entre 20 e 80°. Para os ensaios de dureza os corpos de prova foram cortados, embutidos em baquelite, desbastados em SiC e polidos com suspensão de diamante, de 30 μm a 1 μm , até obtenção de acabamento espelhado. O durômetro utilizado foi Buehler Macro Vickers 5112, com carga de 10kgf durante 15s, as marcas de indentação foram medidas no microscópio do próprio equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de AN2W1 sinterizadas a 1500°C e 1600°C alcançaram valores de densidades inferiores à alumina sem inclusões, esse fato é atribuído às adições de carbeto de nióbio e carbeto de tungstênio, Tabela 2. É conhecido que a presença de carbetos como segunda fase dificulta a densificação do material exigindo temperaturas de sinterização maiores em relação à alumina sem inclusões^[18].

Tabela 2 - Densidades das amostras sinterizadas.

Amostras	Densidade (%DT)		
	1500°C	1600°C	1700°C
AN2W1	86,4 ± 0,8	95,0 ± 0,2	96,5 ± 0,2
Al ₂ O ₃	91,7 ± 0,9	96,3 ± 0,4	96,9 ± 0,3

Os micro-nanocompósitos AN2W1 sinterizados foram analisados por difração de raios X para determinação das fases cristalinas formadas, Figura 1. As fases W₂C e WO₃ estão presentes em todas as temperaturas de sinterização, uma hipótese para a conservação do W₂C seria o fato do mesmo ser mais estável termodinamicamente que o WC [19, 20]. A fase NbC está presente em todas as amostras sinterizadas, preservando aproximadamente a proporção de seus picos e os de alumina.

Mesmo a sinterização dos micro-nanocompósitos tendo sido realizada em atmosfera inerte, a presença de oxigênio remanescente no forno ou entre as partículas constituintes do material provocou o processo de oxidação da fase WC. A conservação da fase NbC é devido a maior resistência a oxidação em comparação ao WC [21].

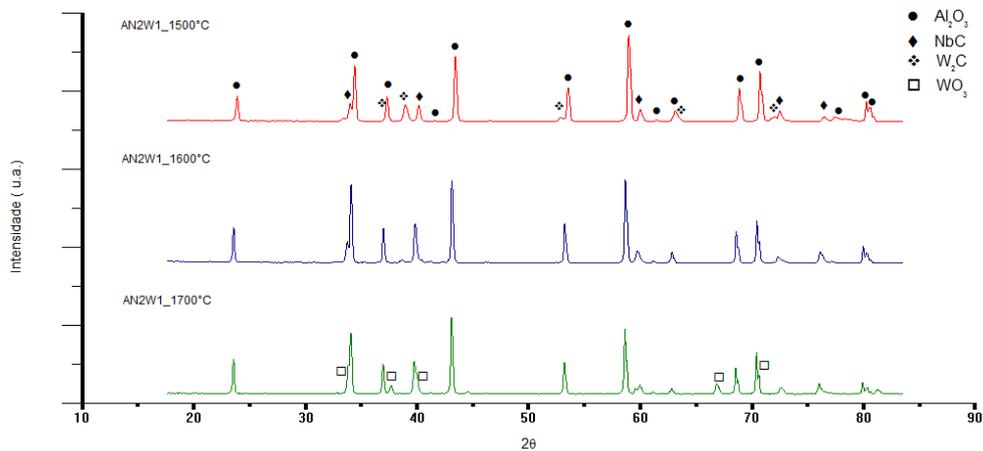


Figura 1 - Difratomogramas dos micro-nanocompósitos AN2W1 sinterizados.

As amostras AN2W1 sinterizadas a temperaturas entre 1500°C e 1700°C foram fraturadas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, Figura 2, sendo possível observar a presença de três fases, a matriz de cor mais escura, Al₂O₃, fase em cinza mediano contendo NbC e a fase clara contendo tungstênio, que

de acordo com a análise por difração de raios X, pode ser W_2C , WO_3 , ou mistura destes. A fase contendo tungstênio não apresenta uma distribuição muito homogênea, sendo possível observar pequenos aglomerados.

As amostras de alumina sem inclusões apresentam uma larga distribuição de tamanhos de grãos, o que não é observado nas amostras com inclusões, que apresentam uma distribuição de tamanho de grãos mais estreita.

O crescimento de grãos de alumina, nos micro-nanocompósitos é inibido pela presença das inclusões, o que reduz também a densificação dos materiais [5,22]. A elevação da temperatura de sinterização promove o aumento do tamanho de grãos, assim como a densificação das amostras [5,8].

O modo de fratura intergranular é predominante na alumina sem inclusões nas temperaturas de 1500°C e 1600°C, a 1700°C observa-se o modo de fratura transgranular com maior frequência. Os micro-nanocompósitos sinterizados a 1600°C e 1700°C apresentam os dois tipos de fratura, intergranular e transgranular, efeito observado também na literatura quando há utilização de partículas nanométricas e micrométricas como aditivos de reforço [4, 5, 8]. Na temperatura de 1500°C é possível observar o modo de fratura intergranular como predominante, este efeito pode ser relacionado à baixa densificação da amostra.

A 1500°C a alumina sem inclusões tem pouco crescimento de grãos e o micro-nanocompósito sinterizado a essa temperatura apresenta uma maior homogeneidade em comparação aos sinterizados em temperaturas mais elevadas. Apesar das amostras sinterizadas a 1500°C possuírem grãos pequenos, as densidades ficaram abaixo de 92% DT. A 1600°C há significativo crescimento de grãos nas duas amostras, assim como a 1700°C. As amostras não apresentam significativas diferenças de densidades se sinterizadas a 1600°C ou 1700°C.

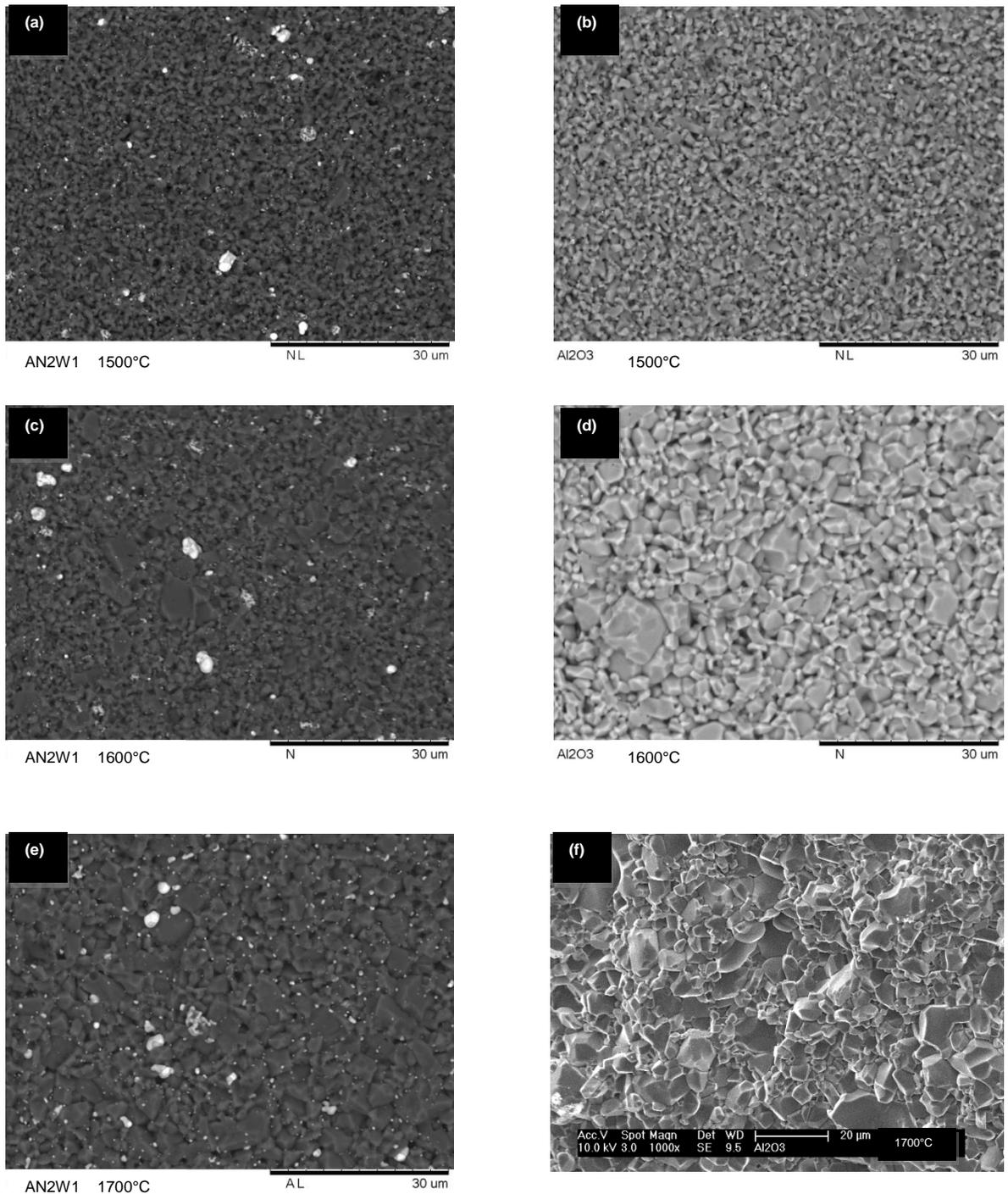


Figura 2 - Amostras de AN2W1 e Al₂O₃ sinterizadas a 1500°C, 1600°C e 1700°C.

As amostras de micro-nanocompósitos e alumina sem inclusões sinterizadas a 1600°C e 1700°C apresentaram valores de dureza sem diferenças significativas, considerando o erro associado, Tabela 3. Comparando-se as amostras AN2W1 sinterizadas, o melhor resultado de dureza foi obtido com a amostra sinterizada a 1600°C, a mesma apresenta menor crescimento de grãos em relação à alumina sem

inclusões sinterizada na mesma temperatura. A amostra a 1700°C obteve o maior valor de densidade entre os micro-nanocompósitos, porém é observado acentuado crescimento de grãos de alumina em relação à alumina sem inclusões, o que pode ter interferido no valor de dureza, sendo que, de acordo com a literatura [5,8], o crescimento de grãos interfere na dureza do material. A amostra sinterizada a 1500°C não apresenta crescimento de grãos acentuado, mas devido à baixa densidade alcançada, a dureza do material foi prejudicada [5], Figura 2.

Tabela 3 - Valores de Dureza.

Amostras	Dureza (GPa)		
	1500°C	1600°C	1700°C
AN2W1	10,5 ± 0,5	15,6 ± 0,3	13,1 ± 0,6
Al ₂ O ₃	12,9 ± 0,5	15,1 ± 0,1	12,4 ± 0,8

Foi realizado um estudo com uma segunda formulação utilizando TaC como aditivo, este possui excelentes propriedades como: elevada temperatura de fusão, alta dureza, resistências a ataque químico e ao choque térmico [13,14,15]. A resistência a oxidação do TaC é maior do que WC que sofre oxidação ao ar entre 500°C e 600°C, enquanto o TaC necessita de temperaturas acima de 800°C, assim como o NbC [21]. Os dois carbetos, NbC e TaC, possuem propriedades e estruturas cristalinas semelhantes pois pertencem a mesma família de elementos [21].

A amostra AN2T1 sinterizada a 1700°C atingiu densidade de 97,3 ± 0,1%DT, demonstrando uma boa densificação do material em relação à amostra AN2W1 sinterizada nas mesmas condições, 96,5 ± 0,2%DT.

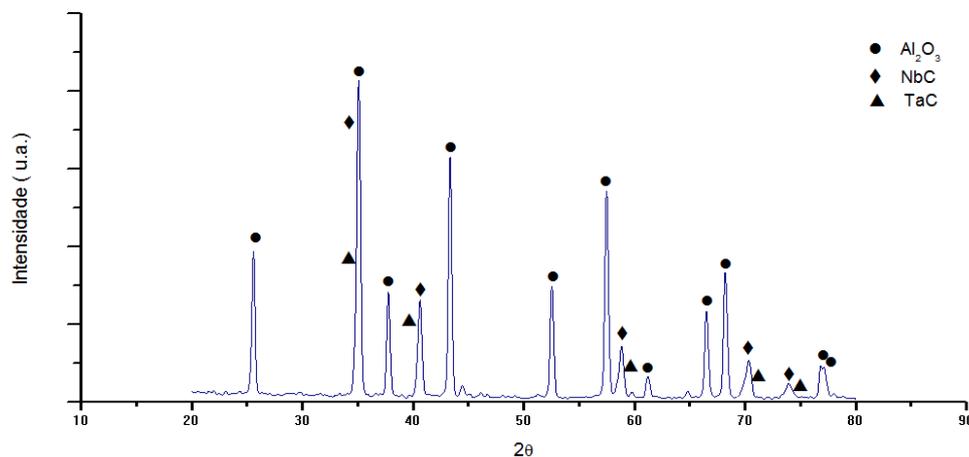


Figura 3 - Difratograma do micro-nanocompósito AN2T1-1700 sinterizado.

No difratograma do micro-nanocompósito AN2T1-1700 observa-se que as fases mantiveram aproximadamente a proporção de seus picos, não sendo observada a formação de novas fases.

A amostra AN2T1-1700 fraturada foi analisada em microscópio eletrônico de varredura, também é possível observar a presença de três fases, a matriz de cor mais escura, Al_2O_3 , uma fase em tom de cinza mediano contendo NbC, e uma fase clara contendo TaC, fases estas também observadas por difração de raios X. Há uma distribuição homogênea da fase TaC com poucos aglomerados comparando com a amostra AN2W1 sinterizada à mesma temperatura, Figura 2.

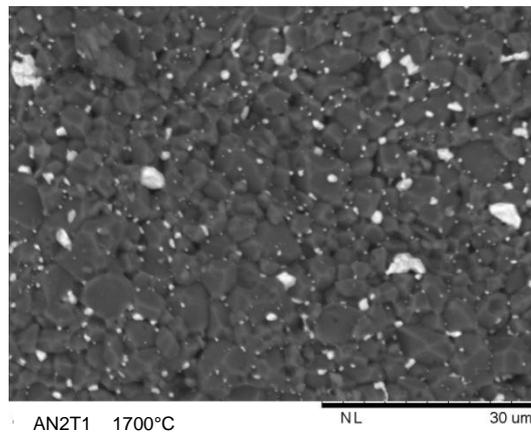


Figura 4 - Amostra AN2T1 sinterizada a 1700°C.

Em relação à alumina sem inclusões sinterizada na mesma temperatura, Figura 2, o crescimento de grãos foi menor, sendo possível observar também dois modos de fratura presentes na amostra, transgranular e intergranular.

A boa densificação associada ao controle de crescimento de grãos favorecem a resistência mecânica do material ^[5,8]. Na amostra AN2T1-1700 o valor de dureza medido foi de $13,5 \pm 0,9$ GPa, igual ao valor da alumina sem inclusões e da amostra AN2W1 sinterizada na mesma temperatura levando em consideração o erro associado.

CONCLUSÕES

As adições de partículas nanométricas (NbC) e micrométricas (WC ou TaC) ocasionaram menor densificação em comparação à alumina sem inclusões e inibiram o crescimento de grãos.

A amostra AN2W1 sinterizada a 1600°C obteve uma boa densificação, com pequeno crescimento de grãos e um bom valor de dureza.

No estudo de sinterização realizado com a amostra AN2T1 sinterizada a 1700°C foi observada microestrutura homogênea, ausência de oxidação no material, assim como uma boa densificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIMITRIJEVIC, M. M., VELJOVIC, D., POSARAC-MARKOVIC, M., JANCIC-HEINEMANN, R., VOLKOV-HUSOVIC, T., ZRILIC, M., Mechanical Properties Correlation to Processing Parameters for Advanced Alumina Based Refractories, **Science of Sintering**, n.44, p. 25-33, 2012.
2. WARREN, R. Ceramic-matrix composites, **Chapman and Hall Inc.**: N. York, 1999.
3. NISHIMURA, Y., AIKAWA, K., CHOI, S., HASHIMOTO, S., Relation between functional properties of alumina-based nanocomposites and locations of dispersed particles, **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 117 [7], p. 836-841, 2009.
4. ZHAO, J., YUAN, X., ZHOU, Y., Cutting performance and failure mechanisms of an Al₂O₃/WC/TiC micro- nano-composite ceramic tool. **Int. J. of High Tech. Ceramics**, v. 28, p. 330-337, 2010.
5. YIN, Z., HUANG, C., ZOU, B., LIU, H., ZHU, H., WANG, J., Preparation and characterization of Al₂O₃ / TiC micro-nano-composite ceramic tool materials, **Ceramics International**, n.39, p.4253-4262, 2013.
6. YANG, Y., WANG, Y., TIAN, W., Reinforcing and toughening alumina/titania ceramic composites with nano-dopants from nanostructured composite powders, **Materials Science and Engineering A**, n.508, p.161–166, 2009.
7. CAO, M., WANG, S., HAN, W., Influence of nano-sized SiC particle on the fracture toughness of ZrB₂-based nanocomposite ceramic, **Materials Science and Engineering A**, n.527, p.2925–2928, 2010.
8. ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y.; Processing and characterization of an Al₂O₃/WC/TiC micro- nano-composite ceramic tool material. **Mat. Sci. Eng.**, v. A527, p.1844-1849, 2010.
9. ACCHAR, W.; CAIRO, C. A.; SEGADÃES, A. M. Effect of tungsten carbide additions on the microstructure and properties of hot-pressed alumina. **Mat. Sci. Eng.**, v. A406, p. 74 – 77, 2005.
10. ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 27, p. 427 – 430, 2009.
11. NINO, A., TAKAHASHI, N., SUGIYAMA, S., TAIMATSU, H., Effects of carbide grain growth inhibitors on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC–Mo₂C hard ceramics, **Int. Journal Metals and Hard Materials**, n.43, p. 150-156, 2014.

12. KRISHNA, B., V.; MISRA, V. N.; MUKHERJEE, P. S.; SHARMA, P. Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 20, p. 355 – 374, 2002.
13. YEH, C. L., LIU, E. W., Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta₂C. **J. Alloys and Comp.**, v. 415, p. 66-72, 2006.
14. ZHANG, X., HILMAS, G. E., FAHRENHOLTZ, W. G., Densification and mechanical properties of TaC- based ceramics. **Mat. Sci. and Eng. A**, v. 501, p. 37-43, 2009.
15. TORRE, L. L., WINKLER, B., SCHREUER, J., KNORR, K., BORJA, M. A., Elastic properties of tantalum carbide (TaC). **Solid State Communications**, v.134, p. 245-250, 2005.
16. PALLONE, E.M.J.A, TROMBINI, V., BOTTA F°, W.J. and TOMASI, R. Ceramic Processing of Nanometric Powders Obtained by Reactive Milling. **Materials Science Forum**, v. 14, p. 65-70, 2002.
17. TROMBINI, V. Obtenção de Nanocompósitos densos de matriz de Al₂O₃ com inclusões nanométricas de TiC, TiB₂ e NbC. 2002, 85p. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.
18. GUSTAFSSON, S.; FALK, L.K.L.; LIDÉN, E.; CARLSTROM, E. Pressureless sintered Al₂O₃-SiC nanocomposites. **Ceram. Int.**, v. 34, p.1609-1615, 2008.
19. SAKAKI, M., BAFGHI, M. Sh., KHAKI, J. V., ZHANG, Q., SAITO, F., Conversion of W₂C to WC phase during mechano-chemical synthesis of nano-size WC-Al₂O₃ powder using WO₃-2Al-(1+x)C mixtures, **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v.36, p. 116-121, 2013.
20. SAKAKI, M., BEHNAMI, A. K., BAFGHI, M. Sh., An investigation of the fabrication of tungsten carbide-alumina composite powder from WO₃, Al and C reactants through microwave-assisted SHS process, **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v.44, p. 142-147, 2014.
21. PIERSON, H. O., **Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps**, 362 p., 1996.
22. YOU, X.Q.; SI, T.Z.; LIUA, N.; RENA, P.P.; XUA, Y.D.; FENG, J. P., Effect of grain size on thermal shock resistance of Al₂O₃-TiC ceramics, **Ceramics International**, v.31, p. 33-38, 2005.

SINTERING AND HARDNESS OF MICRO-NANOCOMPOSITES BASED ON ALUMINA WITH INCLUSIONS NbC and WC / TaC

ABSTRACT

Alumina has proved to be well designed as structural component of ceramic; with the purpose to improve fracture toughness and mechanical strength, composites with different additives has been produced. New discoveries point to micro-nanocomposites, which the addition of micrometric particles should help to increase the mechanical strength and nanosized particles should improve fracture toughness. In this paper micro-nanocomposites with nano-scale inclusions of 2 vol% NbC and micrometric 1 vol% WC or TaC alumina matrix are obtained, yielding Al_2O_3 : NbC: WC and Al_2O_3 : NbC: TaC. Specimens were sintered between 1500°C and 1700°C, with level 30 minutes into resistive graphite furnace and argon. Bulk densities were determined, the formed crystalline phases and hardness, and analyzed the microstructures of composites. The samples sintered at 1700°C reached the highest densities, and Al_2O_3 : NbC: WC sintered at 1600°C sample showed more homogeneous and higher hardness value microstructure.

Keywords: alumina, micro-nanocomposite, sintering.