



INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO E DE ADITIVOS NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO

$Al_2O_3:NbC$

K.P.S. Tonello*, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani

*kptonello@ipen.br

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , CCTM Centro de Ciência e
Tecnologia de Materiais , Cidade Universitária , Av. Prof. Lineu Prestes, 2242,
05508-000, São Paulo , Brasil

Resumo

Avanços tecnológicos geram a necessidade de desenvolvimento de materiais com propriedades cada vez melhores, de acordo com a sua aplicação final. Ferramentas de corte cerâmicas são empregadas na indústria devido às suas boas propriedades mecânicas e químicas. Neste trabalho foi estudada a influência dos parâmetros de sinterização, da adição de carbetos de nióbio (5 e 20vol%) e de MgO (500 ppm), e da granulometria dos pós de alumina, na microestrutura e propriedades mecânicas do compósito cerâmico Al_2O_3-NbC . Visando sua utilização como ferramentas de corte foram avaliadas: densificação, microestrutura e propriedades mecânicas das amostras obtidas. O carbetos de nióbio adicionado à matriz de alumina, associado a maiores temperaturas de sinterização, proporciona aumento de densidade e maiores valores de dureza e de tenacidade à fratura do compósito estudado.

Palavras-chave: compósitos, sinterização, alumina, carbetos de nióbio

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico impulsiona o crescimento de estudos de novos materiais e novas técnicas de processamento. A utilização de materiais cerâmicos e a expansão do mercado consumidor⁽¹⁾ desses materiais deve-se, em boa parte, às propriedades químicas e físicas que permitem o seu uso nas mais diversas aplicações tecnológicas.⁽¹⁻³⁾

Cerâmicas estruturais são opções de materiais para utilização em ferramentas de corte devido a inércia química, alta dureza e boas propriedades mecânicas a quente⁽⁴⁾. Essas propriedades oferecem um potencial adicional para estender os limites de desempenho além daqueles oferecidos pelos materiais metálicos^(3,4). A baixa tenacidade das cerâmicas causa, no entanto, a limitação de uso para algumas condições de usinagem⁽⁵⁾. Muitos estudos são realizados visando compreender os mecanismos de tenacificação e melhorar as características destes materiais⁽⁶⁾.

A baixa tenacidade à fratura e a presença de microdefeitos são alguns dos principais obstáculos para a maior utilização de cerâmicas como materiais estruturais⁽⁷⁾. Para solucionar esses problemas, novos materiais têm sido estudados a partir da mistura de diferentes pós cerâmicos, dando origem aos compósitos cerâmicos. Esta associação de características, típicas de cada componente, resulta em produtos com características distintas, e algumas vezes melhores do que as dos componentes separados⁽⁸⁾. Esta técnica, de mistura de diferentes pós cerâmicos, tem se apresentado como uma alternativa interessante e econômica para conferir propriedades superiores às cerâmicas.

As ferramentas de corte fazem parte de um grupo de produtos beneficiado pela melhoria nas características mecânicas dos materiais cerâmicos. A busca por maior produtividade, menor custo de fabricação e o aumento do uso de materiais de difícil usinagem, como o ferro fundido cinzento, impõe o desenvolvimento de ferramentas de corte capazes de operar em velocidades cada vez mais altas, gerando temperaturas mais elevadas na interface ferramenta / peça de trabalho⁽⁹⁾. Compósitos de matriz cerâmica (CMC) à base de alumina têm sido muito empregados em aplicações estruturais. Dentre a grande variedade de cerâmicas utilizadas para ferramentas de corte, é dada preferência aos compósitos à base de alumina contendo carbeto como componentes de segunda fase, que unem a inércia térmica da alumina, com a dureza e condutividade térmica dos carbetos⁽⁵⁽¹⁰⁻¹²⁾⁾.

As propriedades mecânicas e térmicas do NbC fazem com que este seja um potencial material para utilização em compósitos de Al_2O_3 para ferramentas de corte⁽¹³⁾. As propriedades dos compósitos estão relacionadas também com a densificação e microestrutura do material. A introdução controlada de aditivos de efeito conhecido na alumina pura tem sido aplicada na sinterização de compósitos⁽¹³⁾.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a fabricação do compósito foram utilizados dois diferentes tipos de alumina comercial, alumina (Alcoa A16 SG- A6), alumina (Alcoa A1000- A1), e dois tipos de aditivos: carbeto de nióbio (Hermann C. Stark), óxido de magnésio(Hermann C. Stark), utilizados nos compósitos conforme tabela 1.

Tabela 1: Códigos e composições dos materiais estudados

Compósitos	Al₂O₃ (%Vol)	NbC (%Vol)	MgO (ppm)
A1	100 (A1000)	-	-
A15N	95	5	-
A120N	80	20	-
A1M	100	-	500
A1M5N	95	5	500
A1M20N	80	20	500
A6	100 (A16)	-	-
A65N	95	5	-
A620N	80	20	-
A6M	100	-	500
A6M5N	95	5	500
A6M20N	80	20	500

Antes do preparo dos compósitos, os pós de alumina foram desaglomerados em moinho de bolas, em meio aquoso, por 15 horas, e secos em estufa, por 24h, a 120° C; os aditivos foram utilizados como recebidos. Após serem pesados na composição desejada, os materiais foram moídos em moinho tipo atritor a 400 rpm, por 6h, com jarro, esferas e haste de alumina, e álcool isopropílico, como meio líquido. Para retirada do álcool foi utilizado rotoevaporador à 90°C e 60 rpm, e estufa a 120°C, por 24h. A análise de área de superfície das composições foi realizada pelo método de adsorção gasosa BET (Brunauer, Emmet e Teller), a distribuição de tamanho das partículas, em CILAS 1064 LÍQUIDO. Os pós foram conformados em prensa uniaxial a 50 MPa, seguida por prensagem isostática a 200 MPa, por um minuto, a densidade à verde foi obtida pelo método geométrico e os resultados foram comparados com as densidades teóricas calculadas pela regra das misturas.

Foram realizadas sinterizações em forno de resistência de grafite a 1600°C, 1650°C, 1700°C, 1750°C, com patamar de 30 minutos, em atmosfera de argônio. Foram calculadas: densidade hidrostática, perda de massa e porosidade aparente dos corpos sinterizados.

As amostras foram embutidas, e polidas em suspensão de diamante; foi realizado ensaio de dureza Vickers em durômetro da marca Buehler, com carga de 196N, para cálculo de tenacidade foi escolhida a equação geral de Liang, Orange e Fantozzi ⁽¹⁴⁾. Para a análise em MEV as amostras foram desembutidas, atacadas termicamente e recobertas com ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidos os valores de área de superfície específica e distribuição de tamanho de partículas dos materiais utilizados na fabricação dos compósitos, figura 1.

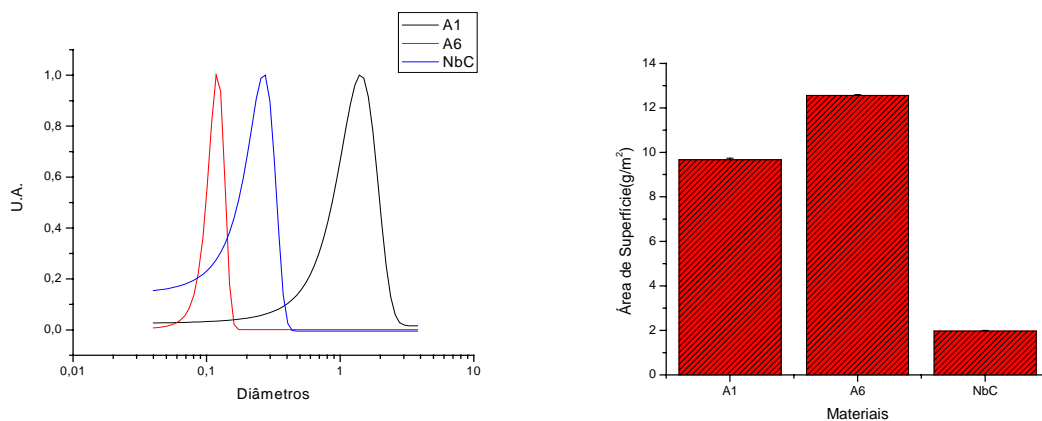


Figura 1: (a) Distribuição de diâmetro de Partícula e (b) Área de Superfície específica das matérias primas

Comparando estes dados com as imagens obtidas em MEV, figura 2, observa-se que a diferença de tamanho dos diferentes tipos de alumina, figuras 2 (a) e (b), permanece mesmo após mistura com NbC, figuras 2 (d), (e) e (f). A distribuição de tamanho de partículas mais larga interfere inicialmente nos resultados de densidade à verde das pastilhas prensadas, pois permite melhor empacotamento das partículas durante a prensagem. A densidade à verde dos corpos compactados foi em média 56% para as amostras com A16, e 59% para amostras de matriz de A1000.

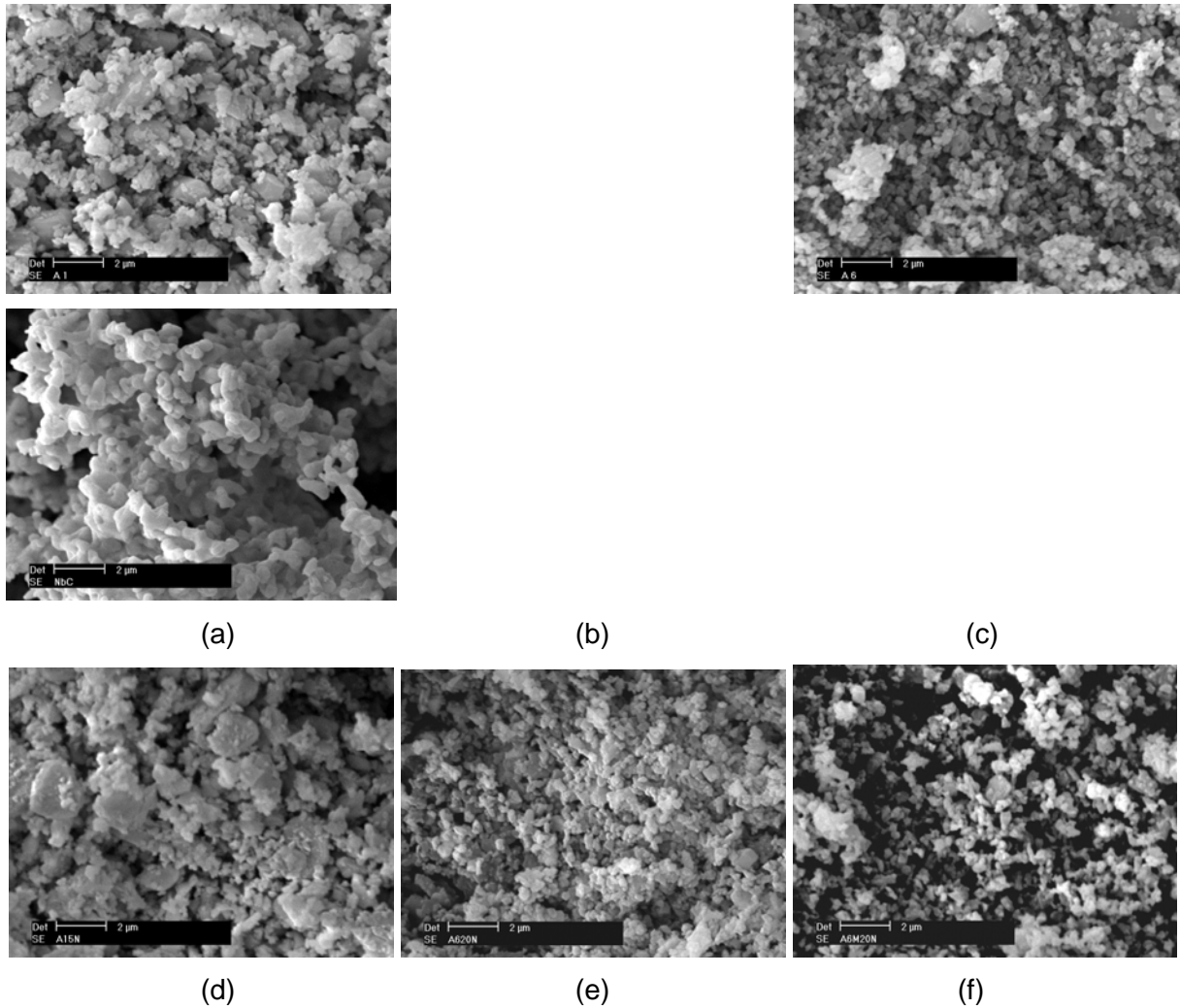


Figura 2: Micrografia dos pós após mistura em attritor: (a) A1, (b) A6, (c) NbC, (d) A15N, (e) A620N, (f) A6M20N

A área de superfície maior, e tamanho inicial de partículas menor e mais uniforme são fatores positivos no processo de sinterização⁽¹⁵⁾e, conseqüentemente na densificação, essas características produzem uma microestrutura final mais homogênea, com grãos menores. A utilização dos aditivos de sinterização causou efeitos diferentes na densidade, figura 3 e na microestrutura dos compósitos, figura 4. A distribuição mais larga de partículas causa, na microestrutura final, distribuição de tamanho de grãos menos uniforme, figura 4

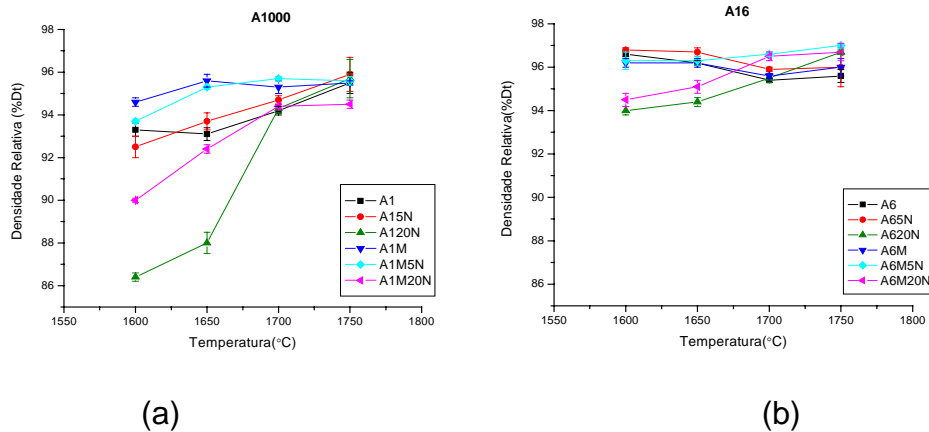


Figura 3: Densidades relativas das composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização.

Na figura 3 pode ser observada a diferença relativa às duas aluminas utilizadas na densidade, os compósitos com matriz de alumina A16 apresentam densidade relativa mais alta, sobretudo em temperaturas mais baixas de sinterização. Esse efeito está relacionado a elevada área de superfície específica.

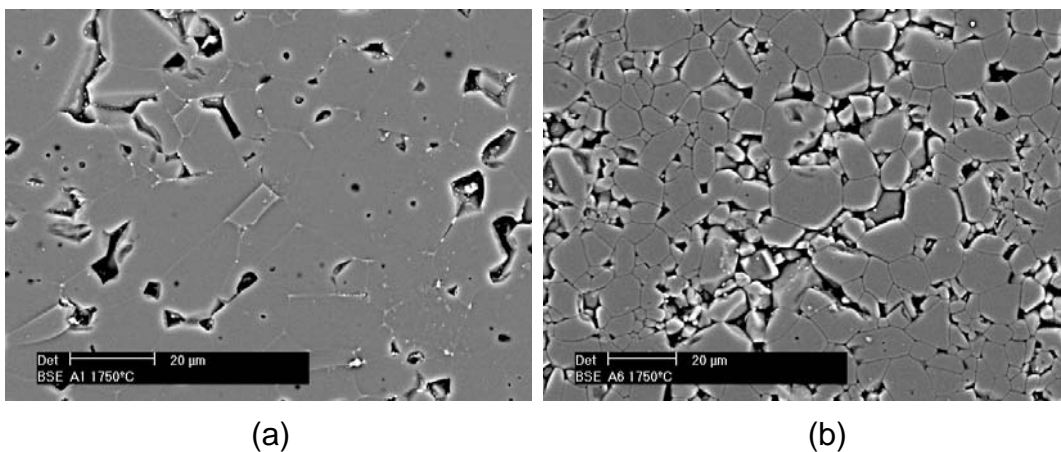
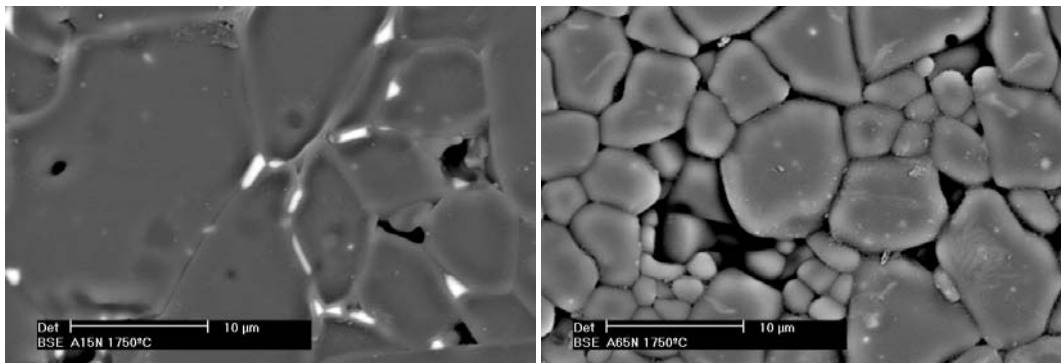


Figura 4: Amostras de alumina sinterizadas a 1750°C (a) A1 e (b) A6

O efeito dos aditivos na densidade também pode ser observado na figura 3. A adição de MgO na alumina e seus efeitos no crescimento de grãos e densidade já são bem conhecidos, este aditivo controla o crescimento anormal da alumina, agindo nos contornos de grãos, permitindo aumento na densidade para amostras sinterizadas em maiores temperaturas⁽¹⁵⁾. Neste estudo a adição de MgO melhorou a densidade dos compósitos em temperaturas mais altas para os dois tipos de alumina, mas teve melhor efeito para amostras à base de alumina A1000. Além disso, quando adicionada a compósitos com 20% de NbC impediu que a densidade

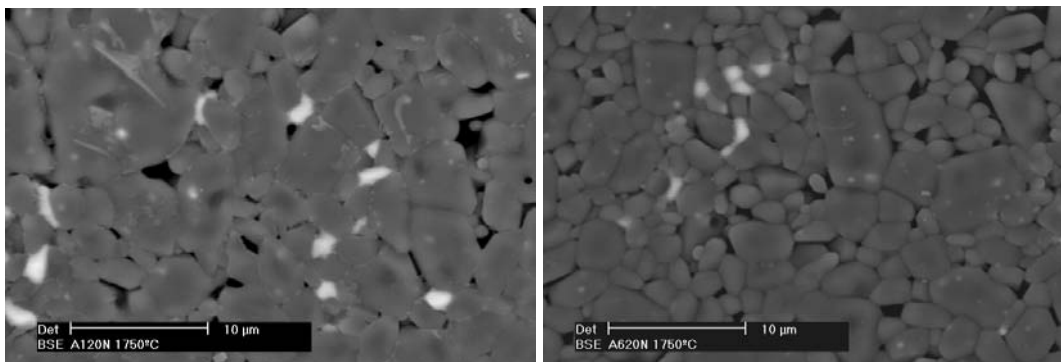
ficasse muito baixa, com melhor efeito para amostras de alumina A1000, a 1600 e 1650.C.

A adição de 5% de NbC não provoca um efeito muito sensível, os valores de densidade seguindo mesma tendência das aluminas., sem o MgO. O aumento da temperatura, para amostras A6 foi negativo, provavelmente por causa do crescimento anormal de grãos. Quando adicionado MgO na mistura de 5% de NbC a densidade seguiu tendência de aumento, sendo maior a 1750°. A adição de 20% em vol de NbC causa diminuição da densidade dos compósitos para temperaturas de até 1650°C. Estes são efeitos diretamente relacionados à distribuição e tamanho inicial de partículas e ao controle do tamanho de grãos proporcionado pelo MgO e pelo NbC, como pode ser visto na figura 5.



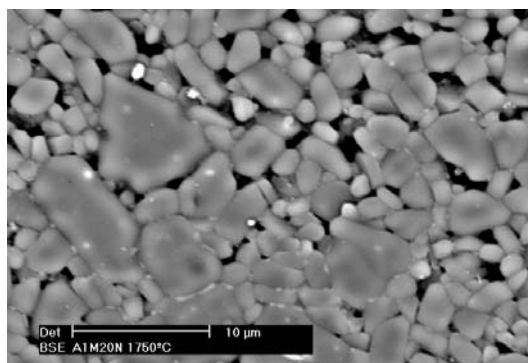
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

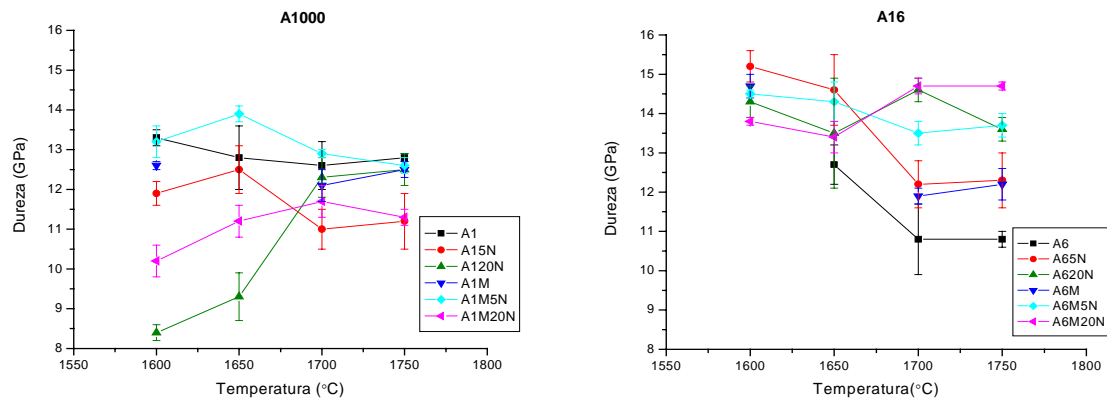
Figura 5: Amostras de alumina sinterizadas a 1750°C (a) A15N, (b) A65N, (c)A120N, (d)A620N (e) A1M20N

Para amostras com 20% de NbC, nos dois tipos de alumina, o efeito pinning, de barreira física a crescimento de grãos, foi mais acentuado, como visto na figura 6 onde os grãos de alumina não tiveram crescimento excessivo e os grãos de NbC continuam no contorno dos grãos de alumina. Foi então necessária maior temperatura de sinterização (1750°C) para aumento da densidade.

A presença de MgO nos compósitos com 20% de NbC foi mais eficiente nas misturas à base de alumina A1000, nestas além de melhorar a densidade final, a microestrutura também foi melhor controlada, ficando semelhante à alumina A16, com tamanho de grãos e distribuição de NbC mais uniformes, figura 5 (d) e (e).

Todos os compósitos tiveram perda de massa de ~1,4% e porosidade aparente variou entre 0,5% e 3% para as amostras com densidade acima de 95%, para as amostras com densidade mais baixa a porosidade atingiu valores de até 13%.

Na figura 7 os gráficos de dureza mostram que os compósitos à base de alumina A16 possuem maior dureza e que a presença de NbC aumenta a dureza da alumina pura A16 em todas as faixas de temperatura, mas para as alumina A1000 não ocorre o mesmo efeito. O crescimento excessivo de grãos causa, em algumas composições, a presença de NbC no interior dos grãos de alumina, neste caso o efeito esperado de dureza maior não é verificado pois a presença desses grãos é um defeito dentro do material, isso ocorreu com mais frequência nas amostras de alumina A1000, figura 5. Por causa da maior proximidade de tamanho entre as partículas de NbC e A1000, durante o crescimento de grãos o efeito de barreira do carbeto é menor. Na alumina A16, cujas partículas são menores do que as de carbeto, a barreira para formação de contatos que possibilitariam o crescimento exagerado de grãos é mais eficiente, dessa forma há maior presença de grãos de NbC nos contornos dos grãos de alumina.



(a)

(b)

Figura 6: Dureza das composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização

Outro efeito esperado na adição de NbC é que seja oferecida uma barreira física à propagação de trinca. A proximidade dos coeficientes de expansão térmica da alumina $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e do NbC $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ permitem que a segunda fase seja adicionada à matriz sem que ocorra tensão residual. Na figura 7 estão destacados alguns mecanismos de tenacificação como quebra de grãos e deflexão de trincas.

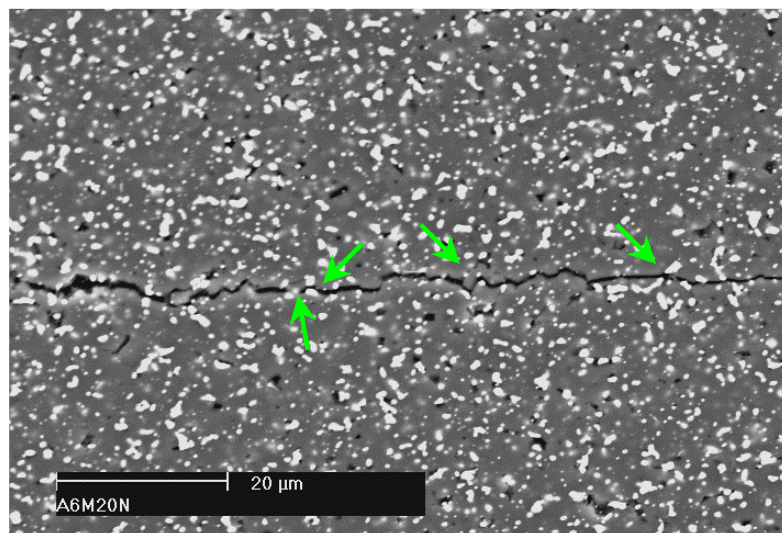


Figura 7: Micrografia de amostra após impressão

Na figura 8 são ilustrados os gráficos de tenacidade à fratura, obtidos pelo método da indentação. Quando comparados entre si pode ser visto que a adição de 5% em volume de NbC, de modo geral, aumenta a tenacidade à fratura do compósito, porém, para adições de 20% de carbeto ocorre o efeito contrário.

Foi utilizado carbeto inerte na matriz de alumina para proporcionar maior tenacidade ao compósito. Por serem grãos de maior dureza estes devem fornecer um mecanismo de tenacificação por deflexão da trinca, para que esta perca energia sem prejudicar a matriz. Em algumas das composições a presença de 20% de NbC não foi tão eficiente neste propósito, havendo diminuição da tenacidade em relação a alumina pura. Este efeito é devido a densidade mais baixa para os compósitos com esta concentração de NbC, por haver maior presença de poros, defeitos volumétricos que facilitam a propagação da trinca.

A presença de carbeto nos contornos da matriz dificulta a propagação de trincas. Em algumas composições, durante o crescimento de grãos, o NbC ficou no interior dos grãos de alumina. Ambos impedem que a trinca formada gere quebra total da matriz, mas a presença de NbC no interior da alumina representa outro defeito volumétrico que facilita a ocorrência de falhas e trincas no compósito.

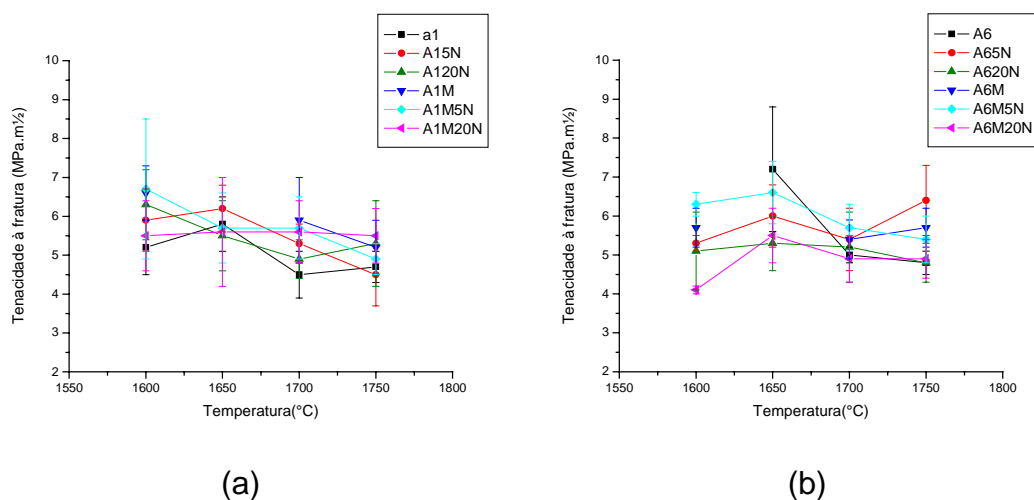


Figura 8: Tenacidade à Fratura composições à base de (a) A1000; (b) A16, em função da temperatura de sinterização.

O controle de crescimento de grãos causado pelo MgO tem mais impacto na tenacidade quando são utilizadas temperaturas mais altas de sinterização, onde o crescimento exagerado poderia facilitar a propagação de trinca ao longo da matriz.

4. CONCLUSÕES

A utilização de alumina com larga distribuição de tamanhos de partículas não permite a correta densificação do compósito e influencia na dureza e tenacidade à fratura. A utilização MgO como aditivo de sinterização permite melhor controle no tamanho de grãos, assim como a presença do NbC. A adição do Carbetto de nióbio causou dois efeitos na alumina, aumento na temperatura de sinterização e aumento da dureza. A adição de 5% de NbC à matriz de alumina A16 é a mais recomendada pois não causou grande aumento na temperatura de sinterização para que apresentasse boa densidade, melhor dureza e tenacidade à fratura.

5. Agradecimentos

Ao PRONEX/FAPESP, CAPES, CNPq.

6. Referências

- 1- OKADA, A.; Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 28 n.5, p.1097-1104, 2008.
- 2- SCHMIDT,S.; BEYER,S.; IMMICH,H. Ceramic Matrix Composites: A Challenge in Space-Propulsion Technology Applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v. 2 n.2, p. 85–96, 2005

- 3- LIANG, Y.; DUTTA, S.P.; Application trend in advanced ceramic technologies, **Technovation**, v. 21, p. 61–65, 2001
- 4- MEDVEDOVSKI, E.; Wear-resistant engineering ceramics, **Wear**, v.249, p.821-828, 2001
- 5- BARRY, J.; BYRNE, G.; Cutting tool wear in the machining of hardened steels Part I: alumina/TiC cutting tool wear, **Wear**, v. 247, p.139-151, 2001
- 6- LIKE, Q.; XIKUN, L.; GUANMING, Q.; WEIMIN, M; YANBIN, S.; HUADONG, Y.; Study on Toughness Mechanism of Ceramic Cutting Tools, **Journal of Rare Earths**, V.25, n.2, p.309-316, 2007
- 7- CHOKSHI, A.H.; Diffusion Creep in Oxide Ceramics, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 22, p. 2469–2478, 2002.
- 8- ROSSO, M.; Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, **J. Mater. Process. Technol.**, v. 175, p. 364–375, 2006
- 9- BITTERLICH, B.; BITSCH, S.; FRIEDERICH, K.; SiAlON based ceramic cutting tools, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28 n.5, p.989-994, 2008
- 10-KO, Y.M.; KWON, W.T.; KIM, Y. W.; Development of Al₂O₃–SiC composite tool for machining application, **Ceram. Int.**, v. 30, p.2081-2086, 2004
- 11-KUMAR, A.S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T.; Development of Alumina–Ceria Ceramic Composite Cutting Tool, **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v. 22, p. 17-20, 2004
- 12-JUNG, C.-H.; LEE, S.-J.; Machining of hot pressed alumina–boron carbide, **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.** v. 23, p. 171-173, 2005
- 13- ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A.E.; VIEIRA, F.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; Effect of Y₂O₃ addition on the densification and mechanical properties of alumina-niobium carbide composites, **Ceram. Int.**, v. 27, p. 225-230, 2001.
- 14-LIANG, KM; ORANGE, G; FANTOZZI, G; Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials, **Journal of Materials Science**, v.25, p.207-214, 1990.
- 15-LIN, F.J.T.; DE JONGHE, L.C.; Initial Coarsening and Microstructural Evolution of Fast-Fired andMgO-Doped Al₂O₃ , **J. Am. Ceram. Soc.**, v.80, n.11, p.2891-2896, 1997.

INFLUENCE OF SINTERING PARAMETERS AND ADDITIVES ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:NbC}$ COMPOSITE

Abstract

The actual technological advances create the development necessity of better properties materials, as far as its final application is concerned. Ceramic cutting tools are used in the industry due to their good mechanical and chemical properties. In this work, it was studied the influence of sintering parameters, the adding of niobium carbide (5 and 20vol%), of MgO (500 ppm) and the grain size in the microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ ceramic composite. The densification, microstructure and mechanical properties of the obtained samples were appraised. The adding of niobium carbide to alumina matrix and higher sintering temperatures provide higher density, hardness and fracture toughness of composite.

Key-words: composites, sintering, alumina, niobium carbide