

Compósitos Al_2O_3 : NbC produzido por diferentes técnicas de sinterização

Tonello, K.P.S.^a; Hernandez, V.T.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Cidade Universitária, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, Brasil
^a kptonello@ipen.br

Resumo

No desenvolvimento de compósitos cerâmicos para aplicações que necessitam de alta resistência ao desgaste, a sinterização representa uma importante etapa da produção. O objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência de três técnicas de densificação na produção de amostras de compósito Al_2O_3 com 1,5% em volume de NbC. As técnicas utilizadas foram - sinterização em forno de resistência de grafite em atmosfera de Ar, a temperatura de 1600°C; sinterização em forno de alto vácuo, a temperatura de 1600°C, e prensagem a quente a 1500°C; em todos os testes o tempo de patamar foi de 30 minutos. A avaliação da eficiência das diferentes técnicas foi realizada considerando dados de densidade aparente, de dureza Vickers e caracterização microestrutural das amostras fraturadas. Os resultados obtidos demonstram que as técnicas utilizadas resultaram em pequena diferença de densidade, de ~1%. As amostras sinterizadas em alto vácuo apresentaram valores de dureza maiores quando comparadas às amostras produzidas pelos demais processos.

Palavras chave: sinterização, alumina, compósitos

Introdução

O desenvolvimento de materiais para ferramenta de corte acompanha o avanço mundial em equipamentos e ferramentas para usinagem. As cerâmicas estruturais são materiais que suportam altas temperaturas de trabalho, sendo uma alternativa de material para aplicações severas.^[1,2] A definição da matéria prima, a escolha das variáveis de processamento e conformação e a seleção da técnica de densificação dos compósitos alteram a microestrutura, e conseqüentemente, as propriedades finais dos materiais^[3].

No desenvolvimento de ferramentas de corte a adição de partículas de carbeto (TiC, NbC, SiC) à matriz de alumina é utilizada para melhorar propriedades das cerâmicas, como tenacidade à fratura [3,4,5]. A presença de uma segunda fase modifica a cinética de sinterização dos materiais, no caso de partículas rígidas e inertes, como os carbeto refratários, a segunda fase fornece um caminho de baixa difusividade na região dos contornos de grão que dificulta o movimento de avanço dos contornos, provocando ancoramento de crescimento de grãos^[6]. Neste efeito as partículas rígidas do reforço oferecem uma barreira física ao crescimento de grãos, pela tensão contrária do reforço ao crescimento da matriz [6,7,9]. Porém o efeito de ancoramento também dificulta a densificação dos materiais cerâmicos, que necessitam de maiores temperaturas de sinterização para que sejam atingidas altas densidades [8,9].

Com o interesse no aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas para utilização em ferramentas de corte, a utilização de processos que melhoram esta propriedade é de extrema importância. Alterações nos processos existentes ou a utilização de novas técnicas de sinterização auxiliam na obtenção de amostras mais adequadas para utilização para altas solicitações mecânicas e térmicas. O estudo de diferentes rotas de sinterização visa proporcionar aos compósitos maior densidade com a utilização de menor temperatura e tempo de sinterização [10]. Na produção de ferramentas cerâmicas de materiais compósitos é utilizada a prensagem a quente [11,12].

O estudo de técnicas de sinterização é um dos caminhos utilizados para produção de ferramentas cerâmicas de alta densidade; a utilização de sinterização em atmosfera de gás inerte, alto vácuo ou spark plasma foi estudada em trabalhos anteriores mostrando que as técnicas influenciam na densificação, microestrutura e propriedades dos compósitos [13,14,15].

O objetivo deste trabalho foi estudar a sinterização de compósitos de alumina com adição de carbeto de nióbio para a utilização como ferramentas de corte. Para estudar a viabilidade de diferentes técnicas na produção dos compósitos foram utilizadas: sinterização em atmosfera de argônio, sinterização sem pressão e prensagem a quente. A eficiência das técnicas foi comparada pelos valores de densidade, dureza e tenacidade à fratura das amostras obtidas.

Materiais e Métodos

Neste trabalho foi estudada a influência da utilização de diferentes técnicas de sinterização na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3+1,5\text{vol.}\% \text{ NbC}$. Os materiais utilizados para produção dos compósitos foram alumina comercial A16 Alcoa e carbeto de nióbio (Hermann C. Stark). Foi realizada espectrofotometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, para detecção de impurezas presentes do pó de alumina; sendo determinados os elementos presentes por análise semi-quantitativa,

Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da alumina A16 (% peso)

Composto	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Na_2O	CaO	SO_3	Fe_2O_3
A16 [%]	99.7±0.1	0.1±0.0	0.05±0.0	0.05±0.0	0.04±0.0	0.02±0.0	0.02±0.0

As técnicas utilizadas foram sinterização em forno de resistência de grafite em atmosfera de argônio, sinterização em forno de alto vácuo e prensagem a quente. Em todos os tratamentos térmicos foi utilizado tempo de patamar de trinta minutos.

Para as sinterizações nos fornos de resistência de grafite, e de alto vácuo, as amostras foram conformados por prensagem uniaxial em matriz quadrada de 15x15 mm utilizando-se pressão de 50 MPa, e prensadas isostaticamente a 200 MPa, por um minuto.

A sinterização em forno de resistência de grafite foi realizada em forno Astro, utilizando-se taxa de aquecimento de 7°C/min até 400°C e 15°C/min até as 1600°C. Para evitar a oxidação do NbC foi utilizada atmosfera de argônio, com pressão positiva de 0,14 MPa.

Em forno de alto vácuo as amostras foram sinterizadas com taxa de aquecimento de 7°C/ min até 400°C, seguida de rampa de 15°C/min até 1600°C; as pressões obtidas foram da ordem de 10^{-5} mbar.

Para a prensagem a quente foi utilizada matriz de grafite quadrada de 15x15 mm. O interior da matriz foi recoberto com nitreto de boro. A taxa de aquecimento utilizada foi de 15°C/ min até 400°C, seguida de rampa de 40°C/min até 1500°C com fluxo contínuo de argônio. Durante todo o processo foi mantida pressão de 20 MPa.

As caracterizações das amostras foram realizadas por medidas de densidade aparente, usando o método de Arquimedes; análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura; ensaio de microdureza Vickers, em

microdurômetro marca Buehler com carga de 196N. A partir das trincas formadas nas indentações também foi realizada a medida de tenacidade à fratura pelo método da indentação calculada pela equação de Anstis ^[16]:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (A)$$

Onde: E: módulo elástico

H: Dureza

P: Carga utilizada

c: medida do centro da diagonal até final da trinca

Resultados e discussão

A primeira característica analisada em cada compósito foi a densidade aparente, na

Tabela 2 estão listados os valores obtidos para amostras sinterizadas em cada um dos processos estudados. Todas as técnicas utilizadas resultaram em densidades elevadas, porém é possível observar que a sinterização com pressão positiva de argônio resultou em menor valor de densidade, enquanto os demais processos atingiram aproximadamente 99% de densidade teórica. As técnicas utilizadas alteram o comportamento de difusão do compósito, gerando reflexos na densificação. Foram utilizadas diferentes temperaturas de sinterização para cada técnica estudada devido à influência da atmosfera e da pressão utilizadas durante a sinterização. Devido à ação de pressão externa, durante a prensagem a quente foi utilizada a menor temperatura de sinterização. A temperatura de sinterização do processo com pressão positiva de argônio foi obtida de resultados de estudos anteriores¹⁷, sendo mantidos os mesmos parâmetros para sinterização em vácuo.

A sinterização em forno de atmosfera de grafite é uma técnica comumente utilizada por ser de relativo baixo custo. Porém a utilização de atmosfera de gás inerte dificulta a densificação, a pressão de gás na câmara atrapalha a mobilidade de poros provocando aprisionamento destes nos contornos de grão e em alguns casos no interior dos grãos, diminuindo a densidade final do material.

A sinterização em alto vácuo resultou em densidade intermediária entre a prensagem a quente e a sinterização em atmosfera de argônio. Neste caso o vácuo permitiu a saída de gases durante a sinterização facilitando a densificação e

proporcionando maior densidade. Na utilização de prensagem a quente, mesmo com a presença de fluxo de argônio a pressão exercida pelos punções resultou na maior densidade aparente dos compósitos deste estudo, isto devido ao fato de que durante o processo de prensagem a quente os mecanismos de difusão são alterados e a densidade é aumentada pela redução na quantidade de poros.

Tabela 2: densidade aparente amostras sinterizadas por diferentes técnicas

Tipo de sinterização	Pressão positiva de argônio	Alto vácuo	Prensagem a quente
Densidade Aparente (%Dt)	96,8±0,2	98,6±0,1	99,0±0,5

A utilização de técnicas distintas de sinterização proporciona características microestruturais distintas. Na Figura 1 são mostrados exemplos de microestruturas de amostras obtidas por sinterização com pressão positiva, sinterização em vácuo e prensagem a quente. Nas imagens é possível observar a pequena diferença no tamanho dos grãos das amostras.

Nos compósitos a adição de uma segunda fase tem como o objetivo melhorar algumas propriedades mecânicas dos materiais, porém a presença dessa fase na região dos contornos de grão modifica a densificação dos materiais. Em estudos anteriores realizados com o compósito Al_2O_3 : NbC foi verificado que com a presença de partículas de carbeto de nióbio foi necessária maior temperatura de sinterização para sinterização do compósito do que em relação à alumina sem adição de carbeto, em processo de sinterização em atmosfera de argônio, provocando também alterações na microestrutura quando comparados a amostras de alumina sem adição de carbeto ^[17].

Na Figura 1(a) e na Figura 1 (b) pode-se observar efeito da diferença de pressão entre as técnicas de sinterização com atmosfera de argônio e em vácuo. A amostra sinterizada pela técnica de sinterização com atmosfera de argônio apresenta maior quantidade de poros do que a amostra sinterizadas em vácuo. Isto devido à mobilidade dos gases através da microestrutura dos materiais, neste caso os gases gerados durante a sinterização ficam aprisionados na região dos contornos ou no interior dos grãos ou, aumentando a porosidade. Um dos efeitos esperados na amostra sinterizada em atmosfera de Argônio seria a presença de poros na região de contorno de grãos e a alteração do processo de crescimento de grãos. Efeito

provocado pela modificação da difusão nos contornos de grãos e nos poros, o que dificultaria a completa densificação da matriz e modificaria mecanismos de transporte de massa ancorando a microestrutura e provocando diminuição no tamanho de grãos. Nas amostras estudadas, apesar da mudança de atmosfera, foram obtidas microestruturas semelhantes na distribuição e no tamanho de grãos; neste caso o efeito da porosidade teve maior influência sobre a densidade do que sobre a microestrutura. Isto indica que a presença de atmosfera prejudica os mecanismos de densificação, mas não altera visivelmente os mecanismos responsáveis pelo crescimento de grãos.

Na figura 1 (c) é possível observar o menor tamanho de grãos obtidos pelo processo de prensagem a quente quando comparados às outras técnicas estudadas, figura 1 (a) e (b). A utilização de pressão externa possibilita a diminuição da temperatura de sinterização, e estes parâmetros influenciam a densificação e a microestrutura final. Neste caso podem ser observados alguns efeitos; o primeiro relacionado à pressão exercida pelos punções durante todo o processo de sinterização, que força a saída dos gases da amostra e diminui a quantidade de poros, resultado percebido pela alta densidade obtida. O outro efeito é observado na microestrutura, da mesma forma que a utilização de pressão externa que aumenta o contato entre as partículas e força o fechamento da microestrutura, aumentando a densidade do compósito, neste processo é necessária a utilização de menor temperatura sinterização, resultando em microestrutura mais fina. Desta forma o crescimento de grãos que ocorre nos estágios finais da sinterização é minimizado, o que permite a obtenção de amostras com menor tamanho de grãos. Nesta amostra também foi possível observar que a microestrutura resultante teve menor homogeneidade de distribuição de tamanhos de grãos na matriz ^[18].

Além do tamanho de grãos também foi possível observar pequena diferença na dimensão, forma e distribuição dos poros na microestrutura. Na figura 1 (a) há a presença de poros nas regiões de interface entre grãos e na superfície e dos grãos. O mesmo tipo de porosidade foi observado na amostra sinterizada em vácuo, porém em menor tamanho e quantidade, figura 1 (b). Na prensagem a quente, figura 1(c) foi observada poros arredondados e aprisionados no interior dos grãos, relacionado ao fechamento da microestrutura provocado pela pressão externa.

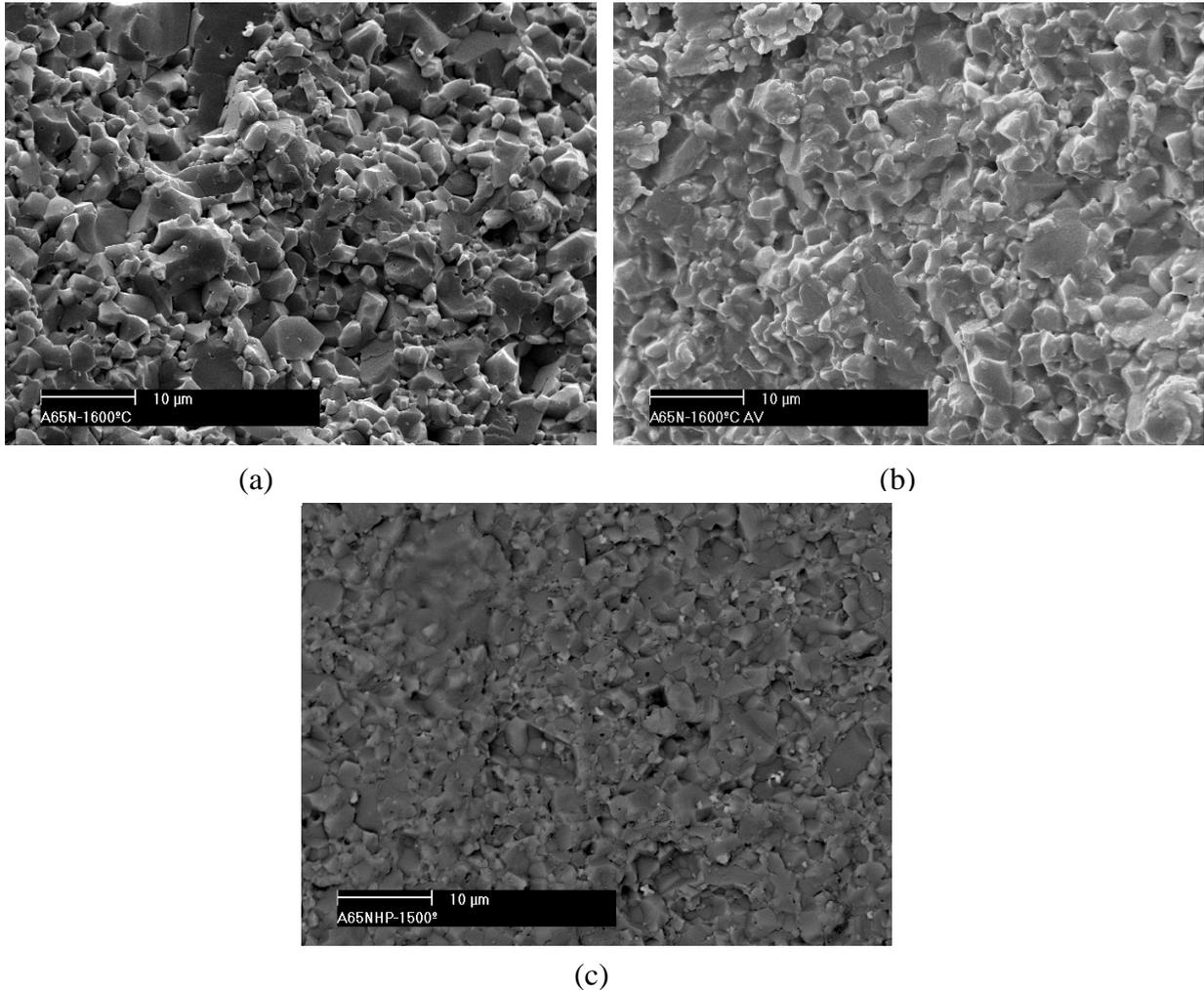


Figura 1: Micrografia de superfície de fratura das amostras produzidas por (a) sinterização com pressão positiva de argônio (b) prensagem a quente (c) sinterização em vácuo

As propriedades mecânicas das cerâmicas podem ser alteradas de acordo com o processo de sinterização. O efeito é relacionado à densificação do compósito, forma, tamanho e distribuição de grãos na microestrutura e o aparecimento de defeitos causados durante o processo de densificação e crescimento de grãos [19].

A densidade e a microestrutura influenciaram diretamente a dureza e a tenacidade à fratura dos compósitos estudados, Tabela 3. Comparando as técnicas estudadas, os maiores valores de dureza foram obtidos para amostras sinterizadas em alto vácuo e por prensagem a quente. Estes resultados indicam que a densificação dos compósitos influenciou diretamente os valores de dureza.

Outro fator que pode ter modificado a dureza do compósito foi a microestrutura; os poros observados nas amostras diminuem a resistência mecânica do compósito pelo neste caso os compósitos com menor quantidade de poros tendem a apresentar maiores valores de dureza, como observado na tabela 3.

Em relação à tenacidade, a utilização de um material de segunda fase com grãos de maior dureza do que a matriz deve fornecer um mecanismo de tenacificação da alumina por meio da perda de energia da trinca, funcionando como um obstáculo, aumentando a dissipação de energia da trinca por deflexão ou por quebra de grãos de carbetto. Quanto ao efeito esperado todas as amostras tiveram valores muito próximos de tenacidade à fratura. Para o compósito sinterizado em atmosfera de Argônio, trabalhos anteriores mostraram que a tenacidade à fratura aumenta com a adição de carbetto quando comparados a amostras de alumina sem adição ^[19].

O perfil de trinca das amostras estudadas foi obtido após desbaste superficial das amostras indentadas, foi observada trinca característica do tipo radial-mediana. O processo de sinterização em atmosfera de argônio resultou em amostras de maior tenacidade quando comparadas aos demais processos utilizados neste trabalho. Os valores obtidos estão relacionados com a densidade do compósito e com a microestrutura obtida. Na microestrutura, o tamanho de grãos e a presença de poros tem influência na propagação de trincas ao longo da matriz.

Nas outras técnicas, considerando as altas densidades obtidas, o efeito principal de aumento da tenacidade foi a redução no tamanho de grãos e a distribuição de poros. A microestrutura mais densa tende a apresentar melhores propriedades mecânicas; para as amostras sinterizadas em vácuo e por prensagem a quente, o aumento da tenacidade à fratura foi relacionado ao menor tamanho de grãos da microestrutura. Comparado ao efeito da dureza a presença de porosidades na superfície das amostras indica que este defeito tem menor influência na tenacidade obtida do que o tamanho de grãos; isto pode ser observado comparando a morfologia dos poros da amostra sinterizada com atmosfera de Argônio e por prensagem a quente, pois apesar da forma e distribuição distintas a tenacidade obtida nos dois casos foi muito semelhante.

Tabela 3: Dureza e tenacidade à fratura obtida em amostras sinterizadas por diferentes técnicas

Tipo de sinterização	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa m ^{-1/2})
Alto vácuo	16,9±0,3	3,8±0,1
Prensagem a quente	16,3±0,2	4,7±0,9
Pressão positiva de argônio	14,6±0,9	4,5±0,5

Neste trabalho foi verificado que a utilização de diferentes processos de sinterização do compósito alumina com 1,5vol% de NbC provoca diferentes propriedades e microestruturas. Para a sinterização com atmosfera de argônio, a presença de moléculas de gás no interior da câmara do forno modifica a sinterização do compósito, dificultando a eliminação de poros.

Considerando os valores de dureza e tenacidade à fratura obtidos neste trabalho foi verificado que, nos diferentes processos de sinterização utilizados, a alteração de densidade gerou maior diferença na dureza. A diminuição do tamanho de grãos da matriz também provocou aumento na dureza e tenacidade do compósito estudado. As técnicas de sinterização em alto vácuo e por prensagem a quente se mostraram adequadas para a produção do compósito Al₂O₃+1,5vol% de NbC para produção de ferramentas de corte.

Conclusões

Neste estudo foi mostrado que a utilização de diferentes técnicas de sinterização altera a densidade e as propriedades mecânicas dos compósitos. Amostras sinterizadas em atmosfera de Argônio sinterizados em atmosfera de Argônio tiveram menor densidade e dureza, porém com tenacidade à fratura semelhante à amostra prensada a quente que foi mais densa e de maior dureza. Em relação à sinterização em vácuo, comparado ao processo feito sob atmosfera de gás inerte a houve grande diferença na densidade e diminuição no tamanho e distribuição dos poros da matriz.

Considerando os dados obtidos de o processo de sinterização em alto vácuo se mostra tecnologicamente atraente devido às propriedades alcançadas e

possibilidade de produção de maior quantidade de amostras por sinterização, significando redução de tempo de forno e economia de energia.

Referências Bibliográficas

1. BYRNE, G.; DORNFELD, D.; DENKENA, B.; Advancing Cutting Technology **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 52, n.2, pp. 483, 2003;
2. BRANDT, G., Ceramic cutting tools, state of the art and development trends. **Mat. Tech.**, 1999, 14(1), 17±24.
3. ROSSO, M.; Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, **J. Mater. Process. Technol.**, v. 175, p. 364–375, 2006.
4. PASOTTI, R.M.R.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C.; Sintering of alumina-niobium carbide composite; **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v.16 n.4-6, p.423-427, 1998.
5. VAN DER BIEST, O.; VLEUGELS, J.; Perspectives on the development of ceramic composites for cutting tool applications; **Key Engineering Materials**; v. 206-213; pp. 955-960, 2002;
6. UPADHYAYA, G.S.; Some issues in sintering science and technology; **Materials Chemistry and Physics** v.67 p.1-5, 2001;
7. HILLERT, M., "Inhibition of grain growth by second-phase particles", **Acta Metall.**, 1988, v. 36 n.12, p.3177-3181, 1988
8. STEARNS, L.C.; HARMER, M.P.; Particle-Inhibited Grain Growth in Al₂O₃-SiC: I, Experimental Results, **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 79 n. 12, p. 3013 – 3019, 1996.
9. DENG, Z-Y.; SHI, J-L.; ZHANG, Y-F.; JIANG, D-Y. GUO, J-K.; Pinning Effect of SiC Particles on Mechanical Properties of Al₂O₃-SiC Ceramic Matrix Composites, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 5, p.501-508, 1998
- 10 CUTLER, R.A.; HURFORD, A.C.; VIRKAR, A.V.; Pressureless-sintered Al₂O₃-TiC Composites; **Materials Science and Engineering A**; v.105/106; pp.183-192, 1988;
11. Xavier, F. A.; Schramm, B. Materiais Cerâmicos de Corte; **Tendência**, p. 32-49, 2007.
12. MILLS, B.; Recent Developments in Cutting Tools Materials; **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 56, p. 16-23, 1996.
13. ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A.E.; CAIRO, C.A.A. BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; Sintering behaviour of alumina-niobium carbide composites, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p.1765-1769, 2000
14. TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R.; Nanocompósitos de Al₂O₃-SiC sinterizados por "spark plasma sintering" (SPS), **Cerâmica**, v.54 n.331, p. 361-365, 2008;
15. ACCHAR, W; SEGADÃES, A.M.; Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide; **Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.**, v. 22, p. 17-20, 2004.
16. ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.P.; A critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements; **J. Am. Ceram. Soc.** V.64, n. 9, p. 533-538, 1981.

-
17. TONELLO, K.P.S.; BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A.; influência dos parâmetros de sinterização e de aditivos na microestrutura e propriedades mecânicas do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:NbC}$; In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis, SC, 2008. **Anais do 52º Congresso brasileiro de cerâmica**. São Paulo, ABC, 2008 Ref. 10-002.
18. BOCANEGRA-BERNAL, MH; DOMINGUEZ-RIOS, C; GARCIA-REYES, A; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; ECHEBERRIA, J.; NEVAREZ-RASCON, A.; Hot isostatic pressing (HIP) of α - Al_2O_3 submicron ceramics pressureless sintered at different temperatures: Improvement in mechanical properties for use in total hip arthroplasty (THA); *Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.*, v. 27, p. 90-96, 2009.
19. TONELLO, K.P.S.; **Compósitos à base de Al_2O_3 , com adições de NbC e de MgO**, 2009, 84p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Al₂O₃: NbC composites produced by different sintering techniques

Abstract

In development of composite materials for applications in high wear resistance sintering is an important stage of production. The objective of this study was to analyze the efficiency of three techniques for densification to produce samples of Al₂O₃ composite with 1.5 vol. % of NbC. The techniques used were – sintering in graphite resistance furnace, under argon atmosphere, at temperature of 1600°C, sintering in high vacuum at temperature of 1600°C and hot pressing temperature of 1500°C. In all tests the holding time was 30 minutes. The efficiency of different techniques was evaluated based on density, Vickers hardness and microstructural characterization of fractured samples. The results show that the techniques used resulted in little difference in density of ~ 1%. The samples sintered in high vacuum showed higher hardness values when compared to samples produced by other processes.

Key-words: sintering, alumina, composites