ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE ALUMINA REFORÇADOS COM NbC, TiC e TaC

Tonello, K.P.S.[a]; Trombini, V.; 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

Compósitos à base de Al_2O_3 são materiais muito promissores devido às suas boas propriedades mecânicas, e têm sido estudados como uma alternativa para a produção de materiais de alta resistência ao desgaste. Nos compósitos à base de alumina a adição de carbetos pode alterar a sinterização e melhorar as propriedades mecânicas dos materiais. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da adição de pequenas concentrações de NbC, TaC e TiC na sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas e térmicas da alumina. Para a realização deste estudo foram produzidas amostras prensadas a quente a 1500°C/30min sob pressão de 20MPa. Os resultados obtidos mostram que a adição de carbetos modifica a microestrutura dos compósitos. A quantidade utilizada de aditivos (1,5 vol.%) provoca pequeno aumento na dureza e na tenacidade à fratura dos compósitos, além de não prejudicar a resistência à oxidação.

Palavras-chave: Alumina, sinterização, compósitos

INTRODUÇÃO

A preocupação com questões ambientais e sustentabilidade são uma das maiores preocupações atuais. A gestão ambiental, saúde e segurança dos trabalhadores são atualmente exigências para o desenvolvimento de linhas de produção modernas. A redução na quantidade óleos minerais e fluidos sintéticos utilizados como fluido de corte é uma das alternativas para o desenvolvimento de processos de produção que provoquem menor impacto ambiental. Sendo a usinagem a seco é uma das principais opções para este objetivo [12]. Os materiais cerâmicos são indicados para produção de ferramentas para este tipo de usinagem, pois possui alta estabilidade química, resistência ao calor e em alguns casos boa dissipação térmica, o que dispensa o uso do fluido de corte. Para esta aplicação as propriedades de desgaste das ferramentas cerâmicas mistas são maiores do que ferramentas fabricadas com metal duro, mas tem baixo desempenho quando comparados à ferramentas de CBN. [3]

Existem diversos estudos que visam aumentar a resistência ao desgaste das ferramentas cerâmicas e proporcionando maior gama de utilização. Dentre a grande variedade de cerâmicas utilizadas para ferramentas de corte, é dada preferência aos compósitos à base de alumina contendo carbetos como componentes de segunda fase, que unem a inércia química e térmica da alumina, com a dureza e condutividade térmica dos carbetos [4]. A utilização de carbetos como reforço deve-se, em boa parte, à melhoria de propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura, dureza e resistência ao desgaste. Estes carbetos são, geralmente, materiais formados da combinação do carbono com metais de transição dos grupos IV, V e VI em estrutura do tipo NaCl [5]. Um dos principais motivos para a utilização destes materiais são as boas propriedades mecânicas, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que podem aumentar a resistência mecânica e tenacidade à fratura da alumina. A adição de carbetos refratários também modifica o crescimento de grãos da matriz de alumina, em geral, por efeito de ancoramento da microestrutura resultando em cerâmicas com menor tamanho de grãos e com distribuição mais homogênea. Nas propriedades térmicas os carbetos causam o aumento da condutividade térmica, pela formação de uma fase intergranular altamente condutora [6, 7,8].

Estudos indicam que a presença de TiC como fase reforço da alumina prejudica o desempenho global das ferramentas de corte quando utilizadas altas velocidades de corte. O efeito é atribuído ao aumento da temperatura de interface entre a ferramenta e a peça, que pode chegar a até 1000°C. O aumento da temperatura a reatividade dos materiais na interface aumenta e em atmosfera oxidante os grãos de carbetos tendem a se desprender da matriz. Este efeito é percebido principalmente no desgaste de flanco e de cratera das ferramentas após o corte a altas velocidades, neste caso, apesar de aumentar a tenacidade a fratura e a dissipação térmica, a reação das partículas de carbeto com a atmosfera provoca aumento do desgaste, pela oxidação das partículas e por abrasão [9].

Tabela 1: Propriedades de algumas cerâmicas usadas na produção de ferramentas de corte [10,11,12]

Material	**Al_2O_3**	**Si_3N_4**	**NbC**	**TaC**	**TiC**
Densidade (g/cm³)	3,9	3,2	7,8	13,9	4,9
Dureza (GPa)	20	16	18,8	19	28,5
Módulo de elasticidade (GPa)	398	317	392	465	447
Tenacidade à fratura (MPa.$m^{1/2}$)	3-4	4-7	3-5	3-6	3-6

O objetivo deste trabalho foi o estudo de compósitos que atendam às exigências de propriedades mecânicas necessárias para uma ferramenta de corte e com uma quantidade reduzida de carbetos na matriz.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi estudada a adição de pequenas concentrações de carbetos refratários em cerâmicas à base de alumina. Para a produção da matriz foi utilizada alumina comercial CT-3000 (Almatis), os carbetos utilizados foram carbeto de nióbio (H.C. Starck), carbeto de tântalo (H.C. Starck) e carbeto de titânio (H.C. Starck). Foi utilizada técnica de espalhamento de laser para medir a distribuição do tamanho de partícula dos materiais de partida.

Tabela 2: Diâmetro médio de partículas das matérias primas

Composto	**Al_2O_3**	**NbC**	**TaC**	**TiC**

Diâmetro médio (μm)	0,80	1,64	3,48	1,52

Para este estudo foram produzidos compósitos com três composições e amostras de alumina, sem adição de carbetos, Tabela 3. Os compósitos foram moídos em attritor, com rotação de 400rpm por 6h, utilizando-se esferas e jarro de alumina, e álcool isopropílico como meio líquido. As misturas foram secas em roto-evaporadora a 90°C e 60 rpm e em seguida mantidas em estufa a 120°C, por 12h para completa secagem.

Tabela 3: Compósitos estudados

Código	**Al_2O_3 (%vol.)**	**NbC (%vol.)**	**TaC (%vol.)**	**TiC (%vol.)**
C	100	-	-	-
CN	98,5	1,5	-	-
CTa	98,5	-	1,5	-
CTi	98,5	-	-	1,5

Para os estudos de microestrutura e propriedades dos compósitos foram utilizadas amostras produzidas por prensagem a quente em matriz de grafite com geometria quadrada e dimensões de 15x15 mm. A taxa de aquecimento utilizada foi de 15°C/ min. até 400°C, seguida de rampa de 40°C/min. até a temperatura de 1500°C/30 min. com fluxo contínuo de argônio. Durante todo o processo foi mantida pressão de 20 MPa.

Após a prensagem a quente a densidade aparente das amostras foi medida utilizando-se o método de Arquimedes. Para a avaliação das propriedades mecânicas foi feito ensaio de microdureza Vickers, em microdurômetro marca Buehler com carga de 196N em amostras cortadas transversalmente, embutidas e polidas. A partir das medidas de comprimento das trincas formadas nas indentações também foi determinada a tenacidade à fratura pelo método da indentação, calculada pela equação de Anstis [13]:

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

O módulo elástico (E) dos compósitos foi calculado pela regra das misturas e dado em GPa, a dureza Vickers (H) dada em GPa, carga utilizada (P), em N, e medida do centro da diagonal até final da trinca (c) foi medida em m.

Para a avaliação da microestrutura foi utilizado microscópio eletrônico de varredura em amostras polidas e fraturadas. O estudo da oxidação dos carbetos foi feito por análise termogravimétrica em pastilhas sinterizadas cortadas com diâmetro de 4 mm, a taxa de aquecimento utilizada foi de 5°/min. até 900°C, em atmosfera de ar sintético.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram o tamanho médio de partículas das misturas de pós para obtenção dos compósitos, medido para comparação do efeito da moagem dos compósitos em relação à amostra base. Pode-se notar a diferença no diâmetro médio de partículas dos compósitos em relação à alumina sem aditivo. Apesar da diferente granulometria dos carbetos adicionados, após a moagem os compósitos apresentam valores de tamanho médio de partículas, semelhantes, porém maiores do que da amostra C, mostrando que o tamanho de partícula dos carbetos influencia a distribuição das partículas do compósito, mesmo em pequena quantidade.

É conhecido que a adição de carbetos inibe a densificação da alumina, estudos [14, 15] mostram que com a presença de partículas inertes é necessária a utilização de maiores temperaturas de sinterização para a densificação dos compósitos em relação à temperatura utilizada para a densificação da alumina sem aditivos. Os resultados apresentados na Tabela **4** mostram que a utilização da prensagem a quente tornou possível a obtenção de corpos de prova com densidade superior a 98,5% da densidade teórica. Neste trabalho foi verificado que quando utilizado o método de prensagem a quente não há diferença entre a densificação dos compósitos e da amostra sem carbetos.

Tabela 4: Diâmetro médio de partícula dos pós e densidade dos compósitos após prensagem a quente

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Densidade aparente (%Dt)
C	0,63	98,6±1,0
CN	1,03	99,2±0,5
CTa	1,02	99,3±0,6
CTi	1,04	98,8±1,0

A Figura 1 apresenta micrografias dos compósitos prensados a quente, após polimento é possível observar a distribuição homogênea dos carbetos na matriz de alumina, também é observada a presença de poros em todas as amostras. A distribuição observada indica que a etapa de moagem teve boa eficiência na homogeneização dos carbetos na matriz.

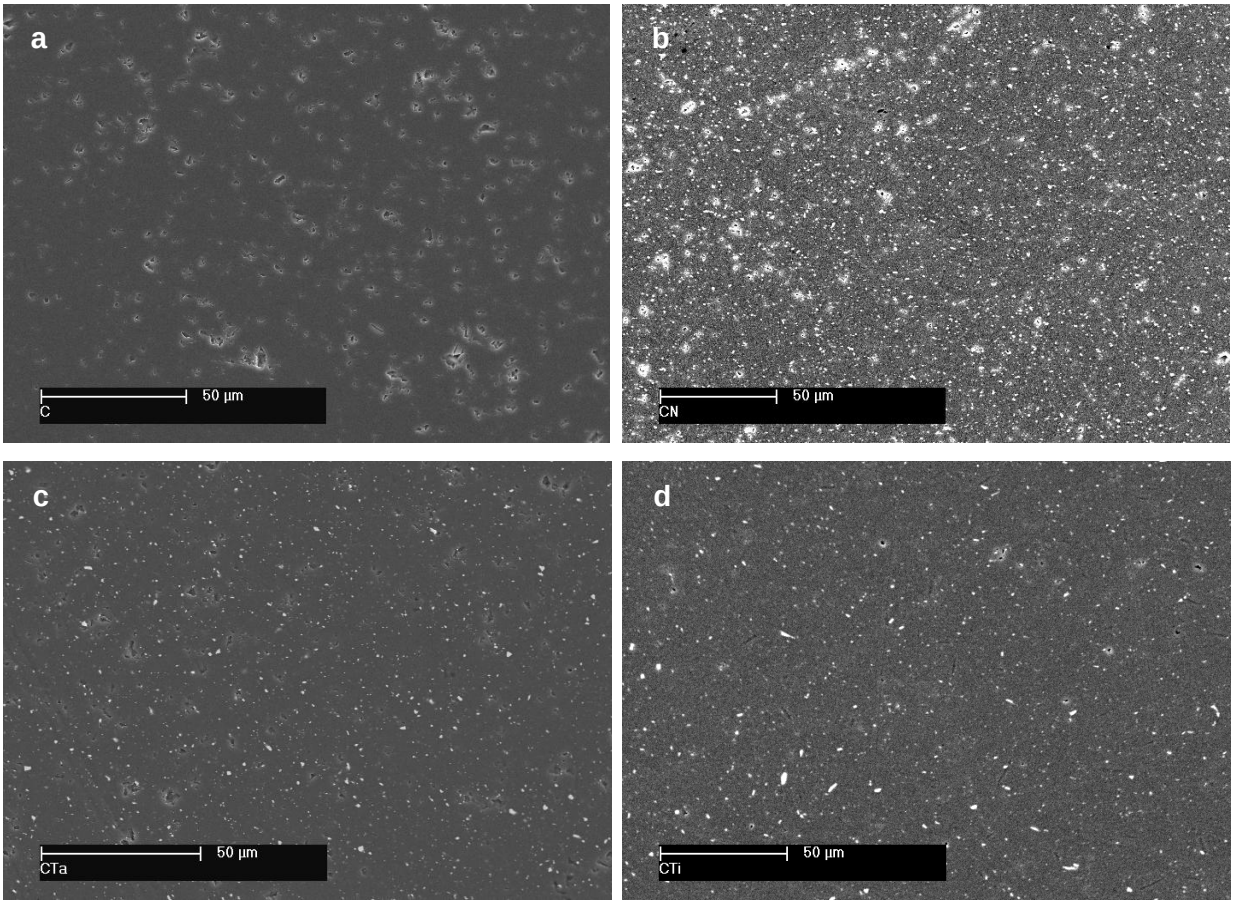

Figura 1: Micrografias obtidas por MEV das amostras a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

A presença de carbetos funciona como um aditivo para controle do crescimento de grãos, devido ao efeito de ancoramento provocado pelas partículas de reforço [16,17]. Neste efeito o reforço reduz a mobilidade dos contornos de grão da matriz e consequentemente limita o crescimento dos grãos. Nas amostras estudadas a presença dos carbetos teve efeitos distintos no controle de crescimento dos grãos de alumina, Figura 2. A diferença na distribuição de tamanho de grãos fica visível quando comparadas as distribuições obtidas nas amostras CN e CTa com as obtidas nas amostras C e CTi. A estrutura dos carbetos é uma das principais diferenças entre os compósitos estudados. NbC e TaC são carbetos de metais de transição pertencentes à mesma família de elementos e possuem estruturas cristalinas semelhantes, desta forma as adições de NbC ou do TaC têm efeitos semelhantes na alumina. Em relação ao TiC, há poucas alterações na microestrutura e propriedades do compósito quando comparado com a amostra sem aditivo.

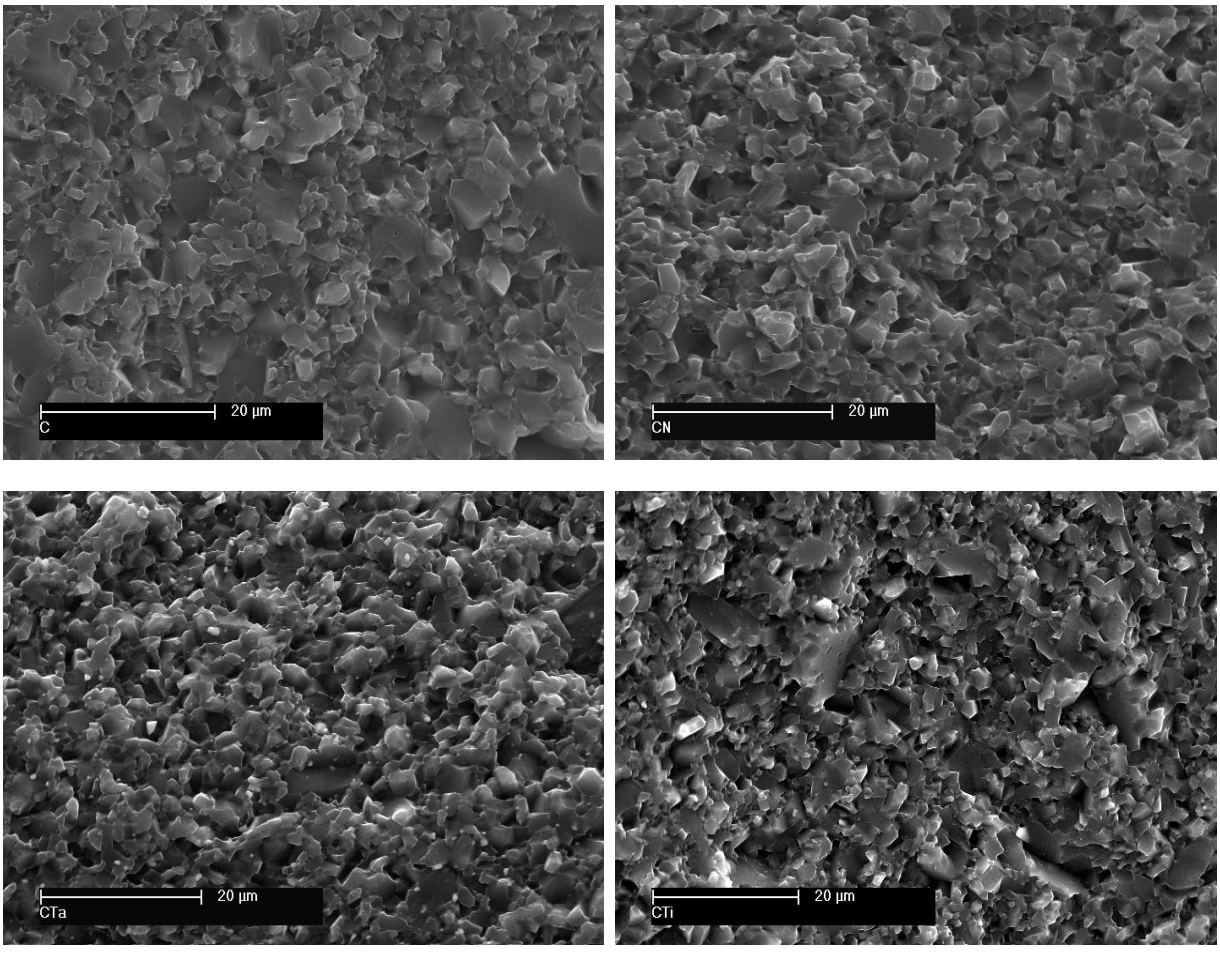

Figura 2: Micrografias de fratura das amostras a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

Na Tabela 5 são apresentados os resultados do teste de dureza Vickers e de tenacidade à fratura obtida pelo método da indentação. Neste estudo é possível observar que, considerando o erro estatístico, não houve melhora significativa das propriedades mecânicas do compósito em relação à amostra C. Comparando os resultados obtidos é possível estabelecer uma relação entre os menores valores de dureza e de tenacidade com a pequena diferença de densidade das amostras C e CTi. Esse efeito de maior dureza está diretamente relacionado ao tamanho e à distribuição do tamanho de grãos das amostras. É conhecido que quanto menor o tamanho de grãos e mais uniforme a sua distribuição maior a dureza das amostras, devido à contribuição da região de deformação dos contornos de grãos do material [18].

Tabela 5: Propriedades mecânicas dos compósitos

Amostra	**Dureza (GPa)**	**Tenacidade à fratura (MPa.m$^{1/2}$)**
C	16,1± 0,7	4,6 ±0,8
CN	17,1± 0,2	5,8 ±0,8
CTa	17,2± 0,4	5,5± 0,7
CTi	17,3± 0,5	4,9 ±0,7

Durante o corte de metais a reatividade dos carbetos aumenta em condições sob alta temperatura e atmosfera oxidante, estudos sugerem que, apesar dos efeitos positivos da adição de carbetos na alumina, a presença destes compostos pode atrapalhar a s propriedades do material devido à oxidação dos carbetos na matriz de alumina [19].

Na

Figura 3 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas das amostras estudadas. A amostra C apresentou pequeno ganho de massa (~0,2%) em temperaturas até 250°C, após a temperatura de 400°C foi registrada perda de massa atingindo 0% de variação no final do ensaio. Este resultado mostra que o ganho observado não foi provocado por reação da alumina. Os resultados obtidos indicam que o ganho de massa pela oxidação dos carbetos foi baixo (<0,6%) para todos os compósitos estudados. Apesar de apresentarem curvas de ganho de massa semelhantes, novamente o comportamento do NbC seguiu a tendência de comportamento do TaC, as duas amostras apresentaram aumento no ganho de massa em temperatura semelhante (~300°C). No gráfico a seguir o início do ganho de massa da amostra CTi ocorreu à temperatura maior do que para os demais carbetos (~450°C) e para todas as temperaturas de estudo esta foi a amostra com menor ganho de massa entre os compósitos. Os resultados obtidos indicam que todos os compósitos têm alta estabilidade para aplicação em até 900°C, com pequena diferença entre os compósitos estudados, indicando que os compósitos produzidos podem ser adequados à utilização nestas condições termodinâmicas de trabalho.

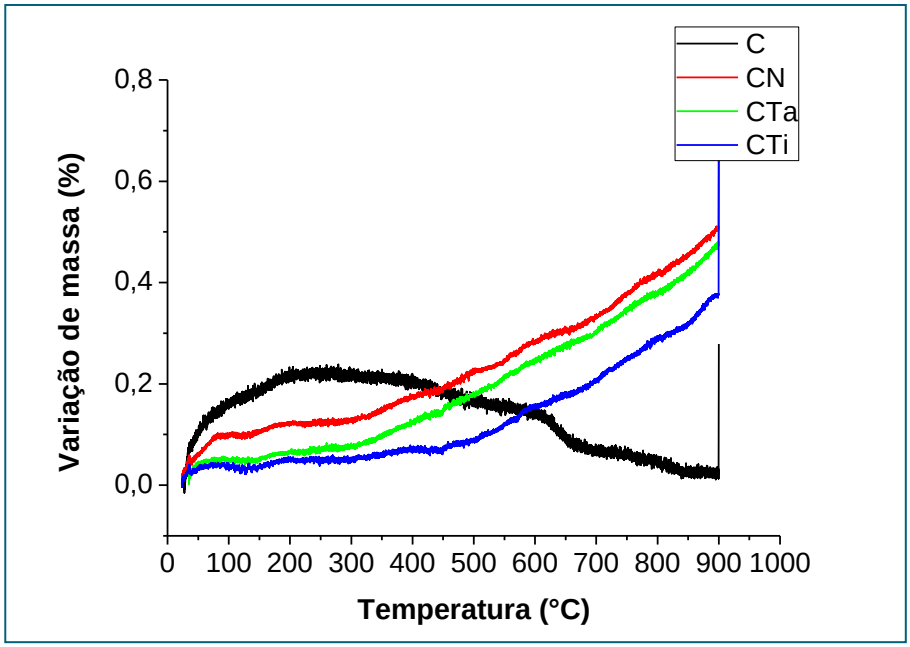

Figura 3: Gráficos de análise termogravimétrica das amostras a) C, b) CN, c) CTa e d) CTi

A adição de pequena quantidade de carbetos de metais de transição influencia o crescimento de grãos, resultando em menores tamanhos de grãos e microestruturas mais homogêneas, este efeito de controle causa pequenas modificações na dureza das amostras estudadas. Esta quantidade de carbetos não provoca diminuição na resistência à oxidação dos compósitos.

CONCLUSÕES

A utilização de pequenas concentrações de segunda fase em matriz de alumina provocou modificações na microestrutura da alumina, o uso da técnica de prensagem a quente densificação dos compósitos. Nas propriedades mecânicas o efeito dos carbetos foi pequeno, tanto na dureza quanto na tenacidade à fratura, o principal efeito observado foi na microestrutura das amostras, principalmente no controle do crescimento secundários de grãos da matriz, mostrando que o NbC, o TaC e o TiC provocam efeito de ancoramento dos grãos da alumina. Esta quantidade de aditivos não provoca alteração significativa na oxidação das amostras, indicando que nas condições estudadas as amostras tiveram boa estabilidade química.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. NARUTAKI, N.; YAMANE, Y.; TASHIMA, S., KUROKI, H.; “A new advanced ceramics for dry machining”, ***CIRP Annals***, v. 46, n.1, 1997;

2. SARMA, D.K.; DIXIT, U.S.; “A comparison of dry and air-cooled turning of grey cast iron with mixed oxide ceramic cutting tool”, ***J. Mater. Process. Technol.***, v. 190, p.160-172, 2007;

3. GODOY, V.A.A.; DINIZ, A.E. “Turning of interrupted and continuous hardened steel surfaces using ceramic and CBN cutting tools”, ***J. Mater. Process. Technol.***, v. 211, p.1014-1025, 2011;

4. 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;

5. WILLIANS, W.S.; “Physics of Transition Metal Carbides”, ***Mater. Sci. Eng,*** v. A105/106, 1-10, 1988;

6. SEGADÃES, A.M., ACCHAR, W.; “Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide”; ***Int. J. of Refract. Met. Hard Mat.*** v. 27(2); 427-430, 2009;

7. ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A.E.; VIEIRA, F.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; “Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina-niobium carbide composites”, ***Ceram. Int***., v. 27, 225-230, 2001;

8. ZHAO, J.; YUAN, X.L.; ZHOU, Y.H.; “Cutting performance and failure mechanisms of an Al_2O_3/WC/TiC micro- nano-composite ceramic tool”, ***Int. J. of High Tech. Ceramics***, v. 28(3), 330-337, 2010;

9. CAMUŞCU, N.; Effect of cutting speed on the performance of Al_2O_3 based ceramic tools in turning nodular cast iron”; ***Materials & Design***, v. 27, n. 10, p. 997-1006, 2006;

10. SANTOS, C.; MAEDA, L.D.; CAIRO, C.A.A.; ACCHAR, W.; *Mechanical properties of hot-pressed ZrO2–NbC ceramic composites*. **Int J Refract Met Hard Mater**, v. 26, p.14–18, 2008;

11. JIANG, X.; ZHAO, J.; JIANG, X.*;” Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals”* **Computational Materials Science**, v.50, n. 7, p. 2287-2290, 2011;

12- CUTLER, R.A.; HURFORD, A.C.; VIRKAR, A.V.; Pressureless-sintered Al_2O_3-TiC *Composites*; **Materials Science and Engineering A**; v.105/106; p.183-192, 1988;

13. 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.

14. 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

15. Gustafsson, S.; Falk, L.K.L.; Lidén, E.; Carlström, E.; “Pressureless sintered Al2O3–SiC nanocomposites”, ***Ceram. Int.***, v. 34, p.1609-1615, 2008;

16. 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

17. PAN, J.; CH’NG, H.N.; Cocks, A.C.F.; “Sintering kinetics of large pores”, ***Mechanics of Materials***, v.37, p.705–721, 2005;

18. KRELL, A. “A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics” **Materials Science and Engineering A**; v.245; p.277-284, 1998;

19. MASUDA, M.; SATO, T.; KORI, T.; CHUJO, Y.; “Cutting performance and wear mechanism of alumina-based ceramic tools when machining austempered ductile iron”; ***Wear***, v. 174, p. 147-153, 1994;

SINTERING STUDY AND PROPERTIES OF ALUMINA MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH NbC, TiC and TaC

Al_2O_3 based composite materials are very promising due to their good mechanical properties, and have been studied as an alternative for the production of materials with high wear resistance. In alumina based composites the addition of carbides can change and improve the sintering and mechanical properties of materials. The objective was to study the effect of adding small concentrations of NbC, TaC and TiC in the sintering, microstructure and mechanical properties of alumina composites. The sintering study was conducted in dilatometer, with heating rate of 20 ° C / min. up to 1800 ° C, and the study of microstructure and properties of the composites was performed in hot pressed samples, sintered at 1500°C/30min with constant pressure of 20MPa. The results indicated that the addition of carbides modified the sintering behavior and also indicated that the hardness and fracture toughness were improved by the presence of carbide particles.

Keywords: Alumina, sintering, composites