

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE NbC E MICROMÉTRICAS DE WC EM COMPÓSITOS À BASE DE Al₂O₃

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

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508- 900 São Paulo, Brasil.

2. Universidade Federal do ABC. CECS.

thais.santos1981@usp.br

RESUMO

Cerâmicas à base de alumina pertencem à classe de materiais denominados estruturais, muito utilizados em ferramentas de corte. A alumina em relação às demais cerâmicas estruturais apresenta excelentes propriedades, como, resistência ao desgaste, elevada dureza e boa estabilidade química. Para melhorar seu desempenho em relação à tenacidade à fratura e resistência mecânica, frequentemente são produzidos compósitos, com diferentes aditivos. Neste trabalho foram produzidos micro-nanocompósitos à base de Al₂O₃ com inclusão de partículas nanométricas de NbC e micrométricas de WC com proporções de 6:4, 10:5 e 15:10 %vol em relação à alumina. Para o estudo de densificação, micro-nanocompósitos foram sinterizados em dilatômetro com taxa de aquecimento de 20 °C / min até a temperatura de 1800 °C, em atmosfera de argônio. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios- X.

Palavras chave: micro-nanocompósito, alumina, NbC, WC, microestrutura.

INTRODUÇÃO

Alumina, nitreto de silício, carbetos de silício e zircônia, chamadas cerâmicas estruturais, são conhecidas por suas propriedades, como, altas dureza e, refratariedade, e principalmente, excelente resistência ao desgaste, propriedade associadas ao processamento e microestrutura adequados ⁽¹⁾. Estas propriedades tornam estes materiais atrativos na fabricação de produtos, como, pás de turbina, válvulas, guias fio, rotores de motor e ferramentas de corte. A alumina é utilizada em

muitas dessas aplicações devido sua resistência ao desgaste, elevada dureza e boa estabilidade química em comparação às demais cerâmicas estruturais ⁽²⁻³⁾.

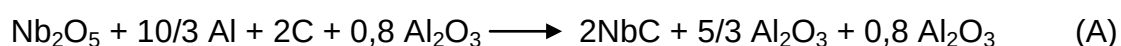
Os principais fatores limitantes no uso das ferramentas de corte de alumina monolítica na indústria de usinagem são: baixa tenacidade e baixa condutividade térmica, limitando a faixa de aplicação da ferramenta. Uma das maneiras mais estudadas e utilizadas para melhorar as propriedades da alumina é o desenvolvimento de compósitos cerâmicos. Entretanto, a superioridade dos compósitos em comparação aos materiais monolíticos depende de alguns fatores: processamento, materiais utilizados como matriz e reforço e interface matriz/reforço ⁽⁴⁾. Dentre os compósitos mais utilizados como ferramentas de corte está o Al_2O_3 : TiC ⁽³⁾. Esse fato despertou a atenção para a utilização do carbetto de nióbio como reforço, este carbetto apresenta propriedades semelhantes às apresentadas pelo carbetto de titânio, como, estrutura cristalina e temperatura de fusão ⁽⁵⁾. As maiores reservas mundiais de nióbio estão em território brasileiro, este fato associado às excelentes propriedades deste minério o tornam uma alternativa economicamente satisfatória para uso industrial ⁽⁵⁻⁶⁾.

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, com aumento de suas resistências mecânica e ao desgaste ⁽⁶⁻⁷⁾. O carbetto de tungstênio (WC) pertence ao grupo de materiais cerâmicos avançados com grande importância industrial, além de alta dureza, apresenta alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, resistência ao choque térmico, condutividade térmica e resistência à corrosão ⁽⁸⁾. Alumina e WC apresentam valores de dureza similares, o WC possui valores maiores de 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 ⁽⁷⁻⁸⁾. A adição de NbC à alumina também apresenta vantagens devido às propriedades deste carbetto, o carbetto de nióbio possui elevado ponto de fusão, boa condutividade elétrica e alta dureza. Alumina e NbC possuem coeficiente de expansão semelhante, o que garante a redução das tensões residuais produzidas durante processos térmicos, impedindo o aparecimento de trincas ⁽⁶⁾. A adição de segundas fases com tamanhos diferentes em matriz cerâmica aumenta tanto a tenacidade a fratura como a resistência mecânica ^(1,9).

Neste artigo são apresentados resultados de avaliação da influência de inclusões de WC-micrométrico e de NbC-nanométrico, em diferentes quantidades, na microestrutura do compósito Al_2O_3 : NbC: WC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção de micro-nanocompósito Al_2O_3 : NbC: WC foi adicionado NbC nanométrico, obtido pelo método de moagem reativa, utilizando os seguintes reagentes: alumínio (ALCOA), C, Nb_2O_5 (CBMM) e Al_2O_3 (AKP-53 – Sumitomo Chemical, Japão), as moagens foram realizadas em moinho de alta energia, obedecendo a seguinte estequiometria:



A alumina adicionada à composição para obtenção de NbC com o intuito de minimizar a formação de agregados. A moagem reativa foi realizada em moinho tipo SPEX, com frasco e esferas de aço endurecido usando a relação esfera/material de 4:1, as condições de processo foram as mesmas definidas em trabalhos anteriores⁽¹⁰⁻¹¹⁾. O pó obtido por moagem reativa foi desaglomerado em moinho planetário Pulveresette 7 FRITSCH, utilizando-se frasco e esferas de aço endurecido, cada esfera com aproximadamente 10mm de diâmetro, usando a relação esfera: material de 5:1. O processo de desaglomeração do pó ocorre em meio alcoólico com adição de defloculante, 0,2% em peso de ácido 4-aminobenzóico (PABA), durante 1 hora. A descontaminação do material foi realizada por lixívia ácida utilizando-se solução aquosa de 20% de ácido clorídrico, esse processo elimina o ferro proveniente dos processos de moagem e desaglomeração.

Os micro-nanocompósitos foram obtidos através da mistura em moinho tipo attritor dos pós de alumina CT3000, NbC nanométrico e WC micrométrico. A contaminação do material durante a moagem foi minimizada utilizando-se jarro, esferas e hastes de alumina. A duração da moagem foi de 1 hora, com velocidade de 300 rpm e álcool etílico, como meio líquido. Foram utilizados 0,5% em peso de ácido oleico como lubrificante e 0,2% em peso de PABA como dispersante. Os pós foram secos em rotoevaporadora FISATON modelo 802, a 70 °C, e posteriormente colocados em estufa a 120°C, por 12 horas para completa secagem. Os pós secos foram passados em peneiras de nylon malha 80 para desintegração dos

aglomerados fracos. As composições estudadas e seus códigos estão apresentadas na tabela 1.

Tabela1. Códigos e composições dos micro-nanocompósitos.

Códigos	Al ₂ O ₃ (% vol)	Inclusões (% vol)
ANW10	90	6% NbC e 4% WC
ANW15	85	10% NbC e 5% WC
ANW25	75	15% NbC e 10% WC

As amostras foram preparadas por prensagem uniaxial e isostática e o estudo de sinterização foi realizado em dilatômetro da marca Netszch 402C, em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 20 ° C / min até 1800°C, essa temperatura foi mantida por 1 hora. A análise microestrutural foi realizada em microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL30 e os difratogramas de raios- X foram obtidos utilizando-se radiação K α (Cu), com varredura de 2 θ entre 10 e 80°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os micro-nanocompósitos foram submetidos a análises por difração de raios- X antes e após sinterização em dilatômetro com aquecimento de 20°C/min e patamar de 1800°C por 1 hora. Antes da sinterização tem-se em todas as amostras, as três fases relativas às composições, nas proporções pré-definidas, figura 1. Durante a sinterização há a oxidação da fase WC, com formação de WO₃, sendo que a primeira não é mais observada por difração de raios- X. A fase NbC está presente em todos os difratogramas, preservando aproximadamente a proporção de seus picos e os de alumina.

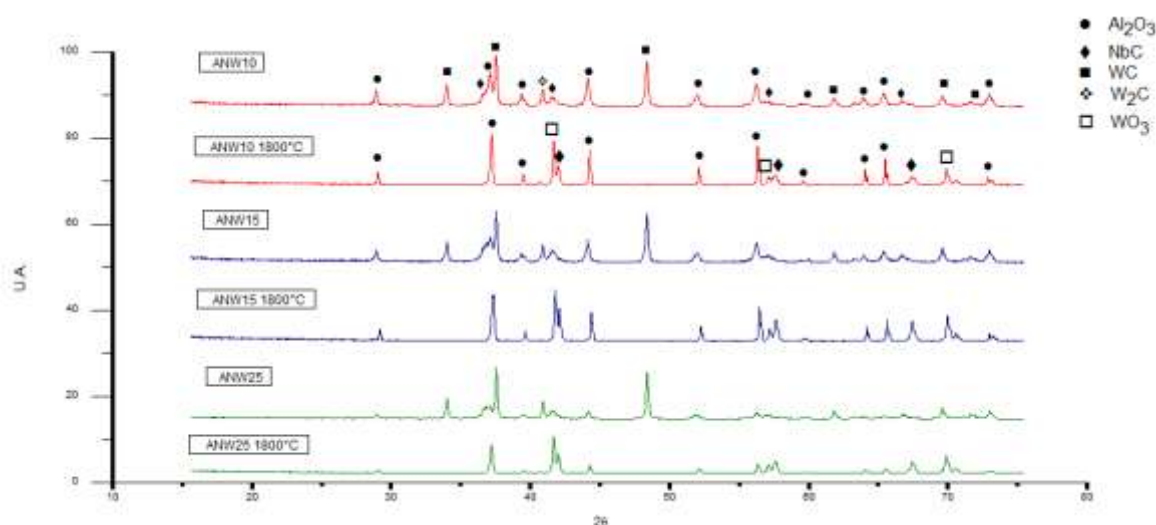


Figura 1: Difrátogramas dos micro-nanocompósitos antes e após a sinterização em dilatômetro.

A retração linear dos micro-nanocompósitos e da alumina sem inclusões foi medida em função da temperatura, figura 2 (a), sendo possível observar que a temperatura de início de retração é maior para todos os micro-nanocompósitos. Esse aumento na temperatura ocorre devido à presença de inclusões de segunda fase na matriz, que dificultam o processo de densificação ⁽¹²⁾.

As curvas contendo as máximas taxas de retração linear estão representadas na figura 2 (b), além do pico principal observa-se também a existência de picos secundários nas temperaturas de ~1200°C e entre 1500°C e 1600°C. O primeiro pico presente nas curvas dos micro-nanocompósitos pode ser relacionado ao início de formação de fase líquida, analisando-se o diagrama de equilíbrio de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:WO}_3$, figura 3, observa-se que, a partir de 1194°C, pode haver a formação de líquido. Com a presença de segundas-fases mais a formação de fase líquida, o primeiro pico de retração está associado à densificação da alumina, mas ocorre com pequena intensidade, sendo que o compósito com menor quantidade de adições possui o pico maior, isto é, tem maior retração. O pico principal, com maior intensidade, ocorre em temperaturas mais elevadas para os compósitos, em relação à alumina, sendo mais estreitos e com taxa de máxima retração maior, mas não permitem a densificação total do material. Isto só ocorre a temperaturas mais elevadas, e provavelmente envolvendo outro mecanismo de densificação.

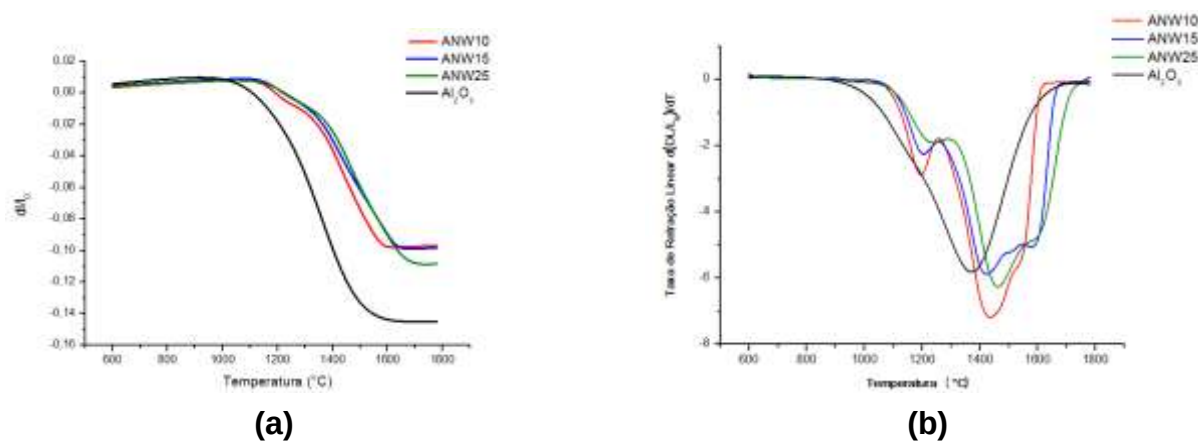


Figura 2: Gráficos de (a) retração linear e (b) taxa de retração linear.

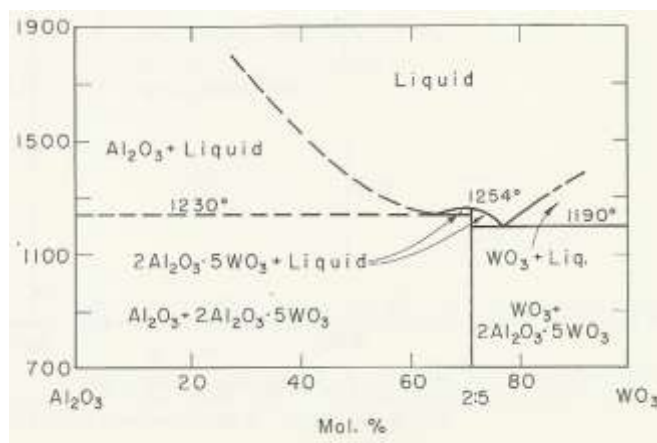


Figura 3: Diagrama de equilíbrio Al_2O_3 : WO_3 .

A tabela 2 apresenta as temperaturas de início, de máxima retração e final da retração durante o ensaio de dilatometria. A incorporação de segundas fases à matriz aumenta todas as temperaturas observadas.

Tabela 2 Temperaturas aproximadas de início de retração e picos de retração.

		Temperaturas de Sinterização (°C)				
Amostras	Densidade a Verde (%)	Início Retração	1º Pico	Pico Principal	3º Pico	Final Retração
ANW10	58,3	1050	1200	1435	1540	1630
ANW15	58,64	1050	1200	1425	1580	1670
ANW25	58,5	1050	1230	1460	1600	1700
Al_2O_3	56,8	900	—	1370	—	1690

As amostras sinterizadas em diltômetro foram fraturadas e submetidas à análise microestrutural em microscópio eletrônico de varredura, figura 4, onde é possível observar a presença de três fases distintas. A amostra de alumina CT3000 apresenta 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. É possível observar também que o crescimento de grãos foi mais inibido na amostra com maior porcentagem de inclusão, no caso, a amostra ANW25. Comparando-se as micrografias da alumina sem inclusões e micro-nanocompósitos, o modo de fratura intergranular é predominante na alumina sem inclusões enquanto que os micro-nanocompósitos apresentam os dois tipos de fratura, intergranular e transgranular.

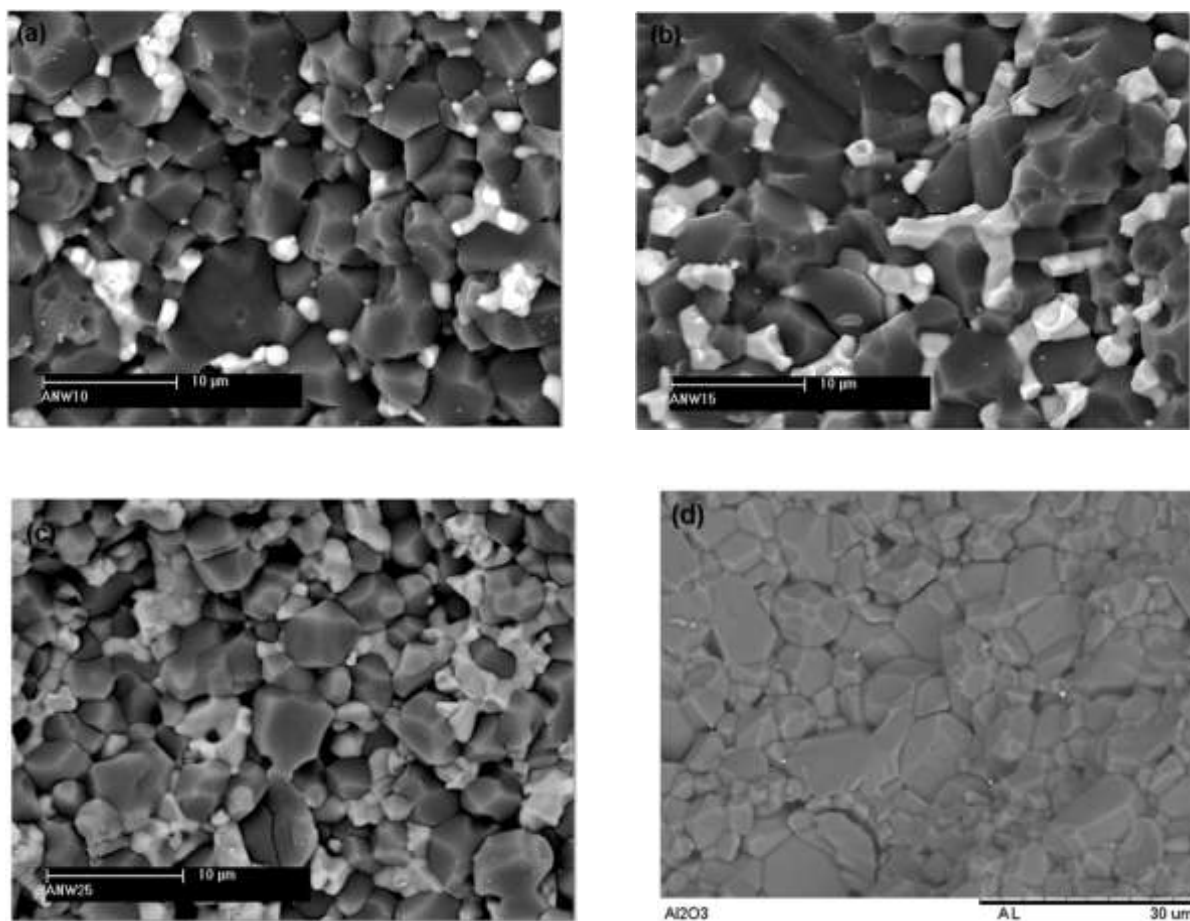


Figura 4: Amostras sinterizadas em dilatômetro a 20°C/min até 1800°C a) ANW10, b) ANW15, c) ANW25 e d) Al_2O_3 .

Na figura 5 é apresentada a micrografia da amostra ANW25, com uma distribuição bem homogênea das inclusões na matriz de alumina e uma possível alteração na fase contendo tungstênio (partículas mais claras), as formas alongadas observadas na amostra podem ser em decorrência de uma provável formação de fase líquida com mistura das duas fases no decorrer da sinterização, essa fase líquida pode ter empurrado as inclusões mais para o contorno de grão.

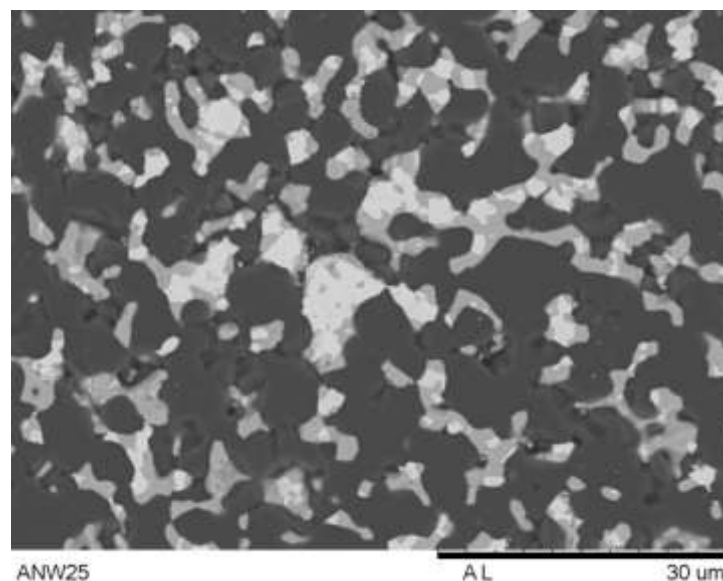


Figura 5: Micrografia do compósito sinterizado em dilatômetro e polido.

CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios-X apresentam a formação de uma nova fase nas três amostras de micro-nanocompósitos, a fase WO_3 não existente antes da sinterização, essa oxidação pode ser em decorrência da alta temperatura de sinterização.

As micrografias das amostras fraturadas apresentam três fases como esperado, e a presença de fraturas intergranulares e transgranulares. O crescimento de grãos foi mais inibido na amostra com maior quantidade de inclusões.

Na amostra polida as inclusões apresentam formas alongadas, em decorrência de uma possível formação de fase líquida contendo uma mistura das duas fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU, Y.; Processing and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}/\text{TiC}$ micro- nano-composite ceramic tool material. **Mat. Sci. Eng.**, v. A527, p.1844-1849, 2010.
2. MILLS, B. Recent developments in cutting tools materials. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 56, p. 16-23, 1996.
3. KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. Machinability of Hardened Steel Using Alumina Based Ceramic Cutting Tools. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 21, n. 3-4, p. 109-117, 2003.
4. WARREN, R. **Ceramic-matrix composites**. Chapman and Hall Inc.: N. York, 1999.

- 5 .PASOTTI, R. M. R.; BRESSIANI A. H. A.; BRESSIANI J. C. Sintering of alumina-niobium carbide composite. **Int. J.Refrac. & Hard Mat.**, v. 16, p. 423-427, 1998.
- 6 .ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. **Int. J. Refrac. & Hard Mat.**, v. 27, p. 427 – 430, 2009.
- 7 .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.
8. 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.
9. 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(3), p.330-337, 2010.
10. TROMBINI V. Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina. 2006, 227p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.
11. 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.
12. GUSTAFSSON, S.; FALK, L.K.L.; LIDÉN, E.; CARLSTROM, E. Pressureless sintered Al₂O₃–SiC nanocomposites. **Ceram. Int.**, v. 34, p.1609-1615, 2008.

INFLUENCE OF THE ADDITION OF NANOSIZED PARTICLES OF NbC AND WC MICROMETRIC IN COMPOSITES BASED Al₂O₃

ABSTRACT

Alumina based ceramics belong to the structural class of materials known, widely used in cutting tools. The alumina compared to other structural ceramics has excellent properties as wear resistance, high hardness and good chemical stability. To further improve its performance in relation to fracture toughness and mechanical strength, are often produced composites with different additives. This work was

produced micro-nanocomposite based Al_2O_3 on inclusion of nanosized particles of NbC and WC with micrometric 6:4,10:5 proportions and 15:10 vol% in relation to the study of alumina. To study the densification, micro -nanocomposites were sintered in a dilatometer with a heating rate of $20^\circ \text{C} / \text{min}$ until a temperature of 1800°C in argon. The sintered samples were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

Keywords: micro-nanocomposite, alumina, NbC, WC, microstructure.