

**“SINTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA/TiC
UTILIZANDO-SE SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO, PRENSAGEM A QUENTE E
“SPARK PLASMA SINTERING”**

V.TROMBINI^{1,2}; Z. A. MUNIR⁴; R. TOMASI²; C. A. CAIRO⁵; A. H. A. BRESSIANI¹;
E. M. J. A. PALLONE³

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP, Brazil. (e-mail: vthernandes@ipen.br)

² Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

³Universidade São Francisco, PPG de Engenharia de Materiais.

⁴ Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis.

⁵ Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, AMR-IAE.

RESUMO

Os compósitos de alumina TiC vem sendo amplamente utilizados na fabricação de ferramentas de corte. No entanto a adição dessas partículas na matriz de alumina tem um efeito prejudicial na densificação. Alternativas mais recentes para melhorar a densificação é a utilização de materiais nanoestruturados e a sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS). Neste trabalho foi estudada a sinterização de nanocompósitos de matriz de alumina contendo 0, 1, 3 e 5%vol de inclusões nanométricas de carbeto de titânio, utilizando-se sinterização sem pressão, prensagem a quente e “Spark Plasma Sintering”(SPS). A efetividade de cada uma das técnicas foi analisada através da determinação de densidade aparente, caracterização microestrutural, e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que utilização de partículas nanométrica de carbeto de titânio reduz o efeito prejudicial na sinterização, porém aumenta significativamente a reatividade do carbeto de titânio com a matriz de alumina.

Palavras-Chaves: Sinterização, Nanocompósito, Carbeto de titânio, “Spark Plasma Sintering”

INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse comercial nos compósitos de carbeto de titânio, pois os mesmos apresentam maior dureza, tenacidade, condutividade térmica e principalmente melhor resistência ao desgaste se comparado a alumina sem adição de inclusões, o que o torna um excelente material para a fabricação de diversas peças cerâmicas tais como as ferramentas de corte [1].

No entanto, a adição das partículas de carbeto de titânio na matriz de alumina causa um efeito prejudicial na densificação, sendo necessária a utilização de elevadas temperaturas de sinterização, que podem levar a reação entre a alumina e o carbeto de titânio durante a densificação. Reação essa que não apenas produz produtos gasosos, que reduzem significativamente a sinterabilidade do compósito, mas também torna o TiC deficiente em carbono, reduzindo assim a dureza do mesmo[1-3].

A solução utilizada atualmente na fabricação de peças cerâmicas do compósito de alumina/TiC é a densificação pelo método de prensagem a quente, que minimiza a reação entre a alumina e o carbeto de titânio e melhora a densificação do compósito [2].

No entanto o processo atual de fabricação desses materiais envolve alto custo [4-5]. Dentre as várias possibilidades estudadas para reduzir os custos de fabricação e melhorar as propriedades do material e, conseqüentemente, aumentar sua aplicabilidade, está a utilização de materiais nanoestruturados [6-10] e sinterização por plasma (“Spark Plasma Sintering”) [11].

A sinterização por plasma (“Spark Plasma Sintering” - SPS) [12] permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores de sinterização, o que pode minimizar a ocorrência de reações entre a alumina e o TiC, além de produzir densificação com pequeno crescimento de grãos [12-13].

O método de sinterização por plasma (SPS) é similar ao método de sinterização com pressão. Nesse método, o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite mantido sob vácuo de aproximadamente 10^{-2} mbar e pulsos de voltagem com altas correntes são aplicados diretamente no molde e no pó. O pó é

aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente através do molde de grafite. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e purificadas e um fenômeno de auto-aquecimento é gerado entre as partículas, favorecendo a transferência de calor e de massa que ocorrem rapidamente. Esse processo é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser densificado pela passagem de altas correntes alternadas [12-14].

O processo de SPS oferece várias vantagens em relação aos processos de sinterização com pressão e prensagem isostática a quente, tais como facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade. Além disso, apresenta menor consumo energético [12-14].

Baseando-se nas excelentes vantagens apresentadas pela técnica de SPS, vários pesquisadores vem estudando a sua utilização na sinterização de diferentes materiais [13-15]. Gao e colaboradores [16] encontraram resultados promissores utilizando a técnica de SPS para sinterizar nanocompósitos de alumina contendo 5%vol de SiC, obtendo compactos densos em curtos tempos de sinterização e com temperatura de 200°C abaixo das utilizadas em prensagem a quente. No caso da alumina e alumina-ZrO₂ a utilização de SPS tornou possível a obtenção de amostras com microestruturas homogêneas, maiores densidades e excelentes propriedades mecânicas [17-19].

No presente trabalho amostras de alumina contendo 0, 1, 3 e 5%vol de inclusões nanométricas de carbeto de titânio foram sinterizadas utilizando-se sinterização sem pressão, prensagem a quente e sinterização por plasma (SPS), com o intuito de verificar a efetividade de cada uma das técnicas na densificação desse nanocomposito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos pós de alumina-carbeto de titânio, utilizou-se a moagem reativa de alta energia. Na moagem reativa, foram utilizados como reagentes, pós de alumínio comercial (ALCOA-Brasil), TiO₂ (VETEC) e negro de fumo, de acordo com a estequiometria da equação (A).



A moagem reativa (MR) foi realizada em moinho de alta energia SPEX 8000 mixer/mill, com frascos e bolas de aço temperado. As condições de moagem foram definidas de acordo com trabalhos anteriores [20-22]. Para a redução dos agregados formados durante a reação e diminuir o tamanho das partículas a dimensões nanométricas, o pó foi moído por mais 1 hora após a ocorrência da reação. O pó obtido foi desaglomerado em moinho planetário, marca FRITSCH, utilizando-se frasco e bolas de aço, em meio alcoólico, com 0,2% em peso de defloculante, 4-acido aminobenzóico (PABA), durante 1h. Após a desaglomeração os pós foram submetidos a lixívia ácida seguida de lavagem em água destilada para a retirada do ferro proveniente dos meios de moagem.

O pó de $TiC + Al_2O_3$ obtido por MR foi misturado a um pó de alumina de alta pureza, AKP-53 da Sumitomo, de modo a resultar num teor global de 0, 1, 3 e 5%vol. As misturas dos pós foram realizadas em moinho de bolas, por 24 h, em solução alcoólica com 0,1% em peso de PABA, 0,5% em peso de ácido oléico e 100ppm de MgO. A secagem da suspensão alcoólica foi realizada sob fluxo de ar, ainda no interior do frasco de moagem sob agitação constante por aproximadamente 10 horas.

Para a etapa de sinterização sem pressão os corpos de prova contendo 0, 1, 3 e 5%vol de inclusões foram conformados por prensagem uniaxial com 50 MPa, na forma de pastilhas de 10mm de diâmetro e aproximadamente 5mm de altura, seguida de prensagem isostática a 200 MPa. Estes foram sinterizadas em temperatura de 1400, 1450, 1500 e 1550°C, por 2h, sob alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), sendo utilizado, durante o aquecimento, um patamar intermediário de 1050°C por 2 h [23]. Para isso utilizou-se um forno marca Thermal Technology Inc. (ASTRO Division) com elemento resistivo de tungstênio. Na prensagem a quente os corpos de prova foram sinterizados em molde de grafite, com pressão de 30MPa na forma de cilindros com diâmetro de 19 mm, e altura de aproximadamente 5mm, com temperatura de 1300°C para a amostra sem adição de inclusões, 1350°C para a amostra contendo 1%vol de inclusões, 1400°C para a amostra contendo 3%vol de inclusões e 1500°C para a amostra contendo 5%vol de inclusões, com patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 40°C/min. Para isso utilizou-se um forno marca Thermal Technology Inc. (ASTRO Division) com elemento resistivo de grafite em

atmosfera de argônio. Na sinterização usando a técnica de SPS, os corpos de prova foram sinterizados em molde de grafite na forma de cilindros com diâmetro de 19 mm e altura de aproximadamente 5mm, pressão de 50MPa, sob vácuo de 10 mbar, temperatura de 1300°C, patamar de 2min para as amostras contendo 0, 1 e 3%vol de inclusões e temperatura de 1400°C, patamar de 2min para as amostras contendo 5%vol de inclusões, com taxa de aquecimento de 200°C/min. O monitoramento da temperatura foi realizado utilizando-se pirômetro ótico, que mede a temperatura na parede do molde de grafite.

As caracterizações das amostras foram realizadas por medidas de densidade aparente, usando o método de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução (Philips – XL30-FEG), de superfícies de fratura e ensaios de microdureza Vickers em microdurômetro marca Bühler com carga de 200g (1,96N), durante 15seg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela 1 para as amostras sem inclusões mostram que a utilização das técnicas de prensagem a quente e SPS tornou possível a obtenção de amostras com densidade aparente superior a 98%DT em uma temperatura inferior à utilizada na sinterização sem pressão. Observa-se também que mesmo com a utilização de partículas nanométricas em pequenas proporções as mesmas têm efeito prejudicial à densificação da matriz de alumina, pois independente do método de sinterização utilizado, mesmo com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre a redução da densidade final dos nanocompósitos.

É conhecido que um dos obstáculos na densificação de compósitos Al_2O_3/TiC é a reação entre a Al_2O_3 e o TiC durante a etapa de sinterização em elevadas temperaturas. Estudos [2] mostram que a reação entre a Al_2O_3 e o TiC ocorre em temperaturas próximas a 1800°C para amostras com inclusões de tamanhos entre 1 e 4 μ m. No entanto, neste trabalho as inclusões utilizadas estão na faixa de nanômetros o que poderia abaixar a temperatura de reação entre a Al_2O_3 e o TiC , explicando assim a redução da densidade aparente com o aumento da temperatura de sinterização.

Tabela 1: Temperatura de sinterização e Densidade aparente, (%DT), das amostras de alumina contendo 0, 1, 3 e 5% vol de inclusões de carbeto de titânio sinterizadas sem pressão, com pressão e por SPS.

Tipo de sinterização	0%vol TiC		1%vol TiC		3%vol TiC		5%vol TiC	
	T(°C)		T(°C)		T(°C)		T(°C)	
Sem pressão	1400	98,4	1450	92,4	1500	89,6	1550	88,6
Prensagem a quente	1300	98,1	1350	98,9	1400	98,5	1400	96,0
SPS	1300	98,6	1300	99,6	1300	99,1	1400	97,5

Observando-se a Figura 1 nota-se que as amostras contendo inclusões nanométricas de carbeto de titânio, sinterizadas sem pressão, apresentaram menor tamanho de grãos quando comparadas com a amostra de alumina sem inclusões. O menor tamanho de grãos apresentado por essas amostras possivelmente ocorreu devido ao efeito de ancoramento das partículas de TiC, o qual reduz a mobilidade dos contornos de grão limitando a densificação e o elevado crescimento de grãos [1-3]. No entanto é importante observar que ocorreu um aumento no tamanho dos grãos das amostras com o aumento da quantidade de inclusões, efeito contrário ao observado na literatura [1-3]. O aumento no tamanho de grão foi provavelmente causado pela elevação da temperatura de sinterização utilizada.

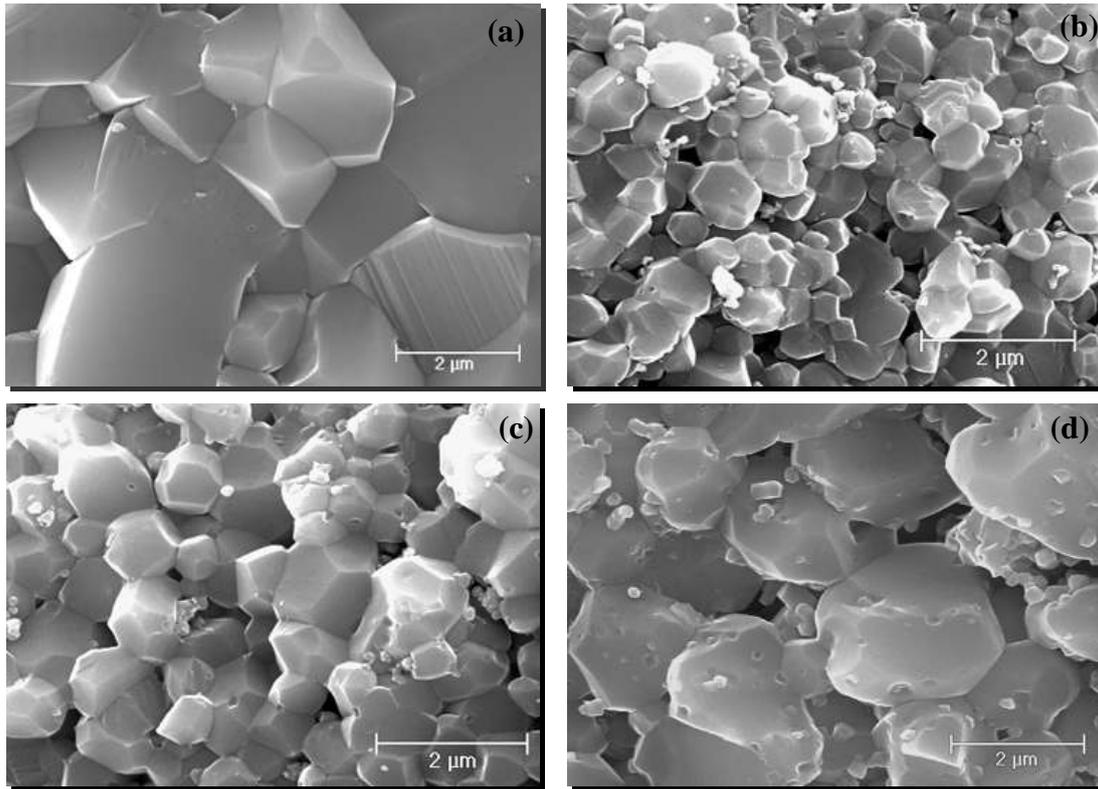


Figura 1. Micrografias das amostras de alumina contendo (a) 0, (b) 1 e (c) 3 e (d) 5% volume de inclusões de carbeto de titânio sinterizadas sem pressão a 1400, 1450, 1500 e 1550°C, respectivamente.

Na Figura 2 pode-se observar que nos compósitos prensados a quente, devido à menor temperatura de sinterização, a amostra contendo 1% volume de inclusões não apresenta acentuado crescimento de grãos. Por outro lado, quando a temperatura de sinterização foi aumentada para 1400°C as amostras contendo 3 e 5% volume de inclusões de carbeto de titânio tiveram acentuado crescimento de grão.

A atuação do carbeto de titânio na inibição do crescimento de grão é bem conhecida [2-3]. No entanto os resultados obtidos sugerem que a utilização de inclusões com tamanho nanométricos não apresentou resultados satisfatório inibição do crescimento de grãos da matriz de alumina.

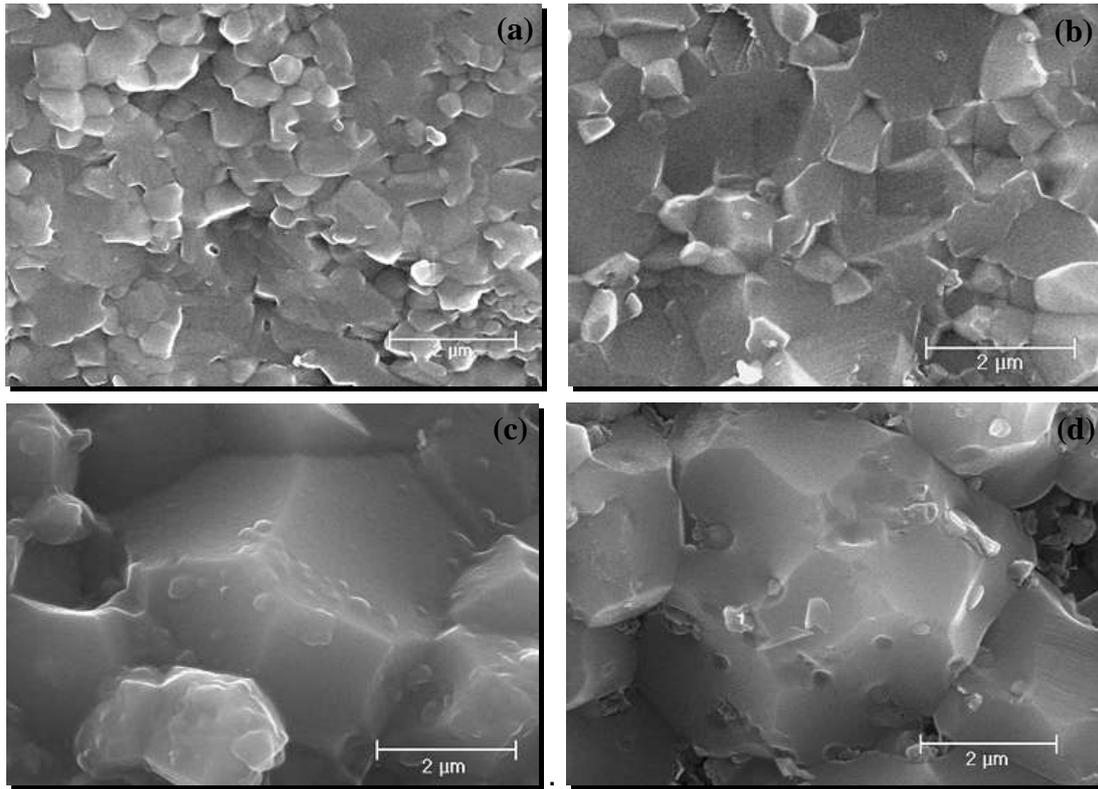


Figura 2. Micrografias das amostras de alumina contendo (a) 0, (b) 1 e (c) 3 e (d) 5% volume de inclusões de carbeto de titânio prensadas a quente a 1300, 1350, 1400 e 1400°C, respectivamente.

A Figura 3 apresenta micrografias das amostras de alumina sinterizadas por SPS. É possível observar que todas as amostras apresentaram tamanho de grão próximos, isso vale até mesmo para a amostra contendo 5%vol de inclusões sinterizada a 1400°C.

A obtenção desse resultado se deve à técnica de SPS que torna possível a utilização de curvas rápidas de sinterização com taxa de aquecimento superior a 200°C/min e curto tempo de patamar, o que minimiza o crescimento dos grãos e permite a obtenção de uma microestrutura mais homogênea.

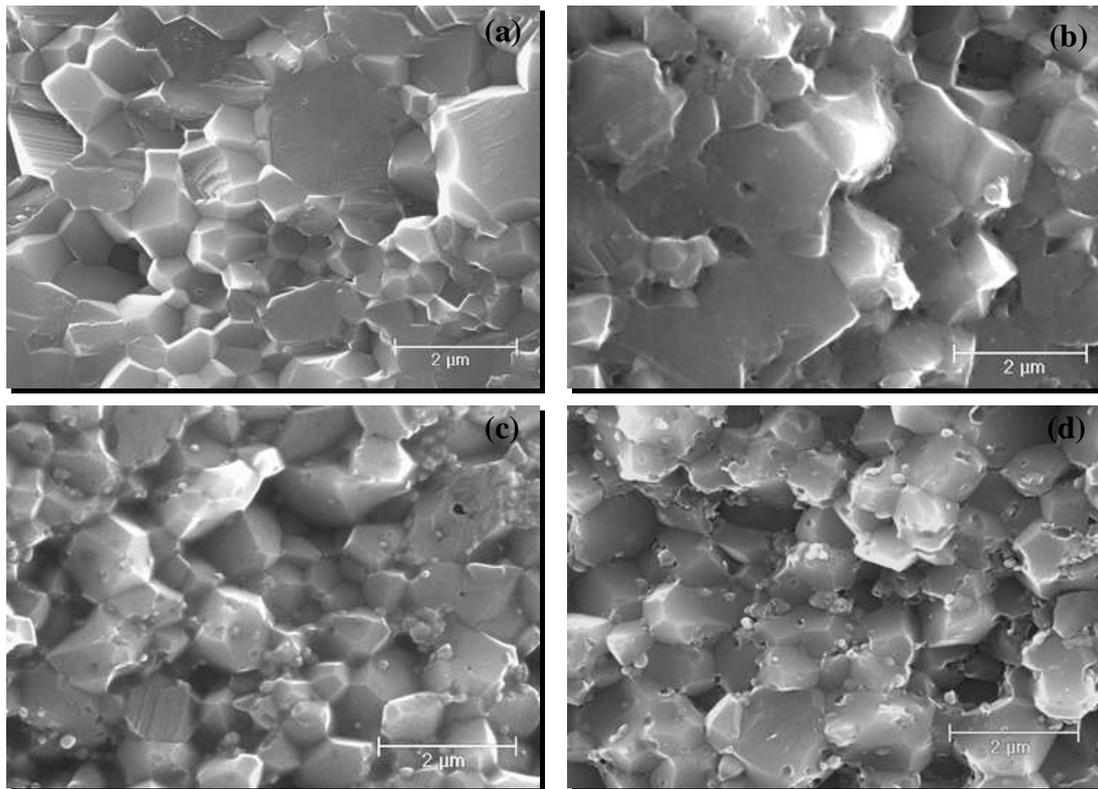


Figura 3. Micrografias das amostras de alumina contendo (a) 0, (b) 1 e (c) 3 e (d) 5% volume de inclusões de carbeto de titânio sinterizadas por SPS a 1300, 1300, 1300 e 1400°C, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta os resultados de microdureza para as amostras de alumina contendo 0, 1, 3 e 5% volume de inclusões de carbeto de titânio sinterizadas sem pressão, prensadas a quente e por SPS. Comparando os valores de dureza desses materiais com o da alumina sem inclusões, pode-se observar que apenas a amostra contendo 1% volume de inclusões, prensada a quente apresentou dureza superior a da alumina, o que pode ser atribuído a presença das partículas de carbeto de titânio na matriz de alumina, também ao pequeno tamanho de grãos e a elevada densidade aparente. A baixa dureza apresentada pelas amostras sinterizadas sem pressão se deve a baixa densidade aparente que foi em torno de 92%DT.

Apesar da maior densidade apresentada pelas amostras contendo inclusões de TiC prensadas a quente e sinterizadas por SPS, as mesmas apresentaram baixos valores de microdureza, esse resultado pode estar associado a uma possível reação entre a alumina e o TiC que causa a redução na dureza desse compósito.

Tabela 2: Resultados de microdureza das amostras de alumina contendo 0, 1, 3 e 5% vol de inclusões de carbeto de titânio sinterizadas sem pressão, com pressão e por SPS.

Microdureza (MPa)				
Tipo de sinterização	0%vol NbC	1%vol NbC	3%vol NbC	5%vol NbC
Sem pressão	19,0±0,4	17,1 ± 0,8	14,8 ± 0,5	16,2 ± 0,6
Prensagem a quente	19,8±0,3	20,5 ± 0,7	16,1 ± 0,5	15,7 ± 0,4
SPS	19,7±0,9	19,4 ± 0,7	16,5 ± 0,2	17,7 ± 0,5

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos revelou que a adição, mesmo que em pequenas proporções, de inclusões nanométricas de TiC na matriz de alumina resulta em uma diminuição acentuada da sinterabilidade.

A utilização das técnicas de sinterização com pressão e SPS proporcionaram uma melhora na densificação das amostras contendo inclusões de carbeto de titânio. Mesmo para os compósitos contendo 5% vol de inclusões, nas condições estudadas neste trabalho foi possível obter amostras com densidade de até 97,5%DT.

No caso das amostras prensadas a quente e sinterizadas por SPS foi possível observar que a microestrutura ficou mais homogênea, quando comparada com a alumina sem inclusões, apesar da presença de inclusões nanométricas de TiC não ter proporcionado inibição totalmente satisfatória do crescimento de grãos.

Os resultados de microdureza foram fortemente influenciados pelo tamanho de grãos dos nanocompósitos e principalmente pelos valores de densidade aparente.

Estes resultados deixam clara a necessidade de estudos detalhados das condições de sinterização de nanocompósitos e do efeito do tamanho das partículas de reforço na obtenção de amostras densas com pequeno crescimento de grão e boas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIM, Y-W.; LEE, J-G. Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites **J. Am. Ceram. Soc.** v. 72, n.8, p. 1333-37, 1989.
2. ISHIGAKI, T., SATO, K., MORIOSHI, Y. Pressureless sintering of TiC-Al₂O₃ composites **j. Mat. Sci. lett.** v.8, p. 678-680, 1989.
3. 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.
4. MILLS, B. Recent Developments in Cutting Tools Materials **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 56, p. 16-23, 1996.
5. Xavier, F. A.; Schramm, B. "Materiais Cerâmicos de Corte. **Tendência**, p. 32-49, 2007.
6. NIIHARA, K. New design of structural ceramics – Ceramic nanocomposites". **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99 [10], pp. 974-982, 1991.
7. STERNITZKE, M. Review: Structural ceramic nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 17, pp.1061-1082, 1997.
8. GROZA, J. R. Nanosintering, **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 987-992, 1999.
9. CHOI, S. M.; AVAJI, H. Nanocomposites – a new material design concept **Sci. Tech. of Advanced Mat.**, v.6, p.2-10, 2005.
10. LIU, N.; SHI, M.; XU, Y. D.; REN, P. P.; FENG, J. P. Effect of starting powders size on Al₂O₃-TiC composites, **Int. J. Refrac. Metals & Hard Mat.** v.22, p. 265-269, 2004.
11. ZHANG, Y; WANG, L.; JIANG, W.; CHEN, L.; BAI, G. Microstructure and properties of Al₂O₃-TiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering from high-energy ball milled reactants **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 2, pp. 3393-3397, 2006.
12. TOKITA, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering, **in Proceedings of the 2000 Powder Metallurgy World Congress** pp.729-32, Kyoto, Japan, November 2000.
13. MAMEDOV V. Spark Plasma Sintering as Advanced PM sintering Method, **Powder Metallurgy**, v.45 [4], p. 322-328, 2002.

14. MUNIR, Z. A.; ANSELMI-TAMBURINI, U. AND OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, **J. Mater. Sci.**, v. 41, pp. 763-777, 2006.
15. MISHRA R. S., MUKHERJEE A. K. Electric "Pulse Rapid Consolidation Ultra fine Grained Alumina Matrix Composite, **Mat. Sci. Eng.** v. A287, pp. 178-182, 2000.
16. GAO, L.; HONG, J.S.; MIYAMOTO H.; TORRE S. D. D. L.; Bending Strength and Microstructure of Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 20, pp. 2149-2152, 2000.
17. GAO, L.; WANG H. Z., HONG J. S., MIYAMOTO H., MIYAMOTO K., NISHIKAWA Y. AND TORRE D. D. L. Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC-Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering, **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 19, pp. 609-613, 1999.
18. WANG, S. W.; CHEN, L. D.; HIRAI, T. Densification of Al₂O₃ powder using spark plasma sintering, **J. Mater. Res.**, v. 15, n. 4, pp. 982-987, 2000.
19. SHEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z. AND NYGREN, M., Spark Plasma Sintering of Alumina **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85 [8], pp. 1921-27, 2002.
20. TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. Spark Plasma Sintering (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂ Cerâmica v. 53, pp. 62-67, 2007.
21. PALLONE, E.M.J.A.; TOMASI, R. AND BOTTA F^o, W.J. Synthesis of Al₂O₃ – TiC by reactive milling. **Materials Science Forum**, v.346, p.393 - 398, 2000.
22. BOTTA F^o, W. J.; TOMASI, R.; PALLONE E. M. J. A. AND YAVARI A. R. Nanostructured composites obtained by reactive milling **Scripta Mater.**, v.44, p. 1735-1740, 2001.
23. TROMBINI, V. **Obtenção de Nanocompósitos densos de matriz de Al₂O₃ com inclusões nanométricas de TiC, TiB₂ E NbC**, Dissertação de Mestrado no Programa de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
24. CHINELATTO, A. S. A. **Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina**, Tese de D.Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2002.

“SINTERING OF ALUMINA/TiC CARBIDE NANOCOMPOSITES USING PRESSURELESS SINTERING, HOT PRESSING AND SPARK SINTERING PLASMA”

ABSTRACT

Alumina-TiC composite come being widely used in the manufacture of cut tools, therefore studies show that the dispersion of these particles in the alumina matrix can bring improvements in the mechanical properties, the thermal conductivity and the consuming of these materials. However addition of these particles in alumina matrix has a harmful effect in the densification. More recent alternatives to improve the densification are nanostructured materials and Spark Plasma Sintering - SPS. In this work sintering of alumina matrix nanocomposites contains 0, 1, 3 and 5%vol of nanometric inclusions titanium carbide, pressureless sintering, hot pressing and Spark Sintering Plasma (SPS) was studied. The effectiveness of each one techniques was analyzed through the determination of apparent density, microstructural characterization, and microhardness Vickers. The results had shown that the use of nanometric particle of titanium carbide reduces the harmful effect in the sintering, however significantly increase the reactivity of carbeto of titanium with the alumina matrix.

Key World: Sintering, Nanocomposite, Titanium Carbide, Spark Plasma Sintering