

# ESTUDO DE PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO $Al_2O_3$ -NbC

K.P.S. Tonello\*, A.H.A. Bressiani  
\*kptonello@ipen.br

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares ,CCTM Centro de Ciência e  
Tecnologia de Materiais , Cidade Universitária , Travessa R 400,  
05508- 900 São Paulo , Brasil

## Resumo

*Compósitos à base de  $Al_2O_3$  são materiais bastante promissores devido às suas boas propriedades mecânicas, destacando-se elevada dureza e tenacidade à fratura. Neste trabalho são estudados parâmetros de sinterização sem aplicação de pressão do compósito cerâmico  $Al_2O_3$ -NbC. Foram utilizadas duas aluminas comerciais, e analisado o efeito da adição de carbetos de nióbio (5 e 20vol%). Os corpos de prova foram preparados por prensagem uniaxial e isostática a frio, e sinterizados em forno resistivo de grafite, em atmosfera de argônio, no intervalo de temperatura de 1600°C a 1750°C, com patamar de 30 minutos.*

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

## 1. Introdução

A utilização de materiais cerâmicos para uso estrutural tem sido amplamente estudada. As cerâmicas apresentam características importantes como alto ponto de fusão, alta dureza e boa inércia química, por isso suportam utilização em altas temperaturas de serviço. A baixa densidade, inércia química e alta dureza apresentada pelos materiais cerâmicos, oferecem um potencial adicional para estender os limites de performance além daqueles oferecidos pelos materiais metálicos <sup>(1)</sup>. Ainda existem questões fundamentais a serem resolvidas para que cerâmicas com fins estruturais sejam, definitivamente utilizadas e aceitas com maior segurança. A maior parte dessas questões está relacionada à característica frágil

dos materiais cerâmicos, isto se refere a dois motivos principais: primeiro, à característica intrínseca das cerâmicas de possuírem fortes ligações químicas, iônicas e/ou covalente, responsáveis pela baixa tenacidade, quando comparados com os metais e segundo, pela presença de microdefeitos, capazes de ocasionar falhas catastróficas durante a utilização. estes problemas são temas de muitas pesquisas. Novos materiais têm sido estudados pela mistura de diferentes pós cerâmicos, dando origem aos compósitos cerâmicos que, pela associação das características típicas de cada componente, resultam em produtos com características superiores àquelas de cada componente em separado. Esta técnica, de mistura de diferentes pós cerâmicos, tem se apresentado como uma alternativa interessante e econômica para conferir propriedades superiores às cerâmicas <sup>(2),(3)</sup>. Compósitos de matriz cerâmica (CMC) à base de alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ , têm sido muito empregados em componentes de alta tecnologia como por exemplo, para a utilização em ferramentas de corte, componentes resistentes ao desgaste, pressão, temperatura, por exemplo <sup>(4),(5),(6)</sup>.

Carbetos refratários são materiais de uso promissor como segunda fase em CMC's. Estes são essencialmente formados pela combinação do carbono com metais de transição dos grupos IVn e VI <sup>(7)</sup>. A utilização de carbetos como reforço em compósitos de matriz de alumina deve-se, em boa parte, à melhoria de propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura e dureza, e de desgaste <sup>(4)</sup>. A adição de carbetos refratários também provoca, em alguns casos, o aumento da condutividade térmica, pela formação de uma fase intergranular altamente condutora. <sup>(8)</sup>

O compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  têm sido estudado visando a obtenção de métodos de processamento que confirmam propriedades de dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade semelhantes às propriedades apresentadas pelas ferramentas de corte comerciais de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ . A Tabela I apresenta os valores comparativos entre os dois materiais.

Tabela I – Comparação dos compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC

Material	Dureza (GPa)	Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Módulo de Elasticidade (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	18,9 <sup>(9)</sup>	4,1 <sup>(9)</sup>	415 <sup>(9)</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiC	19 <sup>(10),(11)</sup>	4,0 – 4,2 <sup>(10),(11)</sup>	420 <sup>(10),(11)</sup>

Sendo as propriedades dos materiais diretamente relacionadas com a sua microestrutura, a introdução controlada de aditivos específicos permite a melhora das propriedades finais<sup>(12)</sup>.

## 2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de pós de Alumina comercial, (Alcoa A16 SG) e (Alcoa A1000), a estas aluminas foram adicionadas diferentes quantidades de Carbetto de Nióbio (Hermann C. Stark). 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 pós de alumina foram utilizados como material base na produção do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NbC, de acordo com a tabela II, onde as composições estudadas estão divididas e nomeadas de acordo com as quantidades de matéria prima em relação ao volume final no compósito.

Tabela II: Códigos e composições dos materiais estudados

Composições	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% Vol)	NbC (% Vol)
A1	100 (A1000)	-
A6	100 (A16)	-
A15N	95	5
A65N	95	5
A120N	80	20
A620N	80	20

Após pesadas, as matérias primas foram moídas nas proporções desejadas em atritor por 6h, com jarro, esferas e haste de alumina e álcool isopropílico como meio líquido. Para retirada do álcool os pós foram passados em rotoevaporador à 90°C e 60 rpm, e em seguida colocados em estufa a 120° por 24h. A análise de área de

superfície das composições em estudo foi realizada pelo método de adsorção gasosa BET (Brunauer, Emmet e Teller) e conformados por prensagem uniaxial utilizando-se matriz quadrada de 14x14 mm e pressão de 50 MPa, e prensagem isostática a 200 MPa, por um minuto. As densidades teóricas dos compósitos foram calculadas de acordo com a regra das misturas, conforme equação A, esses dados foram utilizados para comparação com as densidades obtidas experimentalmente.

$$\frac{1}{\rho_{\text{compósito}}} = \sum \frac{\%massa_{\text{componentes}}}{\rho_{\text{componentes}}} \quad (A)$$

Para o estudo inicial das condições de sinterização do compósito foram escolhidas quatro temperaturas, 1600°C, 1650°C, 1700°C e 1750°C, fixando-se o tempo de patamar em trinta minutos, e utilizando atmosfera de argônio, 14 KPa durante o patamar. A densidade das amostras sinterizadas foi calculada a partir do princípio de Arquimedes, utilizando-se a fórmula B:

$$\rho_{\text{hidrostática}} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (B)$$

Com os dados de dimensão e massa das pastilhas também foram medidas as perdas de massa, retração linear dos compósitos, a porosidade aparente foi calculada pela equação:

$$Porosidade = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (C)$$

As amostras foram fraturadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura, da marca Philips modelo XL30, após recobrimento com ouro.

### 3. Resultados e Discussão

As densidades teóricas dos materiais base e a densidade das composições calculada pela equação A estão listadas na Tabela III.

Tabela III: Densidades teóricas, área de superfície e densidade à verde

Material	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Área de superfície específica (g/m <sup>2</sup> )	Densidade à verde (%Dt)
A1	3,98	9,67	58
A6	3,98	12,56	55
A15N	4,033	10,22	58
A65N	4,033	12,17	55
A120N	4,221	8,87	57
A620N	4,221	11,65	54

A presença do carbeto de nióbio em pequenas quantidades contribui para o aumento da área de superfície específica auxiliando durante a moagem na quebra de partículas. Este mesmo efeito não é verificado para composições de alumina mais fina. Na presença de maior quantidade de carbeto a área de superfície é diminuída, provavelmente devido à maior dificuldade de quebra de partículas de NbC.

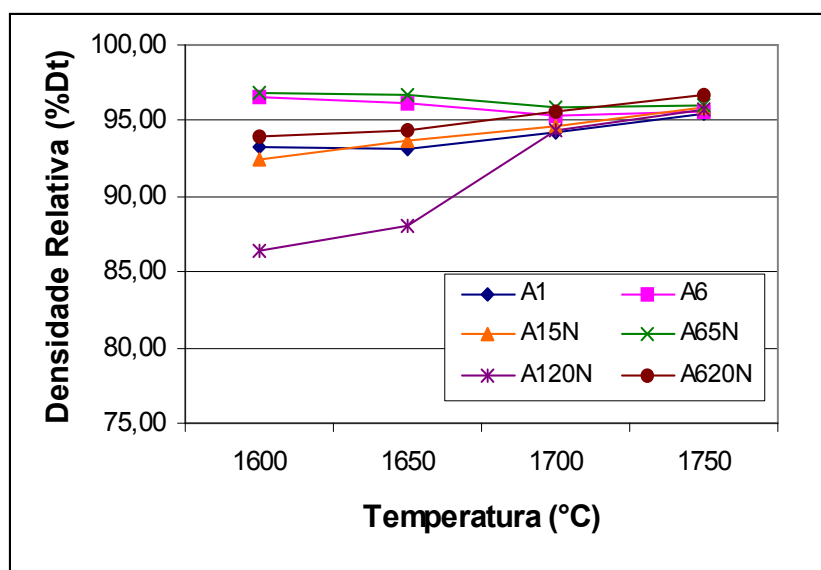


Figura I: Densidades relativas

Após as sinterizações, foram calculadas as densidades relativas. A evolução da densidade de cada compósito, em função da temperatura de sinterização pode ser observada na figura I.

Analisando os dados de densidades relativas em função da temperatura de sinterização, pode-se observar que a densificação dos compósitos com alumina A16 pura e com 5% de carbeto de nióbio foi mais eficiente em temperaturas mais baixas e à medida que se aumenta a quantidade de carbeto torna-se necessário um incremento na temperatura de patamar para atingir os mesmos níveis de densificação.

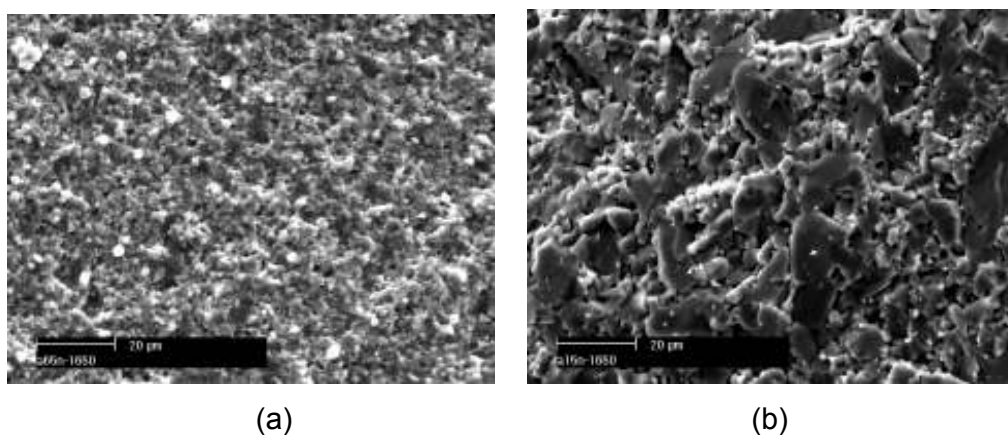
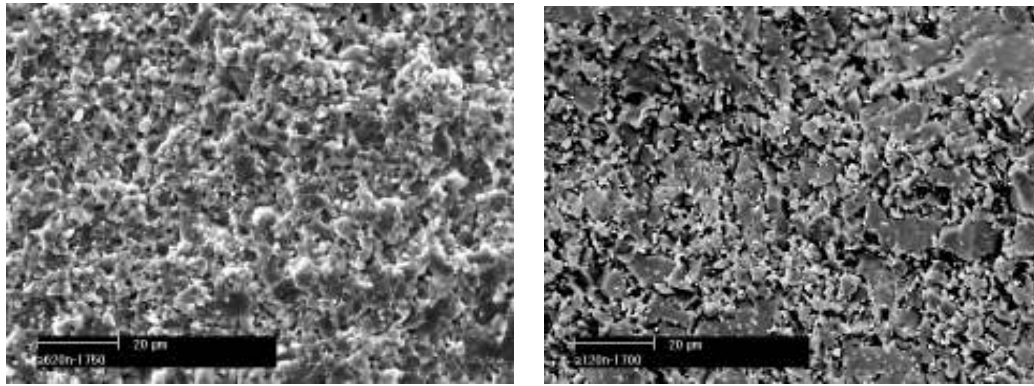


Figura II: Comparação entre compósitos contendo 5% NbC em vol. sinterizados a 1650°C (a) A65N e (b) A15N

Observando as micrografias da superfície de fratura mostradas na figura II é possível verificar que na amostra contendo maior tamanho inicial das partículas de alumina A15N houve crescimento anormal dos grãos de alumina e menor uniformidade na distribuição de tamanho de grão, havendo poros residuais e grãos de carbeto na forma intragranular, em oposição à amostra de alumina mais fina onde os grãos de alumina são menores e apresentam tamanhos semelhantes.

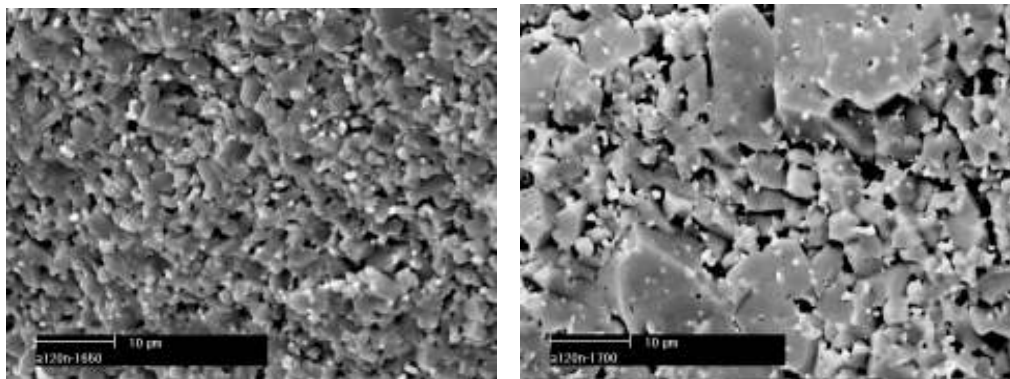


(a)

(b)

Figura III: Comparação entre compósitos contendo 20% NbC em vol.(a) A620N - 1750°C e (b) A120N – 1700°C

Com o aumento da temperatura a densidade dos compósitos também aumentou, indicando menor presença de poros nas amostras; houve maior crescimento de grãos de alumina como observado nas micrografias da figura III. Nesta figura é possível observar que a influência dos grãos de carbeto no crescimento de grão de alumina foi pequena, estes causam aumento na temperatura de sinterização do compósito mas não oferecem barreira física ao crescimento dos grãos de alumina, sendo englobados pelos grãos maiores durante o crescimento.



(a)

(b)

Figura IV: Micrografias do compósito A120N sinterizadas a: (a) 1650°C e (b) 1700°C

Apesar da diferença no comportamento de sinterização dos compósitos, todos apresentaram perdas de massa em torno de 1,3%. Os materiais que apresentaram baixa densidade relativa, apresentaram também maior porosidade, com valores acima de 10% em alguns casos, em grande parte devido a temperatura de sinterização ser insuficiente para sinterização, neste casos, um aumento na temperatura possibilitou o fechamento de poros causando melhora na densidade.

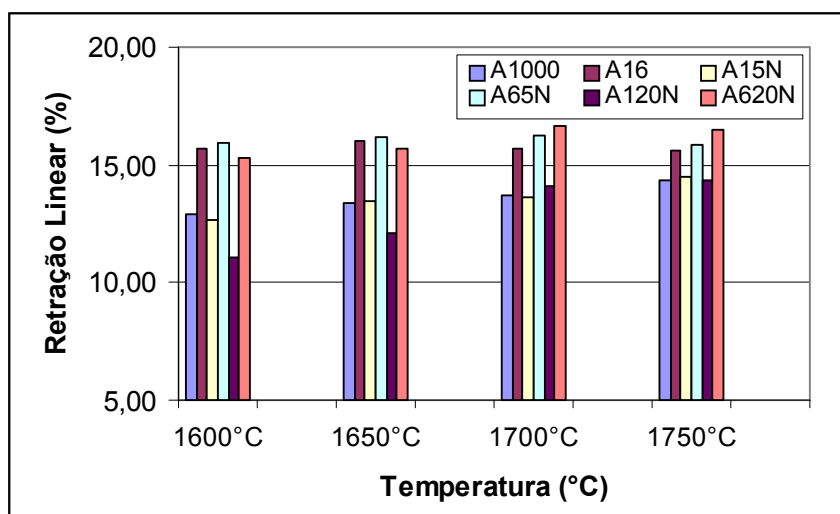


Figura VI: Retração Linear

A retração linear é importante para indicar quais as melhores composições para estudos futuros e também a evolução na sinterização. Como esperado, nas temperaturas em que apresentam maior densidade as amostras também apresentam maior retração, como visto na figura V.

#### 4. Conclusão

Neste trabalho de sinterização do compósito alumina carbeto de Nióbio, foram estudados diferentes parâmetros como tamanho inicial de partícula, concentração de carbeto na matriz e temperaturas de sinterização. Com isto pode ser verificado que a área de superfície das partículas de alumina exerce grande influência na sinterização podendo gerar crescimento anormal de grão de alumina, com porosidade residual e aprisionamento dos grãos de carbeto no interior dos grãos de alumina. A presença de carbeto de nióbio em grandes quantidades faz com que a temperatura de sinterização do compósito seja aumentada, sem que haja diminuição nos grãos de alumina em comparação aos compósitos contendo menor quantidade de carbetos.



## 5. Agradecimentos

Ao PRONEX, CAPES, FAPESP.

## 6. Referências

1. Chiang, Y-M, Birnie III, D., Kingery, W.D.; Physical Ceramics, John Wiley & Sons Inc., New York, EUA (1997)
2. M.Rosso, Journal of Materials Processing Technology, 2006, 175, 364–375.
3. K. Krell, D. Klaffke, J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79 (5), 1139–1146.
4. R.M.R.Pasotti, A. H. A.Bressiani, J. C.Bressiani; International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1998, 16, 4-6, 423-427.
5. C.H. Xu, J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25 (5), 605-611.
6. W. Acchar, D. Schwarze , P. Greil, Materials Science and Engineering, 2003, A351, 299-303
7. Storms , E. K., “The Refractory carbides”, Academic Press Inc., (1967)
8. Upadhyaya, G.S.; “Nature and Properties of Refractory Carbides”, Nova Science Publishers, Inc (1996)
9. A.H. Rumbao, “Influência da Ítria nas Propriedades Mecânicas e Térmicas do Compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20% NbC”, Dissertação de Mestrado, IPEN (2002).
10. W. Acchar, P. Greil, A.E. Martinelli, F.A.Vieira, A.H.A. Bressiani, J.C. Bressiani; Ceramics International, 2001, 27, 225-230.
11. J.R.B. Silva, W. Acchar, J.A.P. Costa; W.H. Losch , Phys. Stat. Sol., 2001, (a) 187, 1, 113-118.
12. W.Acchar, C.A. Cairo, A.M. Segadães, Materials Research, 2005, 8(1), 109-112.

Study of sintering parameters of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC composite

Abstract

*Alumina based composites are promising materials due to their high mechanical properties, such as high hardness and fracture toughness. In the present work pressureless sintering behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC composite was studied. Two*

*commercial aluminas were used, and the effect of niobium carbide addition (5 and 20vol%) were analyzed. The samples were prepared by uniaxial and cold isostatic pressing, sintering was performed in a graphite resistance furnace, using argon atmosphere and sintering temperatures between 1600°C and 1750°C/ 30 minutes.*

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