

## SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA COM ADIÇÕES DE TaC E NbC

Karolina Pereira dos Santos Tonello\*; Ana Helena de Almeida Bressiani; José Carlos Bressiani

\* kptonello@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242- Cidade Universitária, São Paulo-SP, Brasil

### Resumo

*Uma das aplicações mais severas de materiais cerâmicos para alta resistência ao desgaste são as ferramentas de corte; as solicitações térmicas, mecânicas e químicas a que são expostas durante a usinagem geram desgaste, como por exemplo, formação de trincas e quebra. Uma das possibilidades utilizadas para aumentar a resistência mecânica e a vida útil de ferramentas cerâmicas é a produção de compósitos de alumina com adição de partículas de carbetos como reforço microestrutural. Para tornar a produção destes materiais mais eficiente é necessário compreender os mecanismos de densificação. Neste trabalho o comportamento de sinterização de compósitos de  $Al_2O_3$  com adição de TaC e NbC foi estudado por dilatométrica, utilizando taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$  até  $1800^\circ C$ . A adição dos carbetos à matriz de alumina dificulta a densificação e provoca aumento nas temperaturas de início e final de sinterização.*

**Palavras Chave:** compósitos, alumina, carbetos, sinterização

### Introdução

O desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados em condições severas de desgaste é um desafio na área de ciência de materiais. As cerâmicas estruturais constituem uma classe de materiais com propriedades necessárias para a aplicação de materiais sob condições severas tais como a elevada dureza, alta resistência ao desgaste, estabilidade química e de propriedades mecânicas a alta temperatura. [1, 2, 3, 4] Porém, além das boas propriedades as cerâmicas tem, em geral, baixa tenacidade à fratura o que dificulta a utilização em larga escala em

aplicações estruturais. <sup>[5]</sup> O desenvolvimento de materiais compósitos tem como objetivo a produção de materiais com características não proporcionadas pelas cerâmicas monolíticas. <sup>[1--6]</sup> A escolha das fases constituintes de um compósito depende das características finais que se deseja alcançar e pode modificar o processo de produção do material. <sup>[7]</sup>

Compósitos de matriz cerâmica reforçados com partículas apresentam a vantagem de serem obtidos por técnicas mais simples de processamento e conformação de pós e apresentarem propriedades isotrópicas, quando comparados a compósitos reforçados por fibras ou whiskers. <sup>[8, 9]</sup> Em aplicações estruturais a utilização de alumina como matriz de compósitos se deve às características da alumina monolítica, e os reforços de são adicionados à matriz para melhorar propriedades mecânicas como a tenacidade à fratura. <sup>[8]</sup> A utilização de partículas de carbeto de metais de transição dos grupos IV e V como, TiC, NbC e TaC para reforço de matriz de alumina ocorre porque estes carbeto compartilham propriedades como alta dureza, elevado ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica. <sup>[10, 11]</sup> Estas propriedades fazem com que a adição de carbeto de metais de transição à matriz de alumina possam conferir ao compósito maior resistência mecânica, sendo o NbC <sup>[12, 13, 14]</sup>, e o TaC <sup>[15, 16]</sup> potenciais reforços de matriz cerâmica para aplicações severas como ferramentas de corte devido à semelhança com o TiC utilizado em materiais comerciais.

O estudo de compósitos de matriz de alumina com reforço de carbeto é tema de diversos artigos, pois a presença de partículas rígidas e inertes na matriz altera a densificação da alumina devido à diferença na temperatura de sinterização entre as fases, podendo causar redução da sinterabilidade. Para a obtenção de compósitos densos e que possam ser aplicados comercialmente é necessário estudar parâmetros como, temperatura de sinterização adequada do compósito e as modificações decorrentes do processo de densificação. <sup>[17, 18]</sup>

O objetivo deste trabalho foi estudar a sinterização de compósitos à base de alumina e as modificações provocadas no processo de sinterização de quando realizada a adição de diferentes carbeto de metais de transição, visando determinar condições de produção e sinterização dos diferentes materiais desenvolvidos.

## Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados dois carbeto de metal de transição NbC (H.C.Stark) e TaC (H.C. Starck). Para a produção dos compósitos foi adicionado 1,5% em volume de cada carbeto à matriz de alumina A16 SG (Alcoa), tabela 1.

Tabela1: Composições estudadas

| Composição | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%) | NbC (VOL%) | TaC (VOL%) |
|------------|---------------------------------------|------------|------------|
| <b>A</b>   | 100                                   | -          | -          |
| <b>A1N</b> | 98,5                                  | 1,5        | -          |
| <b>A1T</b> | 98,5                                  | -          | 1,5        |

As composições foram preparadas por moagem em moinho attritor, por 6 horas, a 400 rpm, em álcool isopropílico, com jarro e hastes de alumina. Após a moagem os compósitos foram secos em rotoevaporadora. Para completar a secagem as amostras foram colocadas em estufa a 120°C, por 24h. Os pós foram desaglomerados e conformados por prensagem uniaxial seguida por prensagem isostática a pressão de 200 MPa. Foi utilizado método de espalhamento de Laser para determinar o tamanho de partícula dos compósitos estudados.

A cinética de sinterização dos compósitos foi estudada por meio de ensaios de dilatométrica. A densidade aparente dos compósitos foi calculada utilizando-se a equação A.

$$\Delta\rho = \left[ \frac{\left(\frac{L_0}{L_t}\right) \rho_0}{\rho_{teórica}} \right] \cdot 100 \quad (A)$$

Onde  $\rho_0$  é a densidade a verde do compósito,  $L_t$  é a variação no comprimento e  $L_0$  é o comprimento inicial da amostra. Com os resultados de dilatométrica foram também obtidos os valores de temperatura de início de retração dos compósitos e de máxima taxa de retração.

## Resultados e Discussão

Os materiais de partida foram analisados quanto ao tamanho de partículas e área de superficial específica. Os resultados estão listados na Tabela 2. Com os

dados obtidos pela análise de adsorção gasosa foi verificado que houve uma grande diferença entre a área de superfície específica dos carbetos e a da alumina utilizada. Esta diferença pode alterar a cinética de sinterização do compósito.

Tabela 2: Área superficial específica dos materiais estudados

| <b>Material</b>   | <b>A16</b> | <b>NbC</b> | <b>TaC</b> |
|---|------------|------------|------------|
| <b>Área de superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b> | 12,56±0,04 | 1,98±0,02  | 3,09±0,50  |
| <b>Tamanho de Partículas d<sub>50</sub> (µm)</b>        | 0,39       | 1,42       | 3,48       |

O tamanho de partícula dos compósitos foi medido após a moagem dos materiais, Tabela 3. A presença dos carbetos faz com que os compósitos tenham tamanho médio de partícula maior do que a da alumina sem aditivos moída nas mesmas condições.

Tabela 3: tamanho médio das partículas

| <b>Composição</b> | <b>Tamanho médio de partículas (µm)</b> |
|-------------------|---|
| <b>A</b>          | 0,32                                    |
| <b>A1N</b>        | 0,57                                    |
| <b>A1T</b>        | 0,63                                    |

Os gráficos de retração em função da temperatura dos compósitos com 1,5 vol.% de NbC e 1,5 vol.% de TaC, e da alumina, sem carbetos foram agrupados na Figura 1(a). Os gráficos mostram o deslocamento da curva de retração provocado pela presença dos diferentes carbetos estudados. A presença de partículas rígidas na matriz de alumina provoca diminuição na retração. Observando-se os gráficos, a diferença de retração entre os dois carbetos também é visível, as inclusões de TaC provocaram menor retração do que as inclusões de NbC; comparado à amostra A o compósito com NbC teve retração total de 16,7%, enquanto o compósito com TaC teve retração 15,95%, menores do que a amostra sem aditivo que apresentou retração de 17,4%. A pequena diferença na retração total dos compósitos pode estar relacionada à densidade à verde dos compósitos estudados, o maior tamanho de partícula dos carbetos permite melhor arranjo espacial das partículas dos compósitos na etapa de conformação.

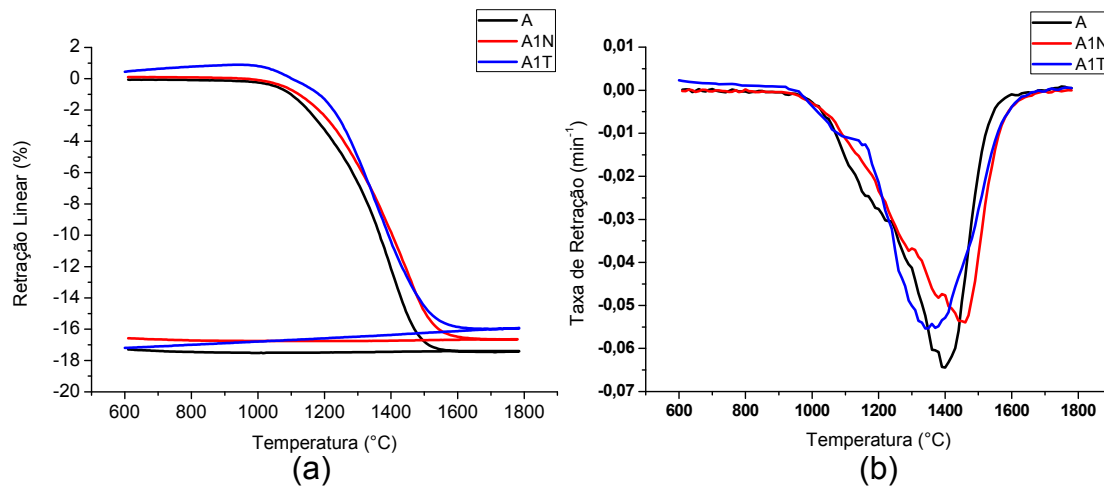


Figura 1: Gráficos de (a) retração Linear e (b) taxa de retração dos compósitos

A presença de segunda fase provocou deslocamento do início da sinterização e da máxima taxa de retração para as duas composições as amostras, Figura 1(b). Com 1,5% de NbC na matriz a taxa de retração do compósito (A1N) foi diminuída; o início, o final da sinterização e a temperatura de máxima retração da alumina ocorreram a temperaturas mais altas do que para a alumina sem aditivos, Tabela 4. Houve diminuição na retração e aumento na temperatura de início e final de sinterização da amostra A1T; neste mesmo material a houve queda na temperatura de máxima retração comparada à alumina sem aditivos e à amostra A1N. Nos dois compósitos houve pouca diferença nas temperaturas de início e final da sinterização das amostras.

Para os compósitos estudados há a hipótese de que as partículas de NbC e TaC, que são maiores, mais rígidas e quimicamente inertes em relação à alumina alterem a densificação da matriz por efeito de ancoramento. Neste caso os carbeto fornecem uma barreira física ao fechamento da matriz.

Tabela 4: Valor de densidade à verde e temperatura de início e final de sinterização e taxa máxima de retração

| Amostra | Densidade à verde (%) | Temperaturas de sinterização (°C) |                         |       |
|---------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------|
|         |                       | Início                            | Máxima taxa de retração | Final |
| A       | 55,6                  | 951                               | 1400                    | 1590  |
| A1N     | 57,6                  | 980                               | 1460                    | 1620  |
| A1T     | 56,0                  | 970                               | 1359                    | 1630  |

Analisando as curvas de densidade aparente, Figura 2(a), em comparação com a amostra A os compósitos A1T e A1N atingiram as densidades máximas do estudo em temperaturas maiores do que a da alumina. O compósito A1T teve a menor densidade relativa comparado às demais amostras estudadas, atingindo densidade máxima de 94,5%, enquanto os demais materiais atingiram densidade de aproximadamente 98 %.

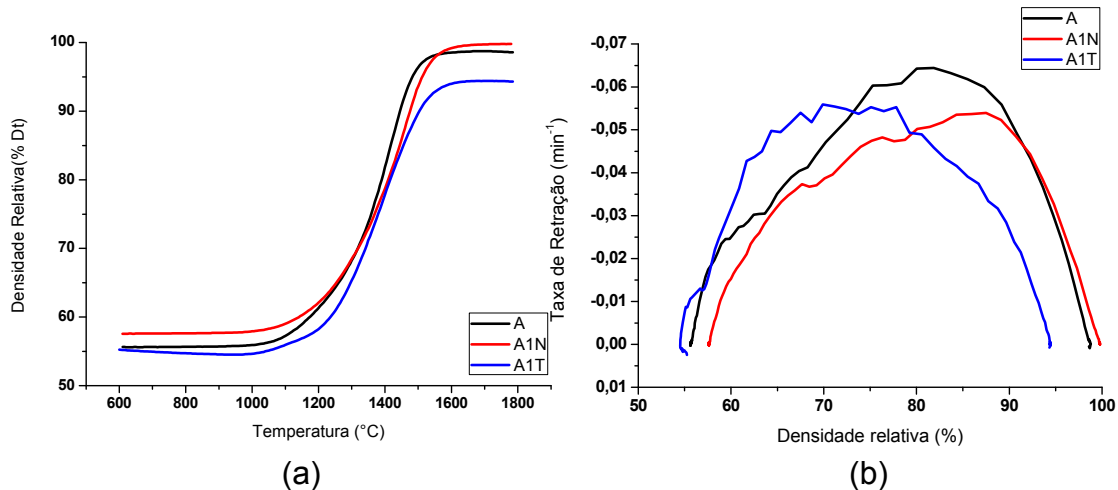


Figura 1: (a) densidade relativa calculada pela equação A (b) Taxa de retração em função da densidade relativa

Na figura 2 (b) foi verificado que a adição de carbetos não modifica o processo de sinterização da alumina, indicando que não houve reação entre o reforço e a matriz, neste caso, como há diferença de tamanho de partícula entre a alumina e os carbetos a presença de partículas inertes de NbC e de TaC fornecem ao sistema uma barreira física que atrapalha a densificação. Foram atingidas densidades semelhantes entre a amostra A e a amostra A1N, a presença de NbC faz com que a densificação ocorra a temperaturas mais altas; também houve menor retração das amostras, uma vez que neste compósito a densidade à verde é maior no início da sinterização; na amostra A1T não foram atingidas altas densidades e o início da densificação ocorreu a temperaturas mais altas, também com queda na retração. Em trabalhos anteriores sobre sinterização de compósitos à base de alumina com NbC foi verificado que um dos principais efeitos da presença deste carbeto na matriz é o ancoramento, que dificultou a mobilidade do contorno de grãos da alumina e causou diminuição no tamanho de grãos.<sup>[17]</sup> Com características semelhantes às do NbC, o mesmo efeito de ancoramento é provocado pelo TaC quando usado como aditivo.

## Conclusões

A produção de compósitos à base de alumina com adições de partículas de NbC e TaC foi estudada. A presença de carbeto fez com que o tamanho de partícula dos compósitos fosse maior do que da composição base e os compósitos obtidos tiveram tamanho de partículas semelhantes após a etapa de moagem. A utilização do TaC e do NbC diminuiu a retração das amostras e provocou aumento na temperatura de início da sinterização e de final de sinterização. Quanto à densificação as amostras de alumina sem adição e com NbC tiveram densidades semelhantes enquanto a amostra com 1,5vol% de TaC atingiu densidades menores. Os resultados indicam que houve efeito de ancoramento para os compósitos estudados.

## Referências Bibliográficas

1. LIANG, Y.; DUTTA, S.P.; “Application trend in advanced ceramic technologies”, **Technovation**, v. 21, p. 61–65, 2001;
2. ROSSO, M.; Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, **J. Mater. Process. Technol.**, v. 175, p. 364–375, 2006.
3. KAYA, H., “The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine”, **Composites Science and Technology**, v.59, p. 861-872, 1999;
4. XIKUN, L.; JING, L.; LIKE, Q.; TONG,C., GUANMING, C. YANBIN, S “Composition, Characteristics and Development of Advanced Ceramic Cutting Tools” **Journal of Rare Earths**, V. 25( 2), p. 287-294, 2007;
5. GOGOTSI, G.A.; “Fracture toughness of ceramics and ceramic composites”, **Ceramics international**, v. 29, p.777–784, 2003;
6. ASHBY, M.F., “Criteria for selecting the components of composites”, **Acta metal et mater.**, V. 41(5), p. 1313-1335, 1993
7. MOYA, J.S., LOPEZ-ESTEBAN, S., PECHARROMAN, C.; “The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites”, **Progress in Materials Science**, V. 52, p.1017–1090, 2007
8. EKSTROM, T. “Alumina Ceramics with Particle Inclusions”, **Journal of the European Ceramic Society**, v.11, p. 487-496, 1993;
9. AYYAR A., CHAWLA, N. “Microstructure-based modeling of crack growth in particle reinforced composites”, **Composites Science and Technology**, v.66 p.1980–1994, 2006
10. WILLIAMS, W.S., “Physics of transition metal carbides”, **Materials Science and Engineering**,v.A105/106, p. 1-10, 1988
11. JHI, S-H, LOUIE,S.G, COHEN,M.L., IHM, J, “Vacancy Hardening and Softening in Transition Metal Carbides and Nitrides”, **Physical Review Letters**, v.86(15), p. 3348-3351, 2001;
12. ACCHAR, W.,GREIL, P., MARTINELLI, A. E. , CAIRO, C. A. A. , BRESSIANI A. H. A. BRESSIANI J. C., “ ” **J. Eur. Cerm. Soc.**, v. 20, p.1765-1769, 2000.
13. ACCHAR, W.; GREIL, P., MARTINELLI, A. E.; CAIRO, C. A. A.; BRESSIANI A. H. A.; BRESSIANI J. C. **Ceramic International**, v. 27, p. 225-230, 2001.

14. PASOTTI R. M. R.; BRESSIANI A. H. A.; BRESSIANI J. C. **Int. J.Refrac.& Hard Mat.** v. 16, p. 423-427, 1998.
15. KHALEGHI,E., YEN-SHAN LIN, Y-S, MEYERS, M.A., Olevsky,E. A., “Spark plasma sintering of tantalum carbide”, *Scripta Materialia*, v.63, p.577-580, 2010;
16. ZHANG, X.; HILMAS,G.E.; FAHRENHOLTZ,W.G.; “Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics”, **Materials Science and Engineering: A**, V. 501(1-2), P. 37-43, 2009.
17. TONELLO, K.P.S.; BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A.,” **“Estudo de sinterização de compósitos à base de aluminas comerciais”** ; In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá, SP, 2009. Anais do 53º Congresso brasileiro de cerâmica. São Paulo, ABC, 2009 Ref. 09-015.
18. ACCHAR, W.; SEGADÃES, A.M.” Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide” **Int. J.Refrac.& Hard Mat.** v. 27, p. 427-430, 2009.

### **SINTERING OF ALUMINA-BASED COMPOSITES WITH ADDITIONS OF TaC and NbC ABSTRACT**

Cutting tools as one of the toughest applications of high wear resistance ceramic materials; thermal, mechanical and chemical loads that are exposed during machining generate wear, such as formation of cracks and breaks. The production of alumina based composites with addition of carbide particles as reinforcement microstructure is used to increase mechanical strength and ceramic cutting tools life. To improve the production of these materials is necessary to understand mechanisms of densification. In this study the sintering behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based composites with the addition of TaC and NbC was studied by dilatometry using a heating rate of 20° C / min up to 1800 ° C. The presence of carbides in the alumina matrix hinders the densification and causes an increase in beginning and end of sintering temperatures.

Key-words: composites, alumina, carbide, sintering