

Materiais com gradiente funcional a base de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}$ obtidos por sinterização assistida por corrente elétrica

Arantes, V.L.(1), Sakihama, J.(1), Vleugels, J.(2), Huang, S. (2)
(1) Escola de Engenharia de São Carlos/ Universidade de São Paulo;
(2) Materials Engineering Department, KU Leuven

Resumo:

No presente trabalho, peças com gradiente funcional de alumina (Al_2O_3) com conteúdo variável de carbeto de nióbio (NbC) entre (5-30%) foram desenvolvidas com o intuito de se obter peças com gradiente funcional que aliassem alta dureza com boa tenacidade à fratura, características fundamentais para a produção de ferramentas de corte, principal aplicação desses compósitos heterogêneos. Compósitos a base de Al_2O_3 e NbC foram obtidos por moagem de alta energia e peças com gradiente de composição química foram coprensadas e sinterizadas pelas técnicas de sinterização tradicional (pressureless sintering) e sinterização assistida por corrente elétrica (spark plasma sintering). As peças obtidas foram submetidas a caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas e os parâmetros microestruturais foram relacionados as propriedades mecânicas.

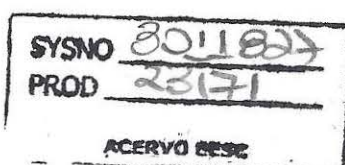
Palavra chave: Materiais com gradiente funcional, compósitos de matriz cerâmica, NbC, ferramentas de corte

INTRODUÇÃO

Os materiais com gradiente funcional (MGF's) caracterizam-se por possuir um gradiente de composição ou microestrutura ao longo de distâncias micro ou macroscópicas. Este gradiente de constituição pode ser projetado para necessidades específicas, sendo que elas podem ser não somente as mecânicas, mas também podem ser as térmicas (condução ou isolamento) ou as químicas (resistência à corrosão), entre outras. Estes gradientes são intencionalmente introduzidos e são quantitativamente controlados, a fim de otimizar a resposta dos materiais (ou peças) às exigências que existem ponto a ponto ao longo da peça [1]. No caso das ferramentas de corte, os MGF's devem apresentar alta dureza na superfície, responsável pelo desempenho e tempo de vida, e simultaneamente, elevada resistência à fratura no centro, capaz de manter tensões durante o serviço, sem falha catastrófica.

O mercado de ferramentas de corte é dominado pelas ferramentas a base de cermetos de WC-Co. Como uma alternativa a este material, têm sido desenvolvidos compósitos de alumina com carbeto metálicos (TiC, WC, e NbC). Estes compostos apresentam como vantagem uma melhor tenacidade à fratura, alta dureza e melhor resistência à abrasão quando comparado com ferramentas tradicionais de WC-Co. Estes compósitos a base de alumina também apresentam maior refratariedade, o que permite atingir maiores velocidades de corte e uma diminuição no uso de lubrificantes, reduzindo os custos de usinagem e melhorando a produtividade [2], [3].

Entre estes carbeto, o NbC tem excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como ponto de fusão elevado (3600 °C), dureza elevada (~20 GPa) e um coeficiente de expansão térmica parecido com da alumina ($6,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [4]. Além disso, sabe-se que o Brasil possui as maiores reservas de



nióbio do mundo (quase 92% do total), de modo a desenvolver produtos baseados em Nb é estrategicamente importante para o país.

Acchar W. et al. [2] compararam as propriedades de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ (com conteúdo de NbC entre 5 e 30 %p), obtidos por prensagem a quente e por sinterização convencional. Obtiveram, para amostras desenvolvidas por sinterização convencional a 1650°C , valores de densidade de 90 % da densidade teórica (DT), enquanto a 1800°C esta foi cerca de 96 %DT. Com o emprego de prensagem a quente a 1650°C obtiveram valores acima de 98 %DT. No que diz respeito à dureza, foi obtido um máximo de 13,9 GPa para um teor de 30 % peso NbC nas amostras sinterizadas convencionalmente a 1800°C . Os valores de dureza não aumentaram para teores mais elevados de NbC, provavelmente devido à alta porosidade do material. As peças com teor de 30 % NbC prensadas a quente atingiram uma dureza de 19 GPa. Quanto à tenacidade à fratura, esta foi mantida entre 2,5-3,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, independentemente do teor de NbC e da temperatura de sinterização.

Por outro lado Rocha, A. H. A. Bressiani e J. C. Bressiani [5] estudaram compósitos de alumina com adições de 10, 20 e 40 % em peso de NbC, com e sem ítria (3 % em peso) como auxiliar de sinterização. As amostras foram sinterizadas a 1750°C num dilatômetro. Eles observaram que com o aumento do NbC, as amostras atingiram a máxima taxa de retração em temperaturas mais elevadas. Os autores mencionam que isto é devido às partículas inertes que impedem a difusão do NbC pelo volume (*bulk*) e, portanto, necessitam de temperaturas maiores para fornecer a força motriz suficiente para a densificação. A combinação de ítria com NbC leva a uma diminuição da taxa de retração no início da sinterização, no entanto, a precipitação do garneto de ítria e alumínio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou YAG) melhora a densificação no estágio final da sinterização devido ao efeito de ancoragem (*pinning effect*) ao longo dos contornos de grão da alumina.

Acchar e Segadães [3] prensaram a quente um compósito de alumina com 30 %p de NbC a 1650°C , mas desta vez com uma pressão menor de 30 MPa e uma atmosfera de argônio. Eles obtiveram desta vez uma amostra de alta densidade (99,5 %DT) que permitiu atingir uma alta dureza (19,7 GPa) e boa tenacidade à fratura (4,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) o que representa uma melhoria em relação à alumina pura (3,0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). De acordo com os autores, a melhoria na tenacidade à fratura deve-se à localização intergranular dos carbeto na microestrutura, o que contribui com a deflexão da trinca.

Como pode ser visto, adicionando NbC à alumina aumenta a sua resistência à flexão, tenacidade à fratura e resistência à abrasão; [3], [4], [6] no entanto, sua alta refratariedade, faz a densificação difícil e dado que a dureza é diretamente afetada pela porosidade [7], torna-se extremamente importante a obtenção de corpos cerâmicos densos para serem utilizados como ferramentas de corte.

Os processos utilizados para a sinterização de peças com gradiente funcional conformadas por metalurgia de pó, são os mesmos usados para produzir peças cerâmicas convencionais, sempre que estes preservem o gradiente durante a sinterização [8]. De entre estes, o *spark plasma sintering* (SPS) destaca-se por aprimorar a densificação e manter um tamanho de grão fino [9].

O SPS é um processo semelhante à prensagem a quente (HP). Em ambos os casos uma matriz cilíndrica (geralmente de grafite) é preenchida com o material precursor em forma de pó. Em seguida é aplicada uma pressão de compactação mediante pistões (geralmente também de grafite), enquanto o material é submetido a altas temperaturas.

A principal diferença entre a HP e o SPS encontra-se na fonte de alta temperatura. Para a HP, as elevadas temperaturas são obtidas através das resistências elétricas em torno da matriz, enquanto no SPS é aplicada uma corrente direta pulsada (tipicamente de algumas centenas de amperes) e uma tensão (tipicamente alguns volts) através dos pistões diretamente para o pó. Assim, é possível atingir uma elevada taxa de aquecimento (superior a algumas centenas $^\circ\text{C}/\text{min}$) em comparação as taxas de HP que normalmente estão na faixa de 25 a 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$ [10]



Graças às características únicas deste processo, como são as elevadas taxas de aquecimento e os tempos de permanência muito curtos (minutos), é possível obter peças completamente densas, com tamanhos de grão muito pequenos.

No presente trabalho, peças com gradiente funcional foram coprensadas e sinterizadas pelas técnicas de sinterização tradicional (pressureless sintering) e sinterização assistida por corrente elétrica (spark plasma sintering); com o intuito de comparar as microestruturas e as propriedades mecânicas obtidas por ambos processos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras MGF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ sinterizadas convencionalmente

Pós de alumina 1000SG (ALCOA; $d_{0,5}$: 1,959 μm ; ASE (Área superficial específica): 3,5 m^2/g) e carbeto de nióbio (Vetec; $d_{0,5}$: 68,153 μm ; ASE: 0,275 m^2/g), em diferentes proporções foram submetidos a uma moagem de alta energia num moinho planetário (PULVERISETTE, Frizstch) com uma velocidade de rotação de 400 rpm da bandeja e 350 rpm de cada recipiente durante 5 horas. Como meio de moagem foram utilizados jarros e esferas alumina numa solução de álcool etílico e o ligante Polivinil Butiral (PVB) na proporção de 1 % em peso.

O pó de cada composição inicial foi colocado no molde seguindo a sequência apresentada na figura 1a. Após a adição do pó de cada camada, foi aplicada uma leve compactação (apenas 10% da carga) para finalmente aplicar a carga total com as prensas uniaxial e isostática (75 e 200 MPa respectivamente).

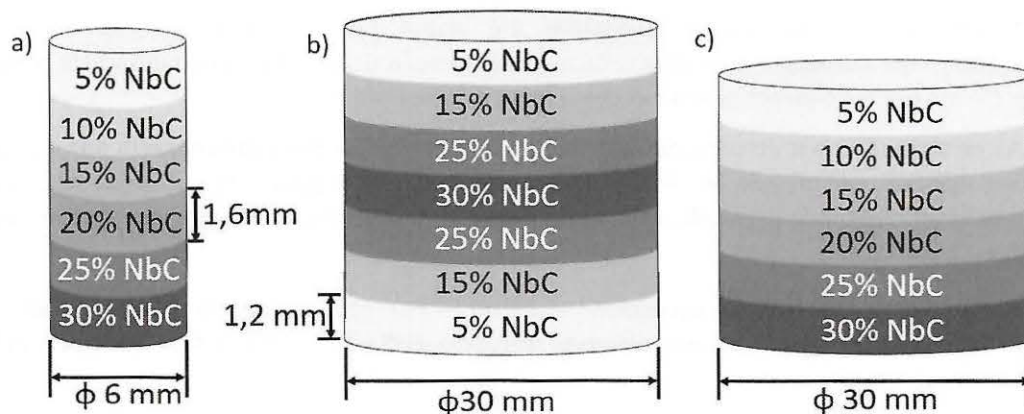


Figura 1. Esquema da disposição das composições durante a coprensagem dos MGF's: a) MGF sinterizado convencionalmente; b) MGF simétrico sinterizado por SPS; c) MGF assimétrico sinterizado por SPS.

Devido à oxidação do NbC em temperaturas acima de 800°C [11] foi utilizado um arranjo de cadinhos (figura 2) com as amostras de MGF e amostras monolíticas dos compósitos (5, 15 e 30 %NbC) imersas em grafite em pó com o intuito de fornecer uma atmosfera redutora. Os cadinhos foram selados com pó de alumina cuidadosamente prensado para assegurar a estanqueidade e evitar o ingresso do oxigênio. A sinterização foi feita a 1500 °C durante 2.5 horas, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

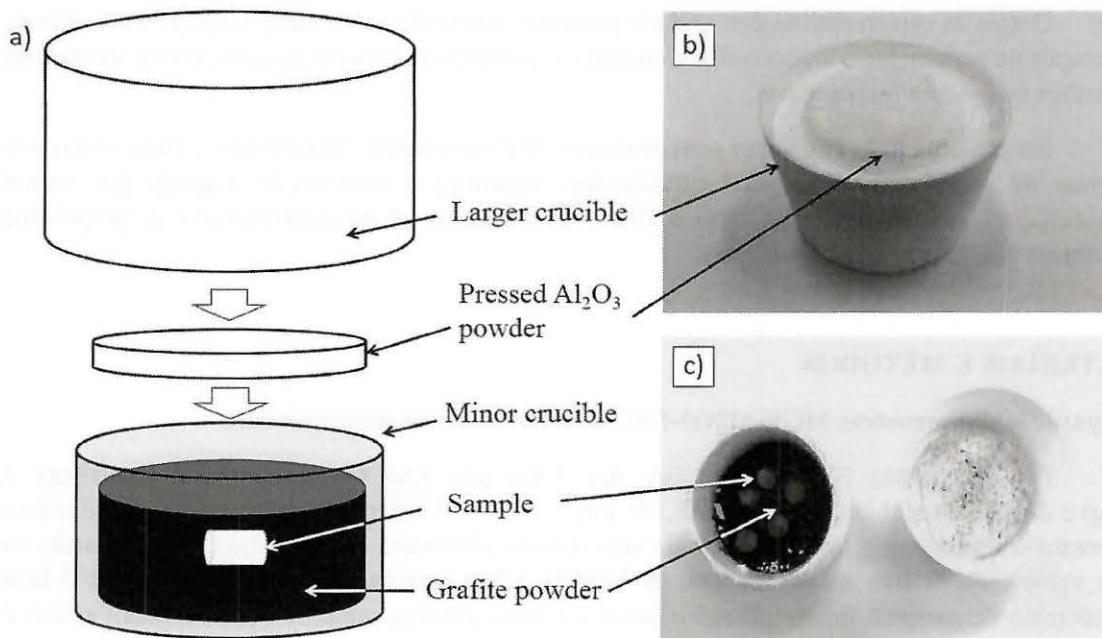


Figura 2. a) Esquema da disposição dos cadinhos para gerar atmosfera redutora durante a queima. b) Cadinhos na disposição real durante a queima. c) Arranjo aberto após da queima.

Preparação das amostras MGF Al₂O₃-NbC sinterizadas por SPS

Neste caso, os pós foram misturados em etanol por 24 horas em um misturador multidirecional, tipo Turbula®, com uma velocidade de rotação de 75 rpm. Foram utilizadas bolas de WC-6%p Co em um jarro de polipropileno como meio de moagem.

As misturas dos pós de cada camada foram co-prensadas sequencialmente, em um molde de grafite, com aplicação de pressão de 14 MPa após a adição de cada camada. Foi utilizado um punção de aço inoxidável ranhurado para aplicação da pressão com o objetivo de se aumentar a adesão entre as camadas.

A sinterização por SPS foi executada em vácuo (4 Pa), com frequência pulso/pausa de 10/5 ms, num Sistema para *spark plasma sintering* (modelo HPD-25/1 FCT, FCT Systeme GmbH, Alemanha).

As peças com gradiente de composição química obtidas foram sinterizadas em um molde de grafite de 30 mm de diâmetro. Os pistões utilizados foram também de grafite. Foi utilizado papel de grafite para isolar as amostras dos pistões e do molde. A pressão externa foi aumentada gradualmente, de 2,2 MPa até 30 MPa, entre 1050°C e 1500°C, com duas taxas de aquecimento diferentes (170 e 300°C/min) e um patamar de 5 minutos na temperatura de sinterização (1500 °C). A temperatura foi monitorada por um pirômetro (400-2300 °C, IMPAC) posicionado na parte inferior de um furo no pistão superior, somente 2 mm acima da superfície superior da amostra.

Após a sinterização foi avaliada a densidade das amostras pelo método baseado no princípio de Arquimedes. Foi feita uma análise de DRX (MRD-XL, PANalytical) (Co K α (1.7890 Å), 40 kV, 40 mA) e uma análise MEV (Inspect F50; FEI); o tamanho dos grãos foi determinado pelo método do intercepto utilizando o software Image J. Foram realizados também ensaios de dureza Vickers (VM HT MOT, Leica) e de tenacidade à indentação, determinada pelo método da indentação [12] segundo a fórmula a continuação.

$$K_C = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde K_C , a tenacidade à indentação ($\text{Pa m}^{1/2}$); E , o módulo de elasticidade do compósito, calculado pela regra das misturas (GPa); H , a dureza Vickers do material (GPa), calculada a partir da impressão gerada; P , a carga aplicada (N); c , comprimento da trinca, medido desde o centro da indentação (m).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tal como mostrado na figura 3, as densidades diminuem com o aumento do conteúdo de NbC nas amostras. O comportamento observado nos compósitos coincide com o observado por vários pesquisadores [5], [13]–[15] que trabalharam com compósitos de alumina e carbetto de nióbio; e em alguns casos, com auxiliares de sinterização. Eles explicam que a densificação é prejudicada devido ao “*pinning effect*” ou ancoramento da microestrutura exercido pelo NbC na matriz de alumina. O NbC serve como ponto de ancoragem sobre a matriz e inibe o crescimento dos grãos de alumina dificultando a mobilidade dos contornos de grão, o que dificulta a densificação.

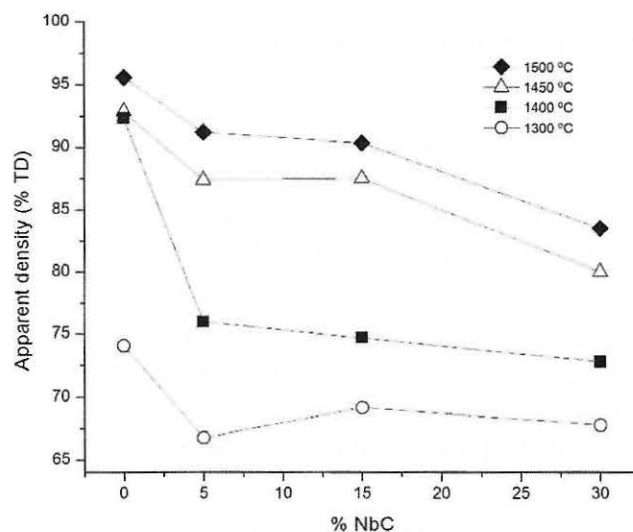


Figura 3. Densidade em função do teor de NbC para amostras com e sem auxiliar de sinterização sinterizadas a diferentes temperaturas [16].

No caso do MGF 5-30 sinterizado em forno convencional, o valor médio de densidade foi de 86 %DT, o que é coerente com os resultados obtidos para os compósitos monolíticos. No entanto, este valor de densidade demonstra um nível elevado de porosidade nas peças, o que pode comprometer as propriedades mecânicas. Já no caso dos MGF sinterizados por SPS, a densidade das peças foi superior a 98 %DT, devido a aplicação da pressão (30 MPa) e o campo elétrico que acontecem durante o processo de SPS.

Aplicar pressão mecânica durante a sinterização ajuda a remover os poros da peça a verde e proporciona uma força motriz adicional para a densificação [17]. O campo elétrico possibilitou diminuir a temperatura de sinterização de 1650 para 1500 °C, e obter níveis de densificação

semelhantes aos obtidos por Acchar e Segadães [3] (>99,5 %DT) usando prensagem a quente com uma pressão de 30 MPa.

O difratograma da amostra 70A-30N (figura 4) mostra que o compósito é constituído pelas mesmas fases presentes antes da sinterização, ou seja alumina alfa e carbeto de nióbio. Nenhuma fase cristalina adicional do tipo AlNbO_4 [18] foi formada devido à combinação dos elementos iniciais ou qualquer contaminação a partir do processo de preparação da amostra.

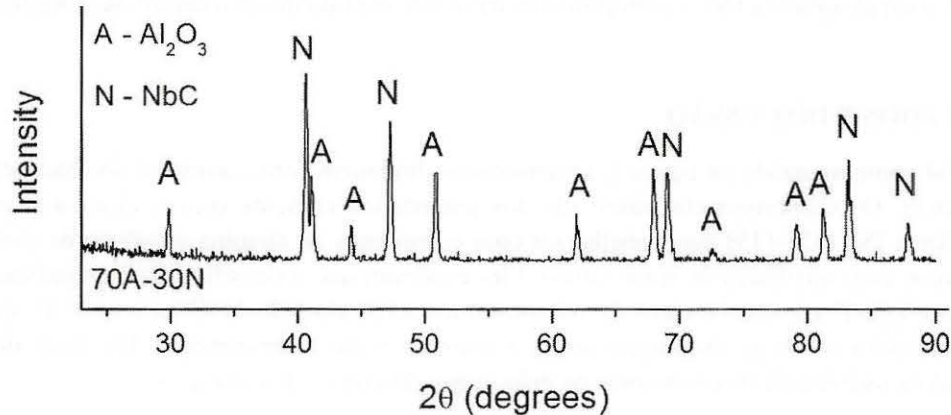


Figura 4. Difratograma da amostra 70A-30N sinterizada a 1500°C.

Nas imagens de MEV (figura 5a e 5b) observa-se que devido à temperatura relativamente baixa utilizada para sinterizar as amostras (1400 °C), o processo de sinterização não foi completado, sendo possível visualizar o processo de crescimento e coalescência dos grãos da alumina. Pode-se observar que na amostra de alumina pura os grãos estão começando a coalescer e são pequenos e arredondados.

Como já foi mencionado anteriormente, o NbC atrapalha a sinterização devido ao efeito de ancoramento da microestrutura ou “*pinning effect*” sobre a matriz. No caso destas amostras, devido à baixa temperatura de sinterização, não foi observado uma diferença entre o tamanho de grão das amostras com e sem NbC, sendo que para alumina pura foi de $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e o compósito de $0,51 \pm 0,08 \mu\text{m}$.

A imagem panorâmica da peça MGF5-30, sinterizada em atmosfera de grafite, feita com o detector BSE é apresentada na figura 5c. É possível observar o gradiente claramente definido, causado pelo aumento do conteúdo do NbC (fase branca) de camada a camada, quando se desloca da esquerda para a direita.

Pode-se observar que as interfaces são praticamente planas graças à leve compactação feita após a deposição de cada camada, o que demonstra que através do processo de co-prensagem utilizado é possível produzir peças com gradiente funcional.

A figura 5d apresenta a área da interfase entre as camadas 3 e 4 da amostra de MGF A300, em que, apesar da pequena diferença no conteúdo de NbC (de 15 para 20%), é possível detectar a fronteira entre as duas camadas, pode-se observar também a boa dispersão das partículas de NbC (partículas mais claras) ao longo das camadas, e a ausência de trincas a pesar da diferença de retração de queima, fatores que comprovam que o método é adequado para fabricar peças com gradiente funcional destes materiais.

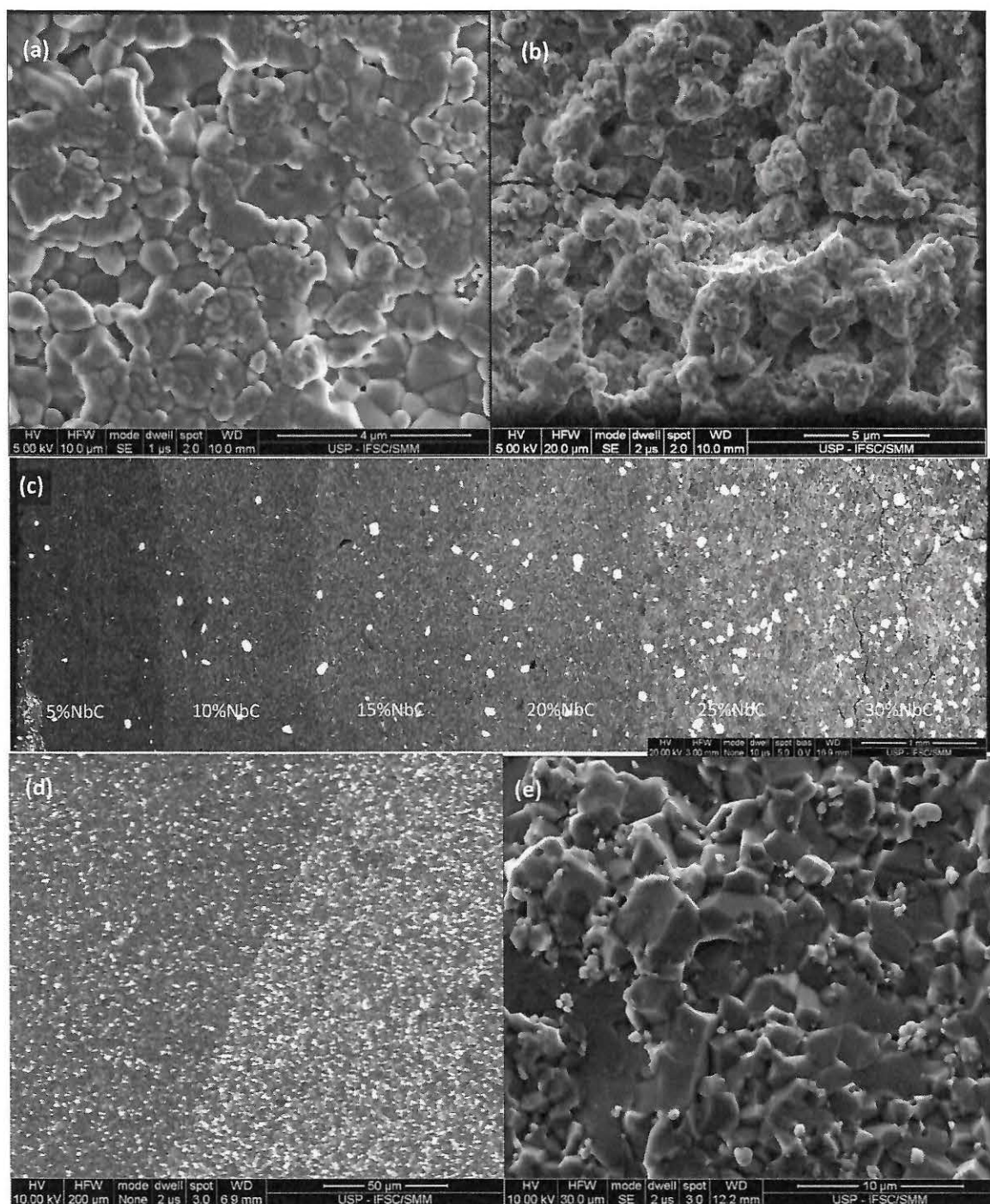


Figura 5. Imagens de MEV das amostras (a) 100A – alumina pura, (b) 85A-15N sinterizados a 1400°C. c) Imagem BSE do MGF 5-30, sinterizado a 1500 °C no forno com atmosfera redutora de grafite. d) Amostra MGF A300, interface entre as camadas 3 e 4. e) Superfície de fratura do MGF A170, primeira camada

Uma imagem da zona de fratura utilizada para a medição de tamanho de grão é mostrada na figura 5e, aqui pode-se observar que o modo de fratura é principalmente intergranular com pequenas frações de fratura transgranular. Segundo Pallone e colaboradores [19], o NbC além de inibir o crescimento dos grãos, também modifica o modo de fratura, promovendo a fratura intergranular em nanocompósitos de alumina com NbC. Isto é vantajoso porque enquanto a fratura transgranular contribui para aumentar a resistência à flexão da matriz, a fratura intergranular principalmente

promove a tenacidade à fratura e está associada com uma alta energia de fratura da interface e o mecanismo de deflexão de trinca [3].

Na figura 7 são apresentadas as curvas do tamanho de grão medido a partir das superfícies de fratura, em função da camada e, portanto, em função do teor de NbC. Como se mostra, com o aumento do teor de NbC, o tamanho do grão diminui, o que está de acordo com o que foi discutido acima sobre o efeito do ancoramento das partículas inertes sobre a matriz.

Para as amostras simétricas (figura 7a), há uma diferença no tamanho de grão alcançada na camada com maior teor de NbC (30 %p). Esta diferença está relacionada com a taxa de aquecimento utilizada para a sinterização das amostras. No caso da amostra MGF S300 foi utilizada uma taxa de 300°C/min e foi obtido um tamanho de grão de $2,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$ para a camada central, enquanto que para a amostra MGF S170, a taxa foi de 170°C/min e o tamanho de grão para a mesma camada foi de $1,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Isto contradiz o mencionado por Shen et al. [9] que conduziram um estudo da influência dos parâmetros de processo SPS e observaram que para uma maior taxa de aquecimento o tamanho de grão é menor.

No entanto, Zhou e colaboradores [20], estudaram o efeito de diferentes taxas de aquecimento com diferentes temperaturas de sinterização de alumina; eles observaram que a baixas temperaturas de sinterização ($<1150^\circ\text{C}$), uma taxa de aquecimento de 300°C/min gera grãos maiores do que os obtidos com uma taxa de 50°C/min. Esta condição é revertida para temperaturas de sinterização acima de 1200°C. Os autores sugerem que a resposta provavelmente esteja na relação entre os mecanismos de transferência de massa e o campo elétrico, relação que ainda precisa ser estudada.

No presente trabalho, embora as amostras foram sinterizadas a 1500°C é provável que estejam apresentando um comportamento semelhante ao das amostras sinterizadas a baixas temperaturas ($<1150^\circ\text{C}$) estudadas por Zhou, desde que a adição de NbC na alumina pura tende a elevar a temperatura na qual o processo de sinterização é finalizado.

No caso das amostras assimétricas figura 7b, não se observa uma relação entre o tamanho de grão das amostras e as taxas de aquecimento, uma vez que o comportamento varia conforme varia o conteúdo de NbC.

Na figura 6a apresentam-se os resultados do ensaio de dureza em função do teor de NbC para os compósitos monolíticos sinterizados em forno. Em geral pode-se observar que com o aumento do teor de NbC, a dureza diminui. Este efeito é oposto ao esperado, pois ao adicionar uma partícula dura como o NbC ($\sim 22 \text{ GPa}$) na matriz de alumina ($\sim 19 \text{ GPa}$), espera-se a melhoria da dureza do compósito, o que não acontece, provavelmente devido à alta porosidade das amostras. No entanto, as durezas das amostras com 5 e 15 %NbC sinterizadas a 1500°C estão numa faixa de 10 a 14 GPa, valores que são maiores aos atingidos por Acchar et al. [2] ao sinterizar a 1650°C, sem pressão e sob atmosfera de argônio.

Ao analisar as amostras sinterizadas a 1400°C, observamos que a dureza diminui à medida que o conteúdo de NbC aumenta, isto é principalmente devido ao aumento da porosidade refletida na menor densidade das amostras, isso concorda com as pesquisas de Tang e Gong [7], que variaram a porosidade e determinaram que a uma maior porosidade, corresponde uma menor dureza, independentemente da carga utilizada. Isto se explica pelo nível de porosidade presente nas amostras, pois como mostrado na figura 6b, as amostras com 5 e 15 % NbC sinterizadas a 1500°C têm densidades semelhantes ($\sim 90 \text{ \%DT}$), pelo que o efeito da porosidade é reduzido, evidenciando o efeito de reforço de NbC, elevando a dureza quase 2 GPa. Já no caso das amostras com 30 % NbC, elas têm baixa dureza e também baixa densidade ($<85\%$), de modo que o efeito da porosidade causada pela presença do NbC na matriz de alumina é preponderante ao aumento da dureza causada também pela adição de NbC na matriz.

Para as peças com gradiente funcional sinterizadas no forno convencional (figura 7b) observa-se um aumento na dureza de 13 a 17 GPa, ao aumentar o teor de NbC de 5 a 15% da primeira para a terceira camada. Após essa camada, se mostra uma queda para quase 9 GPa na camada de 30% NbC, com um comportamento quase linear ao longo das camadas intermediárias. A partir deste resultado, pode-se concluir que, para o método de sinterização utilizado (forno convencional com atmosfera redutora de grafite) o conteúdo de 15% NbC representa o limite em que o efeito de reforço do NbC é eficaz, pois a partir deste valor a porosidade causada pela presença do mesmo NbC na matriz de alumina, torna-se predominante no valor de dureza, evitando atingir níveis de dureza próximos aos dos materiais originais.

Na figura 7 apresentam-se as curvas de varredura de dureza das amostras de MGF sinterizadas por *Spark plasma sintering* (SPS). Como observado, os valores de dureza são maiores do que os obtidos para as peças sinterizadas pelo método convencional, isto é em grande parte graças alta densidade das peças obtidas por esta técnica (> 98 % TD).

Nestas peças, o valor de dureza aumenta com o aumento do teor de NbC, variando de 20,5 GPa para um teor de 5% de NbC até 24,3 GPa para o teor máximo de 30% NbC no caso dos MGF simétricos e de 20,7 GPa (5 % NbC) para 23,4 GPa (30 % NbC) no caso dos MGF assimétricos. Estes resultados confirmam que a presença do NbC melhora a dureza do compósito e que a porosidade presente nas amostras sinterizadas em forno convencional exercem uma influência maior em detrimento ao efeito da melhoria da dureza dos carbetos. Para as amostras simétricas e assimétricas, não é possível observar uma correlação da taxa de aquecimento sobre os valores de dureza atingidos, uma vez que os valores são próximos entre si.

Pode-se observar que nos MGF S170 e MGF S300, a simetria imposta sobre a composição das camadas é efetivamente refletida numa simetria das propriedades (dureza), o qual confirma a viabilidade de produção de peças com gradiente funcional segundo o projetado.

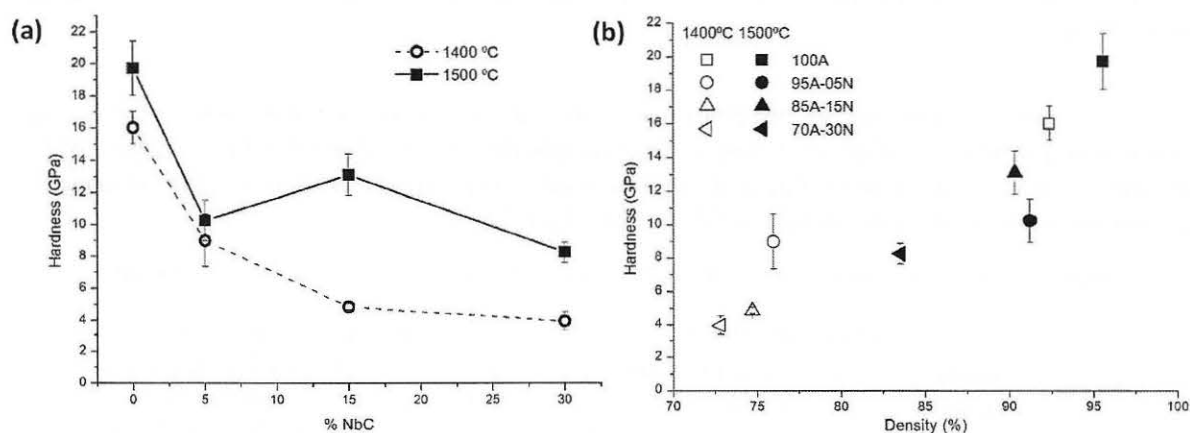


Figura 6. Gráficos de dureza: a) em função do conteúdo de NbC b) em função da densidade das amostras.

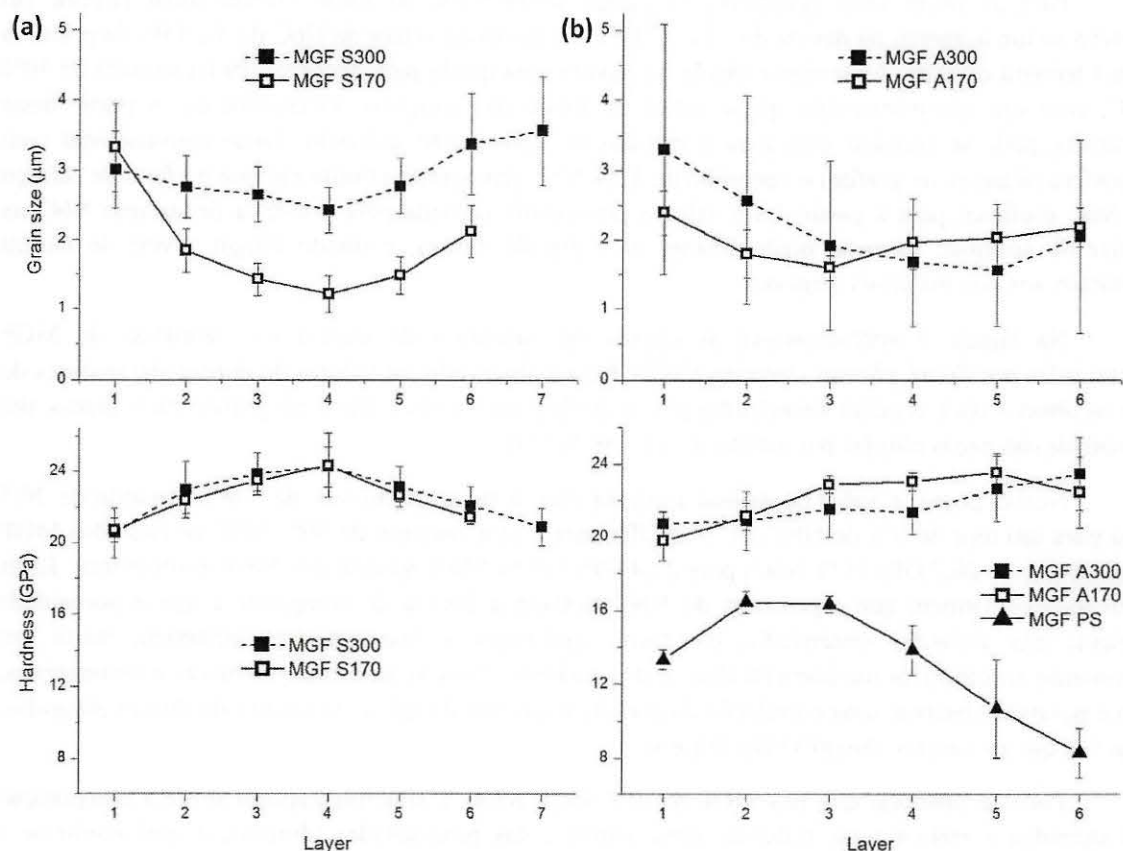


Figura 7. Tamanho de grão em função das camadas para as (a) amostras simétricas e (b) amostras assimétricas.

A tabela 1 apresenta os resultados da análise da tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas por SPS. Não é possível observar uma correlação entre os valores obtidos e o teor de NbC presente em cada camada como observado com os resultados de dureza, no entanto, estes resultados são similares aos obtidos por Acchar e colaboradores [2], [21].

Tabela 1. Valores de tenacidade à indentação para os MGF simétricos sinterizados por SPS.

Camada	Amostras Simétricas			Amostras Assimétricas		
	Conteúdo de NbC (%peso)	Tenacidade à indentação (MPa.m ^{1/2})		Conteúdo de NbC (%peso)	Tenacidade à indentação (MPa.m ^{1/2})	
		MGF S170	MGF S300		MGF A170	MGF A300
1	5	5,37	4,71	5	5,12	5,17
2	15	5,39	4,46	10	4,21	5,32
3	25	5,19	4,57	15	4,91	4,64
4	30	5,36	4,81	20	5,43	4,60
5	25	3,87	4,26	25	5,83	5,61
6	15	3,50	3,23	30	5,43	4,41
7	5	-	4,25			

Embora os carbeto cimentados e os compósitos cerâmico-carbeto cimentado sejam mais tenazes (10-25 MPa.m^{1/2} e 6-10 MPa.m^{1/2} respectivamente), a tenacidade à fratura dos compósitos

Al_2O_3 -NbC encontrados no presente trabalho ($\sim 5 \text{ MPa.m}^{1/2}$) ainda é aceitável para ferramentas de corte, mesmo se consideramos que os compósitos cerâmico-cerâmico têm a vantagem de uma melhor dureza a altas temperaturas, boa estabilidade térmica e melhor resistência ao desgaste, o que lhes permite maiores velocidades corte quando comparados com outros materiais [22].

Ao comparar os resultados desta pesquisa com os resultados encontrados na literatura (figura 8), é possível observar que os valores de dureza obtidos nas amostras MGF sinterizadas por SPS são superiores a aquelas amostras com o mesmo teor de NbC (30 %p), mas sinterizadas por prensagem a quente (24,3 GPa vs 20 GPa) [23]. O mesmo acontece quando comparados com outros compósitos de matriz de alumina e carbetos, como no caso do WTiC que atingem uma dureza máxima de 22 GPa para amostras também sinterizadas com prensagem a quente [24]. No caso da tenacidade à fratura, como já foi mencionado, pode-se observar que os valores obtidos são competitivos, apesar de ser menores quando comparados com os compósitos de alumina com outros tipos de reforços, tais como $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\% \text{vol TiC} + 33\% \text{vol (W, Ti)C} + 4\% \text{vol Co}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{WC}$, que atingem valores de até 7,2 e 7,0 $\text{MPa.m}^{1/2}$ respectivamente [3], [24]–[30].

Com estes resultados, observamos que os compósitos de alumina-NbC, sinterizados por SPS, representam uma boa alternativa para a fabricação de ferramentas de corte.

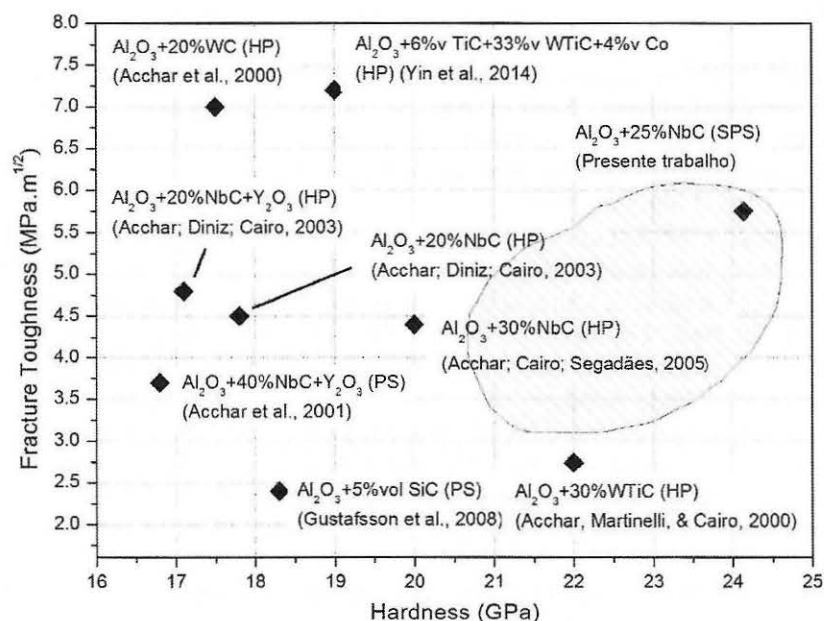


Figura 8. Comparação da dureza dos compósitos alumina+carbetos.

CONCLUSÕES

A densidade diminui com o aumento do conteúdo de NbC, uma vez que a densificação é prejudicada devido ao "pinning effect" ou ancoramento da microestrutura exercido pelo NbC na matriz de alumina. As densidades das peças sinterizadas ($< 90\%$) mostram um nível elevado de porosidade nas peças, o que compromete as propriedades mecânicas, sendo as durezas dos compósitos (10 a 14 GPa) inferiores do que as durezas dos materiais originais. (alumina $\sim 19 \text{ GPa}$ e NbC $\sim 22 \text{ GPa}$).

Mediante o processo de Spark plasma sintering (SPS), foi possível obter peças com gradiente funcional feitos de alumina (Al_2O_3) com conteúdo de carbo de nióbio (NbC) variável, com boa

densidade ($> 98\%$ TD) e livres de trincas. O gradiente projetado foi mantido com sucesso após a sinterização, como observado nos resultados de dureza das amostras MGF S170 e MGF S300.

As altas durezas obtidas nas amostras sinterizadas por SPS (20,5 e 25,1 GPa), superiores aos valores encontrados na literatura, e a tenacidade à fratura, média para materiais compósitos a base de alumina e carbetos ($\sim 5\text{ MPa.m}^{1/2}$), fazem com que estes materiais apresentem um bom potencial de aplicação como ferramentas de corte, desde que apresentem uma alta dureza a altas temperaturas, boa estabilidade térmica e melhor resistência ao desgaste, o que lhes permitem maiores velocidades de corte quando comparados com outros materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao SiMMaC-EESC-USP e o laboratório do grupo Advanced Ceramics and Powder Metallurgy da Universidade de Lovaina, Bélgica por facilitar os laboratórios para a fabricação e preparação das amostras e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERENCIAS

- [1] N. Cherradi, A. Kawasaki, and M. Gasik, "Worldwide trends in functional gradient materials research and development," *Compos. Eng.*, vol. 4, no. 8, pp. 883–894, Jan. 1994.
- [2] W. Acchar, P. Greil, A. E. Martinelli, C. A. A. Cairo, A. H. A. Bressiani, and J. C. Bressiani, "Sintering behaviour of alumina–niobium carbide composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 11, pp. 1765–1769, Oct. 2000.
- [3] W. Acchar and A. M. Segadães, "Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 427–430, Mar. 2009.
- [4] W. Acchar, C. Camara, C. Cairo, and M. Filgueira, "Mechanical performance of alumina reinforced with NbC, TiC and WC," *Mater. Res.*, vol. 15, no. 6, pp. 821–824, Dec. 2012.
- [5] R. M. Rocha, J. C. Bressiani, and A. H. a. Bressiani, "Sintering Behavior of the Al₂O₃-NbC Composites with Y₂O₃ Addition," *Key Eng. Mater.*, vol. 189–191, pp. 104–109, 2001.
- [6] W. Acchar, D. Schwarze, and P. Greil, "Sintering of Al₂O₃-NbC composites using TiO₂ and MnO additives: preliminary results," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 351, no. 1, pp. 299–303, 2003.
- [7] Q. Tang and J. Gong, "Effect of porosity on the microhardness testing of brittle ceramics: A case study on the system of NiO–ZrO₂," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 8751–8759, Dec. 2013.
- [8] B. Kieback, a. Neubrand, and H. Riedel, "Processing techniques for functionally graded materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 362, no. 1–2, pp. 81–106, Dec. 2003.
- [9] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, "Spark Plasma Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 1921–1927, 2002.
- [10] G. Bernard-Granger, C. Guizard, and A. Addad, "Sintering of an ultra pure α -alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 15, pp. 6316–6324, Apr. 2007.
- [11] H. O. H. Pierson, "Carbides of Group V: Vanadium, Niobium and Tantalum Carbides," in *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.*, N.J.: Noyes Publications, 1996, pp. 81–99.
- [12] G. Anstis and P. Chantikul, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements," *J. ...*, vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981.
- [13] V. Ferreira, "Processamento, Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito Al₂O₃-NbC.," 2001.
- [14] K. Tonello, "Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC para aplicação em ferramentas de corte," 2013.

- [15] V. Trombini, K. P. S. Tonello, T. Santos, J. C. Bressiani, and A. H. de Almeida Bressiani, "Sintering Study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbC}/\text{Wc}$ Micro-Nanocomposite," *Mater. Sci. Forum*, vol. 727–728, pp. 597–602, Aug. 2012.
- [16] J. L. Sakihama, "Estudo de materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e carbeto de nióbio (NbC) obtidos por diferentes técnicas de sinterização," Universidade de São Paulo, 2015.
- [17] S. W. Wang, L. D. Chen, and T. Hirai, "Densification of Al_2O_3 Powder Using Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 04, pp. 982–987, 2000.
- [18] Y.-F. Hsu, S.-F. Wang, Y.-R. Wang, and S.-C. Chen, "Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 5, pp. 1183–1187, Jul. 2008.
- [19] E. M. J. Pallone, V. Trombini, W. Botta F, and R. Tomasi, "Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NbC}$ by reactive milling and production of nanocomposites," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, pp. 185–190, Dec. 2003.
- [20] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, and S. Kanzaki, "Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 12, pp. 3465–3470, 2004.
- [21] W. Acchar, M. Diniz, and C. A. A. Cairo, "Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NbC}$ Composites Produced by Hot-Pressing," *Mater. Sci. Forum*, vol. 416–418, pp. 645–650, 2003.
- [22] W. Acchar, P. GREIL, A. E. MARTINELLI, F. A. Vieira, A. H. A. BRESSIANI, and J. C. BRESSIANI, "Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina–niobium carbide composites," *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 2, pp. 225–230, 2001.
- [23] W. Acchar, C. Cairo, and A. Segadães, "TEM study of a hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NbC}$ composite material," *Mater. Res.*, pp. 7–10, 2005.
- [24] W. Acchar, A. E. Martinelli, and C. A. A. Cairo, "Reinforcing Al_2O_3 with W–Ti mixed carbide," *Mater. Lett.*, vol. 46, no. November, pp. 209–211, 2000.
- [25] W. Acchar, M. Diniz, and C. A. A. Cairo, "Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NbC}$ Composites Produced by Hot-Pressing," *Mater. Sci. Forum*, vol. 416–418, pp. 645–650, 2003.
- [26] W. Acchar, A. Martinelli, F. Vieira, and C. A. Cairo, "Sintering behaviour of alumina–tungsten carbide composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 284, no. 1–2, pp. 84–87, May 2000.
- [27] S. Gustafsson, L. K. L. Falk, E. Lidén, and E. Carlström, "Pressureless sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 7, pp. 1609–1615, Sep. 2008.
- [28] S. K. C. Pillai, B. Baron, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Effect of oxide dopants on densification, microstructure and mechanical properties of alumina–silicon carbide nanocomposite ceramics prepared by pressureless sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 12, pp. 3317–3326, Jan. 2004.
- [29] Z. Yin, C. Huang, B. Zou, H. Liu, H. Zhu, and J. Wang, "High temperature mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ micro–nano–composite ceramic tool materials," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 8877–8883, Dec. 2013.
- [30] Z. Yin, C. Huang, B. Zou, H. Liu, H. Zhu, and J. Wang, "Effects of particulate metallic phase on microstructure and mechanical properties of carbide reinforced alumina ceramic tool materials," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 2809–2817, Mar. 2014.