

Processamento de compósitos alumina-FeNbC via mistura de suspensões

Processing of alumina-FeNbC composites via suspension mixing

RESUMO

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico de larga aplicação, por possuir baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, aliadas à estabilidade química em altas temperaturas. Nos últimos anos, vêm sendo estudadas melhorias nas propriedades da alumina, entre elas, pelo desenvolvimento de compósitos cerâmicos. O carbeto de ferro-nióbio (FeNbC), pelas suas propriedades refratárias e tribológicas, é alternativa promissora de reforço para alumina. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processamento de compósitos Al_2O_3 -FeNbC utilizando a rota de mistura de suspensões. Esta visa melhorar a dispersão do carbeto na matriz, melhorando a homogeneidade e a conformabilidade do compósito. Suspensões alcoólicas de Al_2O_3 e FeNbC foram preparadas separadamente, desaglomeradas em moinho de bolas e, posteriormente, misturadas por gotejamento sob agitação manual. O pó resultante foi conformado em pastilhas cilíndricas (prensagem uniaxial). Os resultados preliminares mostraram que a rota de mistura das suspensões foi favorável a uma boa dispersão do carbeto na matriz, resultando em fácil conformação e densidade relativa a verde das pastilhas superior a 50%, constituindo um valor aceitável para promover boa sinterabilidade do compósito.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos, Alumina, Carbeto de ferro-nióbio, Dispersão, Suspensão.

ABSTRACT

Alumina (Al_2O_3) is a ceramic material of wide application, due to its low cost and excellent mechanical, thermal and electrical properties, combined with chemical stability at high temperatures. In recent years, improvements in the properties of alumina have been studied, including the development of ceramic composites. Ferro-niobium carbide (FeNbC), due to its refractory and tribological properties, is a promising reinforcement alternative for alumina. This work aimed to evaluate the processing of Al_2O_3 -FeNbC composites using the suspension mixing route. This aims to improve the dispersion of the carbide in the matrix, improving the homogeneity and conformability of the. Alcoholic suspensions of Al_2O_3 and FeNbC were prepared separately, de-agglomerated in a ball mill and subsequently mixed by dripping under manual agitation. The resulting powder was pressed uniaxially into cylindrical tablets. The preliminary results showed that the mixing route of the suspensions was favorable to a good dispersion of the carbide in the matrix, resulting in easy conformation and relative green density of the tablets greater than 50%, constituting an acceptable value to promote good sinterability of the composite.

Rodrigo Silva Ladeira
rodrigoladeira@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Giovana Henrique
giovanahenrique@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Raphael Euclides Prestes Salem
raphaelprestes@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



KEYWORDS: Composites, Alumina, Ferro-Niobium Carbide, Sintering, Dispersion, Suspension.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são conhecidos como materiais compostos de dois ou mais elementos que são formados de elementos metálicos e não metálicos através de ligações iônicas ou covalentes, sendo possível uma combinação destas. Isto faz delas materiais inorgânicos não metálicos. Por serem desta forma seu processamento necessita de uma etapa de aquecimento a altas temperaturas, algo que possibilita alcançar algumas propriedades desejáveis, permitindo sua aplicação em áreas específicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2002). Na literatura as cerâmicas são divididas em dois grupos, e essa divisão ocorre conforme a matéria prima ou o processamento deste material. Como exemplo são citadas as argilas e silicatos em um grupo conhecido como cerâmicas tradicionais, e a alumina, a zircônia e os carbetos de metais de transição fariam parte das cerâmicas avançadas, sendo que ambos os grupos possuem diferentes gamas de aplicação (CERQUEIRA, 2014).

A alumina, denominação dada ao óxido de alumínio de fórmula Al_2O_3 , é uma cerâmica avançada estrutural com vasta utilização, graças a seu custo de produção reduzido e seu conjunto de propriedades elevadas. Sua fase α é tida pela indústria como material de alto desempenho. Esse fato se deve a sua alta resistência a abrasão, inércia química, dureza elevada, entre outras propriedades de destaque (CALLISTER; RETHWISCH, 2002).

O processamento de um material cerâmico é visto como uma ciência que realiza uma sequência de operações químicas e físicas em um sistema inicial. Como resultado das mudanças vai existir um conjunto de propriedades em cada uma dessas operações. Fatores externos também possuirão influência no resultado (REED, 1995).

Devido às limitações da utilização de materiais em pó foram criadas técnicas para a consolidação destes em corpos sólidos. Destes podemos citar a produção por vazamento de suspensão e a produção por prensagem (RAHAMAN, 2003). A técnica de vazamento de suspensão é conhecida como colagem de barbotina. Este processo é comumente descrito como a consolidação de partículas cerâmicas inseridas em uma suspensão, que ocorre com a retirada do solvente por um molde absorvente (RAHAMAN, 2003). A técnica de conformação conhecida como prensagem, por sua vez, é constituída pela aplicação de pressão em um molde flexível, ou uma matriz rígida, preenchido com o pó a ser compactado (AMORÓS, 2000).

Os materiais cerâmicos precisam de uma etapa de sinterização para que os conglomerados de pós sejam consolidados. Essa consolidação ocorre pela aplicação de temperatura no material, além de ser possível verificar, em alguns casos, a densificação do material processado. Como exemplo a sinterização da alumina pode ocorrer em temperaturas inferiores às de sua fusão, e assim se possui propriedades superiores a alumina a verde (REED, 1995). A atmosfera utilizada na sinterização vai possuir grande influência no material produzido, pois este pode causar efeitos físicos, como densificação e modificação de tamanho de grão, assim como pode causar alterações químicas, como alteração do estado de oxidação (RAHAMAN, 2007).

A maior parte dos materiais cerâmicos possui uma característica em comum: quando em temperatura ambiente estes tendem a possuir uma certa fragilidade. Para reduzir esta característica negativa e melhorar outras propriedades a utilização de compósitos cerâmicos vem como alternativa (CALLISTER; RETHWISCH, 2002). Um compósito cerâmico é um material no qual se realiza a união física de dois ou mais materiais, ou seja, este é um material multifásico que vai apresentar as propriedades dos seus constituintes somadas, ao invés de possuir uma característica da mistura deles. O fato de ter duas fases cerâmicas permite que o material seja denominado compósito cerâmico. Esta técnica pode ocorrer através da inclusão de um óxido, de um composto covalente refratário, de um átomo elementar ou até mesmo outras fases de um mesmo material na própria matriz deste (CALLISTER; RETHWISCH, 2002).

O carbetos de ferro-nióbio, de fórmula $FeNbC$, é um carbetos normalmente utilizado na indústria metalúrgica, sendo dissolvido em ligas metálicas para conferir a estas dureza e tenacidade superiores às do material sem adição, como no caso de ligas de aço (ferro-carbono) (CRUZ; FRIDMAN, 2015). Essa melhoria das propriedades normalmente é obtida promovendo-se a precipitação de carbetos de nióbio na matriz metálica. Contudo, nas últimas décadas, tem sido pesquisada a adição de carbetos, nitretos e boretos de metais de transição, entre outras cerâmicas covalentes e novos materiais de carbono, em matrizes cerâmicas (CRUZ; FRIDMAN, 2015; ALECRIM et al., 2017; ACCHAR, 2000; SALEM et al., 2018). A literatura tem relatado resultados promissores no aumento de propriedades dos compósitos resultantes, como na tenacidade à fratura e na resistência ao desgaste, em relação às cerâmicas monolíticas (ACCHAR, 2000; SALEM et al., 2018). Entre estes, muitos trabalhos têm estudado a adição de carbetos de nióbio na matriz de alumina, mostrando substancial melhoria nas propriedades mecânicas e viabilizando aplicações antes impensáveis para um material cerâmico, como por exemplo em ferramentas de corte para usinagem (SALEM et al., 2018; ALECRIM et al., 2017).

Entretanto, é notável a dificuldade de processamento de materiais não convencionais como os carbetos, e também as cerâmicas convencionais, em termos da estabilidade de suas suspensões, devido às suas propriedades reológicas frequentemente atípicas, e baixa compatibilidade com matrizes óxidas (GANESH et al., 2010; TIMMS; PONTON, 2002). Muitos fatores, como a natureza da superfície das partículas, o aditivo dispersante adsorvido (normalmente polímeros ou polieletrólitos) e o tipo de solvente influenciam fortemente a estabilidade das suspensões (CESARANO; AKSAY; BLEIER, 1988; PETTERSSON et al., 2000). De acordo com Cesarano et al. (1988), uma boa dispersão é obtida quando o dispersante desenvolve cargas opostas às cargas naturais da superfície do pó em um determinado pH.

Em conjunto com essas variáveis, a técnica de dispersão também se mostra uma importante etapa no processamento cerâmico. Pierri et al. (2005) propuseram um procedimento alternativo à mistura mecânica direta de suspensões de diferentes componentes. Nessa técnica, suspensões defloculadas separadas dos pós que compõem a mistura final são desaglomeradas e preparadas separadamente, o que pode ser denominado de método da mistura de suspensões. Essa pequena alteração no procedimento de mistura promoveu uma melhoria significativa, tanto na qualidade da dispersão, como na desaglomeração de partículas na produção de um compósito alumina-zircônia.

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a efetividade do método de mistura de suspensões no processamento de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeNbC}$, numa proporção volumétrica de 5% FeNbC, com base na avaliação das propriedades de pastilhas prensadas uniaxialmente, visando a uma densidade a verde aceitável para subsequente tratamento térmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeNbC}$ foi preparado pelo método de mistura de suspensões. As matérias-primas utilizadas foram alfa-alumina (Al_2O_3) (marca Almatis, modelo A3000, tamanho médio de partícula 150 nm, grau de pureza 99,9%) e carbeto de ferro-nióbio (marca CBMM, tamanho médio de partícula de 30 μm). Antes da sua utilização, os pós de Al_2O_3 e FeNbC foram caracterizados por difratometria de raios X no Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da UTFPR (LabMult-LD), utilizando um difratômetro de marca Bruker, modelo D2 Phaser, utilizando um tubo de anodo de Cu com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu- $K_{\alpha 1}$), variando o ângulo 2θ de 5° a 90° com taxa de 2°/min. Os difratogramas obtidos foram confrontados com as fichas JCPDS do banco de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Primeiramente, foi feita a desaglomeração das matérias-primas em almofariz de ágata e posterior passagem por uma peneira de malha de náilon 200 mesh. Em seguida, foi feita a dispersão de cada uma das matérias-primas em álcool isopropílico em jarros separados de HDPE puro (sem carga mineral), utilizando um moinho de bolas giratório e bolas de zircônia estabilizada (Y-TZP, marca Netzsch), com uma proporção mássica de bola:material de 5:1. Cada uma das suspensões recebeu, como aditivo na função de defloculante, uma porção de 0,5% em peso de PABA (ácido 4-aminobenzoico, marca Vetec). Os dois jarros foram submetidos a dispersão em moinho de bolas giratório, por 20 horas.

Após isso, a suspensão obtida de FeNbC foi vertida por gotejamento no jarro contendo Al_2O_3 sob agitação, a fim de incorporar uma suspensão na outra, e foi feita nova etapa de mistura por mais 6 horas. Duas horas antes da conclusão do processo, foi adicionado à mistura, na sequência, 0,5% em peso de ácido oleico na função de lubrificante para conformação.

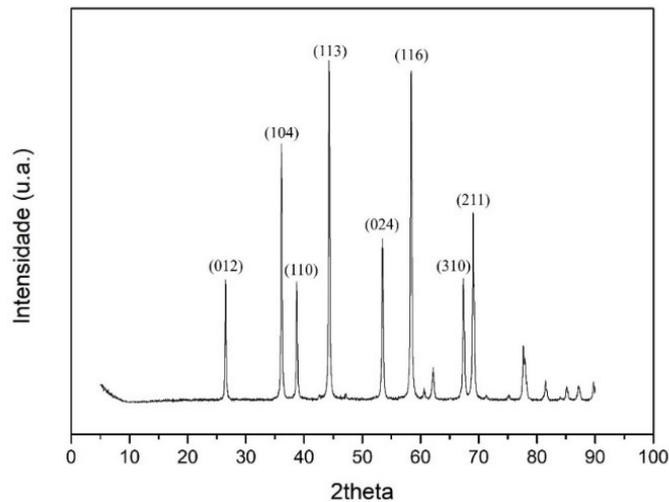
Após o processo de mistura, ocorreu a secagem da suspensão com o auxílio de um soprador de ar quente sob agitação manual intermitente do frasco. Uma vez o material identificado visualmente como “semi-seco”, foram removidas as bolas de zircônia com a peneira e o funil. O pó resultante da secagem foi novamente passado em peneira de náilon de malha 200 mesh.

Conformação dos pós. A partir do pó resultante foi realizada a separação e pesagem de 8 amostras de pó de massa aproximadamente igual, de cerca de 0,5 g. Para conformação, foi utilizado um molde cilíndrico pastilhador de 10 mm de diâmetro, e uma prensa hidráulica, para prensagem uniaxial, utilizando uma carga de 60 MPa. As amostras prensadas foram pesadas e medidas, a fim de determinar sua densidade a verde em forma de densidade relativa à densidade teórica do compósito, que é de 4,18 g/cm^3 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a técnica de difração de raios X foi possível confirmar as fases presentes dos pós utilizados na produção do compósito. A Figura 1 apresenta o difratograma do pó de alumina.

Figura 1 – Difratograma de raios X do pó de alumina.

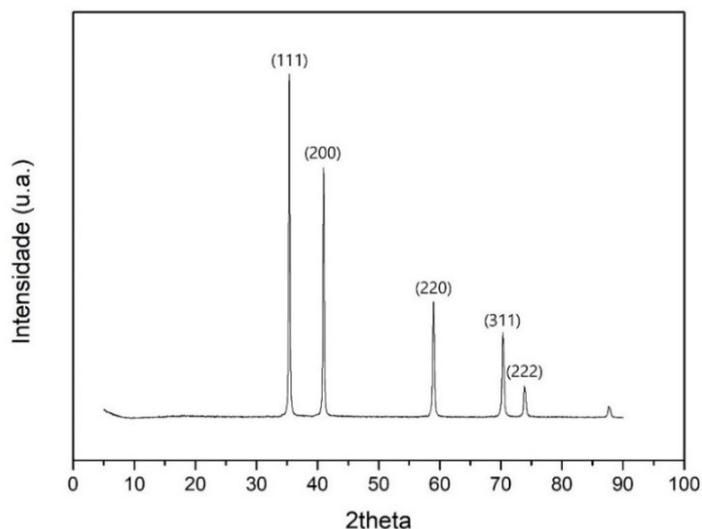


Fonte: Autoria própria (2020).

A fase de alumina foi confirmada de acordo com a ficha do banco de dados JCPDS 46-1212. A fase alfa-alumina (*corundum*), a mais estável, é a mais utilizada na produção de materiais com alta dureza, inércia química e boas propriedades térmicas (AHN; HUH; PARK, 2000). Por se tratar de uma alumina produzida industrialmente e calcinada, não se observaram traços de fases de transição e de impurezas no difratograma.

Na Figura 2 é apresentado o difratograma do carbeto de ferro-nióbio como recebido.

Figura 2 – Difratograma de raios X do pó de FeNbC.



Fonte: Autoria própria (2020).

O pó de FeNbC analisado, na estequiometria da amostra, não possui uma ficha disponível com essa fórmula no banco de dados JCPDS utilizado, mas por meio do *software* de comparação do difratograma com o banco de dados, observou-se que a ficha JCPDS 74-1222, correspondente ao carbeto de nióbio (NbC), possui uma compatibilidade quase total dos picos, com pequena variação na posição deles no eixo 2theta. Isso pode ser associado ao fato de que o Fe está em solução sólida na estrutura do NbC e não afeta significativamente a configuração cristalina do carbeto de nióbio, tendo causado alguma distorção na rede cristalina, mas não modificando o formato do difratograma.

A produção de compósitos de alumina com o carbeto de ferro-nióbio obteve como resultado a produção de oito pastilhas cilíndricas prensadas uniaxialmente, de formato cilíndrico de diâmetro maior que a altura e coloração cinza-escura. Na Figura 3 é mostrada uma destas amostras.

Figura 3 – Fotografia da amostra Al₂O₃-FeNbC após prensagem uniaxial.



Fonte: Autoria própria (2019).

Empiricamente, observou-se que o processo de prensagem correu sem problemas de laminação das amostras, uma vez que se limpou e lubrificou o molde pastilhador a cada pastilha a ser prensada. A coloração uniforme das pastilhas, por sua vez, permite inferir que o processo de mistura de suspensões promoveu uma boa dispersão da fase carbeto na matriz de alumina, apesar de os carbetos normalmente serem um material de difícil dispersão e prensagem, devido ao seu tamanho e morfologia de partícula.

A Tabela 1 mostra os resultados de densidade a verde e densidade relativa à teórica obtidos para cada uma das 8 pastilhas prensadas. A densidade teórica do compósito foi calculada por regra das misturas, que consiste em uma média ponderada levando em consideração o volume de cada componente. Considerando que a densidade teórica da alumina alfa é de 3,98 g/cm³ (SANTOS P.; SANTOS H.; TOLEDO, 2000) e a do carbeto de ferro-nióbio é de 6,74 g/cm³ (CRUZ; FRIDMAN, 2015), a densidade teórica do compósito com 95% vol. Al₂O₃ e 5% vol. FeNbC resulta em 4,12 g/cm³.

Tabela 1 – Densidade a verde e densidade relativa à teórica das pastilhas de compósitos Al₂O₃-FeNbC.

Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade relativa à teórica (%)
2,31	56,1
2,30	55,8

Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade relativa à teórica (%)
2,26	54,9
2,29	55,6
2,15	52,2
2,35	57,0
2,31	56,1
2,08	50,5
Média 2,26	Média 54,9
Desvio 0,0926	Desvio 2,24

Fonte: Autoria própria (2020).

Com base nos dados de densidade apresentados na Tabela 1, observou-se que a densidade relativa à teórica variou entre 52,2% e 57,0%, com uma densidade média de 54,9%. Este valor de densidade corresponde a um bom nível de empacotamento das partículas obtido pela conformação por prensagem uniaxial, indicando que este processamento foi eficaz na produção de amostras com bom potencial de densificação em um processo de sinterização. O grau de compactação de um material prensado é crucial para o seu comportamento durante a densificação na sinterização. Quanto mais denso o material a verde, mais estável é o processo de densificação, reduzindo o crescimento excessivo de grão e promovendo a formação de uma microestrutura mais refinada. Além disso, a homogeneidade da distribuição dos poros provoca um efeito de travamento dos contornos de grão, dificultando sua mobilidade (AHN; HUH; PARK, 2000).

Os resultados preliminares aqui apresentados, portanto, permitem concluir que o método de mistura de suspensões foi eficaz na produção de um material compósito de Al₂O₃-5% vol. FeNbC, formando um pó homogêneo e com boa conformabilidade, obtendo-se amostras a verde com densidade relativa razoavelmente alta.

Os ensaios subsequentes de sinterização e caracterização dos compactos sinterizados não foram incluídos neste trabalho, pois a ocorrência da pandemia de Covid-19 interrompeu os trabalhos experimentais até a finalização deste.

CONCLUSÃO

Por meio de uma simples alteração no processamento, sem custo adicional, em relação ao método tradicional de mistura de pós, o método de mistura de suspensões mostrou-se eficiente na produção de compósitos Al₂O₃-FeNbC. As amostras de compósitos prensados uniaxialmente em forma de pastilhas cilíndricas com densidade a verde atingiram uma densidade relativa de 57,0% em relação à densidade teórica do compósito e apresentaram boa homogeneidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a: Laboratório Multiusuário da UTFPR - Câmpus Londrina (difratometria de raios X); Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (MultMat), do Departamento de Biosistemas da Universidade de São Paulo – FZEA/Câmpus Pirassununga (testes de sinterização); Almatris Ltda. (doação da alumina); CBMM (doação do carbetto de ferro-nióbio).

REFERÊNCIAS

ACCHAR, W. et al. Sintering behavior of alumina-niobium carbide composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, pp. 1765-1769, 2000.

AHN, J.P.; HUH, M.Y.; PARK, J.K. Effect of green density on subsequent densification and grain growth of nanophase SnO₂ powder during isothermal sintering. **Nanostructured Materials**, v. 8, pp. 637-643, 2000.

ALECRIM, L. R. R.; FERREIRA, J. A.; GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, C. F.; SALVADOR, M. D.; BORRELL, A.; PALLONE, E. M. J. A. Sliding wear behavior of Al₂O₃-NbC composites obtained by conventional and nonconventional techniques. **Tribology International**, v. 110, pp. 216-221, 2017.

ALECRIM, L.R.R.; FERREIRA, J.A.; GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, C.F.; SALVADOR, M.D.; BORRELL, A.; PALLONE, E.M.J.A. Effect of reinforcement NbC phase on the mechanical properties of Al₂O₃-NbC nanocomposites obtained by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 64, pp. 255-260, 2017.

AMORÓS, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte 1: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v 5, p.2328, 2000.

CALLISTER W. D.; RETHWISCH D. G. **Introdução a ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CERQUEIRA, V. R. **Síntese e sinterização de pós-compósitos de alumina-boretos de alta dureza por moagem de alta energia**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

CESARANO, J.; AKSAY, I.A.; BLEIER, A. Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, pp. 250-255, 1988.

CRUZ, E.B.; FRIDMAN, D.P. Development of FeNbC for wear-resistant applications. In: **Proceedings of the International Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry**, Campinas, CBMM, 2015, p. 407.

GANESH, I.; SUNDARARAJAN, G.; OLHERO, S.M.; TORRES, P.M.C.; FERREIRA, J.M.F. A novel colloidal processing route to alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 36, pp. 1357-1364, 2010.

PETERSSON, A.; MARINO, G.; PURSIHEIMO, A.; ROSENHOLM, J.B. Electrosteric Stabilization of Al_2O_3 , ZrO_2 , and $3\text{Y}-\text{ZrO}_2$ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, pp. 73-81, 2000.

PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**, v. 51, pp. 8-12, 2005.

RAHAMAN, M. N., **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. Taylor & Francis, New York, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. Taylor & Francis: New York, 2007.

REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**. 2nd ed. Wiley & Sons, 1995.

SALEM, R.E.P.; MONTEIRO, F.R.; GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, C.F.; BORRELL, A.; SALVADOR, M.D.; CHINELATTO, A.S.A.; CHINELATTO, A.L.; PALLONE, E.M.J.A. Effect of Al_2O_3 -NbC nanopowder incorporation on the mechanical properties of 3Y-TZP/ Al_2O_3 -NbC nanocomposites obtained by conventional and spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 44, pp. 2504-2509, 2018.

SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas: Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, pp. 104-114, 2000.

TIMMS, L.A.; PONTON, C.B. Processing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites-part I: aqueous colloidal processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, pp. 1553-1567, 2002.