

SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS TiB_2 – AIN VIA PLASMA PULSADO*

Luiz Antônio Fonseca Peçanha Júnior¹
Larissa Gomes Simão²
Ana Lúcia Diegues Skury³
Michel Picanço Oliveira⁴
Sérgio Neves Monteiro⁵

Resumo

As propriedades e características do diboreto de titânio (TiB_2) e nitreto de alumínio (AIN) tornam esses materiais ideais para aplicações termomecânicas. Entretanto, a dificuldade de sinterizar compósitos cerâmicos à base de TiB_2 – AIN tem limitado suas aplicações na indústria contemporânea. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS), como uma alternativa para consolidação de compósito cerâmico em um curto intervalo de tempo. Após a caracterização das matérias primas, as amostras foram sinterizadas utilizando temperaturas entre 1.500°C e 1.900°C, além de 80 MPa de pressão e 10 minutos de permanência na temperatura máxima. A técnica “SPS” mostrou-se eficiente na sinterização desse sistema, alcançando densificações de até 98%. E ainda, como era esperado, a incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre o TiB_2 e o AIN provocaram um processo de tenacificação nos compósitos.

Palavras-chave: Sinterização, Compósitos, Cerâmica, Caracterização.

SINTERING CERAMIC COMPOSITES TiB_2 - AIN BY WAY OF PULSED PLASM

Abstract

The properties and characteristics of titanium diboride (TiB_2) and aluminum nitride (AIN) make these ideal materials for thermomechanical applications. However, the difficulty of ceramic composites sintering the based in TiB_2 - AIN has limited its applications in th contemporary industry. In this sense, the present study aims to assess the sintering technique pulsed plasm (SPS) as an alternative to ceramic composite consolidation in a short period of time. After the characterization of raw materials, the samples were sintered using temperatures between 1,500°C and 1,900°C, and 80 MPa pressure and 10 minutes permanency at the maximum temperature. The "SPS" technique proved efficient in the sintering of this system, reaching densification up to 98%. And, as expected, the incompatibility of thermal extension coefficient between TiB_2 and the AIN in motion a process of toughening of composites.

Keywords: Sintering, Composites, Ceramics, Characterization.

¹ Engenheiro Metalúrgico, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor, Instituto Federal Fluminense, Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasil.

² Estudante de Engenharia Metalúrgica, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Bacharelado e Licenciatura em Física, Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professora, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalúrgico, Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Técnico de Nível Superior, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalúrgico, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor Titular, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1. Compósitos TiB₂ - AlN

Os Compósitos cerâmicos a base de diboreto de titânio (TiB₂) e nitreto de alumínio (AlN) apresentam propriedades ideais para aplicações termomecânicas. A combinação de alto ponto de fusão, elevada dureza e coeficiente de expansão térmico relativamente baixo tornam o diboreto de titânio (TiB₂) um importante material para aplicações de alta performance [1,2]. Já o nitreto de alumínio, é conhecido pela sua alta condutividade térmica e um coeficiente de expansão térmico próximo ao do silício [3,4].

Entretanto, a consolidação destes cerâmicos por técnicas convencionais é de grande complexidade. Ligações covalentes de alta energia e baixo coeficiente de difusão dos elementos constituintes tornam difícil obter nitreto de alumínio e diboreto de titânio de alta densificação. Sendo necessários altas temperaturas e longos tempos de sinterização, que invariavelmente provoca um crescimento de grão exagerado, e conseqüentemente, a degradação das suas propriedades mecânicas. Por exemplo, a técnica de prensagem a quente quando utilizada na consolidação do compósito TiB₂ – AlN requer temperaturas de sinterização em torno de 1800°C e no mínimo 1 hora de permanência na temperatura máxima [5].

1.2. Sinterização por Plasma Pulsado

A Sinterização por plasma pulsado (SPS - Spark plasma sintering), também conhecido como Sinterização por centelha de plasma vem obtendo bons resultados como uma técnica alternativa na densificação de materiais de difícil sinterização. É uma técnica de consolidação de pós caracterizada pela aplicação simultânea de pressão uniaxial e corrente contínua pulsada (on-off) através de uma amostra comprimida em matriz de grafite, o que torna possível sinterizações em curto espaço de tempo [6,7]. O princípio da transferência de massa utilizado neste processo permite a aplicação de altas taxas de aquecimento e de resfriamento, promovendo elevada densificação com menor crescimento de grãos, mantendo a integridade das propriedades intrínsecas dos pós nos produtos densificados [7].

É considerado um método de sinterização rápido em que a potência de aquecimento não é somente distribuída homogênea sobre o volume do pó compactado em uma escala macroscópica. A potência do aquecimento também é dissipada exatamente nos locais, em escala microscópica, onde a energia é necessária para o processo de sinterização, ou seja, nos pontos de contato das partículas do pó [8].

1.3. Objetivo

Neste sentido, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a aplicação da técnica de Sinterização por centelha de plasma na consolidação de compósitos cerâmicos TiB₂ – AlN.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização das Matérias-Primas

Para o desenvolvimento dos procedimentos foram utilizados pós de nitreto de alumínio (AlN) da marca *Sigma-Aldrich Co. LLC* e diboreto de titânio da marca *Alfa Aesar*. A composição química das matérias primas utilizada foi investigada por difração de raios-X (DRX). O difratômetro operou com tubo de cobre, cuja linha Ka possui um comprimento de onda de 1,5418Å. Os difratogramas foram obtidos para uma faixa de ângulo (2θ) entre 10° e 120° (passo de 1,2° por minuto). A morfologia das partículas presente nos pós de partida foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

2.2. Procedimento Experimental

Após caracterização os pós de partida foram misturados, em concentrações pré-determinadas, utilizando almofariz e pistilo durante 30 minutos. Em seguida as concentrações foram submetidas a um aquecimento de 100°C em estufa, por um intervalo de cinco horas, com o objetivo de eliminar umidade.

De acordo com a tabela 1, as amostras foram sinterizadas a 1500°C, 1600°C, 1700°C, 1800°C e 1900°C. As amostras foram submetidas à pressão de 80MPa durante todo processo de sinterização e permanência de 10 minutos na temperatura máxima.

Tabela 1. Descrição das amostras sinterizadas.

Amostras	Composição da Mistura (% em pesoTiB ₂)	Temperatura (°C)
19TiB ₂	70	1900
19AlN	30	1900
18TiB ₂	70	1800
18AlN	30	1800
17TiB ₂	70	1700
17AlN	30	1700
16TiB ₂	70	1600
16AlN	30	1600
15TiB ₂	70	1500
15AlN	30	1500

Para realização do processo de sinterização as misturas foram carregadas em uma matriz cilíndrica de grafite densificado e a compressão das misturas no interior da matriz foi realizada utilizando pistões também de grafite densificado. Foi utilizada folha de grafite (0,25mm de espessura) entre as paredes internas do molde e a mistura, assim como, entre as superfícies de contato dos pistões com a mistura,

objetivando a não reação das amostras com o molde e os pistões, além de facilitar a retirada das amostras após a sinterização.

O aquecimento das misturas, até atingir a temperatura de sinterização, foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de 200°C/minuto. Esta taxa foi limitada pela amperagem máxima permitida pelo equipamento. O resfriamento do sistema, após sinterização, foi realizado de forma livre, aliviando a pressão uniaxial e encerrando a alimentação da corrente elétrica.

2.3. Caracterização dos Sinterizados

Os compósitos obtidos após o processo de sinterização possuem 10,0 mm de diâmetro, altura entre 2,82mm e 3,05mm e massa variando de 0,698g a 0,868g.

Após o processo de sinterização o cálculo da densidade relativa das amostras foi realizado pelo método de Arquimedes e a difração de raios X foi utilizada para investigação das fases presentes após sinterização. Além disso, microscopia eletrônica de varredura possibilitou a análise da morfologia dos compósitos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Matérias-Primas

A caracterização por difração de raios X para o pó de nitreto de alumínio (Figura 1) e diboreto de titânio (Figura 2) apresentaram apenas picos referentes ao AlN e TiB₂, respectivamente. Comprovando as especificações que, segundo os fabricantes, tratasse de pós com elevado grau de pureza (98% para o AlN e 99,5% para o TiB₂). A utilização de matéria prima praticamente isenta de contaminantes é de grande importância para garantir resultados coerentes e confiáveis.

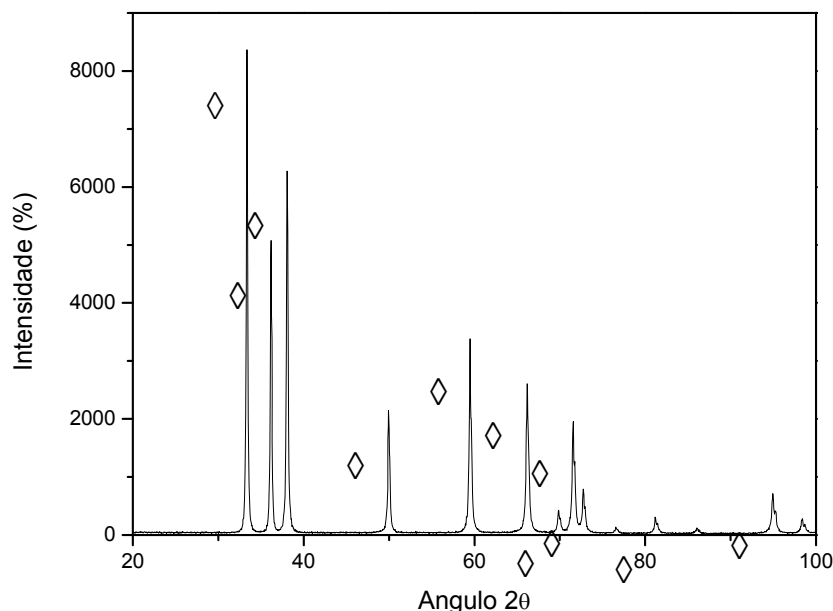


Figura 1. Difratograma de raios-X para o pó de partida AlN (◊).

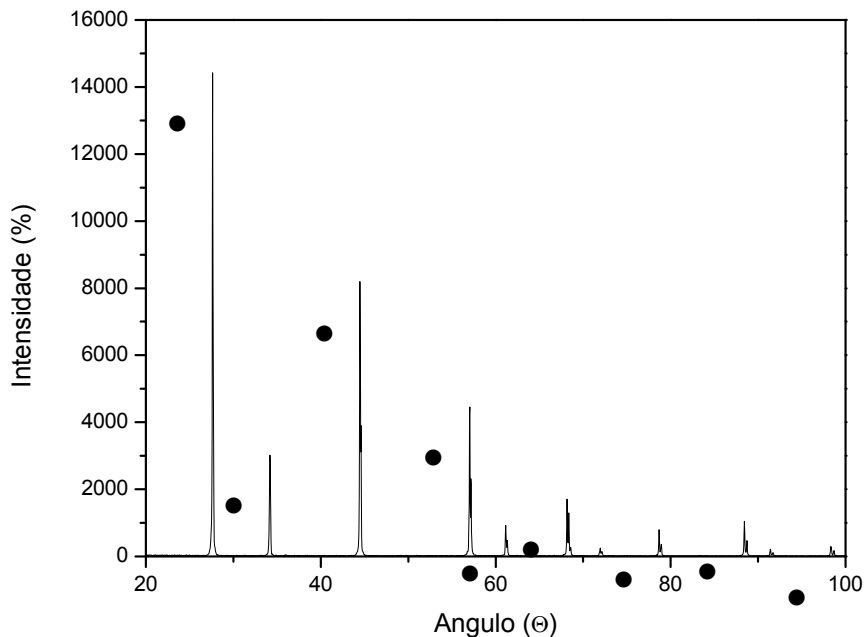


Figura 2. Difratoograma de raios-X para o pó de partida TiB_2 (●).

De acordo com a microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) o pó de nitreto de alumínio (AlN) possui morfologia tendendo a forma irregular com tamanho de grão de aproximadamente $1\ \mu m$. Já o pó de diboreto de titânio (TiB_2), apresentou morfologia na forma de plaquetas com tamanho de grão de aproximadamente $10\ \mu m$. Como será mencionado posteriormente, a morfologia do diboreto de titânio é de grande importância no processo de tenacificação do compósito AlN – TiB_2 .

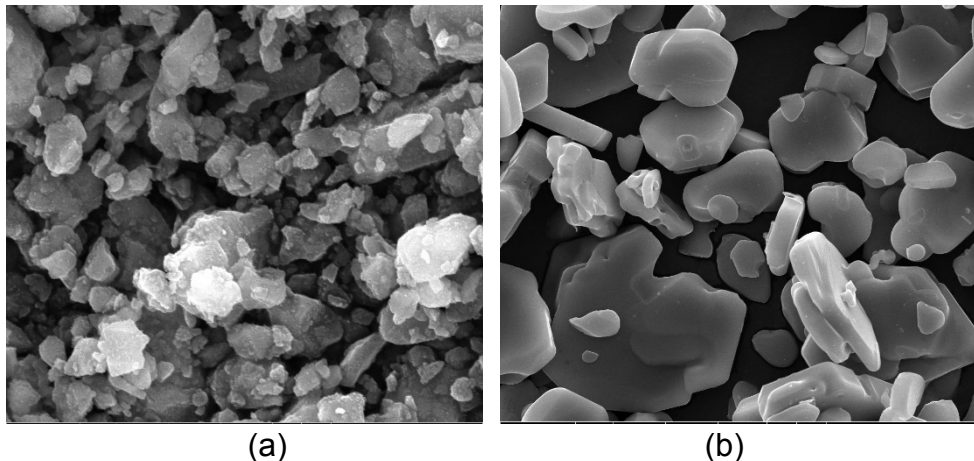


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura para os pós de partida, onde: (a) AlN, 20000x; (b) TiB_2 , 5000x.

3.2. Caracterização dos Sinterizados

No intuito de facilitar a análise dos resultados, os difratogramas das amostras sinterizadas foram divididos em dois grupos. A figura 4 mostra o resultado para as amostras com 70% de TiB_2 e a figura 5 as amostras com 70% de AlN. Como era esperado, predominam os picos de AlN e TiB_2 , além da presença de nitreto hexagonal de boro (hBN), alumina (Al_2O_3), nitreto de titânio (TiN) e o boreto Al_2B .

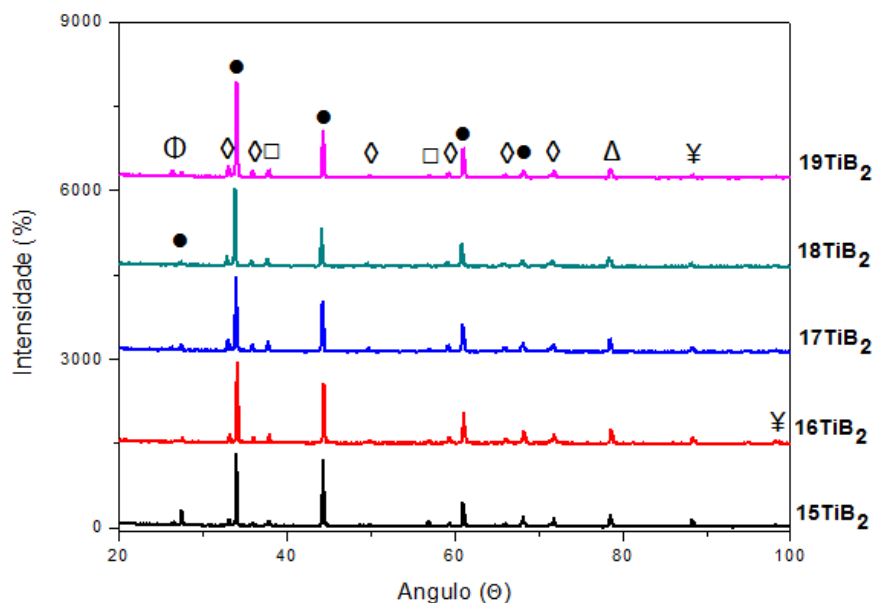


Figura 4. Difratograma das amostras sinterizadas com 70% TiB₂: (●) TiB₂; (⊕) hBN; (◇) AlN; (□) Al₂O₃; (Δ) AlB₂; (¥) TiN.

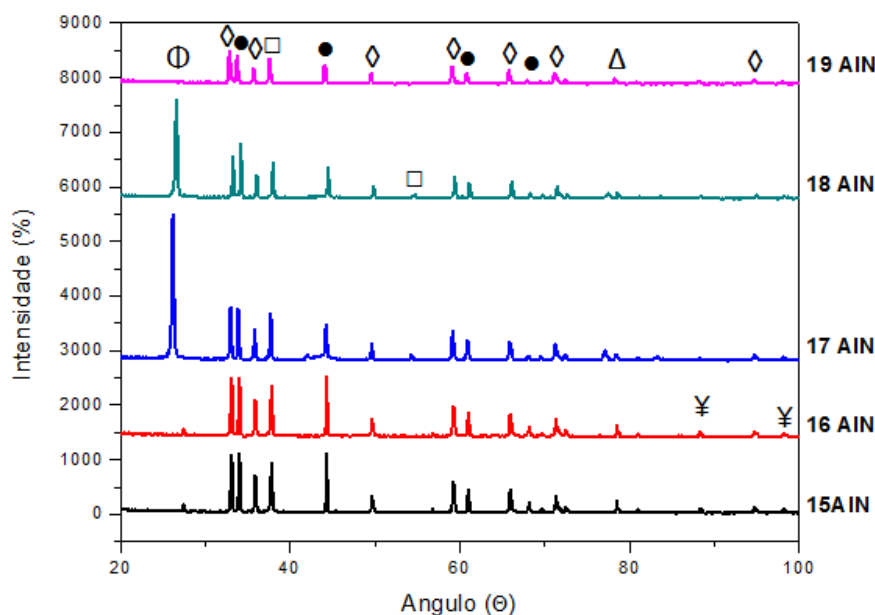


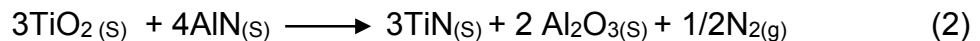
Figura 5. Difratograma das amostras sinterizadas com 70% AlN: (●) TiB₂; (⊕) hBN; (◇) AlN; (□) Al₂O₃; (Δ) AlB₂; (¥) TiN.

Segundo Xu *et al.* [9] e Li *et al.* [10], devido à formação de óxido de titânio (TiO₂) e óxido de boro (B₂O₃), na superfície do diboreto de titânio, algumas reações são esperadas e justificam as fases formadas.

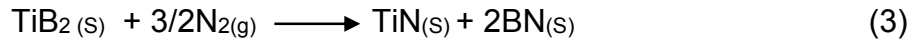
A formação de AlB₂ e TiN podem ser explicadas pela reação (1) que é termodinamicamente favorável em condições de sinterização:



A presença de Al_2O_3 , e também do TiN , pode ser justificada pela reação [11]:



O gás N_2 gerado pela reação (2) reage com TiB_2 para formação de hBN [10]:



A presença discreta do nitreto de titânio se deve à pouca disponibilidade de TiO_2 , presente apenas em uma fina camada sobre o pó de TiB_2 , que é o principal responsável pela sua formação [9].

O cálculo de densidade relativa pelo método de Arquimedes mostrou que as amostras com 70% de AlN obtiveram maior densificação em todas as temperaturas quando comparadas as amostras com 70% de TiB_2 . Além disso, uma vez que, a densificação do material é proporcional à redução de porosidade, ambas as composições corresponderam às expectativas e aumentaram o grau de densificação com o aumento de temperatura de sinterização. Densificação de até 98% foi alcançada para compósitos com 70% de AlN e sinterizados a 1900°C . As temperaturas de 1800°C e 1700°C , desta mesma composição, também obtiveram densidade relativa acima de 90%. Já as amostras com 70% de TiB_2 , apenas atingiram densificação superior a 90% a partir de 1800°C . E as temperaturas de 1600°C e 1500°C não foram suficientes para obter densificações acima de 90% em ambas as composições.

A relativa dificuldade de densificação das amostras com 70% de TiB_2 justificasse pelo baixo coeficiente de difusão e elevado ponto de fusão do refratário diboreto de titânio. Consequentemente, o transporte de massa para a densificação é restrito quando o TiB_2 predomina na composição. Por este motivo, enquanto a amostra com 70% de AlN sinterizada a 1900°C (Figura 6.a) apresenta poros esféricos isolados no interior dos grãos, a amostra sinterizada na mesma temperatura mas com 70% de TiB_2 (Figura 6.b) ainda apresenta poros alongados e pontiagudos no interior dos grão e nas regiões de interface. Poros alongados e pontiagudos são prejudiciais se tratando de compósitos cerâmicos e uma comprovação do baixo grau de densificação. Já os poros esféricos, encontrados nas amostras com 70% de AlN , são indicativo da eficiência do processo de sinterização.

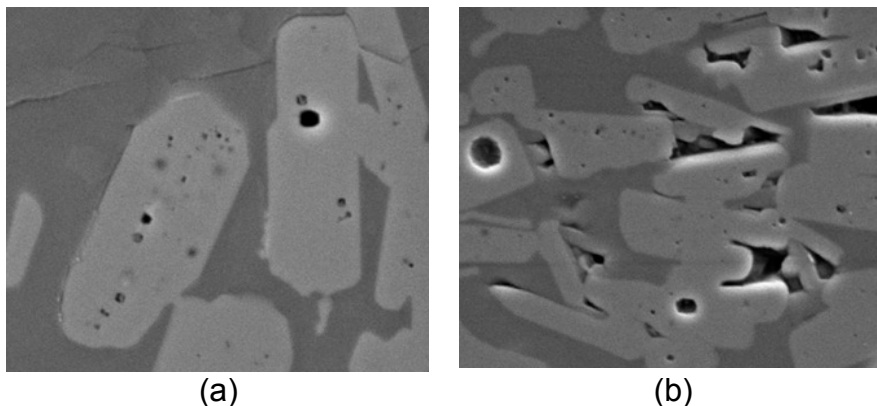


Figura 6. Morfologia de porosidade para amostras sinterizadas a 1900°C , onde: (a) 70% AlN (19 AlN); (b) 70% TiB_2 (19 TiB_2). Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 2000x.

As amostras de ambas as composições e sinterizadas acima de 1500°C apresentaram uma matriz contínua de AlN e fase dispersa e alongada de TiB₂ na estrutura dos compósitos (figura 7). Já as amostras sinterizadas a 1500°C em ambas as composições apresentaram, além de baixa densificação, TiB₂ ainda na forma de grãos desprendidos da estrutura (Figura 8). Reafirma a dificuldade de sinterizar o diboreto de titânio a baixas temperaturas.

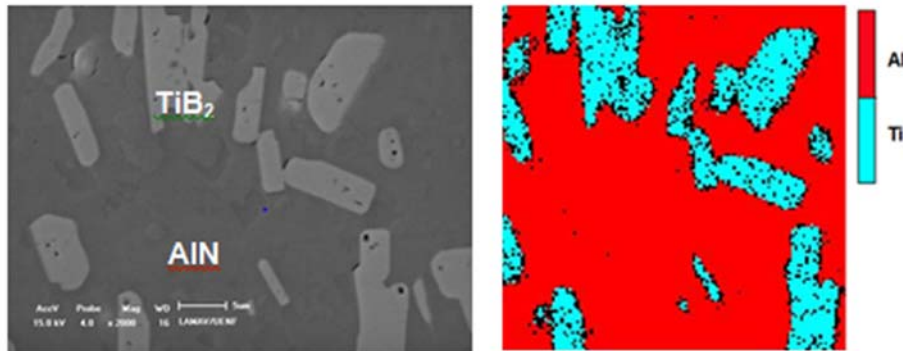


Figura 7. Mapeamento por EDS para amostras sinterizadas a 1700°C.

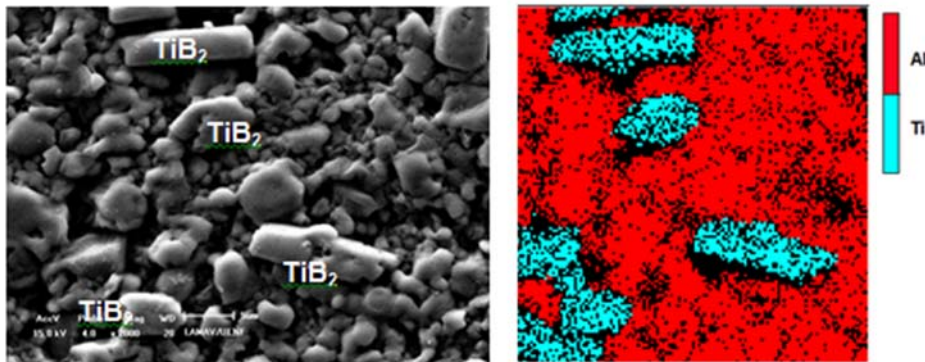


Figura 8. Mapeamento por EDS para amostra sinterizada a 1500°C com 70% de AlN (15AlN). Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2000x.

A microscopia eletrônica de varredura também foi importante para avaliar o processo de tenacificação provocado com a combinação TiB₂ e AlN. Após indentação das amostras com penetrador Vickers o padrão de trincas geradas nos vértices da impressão revelaram dois mecanismos de tenacificação: propagação intergranular de trincas e deflexão de trincas.

A figura 9.a mostra superfícies de fratura irregulares ao longo da matriz de AlN (mudança sistemática da direção de propagação da trinca) que são indícios da ocorrência de mecanismos de tenacificação por deflexão de trinca. Este fenômeno faz com que a tensão aplicada deixe de ser normal à superfície da trinca, reduzindo as tensões na frente de propagação, e conseqüentemente, provocando aumento da energia necessária para que a trinca alcance tamanho crítico e se torne catastrófica.

A figura 9.b apresenta propagação intergranular de trinca em uma das amostras sinterizadas. A possível razão por este comportamento é a incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre o TiB₂ ($7,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e AlN ($4,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Esta diferença de coeficientes gera maior contração do TiB₂ durante o arrefecimento, e conseqüentemente, interface fraca entre os dois elementos (fase dispersa e matriz). Por outro lado, um acúmulo excessivo de tensões residuais na matriz de AlN devido a incompatibilidade térmica gera elevada resistência a propagação de trincas

na região da matriz. As duas consequências citadas favorecem a propagação intergranular de trincas que aumenta consideravelmente a tenacidade das amostras.

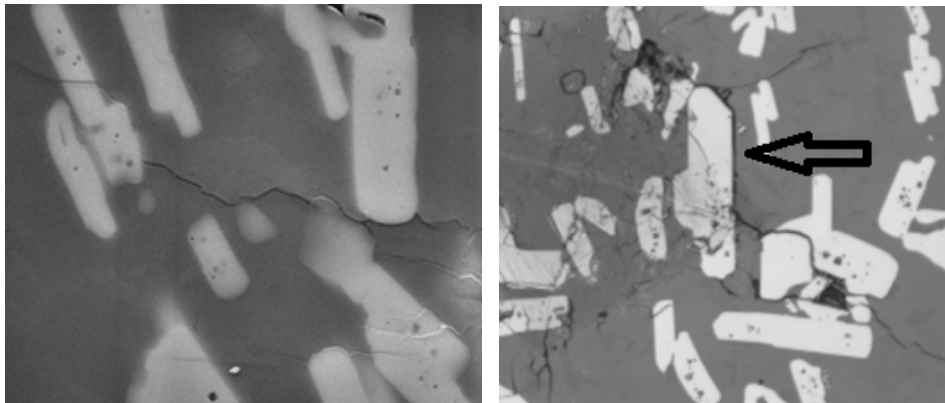


Figura 9. Processos de Tenacificação identificados nos compósitos: (a) Deflexão de trinca (MEV, 2000x). (b) Propagação de trinca intergranular (MEV, 2136x).

4 CONCLUSÃO

Durante o desenvolvimento deste trabalho, compósitos a base de diboreto de titânio e nitreto de alumínio foram obtidos via sinterização por plasma pulsado.

- A técnica de sinterização por plasma pulsado se mostrou eficiente no desenvolvimento de compósitos TiB_2 – AlN com temperatura e pressão relativamente baixos e em curto intervalo de tempo.
- As amostras com 70% de TiB_2 demonstraram maior dificuldade de densificação quando comparadas as amostras com 70% de AlN .
- Os compósitos apresentaram uma estrutura com matriz de nitreto de alumínio e plaquetas dispersas de diboreto de titânio.
- A combinação de TiB_2 e AlN favoreceu o processo de tenacificação por deflexão e propagação intergranular de trincas.

Agradecimentos

FAPERJ – Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Basu, B; Raju, G. B., Suri, A. K. (2006) Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials. *International Materials Reviews*, v. 51, n. 6, pp. 352-374.
- 2 Munro, R.G. (2000) Materials properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Washington, v. 105, p. 709-720.
- 3 Baldacim, S. A.; Silva, O. M. M.; Santos, C.; Silva, C. R. M. (2005) Estudo do nitreto de alumínio para aplicações termo-mecânicas. *Revista Cerâmica*, v.51, no.320, p 349-353, Out./Dez, São Paulo.
- 4 Xiulan He, Feng Ye, Zhiqiang Zhou, Haijiao Zhang (2010) Thermal conductivity of Spark Plasma Sintered AlN ceramics with multiple components sintering additive. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 496, p 413–417.

- 5 Park, J. H.; Koh, Y. H.; Kim, H. E.; Hwang, C. S. (1999) Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, p. 3037–3042.
- 6 Groza, J. R.; Garcia, M.; Schneider, J. A. (2001) Surface effects in field-assisted sintering. *Journal of Materials Research*, pp. 286–292.
- 7 Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. (2006) The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma method. *Journal of Materials Science* 41, pp 763–777.
- 8 Suárez, M.; Fernández, A.; Menéndez, J. L.; Torrecillas, R.; Kessel, H. U.; Hennicke, J. (2013) Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. <http://dx.doi.org/10>, cap. 13, pp. 319-342.
- 9 Xu, G-f.; Carmel, Y.; Olorunyolemi, T; Lloyd, I. K. (2003) Microwave sintering and properties of AlN/TiB₂ composites. *Jornal Materiais Revista.*, vol. 18, nº. 1, Janeiro.
- 10 Li, L-H.; Kim, H-E.; Kang; E. S. (2002) Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, p. 973–977.
- 11 JANAF thermochemical tables. New York: American Institute of Physics; 1985.