

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS SUPERABRASIVOS DE TiB₂ UTILIZANDO AlN COMO LIGANTE*

Stênio Cavalier Cabral¹

Luciana Lezira Pereira de Almeida²

Ana Lucia Diegues Skury³

Sergio Neves Monteiro⁴

Resumo

O diboreto de titânio (TiB₂) é um material cerâmico de alta dureza com uma grande potencialidade de aplicação tecnológica. Neste trabalho, foi empregada uma técnica de processamento em altas pressões e altas temperaturas para produzir compactos de TiB₂ com AlN. Os pós utilizados foram misturados manualmente em quantidades de 70%p TiB₂ + 30%p AlN. Amostras cilíndricas, com 5 mm de diâmetro e 7 mm de altura, foram processadas durante diferentes intervalos de tempo compreendendo os ciclos de sinterização, cada ciclo de sinterização consistiu em aumento de pressão a aproximadamente 7 GPa a uma temperatura aproximada de 1500°C por um tempo de 180 segundos, para cada ciclo. O número de ciclos variou de 1 a 5. O objetivo do trabalho foi a identificação do efeito da quantidade de ciclos sobre a microestrutura e sobre as propriedades mecânicas dos compactos. Para estas observações foram realizadas análises de Difração de Raios X, Microscopia Confocal a Laser, Microdureza Vickers e ensaio de flexão. Os resultados obtidos apresentam perspectiva de utilização do processamento em alta pressão e alta temperatura para produção de compactos de alta qualidade como o TiB₂- AlN.

Palavras-clave: Sinterização; Diboreto de titânio; Material cerâmico.

CHARACTERIZATION OF SUPERABRASIVE COMPOSITE OF TiB₂ USING AS ALN BINDER

Abstract

The titanium diboride (TiB₂) is a high strength ceramic material with a great potential for technological application. In this work, we used a processing technique at high pressure and high temperature to produce compact TiB₂ with AlN. The powders used were manually mixed in amounts of 70 wt% TiB₂ + 30 wt% AlN. Cylindrical samples with diameter of 5 mm and 7 mm in height were processed during different time intervals comprising sintering cycles, each cycle consisted of sintering pressure rise to about 7 GPa at a temperature of about 1500 ° C for a time of 180 seconds for each cycle. The number of cycles ranged from 1 to 5. The objective of this study was to identify the effect of the number of cycles on the microstructure and the mechanical properties of the compact. For these observations were made analysis of X-ray Diffraction (XRD), Confocal Laser Microscopy (MCL), Vickers Microhardness and bending test. The results indicate that the use of processing by high pressure and high temperature to produce high quality compact of sintered hard materials such as TiB₂- AlN is quite attractive.

Keywords: Sintering; Titanium diboride; Advanced ceramic.

¹ Engenheiro, DSc, professor, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Brasil.

² Eng. Materiais/ DSc., Pós Doutorado, LAMAV/CCT, UENF, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Física, DSc., professor associado, LAMAV/CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Eng; PhD, Instituto militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais visa a melhoria de suas propriedades mecânicas, particularmente pelas indústrias aeroespacial e automobilística, onde estas novas ligas têm propriedades que dificultam sua usinabilidade e trabalhabilidade. Os novos materiais desenvolvidos têm muitas vantagens como, serem mais leves, com melhores propriedades mecânicas, mais resistentes ao calor entre outras propriedades. O problema é que estes materiais, sendo detentores de altas propriedades mecânicas, exibem também dificuldades em sua trabalhabilidade e usinabilidade, ficando estas condições desfavoráveis para as arestas de corte das ferramentas, resultando na redução na sua vida útil, onde também pode ocorrer, à quebra prematura da ferramenta [1].

O composto cerâmico a base de diboreto de titânio (TiB_2) vem sendo empregado de maneira muito expressiva em várias aplicações tecnológicas [2]. O TiB_2 possui elevado valor da energia das ligações covalente entre o titânio e o boro, sendo um dos fatores de dificuldade de sinterização [3]. Além disso, o coeficiente de difusão é muito baixo. Assim, o transporte de massa para a ocorrência de uma boa densificação é muito restrito [4,5].

Para se obter uma melhoria na densificação do sinterizado, e conseqüentemente, nas propriedades do material, vários aditivos têm sido utilizados. Entre eles podem ser destacados níquel, ferro e cobalto [6,7,8].

Assim sendo, o trabalho estuda o processo de sinterização do TiB_2 utilizando nitreto de alumínio (AlN) como agente de sinterização. Esta escolha foi realizada em função da reatividade deste composto com o diboreto de titânio [3].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do processo de sinterização foi utilizada uma prensa hidráulica especial de 630 ton, onde a mistura dos pós 70% TiB_2 e 30%AlN foi compactada e inserida na capsula de sinterização. Foi realizado um regime de sinterização baseado na aplicação cíclica dos parâmetros de temperatura e pressão. Cada ciclo de sinterização consiste no aumento de pressão a aproximadamente 16 MPa que equivale a 7 GPa na célula reativa, aquecimento a aproximadamente 1500 °C por um tempo de 180 segundos.

A avaliação das propriedades e características dos compósitos fabricados foi realizada utilizando técnicas de: Microscopia Confocal a Laser (MCL) no equipamento microscópio Confocal LEXT – 3D Measuring Laser Microscope Ols 4000 da marca Olympus; Difração de Raios X (DRX) equipamento XRD 7000, marca Shimadzu, com os parâmetros de radiação Cu-K α , com passo 0,02º/seg., com a varredura de 30 a 90º; Ensaio de Microdureza Vickers foi realizada no equipamento microdurômetro Shimadzu Type M, com carga de 19,614 N, pelo tempo de 10 segundos, para o efeito estatístico foram demarcados 9 pontos para as medições para cada amostra; e ensaio de compressão para o cálculo da tenacidade à fratura das amostras.

3 RESULTADOS

Na figura 1 estão apresentados os difratogramas obtidos após a sinterização das amostras. Pode observar que em todos os difratogramas foram identificadas as fases majoritárias do TiB_2 e do AlN , como também as fases referentes ao TiN , AlB_2 e ao Al_2O_3 .

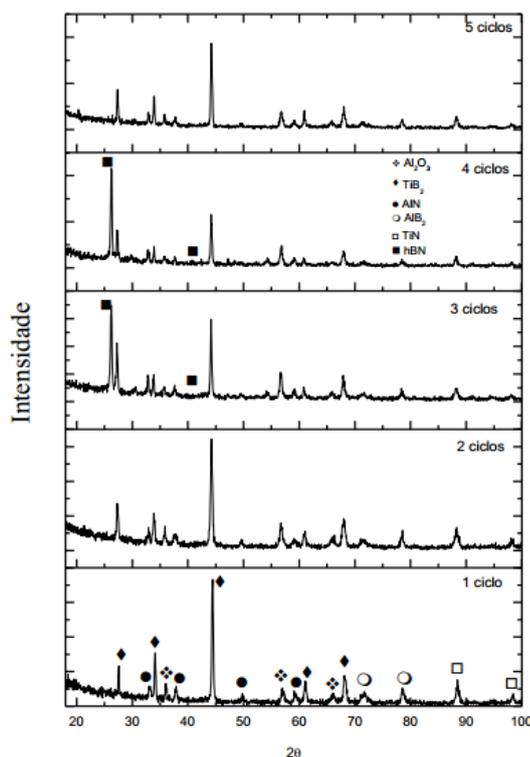


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras em função do número de ciclos.

No difratograma das amostras com 1 e 2 ciclos de sinterização foram identificados os picos de Al_2O_3 , TiB_2 , AlN , AlB_2 , TiN , onde os picos do TiB_2 e AlN , apareceram com uma maior intensidade, as outras fases presentes apareceram com picos de menor intensidade demonstrando uma menor solubilização entre os pós de partida na amostra com 1 ciclo de sinterização. Já nas amostras de 3 e 4 ciclos os picos dos pós de partida começam a diminuir e começa a aumentar os picos das fases formadas a partir dos pós de partida onde o Al_2O_3 , tem um pico de maior intensidade e os picos TiB_2 , AlN tem uma ligeira diminuição, é importante observar a presença do Nitreto Cubico de Boro (hBN). Logo a amostra de 5 ciclos de sinterização o Al_2O_3 , tem sua intensidade diminuída e o TiB_2 volta a ter uma maior intensidade onde as outras fases ficam estáveis.

Conforme observado nos difratogramas, além das fases esperadas após a sinterização, há picos referentes ao TiN , hBN (somente nas amostras de 3 e 4 ciclos) e Al_2O_3 . Isto é um indicativo da intensidade das reações que ocorreram durante a sinterização cíclica. Estas diferentes reações influenciam de forma marcante sobre a microestrutura e propriedades dos compósitos.

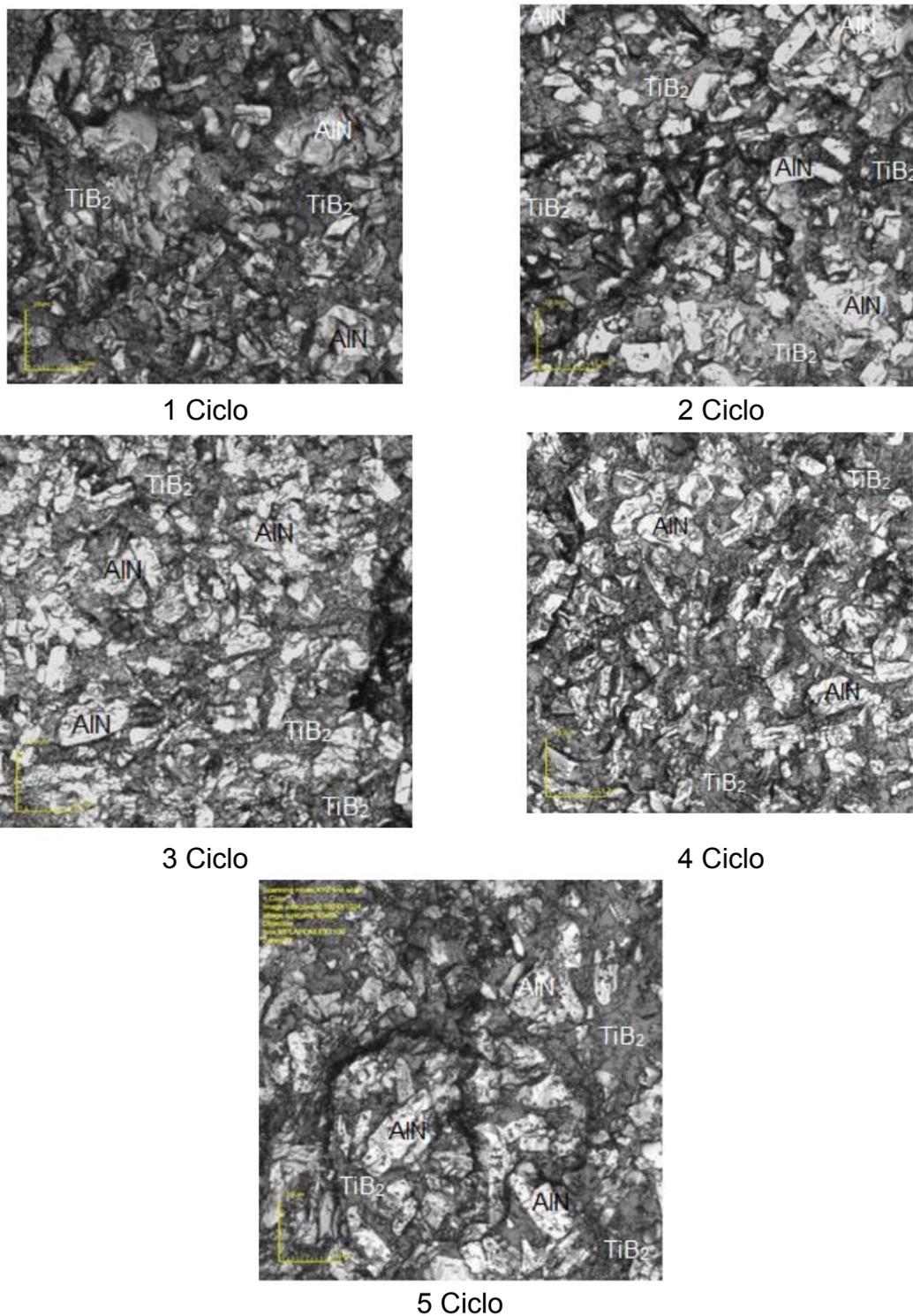


Figura 2- Microestrutura dos compósitos sinterizados

A figura 2 apresentam as micrografias obtidas na microscopia confocal a laser (MCL). Neste ponto é importante destacar a efetividade da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização, principalmente em relação à ação simultânea da pressão e da temperatura em pequenos intervalos de tempo (somente poucos minutos), que em comparação com outros métodos, onde a duração do processo de sinterização poder chegar até 2 horas [2,4,5]. A alteração da microestrutura correspondente à variação da densidade das amostras de acordo com cada ciclo de sinterização após fratura por compressão.

De forma geral, as amostras de TiB₂-AlN em todos os ciclos de sinterização apresentaram uma estrutura regular e bem homogênea. Os compósitos sinterizados de 1 ciclo exibem uma estrutura onde os grãos tem tamanho médio de grão de 12 µm. Já nas amostras dos sinterizados com 2 ciclos nota-se que os grãos de cor clara (AlN) começam a diminuir seu tamanho estando agora com um tamanho aproximado de grão de 10 µm. A diminuição do tamanho de grão é também observada nas amostras sinterizadas com 3 ciclos, atingindo um tamanho médio de 8 µm. Nos compactos obtidos com 4 ciclos foi observado os grãos de coloração mais clara começam a aparecer em menor quantidade e o tamanho médio dos grãos atinge 6 µm. Este mesmo efeito é também observado nos compósitos obtidos a partir de cinco ciclos de sinterização, onde o tamanho médio de grão ficou em torno de 5 µm.

Na tabela 1 estão apresentados os valores médios de microdureza das amostras em função da quantidade de ciclos de sinterização.

Tabela 1 – Microdureza das amostras

Número de Ciclos	Microdureza (GPa)	Erro Relativo (%)
1	8,1	±0,6
2	8,4	±0,5
3	10,3	±0,8
4	11,3	±1,1
5	13,2	±1,4

Segundo os dados da tabela 1, com o aumento do número de ciclos, a microdureza passa de 8,1 GPa (1 ciclo) para 13,2 GPa (5 Ciclos). Isto representa um aumento de 62%. Não foram encontrados dados reportados na literatura referentes à obtenção de cerâmicos no sistema TiB₂-AlN com a mesma composição da utilizada nesta trabalho, ou seja, 70% TiB₂ e 30% AlN. Isto dificulta a avaliação dos resultados. Zhang e seus colaboradores [4], utilizando teores de 50% de TiB₂ e AlN, utilizando a técnica de plasma pulsado (SPS), obteve microdureza próxima de 15GPa. Sulima e seus colaboradores [2], utilizando a técnica de altas pressões e altas temperaturas e uma mistura de 70% de TiB₂ e 30% Al, alcançaram uma microdureza de 2GPa. Li e seus colaboradores [9] encontraram valores em torno de 6,5 GPa em compósitos sinterizados via sinterização a quente (hot pressing) no sistema 95% de TiB₂ e 5% de AlN Neste contexto pode-se dizer que os valores obtidos neste trabalho são bastante satisfatórios.

Na tabela 2 estão representados os valores calculados para a tenacidade à fratura. Da mesma forma que a microdureza, a tenacidade é também função do número de ciclos de sinterização.

Tabela 2 – Valores de tenacidade à fratura

Número de Ciclos	Tenacidade a Fratura (Mpa.m ^{0,5})
1	3,0
2	3,1
3	3,7
4	4,0
5	4,2

O compósito com duas fases anisotrópicas que diferem nas propriedades térmicas e elásticas, um alto nível de tensão residual é esperado. O descasamento entre o coeficiente de expansão linear e o módulo elástico do TiB_2 ($6,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) e do AlN ($4,8 \times 10^{-6} K^{-1}$) irá gerar um campo de tensões nos contornos de grão. Este campo de tensões, por sua vez, interage com a frente de propagação da trinca ao redor de cada partícula de TiB_2 [10,11], aumentando assim a tenacidade do compósito.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi conduzido um estudo sobre o efeito da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização. Compósitos com 70% de TiB_2 e 30% de AlN foram sinterizados utilizando a técnica das altas pressões e altas temperaturas. As micrografias apresentaram a distribuição dos compostos TiB_2 e AlN na amostra sinterizada. Em termos de propriedades mecânicas os compósitos exibiram microdureza variando entre 8,1 a 13,2 GPa. A tenacidade variou de 3 a 4,2 $Mpa.m^{0,5}$. Comparado com dados reportados na literatura, pode-se dizer os resultados estão em pleno acordo. Porém, cabe ressaltar que esta comparação é qualitativa, uma vez que não foram encontrados trabalhos dedicados ao estudo de compósitos cerâmicos com a composição utilizada.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos à Faperj, CNPq pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERENCIAS

- 1 Skury A.L.D., et al. (2012) *Superhard composite containing boron nitride and silicon nitride*
- 2 Sulima L., Figiel P., Suoeniak M., (2008) Sintering of TiB_2 -Al composites using HP-HT method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. International Scientific Journal*. V.33, p 117-120
- 3 Harris, S.J., (1988) Cast metal matrix composites. *Materials Science and Technology*, v. 4, p. 231 -239.
- 4 Zhang, X.Y., Ma, Wang, H., Le, Y., Li X., (2007) Damping capacity of in situ TiB_2 particulates reinforced aluminium composites with Ti addition, *Materials and Design* 28 628-632
- 5 Wang, Ch.M., Wang, B., Yu, Chena, P., (2007) The grain refinement behavior of TiB_2 particles prepared with in situ technology, *Materials Science and Engineering* v 459 238-243.
- 6 Trent, E.M., (1988) "Metal Cutting and the Tribology of Seizure - II - Movement of Work Material over the Tool in Metal Cutting", *Elsevier*.
- 7 Know, O.H, Messing, G.L., (1990). Kinetic analysis of solution-precipitation during liquid-phase sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v.73. p. 257-281.
- 8 Ferber, M.K., Becher, P.F., Finch, C.B. (1983), Effect of Microstructure on the Properties of TiB_2 Ceramics, *Communications of the American Ceramic Society*, 66, p.12-44.
- 9 Li, L.H., Kim, H.E., Kang, E.S., (2002) Sintering And Mechanical Properties of Titanium Diboride With Aluminum Nitride as a Sintering Aid. *ECERS. Journal of European Ceramic Society*. V. 22 973-977



- 10 Zdaniewski W.A., (2003) Fracture of Polycrystalline TiB₂-AlN Composites in Various Environments. *Acta Metall.* V. 37 n. 9 pp 2313-2320.
- 11 Xu, G., Carmel, Y., Olorunyolemi, T., Lloyd, I.K., (2003) Microwave sintering and properties of AlN/TiB₂ composite. *Materials Research Society.* V 18 p 66-76