

**EFEITO DA ADIÇÃO DE TiN NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DO SISTEMA Al_2O_3 -cBN OBTIDOS POR SPARK
*PLASMA SINTERING***

GINA ELISA DE AZEVEDO MIRANDA PÓVOA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

ABRIL – 2018

**EFEITO DA ADIÇÃO DE TiN NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DO SISTEMA Al_2O_3 -cBN OBTIDOS POR SPARK
*PLASMA SINTERING***

GINA ELISA DE AZEVEDO MIRANDA PÓVOA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a Ph.D. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

ABRIL – 2018

**EFEITO DA ADIÇÃO DE TiN NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DO SISTEMA Al₂O₃-cBN OBTIDOS POR SPARK
PLASMA SINTERING**

GINA ELISA DE AZEVEDO MIRANDA PÓVOA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 26 de abril de 2018

Comissão Examinadora:

Michel de Oliveira Picanço (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF) – UFES.

Rosane da Silva Toledo Manhães (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF) – UENF.

Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia Química – UFRJ) – UENF.

Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D., Engenharia Mecânica – Texas A & M University) – UENF.

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (Ph.D., Ciência dos Materiais Metálicos e Tratamentos Térmicos – IMET – Rússia) – UENF.

DEDICATÓRIA

A Deus e à Nossa Senhora Desatadora dos Nós, pois sempre me iluminam,
protegem e não me deixam fraquejar.

Aos meus pais, Guilherme Duncan (*in memoriam*) e Claudia Marcia, pelo
esforço e dedicação em me proporcionar a melhor educação e exemplo. A eles
minha eterna gratidão e amor.

Ao meu marido, Luiz Augusto, companheiro e amor de minha vida, pelo apoio,
incentivo e preocupação em todas minhas conquistas.

Às minhas filhas, Elisa e Luiza, que são a base e o foco de minha vida, pela
compreensão, incentivo e carinho em todos os momentos.

Aos meus irmãos, José Vicente e Guilherme José, pela amizade e incentivo
em todos os momentos de minha vida.

A todos que
acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos já citados anteriormente, sem vocês nada disso teria valor.

À orientadora e amiga, Ana Lucia Diegues Skury, por ter acreditado em mim, pelo incentivo e abraços apertados regados de ensinamentos que me acalmaram em momentos de angústia.

À professora Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova que me honrou com seu aceite na orientação da segunda fase deste trabalho, acreditando e contribuindo com sua experiência, me recebendo sempre com palavras firmes e carinhosas.

Ao professor Sérgio Neves que foi o precursor de minha formação, me convidando a fazer parte da primeira turma de pós-graduação da UENF. Seu exemplo sempre foi um guia.

À Larissa Simão pela amizade que cresceu com o convívio e pelo apoio no desenvolvimento da Tese. Agradeço todo carinho e dedicação.

Ao professor Herval Ramos Paes Jr. que destinou sua atenção na orientação dos ensaios de resistividade. Sempre atencioso e amigo.

À Rosane Toledo do LCFIS - UENF, na realização dos ensaios de DRX, contribuindo com sua experiência e carinho.

Ao professor Michel Picanço Oliveira, na ocasião engenheiro técnico do LAMAV-UENF, pela sua atenção na operação da SPS e posterior treinamento da mesma. Sempre solícito em relação aos assuntos do laboratório.

À Martha Lima de Oliveira pela realização de micrografias no MEV do CBB-UENF.

Ao técnico Silvio Mendes pelo suporte no laboratório de análises metalográficas. Agradeço a atenção e seriedade.

Ao professor Flavio J. H. Tommasini Vieira Ramos do Instituto Militar de Engenharia – IME, na sua presteza na realização do ensaio de EDS.

À técnica Mariana de Almeida Carvalho, representando a COPPE-UFRJ na realização das micrografias eletrônicas de varredura.

Ao aluno de pós-graduação do LAMAV, Rafael Delorence pela atenção na Microscopia Confocal.

Ao Julio César de Carvalho representante comercial da ALCOA, que cedeu o material alumina para pesquisa.

À amiga Rozimaria da Cruz Silva, que sempre se preocupou com minha família, ajudando e apoiando com seu trabalho em todos os momentos, possibilitando, assim, tranquilidade para o desenvolvimento desta Tese. Sua atenção e os lanches nunca serão esquecidos.

Aos amigos do coração Beth e Fábio, Márcia e Daniel, Karina e Rodrigo, Ana e Marco, pelos inúmeros momentos de alegria, descontração e apoio.

Ao professor Alan Ramalho por sua atenção e disposição no ensaio de usinagem no laboratório IFF-Guarus.

Aos membros da banca de projeto, qualificação e examinadora, pela disponibilidade e atenção para com meu trabalho ao longo deste percurso.

A todos os professores do LAMAV, funcionários e amigos que me acompanharam e de alguma forma ajudaram com palavras e gestos que muito contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

OBJETIVOS

JUSTIFICATIVAS

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO 28

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 31

2.1. Óxido de Alumínio – Al_2O_3 (Alumina) 31

2.1.1. Breve histórico e características gerais sobre a alumina 31

2.1.2. A estrutura da alumina 32

2.1.3. Propriedades térmicas da $\alpha-Al_2O_3$ 36

2.1.4. Propriedades elétricas da alumina 39

2.1.5. Propriedades mecânicas da alumina 41

2.2. Fenômeno de Difusão 42

2.2.1. Observações gerais sobre o fenômeno de difusão em cerâmicas 43

2.3. Os nitretos 44

2.3.1. O nitreto cúbico de boro 46

2.3.2. Histórico e mecanismo de formação do cBN 48

2.3.3. O nitreto hexagonal de boro 52

2.3.4. O nitreto de titânio 54

2.4. Sinterização 59

2.4.1. Mecanismos de sinterização 63

2.5. Sinterização e crescimento de grão em alumina 64

2.5.1. Mecanismos fundamentais de sinterização da Al_2O_3 durante a fase inicial 64

2.5.2. Fases intermediária e final da sinterização em alumina 66

2.5.3. Efeito da taxa de aquecimento na sinterização da alumina 68

2.5.4. Efeito do tamanho de partícula e da distribuição do tamanho de partícula na sinterização da alumina 69

2.5.5. Influência da atmosfera sobre a sinterização da alumina 70

2.6. Técnicas de sinterização 71

2.7. SPS – “Spark Plasma Sintering” 71

2.7.1. SPS – Histórico 71

2.7.2. Influência da corrente DC 76

2.7.3. Influência da taxa de aquecimento	88
2.7.4. Influência da pressão aplicada	90
2.7.5. Mecanismos de sinterização via SPS	90
2.7.6. Exemplos de sinterização de compósitos por corrente pulsada	91
(SPS)	
CAPÍTULO III – METODOLOGIA	99
3.1. Equipamentos e materiais utilizados	99
3.1.1. Materiais para misturas	99
3.1.2. Materiais de processamento	101
3.1.3. Materiais para preparação metalográfica	101
3.1.4. Equipamentos utilizados para o preparo das misturas	101
3.1.5. Equipamentos para preparação metalográfica	102
3.1.6. Outros equipamentos utilizados	102
3.2. Difração de Raios X	106
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	106
3.4. Planejamento dos experimentos	107
3.4.1. Planejamento experimental – mistura partida	108
3.4.2. Planejamento experimental – Sistema cBN/Al ₂ O ₃ /TiN	109
3.5. Processamento das pastilhas via SPS	110
3.6. Determinação da densidade aparente, ρ_A, e da	115
densificação, ρ_r , pelo Princípio de Arquimedes	
3.7. Rota metalográfica para caracterização microestrutural das	117
amostras	
3.8. Dureza <i>Vickers</i>	117
3.9. Microscopia Confocal a laser	118
3.10. Determinação das propriedades elétricas	118
3.10.1. Cálculo das resistividades das amostras	120
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	123
4.1. Caracterização da matéria prima	123
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	124
4.2. Avaliação do processo de sinterização no sistema Al₂O₃-	126
cBN	
4.2.1. Caracterização das amostras	127
4.3. Estudo das curvas de sinterização	138

4.4. Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a densidade	143
4.5. Dureza Vickers	144
4.6. Avaliação do processo de sinterização no sistema Al ₂ O ₃ - cBN com adição deTiN	148
4.6.1. Caracterização das amostras	149
4.7. Estudo das curvas de sinterização	161
4.8. Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a densidade	168
4.9. Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a Dureza Vickers	171
4.10. Efeito da adição de TiN na resistividade elétrica do sistema Al ₂ O ₃ -cBN	175
4.11. Espectrometria por Dispersão de Energia	180
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	184
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	186
REFERÊNCIAS	187
ANEXOS	201
ANEXO A	201
ANEXO B	204
ANEXO C	205

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura da Al_2O_3	33
Figura 2.2. Capacidade térmica da Al_2O_3 em várias temperaturas	36
Figura 2.3. Coeficiente de expansão térmica linear de um monocrystal e de um policristal de Al_2O_3 como uma função da temperatura	37
Figura 2.4. Condutividade térmica da Al_2O_3 a várias temperaturas	38
Figura 2.5. Dependência da temperatura da tenacidade à fratura da Al_2O_3	42
Figura 2.6. Transformação das estruturas cristalinas do diamante e do cBN	46
Figura 2.7. Diagrama de fases do BN e do carbono.	50
Figura 2.8. Diagrama P, T – Faixa de equilíbrio entre cBN e hBN	52
Figura 2.9. Estrutura estratiforme do hBN.	53
Figura 2.10 Esquema da estrutura cristalina do TiN.	57
Figura 2.11. Diagrama de fases do TiN	58
Figura 2.12. Micrografia da formação do pescoço entre partículas esféricas induzidas por sinterização	60
Figura 2.13. Desenvolvimento das ligações entre partículas de uma microestrutura cerâmica durante o processo de sinterização	60
Figura 2.14. Densificação progressiva e crescimento de grão em várias etapas de sinterização	61
Figura 2.15. Típica microestrutura e tamanho de poro para as três etapas de sinterização por fase líquida	62
Figura 2.16. Esquema da geometria de sinterização de duas esferas mostrando seis vias distintas para transporte de massa	65
Figura 2.17. Isoterma de contração do pó compactado de Al_2O_3 durante a fase inicial de sinterização	66
Figura 2.18. Densificação do pó compactado da Al_2O_3 durante a fase intermediária e final de sinterização	68

Figura 2.19. Comparação dos perfis de cerâmica BaTiO ₃ obtidos por sinterização convencional e por <i>Spark Plasma Sintering</i>	
Figura 2.20. Configuração típica para um sistema SPS com a matriz na prensa de sinterização	74
Figura 2.21. Esquema matriz – amostra – pistões e espaçadores de grafite	74
Figura 2.22. Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por SPS e convencionalmente	76
Figura 2.23. Micrografias ópticas mostrando o produto da formação das fases intermetálicas, no sistema Al-Au-Al, aquecidas a 450°C por 4h	78
Figura 2.24. Fluxo dos pulsos de corrente entre as partículas do pó	78
Figura 2.25. Distribuição de corrente no processo SPS	80
Figura 2.26. Distribuição de temperatura na sinterização por SPS em uma amostra de Al ₂ O ₃ a uma voltagem constante de 4V e corrente de 1000 A	81
Figura 2.27. Gráfico mostrando dois perfis de medições de temperaturas	82
Figura 2.28. Comportamento do fluxo de corrente	83
Figura 2.29. A descarga ocorrendo na interface entre o segundo e terceiro pistão sobre a matriz em diferentes estágios de sinterização.	85
Figura 2.30. Microestruturas características das superfícies de fratura do cobre sinterizado pela técnica SPS a 600°C	86
Figura 2.31. Microestruturas características das superfícies de fratura do composto Ti-TiB ₂ sinterizado pelo método SPS a 800°C	87
Figura 2.32. Esquema da dissipação de energia entre as partículas no processo SPS em escala microscópica	89
Figura 2.33. Difratoograma do composto Al ₂ O ₃ -cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado a 1300°C	92
Figura 2.34. Imagens de MEV da superfície polida do composto Al ₂ O ₃ -cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado	93

Figura 2.35. Efeito da temperatura de sinterização na dureza Vickers em compostos de Al ₂ O ₃ -cBN contendo 0 a 30% em volume de cBN sinterizado por 600s	
Figura 2.36. Difratoograma dos pós de cBN aquecidos a diversas temperaturas por 600 s	95
Figura 2.37. Padrões de DRX de β SiAlON-20%vol cBN aquecidos a diversas temperaturas por 600 s	95
Figura 2.38. Dureza Vickers do β SiAlON e dos compósitos β SiAlON-cBN a diversas temperaturas por 600 s	96
Figura 2.39. Superfícies fraturadas do compósito mulita-cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizados a diversas temperaturas por 600 s. MEV	97
Figura 2.40. Difratoogramas do compósito TiN-cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado a diversas temperaturas por 600 s	98
Figura 3.1. Equipamento de Sinterização via Plasma Pulsado – SPS.	104
Figura 3.2. Pistões para aplicação de pressão no interior da câmara do equipamento de Sinterização via Plasma Pulsado – SPS.	104
Figura 3.3. Fluxograma apresentando o desenvolvimento do trabalho	105
Figura 3.4. Fluxograma apresentando a rota para a preparação das misturas	107
Figura 3.5. Esquema de uma matriz cilíndrica de grafite densificado	113
Figura 3.6. Pistão de grafite densificado	113
Figura 3.7. Curva Temperatura, T, versus Tempo, t, mostrando os patamares de aquecimento utilizados na SPS	114
Figura 3.8. Amostras no sistema matriz-pistões no interior da câmara do equipamento SPS durante o procedimento de sinterização por corrente pulsada	114
Figura 3.9. Aparato para Ensaio de determinação de densidade aparente pelo método de Arquimedes	116
Figura 3.10. Arranjo para medidas de resistividade pelo método das 4 pontas	119

Figura 3.11. Esquema exemplificando amostras de dimensões laterais semi-infinitas ou finitas e espessura, w , depositadas sobre substratos não-condutores	
Figura 3.12. Equipamentos usados para medição da resistividade das amostras	122
Figura 3.13. Visão ampliada do Sistema de ponteiros para medir a resistividade pelo método das 4 pontas colineares	122
Figura 4.1. Difratoograma do pó de Al_2O_3	123
Figura 4.2. Difratoograma do pó de cBN	124
Figura 4.3. Difratoograma do pó de TiN	124
Figura 4.4. Micrografia do pó de Al_2O_3	125
Figura 4.5. Micrografia do pó de cBN	125
Figura 4.6. Micrografia do pó de TiN	126
Figura 4.7. Análise dimensional de uma das pastilhas	127
Figura 4.8. Difratoogramas das amostras do sistema cBN- Al_2O_3	129
Figura 4.9. Difratoogramas das amostras do sistema cBN- Al_2O_3 (Mistura de partida)	130
Figura 4.10. Imagens do compósito cBN- Al_2O_3 . 80 MPa-1500°C	131
Figura 4.11. Micrografias em preto e branco dos compósitos cBN- Al_2O_3	133
Figura 4.12. Superfície polida da amostra sinterizada a 1800°C sob pressão de 100 MPa.	135
Figura 4.13. Superfície polida da amostra sinterizada a 1200°C sob pressão de 60 MPa.	135
Figura 4.14. Superfície polida da amostra sinterizada a 1500°C sob pressão de 80 MPa.	136
Figura 4.15. Mecanismo proposto para a formação do hBN a partir da transformação reversa do cBN	136
Figura 4.16. O mecanismo proposto na Figura 4.15, indicado no registro da amostra sinterizada a 1500°C, sob pressão de 80 MPa.	137
Figura 4.17. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN- Al_2O_3 sinterizada a 1800°C e submetida a pressão de 100MPa	138

Figura 4.18. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ sinterizada a 1200°C e submetida a pressão de 100MPa	139
Figura 4.19. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ sinterizada a 1800°C e submetida a pressão de 60MPa	140
Figura 4.20. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ sinterizada a 1200°C e submetida a pressão de 60MPa	141
Figura 4.21. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ sinterizada a 1500°C e submetida a pressão de 80MPa	142
Figura 4.22. Micrografia da fratura de uma amostra sinterizada a 1500°C e 80MPa.	147
Figura 4.23. Macroscopia da fratura de uma amostra sinterizada a 1500°C e 80 MPa.	147
Figura 4.24. Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com 30% de TiN.	150
Figura 4.25. Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com 30% de TiN (detalhados)	152
Figura 4.26. Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com 10% de TiN.	153
Figura 4.27. Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com 10% de TiN (detalhados)	153
Figura 4.28. Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com 20% de TiN.	154
Figura 4.29. Imagens do compósito cBN-Al ₂ O ₃ . 80MPa-1500°C-20% de TiN	155
Figura 4.30. Micrografias em campo claro dos compósitos cBN-Al ₂ O ₃ -TiN	156
Figura 4.31. Superfície polida da amostra sinterizada a 1800°C sob pressão de 100 MPa com adição de 10% de TiN	158

Figura 4.32. Superfície polida da amostra sinterizada a 1200 °C sob pressão de 60MPa com adição de 30% de TiN	
Figura 4.33. Superfície polida da amostra sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN	159
Figura 4.34. Poros em amostra sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN.	160
Figura 4.35. O mecanismo proposto pela figura 4.15, indicado no registro da amostra sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN.	160
Figura 4.36. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -30TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 100 MPa	161
Figura 4.37. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -10TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 100 MPa	162
Figura 4.38. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -30TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 60 MPa	163
Figura 4.39. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -10TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 60 MPa	164
Figura 4.40. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -30TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 100 MPa	165
Figura 4.41. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -10TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 100 MPa	165
Figura 4.42. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -30TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 60 MPa	166
Figura 4.43. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -10TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 600 MPa	167

Figura 4.44. Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ -20TiN sinterizada a 1500 °C e submetida a pressão de 80 MPa	167
Figura 4.45. Micrografias com identações indicadas de uma amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ sem adição de TiN sinterizada a 1200 °C, sob pressão de 60 MPa exemplificando a impossibilidade de medição das diagonais da impressão para cálculo da Dureza Vickers	172
Figura 4.46. Micrografia exibindo a identificação de uma amostra do sistema cBN-Al ₂ O ₃ com adição de 20% de TiN sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa.	173
Figura 4.47. Representação do mecanismo de condução elétrica para o sistema Al ₂ O ₃ -cBN-TiN. As setas indicam possíveis caminhos para a passagem da corrente elétrica.	177
Figura 4.48. Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al ₂ O ₃ -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1800 °C e 100 MPa	178
Figura 4.49. Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al ₂ O ₃ -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1200 °C e 60 MPa	178
Figura 4.50. Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al ₂ O ₃ -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1800 °C e 60 MPa	179
Figura 4.51. Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al ₂ O ₃ -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1200 °C e 100 MPa	179
Figura 4.52 Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al ₂ O ₃ -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1500 °C e 80 MPa	180
Figura 4.53. Mapeamento do topo de uma amostra sem adição de TiN sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa	181
Figura 4.54. Mapeamento do topo de uma amostra com 20% de TiN sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa	181

Figura 4.55. Análise pontual da região indicada (P1) em uma amostra sem TiN sinterizada a 1800 °C sob pressão de 100 MPa

Figura 4.56. Análise pontual das regiões indicadas (P3 e P4) em uma amostra com 10% de TiN sinterizada a 1800 °C sob pressão de 100 MPa

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades típicas da Al_2O_3	33
Tabela 2.2. Típicos valores de propriedades térmicas para a Al_2O_3 a temperatura ambiente	39
Tabela 2.3. Valores típicos para propriedades elétricas para a Al_2O_3 a temperatura ambiente	41
Tabela 2.4. Valores típicos de propriedades elásticas a temperatura ambiente para a Al_2O_3 de engenharia	41
Tabela 2.5. Processos e fenômenos afetados pelo fenômeno de difusão em alumina	43
Tabela 2.6. Classificação dos elementos formadores de nitretos	45
Tabela 2.7. Características do cBN	48
Tabela 2.8. Propriedades físicas do TiN	55
Tabela 3.1. Descrição da alumina fornecida pelo fabricante	99
Tabela 3.2. Descrição da cBN fornecida pelo fabricante	100
Tabela 3.3. Descrição do TiN fornecida pelo fabricante	100
Tabela 3.4. Características técnicas do DR SINTER LAB Jr.	103
Tabela 3.5. Detalhamento das variáveis dos experimentos para a MP	108
Tabela 3.6. Amostras e parâmetros de sinterização definidos para a MP	109
Tabela 3.7. Detalhamento das variáveis dos experimentos para o sistema cBN/ Al_2O_3 /TiN	109
Tabela 3.8. Amostras e parâmetros de sinterização definidos para o sistema cBN/ Al_2O_3 /TiN	110
Tabela 3.9. Densidade da água destilada em função da temperatura	115
Tabela 4.1. Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de densidade aparente e relativa.	143
Tabela 4.2. Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de Dureza Vickers.	145
Tabela 4.3. Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de densidade aparente e relativa.	169

Tabela 4.4. Alteração da densidade dos compósitos do sistema Al_2O_3 -cBN-TiN com adição de TiN, em relação a densidade da mistura de partida de cBN- Al_2O_3	
Tabela 4.5. Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de Dureza Vickers para amostras com diferentes frações de TiN.	171
Tabela 4.6. Resultados de Dureza Vickers com variáveis de pressão e temperatura da SPS, para o sistema cBN- Al_2O_3 -TiN, sem e com adição de TiN.	173
Tabela 4.7. Valores de resistividade e condutividade elétrica dos compósitos sinterizados em função do teor de TiN obtidos por meio do método das 4 pontas.	176

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Temperatura de transformação dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio	35
Equação 2: Temperatura de transformação dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio	35
Equação 3: Temperatura de transformação dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio	35
Equação 4: Temperatura de transformação dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio	35
Equação 5: Temperatura de transformação dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio	35
Equação 6: Temperatura de transformação das fases cristalinas da Al_2O_3	35
Equação 7: Reação de oxidação do TiN e a consequente formação do TiO_2	58
Equação 8: Densidade teórica das misturas	110
Equação 9: Volume para uma pastilha cilíndrica	111
Equação 10: Densidade comum	111
Equação 11: Densidade aparente	115
Equação 12: Densidade relativa	116
Equação 13: Fator de conversão entre HV e GPa	118
Equação 14: Resistividade elétrica	120
Equação 15: Fator de conversão, F_1	121
Equação 16: Fator de conversão, F_2	121
Equação 17: Reação hipotética para a formação do Al_5BO_9	128
Equação 18: Reação de oxidação do TiN e consequente formação do TiO_2	150
Equação 19: Reação hipotética para a formação do TiB_2	151
Equação 20: Reação de oxidação do Ti com formação de TiO_2	151

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

ΔG^0	[kJ/mol]	Varição da energia livre de Gibbs padrão
A	[m ²]	Área da seção reta perpendicular à direção da corrente
c_i		Concentração de produtos
D	[m ² /s]	Coefficiente de difusão
D	[m]	Distância entre os eletrodos de tensão
D_0	[m ² /s]	Coefficiente de difusão máximo
d_B	[g/cm ³]	Densidade Bulk
H	[m]	Altura da pastilha sinterizada
H^0	[kJ/mol]	Entalpia padrão
I	[A]	Corrente aplicada
K	[W/m.K]	Condutividade térmica
k_B	[J/K]	Constante de Boltzmann
k_p	[W/m.K]	Condutividade experimental
L	[m]	Distância entre dois pontos nos quais a voltagem é medida
M	[g]	Massa
m_1	[g]	Massa de cBN usada na mistura
m_2	[g]	Massa de Al ₂ O ₃ usada na mistura
M_i		Mobilidades
m_i	[g]	Massa da amostra suspensa imersa em água
m_s	[g]	Massa seca da amostra
P	[%]	Porosidade
P	[MPa]	Pressão
P_{O_2}	[MPa]	Pressão parcial de oxigênio
Q	[J/mol]	Energia de ativação experimental
R	[m]	Raio da pastilha sinterizada

R	[Ω]	Resistência do material
S	[m ²]	Área da seção transversal atravessada pela corrente
S	[m]	Distância entre os pontos
S ⁰	[J/K]	Entropia padrão
T	[°C]	Temperatura
T	[min]	Tempo
V	[V]	Voltagem aplicada
V	[cm ³]	Volume
V _c	[cm ³]	Volume do cilindro
W	[m]	Espessura
P	[$\Omega \cdot m$]	Resistividade elétrica
ρ_A	[g/cm ³]	Densidade aparente
$\rho_{Al_2O_3}$	[g/cm ³]	Densidade teórica da Al ₂ O ₃
ρ_{Cbn}	[g/cm ³]	Densidade teórica do cBN
ρ_{H_2O}	[g/cm ³]	Densidade da água destilada referente à temperatura
ρ_r	[g/cm ³]	Densidade relativa
ρ_t	[g/cm ³]	Densidade teórica
ρ_{TiN}	[g/cm ³]	Densidade teórica da TiN
Σ	[$\Omega \cdot m$] ⁻¹	Condutividade elétrica
Φ	[m]	Diâmetro da pastilha sinterizada

RESUMO

O principal objetivo desta tese foi investigar o efeito da adição de diferentes teores de nitreto de titânio (TiN) na estrutura e propriedades físicas e mecânicas de compósitos obtidos em matriz isolante de Al_2O_3 -cBN, via sinterização por corrente pulsada “*Spark Plasma Sintering*” (SPS). A técnica de sinterização SPS possui o diferencial de utilizar tempos e temperaturas menores que os métodos de sinterização convencionais, uma vez que pulsos de corrente são utilizados como fonte de aquecimento, passando pela matriz. A alumina, Al_2O_3 , para utilização em ferramentas de usinagem possui baixa tenacidade e o nitreto cúbico de boro, cBN, necessita de altas pressões para ser sinterizado. Dados da literatura indicam que incorporando na matriz de alumina 30% de cBN há aumento na dureza do material. O trabalho foi realizado em duas etapas, na primeira avaliando as características de compósitos de Al_2O_3 -cBN sem a adição de TiN, e na segunda adicionando à matriz (70% de Al_2O_3 e 30% de cBN) diferentes teores TiN (10%, 20% e 30%). Os parâmetros utilizados na sinterização por SPS foram pressões de 60 MPa, 80 MPa e 100 MPa e temperaturas de 1200 °C, 1500 °C, 1800 °C. Os resultados indicaram que as partículas de TiN adicionadas favoreceram a sinterização, devido o aumento da temperatura entre as partículas do compósito. A fim de caracterizar as amostras, foi determinada a densificação dos compósitos pelo Princípio de Arquimedes e as análises por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Dispersão de Energia e Microscopia Confocal foram realizadas. Com o intuito de avaliar propriedades mecânica e física dos compósitos, os ensaios de Dureza Vickers e Resistividade pelo método de Quatro Pontas foram feitos. Os resultados sugerem que os parâmetros ideais de sinterização para o dado sistema estão em torno de 20% TiN, 1500 °C e 80 MPa.

Os maiores valores, para densificação, dureza e condutividade, encontrados, no presente estudo, foram 96%, 10,4 GPa e $7,87 \times 10^4$ ($\Omega \cdot \text{m}$)⁻¹.

Palavras chaves: cBN, compósitos, cerâmicas avançadas, sinterização, SPS.

ABSTRACT

The main objective of this thesis was to investigate the effect of the addition of different titanium nitride (TiN) contents on the structure and properties (physical and mechanical) of composites obtained in Al₂O₃-cBN insulating matrix by pulsed current "Spark Plasma Sintering" (SPS). The SPS sintering technique has the differential of using times and temperatures lower than conventional sintering methods, considering that current pulses are used as heating source, passing through the matrix. The alumina, Al₂O₃, for use in machining tools has low tenacity and the boron nitride cubic, cBN, requires high pressures to be sintered. The literature data indicate that incorporating 30% cBN in the alumina matrix, there is an increase in the hardness of the material. The work was carried out in two stages, in the first one it was evaluated the characteristics of Al₂O₃-cBN composites without the addition of TiN, and in the second one was added to the matrix (70% of Al₂O₃ alumina and 30% of cBN) different contents of TiN titanium nitride (10%, 20% and 30%). The parameters used in the SPS sintering were pressures of 60mPa, 80 MPa and 100 MPa and temperatures of 1200 °C, 1500 °C, 1800 °C. The results indicated that the added TiN particles favored SPS sintering due to the increase in temperature between the composite particles. In order to characterize the samples, the densification of the composites was determined by the Archimedes Principle and the analysis of XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Scattering Spectroscopy) and Confocal Microscopy. In order to evaluate the mechanical and physical properties of the composites, the tests of Vickers Hardness and Resistivity by the Four Tip method were made. The results suggest that the ideal sintering parameters for the given system are around 20% TiN, 1500 °C and 80 MPa. In the present study, the highest values for density, hardness and conductivity found in the present study were 96%, 10.4 GPa and 7.87x10⁴ (Ω.m)⁻¹.

Key words: cBN, composites, advanced ceramic, sintering, SPS.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da microestrutura e propriedades de compósitos de Al_2O_3 - cBN - TiN, via aplicação de sinterização por corrente pulsada (SPS)

Os objetivos específicos são:

- Estudar o processo de sinterização por corrente pulsada no sistema Al_2O_3 -cBN com intuito de obter informações sobre a influência dos parâmetros de sinterização sobre a microestrutura e propriedades dos compósitos obtidos;
- Definir os parâmetros de pressão, temperatura e composição no processo de sinterização via SPS que ofereçam as melhores condições para obtenção do compósito em questão no que se refere a densidade e dureza;
- Estudar a influência dos parâmetros de sinterização selecionados na microestrutura e propriedades dos compósitos;
- Avaliar a influência da adição de diferentes teores de TiN ao sistema Al_2O_3 -cBN sobre a microestrutura e propriedades dos compósitos obtidos, como resistividade elétrica e dureza dos compósitos.

JUSTIFICATIVAS

Dados reportados na literatura mostram que muitas pesquisas estão sendo direcionadas para a obtenção de compósitos cerâmicos com propriedades melhoradas através da adição de reforços adequados. Há também um forte interesse na utilização de novas técnicas de sinterização, dentre as quais pode-se citar a *Spark Plasma Sintering* (SPS), utilizada no presente trabalho. Porém, este é um campo amplo de pesquisas, uma vez que vários sistemas podem ser utilizados para a obtenção de compósitos com propriedades específicas. Em especial o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-cBN}$ tem sido o foco de pesquisas acerca da obtenção de compósitos por corrente pulsada. Todavia, o desenvolvimento de compósitos com altos valores de densificação ainda é um desafio para implantação da técnica em escala comercial. Em termos científicos, justifica-se a execução desta pesquisa devido a escassez de informações técnicas sobre tal mecanismo de sinterização em comparação com tecnologias convencionais. Adicionalmente, não foi encontrado um banco de dados significativo no que diz respeito a influência da adição de TiN na matriz dielétrica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-cBN}$.

3.1 Ineditismo

Considera-se este, um trabalho relevante à comunidade científica, uma vez que pela primeira vez compósitos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-cBN-TiN}$, sinterizados via SPS, são obtidos tendo como foco a proposta de um conjunto de parâmetros ótimos para a sinterização do compósito, além do estudo sobre o efeito da adição de diferentes frações de TiN na microestrutura e nas propriedades tanto mecânicas (dureza), física (densidade) e elétrica (resistividade).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais de construção é uma tendência nas indústrias mundiais. Em particular, a indústria metal/mecânica tem se aperfeiçoado na busca por tecnologias que associem diminuição de custos de produção com aumento da qualidade e produtividade.

Neste contexto, as cerâmicas estruturais constituem uma classe de materiais com propriedades como, elevada dureza, alta resistência ao desgaste e estabilidade química e térmica, características necessárias para a aplicação sob condições severas (LIANG; DUTTA, 2001; ROSSO, 2006). Porém a baixa resistência à fratura prejudica a disseminação do uso desses materiais em ramos industriais, uma vez que estão propensos à fratura frágil (GOGOTSI, 2003).

O cBN possui a segunda maior dureza e condutividade térmica depois do diamante, no entanto sua estabilidade térmica e baixa reatividade com o ferro são superiores as apresentadas pelo diamante (HOTTA; GOTO, 2010).

Entretanto, é difícil obter compósitos de cBN por sinterização convencional. Este fato deve-se à forte ligação covalente e aos baixos coeficientes de autodifusão do B e N, além da transformação do cBN em hBN, de baixa dureza, a temperaturas elevadas e pressões moderadas (HOTTA; GOTO, 2010).

Por outro lado, a alumina sinterizada é uma das mais antigas cerâmicas e possui um largo espectro de aplicações tendo sido desenvolvida na Alemanha no início dos anos 30. Há vários fatores que possibilitam a utilização da alumina. Dentre eles, seu baixo custo de produção em comparação aos outros materiais cerâmicos, sua grande resistência à abrasão e ao desgaste.

A Al_2O_3 reforçada com micro e nano partículas, tais como os carbetos, nitretos e boretos, representa uma nova classe de materiais com propriedades mecânicas aprimoradas. A incorporação de partículas sólidas inibe o crescimento dos grãos, o que contribui de maneira significativa para o desempenho mecânico da matriz (SHEN et al., 2003).

Já o nitreto de titânio (TiN) possui uma excelente dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão (HOTTA; GOTO, 2010). Trata-se de um bom

condutor elétrico à temperatura ambiente e quando disperso em matriz não condutora, as partículas de TiN não só favorecem mecanismos de tenacificação como também a condutividade elétrica do material (SHEN et al., 2003). Em particular, compósitos cerâmicos alumina-cBN são bastante difíceis de serem obtidos por métodos convencionais devido à transformação reversa do cBN. Esta causa um aumento de volume, formação de poros, formação de trincas resultando na redução da dureza do compósito.

Contudo, o processo de sinterização de pós objetivando a obtenção de corpos com densidades próximas à densidade teórica, sem o crescimento indesejado de grãos tem sido um desafio. Sabe-se que as técnicas convencionais de sinterização utilizam altas temperaturas para os materiais cerâmicos, o que resulta em um crescimento indesejado dos grãos prejudicando as propriedades finais do material de partida (TAMBURINI, GARAY e MUNIR, 2006).

Como alternativa aos processos convencionais utilizados na sinterização das cerâmicas avançadas surge a técnica "*Spark Plasma Sintering*" (SPS), conhecida também como "*Field Assisted Sintering Technology*" (FAST), "*Pulsed Electric Current Sintering*" (PECS), e "*Electric Pulse Assisted Consolidation*" (EPAC), permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores, produzindo densificação com pequeno crescimento de grão (TOKITA, 2000).

A técnica SPS é um processo similar à prensagem a quente, em que moldes de grafite são utilizados e o aquecimento é obtido através de descargas de corrente entre as partículas. Estas, por sua vez, são geradas por uma corrente contínua pulsada instantaneamente aplicada através de eletrodos localizados nos pistões superiores e inferiores do molde de grafite. Devido a essas descargas, a superfície das partículas é ativada e purificada, e um fenômeno de auto aquecimento é gerado entre as partículas. Dessa forma, a transferência de calor e de massa pode ser completada (TOKITA, 2000; GAO et al., 1999).

Dados publicados na literatura mostram que a aplicação da técnica SPS é vantajosa para obtenção de corpos com densificação próxima da densidade teórica. Porém foi verificado que existem vários fatores que influenciam o processo, dentre os quais pode-se citar o tamanho dos grãos dos pós de partida, rampa de aquecimento e composição da mistura de partida. Isto deixa claro que o estudo do processo de sinterização de compósitos usando o sistema alumina-cBN via SPS é um campo vasto e aberto para novas pesquisas.

Atualmente observa-se uma nítida tendência à aplicação da técnica de sinterização por SPS (*Spark Plasma Sintering*), também conhecida, em português, como sinterização por plasma pulsado para obtenção, principalmente, de cerâmicas avançadas. Esta tendência reflete-se no aumento do número de publicações nos últimos dez anos. Em 2008 foram publicados cerca de 383 artigos e até meados de abril de 2018 esse número subiu para 851 artigos (www.sciencedirect - acesso em 11/04/2018).

Neste contexto, esta tese foi desenvolvida em duas partes. Na primeira foi feito o estudo da estrutura e propriedades dos compósitos obtidos no sistema Al_2O_3 -cBN via corrente pulsada (SPS). Foram avaliados os efeitos dos parâmetros de sinterização (pressão e temperatura). Na segunda parte foi feito o estudo da influência da adição de TiN como uma terceira fase no sistema Al_2O_3 -cBN.

A adição de TiN teve como objetivo melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos obtidos. A partir destes estudos foi possível a identificação de possíveis parâmetros de sinterização, os quais podem levar a uma melhor compreensão do processo nos sistemas estudados, sendo esta, portanto, a maior contribuição científica desta tese.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óxido de Alumínio – Al₂O₃ (Alumina):

2.1.1 Breve histórico e características gerais sobre a alumina

Investigações científicas sobre a Al₂O₃ datam desde o século XIX. O primeiro uso comercial conhecido, no entanto, ocorreu em 1907, quando uma patente foi publicada descrevendo a produção de um material cerâmico de alumina. A produção comercial e a aplicação em larga escala começaram no final da década de 1920 e início de 1930, após uma série de requisitos básicos para propriedades de materiais serem satisfeitas, como resultado do desenvolvimento adequado da tecnologia adequada para fornos de alta temperatura (DORRE; HUBNER, 1984).

A alumina sinterizada foi desenvolvida na Alemanha e é considerada uma das mais antigas cerâmicas. Com baixo custo de produção, quando comparada a outros materiais cerâmicos e propriedades como, elevada resistência ao desgaste, dureza alta e estabilidade térmica e química excelentes, é a cerâmica mais utilizada em aplicações especiais (NIIHARA, 1991a, 1992b; LI et al., 2003).

A primeira utilização prática da alumina foi como isolantes em equipamentos de laboratório, seguido de outras aplicações no campo da Eletrônica e da Engenharia mecânica após a 2ª Guerra Mundial (DORRE; HUBNER, 1984).

O crescente uso da alumina pode ser explicado por três diferentes fatores: novas necessidades, melhorias nas instalações de fabricação e aumento do conhecimento. A história do aumento da utilização da alumina como uma cerâmica está fortemente relacionada ao avanço da tecnologia dos fornos a altas temperaturas. O aprimoramento dos materiais dos fornos e o aumento na temperatura de sinterização, durante o período entre os anos 1930 e 1950, resultou em uma maior qualidade dos produtos sinterizados, particularmente, no que diz respeito à pureza e densidade dos produtos (DORRE; HUBNER, 1984).

Cerâmicas como a alumina são materiais estruturais essenciais, porém algumas propriedades mecânicas com caráter inferior limitam sua aplicação. Após o

relato de que nanocompósitos reforçados com uma segunda fase sub-micrométrica ou nanométrica apresentam excelentes propriedades mecânicas, nanocompósitos, então tendo Al_2O_3 como componente base, começaram a ser largamente estudados (NIIHARA, 1991a, 1992b; LI et al., 2003).

A alumina possui uma dureza de 16 a 18 GPa e apresenta uma limitação quanto à aplicação em ferramentas de corte: a sua baixa tenacidade à fratura. Este fator a deixa suscetível à fratura por choques térmicos e mecânicos. Apresenta valores de tenacidade à fratura em torno de 1 a 6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, inferiores a maioria dos metais que podem apresentar desde 15 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ até valores superiores a 150 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (DORRE; HUBNER, 1984).

A pesquisa de compósitos com matriz cerâmica reforçados com pequenas partículas, fibras ou *whiskers* tem conseguido elevar de forma significativa a tenacidade à fratura das cerâmicas, e demais propriedades mecânicas, químicas e elétricas. A alumina reforçada com ZrO_2 , SiC, TiC, cBN e TiN estão entre os compósitos mais relevantes em desenvolvimento. Propriedades mecânicas, químicas e elétricas têm sido melhoradas devido os diversos mecanismos, entre eles o de deflexão de trincas, inibição de crescimento de grão, aumento de estabilidade térmica e resistência à oxidação (WHITNEY, 1994). Portanto, a alumina, devido as suas propriedades vem sendo muito pesquisada nas últimas décadas com o objetivo de utilizá-la como matriz de compósitos para utilização como ferramenta de corte.

A Al_2O_3 poderia ser indicada para usinagem de ferro fundido por causa da sua alta dureza, baixa reatividade com o ferro e sua abundância como material bruto (HOTTA; GOTO, 2008).

2.1.2 A estrutura da alumina

A Al_2O_3 possui forte ligação iônica interatômica. Ela existe em várias fases cristalinas, as quais se revertem para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hexagonal, mais estável a temperaturas elevadas. Esta é a fase de particular interesse para aplicações estruturais de engenharia.

A alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Figura 2.1), com os íons de alumínio ocupando os interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio.

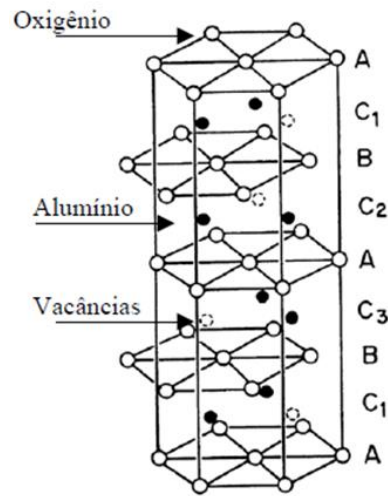


Figura 2.1: Estrutura da Al_2O_3 (DORRE; HUBNER, 1984).

Os materiais cerâmicos, grupo no qual a Al_2O_3 está inserida, são resistentes à oxidação e deterioração sob elevadas temperaturas. Os compostos cerâmicos têm sido muito estudados devido à grande possibilidade de combinação das propriedades encontradas tanto nos materiais metálicos quanto nos cerâmicos. A Tabela 2.1 mostra as principais propriedades da Al_2O_3 .

Tabela 2.1: Propriedades típicas da Al_2O_3

Propriedade	Al_2O_3
Estrutura	Romboédrica
Densidade (g/cm^3)	3,96
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2054
Dureza Knoop (Kg/mm^2)	1700-2000
Dureza Vickers	13,38
Microdureza Vickers	20,44
Tenacidade à Fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4,00
Coef. exp. térm. linear ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$) (25°C)	5,50
Coef. exp. térm. linear ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$) (327°C)	7,90
Coef. exp. térm. linear ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$) (527°C)	8,50
Coef. exp. térm. linear ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$) (727°C)	9,10
Coef. exp. térm. linear ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$) (927°C)	9,60

Fonte: MATWEB MATERIAL, 2014
Nota: Conversão: HV para GPa multiplicar 0,009807

Continuação da Tabela 2.1: Propriedades típicas da Al₂O₃

Propriedade	Al ₂ O ₃
Coef. exp. térm. linear (µm/m.°C) (1127°C)	10,1
Coef. exp. térm. linear (µm/m.°C) (1327°C)	10,5
Conduvidade térmica (W/cm.K) (25°C)	46
Conduvidade térmica (W/cm.K) (327°C)	18,9
Conduvidade térmica (W/cm.K) (527°C)	13,0
Conduvidade térmica (W/cm.K) (727°C)	10,5
Conduvidade térmica (W/cm.K) (800°C)	6,30
Módulo de Elasticidade (GPa)	370
Resistividade elétrica (Ω.cm)	1,00 e+14
Resistividade elétrica (Ω.cm) (900 °C)	2,50 e+6
Dureza Abrasiva	1000

Fonte: MATWEB MATERIAL, 2014
Nota: Conversão: HV para GPa multiplicar 0,009807

A fase α -Al₂O₃ pode ser considerada a de maior estabilidade termodinâmica, usualmente chamada de alumina, se destaca pela sua resistência mecânica, e elevada resistência ao calor e à corrosão. Devido as suas características, temos as aplicações estruturais limitadas a esta fase, também chamada *corundum*. O ponto de fusão do material é alto por volta de 2054 °C devido a suas ligações fortes, iônicas. Além disso, se caracteriza por condutividade elétrica baixa, devido ao tipo de ligação (DORRE; HUBNER, 1984).

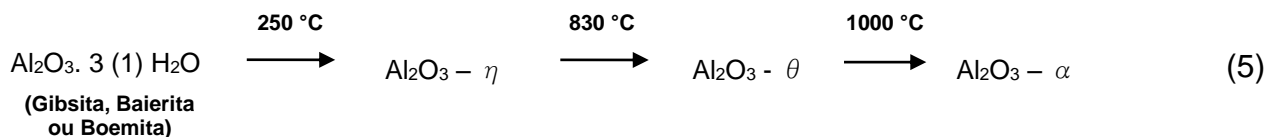
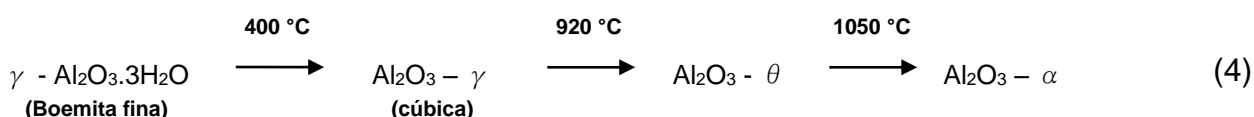
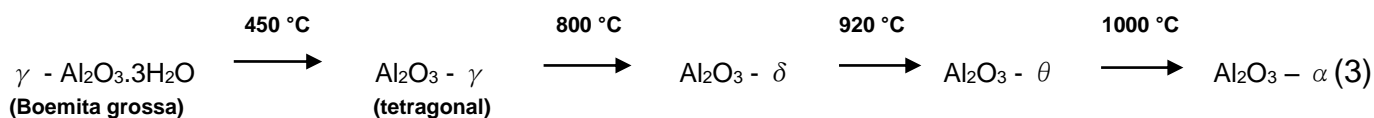
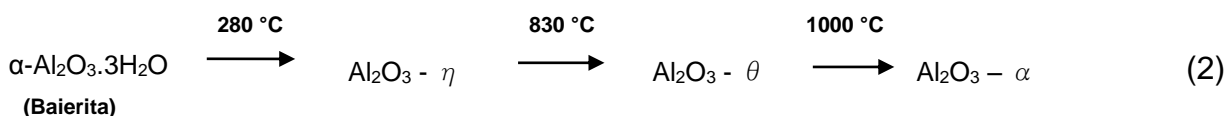
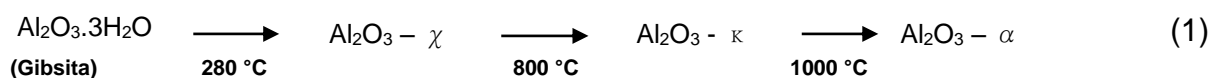
Três tipos de planos diferentes de cátions podem ser definidos, uma vez que os sítios octaédricos vagos formam um arranjo hexagonal regular. Estes planos podem ser definidos dependendo da posição das lacunas de cátion na camada, a, b e c, e estão empilhados na sequencia a-b-c-a-b-c. Isto confere a completa sequencia de empilhamento para cátions e ânions A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Tal sequência só é reproduzida após a sexta camada de oxigênio ou após a sequência a-b-c ser repetida duas vezes. Os números de coordenação para cátion e ânion, para a estrutura da α -Al₂O₃, são 6 e 4 respectivamente. Os raios iônicos para esta coordenação são 0,053 nm para Al⁺³ e 0,138 nm para O²⁻. Desta forma, os parâmetros de rede para Al₂O₃ são a = 4,75 Angstroms e c = 13,00 Angstroms (DORRE; HUBNER, 1984).

Apesar da estabilidade estrutural da α -Al₂O₃, outras fases metaestáveis são encontradas à temperatura ambiente. São chamadas de aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície (DORRE; HUBNER, 1984).

2.1.2.1 Aluminas de transição

As aluminas de transição são definidas como variantes estruturais da alumina que apresentam fases cristalinas diferentes. Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica até micrométrica) até redes poliméricas tridimensionais (BAGWELL, R. B.; MESSING, G., 1996 citados por FONSECA, 2008).

As equações químicas representadas a seguir, apresentam as temperaturas de transformação dos hidróxidos e dos oxi-hidróxidos de alumínio precursores e as respectivas temperaturas de transformação das fases cristalina da alumina (FONSECA, 2008).



As transformações das estruturas cristalinas dependem do tamanho de partículas, impurezas, condições de sinterização (tempo e temperatura), uma vez que estes fatores influenciam na temperatura que ocorre cada transformação (BAGWELL, R. B.; MESSING, G., 1996 citados por FONSECA, 2008).

2.1.3 Propriedades térmicas da α - Al_2O_3

Nesta seção serão discutidas algumas propriedades térmicas da alumina (α - Al_2O_3) previamente selecionadas. O ponto de fusão da Al_2O_3 foi determinado em vários experimentos. A primeira determinação experimental, depois da adoção da Escala Internacional de Temperatura em 1948, foi realizada por Diamond e Schneider (1960), ambos citados por Dorre e Hubner (1984).

Eles encontraram um ponto de fusão de 2025 °C usando um forno solar. Gitzen (1970), também citado por Dorre e Hubner (1984), relatou quatro diferentes valores determinados em 1966. Estes variavam entre 2037 °C e 2051 °C, com uma preferência a este último com uma margem de erro de 9,7 °C. O ponto de fusão apresentado ainda por Lynch (1975) citado por Dorre e Hubner (1984) é de $2047,5 \pm 8$ °C.

A energia superficial por unidade de área ou energia termodinâmica superficial é um parâmetro importante na sinterização porque controla tanto a cinética deste processo quanto a rugosidade da superfície de um corpo recém sinterizado. O conhecimento deste fator é de suma importância também para a compreensão do processo de tenacificação, especialmente em monocristais.

A capacidade térmica como uma função da temperatura é mostrada na Figura 2.2.

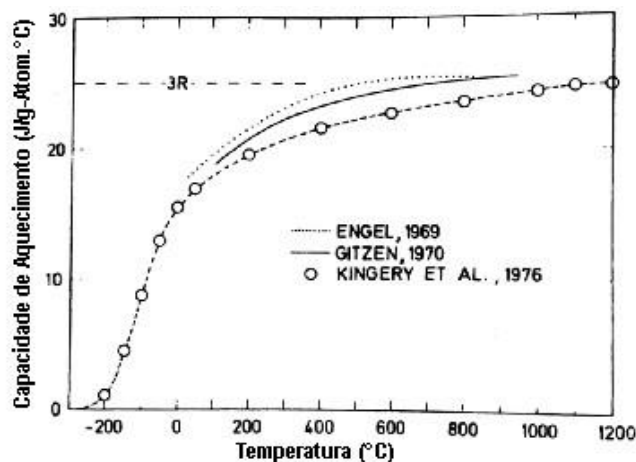


Figura 2.2: Capacidade térmica da Al_2O_3 em várias temperaturas (DORRE; HUBNER, 1984).

As três diferentes curvas foram retiradas do trabalho de Engel (1969), Gitzen (1970) e Kingery et al. (1976) e coincidem dentro de uma margem de erro de 6%. À altas temperaturas, as curvas variam suavemente com a temperatura ou mesmo tornam-se constantes (DORRE; HUBNER, 1984).

A Figura 2.3 mostra alguns resultados acerca da expansão térmica a várias temperaturas. Coble e Kingery, em 1956, mediram o coeficiente de expansão térmica linear, entre a temperatura ambiente e 1200 °C, em amostras com um tamanho de grão em média de 23 μm e uma porosidade introduzida artificialmente entre 4% e 49%. Nenhuma influência da porosidade no coeficiente em questão foi detectada. Wachtman et al., em 1962, determinaram a expansão térmica linear relativa de um monocristal de Al_2O_3 paralela e perpendicularmente ao eixo c e de um material policristalino entre 100 e 1100 K (DORRE; HUBNER, 1984).

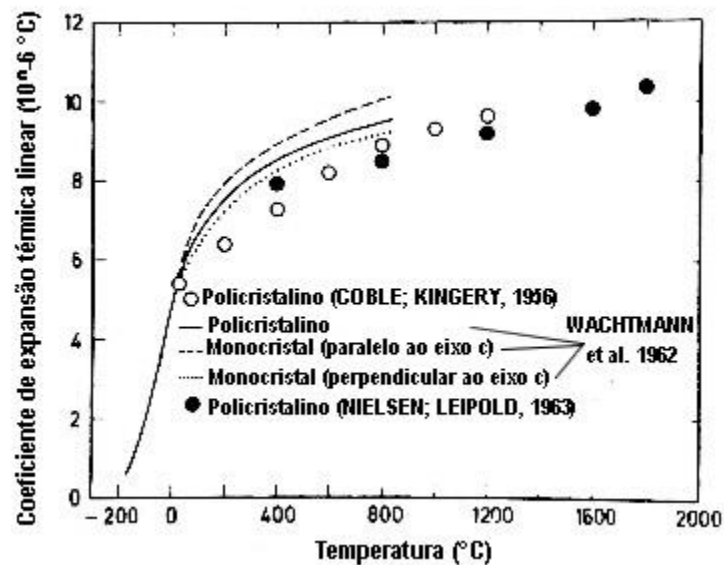


Figura 2.3: Coeficiente de expansão térmica linear de um monocristal e de um policristal de Al_2O_3 como uma função da temperatura (DORRE; HUBNER, 1984).

Na mesma Figura 2.3, a inclinação da curva corresponde ao coeficiente de expansão. Verifica-se que a expansão paralela ao eixo c excede a expansão no plano basal em cerca de 10%, entre 100 °C e 800 °C, justificando assim, a anisotropia da estrutura hexagonal (DORRE; HUBNER, 1984).

Os dados da Figura 2.3 mostram o típico nivelamento do coeficiente de expansão térmica à elevadas temperaturas, e a analogia para a mudança na capacidade térmica com a temperatura, mostrada na Figura 2.2. Esta observação

está de acordo com os princípios básicos da física do estado sólido. Devido ao fato de ambas as mudanças, no volume e no aquecimento, serem provocadas pelo aumento das vibrações dos retículos cristalinos, uma alteração paralela no coeficiente de expansão e capacidade térmica é esperada (DORRE; HUBNER, 1984).

O transporte de calor, através do material cerâmico, é alcançado essencialmente por dois mecanismos de transporte paralelos, a saber, condução de fônons e radiação eletromagnética. À baixas temperaturas o processo de transporte é controlado principalmente pelo percurso livre médio dos fônons entre as colisões, que varia de acordo com o inverso da temperatura. À altas temperaturas, então, a radiação eletromagnética torna-se cada vez mais predominante, o que por sua vez, compensa o decréscimo da condutividade térmica, k , causado pelo aumento da dispersão dos fônons levando a variação de k proporcional ao T^3 . Desta forma, um mínimo na condutividade térmica como uma função da temperatura é esperado. Tal comportamento pode ser encontrado entre 1000 °C e 1500 °C para vários materiais cerâmicos (DORRE; HUBNER, 1984).

A condutividade térmica da Al_2O_3 foi determinada por vários pesquisadores. A Figura 2.4 exibe a concordância entre os resultados obtidos por vários autores e em alguns casos apresentando valores indicados a seguir.

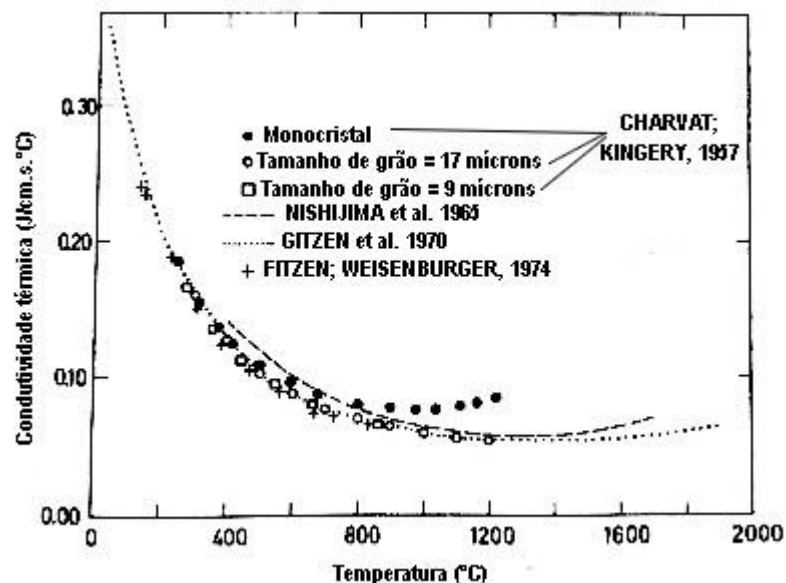


Figura 2.4: Condutividade térmica da Al_2O_3 a várias temperaturas (DORRE; HUBNER, 1984).

O mínimo para a condutividade térmica ocorre em 1300 °C. Charvat e Kingery (1957), citados por Dorre e Hubner (1984), reportaram valores tanto para monocristais quanto para policristais. Uma vez que, a condutividade térmica é fortemente afetada pela porosidade, P , os resultados referentes às amostras policristalinas foram corrigidas para porosidade zero usando a expressão $k = k_p / (1 - P)$, onde k_p é a condutividade experimental. Nenhum efeito de tamanho de grão foi detectado, mas os valores encontrados para o monocristal foram progressivamente maiores com o aumento da temperatura, com o ponto mínimo situado na menor temperatura (DORRE; HUBNER, 1984).

Na Tabela 2.2 estão resumidas algumas propriedades térmicas estabelecidas em faixas de acordo com diversos autores. Podem ser visualizados valores para coeficiente de expansão térmica, calor específico, entalpia e condutividade térmica para a Al_2O_3 , a temperatura ambiente.

Tabela 2.2: Típicos valores de propriedades térmicas para a Al_2O_3 a temperatura ambiente

Coeficiente de expansão térmica ($10^{-6} K^{-1}$)	Calor específico (J/gK)	Entalpia a 25 °C (J/g)	Condutividade Térmica (W/mK)
4.5 – 5.5	0.750 – 0.785	0	15 – 40

Fonte: DORREL; HUBNER, 1984; TOULOUKIAN et al., 1984; MORREL, 1987; Handbook of industrial materials, 1992 todos citados por Auerkari (1996) – Adaptado

2.1.4 Propriedades elétricas da alumina

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , é um excelente isolante elétrico que mantém sua alta resistividade elétrica mesmo a altas temperaturas (DORRE; HUBNER, 1984).

A resistividade elétrica da Al_2O_3 é uma das suas propriedades mais importantes. Logo, a investigação da condutividade elétrica e do mecanismo de condução ganhou mais atenção entre os pesquisadores. Além disso, o estudo da condutividade elétrica representa uma chave para a compreensão dos defeitos estruturais do material (DORRE; HUBNER, 1984).

A condutividade elétrica é proporcional à soma da concentração dos produtos móveis das cargas transportadoras presentes. Em vários casos, o comportamento elétrico é dominado pelos defeitos majoritários, mas a concentração menor de um defeito minoritário deve ser compensada com melhor mobilidade. Então, para prever

a condutividade elétrica de um material cerâmico em particular faz-se necessário conhecer o tipo e concentração dos defeitos majoritários e minoritários, isto é, o defeito estrutural, bem como sua mobilidade (DORRE; HUBNER, 1984).

Em contrapartida, a determinação experimental da condutividade elétrica e seus componentes devem confirmar ou rejeitar um modelo de defeito estabelecido experimentalmente (DORRE; HUBNER, 1984).

A condutividade elétrica da alumina pode ser dividida em duas partes: uma iônica e outra eletrônica. Ambas variam de acordo com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio e a soma destas tende a unidade (DORRE; HUBNER, 1984).

A parte iônica é mais próxima da unidade a baixas temperaturas e decresce para valores próximos de zero a elevadas temperaturas. Por esta razão, vários pesquisadores chegaram à conclusão de que a Al_2O_3 é um condutor iônico a baixas temperaturas e um condutor eletrônico a altas temperaturas (DORRE; HUBNER, 1984).

O comportamento elétrico da Al_2O_3 verifica-se por ser fortemente dependente do tipo e quantidade de dopante. Existe um consenso entre vários estudos que compararam materiais poli e monocristalinos com uma série de observações. Em Al_2O_3 policristalina, o valor absoluto para a condutividade elétrica é consideravelmente maior que em monocristais e a pressão parcial de oxigênio e a dependência da temperatura (energia de ativação) é menor que em monocristais (DORRE; HUBNER, 1984).

Desde que foi observado que a condutividade aumentava com o decréscimo do tamanho de grão tem sido concluído por vários autores que o contorno de grão é uma região de condutividade melhorada e que a lacuna condutora ao longo do contorno é provavelmente o mecanismo condutor predominante (DORRE; HUBNER, 1984).

Dois estudos particulares sobre a condutividade elétrica da Al_2O_3 são os trabalhos de Hou et al. (1979) e de El-Aiat et al. (1981), ambos citados por Dorre e Hubner (1984). E levam a conclusão, quanto à determinação da condutividade eletrônica e iônica em função da temperatura, da pressão parcial de oxigênio, e granulometria tanto em materiais puros como em materiais dopados com Fe e Ti, que não foi observado aumento na parte iônica da condutividade com decréscimo no tamanho dos grãos, como seria esperado se houvesse qualquer migração de íons carregados ao longo do contorno de grão. Portanto, conclui-se que nem o oxigênio

nem o alumínio migraram pelo contorno de grão em formas carregadas. O que, por sua vez, sugere uma difusão rápida de oxigênio pelo contorno de grão. Adicionalmente, com o decréscimo do tamanho de grão, a condutividade elétrica aumentou e isto foi atribuído ao aumento da condução iônica através do transporte via contorno de grão.

A tensão de ruptura dielétrica, a resistividade elétrica volumétrica, a permissividade e a emissividade da Al_2O_3 a temperatura ambiente também são características elétricas estudadas e estão reunidas na Tabela 2.3, em uma faixa que contempla a opinião de diversos autores.

Tabela 2.3: Valores típicos para propriedades elétricas para a Al_2O_3 a temperatura ambiente

Gradiente de tensão de ruptura para diferentes espessuras (kV/mm)		Resistividade volumétrica (Ω/m)	Permissividade relativa (k')
0.3mm	5mm		
25 – 30	8 – 15	$10^{13} - 10^{16}$	7.1 – 10.5

Fonte: MORREL, 1987; Handbook of industrial materials, 1992 ambos citados por Auerkari (1996).

Conforme visto, a resistividade da Al_2O_3 depende do nível de impureza e porosidade, e conseqüentemente a dispersão é bastante elevada. (AUERKARI, 1996)

2.1.5 Propriedades mecânicas da alumina

A determinação das propriedades elásticas do material cerâmico é um passo importante no estudo do comportamento mecânico. A Tabela 2.4 mostra valores típicos de propriedades elásticas a temperatura ambiente para Al_2O_3 .

Tabela 2.4: Valores típicos de propriedades elásticas a temperatura ambiente para Al_2O_3 de engenharia

Pureza (%)	Porosidade (%)	Módulo de Young (GPa)	Módulo de cisalhamento (GPa)	Coefficiente de Poisson
80 – 99.8	0 – 6	330 - 410	100 - 164	0.22 – 0.27

Fonte: SPRIGGS; BRISSETTE, 1962; MORREL, 1987 ambos citados por Auerkari (2003).

Como os materiais e ensaios padrões nas cerâmicas não são particularmente extensivos, os testes disponíveis tendem a resultar num quadro limitado sobre o material. No entanto, para a maioria das aplicações de engenharia da Al_2O_3 , o regime viscoplástico do comportamento do material é insignificante e a cerâmica pode ser considerada predominantemente elástica (AUERKARI, 1996).

Elevando-se a temperatura, reduz-se significativamente a fragilidade inerente e permite a deformação viscoplástica tal como em metais. Entretanto, a resistência de uma cerâmica como a Al_2O_3 é uma quantia estatística com uma faixa de dispersão relativa devido à baixa tenacidade e significativa influência de um pequeno volume pré-existente de defeitos (AUERKARI, 1996).

A resistência da Al_2O_3 é consideravelmente mais alta no sentido da compressão que na tensão (ou em flexão) (AUERKARI, 1996).

A tenacidade à fratura da Al_2O_3 é dependente da temperatura, conforme consta na Figura 2.5, porém a dureza é melhor obtida à temperatura ambiente.

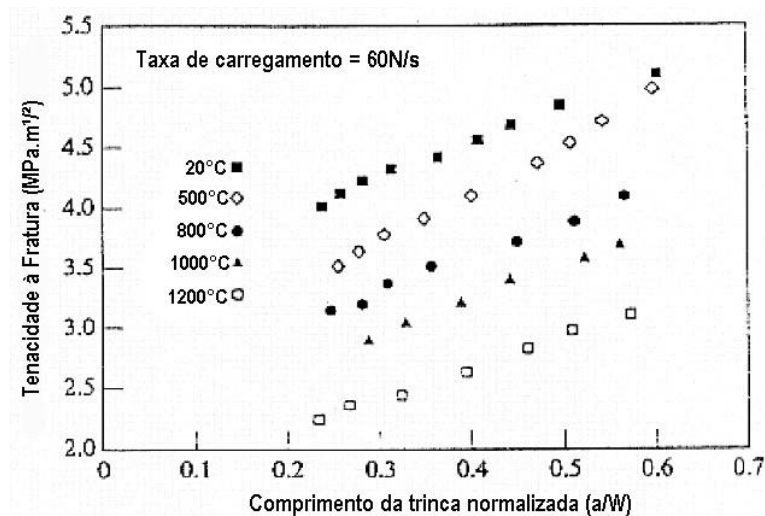


Figura 2.5: Dependência da temperatura da tenacidade à fratura da Al_2O_3 (WEBB et al., 1996 citados por AUERKARI, 1996).

2.2 Fenômeno de Difusão

A difusão é um dos fenômenos mais importantes em sólidos devido a necessidade de controle de quase todas as propriedades dos materiais à elevadas

temperaturas. Para mudanças microestruturais ou transformações químicas ocorrerem os átomos precisam ter alguma mobilidade. A força motriz do processo de difusão controlada pode ser de diferentes tipos: a diminuição da energia superficial durante a sinterização, a mudança da energia livre na transformação de fase, ou o ganho de trabalho mecânico no deslizamento. A cinética do processo, no entanto, é determinada na maioria dos casos pela mobilidade dos átomos em difusão, exceto quando a taxa do processo está associada à taxa da reação de transformação. Todas as subseções seguintes, condutividade elétrica, sinterização, crescimento de grão, prensagem a quente, levam em consideração diferentes tipos de difusão (DORRE; HUBNER, 1984).

2.2.1. Observações gerais sobre o fenômeno de difusão em cerâmicas

A Tabela 2.5 reúne uma sequência de processos e fenômenos relevantes para a Al_2O_3 que são afetados pela difusão.

O componente iônico da condutividade elétrica é diretamente proporcional à difusividade de espécies iônicas de maior mobilidade (DORRE; HUBNER, 1984).

Tabela 2.5: Processos e fenômenos afetados pelo fenômeno de difusão em alumina

Fenômeno	Explicação teórica	Variáveis influenciadoras
<ul style="list-style-type: none"> - Condutividade iônica; - Sinterização; - Crescimento de grão; - Deslizamento de planos; - Crescimento de trinca subcrítico à elevadas temperaturas; - Acabamento térmico de superfície; 	<p>Tipo predominante de desordem</p> <p>(Defeitos Schottky e Frenkel)</p> <p>Modelo de equação para defeito:</p> $D \propto \sum_i c_i M_i$ $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura; - Pressão de oxigênio parcial; - Conteúdo de impurezas; - Dopantes; - Tamanho de grão; - Segregação.

Fonte: DORRE; HUBNER, 1984.

Sinterização, crescimento de grão e deslizamento difusional são causados pelo transporte de massa de duas espécies iônicas na razão estequiométrica. Tanto o volume quanto a difusão de superfície estão envolvidos em um crescimento de trinca subcrítico a elevadas temperaturas e em processos térmicos de acabamento superficial, como atenuamento de trincas, riscos e sulcos térmicos e polimento a quente (DORRE; HUBNER, 1984).

A taxa de todos esses processos pode ser alterada por uma série de variáveis influenciadoras que estão listadas na terceira coluna da Tabela 2.5. A difusão de íons em materiais cerâmicos é conhecida por ser fortemente afetada pela temperatura, pela pressão parcial de oxigênio, P_{O_2} , pelas impurezas e/ou dopantes, pela sua tendência a segregação e pelo tipo de mecanismo de difusão (DORRE; HUBNER, 1984).

2.3 Os nitretos

Nitretos são compostos formados pelo nitrogênio em conjunto com elementos de menor ou igual eletronegatividade que ele, ou seja, que estejam à sua esquerda na Tabela Periódica. Os nitretos podem ser classificados em cinco diferentes categorias, dependendo da ligação principal, posição dos elementos na rede e propriedades específicas: nitretos intersticiais, covalentes, intermetálicos, iônicos e voláteis, como mostra a Tabela 2.6. Esta divisão é baseada na estrutura eletrônica e nas características das ligações químicas (SILVA, 2015).

Tabela 2.6: Classificação dos elementos formadores de nitretos.

GRUPO D			GRUPO A			GRUPO C				
Iônicos			Intersticiais			Intermediários				
Li	Be									
Na	Mg									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re				
Fr	Ra	Ac								
GRUPO D			GRUPO B			GRUPO E				
Iônicos			Covalentes			Voláteis				
				B			C	N	O	F
				Al	Si	P			S	Cl
Cu	Zn	Ge	As	Ga					Se	Br
Ag	Cd	Sn	Sb	In					Te	I
Au	Hg	Pb	Bi	Tl					Po	At

Fonte: SILVA, 2015; MOURA, 2010 – Adaptado.

As propriedades físicas e químicas dos nitretos estão diretamente relacionadas com: a) diferença de eletronegatividade entre os elementos formadores, b) diferença de raio atômico e c) natureza da ligação química.

Quando combinamos o nitrogênio com metais, de tal forma que a diferença de eletronegatividade e raio atômico são grandes, o nitrogênio tende a acomodar-se nos interstícios da rede metálica. Já quando esta diferença é pequena o nitreto formado é essencialmente covalente, nesta incluem-se os do Grupo IIIA da Tabela Periódica (B, Al, Ga, In e Tl), e são compostos não metálicos. Os metais de transição, Grupo VIIB e VIIIB, formam os nitretos intermediários que se decompõem rapidamente e são quimicamente instáveis (Co, Mn, Fe e Ni). Finalmente os nitretos formados a partir dos metais alcalinos têm características puramente iônicas (MOURA, 2010).

Os nitretos, especialmente os intersticiais e os covalentes, são materiais com inúmeras aplicações na indústria, além de gerar um grande interesse na comunidade científica. A sua aplicação na indústria não se restringe apenas ao seu bom uso em ferramentas de corte, mas também pela promissora utilização em diversas outras aplicações, como circuitos eletrônicos, isolantes elétricos, semicondutores, entre outras (SILVA, 2015).

2.3.1 O nitreto cúbico de boro

O nitreto de boro (BN) foi descoberto por V.H. Balmer em 1842. É considerado um importante material para a indústria mundial e pode ser encontrado em quatro fases cristalinas diferentes: nitreto hexagonal de boro (hBN), wurtzita (wBN), nitreto de boro romboédrico (rBN) e nitreto cúbico de boro (cBN). As similaridades entre o hBN e o grafite levaram a uma suposição teórica acerca da possibilidade da estrutura cúbica do nitreto de boro ser semelhante à estrutura do diamante (WENTORF,1957). A Figura 2.6 ilustra as semelhanças entre as estruturas cristalinas do diamante e do cBN.

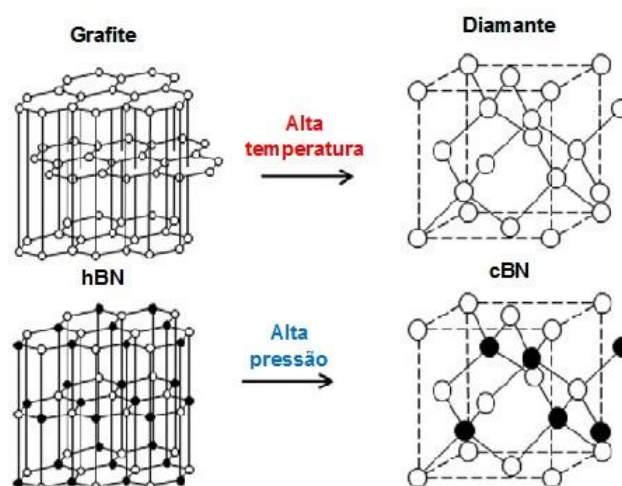


Figura 2.6: Transformação das estruturas cristalinas do diamante e do cBN, respectivamente. (À esquerda, estrutura hexagonal e à direita, estrutura cúbica) (Adaptado de HUANG, 2007 citado em MONTEIRO, 2013).

O cBN é um composto sintético que tem a segunda maior dureza e condutividade térmica existentes. Em primeiro lugar, considera-se diamante. Tanto o diamante quanto o cBN possuem ótimas propriedades, tais como, dureza elevada, condutividade térmica, estabilidade química entre outras, levando estes materiais a um lugar de destaque na indústria. O diamante pode ser utilizado em ferramentas para o corte e polimento de materiais com alta dureza, como por exemplo, rochas, concreto, vidro, metais duros, cerâmicas e outros. Entretanto, não pode ser utilizado em materiais ferrosos, uma vez que este sofre ataque químico com metais a base de ferro, o que aumenta consideravelmente a deterioração destas ferramentas tornando inviável esta prática (SITHEBE, 2007).

Devido à reação agressiva do diamante em relação ao ferro a altas temperaturas, tipicamente recorrentes em processos de corte, o material mais duro conhecido até então não é indicado para a usinagem de materiais ferrosos (YEDAVE et al., 2003).

Apesar do cBN ser superado pelo diamante em termos de dureza, ele é mais resistente a oxidação provocada pelo ferro sob altas temperaturas (em torno de 700 °C) (JÚNIOR et al., 2008). Sendo assim, como o cBN possui estabilidade térmica superior a apresentada pelo diamante e além disto, baixa reatividade química com o ferro, o mesmo ganha espaço neste cenário.

Com estas excelentes propriedades, o cBN, devido sua estrutura de blenda de zinco (RONG et al., 2002), que evidencia mais uma vez sua excelente dureza, pode ser aplicado como ferramenta de corte para usinagem a altas velocidades de aços endurecidos e ferro fundido (HOTTA; GOTO, 2010).

Em contrapartida, é difícil obtê-lo totalmente densificado pelos métodos convencionais de sinterização devido às fortes ligações covalentes e baixos coeficientes de difusão entre o boro e o nitrogênio. Adicionalmente, o cBN sofre transformação para o nitreto hexagonal de boro (hBN), de baixa dureza, com a estrutura do grafite, a altas temperaturas e moderadas pressões. Desta forma, ferramentas de corte a base de cBN são, em geral, sinterizadas à temperaturas entre 1000 °C e 1400 °C sob pressões acima de 5 GPa fazendo uso de uma variedade de aditivos (HOTTA; GOTO, 2010).

Para uma gama de aplicações do cBN como ferramenta de corte, seria economicamente viável se materiais produzidos a base deste pudessem atingir densificação satisfatória sob pressões moderadas, isto é, menores que 100 MPa (HOTTA; GOTO, 2010).

Acton (2012) com o propósito de aumentar a homogeneidade da microestrutura e aprimorar a área interfacial matriz-reforço, revestiu partículas de cBN com TiN nanocristalino através da técnica sol-gel que não requer ajuste do pH, tampouco o uso de surfactantes ou aditivos. Películas de revestimento uniformes de titânio amorfo com espessura em escala nanométrica foram formadas sobre a superfície das partículas de cBN por reações de hidrólise e condensação do $C_{12}H_{28}O_4Ti$.

O revestimento amorfo nos pós de cBN sofre nitretação para o TiN cristalino através do tratamento com gás NH_3 à 900 °C. Após este tratamento, a camada

amorfa de Ti é completamente convertida para partículas de nitreto de titânio nanocristalino que uniformemente cobrem a superfície do cBN.

Através de técnicas de sinterização como a SPS (*Spark Plasma Sintering*) é possível promover aquecimento das amostras em um curto intervalo de tempo usando pulsos de corrente direta. A corrente passaria através da matriz e dos pistões feitos de grafite. Conseqüentemente, o crescimento de grão poderia ser suprimido, e um material de baixa sinterabilidade, como o cBN, poderia ser densificado facilmente por meio de temperaturas moderadas. Além disso, a transformação de fase do nitreto de boro da sua estrutura cúbica para hexagonal seria inibida devido o curto tempo de sinterização oferecido pela técnica de sinterização via corrente pulsada (HOTTA e GOTO, 2008). A Tabela 2.7 mostra as principais propriedades do cBN:

Tabela 2.7: Características do cBN

Propriedade	cBN
Estrutura	Cúbica
Densidade (g/cm ³)	3,49
Ponto de Fusão (°C)	≈3.027
Microdureza Knoop (Kg/mm ²)	210 – 390
Dureza Mohs	10
Tenacidade à Fratura (MPa m ^{1/2})	5
Coef. Expansão Térmica 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	4,8
Conduvidade Térmica (W/mK)	20
Módulo de Elasticidade (GPa)	41 – 97
Resistividade (Ω cm) (23 °C)	2 x 10 ¹⁴
Resistividade (Ω cm) (150 °C)	3 x 10 ¹²

Fonte: BARRETO, 2002; GUIMARÃES, 2013; Matweb

2.3.2. Histórico e mecanismo de formação do cBN

O desenvolvimento de novos materiais duros está ligado ao estudo de compostos com capacidade de formar ligações covalentes tridimensionais e fortes (sp³) de elementos leves como o boro (B), o carbono (C), o nitrogênio (N) e o oxigênio (O). A síntese destes compostos requer condições extremas de temperatura e pressão, uma vez que as ligações covalentes são direcionais e o módulo de cisalhamento é muito alto (MOYA et al., 2007). Os elementos boro e

nitrogênio, quando combinados, em condições especiais de temperatura e pressão, formam polimorfos semelhantes ao carbono.

O empacotamento atômico dos dois elementos é semelhante, e a rede cristalina do BN, é formada por elétrons de boro ligados ao nitrogênio. A intensidade de ligação entre os átomos tem como consequência direta a alta dureza.

Propriedades físicas comuns, como elevada temperatura de fusão (> 2700 °C), alta condutividade térmica e inércia química, são responsáveis pelas excelentes propriedades mecânicas devido a esta similaridade na estrutura química.

A síntese do BN segue a seguinte trajetória:

1842 – W. H. Balmain é pioneiro na síntese do BN na forma hexagonal (ainda como composto instável);

1950 – A *General Electric Company* (GE) realiza pesquisas com materiais mais duros que o diamante;

1957 – Wentorf e Delai realizaram com sucesso a síntese do BN em condições de altas temperaturas e altas pressões (1800-2200 °C e > 6,0 GPa, respectivamente). Substituindo, dessa forma, o grafite pelo hBN, com os mesmos processos de síntese e empregando catalisadores de metais alcalinos (WENTORF et al., 1980; MONTEIRO et al., 2013);

1961 – Avanços nos estudos levaram a analogia entre as modificações polimórficas do carbono e BN. O que resultou, então, em um diagrama de fases semelhante ao do carbono, direcionando a utilização dos parâmetros para a produção do cBN;

1963 – Bundy e Wentorf elaboraram o primeiro diagrama de fases do BN a partir de experiências com a produção de diamante (WENTORF et al., 1980; WILL, NOVER e VON DER GONNA, 2000).

A Figura 2.7 mostra o diagrama de fases do BN e do carbono.

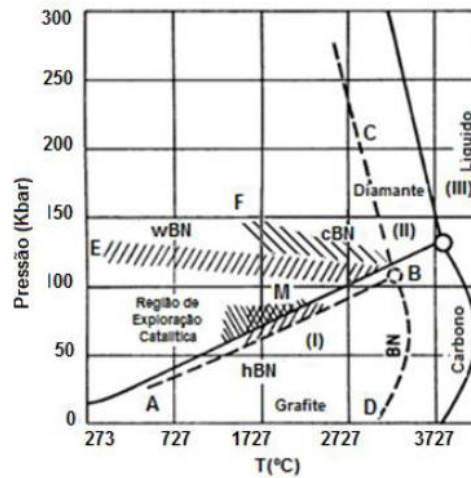


Figura 2.7: Diagrama de fases do BN e do carbono. **(I)** regiões de estabilidade para carbono e hBN; **(II)** região para o diamante e o cBN; **(III)** região de fases líquida (WENTORF et al., 1980).

O diamante e o cBN são termodinamicamente estáveis, apenas sob altas pressões, porém o campo do cBN corresponde a uma ampla região de estabilidade.

Para melhor compreensão da análise do diagrama, deve-se destacar que o BN quando submetido a determinadas pressões e temperaturas pode se modificar para uma das quatro diferentes formas alotrópicas já discutidas nesta seção. O hBN serve como matéria-prima para a síntese destas modificações.

Analisando o diagrama verifica-se que:

1. A linha pontilhada pertence ao diagrama de fase BN;
2. **Segmento AB** - limite de equilíbrio de fases cBN e hBN;
3. **Hachura EB** - limite de pressão, acima da qual, dentro da região EBC, pode ocorrer a conversão espontânea de hBN→wBN ou hBN→cBN;
4. Esquerda da hachura FB da região BFE, nas temperaturas mais baixas, predomina a conversão para wBN;
5. Direita de BF, na região FBC, predomina a conversão para cBN em temperaturas elevadas;
6. Linha pontilhada DB estabelece o limite de fusão do hBN;
7. Linha BC foi estipulada como sendo o ponto de fusão do cBN;

8. Retângulo "M" - região de exploração catalítica de menor pressão, limite de conversão direta e reconversão de $\text{hBN} \leftrightarrow \text{cBN}$ (CORRIGAN, 1980);

1975 - Corrigan e Bundy publicam uma nova versão para o Diagrama extrapolando a fronteira $\text{hBN} \leftrightarrow \text{cBN}$ para a região de baixa temperatura, apresentando uma linha de transição de fase paralela à do grafite-carbono (WILL, NOVER e VON DER GONNA, 2000);

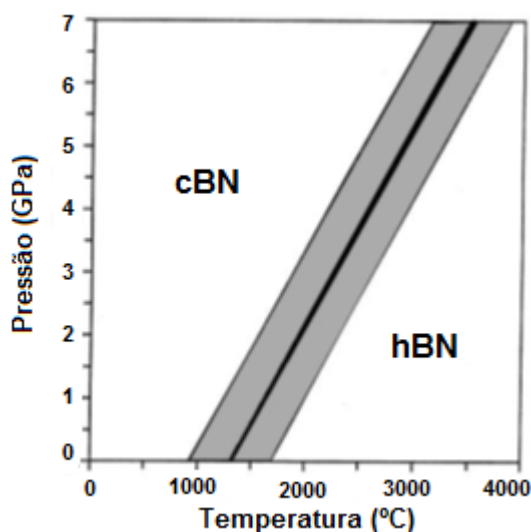
1988 - Um novo diagrama de equilíbrio de fases foi proposto com base em novos dados experimentais sobre as propriedades termodinâmicas do BN, cujo resultado foi uma linha de equilíbrio diferente do diagrama do carbono (SOLOZHENKO et al., 1999);

1991 - Cálculos demonstraram que a estrutura estável do BN à pressão atmosférica e temperatura de até 1600 K é a cúbica e não a metamorfose à hexagonal, como sugerido anteriormente (SOLOZHENKO et al., 1999);

1995 - Os cálculos acima mencionados foram refeitos. O paralelismo entre diagramas de fase do carbono e BN proposto por Corrigan e Bundy, previamente aceito, foi definitivamente rejeitado, dessa forma, todos os dados tiveram que ser extrapolados para a região de alta temperatura (SOLOZHENKO et al., 1999);

2000 - Novos estudos contestaram o diagrama proposto por Solozhenko por não considerar as incertezas experimentais, confirmam que, contrário ao diamante, a fase cúbica é definitivamente a fase estável a baixas pressões e a transformação do $\text{cBN} \rightarrow \text{hBN}$ não apresenta valores definidos de temperatura (WILL, NOVER e VON DER GONNA, 2000).

O processo de transição $\text{hBN} \leftrightarrow \text{cBN}$ depende fortemente de parâmetros como tamanho de grão, concentração de defeitos, catalisadores e pureza das matérias-primas. Logo, torna-se plausível um diagrama em que, ao invés de uma linha de equilíbrio, obtém-se uma faixa de transição, conforme mostrado na Figura 2.8 (WILL, NOVER e VON DER GONNA, 2000).



$$\Delta TrH^\circ \text{ hBN} \leftrightarrow \text{cBN} = -16,2 \pm 3,0 \text{ [KJ.mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta TrS^\circ \text{ hBN} \leftrightarrow \text{cBN} = -8,24 \pm 0,11 \text{ [KJ.mol}^{-1}\text{]}$$

Figura 2.8: Diagrama P,T - Faixa de equilíbrio entre cBN e hBN (WILL, NOVER e VON DER GONNA, 2000).

A dificuldade em definir parâmetros precisos de pressão e temperatura para a transformação $\text{hBN} \leftrightarrow \text{cBN}$ é demonstrada pela faixa de transição. Consequência da cinética da reação.

Uma vez que o princípio de nucleação e crescimento dos cristais de cBN ainda não está totalmente esclarecido e para que o processo de cristalização ocorra de forma satisfatória, a escolha dos parâmetros pressão e temperatura, deve ser feita afastando-se da linha de equilíbrio, ou seja, da transição de fase $\text{cBN} \leftrightarrow \text{hBN}$. Dessa forma, não haverá qualquer possibilidade do cBN se converter em hBN.

2.3.3 O Nitreto Hexagonal de Boro

O Nitreto Hexagonal de Boro possui um aspecto branco e baixa dureza e apresenta como característica a movimentação dos seus planos basais sob cisalhamento (JUNIOR, 2008). Entre os polimorfos do BN, o hBN é o mais utilizado devido à facilidade de síntese por causa das fracas ligações de Van der Waals entre suas camadas (ZHANG et al., 2007; KURDYUMOV et al., 1973 ambos citados por MONTEIRO, 2012).

No hBN, cada átomo de B encontra-se rodeado por três átomos de N, o mesmo também ocorre com o átomo de N em relação ao átomo de boro, isto é, o número de coordenação é três. Os parâmetros de rede da estrutura hexagonal são a

= 2,504 Å e $c = 6,661$ Å, o comprimento da ligação covalente entre os átomos de B e N é 1,446 Å, com um ângulo entre as ligações de 120° e distância interplanar de 3,330 Å (CHAGAS, 2012).

A Figura 2.9 mostra a ligação entre os átomos de N e B é do tipo covalente. Possui uma alta intensidade além de ser fortemente orientada. Entre as camadas, porém é do tipo Van der Waals (BREGER, JDANOV, 1940). Cada camada de hBN consiste de anéis planos regulares hexagonais semelhantes aos anéis grafíticos. O retículo cristalino do hBN é descrito por camadas sequenciais de AA'AA', e as camadas estão localizadas precisamente umas sobre as outras, juntamente com uma alternância dos átomos (KURDYUMOV et al., 1994 citado por CHAGAS, 2012).

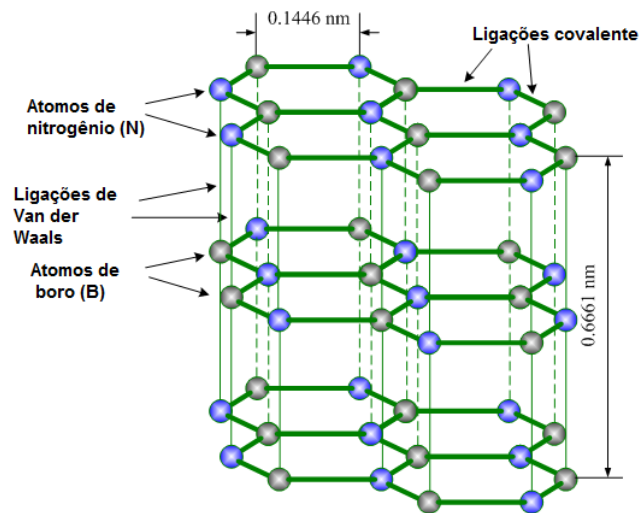


Figura 2.9: Estrutura estratiforme do hBN. Onde as esferas azuis correspondem aos átomos de N e as cinzas representam os átomos de B (KREBS, 1971 citado por MONTEIRO, 2012).

Esta sobreposição contribui para uma menor ou maior difusão para a transformação da estrutura. Como a ligação interatômica entre duas camadas sucessivas é do tipo de Van der Waals (extremamente fraca) isto permite que a movimentação sob a ação de cisalhamento, o que justifica a distância das ligações entre camadas ter um comprimento bem maior que a da ligação covalente entre os átomos dentro das camadas hexagonais (MONTEIRO, 2012).

Esta capacidade de deslizamento confere ao hBN características de excelente lubrificante sólido de alta resistência térmica, responsável pelo baixo coeficiente de fricção em temperaturas muito mais elevadas (PETRESCUMĂDĂLINA, 2007 citado por MONTEIRO (2012)).

A forma hexagonal apresenta formação cristalina semelhante a do grafite e é utilizada como matéria prima para obtenção das modificações densas do BN (GARSHIN, 2009 citado por CHAGAS, 2012). Todavia, o hBN difere da estrutura grafítica devido ao fato dos átomos de N e B, que formam as camadas de hBN, alternarem entre si e estarem localizados um acima do outro (MONTEIRO, 2012).

2.3.4 O Nitreto de Titânio

O TiN possui a rede cúbica CFC ordenada tipo NaCl (cF8), com grupos de espaço $Fm\bar{3}m$ e com período $a=0,4235a_m$ (SAMSONOV, 1969). O TiN é classificado como um nitreto intersticial pela relação dos raios atômicos dos átomos de Ti e N envolvidos, a qual permite que o nitrogênio ocupe os interstícios ou espaços dentro da rede metálica com a condição de que a razão entre os raios atômicos seja menor que 0.59 ($N = 0.074nm$ e $Ti = 0.1467nm$). No caso do TiN essa razão é 0,504 (SILVA, 2015).

Compostos de titânio estão sendo extensivamente estudados devido o largo número de aplicações industriais, quando são adicionados em sua rede cristalina, elementos como hidrogênio, carbono, nitrogênio ou oxigênio. A grande afinidade do titânio com estes elementos ocorre porque este metal apresenta configuração eletrônica incompleta, em outras palavras, possui orbitais d livres que promovem a formação de ligações químicas com elementos intersticiais (H, C, N e O) (BRAZ, 2012).

As ligações eletrônicas dos nitretos intersticiais são na sua maioria metálicas, entretanto, há algumas covalentes e iônicas, dando a esse tipo de nitreto característica como alta condutividade elétrica e térmica (como nos metais) e alto ponto de fusão, alta dureza e inércia química. As ligações dos nitretos intersticiais não estão ainda completamente entendidas. Suas características e propriedades indicam que são mais complexos do que uma simples solução de átomos de nitrogênio dentro de uma rede de metais de transição (SILVA, 2015).

As ligações formadas a partir do titânio e nitrogênio exercem papel importante na ciência e na indústria (BARBOSA, 2011).

A ligação presente no TiN é tipicamente covalente, o mesmo tem baixa taxa de oxidação e sua densidade é relativamente baixa. A faixa de estequiometria é larga (TiN_{1-x} , onde $0 < x < 0,61$). Portanto, o tipo de nitreto produzido nessa escala

é dependente das condições de síntese e da técnica a ser usada. Em outras palavras, as propriedades do TiN dependem diretamente da razão Ti/N e do teor de impurezas (MOSBAH et al., 2006 citado por BARBOSA, 2011). O composto também apresenta excelente estabilidade química e térmica, satisfatória condutividade elétrica e térmica, elevada resistência ao desgaste e alta dureza (YANG et al., 2003 citado por BARBOSA, 2011). O TiN oferece ainda alta resistência ao ataque químico, sendo altamente inerte a ácidos, bases e solventes, além de exibir uma elevada resistência à corrosão (BARBOSA, 2011). A Tabela 2.8 mostra as propriedades do TiN.

Tabela 2.8: Propriedades físicas do TiN

PROPRIEDADE	VALOR
Coeficiente de expansão linear (K ⁻¹)	9,40 x 10 ⁻⁶
Resistividade elétrica (μΩ.cm)	20,00
Condutividade elétrica (mΩ ⁻¹)	4,00 x 10 ⁶
Condutividade térmica (W/mK)	19,25
Densidade (g/cm ³)	5,40
Estrutura cristalina	CFC
Ponto de ebulição (K)	-
Ponto de fusão (K)	3223
Dureza Vickers (GPa)	18
Módulo de Elasticidade (GPa)	251
Entalpia de formação (kcal/mol)	-80,47

Fonte: BARBOSA, 2011 – Adaptado.

O TiN tem sido amplamente usado como revestimento resistente a desgaste e corrosão, de cor dourado, servindo como barreira de difusão por causa de sua boa aderência aos substratos metálicos, o que garante a proteção dos mesmos. Sendo assim, esse revestimento protetor é uma excelente alternativa para aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste de ferramentas de corte (GUO et al., 2005 citado por BARBOSA, 2011).

A gama de aplicações desse composto como material de revestimento se estende, desde a indústria mecânica, até a indústria química, onde se encontra a

produção de eletrodos, materiais decorativos, como relógios, pulseiras, etc. Na forma de pó o TiN apresenta maior utilidade nos campos químico e mecânico (YANG et al., 2003 citado por BARBOSA, 2011). Na indústria aeroespacial ele é utilizado em equipamentos como turbinas e motores a jato. Finalmente no âmbito da medicina, o TiN é utilizado sob forma de revestimento em próteses ortopédicas, válvulas cardíacas e próteses dentárias, por exibir, assim como o TiO_2 , características de biocompatibilidade (KOLA et al., 1996 citado por BARBOSA, 2011).

Conforme já citado, o TiN possui alta temperatura de fusão (2950 °C), boa condutividade elétrica e alta resistência à corrosão. O que nos indica que estas atraentes propriedades químicas e físicas são a razão principal para o elevado potencial do TiN em aplicações a altas temperaturas, desde sua adição às matrizes como reforço para elevar algumas propriedades mecânicas, até a redução da resistividade elétrica em compósitos cerâmicos. (LI; GAO; GUO, 2003).

As cerâmicas mencionadas exibem pobres características que resultam de um processo de dispersão inadequado e em recorrentes sinterizações incompletas. Fator este que ocorre devido à grande fração volumétrica inerte a dispersão requerida pela deficiência na condutividade elétrica. As propriedades mecânicas e elétricas de materiais cerâmicos são fortemente afetadas pela distribuição do eletrocondutor TiN como segunda fase. (LI; GAO; GUO, 2003).

Cerâmicas a base de titânio tais como TiN, TiC e TiCN funcionam como aditivos na produção de ferramentas de cBN e sabe-se que dentre estas, o TiN tem uma boa compatibilidade com o cBN (HOTTA; GOTO, 2010).

Com relação às propriedades elétricas, trata-se de um material que apresenta uma elevada condutividade elétrica. Diversas estruturas e fases cristalinas podem ser formadas pelos nitretos intersticiais, sendo a mais comum o mononitreto, geralmente expressado como MN (M = metal). Os mononitretos, com exceção do WN, possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC) onde as sucessivas camadas seguem a sequência ABCABC. O nitreto de titânio (TiN) é um destes materiais e possui este tipo de estrutura cúbica, como mostra a Figura 2.10 (SILVA, 2015).

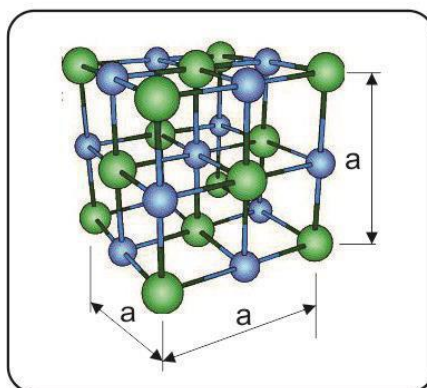


Figura 2.10: Esquema da estrutura cristalina do TiN. As esferas menores (azuis) são íons N e as esferas maiores (verdes) íons Ti. A distância a é 0,4240 nm (SILVA, 2015).

Observando o diagrama de fases do TiN, mostrado na Figura 2.11, é possível observar que a temperaturas inferiores a 880 °C o titânio forma uma estrutura hexagonal compacta, denominada α Ti. Para temperaturas superiores, desenvolve-se uma estrutura cúbica de corpo centrado, CCC, denominada β Ti. Foi relatado que, para baixas concentrações de nitrogênio, a fase α Ti pode incorporar entre 2,4 a 26% de nitrogênio a temperaturas elevadas, enquanto que a fase β Ti apenas incorpora cerca de 1% de nitrogênio, a 1000 °C. Na fase α Ti, o nitrogênio ocupa as posições intersticiais do octaedro, podendo acomodar cerca de 15% de nitrogênio, à temperatura de 500 °C. Para temperaturas e concentrações mais elevadas, todos os interstícios tendem a estar ocupados. A fase γ Ti₂N existe apenas num domínio muito estreito de composições de nitrogênio (~33%), sendo a célula unitária do tipo tetragonal. A fase δ TiN_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,62$), com estrutura cúbica de faces centradas, existe num domínio extenso de mistura, onde o nitrogênio pode apresentar uma porcentagem atômica que varia entre 28% e 52% (SILVA, 2015).

À medida que a quantidade de nitrogênio aumenta, os interstícios vão sendo sucessivamente ocupados, até se atingir a situação estequiométrica (TiN). Para concentrações de nitrogênio superiores a 52%, a estrutura não pode incorporar mais nitrogênio, formando-se, então, o domínio bifásico TiN/N₂.

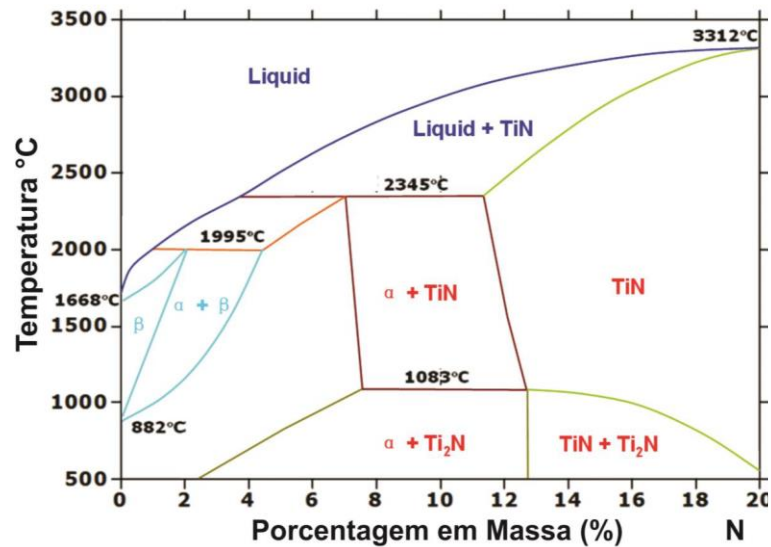
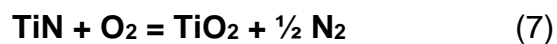


Figura 2.11: Diagrama de fases do TiN (SILVA, 2015).

Embora o nitreto de titânio seja termodinamicamente estável, ele é oxidado quando exposto ao oxigênio e ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície. A reação a seguir é termodinamicamente favorável e tem um valor de $\Delta G^\circ = -139 \text{ kcal/mol}$ (SILVA, 2015).



O processo de oxidação do TiN ao ar ocorre em três estágios. Inicialmente, o oxigênio difunde-se pela estrutura do TiN resultando na substituição de N por O, levando à formação de um oxinitreto de titânio. No segundo estágio uma camada protetora de TiO_2 (anatásio) é formada sobre a camada de oxinitreto, que é regida pelas taxas de difusão do titânio ou do oxigênio através da camada de óxido. No último estágio ocorre uma lenta oxidação do TiN residual revestido com TiO_2 . A maior parte do nitrogênio é liberada de posições intersticiais de camadas de óxido da superfície como nitrogênio molecular (SILVA, 2015).

Resultados experimentais da oxidação do nitreto de titânio em pó por termogravimetria mostraram que a taxa de oxidação foi afetada pela taxa de aquecimento e pressão parcial de oxigênio. Ao ar a oxidação começou em

aproximadamente 530 °C, formando anatásio, e a taxa de oxidação ficou mais acentuada acima de 727 °C. O anatásio transforma-se irreversivelmente em rutilo a cerca de 600 °C para nanopós, porém para pó normal esta transformação ocorre a 780 °C. No entanto, as temperaturas de transição reportadas variam num intervalo de 400 °C a 1200 °C. A oxidação do pó de TiN é completada em aproximadamente 1100 °C (SILVA, 2015).

2.4. Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo termicamente ativado, onde ocorre, essencialmente, a combinação da remoção dos poros entre as partículas de partida com o fortalecimento das ligações entre as partículas adjacentes (GERMAN, 2014).

Existem basicamente três tipos de sinterização: por fase sólida, por fase líquida e sinterização reativa (GERMAN, 2014).

Em geral para a sinterização por fase sólida é necessário o uso de temperaturas na ordem de 70% da temperatura de fusão do material (GERMAN, 2014).

Sob estas temperaturas, como as partículas estão em contato uma com as outras, com o aumento da temperatura e/ou tempo de sinterização ocorre um coalescimento e a formação de uma ponte de ligação entre elas chamada pescoço. A formação deste pescoço, que caracteriza o primeiro estágio da sinterização, pode ser vista nas Figuras 2.12 e 2.13. Para tempos mais longos ocorre o fechamento progressivo dos poros (vazios existentes entre as partículas), o que conduz posteriormente ao “encolhimento” da espessura do material, isto é, a densificação (redução da porosidade) e, no estágio final, onde a área de contato entre os grãos é máxima, a definição final do tamanho dos grãos (GERMAN, 2014).

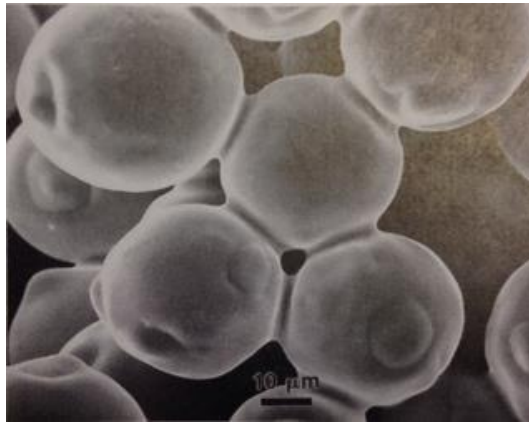


Figura 2.12: Micrografia da formação do pescoço entre partículas esféricas induzidas por sinterização (GERMAN, 2014).

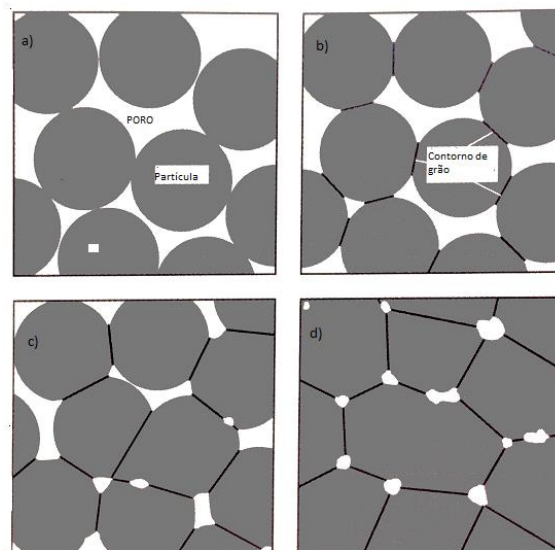


Figura 2.13: Desenvolvimento das ligações entre partículas de uma microestrutura cerâmica durante o processo de sinterização: **(a)** Pontos iniciais de contato entre as partículas; **(b)** crescimento dos pontos de contato (formação do pescoço) e presença de poros interconectados; **(c)** Contorno de grãos mais definidos e presença de poros cilíndricos interconectados e **(d)** crescimento de grão e presença de poros esféricos (GERMAN, 2014).

Na sinterização por fase sólida, a força motriz necessária, ou seja, o ganho obtido será pela diminuição da energia total do sistema de partículas, com a diminuição da área livre total do sistema e a consequente minimização da alta energia associada à interface sólido-gás. Apesar deste ganho, usualmente quando duas partículas sólidas são postas em contato, o coalescimento não acontece (pelo menos em um curto intervalo de tempo), por causa da barreira energética imposta pela ausência de mecanismos de transporte de material. Isto é, existe uma dificuldade ao romper as ligações e transportar átomos para outras regiões. Como resultado, haverá necessidade de aplicação de temperaturas elevadas para que uma ligação extensiva entre as partículas possa ser observada.

Neste tipo de sinterização, o processo de sinterização pode ser dividido em três etapas: inicial, intermediária e final (GERMAN, 2014).

Na etapa inicial, as partículas formam muitos contatos entre si. Quando a ligação entre elas cresce, a microestrutura varia conforme as Figuras 2.14a e 2.14b.

Geralmente, durante esta etapa, o tamanho dos pescoços e a contração são pequenos. O tamanho dos grãos não é muito maior do que a partícula de partida e a forma dos poros, que produz uma estrutura aberta e amplamente interconectada, é bastante heterogênea e irregular (Figura 2.15a) (GERMAN, 2014).

Na etapa intermediária, os poros assumem uma forma cilíndrica interconectada (Figura 2.14c) e a sua estrutura apresenta-se mais homogênea e regular. Normalmente, no final desta etapa, ocorre um crescimento dos grãos que atingem um tamanho maior que o das partículas de origem (Figura 2.15b). Quando a densidade atinge cerca de 92% da densidade teórica, ocorre uma mudança relativamente brusca na geometria dos poros. Anteriormente cilíndricos e interconectados mudam para esféricos e isolados. Os poros esféricos não são efetivos o bastante para retardar o crescimento de grão, sua eliminação é complexa e o seu surgimento é um sinal do início da última etapa de sinterização (GERMAN, 2014).

Na última etapa da sinterização, onde a taxa de densificação é baixa, ocorre basicamente o fechamento dos poros esféricos, que encolhem lentamente pelo preenchimento das vacâncias nos contornos de grãos. O crescimento de grão é claramente observado como pode ser visto nas Figuras 2.14c e 2.15c (GERMAN, 2014).

Na sinterização com fase líquida, três etapas são também observadas.

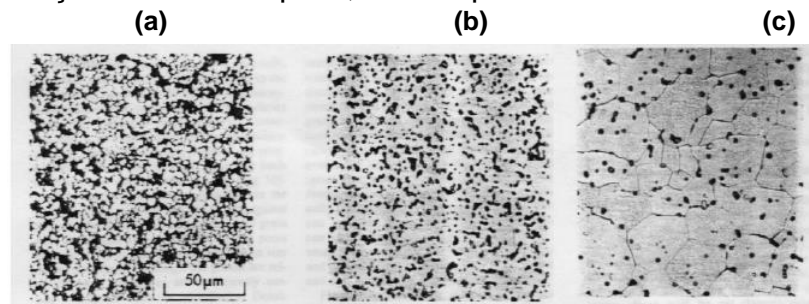


Figura 2.14: Densificação progressiva e crescimento de grão em várias etapas de sinterização: **(a)** etapa inicial; **(b)** etapa intermediária; **(c)** etapa final (GERMAN, 2014).

A sinterização por fase líquida em um sistema com mais de uma fase (líquida e sólida) ocorre quando cerca de 1 a 20% do volume é líquido. Neste caso, pode

ocorrer um aumento significativo do transporte difusivo dos átomos e, portanto, uma sinterização mais rápida, se certos requisitos forem preenchidos. O líquido deve formar uma camada fina (filme) ao redor da fase sólida, o que pressupõe uma completa molhabilidade da fase líquida sobre a sólida. Além disso, o sólido precisa ser solúvel na fase líquida para que se alcance uma completa densificação (KINGERY, 1959).

Neste tipo de sinterização, a presença desta fase facilita o transporte de material. Então, a sinterização ocorrerá pela ação de forças termodinâmicas que atuam para minimizar a energia livre interfacial de um sistema sólido-líquido-vapor (GERMAN, 2014).

Durante a primeira etapa da sinterização por fase líquida, a fase do rearranjo de partículas, ocorre a formação de fase líquida que molha a fase sólida. É observada a redução de porosidade e através da dissolução de material a criação de pontos de contato entre as partículas (GERMAN, 2014).

A etapa posterior envolve o processo de solução-precipitação, onde o material sólido é transferido através do líquido e a densidade é aumentada. Finalmente a última etapa, conhecida como a remoção dos poros, que inicia após o fechamento dos mesmos (Figura 2.15). Nesta etapa podem ocorrer, simultaneamente, processos que retardam a densificação. A ausência de coalescência, que ocorre nos casos onde o líquido não penetra completamente entre todos os grãos é um destes processos (GERMAN, 2014).

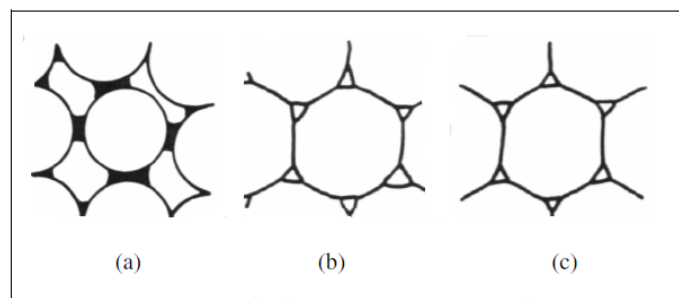


Figura 2.15: Típica microestrutura e tamanho de poro para as três etapas de sinterização por fase líquida: **(a)** Rearranjo de partículas; **(b)** Solução-Precipitação e **(c)** Remoção dos poros (GERMAN, 2014).

A sinterização reativa, por sua vez, envolve reações que ocorrem durante o processo de sinterização. Em geral, é usada para se obter sinterizados onde, pelo uso de aditivos, evitam-se alterações estequiométricas significativas e/ou ataque de

superfície por contaminantes presentes durante a sinterização. Adicionalmente, o uso deste processo permite que se obtenha um composto sinterizado a partir de uma operação única de reação e sinterização (numa determinada temperatura) de dois componentes inicialmente independentes, que reagem para formá-lo (GERMAN, 2014).

2.4.1 Mecanismos de Sinterização

Os mecanismos pelos quais ocorre transporte de massa durante a sinterização podem atuar simultaneamente, e enquadram-se em duas classes conhecidas como transporte através das superfícies e transporte pelo volume (GERMAN, 2014).

O transporte de massa através das superfícies geralmente envolve o crescimento do pescoço sem a mudança de espaço entre as partículas (não há densificação), pois o fluxo de material tem início e fim nas superfícies das partículas. Durante o processo de sinterização, a difusão superficial e a evaporação-condensação são os mecanismos que mais contribuem para o transporte de material através das superfícies. A difusão superficial predomina na sinterização da maioria dos sólidos covalentes, enquanto a evaporação-condensação se sobressai na sinterização de cerâmicas de baixa estabilidade. O processo de transporte associado à evaporação-condensação é muito parecido com o que ocorre no mecanismo solução-precipitação em sinterização por fase líquida. A diferença básica é que nesta última, esse mecanismo contribui para um aumento significativo da densidade relativa (GERMAN, 2014).

O transporte de massa através do volume, por sua vez, normalmente provoca, durante a sinterização, uma contração do compacto alterando os espaços entre as partículas (há densificação). Isso ocorre, porque a massa migra do interior das partículas para o pescoço (região de contato), que cresce durante a sinterização (GERMAN, 2014).

Os principais mecanismos de transporte pelo volume são a difusão através do volume e pelo contorno de grão, e, eventualmente, o fluxo viscoso e o escoamento plástico. A difusão através do volume será usualmente restringida pela estrutura de defeitos dos grãos. A difusão pelo contorno de grão é, em geral, o mecanismo mais importante para a densificação da maioria dos cerâmicos cristalinos. O fluxo viscoso

é importante em sinterização de materiais amorfos ou com fase vítrea nos contornos de grão. E a contribuição do escoamento plástico costuma não ser muito significativa, quando apenas as tensões superficiais são atuantes para induzir a sinterização (GERMAN, 2014).

2.5 Sinterização e crescimento de grão em alumina

As questões a serem analisadas referem-se ao que acontece no material quando a alumina é sinterizada, a possibilidade de sinterizar a alumina com alta ou mesmo densidade teórica e o que tem sido feito para identificar as variáveis e mecanismos de controle.

O fato da Al_2O_3 poder ser sinterizada com densidade próxima da teórica foi demonstrado pela primeira vez por Cahoon e Christensen em 1956 e poucos anos depois por Coble em 1961, citados por Dorre e Hubner (1984). Estes autores mostraram que os pré-requisitos essenciais para a remoção completa dos poros é a supressão do crescimento de grão descontínuo, que foi alcançada por uma pequena adição de MgO. Pesquisas sobre a sinterização da alumina foram continuadas nos anos 60 e 70 e foram evoluindo devido o trabalho de Coble em 1958 e 1959 e, Cutler e parceiros em 1970, 1972 e 1973, citados por Dorre e Hubner (1984).

2.5.1 Mecanismos fundamentais de sinterização da Al_2O_3 durante a fase inicial

O problema básico dos estudos do fenômeno de sinterização em um material particular consiste na identificação do mecanismo dominante pelo qual o transporte de massa ocorre. A força motriz da sinterização por fase sólida tem sido reconhecida como tensão superficial. A cinética do processo, contudo, deve ser controlada durante o estágio inicial de sinterização por uma série de processos de difusão alternados que definem vias distintas para o transporte de massa (DORRE; HUBNER, 1984).

A Figura 2.16 mostra a geometria típica da sinterização entre dois pós de acordo com Kingery e Berg em 1955, ambos citados por Dorre e Hubner (1984) assim como seis vias alternativas para o transporte de matéria segundo Ashby em 1974, também citado por Dorre e Hubner (1984). Há [1] difusão superficial, [2]

difusão reticular da região de superfície, [3] transporte de vapor, [4] difusão em contorno de grão, [5] difusão reticular da região de contorno e [6] difusão reticular proveniente dos deslocamentos ou de outras fontes internas para o pescoço superficial.

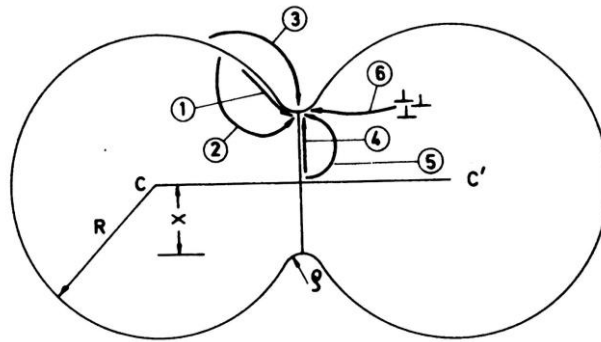


Figura 2.16: Esquema da geometria de sinterização de duas esferas, mostrando seis vias distintas para transporte de massa (DORRE; HUBNER, 1984).

Fluxo plástico não é considerado uma regra importante na densificação da Al_2O_3 , exceto durante a prensagem a quente. É comum classificar este mecanismo de transporte em dois grupos, isto é, aqueles que podem produzir contração (mecanismos 4 a 6) e aqueles que não podem (mecanismos 1 a 3) (DORRE; HUBNER, 1984).

O estudo quantitativo sobre a sinterização inicial foi publicado por Coble em 1958, mencionado por Dorre e Hubner (1984). Ele determinou que o crescimento do pescoço que é formado entre uma esfera e uma placa como uma função do tempo e do raio da esfera, é medido continuamente com a contração do pó compactado, como uma função do tempo a várias temperaturas.

Estas medidas de contração são reproduzidas na Figura 2.17. Coble (1958), foi mencionado por Dorre e Hubner (1984) por mostrar que a cinética e a dependência do tamanho de grão na sinterização da alumina seguem exatamente as previsões do modelo quantitativo de sinterização apresentado por Kingery e Berg (1955). Este modelo é baseado na hipótese de que a força motriz para a sinterização por fase sólida é a tensão superficial, o mecanismo dominante para o transporte de massa é a difusão reticular e os contornos de grão operam como dissipadores de vacâncias.

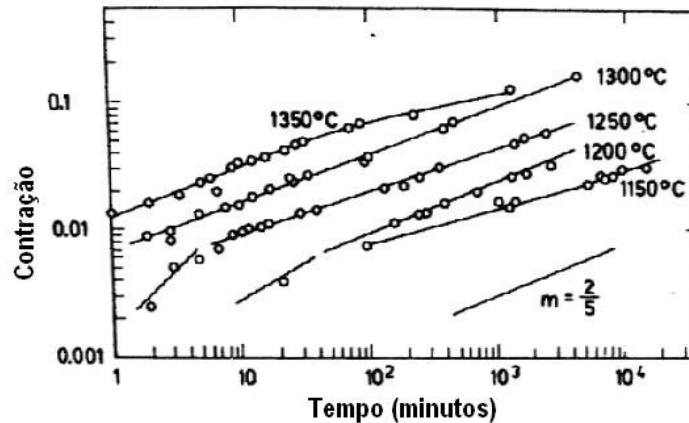


Figura 2.17: Isoterma de contração do pó compactado de Al_2O_3 durante a fase inicial de sinterização (DORRE; HUBNER, 1984).

O crescimento do pescoço e a densificação, durante o estágio inicial da sinterização, podem ser descritos por ambas, difusões de planos e contornos de grão. Em alguns casos, tem sido encontrado que a cinética da fase inicial de sinterização da alumina é controlada pela difusão de contorno de grão, mas a maior parte dos autores concorda que o processo é controlado por difusão de planos (DORRE; HUBNER, 1984).

O crescimento do pescoço na alumina durante a fase inicial de sinterização é causado pela difusão superficial, segundo alguns autores. Porém, conforme trabalhos de Raja Rao e Cutler em 1973 citados por Dorre e Hubner (1984), dúvidas acerca destas descobertas foram levantadas assim como a validade do reportado sobre o coeficiente de difusão de superfície. Foi considerado que o crescimento do pescoço é controlado preponderantemente por difusão reticular e a contribuição da difusão de superfície fosse insignificante. Esta afirmação provavelmente pode ser justificada por uma observação feita por McAllister e Coble em 1972, também estudados por Dorre e Hubner (1984) que reportaram que os sulcos térmicos em Al_2O_3 (um efeito do crescimento negativo do pescoço) poderia melhor ser explicado em termos de difusão de volume que de superfície.

2.5.2 Fases intermediária e final da sinterização em alumina:

O processo que ocorre em um pó compactado durante estágios finais de sinterização são decisivos para a densidade final do produto. A classificação da

sinterização dentro de três estágios foi originalmente proposta por Coble em 1961 e é geralmente aceita atualmente (DORRE; HUBNER, 1984).

O estágio inicial é caracterizado pelo crescimento do pescoço entre as partículas do pó de origem e um ligeiro aumento na densidade de 10%. O começo da fase intermediária coincide com o início do crescimento do grão. Durante este estágio, partículas crescem para um grão como uma estrutura, a fase poro forma um arranjo de canais cilíndricos interconectados localizados nos interstícios entre três grãos. O estágio final inicia-se com aproximadamente 95% de porosidade, quando poros cilíndricos são transformados dentro de vacâncias esféricas por um processo de *pinch-off*, como uma retirada dos mesmos. A fase poro agora estará presente como um poro descontínuo localizado nos vértices de quatro grãos (DORRE; HUBNER, 1984).

A cinética da sinterização das fases intermediária e final para a Al_2O_3 foi primeiramente investigada por Coble em 1961. Ele encontrou que durante a sinterização a porosidade decresce linearmente com o logaritmo do tempo. Este decréscimo está de acordo com a previsão do modelo de difusão de sinterização por retículos quando a dependência do tempo é levada em consideração (DORRE; HUBNER, 1984).

Foi salientado por Coble e Burke em 1963 que a condição necessária para alcançar a densidade teórica na sinterização por fase sólida consiste na eliminação ou supressão da ocorrência de crescimento de grãos descontínuo. Então, os contornos de grãos permanecerão ligados aos poros e o crescimento de grão normal será suficientemente menor que os poros que podem seguir o movimento dos contornos de grãos sem ficarem retidos no interior dos grãos (DORRE; HUBNER, 1984).

Desde que a fase poro permaneça intersectada pelos contornos, o percurso de difusão passa a ser pequeno e facilita a completa remoção dos poros. Divergências à parte, autores concordam que: [1] é possível sinterizar alumina com densidade teórica ou próxima disto se o crescimento de grão descontínuo for eliminado; [2] a cinética de sinterização da alumina nas fases intermediária e final é controlada pelo deslizamento de planos (difusão de retículos) e [3] o íon de movimento mais lento é o alumínio e a difusão do oxigênio ocorre rapidamente ao longo dos contornos de grão (DORRE; HUBNER, 1984). A Figura 2.18 mostra a relação da densidade relativa em função do tempo.

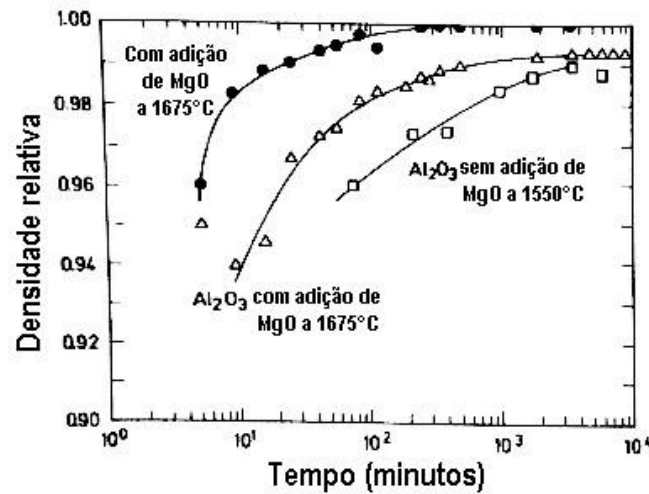


Figura 2.18: Densificação do pó compactado da Al_2O_3 durante a fase intermediária e final de sinterização (DORRE; HUBNER, 1984).

2.5.3 Efeito da taxa de aquecimento na sinterização da alumina

O efeito da taxa de aquecimento sobre a densificação e crescimento de grão não é totalmente claro, e diferentes grupos de pesquisa vêm reportando resultados experimentais que divergem entre si. Shonhiwa (2008) citou em seu trabalho que o tamanho de grão final cresce de maneira inversamente proporcional a taxa de aquecimento. Y. Zhou (2003) mencionado por Shonhiwa (2008) tentou explicar esta disparidade usando dois pós de alumina com diferentes tamanhos de partículas. Estes foram sinterizados a diferentes temperaturas e taxas de aquecimentos. Eles descobriram que, em geral, altas taxas de aquecimento resultam em menor crescimento de grão e o nível de redução depende do tamanho de partícula do pó inicial e da temperatura de sinterização.

No entanto, o efeito da taxa de aquecimento sobre a densificação não foi constante. Nos estágios iniciais da sinterização, onde a densificação também está iniciando, altas taxas de aquecimento resultaram em densidades mais altas e em estágios subsequentes, onde a densificação, por sua vez, avançou bastante para elevados graus, uma alta taxa de aquecimento proporciona densidades mais baixas (SHONHIWA, 2008).

2.5.4 Efeito do tamanho de partícula e da distribuição do tamanho de partícula na sinterização da alumina

Conforme se conhece na teoria clássica da sinterização, durante a mesma, a densificação e o crescimento de grão são dois processos concorrentes. Ambos são regidos por forças capilares que são proporcionais ao tamanho de grão. Logo, quanto menor o tamanho de partícula inicial do pó, maior a densificação e a taxa de crescimento de grão durante o processo de sinterização (SHONHIWA, 2008).

Um trabalho realizado por Y.Zhou (2003) citado por Shonhiwa (2008) mostrou que sob condições idênticas de sinterização, pós com partículas iniciais mais finas também começam a sua densificação a temperaturas menores e densificações a taxas melhores comparadas aos pós com partículas mais grosseiras.

Os principais obstáculos para se obter cerâmicas com densidade próxima a teórica tem sido não atribuir gradiente de pressão em corpos verdes (pré compactados). A distribuição de tamanho de partícula e o grau de aglomeração do pó inicial são as principais causas da heterogeneidade nos corpos de prova das cerâmicas (SHONHIWA, 2008).

Em um experimento a parte, Tsung-Shou e Michael D. Sacks em 1988, citados por Shonhiwa (2008) investigaram o efeito da distribuição do tamanho de grão sobre a densificação e a microestrutura sinterizada da Al_2O_3 . Neste trabalho pós-aglomerados têm o mesmo tamanho médio de partícula, mas diferentes frequências de distribuição. Foram preparadas por sedimentação de alumina comercial de alta pureza. Compactos preparados com pós de ampla distribuição de tamanho de partícula têm uma densidade verde maior e um raio médio de poro menor comparado aos corpos preparados com pós de distribuição de tamanho de partícula mais estreito, indicando que partículas finas foram eficientemente preenchidas nos interstícios deixados pelas partículas grosseiras. Ambos, estreita e ampla distribuição de tamanho de partícula, alcançaram densidade final ao mesmo tempo e a mesma temperatura e a mesma média de tamanho e distribuição de tamanho de grão foram atingidas (SHONHIWA, 2008).

Deve ser notado, entretanto, que algumas observações experimentais sugerem que o problema do crescimento exacerbado do grão deve surgir se a distribuição do tamanho de partícula do pó inicial for ampla (SHONHIWA, 2008).

2.5.5 Influência da atmosfera sobre a sinterização da alumina

A influência da atmosfera sobre o comportamento da alumina em sinterização tem sido estudada extensivamente. Estudos mais recentes revelaram que os gases na atmosfera de sinterização devem ser solúveis em Al_2O_3 para que densidades mais próximas da teórica sejam alcançadas. Gases insolúveis geram uma contrapressão que se opõe à retração dos poros o que reduz, por sua vez, a força motriz responsável pela densificação. Em geral, a sinterização por fase sólida da alumina em atmosfera redutora (a base de hidrogênio) culmina em produtos com alta densificação, enquanto produtos expostos ao ar retêm porosidade residual (SHONHIWA, 2008).

Esta porosidade permanece porque no último estágio de sinterização todos os poros são isolados dentro dos grãos dos óxidos e posteriormente a redução requer que os poros de gás se dissolvam no óxido e difundam para a superfície externa através dos contornos de grãos. O nitrogênio não é solúvel em Al_2O_3 à temperatura de sinterização e, portanto, os poros somente reduzem até a diminuição da pressão interna do gás e a redução da energia de superfície durante o processo (SHONHIWA, 2008).

O hidrogênio, contudo, é solúvel e difunde rapidamente fora do sistema. Recentemente, tem sido verificado que a Al_2O_3 prensada à quente e com alta densificação, expandirá se recozida em uma atmosfera contendo quantidade suficiente de oxigênio. Assim sendo, o oxigênio reage com as impurezas para produzir gases que, então, irão gerar pressões altas o suficiente para nuclear vacâncias dentro da estrutura (SHONHIWA, 2008.)

Foi demonstrado, inclusive, que a atmosfera de sinterização afeta o desenvolvimento morfológico da microestrutura final. Mocellin et al. (1973), citados por Shonhiwa (2008) observaram que quando a Al_2O_3 foi sinterizada em atmosfera de hidrogênio, os poros foram predominantemente confinados aos contornos de grão, enquanto em nitrogênio ou oxigênio os poros ficam dentro dos grãos.

Thompson e Harmer (1993) mencionados por Shonhiwa (2008) investigaram o efeito da atmosfera sobre a cinética do estágio final da sinterização da Al_2O_3 de alta pureza. De forma particular, foi investigado o efeito da pressão parcial de oxigênio nas taxas de densificação e crescimento de grão. Adicionalmente, foi observado que a sinterização em baixa pressão parcial de oxigênio aumenta a

mobilidade relativa dos poros e reduz a suscetibilidade da separação contorno – poro.

2.6 Técnicas de Sinterização

Faz-se necessário diferenciar tipo de sinterização de técnica de sinterização. Porque tipo de sinterização se refere à forma com a qual a sinterização procede, ou seja, a cinética de sinterização, que é caracterizada pelos mecanismos operantes responsáveis pelo fechamento da porosidade. Técnica de sinterização pode ser entendida como o método usado na prática para se obter a sinterização de um dado sistema, ou seja, a forma adotada para se conseguir as condições necessárias para a ocorrência de sinterização. (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998)

Considerando a divisão relatada por Silva e Alves Junior (1998), as técnicas se dividem em tradicionais e inovadoras. O termo “inovadoras”, neste contexto, refere-se ao fato de que elas são tecnologias recentes e, aparentemente, vêm acompanhadas de efeitos não vistos nas técnicas tradicionais. Como técnicas tradicionais, podem ser citadas a sinterização em forno resistivo, sendo a mais empregada na rotina industrial e de pesquisa em laboratório; a sinterização com auxílio de pressão e a sinterização reativa. Como exemplos de técnicas inovadoras, pode-se citar a sinterização por microondas, a sinterização por laser, a sinterização por plasma e a técnica *Spark Plasma Sintering* – Sinterização pela passagem de corrente elétrica pulsada pela matriz.

2.7 SPS - “*Spark Plasma Sintering*”

2.7.1 SPS – Histórico

A SPS usa corrente elétrica como agente ativador do processo de sinterização. Apesar do uso recente, juntamente com os dispositivos comercialmente construídos, foi constatado que sua origem é antiga (ORRÚ et al., 2009).

Grasso, Sakka e Maizza (2009) mencionaram que a primeira sinterização sob corrente elétrica ocorreu em 1906 (BLOXAM, 1906) e uma patente foi depositada em

1913 nos EUA (WEINTRAUB; RUSH, 1913) destinada a proteger o sistema de sinterização assistida por corrente e pressão em uma atmosfera a vácuo.

Mais de 50 anos depois cerca de 20 patentes foram adicionadas e Inoue (1966) desenvolveu a "sinterização por descarga" utilizando a teoria da corrente pulsada. Contudo, a comercialização desta técnica não provocou impacto industrial. Posteriormente, a empresa *Lockheed missile and Space Co.* comprou partes da obra de Inoue e muitos produtos com formas complexas e componentes de grande porte foram produzidos com a técnica em questão, já no final de 1970. Grasso et al. (2009) mostraram que depois da patente de Inoue expirar no início de 1990, empresas japonesas (e, em particular, *Sumitomo Coal mining Co. Ltd*) iniciaram a produção industrial de "máquinas de sinterização por corrente pulsada" (SPS). Isso explica o porquê dos países do Extremo Oriente dominarem as publicações de patentes e artigos científicos nesta área da engenharia. Posteriormente, *FCT System GmbH* na Alemanha e *Thermal Technology LLC, Inc.* nos EUA começaram a produzir equipamentos similares com base em corrente contínua pulsada. Atualmente várias empresas da China, Coréia e Japão oferecem equipamentos SPS. Os equipamentos desenvolvidos ao longo das últimas décadas incluem: "*plasma assisted sintering*" (PAS); "*pulsed electric current sintering*" (PECS); "electroconsolidation" também chamada de "*electrical pulse assisted consolidation*" (EPAC), "*field assisted sintering technology*" (FAST) e a "*spark plasma sintering*" (SPS).

A técnica SPS é considerada inovadora no campo de sinterização de materiais e como características positivas já reconhecidas podem-se citar a sua versatilidade em poder ser aplicada tanto em cerâmicas, metais e polímeros quanto em compósitos. Acrescentam-se as altas densidades atingidas, o fato das temperaturas para o processamento dos materiais serem inferiores àquelas utilizadas em outras técnicas, tempos menores de procedimento, e menores tamanhos de grão obtidos em virtude do curto espaço de tempo em que o material é submetido a uma dada temperatura.

A técnica SPS – "*Spark Plasma Sintering*" tem se destacado em comparação a outros métodos de sinterização devido às vantagens que esta inclui, tais como, menores temperaturas de sinterização, curtos intervalos de tempo e a possibilidade de consolidação de materiais de difícil sinterabilidade por outros métodos de sinterização. A utilização de menores temperaturas e tempo de sinterização torna

possível a sinterização de materiais nanoestruturados com o mínimo crescimento de grão (MUNIR; ANSELMINI-TAMBURINI, 2006).

A técnica SPS diferencia-se dos procedimentos convencionais pelo mecanismo de aquecimento das amostras. Na tecnologia em questão, a corrente elétrica pulsada DC aplicada diretamente no molde. Esta corrente promove altas taxas de aquecimento e com aplicação simultânea de pressão é possível a obtenção de materiais com altas densificações. Adicionalmente, a técnica oferece a vantagem de duração na escala dos minutos. As temperaturas atingidas são menores que as usadas em tecnologias convencionais e o processo de densificação ocorre com menor crescimento de grão (HUNGRÍA; GALY; CASTRO, 2009). A Figura 2.19 mostra um exemplo da redução da temperatura e do tempo de sinterização em comparação com o oferecido tradicionalmente. Tomou-se como exemplo, uma amostra de titanato de bário (BaTiO_3).

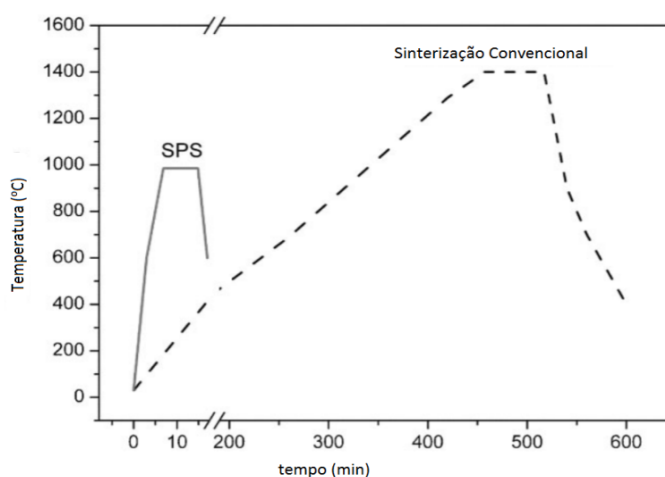


Figura 2.19: Comparação dos perfis de cerâmica BaTiO_3 obtidos por sinterização convencional e por *Spark Plasma Sintering* (SPS) (HUNGRÍA; GALY; CASTRO, 2009 – Adaptado).

O esquema exibido na Figura 2.20 detalha o sistema de uma SPS que consiste de um dispositivo de pressão com pistões superiores e inferiores, uma câmara a vácuo refrigerada à água, um gerador de corrente contínua (origem dos pulsos) e um controlador do processo baseado em computador. Este último registra a retração da amostra, temperatura, pressão e a média da tensão e da corrente durante o processo (TOKITA, 2000).

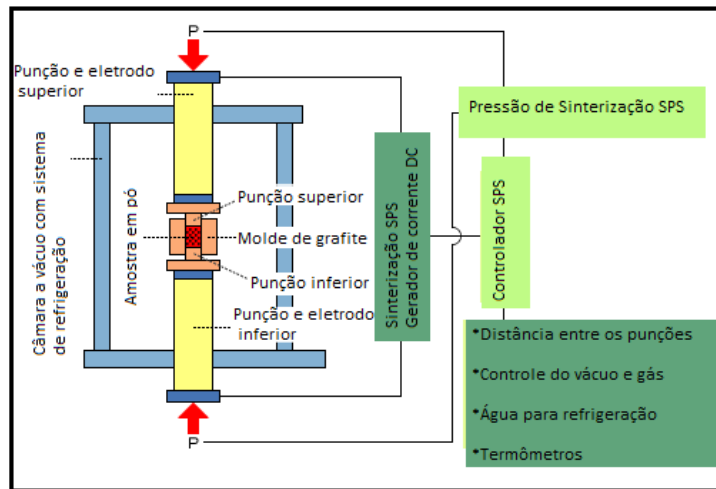


Figura 2.20: Configuração típica para um sistema SPS com a matriz na prensa de sinterização (TOKITA, 2000, adaptado).

A amostra é alocada em uma matriz de grafite. A matriz é um dispositivo cilíndrico constituído de grafite com alta densidade, possui alta condutividade elétrica e é fechada em suas partes superior e inferior por pistões também confeccionados de grafite densificado. Os pistões recebem a carga aplicada. O conjunto matriz e pistões e colocado na prensa e espaçadores são adicionados de forma a manter o contato direto com os eletrodos (MATSUGI et al., 2003).

A Figura 2.21 mostra a configuração da amostra na matriz.

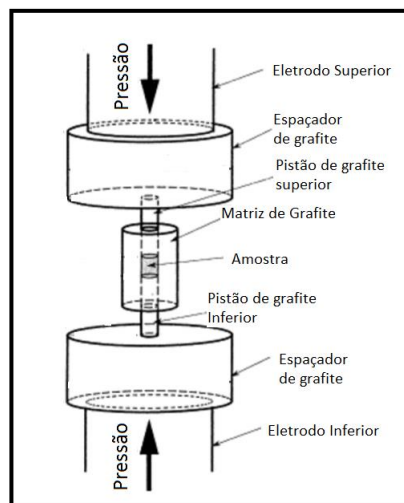


Figura 2.21: Esquema matriz - amostra - pistões e espaçadores de grafite (MATSUGI et al., 2003 – Adaptado).

Munir, Anselmi-Tamburini e Ohyanagi (2006) definiram a técnica SPS, por sinterização assistida por pressão, ativada por corrente contínua (DC) pulsada, a baixa voltagem. A sinterização por SPS se assemelha à prensagem a quente (HP), porém, a forma como o calor é produzido e transmitido, na sinterização do material, é diferente. Considerando que o pó de partida seja eletricamente condutor, a energia é dissipada diretamente dentro da amostra e nas partes eletricamente condutoras da matriz. Caso contrário, uma matriz eletricamente condutora deve ser utilizada para que o calor, produzido pelo efeito Joule, seja transmitido por condução para o pó (ORRÚ et al., 2009). Devido à boa condutividade elétrica dos materiais utilizados na matriz, baixas tensões (em geral, abaixo de 10 V) e correntes elevadas (1 a 10 kA) tornam o aquecimento por efeito Joule eficiente. Mesmo no caso de sinterização de pó eletricamente não condutor, o calor é transferido rapidamente, e de forma eficiente para a amostra. Dependendo do equipamento utilizado é possível definir durações de pulso e pausa ou padrões de pulsos mais específicos (SUÁREZ et al., 2013).

Suárez et al. (2013) relatam que a duração típica do pulso é da ordem de alguns milissegundos e a geometria compacta do molde e dos pistões, favorecem ciclos de sinterização com taxas de aquecimento muito elevadas, sendo possível atingir até 1000 °C/min (dependendo da unidade de sinterização), e desta forma, permitem reduzir significativamente a duração total do processo e os custos de energéticos. Em relação às taxas de resfriamento, consegue-se até 150 °C/min e nos casos em que resfriamentos adicionais, sob fluxo de gás, por exemplo, sejam utilizados, isso permitirá alcançar taxas de resfriamento de 400 °C/min. Paralelamente, a aplicação simultânea de pressão mecânica uniaxial propicia o aumento da densificação (cargas máximas entre 50 e 250 kN). O processo pode realizar-se sob vácuo ou gás inerte à pressão atmosférica. Todas as partes aquecidas são mantidas numa câmara refrigerada a água. O controle do ciclo de processamento é geralmente feito por medição de temperatura (usando termopares ou pirômetros ópticos). A temperatura máxima alcançada com a utilização da matriz de grafite padrão é de 2400 °C.

Com a técnica SPS, as características de altas densidades e menores tamanhos de grão, apresentam um efeito direto sobre as propriedades dos materiais sinterizados. A Figura 2.22 mostra de forma comparativa o processo de sinterização

de uma amostra de zircônia obtida convencionalmente e por SPS (DAHL et al., 2007 – Adaptado).

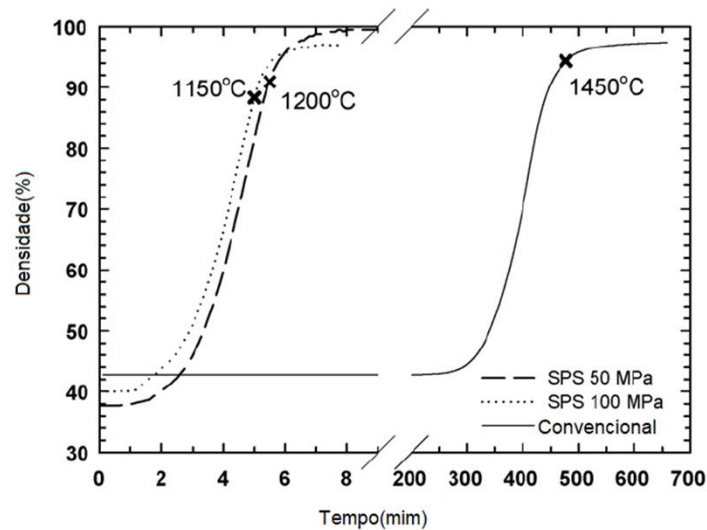


Figura 2.22: Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por SPS e convencionalmente (DAHL et al., 2007 – Adaptado).

Três fatores contribuem para a consolidação em relação ao processo convencional:

- Influência da corrente DC;
- Altas taxas de aquecimento;
- Simultânea aplicação de pressão.

2.7.2 Influência da corrente DC

A técnica SPS pode ser considerada um processo de sinterização resistiva, uma vez que tanto o molde, geralmente de grafite, possui alta condutividade térmica e elétrica, quanto à amostra são aquecidos diretamente por efeito Joule devido à passagem de corrente DC, e desta forma, a energia elétrica se converte em calor por meio das perdas resistivas do material. Os elétrons livres transferem energia para os átomos do material através das colisões gerando, dessa forma, calor. Com o movimento vibratório, tem início o recebimento de energia, provocando um aumento de temperatura, e conseqüente liberação de calor. Conclui-se, portanto, que temperatura e corrente são parâmetros dependentes. Quando os materiais não são

condutores, é sugerido que o aquecimento se dê apenas através da condução térmica do molde. Munir, Anselmi-Tamburini (2006) evidenciam a influência da corrente na ativação do processo de sinterização, facilitando o transporte de massa, independente da condutividade elétrica do material a ser sinterizado.

Escassas explicações científicas estão disponíveis para definir as vantagens sobre o papel da corrente, confirmar as suposições sobre a formação do plasma e também sobre a eletromigração (transporte de material causado pelo movimento gradual de íons em um condutor) ou geração e mobilidade de defeitos pontuais (MUNIR; ANSELMITAMBURINI; OHYANAGI, 2006). Desta forma, o que se observa, em trabalhos anteriores, são resultados exibindo melhora nas propriedades, contudo, sem investigação do papel da corrente.

Mucillo et al. (2011) constataram em seu trabalho, referente aos mecanismos de sinterização de óxidos, que uma corrente aplicada durante o processo de sinterização convencional reduz a temperatura de sinterização inibindo o crescimento de grão. A influência da corrente é defendida por muitos pesquisadores, mas posta em dúvida por outros devido à falta de comprovações experimentais (MUNIR; ANSELMITAMBURINI; OHYANAGI, 2006).

Pesquisas realizadas anteriormente tiveram como objetivo separar o efeito da corrente e da temperatura no transporte de massa tomando como referência uma interface de uma liga metálica. Amostras de um composto metálico Al-Au constituído de três camadas foram aquecidas na mesma temperatura (450 °C) durante o mesmo intervalo de tempo, mas utilizando densidades de corrente distintas. Foi observado que a corrente influencia de uma maneira significativa no transporte de massa e, portanto, contribui para a formação das fases intermetálicas, como mostra a Figura 2.23. A Figura 2.23a representa uma amostra aquecida sem a passagem de corrente e as Figuras 2.23b e 2.23c foram aquecidas com correntes de diferentes densidades. O sentido em que a corrente foi aplicada não resultou em nenhum efeito sobre os resultados, sugerindo que o transporte de massa não é causado pelo movimento gradual de íons do material no sentido da corrente (eletromigração) (BERTOLINO et al., 2001).

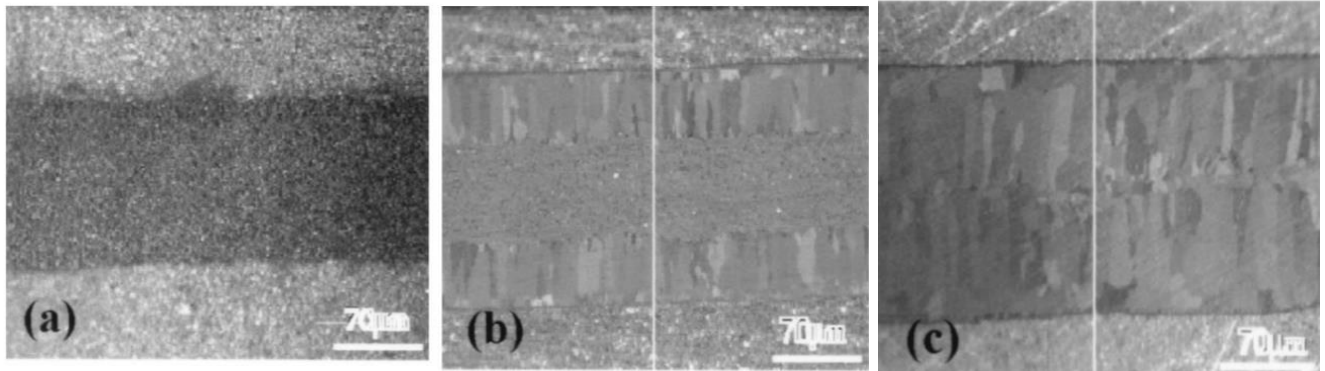


Figura 2.23: Micrografias ópticas mostrando o produto da formação das fases intermetálicas, no sistema Al-Au-Al, aquecidas a 450 °C por 4h: **(a)** sem corrente **(b)** com corrente de densidade $0,509 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ (BERTOLINO et al., 2001).

A formação de plasma durante a sinterização SPS é outro fator importante que vem sendo discutido ao longo tempo. Tokita (2000) defende a presença de plasma e/ou descarga entre as partículas no estágio inicial de sinterização em consequência dos pulsos de corrente DC. Este último apresentou evidências de que a formação dos pescoços entre as partículas é devido à presença de plasma. Ademais, o mesmo defende ainda que a descarga de cargas que estão acumuladas na superfície das partículas provoca ionização do volume correspondente, gerando, dessa forma, o plasma que, por sua vez, culmina em um aumento na temperatura superficial das partículas. As altas temperaturas geradas pela formação do plasma entre as partículas eliminam as impurezas superficiais no estágio inicial de sinterização, favorecendo o processo de difusão por contorno de grão, promovendo o transporte de massa e auxiliando na densificação. A Figura 2.24 mostra, por meio de um esquema, o processo de descarga entre as partículas em contato durante a sinterização.

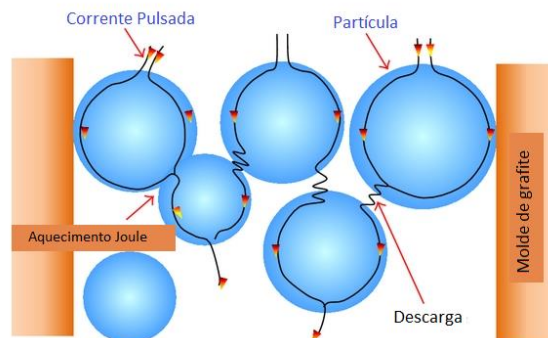


Figura 2.24: Fluxo dos pulsos de corrente entre as partículas do pó (TOKITA, 2000; SUÁREZ et al., 2013 - Adaptado).

É importante ressaltar que as evidências citadas por Tokita (2000) não foram consideradas convincentes por outros pesquisadores. De forma particular, Hulbert et al. (2008) demonstraram experimentalmente a ausência do plasma e/ou descarga entre as partículas durante o processo SPS. Utilizando emissão atômica por espectroscopia (AES) e observação visual direta, para detectar qualquer faísca ou outra radiação visual anômala, além de medições de tensão ultrarrápidas *in situ*, estes acabaram concluindo que não havia tensão suficiente no processo para gerar plasma. Dessa forma, nenhuma evidência de plasma poderia ser comprovada, até então, e a natureza exata do mecanismo SPS continua em discussão.

Munir et al. (2009) enfatizaram o papel da corrente ressaltando aspectos importantes no processo de sinterização por SPS. A existência de plasma ou descarga, de acordo com os autores, deve ser avaliada nas diferentes situações possíveis, incluindo a aplicação de pressão e o desenvolvimento da sinterização, que envolvem a formação de grande contato entre as partículas. No caso de materiais condutores, existe uma grande probabilidade de ocorrer descarga entre as partículas no início do processo de sinterização. No entanto, à medida que os contatos entre as partículas aumentam, a probabilidade de ocorrer a descarga diminui.

Makino (1997) verificou que quando os materiais possuem altos valores de resistividade, uma pequena corrente (100 A) passa através de uma amostra de Al_2O_3 a 1000 °C, valor muito pequeno quando comparado com a corrente total utilizada (1000 A).

Wang et al. (1999) mostraram que em amostras de Al_2O_3 preparadas com pós em tamanho de aproximadamente 3,5 μm , surgem gradientes de temperatura e de densificação gerando uma microestrutura heterogênea. Além disso, há uma gradual redução das propriedades mecânicas das faces em direção ao centro da amostra. Conforme os autores citados propuseram, esta característica comprovaria que o aquecimento ocorre do molde para a amostra impossibilitando a geração do plasma para as amostras de Al_2O_3 . No entanto, Oh et al. (2000) realizaram a sinterização de amostras de Al_2O_3 por SPS e prensagem a quente HP, considerando as mesmas condições (excluindo o uso da corrente pulsada). Foi observado, então, um aumento significativo na densificação das amostras sinterizadas por SPS (~95%) em comparação com amostras sinterizadas por prensagem a quente (~70%). Houve formação de pescoços entre as partículas de Al_2O_3 em temperaturas abaixo de 950

°C, na sinterização SPS, o que sugere o aparecimento de descargas entre as partículas e a formação de plasma nestas amostras.

Shen et al. (2002) concluíram que considerando que a intensidade de corrente que passa pela amostra é muito pequena ou quase nenhuma, a descarga deve ser causada pelo campo elétrico criado pela corrente pulsada. Portanto, a existência da descarga dependerá de vários fatores como a intensidade do pulso aplicado, a densidade relativa do compacto e o tamanho das partículas e dos poros. Sendo assim, esse processo poderia contribuir com a densificação do material apenas durante a parte inicial do processo de sinterização.

A distribuição de corrente e temperatura pode influenciar no processo de consolidação dos materiais. Uma análise experimental associada a uma simulação numérica, com modelamento foi realizada para duas amostras com condutividades elétricas diferentes: alumina e cobre (ANSELMITAMBURINI et al., 2005). A Figura 2.25 apresenta os resultados obtidos.

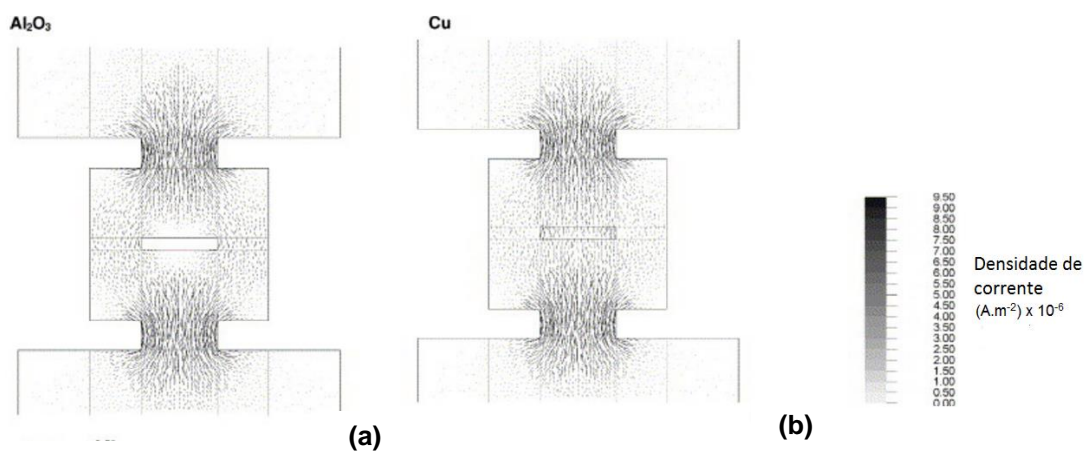


Figura 2.25: Distribuição de corrente no processo SPS para amostras de: **(a)** Al_2O_3 e **(b)** Cu (ANSELMITAMBURINI et al., 2005).

No início não ocorre a passagem de corrente pela amostra de Al_2O_3 , diferente do ocorrido com a amostra de cobre. Para ambas as amostras, a maior densidade de corrente se concentra nos pistões e próximo das superfícies das amostras.

Anselmi-Tamburini et al. (2005) analisaram a distribuição de temperatura a uma voltagem de 4 V e corrente de 1000 A, após 9 s e 150 s de observação numa amostra de Al_2O_3 , conforme mostram as Figuras 2.26a e 2.26b, respectivamente. Constatou-se que em consequência da passagem de corrente, inicialmente o

aquecimento ocorre nos pistões onde a densidade de corrente é muito maior do que no corpo do sistema (Figura 2.26a). Nesta fase a contribuição do molde para o aquecimento da amostra é insignificante. No entanto, após 150 segundos, a distribuição no molde torna-se homogênea (Figura 2.26b). Segundo os autores em questão, o comportamento é o mesmo, qualitativamente, para o caso de uma amostra condutora, embora o fluxo ocorra através da amostra. Em ambos os casos, tem-se que o calor é gerado no molde e a sua distribuição não é alterada de forma intensa com a condutividade da amostra. Em contrapartida, há diferença na distribuição radial de temperatura, o que resulta em um gradiente de temperatura, podendo provocar o desenvolvimento de uma microestrutura heterogênea apresentando composição química não uniforme ao longo das regiões. Para tal, a utilização de pós nanométricos, resultaria em uma distribuição de corrente mais homogênea, evitando possíveis gradientes de temperaturas em amostras sinterizadas por SPS (WANG et al., 1999).

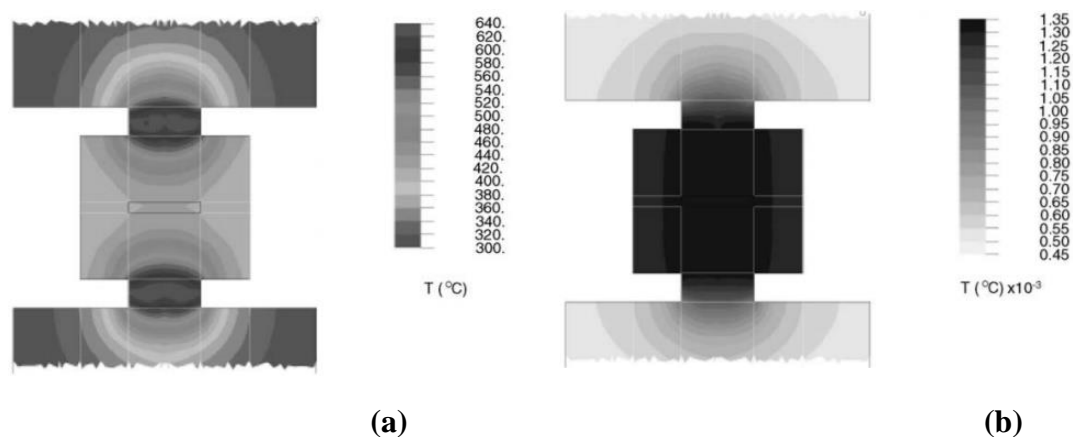


Figura 2.26: Distribuição de temperatura na sinterização por SPS em uma amostra de Al_2O_3 a uma voltagem constante de 4 V e corrente de 1000 A **(a)** após 9 segundos e **(b)** após 150 segundos (ANSELMITAMBURINI et al., 2005).

A distribuição de temperatura durante uma sinterização via SPS, bem como ocorre em outras técnicas, (tanto no interior da amostra quanto no molde) é essencial, uma vez que, influencia a homogeneidade da amostra e a reprodutibilidade dos resultados obtidos por este método (ANSELMITAMBURINI et al., 2005).

Na tecnologia SPS são comuns medições e controle da temperatura usando um pirômetro óptico focado na superfície externa da matriz, porém, Anselmi-Tamburini et al. (2005) afirmam que embora isso possa ser adequado para taxas de

aquecimento muito lentas, onde o equilíbrio térmico pode ser alcançado, não é satisfatório para altas taxas de aquecimento, cuja viabilidade é um diferencial da técnica SPS. Além disso, reiteram que as temperaturas no interior e na superfície dependem da condutividade da amostra, bem como da matriz. Embora a diferença de temperatura entre a amostra e a superfície da matriz seja frequentemente reconhecida qualitativamente, os resultados experimentais relatados são baseados na temperatura da superfície do molde. A Figura 2.27 mostra dois perfis de temperatura obtidos, simultaneamente, um por pirômetro óptico e outro por um termopar colocado em contato com uma amostra não condutora (Al_2O_3). A taxa de aquecimento para este experimento foi relativamente baixa para sinterizações via SPS, a $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pode-se observar que a baixas temperaturas (cerca de $600\text{ }^\circ\text{C}$, limite inferior para o pirômetro óptico), a diferença entre as leituras é insignificante, mas torna-se muito significativa quando se atingem temperaturas mais elevadas, chegando, neste caso a uma diferença de $150\text{ }^\circ\text{C}$ quando se atinge a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. O gradiente de temperatura pode ser justificado como sendo devido à distribuição de corrente juntamente com as perdas de calor por radiação.

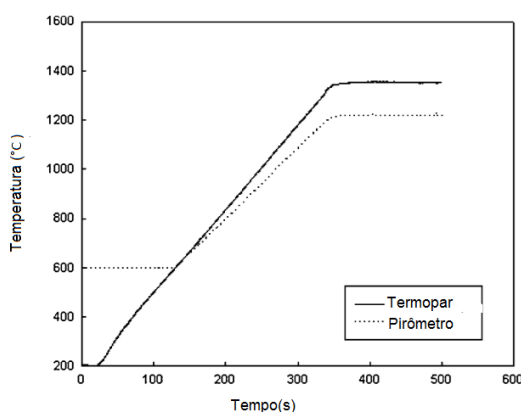


Figura 2.27: Gráfico mostrando dois perfis de medições de temperaturas. Na superfície do molde por um pirômetro óptico e na amostra por um termopar, em uma amostra de Al_2O_3 de 3 mm de espessura com uma taxa de aquecimento de $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (ANSELMINI-TAMBURINI et al., 2005 – Adaptado).

Diante desta característica, um furo no interior do molde a uma distância de 5 mm da amostra foi sugerido. A máxima diferença de temperatura observada foi de $5\text{ }^\circ\text{C}$ (VANMEENSEL et al., 2005).

Quando uma amostra ou molde são aquecidos existe uma dependência entre a resistência elétrica dos componentes da matriz e do próprio material da amostra. A

Figura 2.28a mostra o comportamento da corrente com uma amostra de material e matriz, ambos condutores. A Figura 2.28b, por sua vez, mostra que bons resultados são encontrados quando se utiliza uma matriz isolante eletricamente, pois dessa forma a corrente é forçada a passar pelo material, gerando, portanto, a mais alta densidade de corrente possível. A Figura 2.28c, portanto, revela que existe a possibilidade de sinterizar materiais não condutores (sem os mecanismos possíveis de sinterização assistida por corrente), criando um padrão de aquecimento semelhante ao de um ciclo rápido HP. Esse comportamento ocorre quando se utiliza uma matriz de grafite densificado e a corrente é forçada a atravessar o material ou o molde/matriz por aplicação de revestimentos eletricamente isolantes, como camadas de separação sobre a superfície interna do molde (GUILLON, 2014).

A Figura 2.28, também pode descrever um possível comportamento de um material compósito contendo duas fases, uma sendo eletricamente isolante e a outra condutora eletricamente. Considera-se, para tal, que a quantidade da fase condutora está abaixo do limiar de percolação.

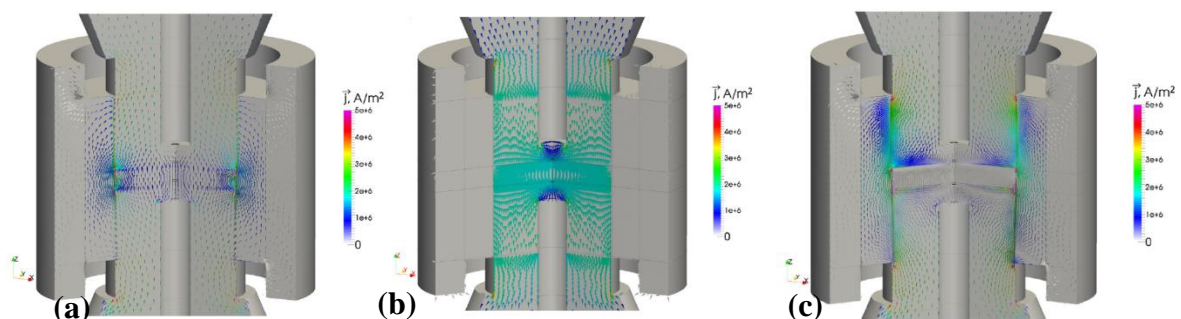


Figura 2.28: Comportamento do fluxo de corrente nos casos: **(a)** amostra e matriz condutoras, **(b)** amostra condutora e matriz isolante, **(c)** amostra não condutora e matriz condutora (GUILLON et al., 2014).

Pode ser observado pela Figura 2.28, que à medida que a sinterização do pó tem início, a corrente flui através da matriz (Figura 2.28c). Assim que o primeiro caminho elétrico é estabelecido, a corrente começa a fluir no interior da amostra (Figura 2.28a). Antes da finalização do processo de densificação, a resistividade pode cair para valores muito baixos, de modo que a amostra atua como um dissipador de corrente (Figura 2.28b) (GUILLON et al., 2014).

Afirma-se ainda que a resistência da matriz possa ser modificada alterando as suas dimensões e/ou o material com que a mesma é fabricada. Um efeito significativo sobre a distribuição de temperatura dentro da amostra e da matriz poderá ser verificado (MUÑOZ; ANSELMINI-TAMBURINI, 2010).

Zhang (2014) realizou experimentos para compreender os mecanismos envolvidos na sinterização via SPS e assim fornecer evidências para a ocorrência da descarga entre as partículas e a existência da formação do plasma, uma vez que, em particular, Hulbert (2009) deu uma demonstração experimental da ausência dos mesmos durante o processo.

Foram realizados três experimentos, o primeiro utilizando uma camada de pós de TiB_2 dispersa sobre um dos pistões, o segundo utilizou a investigação microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura de pós de cobre sinterizados, e no terceiro experimento foi analisada uma mistura composta de 20% de Ti e 80% de TiB_2 .

Foram utilizados seis moldes de grafite com diferentes áreas de seção transversal. Três deles foram colocados na parte de cima da matriz, com os outros três embaixo. Uma matriz de grafite cilíndrica foi utilizada em uma câmara a vácuo. Uma camada de pós de TiB_2 , com um diâmetro médio de partícula de $4,5 \mu m$ e uma espessura de cerca de $0,3 mm$ foi distribuída uniformemente na superfície do terceiro pistão. O equipamento em questão foi o modelo DR.SINTER SPS-3.20, que possui uma duração de pulso de $3,3 ms$. A pressão utilizada foi de $100 MPa$ e uma corrente pulsada foi gradualmente aplicada até $1200 A$ no primeiro minuto e mantida ao longo do processo. Um termopar foi utilizado para determinar a temperatura de sinterização da matriz (ZHANG, 2014).

A Figura 2.29 apresenta a matriz de sinterização e os pistões na câmara do sistema SPS em diferentes estágios de sinterização. Quando a corrente pulsada foi aplicada até $760 A$ em um tempo de sinterização correspondente a $38 s$, o primeiro ponto de descarga foi observado na interface entre o segundo e o terceiro pistões. Decorridos $15 s$, houve um segundo ponto de descarga. A Figura 2.29a mostra os dois pontos de descargas com um tempo de sinterização de $60 s$. A temperatura registrada no centro do ponto 1 foi de $1027 ^\circ C$ e a no ponto 2 foi de $1256 ^\circ C$ (ZHANG, 2014).

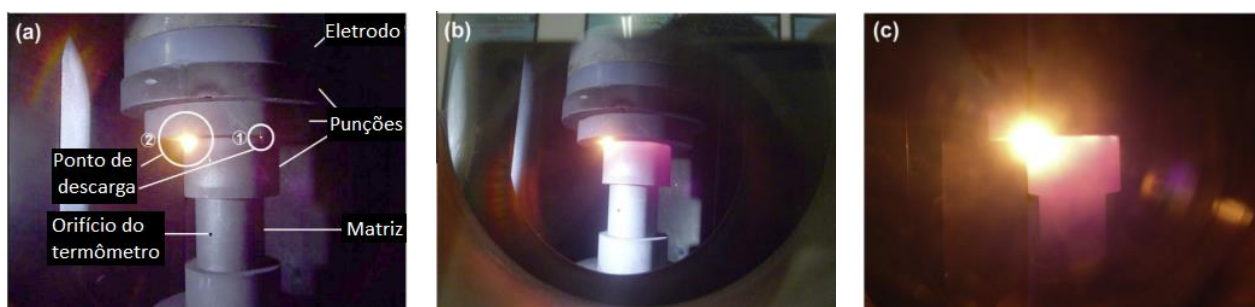


Figura 2.29: A descarga ocorrendo na interface entre o segundo e terceiro pistão sobre a matriz, em diferentes estágios de sinterização: **(a)** $t = 60$ s, $T = 337$ °C; **(b)** $t = 120$ s, $T = 586$ °C; **(c)** $t = 240$ s, $T = 992$ °C (ZHANG, 2014 - Adaptado).

No entanto, foi relatado que a temperatura de sinterização no centro da superfície da matriz foi de apenas 337 °C. Logo, foi observado que a descarga no ponto 1 tornou-se progressivamente mais fraca, enquanto a do ponto 2 tornou-se mais forte com o aumento do tempo de sinterização, conforme mostrado na Figura 2.29b, quando o tempo de sinterização atingiu 120 s, e a descarga no ponto 1 desapareceu (ZHANG, 2014).

Posteriormente, a temperatura no ponto 2 aumentou rapidamente com o aumento do tempo de sinterização. Na Figura 2.29c, a temperatura na posição central da descarga atingiu 2088 °C, enquanto a temperatura de sinterização na matriz foi de apenas 992 °C. Não foram observados pontos de descarga na interface entre o primeiro e o segundo pistões e nenhuma descarga nas interfaces entre os pistões inferiores durante todo o processo de sinterização (ZHANG, 2014).

Desta forma, eles chegaram a conclusão que os pós de TiB_2 distribuídos na superfície do pistão desempenharam um papel fundamental no processo de descarga e que esse primeiro resultado experimental indica que realmente ocorreu descarga no processo SPS (ZHANG, 2014).

O segundo experimento utiliza pós-ultrafinos de cobre com um diâmetro médio de 2,5 μm sinterizados a 600 °C usando o sistema DR.SINTER tipo SPS-3.20. Foi realizada uma investigação microestrutural do compacto sinterizado utilizando microscopia eletrônica de varredura. A pressão utilizada foi de 50 MPa e a taxa de aquecimento e o tempo de patamar foram de 100 °C /min e 5 min, respectivamente. A matriz de grafite cilíndrica mostrada na Figura 2.29 foi a selecionada para a investigação. Um estudo comparativo foi realizado utilizando métodos HP e HIP para sinterizar os mesmos pós de cobre ultrafinos nas mesmas condições de sinterização (ZHANG, 2014).

No estágio inicial do processo via SPS desenvolveu-se um campo elétrico entre as partículas do pó de cobre e um plasma foi gerado sob a ação de uma corrente pulsada (ZHANG, 2014).

Desse modo, ocorreu descarga entre partículas de cobre adjacentes, levando a superfície das partículas de cobre à temperatura elevadas. Sendo assim, supõe-se que a elevação da temperatura foi suficiente para provocar a fusão localizada das partículas de cobre e com isso, posteriormente, o cobre fundido foi pulverizado sobre a superfície das partículas de cobre adjacentes, a altas velocidades, sob a ação de um campo elétrico. Desta forma, ocorreu a conexão entre as partículas de cobre, e as micro descargas foram interrompidas devido à perda da condição das mesmas. A temperatura local nesta região decresce rapidamente, e uma microestrutura parcialmente fundida é formada entre as duas partículas devido ao resfriamento rápido (ZHANG, 2014).

A Figura 2.30a e 2.30b mostra a microestrutura característica do cobre durante o referido procedimento. A temperatura local causada pelo efeito de descarga foi próxima ao ponto de fusão do cobre, e desta forma, os pescoços de sinterização, como mostrados nas figuras 2.30c e 2.30d, emergiram da superfície das partículas, devido à força de ligação enfraquecida entre átomos de cobre e a maior capacidade de difusão térmica dos mesmos (ZHANG, 2014).

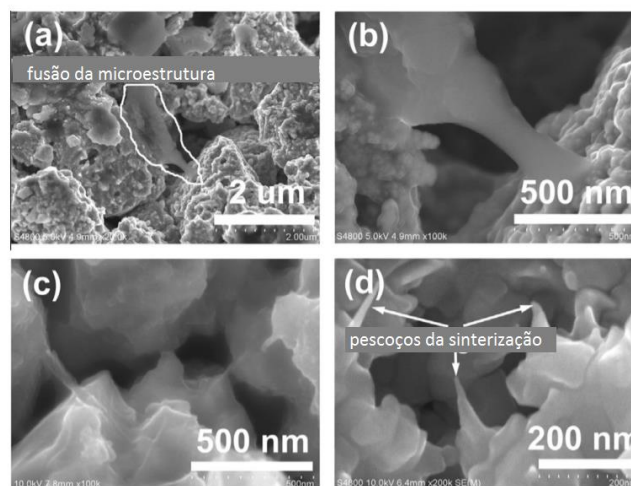


Figura 2.30: Microestruturas características das superfícies de fratura do cobre sinterizado pela técnica SPS a 600 °C: **(a)** microestrutura parcialmente fundida entre duas partículas de cobre; **(b)** a microestrutura ampliada; **(c)** pescoços de sinterização formados na superfície das partículas de cobre; e **(d)** os pescoços de sinterização ampliados (ZHANG, 2014).

Não foram encontradas microestruturas semelhantes na superfície de fratura do cobre sinterizado pelos métodos HIP e HP (ZHANG, 2014).

A fim de se provar a existência das descargas entre as partículas e entender o mecanismo de sinterização no processo SPS, uma mistura de pós, composta por 20% de Ti e 80% de TiB_2 foi sinterizada a 800 °C, utilizando o sistema SPS-3.20 com uma duração de pulso de 3,3 ms (ZHANG, 2014).

O tamanho médio de partículas dos pós Ti e TiB_2 foram de 30 e 4,5 μm , respectivamente. A pressão utilizada foi de 50 MPa, a taxa de aquecimento e o tempo de patamar foram de 100 °C/min e 5 min, respectivamente. A mesma matriz de grafite cilíndrica mostrada na Figura 2.29 foi utilizada para sinterização. A identificação de fases foi realizada utilizando análise de difração de raios X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a microestrutura dos compósitos (ZHANG, 2014).

A Figura 2.31 mostra as microestruturas características do composto Ti- TiB_2 sinterizados e os resultados da DRX indicaram que o compósito consiste apenas em fases de Ti e TiB_2 , indicando que não ocorreu nenhuma reação a 800 °C, porém, a forma das partículas de Ti sofreu alteração. As partículas de titânio inicialmente quase equiaxiais desapareceram, dando lugar a uma microestrutura em forma de agulhas uniformemente distribuídas na superfície das partículas de TiB_2 (ZHANG, 2014).

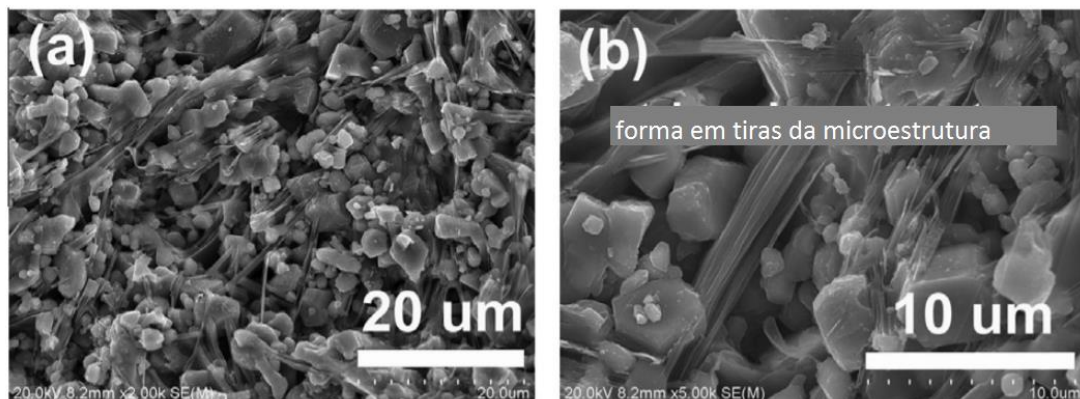


Figura 2.31: Microestruturas características das superfícies de fratura do composto Ti- TiB_2 sinterizado pelo método SPS a 800 °C: **(a)** a microestrutura do titânio em forma de tira entre as partículas de TiB_2 ; e **(b)** a microestrutura ampliada (ZHANG, 2014).

Os resultados do EDS revelaram que a composição das agulhas é de titânio. As microestruturas características do compósito Ti- TiB_2 mostram que a maioria das partículas de titânio foram fundidas e pulverizadas nas superfícies das partículas de TiB_2 durante o processo de sinterização. Considerando que a temperatura de sinterização utilizada nesta investigação foi de apenas 800 °C, bastante inferior ao

ponto de fusão do titânio, uma explicação razoável seria que a alta temperatura local resultante das microdescargas entre as partículas de TiB_2 , levou a fusão das partículas de titânio. Subsequentemente, o Ti fundido foi pulverizado a alta velocidade nos espaços entre as partículas de TiB_2 , sob a ação de um campo elétrico. As microdescargas entre as partículas adjacentes de TiB_2 é cessada no momento que se dá a conexão entre as partículas. A temperatura local na região então diminui rapidamente e a microestrutura de titânio em forma de agulhas é formada entre partículas as de TiB_2 devido o resfriamento rápido (ZHANG, 2014).

2.7.3 Influência da taxa de aquecimento

A técnica via SPS possibilita a utilização de altas taxas de aquecimento durante o processo de sinterização. Este aspecto promove a passagem rápida por mecanismos não densificantes, como difusão superficial, ativando mecanismos densificantes como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica que predominam sobre os demais durante o aquecimento (OLEVSKY; KANDUKURI; FROYEN, 2007).

Sendo assim, os altos valores atingidos para densificação devido as altas taxas de aquecimento, foram alcançadas em sinterizações a menores temperaturas e/ou com menores tempos de procedimento. A aplicação da corrente elétrica, durante a sinterização possibilita um aquecimento rápido. Considera-se que a geometria do molde, tipo de amostras, incluindo suas características térmicas e elétricas, e voltagem utilizada influenciam na taxa de aquecimento (ORRÚ et al., 2009).

Wang, Hirai e Chen (2000), citados por Barbosa (2011), mostraram que a taxa de aquecimento pode também afetar o crescimento de grão. Em amostras de Al_2O_3 sinterizadas via SPS com taxas de aquecimento acima de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, altas densidades foram obtidas com um mínimo crescimento de grão. Em contrapartida, para a utilização de baixas taxas de aquecimento, seria necessário que se atingissem temperaturas mais elevadas e/ou com tempos maiores. Neste último caso, a densificação do material ocorre, no entanto, há um crescimento exacerbado dos grãos.

Na sinterização via SPS, dois mecanismos são ativados pelo campo elétrico originado do pulso de corrente: a difusão por contorno de grão e a migração por

contorno de grão, que promovem tanto a densificação quanto o crescimento do grão. Entretanto, quando menores temperaturas e tempos de sinterização são utilizados, o mecanismo de migração por contorno de grão é inibido, uma vez que é ativado termicamente (SHEN et al., 2002).

A sinterização via SPS é caracterizada como rápida, uma vez que o aquecimento não está distribuído homogeneamente sobre o volume do pó, numa escala macroscópica, porém sim, localizado, numa escala microscópica, somente onde a energia é necessária para o processo de sinterização, ou seja, nos pontos de contato entre as partículas do pó. Este fato resulta em um comportamento favorável para a sinterização com pequeno crescimento de grão. A Figura 2.32 mostra esquematicamente a dissipação de energia em escala microscópica (SUÁREZ et al. 2013).

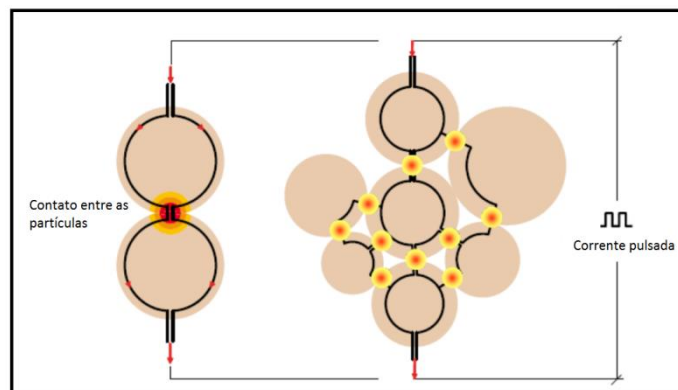


Figura 2.32: Esquema da dissipação de energia entre as partículas, no processo SPS, em escala microscópica (SUÁREZ et al., 2013).

A eficiência da taxa de aquecimento depende do tamanho de partícula do pó de partida. Quando altas taxas de aquecimento com curtos intervalos de tempo são utilizadas, em pós com alta granulometria, não se obtém uma sinterização homogênea, porque são gerados gradientes de temperatura o que culmina em propriedades mecânicas não uniformes (WANG et al., 2000; VANMEENSEL et al., 2005).

2.7.4 Influência da pressão aplicada

A aplicação de pressão mecânica favorece a densificação em menores temperaturas, devido ao fato de promover um melhor empacotamento das partículas, auxiliando na remoção de poros e otimizando os processos de difusão (SHEN et al., 2002). Em casos que se utiliza pós nanométricos, a pressão auxilia na quebra de aglomerados (MUNIR; ANSELMI-TAMBURINI, 2006).

Experimentos realizados com Al_2O_3 mostraram que conforme se aumenta a pressão aplicada, menores temperaturas de sinterização são necessárias para completar o processo de densificação do material. O que por sua vez, inibe crescimento de grão (SHEN et al., 2002).

Santanach et al. (2011) utilizaram pós de Al_2O_3 para investigar via SPS a influência de parâmetros, tais como: permanência na temperatura máxima de sinterização, aplicação de pressão externa, temperatura na qual a pressão é aplicada, tempo para se alcançar o patamar e padrão dos pulsos de corrente. Observou-se, neste contexto, que o aumento da pressão aplicada favorece o crescimento de grão a altas temperaturas por meio de mecanismos de transportes superficiais. Isto é, a temperatura a partir da qual a pressão é aplicada interfere na densificação da amostra. Em amostras de carbetto de silício, Guillard et al. (2007) aplicaram pressão somente quando se alcançou a temperatura de sinterização e conseguiram amostras com 92% de densidade relativa comparados aos 75% de densificação obtidos quando se aplicou pressão abaixo da temperatura onde se inicia o processo de retração linear. Logo, segundo os autores citados anteriormente, a aplicação da pressão antes da contração da amostra impossibilita a remoção da porosidade fechada no decorrer do aquecimento.

2.7.5 Mecanismos de Sinterização via SPS

Os mecanismos responsáveis, na sinterização via SPS, pela rápida densificação vêm sendo muito discutidos e ainda são incertos. Os mecanismos como evaporação-condensação, deformação plástica, difusão por contorno de grão, difusão superficial e volumétrica são aceitos, porém não confirmados (CHAIM, 2007).

O que se pode concluir é que durante o processo de aquecimento, se tem a maior contribuição no processo de densificação. As altas taxas de aquecimento permitem a ativação direta de mecanismos densificantes, como difusão por contorno de grão e difusão volumétrica.

No entanto, Chaim (2007) considera que a rápida densificação não pode estar relacionada, exclusivamente a mecanismos considerados cineticamente lentos, como expostos anteriormente, mas por mecanismos cineticamente mais acelerados, como difusão através da fusão, devido às descargas entre as partículas em contato com a remoção de impurezas superficiais ou por processos como a deformação plástica relacionados com a pressão aplicada.

Demuyck et al. (2012) consideram que além dos mecanismos ativados termicamente, aqueles relacionados aos efeitos elétricos também contribuem para a densificação. Portanto, o processo de descargas elétricas durante o estágio inicial de sinterização, gerando altas temperaturas, elimina impurezas superficiais, como, CO_2 , H_2O e OH^- , favorecendo uma rápida formação de pescoços entre as partículas (ZHAOHUI et al., 2008).

Os mecanismos de difusão por contorno de grão e difusão volumétrica, este último em menor participação, e a deformação plástica são intensificados pelo fluxo de corrente elétrica através dos pescoços com altas taxas de aquecimento e somados à aplicação de pressão, promovem o transporte de massa auxiliando na densificação (ZHAOHUI et al., 2008)

2.7.6 Exemplos de sinterização de compósitos por corrente pulsada (SPS)

Nesta seção, serão apresentados relatos de trabalhos sobre a técnica SPS aplicada a diversos compósitos contendo cBN, Al_2O_3 , TiN entre outros.

2.7.6.1 Sinterização de nitreto cúbico de boro e alumina por SPS

Hotta e GOTO (2008) sinterizaram pós de cBN e Al_2O_3 com composições de 0 a 50% em volume de cBN sob uma pressão de 100 MPa e variando a temperatura entre 1200 °C e 1600 °C a uma taxa de 1,7 °C/s.

Foi observada uma transformação de fase de cBN em hBN mais acelerada que no cBN puro. Porém, compósitos de Al_2O_3 -cBN com densidade relativa maior

que 98% sem a ocorrência da transformação reversa do cBN foram obtidos. A composição variou de 10 a 20% em volume de cBN e a temperatura de sinterização foi de 1300 °C (HOTTA; GOTO, 2008).

A alta densificação se deu porque o crescimento do grão da Al_2O_3 foi inibido com a adição de cBN. A dureza Vickers obtida, portanto, foi de 26 GPa no mesmo compósito. A tenacidade à fratura foi de 4,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para a amostra contendo 20% em volume de cBN (HOTTA; GOTO, 2008).

A Figura 2.33 mostra os difratogramas dos compostos de Al_2O_3 -cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizados entre 1300 e 1600 °C por 600 s. Não houve transformação de fase do cBN para o hBN a 1300 °C, mas sim em 1400 °C. E com o aumento da temperatura, o pico do hBN tornou-se significativamente maior. Para o cBN puro, a transformação reversa é observada a 1650 °C, todavia, esta transição de fase nos compósitos de Al_2O_3 -cBN ocorre a uma temperatura mais baixa e nenhuma reação química entre Al_2O_3 e cBN ocorreu entre 1300 e 1600 °C (HOTTA; GOTO, 2008).

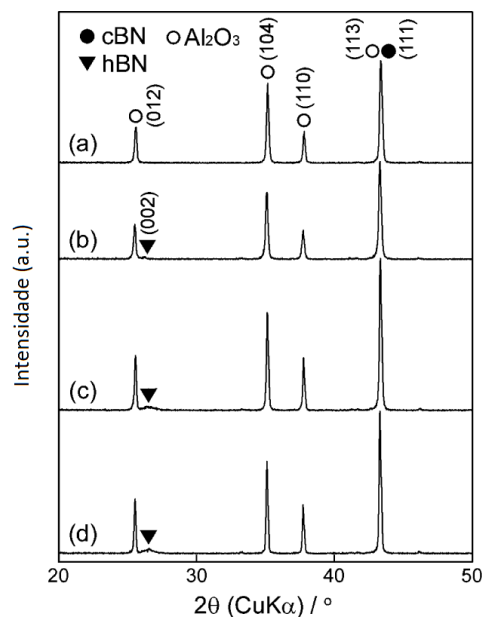


Figura 2.33: Difratogramas (DRX) do composto Al_2O_3 -cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado a 1300 °C **(a)** 1400 °C **(b)** 1500 °C **(c)** 1600 °C **(d)** por 600 s (HOTTA; GOTO, 2008 - Adaptado).

A Figura 2.34 mostra registros feitos em microscopia eletrônica de varredura da superfície polida de compósitos do sistema Al_2O_3 -cBN sinterizados com as mesmas condições expostas no parágrafo anterior. A fase mais escura são os grãos

de cBN, que foram uniformemente dispersos na matriz de Al_2O_3 . As bordas angulares das partículas de cBN permaneceram como mostrado na Figura 2.34a, o que evidencia a ausência de uma reação química entre o cBN e a matriz de Al_2O_3 conforme já elucidado.

À 1400 °C, conforme ilustrado na Figura 2.34b, foram observadas trincas e poros na interface entre os grãos de Al_2O_3 e CBN. A formação de trincas e a microestrutura porosa dos grãos de BN a 1500 e a 1600 °C, como mostrado nas figs. 2.34c e d, podem ser causados pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre as partículas de Al_2O_3 e hBN e a diminuição na dureza pela transformação de cBN em hBN (HOTTA; GOTO, 2008).

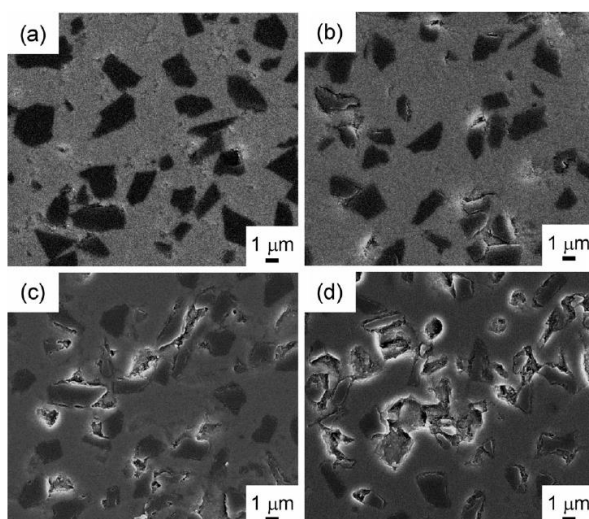


Figura 2.34: Imagens de MEV da superfície polida do composto Al_2O_3 -cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado a (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C e 1600 °C (d) por 600 s (HOTTA; GOTO, 2008.)

Por conseguinte, Hotta e Goto (2008) mostraram ainda com este estudo o efeito da temperatura de sinterização sobre a dureza Vickers em compósitos do sistema Al_2O_3 -cBN contendo 0 a 30% em volume de cBN sinterizados durante 600 s. A Figura 2.35 mostra que foi alcançada uma dureza de 26 GPa em compósitos de Al_2O_3 e cBN com alta densificação, contendo entre 10 e 20% em volume de cBN, sinterizados a 1300 °C sem a transformação de fase de cBN para hBN. Valor este, superior ao da dureza da Al_2O_3 pura. Contudo, a dureza do Al_2O_3 diminuiu de 22 para 20 GPa com o aumento da temperatura de sinterização. O crescimento de grãos de Al_2O_3 , pode ter causado essa diminuição da dureza.

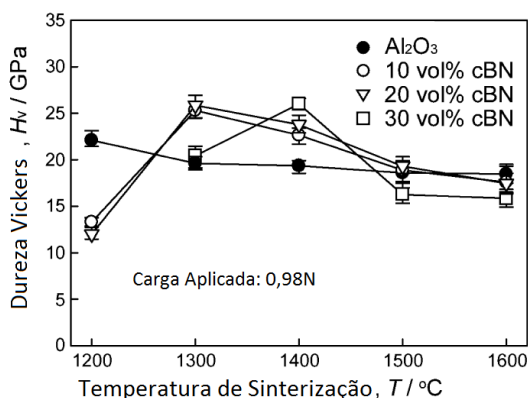


Figura 2.35: Efeito da temperatura de sinterização na dureza Vickers em compostos de Al₂O₃-cBN contendo 0 a 30% em volume de cBN sinterizado por 600 s (HOTTA; GOTO, 2008 - Adaptado).

Shen et al. (2002) relataram que a dureza Vickers da Al₂O₃ pura sinterizada via SPS diminuiu de 21 para 16 GPa com o aumento do tamanho de grão de 2 μm para 18 μm. Desta forma, concluiu-se que a principal causa do aumento da dureza dos compósitos de Al₂O₃-cBN pode ser a dispersão uniforme das partículas de cBN na matriz de Al₂O₃. No compósito Al₂O₃-cBN contendo 30% em volume de cBN sinterizado a 1400 °C, a dureza tinha um valor alto (cerca de 26 GPa). Isto ocorreu principalmente devido a alta densificação (mais de 98%) nos compósitos e ao pequeno tamanho dos grãos de Al₂O₃, apesar de uma ligeira transformação de cBN para hBN.

2.7.6.2 Sinterização de nitreto cúbico de boro e βSiAlON por SPS

Goto (2009) preparou compósitos com o sistema βSiAlON-cBN a temperaturas de 1600 °C a 1900 °C sob pressão de 100 MPa com taxa de aquecimento 1,7 °C/s. Os compósitos de βSiAlON-cBN contendo 10 a 20% em volume de cBN sofreram rápida contração linear e atingiram uma densificação completa à temperatura de 1650 °C durante 120 s. Chegou-se a conclusão, portanto, que a transformação de cBN em hBN foi inibida em compósitos βSiAlON-cBN.

A dureza Vickers do compósito βSiAlON-cBN com 20% de CBN em volume a 1650 °C alcançou 17,5 GPa, diminuindo significativamente à medida que o CBN foi transformado em hBN no sistema (GOTO, 2009).

A Figura 2.36 mostra os difratogramas de raios X dos pós de cBN a diferentes temperaturas de aquecimento durante 600s. Constatando-se, portanto, que a 1600

°C não houve transformação de fase do cBN. Uma quantidade relativa da fase hBN foi detectada a 1650 °C, indicando, dessa forma, o início da transformação de fase de cBN para hBN (GOTO, 2009).

À 1700 °C a intensidade do pico do hBN aumentou enquanto a do pico de cBN reduziu significativamente. Enquanto que à 1800 °C houve transformação total de fase (GOTO, 2009).

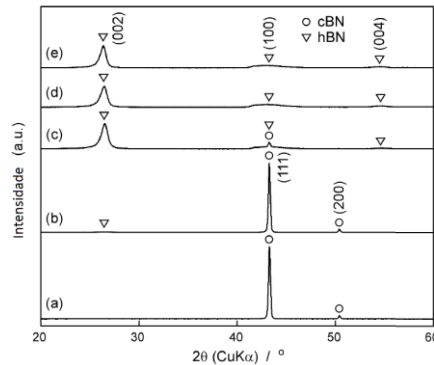


Figura 2.36: Difratomogramas dos pós de cBN aquecidos a **(a)** 1600 °C, **(b)** 1650 °C, **(c)** 1700 °C, **(d)** 1800 °C e **(e)** 1900 °C, todos por 600s (GOTO, 2009 - Adaptado).

As fases cristalinas observadas, na Figura 2.37, a 1650 °C foram o β -SiAlON e o cBN. A 1700 °C a fase do hBN foi identificada na amostra e o pico de cBN exibiu intensidade próxima àquela do compósito submetido à temperatura de 1650 °C. (GOTO, 2009).

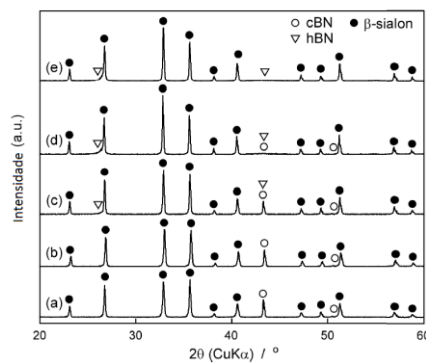


Figura 2.37: Difratomogramas (DRX) de β SiAlON-20%vol. de cBN aquecidos a **(a)** 1600 °C, **(b)** 1650 °C, **(c)** 1700 °C, **(d)** 1800 °C e **(e)** 1900 °C por 600s (GOTO, 2009 - Adaptado).

A Figura 2.38 mostra a dureza Vickers dos compósitos β SiAlON-cBN aquecidos na faixa entre 1600 e 1900 °C por 600 s. A dureza dos compósitos contendo 10 e 20% em volume de cBN a 1600 °C foi maior do que a do β -SiAlON, porque a fase cBN nos compósitos densos permaneceu sem transformação para hBN. O β -SiAlON com a densidade relativa maior que 98% aquecido entre 1650 e

1900 °C exibiu um valor de dureza de 16,9 GPa. A dureza dos compósitos de β SiAlON-cBN com 10 a 20% de CBN aquecidos entre 1600 e 1650 °C atingiu de 17,2 a 17,5 GPa. A dureza dos compósitos β SiAlON-cBN diminuiu significativamente a medida que a fase CBN se transformou em hBN. Esta diminuição da dureza foi mais significativa entre 1650 e 1800 °C a medida que a fração de cBN fosse elevada (GOTO, 2009).

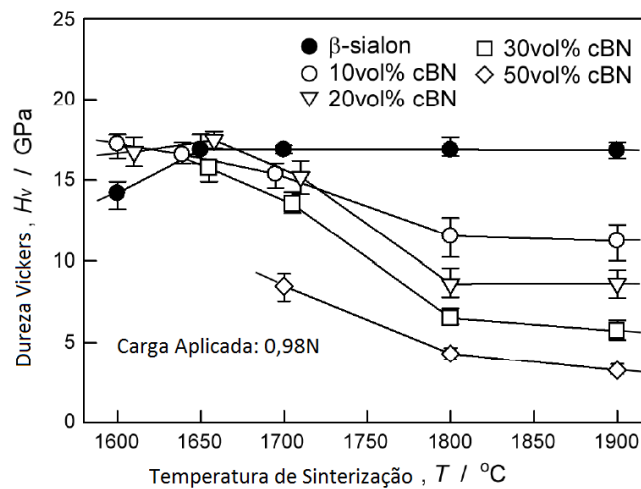


Figura 2.38: Dureza Vickers do β SiAlON e dos compósitos β SiAlON-cBN em temperatura de sinterização variando entre 1600 e 1900 °C durante 600s (GOTO, 2009 - Adaptado).

2.7.6.3 Sinterização de nitrto cúbico de boro e mulita por SPS

Hotta e Goto (2010) prepararam compósitos mulita-cBN via SPS a temperaturas que variaram entre 1500 °C e 1700 °C durante 600 s sob uma pressão de 100 MPa com uma taxa de aquecimento foi de 1,7 °C/s.

Verificou-se que a transformação de cBN em hBN ocorreu em 1700 °C, onde os grãos de cBN exibem arestas e sofrem alteração para uma estrutura lamelar. A Figura 2.39 mostra micrografias feitas em MEV das superfícies fraturadas dos compósitos contendo 20% em volume de cBN (HOTTA; GOTO, 2010).

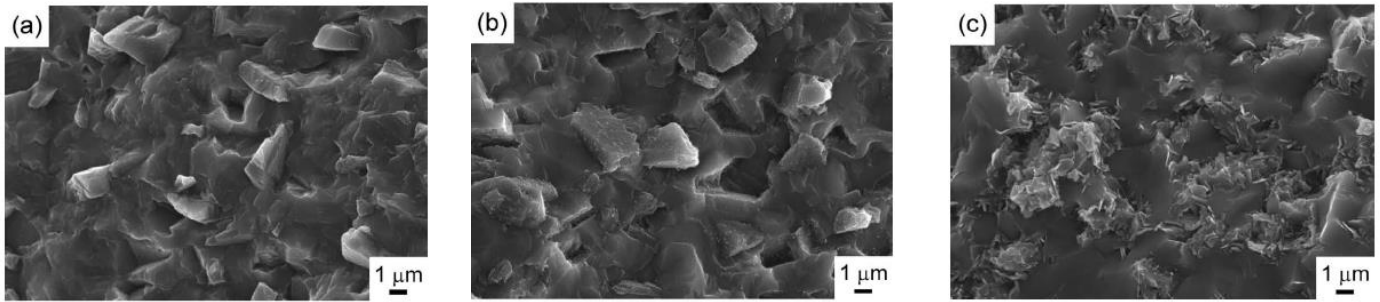


Figura 2.39: Superfícies fraturadas do compósito mulita-cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizados a temperaturas: **(a)** 1500 °C, **(b)** 1600 °C e **(c)** 1700 °C por 600 s. Microscopia Eletrônica de Varredura (HOTTA; GOTO, 2010).

Foram obtidos compósitos mulita-cBN com 10 a 30% em volume de cBN com densidade relativa entre 96 e 98% a uma temperatura de 1500 °C sem transformação de cBN em hBN. A dureza Vickers da amostra em questão foi de 16 GPa (HOTTA; GOTO, 2010).

2.7.6.4 Sinterização de nitreto cúbico de boro e nitreto de titânio por SPS

Hotta e Goto (2010) prepararam compósitos TiN-cBN a temperaturas que variaram entre 1600 °C e 1800 °C durante 600 s sob 100 MPa com taxa de aquecimento de 1,7 °C/s.

Compósitos TiN-BN contendo 10-30% em volume de cBN foram obtidos sem a transformação de fase do cBN em hBN a uma temperatura de sinterização de 1600 °C. Sendo verificado que a densificação dos compósitos deste sistema foi retardada com o aumento da porcentagem de cBN (HOTTA; GOTO, 2010).

A transformação de fase do cBN para hBN teve início em 1650 °C e fim em 1800 °C. A dureza Vickers do compósito TiN-cBN com 10% de cBN a 1600 °C foi de 17 GPa (HOTTA; GOTO, 2010).

A Figura 2.40 mostra os difratogramas do sistema TiN-cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizados entre 1600 e 1800 °C por 600 s. Um pico de hBN foi detectado a 1650 °C indicando uma leve transformação de fase do cBN para hBN. Em 1800 °C foi constatado que o pico de cBN desapareceu (HOTTA; GOTO, 2010).

Em todos os compósitos TiN-cBN sinterizados entre 1600 e 1800 °C foram encontrados a fase TiB₂ (HOTTA; GOTO, 2010).

Benko et al. (2003) relataram que TiN reage com cBN formando boretos de titânio como TiB e TiB₂ em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Foi considerado que como a força de ligação entre TiN e cBN poderia diminuir com a formação de TiB₂, que possui uma estrutura mais frágil, a temperatura de sinterização deveria estar abaixo da temperatura de formação do TiB₂.

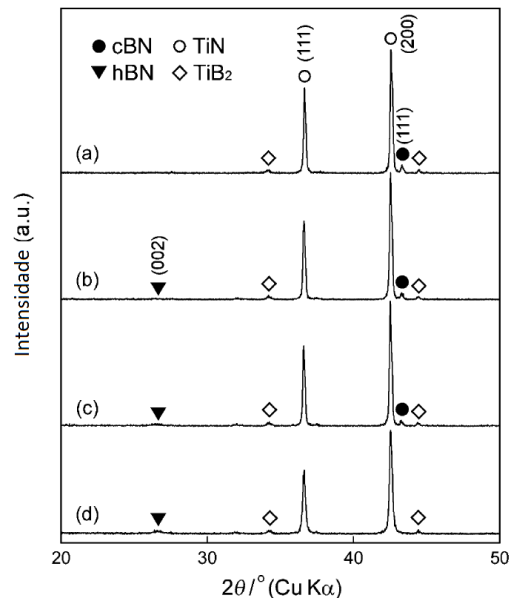


Figura 2.40: Difractogramas do compósito TiN-cBN contendo 20% em volume de cBN sinterizado a **(a)** 1600 °C, **(b)** 1650 °C, **(c)** 1700 °C e **(d)** 1800 °C por 600 s (HOTTA; GOTO, 2010).

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

3.1.1 Materiais para misturas

- a) Alumina (Al_2O_3) marca Alcoa, granulometria entre 2 - 4 μm ;
- b) Nitreto cúbico de boro (cBN) marca Trust Diamond, granulometria entre 3 – 6 μm ;
- c) Nitreto de titânio (TiN) marca Sigma Aldrich, granulometria entre 0,5 - 1 μm .

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os dados dos três pós utilizados, segundo informações fornecidas pelos respectivos fabricantes.

Tabela 3.1: Descrição da alumina fornecida pelo fabricante.

Categoria Relacionada	Especificação
Fórmula química do produto	Al_2O_3
Pureza	99,1 – 99,6%
Forma	Sólido, pó
Cor	Branca
Umidade (300 °C)	< 0.5%
Tamanho de partícula	2 – 4 μm
Ponto de Fusão	2050 °C
Densidade	3,6 – 3,9 g/cm^3
Densidade aparente	0,77 – 1,0 g/cm^3
Solubilidade	Insolúvel em água
Resistividade elétrica	$(2,5 \times 10^4 - 1 \times 10^{12}) \Omega \cdot \text{m}$
Forma cristalina	Trigonal
Elementos presentes	Al, O

Tabela 3.2 Descrição do cBN fornecida pelo fabricante.

Categoria Relacionada	Especificação
Pureza	Não fornecida pelo fabricante
Fórmula química do produto	Ti _y BN _j *
Forma	Sólido, pó
Cor	Cinza
Tamanho de partícula	3 – 6 µm
Ponto de fusão	3100 °C
Densidade	3,49 g/cm ³
Forma cristalina	Cúbica
Elementos presentes	B, N e Ti

Nota: As partículas do cBN foram revestidas com Ti.

Tabela 3.3: Descrição do TiN fornecida pelo fabricante.

Categoria Relacionada	Especificação
Pureza	Não fornecida pelo fabricante
Fórmula química	TiN
Forma	Sólido, pó
Cor	Acobreada
Tamanho de partícula	< 3µm
Ponto de fusão	2930 °C
Densidade	5,24 g/cm ³
Resistividade elétrica	1,149 x 10 ⁻⁷ Ω.m
Forma cristalina	Cúbica
Elementos presentes	Ti, N

3.1.2 Materiais de processamento

- a) Bolas de tungstênio (W) para uso no misturador cônico industrial;
- b) Filtro para isolamento térmico das matrizes;
- c) Folha de grafite com 0,25 mm de espessura;
- d) Matrizes e pistões de grafite densificado marca Seagrafite.

3.1.3 Materiais para preparação metalográfica

- a) Disco diamantado, 40 μm ;
- b) Lixas d'água de carbeto de silício (SiC) com granulometria de 100, 600 e 1200 mesh;
- c) Lubrificante para polimento com pasta diamantada marca Arotec;
- d) Panos de polimento para pasta diamantada 15 e 9 μm marca Codemaq;
- e) Panos de polimento para pasta diamantada 6 μm ;
- f) Pano de polimento para pasta diamantada 3 μm , DP mol marca Struers;
- g) Pano de polimento para pasta diamantada 1 μm , DP Nap marca Struers;
- h) Panos de polimento para pasta diamantada 1/4 μm marca Pantec;
- i) Pasta diamantada, granulometrias 15, 9, 6, 3 e 1 microns marca Arotec;
- j) Pasta diamantada, granulometria 1/4 de micron marca Struers;
- k) Resina baquelite marca Arotec.

3.1.4 Equipamentos utilizados para o preparo das misturas

- a) Balança semianalítica, marca GEHAKA, modelo BG440, máximo de 400 g e mínimo de 0,025 g, precisão máxima de 3 algarismos significativos (LAMAV-UENF);
- b) Bomba a vácuo adaptada aos dessecadores do laboratório, New Pump (LAMAV – UENF);
- c) Estufa de secagem, Linea;
- d) Misturador cônico industrial.

3.1.5 Equipamentos para preparação metalográfica

- a) Bomba a vácuo adaptada aos dessecadores do laboratório, New Pump (LAMAV – UENF);
- b) Embutidora, marca Arotec, modelo PRE 30Mi (LAMAV-UENF);
- c) Microscópio metalográfico Zeiss – Germany, Neophot 32 (LAMAV-UENF);
- d) Microscópio Olympus Arotec;
- e) Politriz marca Arotec, modelo Aropol 2V (LAMAV-UENF);
- f) Politriz marca Struers-Panambra, modelo DP-10 (LAMAV-UENF).

3.1.6 Outros Equipamentos utilizados

- a) Chapa de aquecimento, Quimis, modelo 180 9001;
- b) Difractômetro, marca Rigaku, modelo Ultima IV (LCFIS-UENF);
- c) Equipamento de Sinterização SPS, DR. SINTER LAB Series, modelo SPS – 211 Lx marca *Fuji Electronic Industrial Co. Ltd* (LAMAV-UENF);
- d) Estufa de secagem, Linea;
- e) Fonte programável, marca Tektronix, modelo PS 2520G;
- f) Microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2 T E (LAMAV-UENF);
- g) Microscópio Confocal Olympus LEXT – 3D measuring L. microscope 4000 (LAMAV-UENF);
- h) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), EVO 40 XVP ZEISS (CBB-UENF);
- i) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), VEGA 3 TESCAN (COPPE, UFRJ);
- j) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), QUANTA FEG 250 (IME-RJ);
- k) Multímetro, marca Agilent, modelo 34420 com resolução de 7 ½ dígitos;
- l) Multímetro, marca Agilent, modelo 3458A com resolução de 8 ½ dígitos;
- m) Paquímetro digital, marca Kingtools;
- n) Prensa pneumática e hidráulica de 20 T, marca Dan-Press (LAMAV-UENF);
- o) Secador marca Taiff, modelo Black 1700 W;

- p) Sistema de ponteiras para medir a resistividade pelo método de 4 pontas colineares equidistantes, modelo Cascade microtech C4s 44/5 SN 2333.

A Tabela 3.4 apresenta as principais características técnicas da SPS referidas nesta seção.

Tabela 3.4: Características técnicas do sistema DR. SINTER LAB Jr.

Tamanho	Pequeno
Carga máxima (kN)	20 (2.040 kgf)
Curso de sinterização (mm)	50
Corrente de saída máxima (A)	1000
Dimensões (mm)	1200 (largura) x 800 (profundidade) x 1645 (altura)
Peso (kg)	700
Temperatura máxima de sinterização (°C)	2500

A Figura 3.1 exibe o equipamento para a sinterização via SPS utilizado no presente trabalho, bem como detalhes da câmara onde as matrizes foram posicionadas para a ocorrência do procedimento.

A Figura 3.2, por sua vez, apresenta o conjunto matriz-pistões onde as misturas foram alocadas.

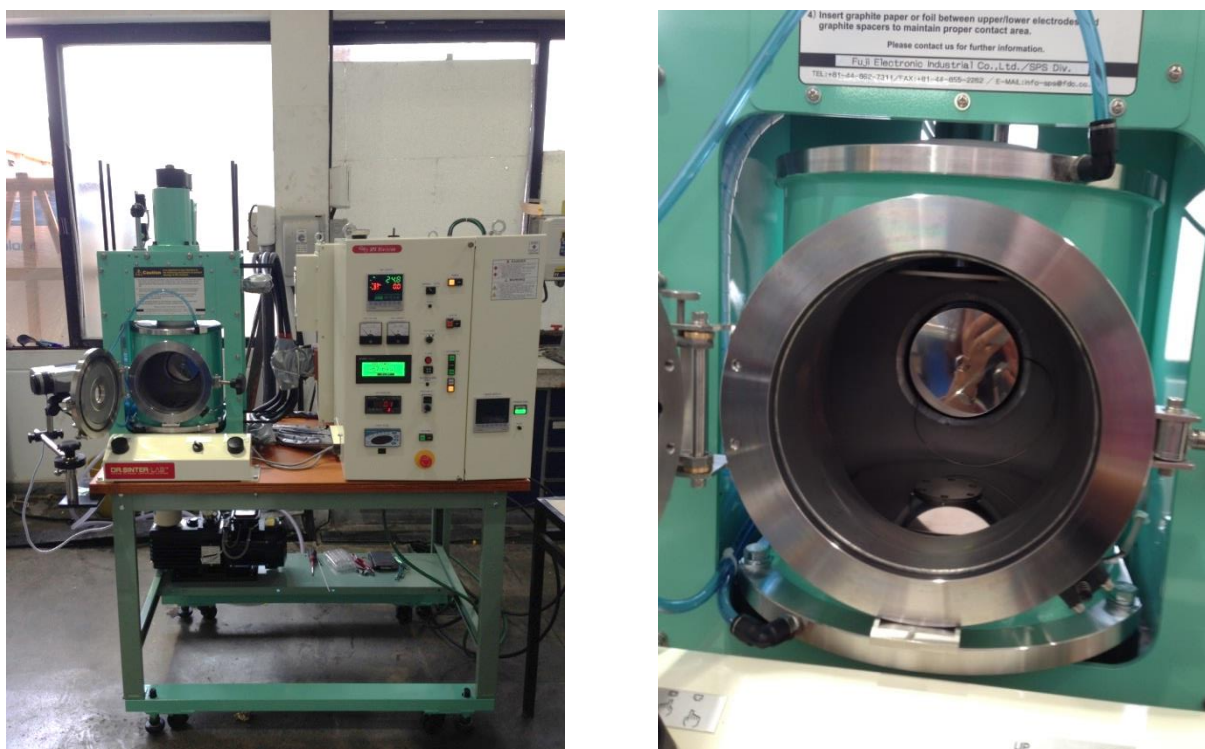


Figura 3.1: Equipamento de Sinterização via Plasma Pulsado – SPS. À direita detalhe da câmara a vácuo onde ocorre a sinterização (LAMAV - UENF).

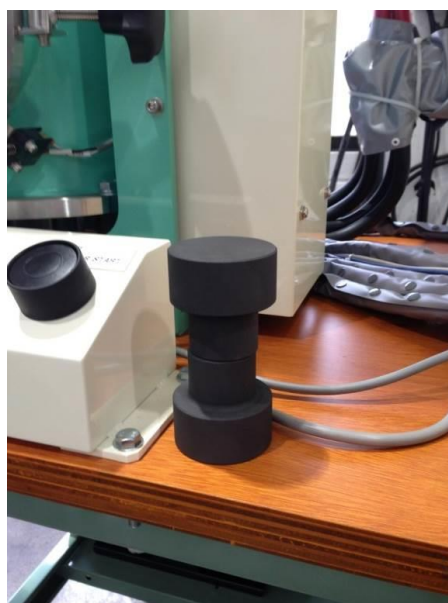


Figura 3.2: Pistões para aplicação de pressão no interior da câmara do equipamento de Sinterização via Plasma Pulsado – SPS (LAMAV - UENF).

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do desenvolvimento do trabalho.

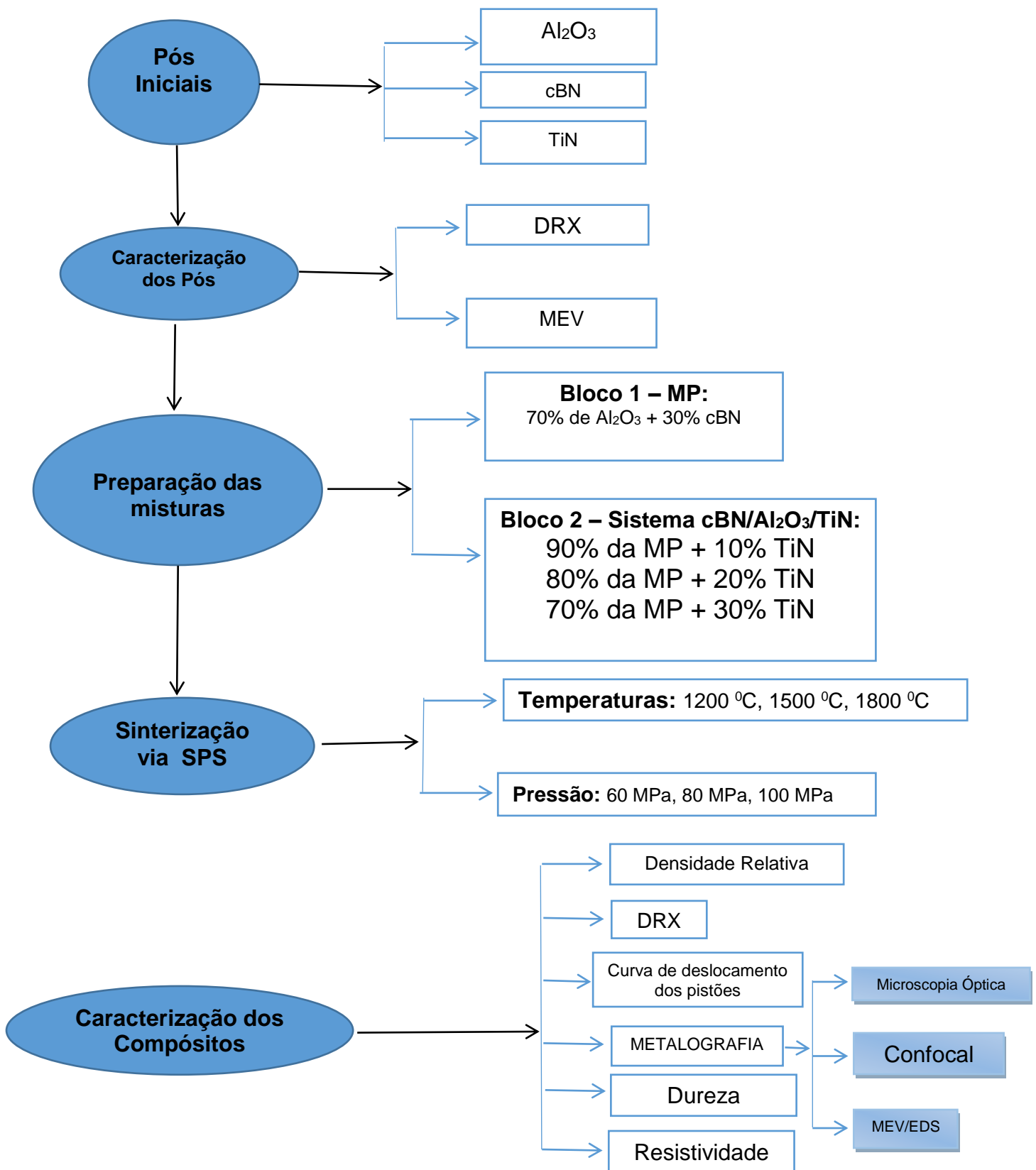


Figura 3.3: Fluxograma apresentando o desenvolvimento do trabalho.

3.2 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada com o objetivo de avaliar a composição física das matérias-primas utilizadas e comparar com dados fornecidos pelos fabricantes. Posteriormente com o intuito de identificar fases resultantes do processo de sinterização presentes nas pastilhas de compósitos.

A análise dos difratogramas foi realizada por meio da comparação com padrões em PDF, segundo o sistema PDF-2 (2013) – ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Sendo assim, foi possível a identificação dos elementos e fases cristalinas presentes em cada amostra. O difratômetro utilizado foi da marca Rigaku, modelo Ultima IV (LCFIS-UENF).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de buscar informações a respeito da morfologia das partículas presentes nos pós de partida e com o objetivo de estudar a microestrutura das superfícies sinterizadas, recorreu-se ao MEV, uma vez que, esta tecnologia permite a formação de imagens tridimensionais, consequência da elevada profundidade de campo.

Além disso, uma análise mais aprimorada da interação entre os materiais de partida no compósito sinterizado pode ser alcançada através do uso de determinadas ferramentas acopladas à microscopia eletrônica de varredura.

Para tal, em um primeiro momento, os pós foram fixados em suporte adequado ao ensaio (*stubs*), através de fita de carbono dupla face e metalizados com platina. Os pós se encontravam nas mesmas condições fornecidas pelo fabricante.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o EVO 40 XVP ZEISS (CBB, UENF).

As condições do microscópio para o registro das imagens foram, alto vácuo e emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial de 25 kV.

Posteriormente, as amostras sinterizadas foram preparadas metalograficamente, limpas em ultrassom por 10 minutos e metalizadas com ouro durante dois minutos, utilizando 20 mA de corrente.

Para tais amostras, o registro das imagens foi realizado em microscópio Eletrônico de Varredura VEGA 3 TESCAN (COPPE, UFRJ) mediante a aplicação de uma diferença de potencial de 20 kV.

O mapeamento por EDS está relacionado à distribuição dos elementos presentes na amostra em raios X característicos. Para análise de espectrometria de dispersão de energia (EDS) foi utilizado o microscópio Eletrônico de Varredura QUANTA FEG 250 (IME-RJ).

3.4 Planejamento dos experimentos

A pesquisa foi executada em dois estágios com o intuito de estabelecer uma comparação entre as características apresentadas pelos dois blocos de compósitos obtidos por sinterização via plasma pulsado. A Figura 3.4 mostra o fluxograma da rota de preparação das misturas.

No primeiro estágio foi feita uma mistura de pós não condutores, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{cBN}$, denominada mistura de partida (MP). No segundo estágio foi incorporado à MP, o pó de TiN em três diferentes frações com o objetivo de avaliar as vantagens decorrentes da presença de um material condutor no sistema de partida.

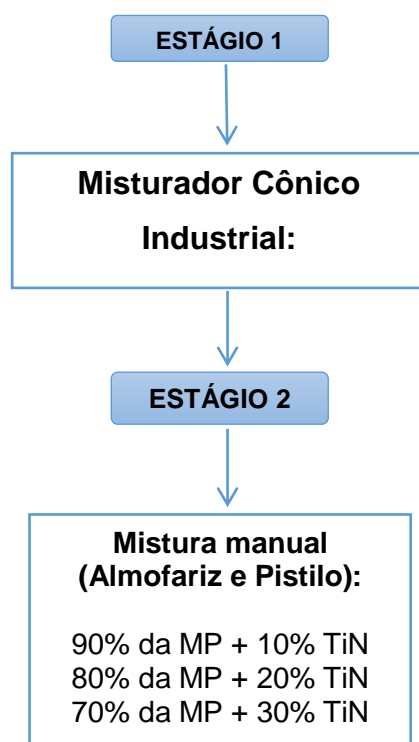


Figura 3.4: Fluxograma apresentando a rota para preparação das misturas.

A partir da delimitação destes dois estágios e de um estudo bibliográfico prévio, a determinação dos parâmetros de sinterização foi feita. Com base nos mesmos o processo de sinterização teve início.

3.4.1 Planejamento experimental – Mistura de Partida

A Tabela 3.5 descreve o detalhamento das variáveis dos experimentos para a mistura de partida e a Tabela 3.6 define as amostras e parâmetros de sinterização para a mistura de partida.

a) Variáveis:

X = Variável

(+) = Nível máximo

(-) = Nível mínimo

(0) = Valor médio

X₁ – Variação da temperatura

X₂ – Variação da pressão

Tabela 3.5: Detalhamento das variáveis dos experimentos para a mistura de partida

Nível	X ₁	X ₂
+	1800 °C	100 MPa
-	1200 °C	60 MPa
0	1500 °C	80 MPa

Tabela 3.6: Amostras e parâmetros de sinterização definidos para a mistura de partida.

Ensaio	Amostras	Temperatura, T (°C)	Pressão, p (MPa)
1 ^a	MP ₁	1800	100
2 ^a	MP ₂	1200	100
3 ^a	MP ₃	1800	60
4 ^a	MP ₄	1200	60
5 ^a	MP ₅	1500	80

3.4.2 Planejamento experimental – Sistema cBN/Al₂O₃/TiN

A Tabela 3.7 descreve o detalhamento das variáveis dos experimentos para a o sistema cBN/Al₂O₃/TiN e a Tabela 3.8 define as amostras e parâmetros de sinterização para o sistema cBN/Al₂O₃/TiN.

a) Variáveis:

X = Variável

(+) = Nível máximo

(-) = Nível mínimo

(0) = Valor médio

X₁ – Variação do teor de TiN

X₂ – Variação da pressão

X₃ – Variação da temperatura

Tabela 3.7: Detalhamento das variáveis dos experimentos para o sistema cBN/Al₂O₃/TiN.

Nível	X ₁	X ₂	X ₃
+	30%	100 MPa	1800 °C
-	10%	60 MPa	1200 °C
0	20%	80 MPa	1500 °C

Tabela 3.8: Amostras e parâmetros de sinterização definidos para o sistema cBN/Al₂O₃/TiN.

Ensaio	Amostras	Teor de TiN (%em peso)	Pressão, p (MPa)	Temperatura, T (°C)	
1°	A ₁	30	100	1800	
2°	A ₂	10	100	1800	
3°	A ₃	30	60	1800	
4°	A ₄	10	60	1800	
5°	A ₅	30	100	1200	
6°	A ₆	10	100	1200	
7°	A ₇	30	60	1200	
8°	A ₈	10	60	1200	
9°	A ₉	20	80	1500	Valor médio

3.5 Processamento das pastilhas via SPS

De posse das densidades teóricas dos pós ($\rho_{cBN} = 3,49 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{Al_2O_3} = 3,90 \text{ g/cm}^3$) e $\rho_{TiN} = 5,24 \text{ g/cm}^3$, as densidades teóricas das misturas, ρ_t , foram calculadas segundo a regra das misturas.

Primeiramente, a densidade teórica da mistura de partida, composta 70% de Al₂O₃ e 30% de cBN foi calculada:

$$\rho_t = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\rho_{t_1}} + \frac{m_2}{\rho_{t_2}}} \quad (8)$$

Onde, neste caso:

m_1 e m_2 = massa usada no preparo da mistura de cBN e Al_2O_3 , respectivamente (g);

ρ_{t_1} e ρ_{t_2} = densidades teóricas do cBN e Al_2O_3 puros (g/cm^3), respectivamente.

A partir das dimensões especificadas (diâmetro, ϕ e altura, h) para as pastilhas e da equação para o volume do cilindro, chega-se a um volume aproximado para as pastilhas, e dessa forma a partir da equação básica para densidade, obtém-se a massa da porção da mistura a ser sinterizada.

$$V_{cilindro} = \pi r^2 h \quad (9)$$

$$d = \frac{m}{v} = \rho_t = \frac{m_{sinterizada}}{V_{cilindro}} \quad (10)$$

Para as amostras com adição de TiN, as mesmas equações foram utilizadas, porém tomando o valor da densidade teórica da mistura de partida acima obtida como ρ_{t_1} , por exemplo e a densidade teórica do TiN como ρ_{t_2} . O mesmo foi feito em relação às massas.

Nos cálculos para a sinterização das amostras com TiN, deve-se proceder respeitando o planejamento experimental, calculando assim, as densidades teóricas de acordo com cada fração adicionada.

Todas as pesagens foram realizadas com auxílio de uma espátula metálica em canaleta e em uma balança semianalítica Gehaka, modelo BG 440. A preparação da mistura de partida foi realizada em misturador cônico industrial. A mistura foi alocada em um recipiente de plástico junto a uma determinada massa de bolas de tungstênio, tal que a massa total dos pós corresponda a 10% da massa das bolas.

Este procedimento levou 4 (quatro) horas contínuas e a mistura alocada num recipiente plástico vedado dentro do misturador evitou o contato com as paredes do mesmo, diminuindo, desta forma, o risco de contaminação.

No caso do pó de TiN, o mesmo foi macerado previamente antes de sua adição e preparo da mistura. Uma vez que foi observado em MEV que este formava muitos aglomerados no recipiente em que se encontrava armazenado foi necessário um simples tratamento físico, a fim de auxiliar no preparo da mistura e também como forma de evitar gradiente de pressão no momento da compactação devido à formação de aglomerados.

A preparação das misturas com adição de TiN foi feita macerando-as manualmente entre 25 a 30 minutos em almofariz com auxílio de um pistilo, para todas as frações de TiN. Tendo a atenção de trocar ou efetuar uma lavagem rigorosa nos intervalos de uma mistura para outra.

As misturas foram, então, transferidas para um recipiente apropriado (ou um frasco tipo *snap cap*) limpo, que foi devidamente armazenado em um dessecador evacuado por bomba a vácuo diariamente. Conforme se pode observar no planejamento experimental e no decorrer da descrição desta metodologia, quatro diferentes misturas foram preparadas com as seguintes concentrações, sendo que três destas foram feitas a partir da primeira mistura:

Mistura 1 (mistura de partida) = 70% cBN + 30% Al₂O₃

Mistura 2 = 70% MP + 30% TiN

Mistura 3 = 80% MP + 20% TiN (Valor médio)

Mistura 4 = 90% MP + 10% TiN

Seguindo o planejamento e se adequando aos parâmetros estudados previamente na revisão bibliográfica e discutidos nesta seção, as pastilhas foram sinterizadas em um equipamento de sinterização por plasma pulsado (SPS – *Spark plasma sintering*), DR. SINTER LAB Series, modelo SPS – 211 Lx *Fuji Electronic Industrial Co., Ltd* (Figura 3.1).

A câmara em condições de vácuo encontrava-se com pressão interna de 10 Pa, podendo chegar a 1 Pa. O equipamento SPS utilizado neste trabalho possui cilindros de argônio (Ar) e nitrogênio (N₂). Porém, como o sistema em questão não propicia uma atmosfera oxidante, foi utilizada uma atmosfera neutra com gases da atmosfera natural em baixíssima concentração devido o sistema de ultra vácuo.

As misturas foram carregadas em uma matriz cilíndrica de grafite densificado (Figura 3.5) e a compressão das misturas no interior da matriz foi realizada utilizando

pistões do mesmo material das matrizes (Figura 3.6). Foi utilizada folha de grafite (0,25 mm 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.

De acordo com as Tabelas 3.7 e 3.8, as amostras foram sinterizadas a 1200 °C, 1500 °C e 1800 °C e foram submetidas as pressões uniaxiais de 60 MPa, 80 MPa e 100 MPa, obedecendo o planejamento estatístico.

As amostras permaneceram 10 minutos na temperatura máxima.

A Figura 3.5 mostra o esquema de uma matriz cilíndrica de grafite densificado e a Figura 3.6 o pistão de grafite densificado.

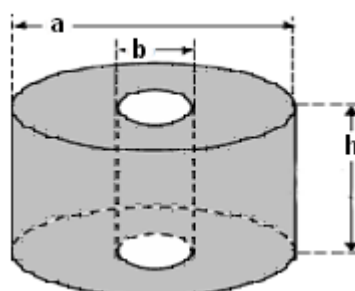


Figura 3.5: Esquema de uma matriz cilíndrica de grafite densificado, onde: a = diâmetro externo = 30,0 mm; b = diâmetro interno = 10,5 mm e h = altura = 30,0 mm (PEÇANHA JR, 2014 – Adaptado).

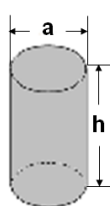


Figura 3.6: Pistão de grafite densificado, onde: a = diâmetro = 10,0 mm e h = altura = 30,0 mm (PEÇANHA JR, 2014 – Adaptado).

O aquecimento das misturas, até atingir a temperatura de sinterização, foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de 100 °C/minuto, conforme os patamares mostrados na Figura 3.7. Esta taxa foi limitada pela corrente elétrica máxima permitida pelo equipamento. As temperaturas de sinterização alcançadas foram 1200 °C, 1500°C e 1800°C.

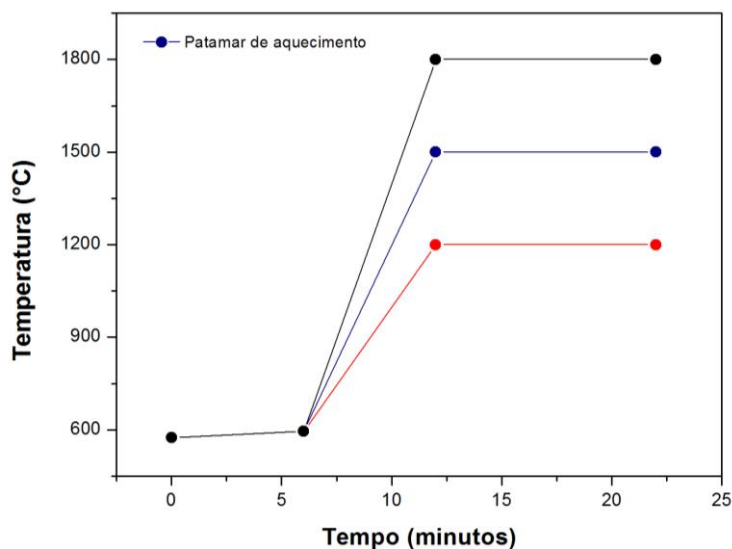


Figura 3.7: Curva Temperatura, T , versus Tempo, t , mostrando os patamares de aquecimento utilizados na SPS para se alcançar as respectivas temperaturas máximas de sinterização.

A Figura 3.8 mostra um sistema matriz-pistões no interior da câmara do equipamento SPS durante o procedimento de sinterização por corrente pulsada.

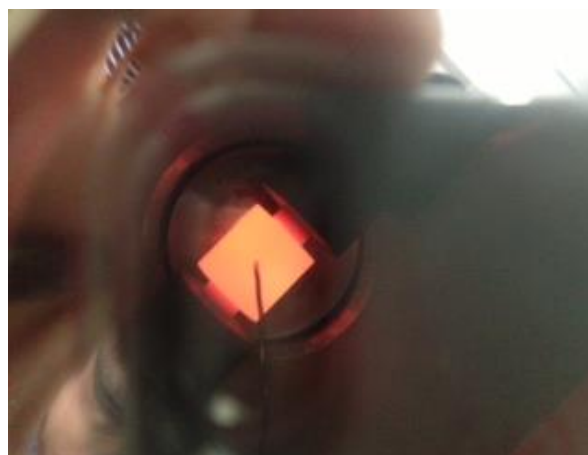
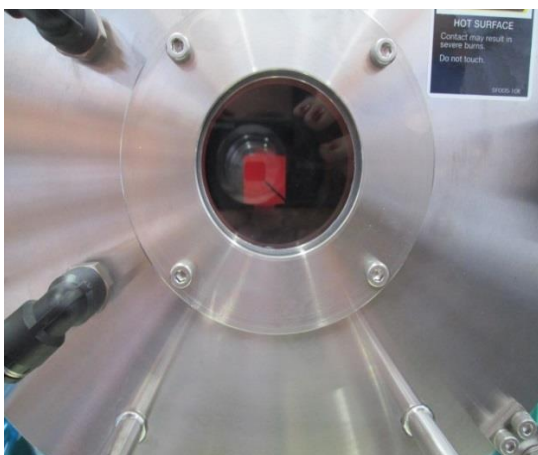


Figura 3.8: Amostras no sistema matriz-pistões no interior da câmara do equipamento SPS durante o procedimento de sinterização por corrente pulsada.

Após o tempo previsto para a sinterização de cada pastilha e para o resfriamento da mesma, esta foi separada dos pistões em uma prensa pneumática e hidráulica de 20 T, marca Dan-Press e através de um lixamento manual em uma lixa d'água de 100 a 180 mesh os vestígios deixados pela folha de grafite durante a sinterização foram removidos ao máximo.

Uma vez feito isto, a amostra segue para análise dimensional onde foram verificados seu diâmetro e sua altura com o auxílio de um paquímetro digital KingTools. Juntamente a este procedimento a amostra também foi pesada em balança semianalítica.

3.6 Determinação da densidade aparente, ρ_A , e da densificação, ρ_r pelo Princípio de Arquimedes

A densidade aparente, ρ_A , pelo Princípio de Arquimedes é dada por:

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_s - m_i} \times \rho_{H_2O} \quad (11)$$

Onde:

m_s = massa da amostra seca

m_i = massa da amostra suspensa imersa em água

ρ_{H_2O} = densidade da água destilada referente à temperatura da mesma no instante da medição.

A densidade da água destilada em questão se refere à densidade desta à temperatura no instante da medição, conforme mostra a Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Densidade da água destilada em função da temperatura

(°C)	Décimos de grau									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	0,9998
10	0,9997	0,9996	0,9995	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9988	0,9986	0,9984
20	0,9982	0,9980	0,9978	0,9976	0,9973	0,9971	0,9968	0,9965	0,9963	0,9960
30	0,9957	0,9954	0,9951	0,9947	0,9944	0,9941	0,9937	0,9934	0,9930	0,9926
40	0,9922	0,9919	0,9915	0,9911	0,9907	0,9902	0,9898	0,9894	0,9890	0,9895
50	0,9881	0,9876	0,9872	0,9867	0,9862	0,9857	0,9852	0,9848	0,9842	0,9838
60	0,9832	0,9827	0,9822	0,9817	0,9811	0,9806	0,9800	0,9765	0,9789	0,9784
70	0,9778	0,9772	0,9767	0,9761	0,9755	0,9749	0,9743	0,9737	0,9731	0,9724
80	0,9718	0,9712	0,9706	0,9699	0,9693	0,9686	0,9680	0,9673	0,9667	0,9660
90	0,9653	0,9647	0,9640	0,9633	0,9626	0,9619	0,9612	0,9605	0,9598	0,9591

Fonte: MAZALI, 2014

Para a determinação da densidade aparente pelo Princípio de Arquimedes o seguinte procedimento experimental se fez necessário:

- a) A pastilha teve sua massa seca medida através de uma balança semianalítica GEHAKA;
- b) O aparato necessário às medições foi montado sobre a balança semianalítica como mostrado na Figura 3.9;
- c) A pastilha foi colocada no local a ela destinado de forma que esta ficou suspensa e imersa na água;
- d) Foram feitas 3 medições para cada pastilha;
- e) A partir da média destes dados a densidade aparente foi calculada para cada amostra.



Figura 3.9: Aparato para Ensaio de determinação de densidade aparente pelo método de Arquimedes.

A fim de obter também a densidade relativa, ρ_r , (densificação das pastilhas em porcentagem), a partir da densidade aparente, ρ_A , e da densidade teórica, ρ_T , da mistura, a seguinte equação foi utilizada:

$$\rho_r = \frac{\rho_A}{\rho_T} \times 100\% \quad (12)$$

3.7 Rota metalográfica para caracterização microestrutural das amostras

As amostras foram embutidas à quente em embutidora Arotec, modelo PRE 30Mi, com resina baquelite e identificadas com caneta elétrica. Em seguida, tiveram sua superfície desbastada em disco diamantado com granulometria de 40 μm para polimento acoplado a politriz Struers-Panambra, modelo DP-10, utilizando água como lubrificante. O objetivo deste tratamento prévio foi retirar a camada de grafite da superfície da amostra devido ao uso das folhas de grafite já mencionadas anteriormente, bem como outros vestígios do processo de sinterização. A duração da etapa ficou dependente da sinterização de cada amostra e da concentração da camada de grafite.

Após testes feitos com as mesmas e através do tratamento prévio em disco diamantado, chegou-se a uma rota para o lixamento onde, cada amostra teve sua etapa de lixamento partindo de 600 mesh. Sendo assim, a sequência de lixamento com lixas d'água de carbeto de silício, usada neste trabalho foi seguindo as granulometrias de 600 e 1200 mesh. A duração desta etapa foi cerca de 5 (cinco) minutos por amostra fazendo uso de politriz. Teve como função remover o histórico do procedimento anterior.

Após a etapa de lixamento as amostras foram polidas com pastas diamantadas de 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm e 1/4 μm usando panos de especificações adequadas a cada granulometria. O polimento em cada granulometria também dependeu dos parâmetros de sinterização de cada amostra. Levando entre 10 e 40 minutos por granulometria. Totalizando polimentos de 80 à 140 minutos por amostra. O polimento foi realizado parte em politriz Struers, parte em politriz Arotec, modelo Aropol 2V. Toda evolução desta etapa foi registrada utilizando os microscópios metalográficos (LAMAV/CCT/UENF).

3.8 Dureza *Vickers*

As amostras foram submetidas ao ensaio de dureza *Vickers* segundo a norma ASTM 092. O equipamento foi previamente calibrado com bloco padrão da mesma marca que o microdurômetro. A carga utilizada para a indentação foi de 100 g.

Contudo, para as amostras sinterizadas a 1500 °C sob uma pressão de 80 MPa, a carga requerida para a indentação foi de 500 g.

Ambas as cargas foram automaticamente aplicadas na superfície de cada amostra por meio de um pistão e mantidas durante 10 segundos. Em seguida, a carga foi retirada e sua impressão observada através de microscópio óptico no próprio equipamento. A conversão para GPa é realizada utilizando a Equação 13:

$$GPa = Hv \cdot 0,009807 \quad (13)$$

3.9 Microscopia Confocal a laser

Este tipo de análise é adequado para avaliar a efetividade da sinterização através de componentes estruturais, entre eles, porosidade, segregação e formação de fases. Análise possível pelo escaneamento seriado para criar seções ópticas abaixo de 250 nm de espessura. As seções ópticas podem ser empilhadas para fornecer reconstrução digital em 2D (2 dimensões) e 3D (3 dimensões).

No microscópio Confocal todas as estruturas fora de foco são eliminadas, deixando a imagem com melhor definição e profundidade de campo em relação à microscopia óptica convencional. Logo, esta técnica foi imprescindível na caracterização microestrutural das amostras. Foram utilizados aumentos de até 2136x.

3.10 Determinação das propriedades elétricas

Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (GIROTTI; SANTOS, 2002). A Figura 3.10 ilustra o arranjo experimental para a sonda quatro pontas.

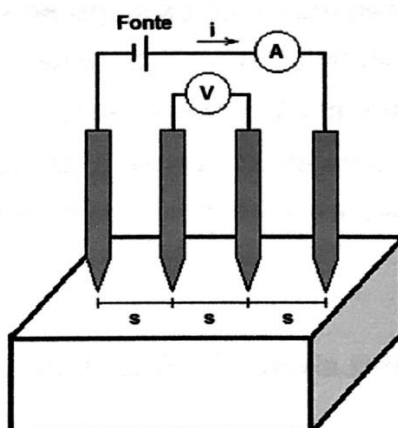


Figura 3.10: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

As análises de resistividade para a dada pesquisa foram feitas à temperatura ambiente nas amostras tanto da mistura de partida como nas com adições de 10%, 20% e 30% de TiN.

Para a montagem experimental foram necessários a princípio, três equipamentos: uma fonte programável Tektronix OS 2520G, um multímetro Agilent 3458A de resolução de 8 ½ dígitos e um multímetro marca Agilent, modelo 34420 com resolução de 7 ½ dígitos. Foi utilizado o sistema de ponteiras de quatro pontas colineares e equidistantes, modelo Cascade microtech C4S 44/5 SN 2333. Tal arranjo é mostrado na Figura 3.12.

Duas das quatro pontas serviram para transportar a corrente elétrica que passa pelos dois fios externos através da amostra. A corrente foi fornecida por meio de uma fonte estabilizadora de energia onde foi possível executar a regulagem adequada da corrente necessária para o experimento. As outras duas pontas serviram para monitorar a tensão. A tensão medida nos dois fios internos da amostra é proporcional à resistência da amostra (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um voltímetro que extrai pouquíssima corrente (GIROTTTO; SANTOS, 2002 citados por PESSANHA, 2012).

O multímetro conectado às pontas internas monitorou uma tensão, V , que não se trata da mesma aplicada pela fonte. Essa tensão monitorada nas pontas internas é originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre as pontas externas, e é esta tensão monitorada que foi considerada nas equações para a determinação da resistividade pelo método das quatro pontas (GIROTTI; SANTOS, 2002).

Para um ensaio representativo as medições foram feitas em 14 regiões diferentes de cada amostra. O valor utilizado para a resistividade foi a média destas repetições.

3.10.1 Cálculo das resistividades das amostras

Os valores de resistividade foram obtidos através da Equação 14 (GIROTTI; SANTOS, 2002) para amostras circulares de dimensões laterais finitas com espessura, w e diâmetro $< 40s$, onde “ s ” é a distância entre as pontas. A equação é definida para amostras “depositadas” sobre substratos não condutores (como a lâmina de vidro utilizada e/ou a própria resina baquelite com a qual a amostra foi embutida previamente).

Dessa forma, para valores de $w \cong s$ e $w > s$, este último selecionado para o dado trabalho devido às dimensões da amostra em questão, tem-se que:

$$\rho = \frac{V}{i} 2 \cdot \pi \cdot s \cdot F_1 \cdot F_2 \quad (14)$$

Onde “ V ” é a tensão a ser medida em μV (microvolts) ou nV (nanovolts), isto é, a corrente utilizada em mA e “ s ”, conforme já citado, é a distância entre as pontas que corresponde a 1 mm. A Figura 3.11, mostra o esquema com as dimensões.

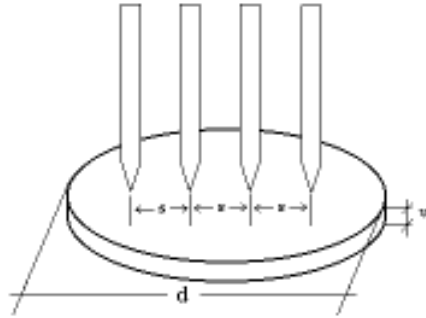


Figura 3.11: Esquema exemplificando amostras de dimensões laterais semi-infinitas ($d \geq 40 s$) ou finitas ($d < 40 s$) e espessura w , depositadas sobre substratos não-condutores (GIROTTO; SANTOS, 2002.)

Os fatores de correção F_1 e F_2 foram retirados das tabelas do Anexo B e também podem ser obtidos através das equações que se seguem (GIROTTO; SANTOS, 2002).

$$F_1 = \frac{\pi}{\ln 2 + \ln \left\{ \frac{\left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + 3 \right]}{\left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 - 3 \right]} \right\}} \quad (15)$$

$$F_2 = \frac{2 s \ln 2}{\left\{ w + 4s \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{w} \right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2 \frac{s}{w} \right)^2 + (2n)^2}} \right) \right] \right\}} \quad (16)$$

A Figura 3.12 mostra os equipamentos usados para medição da resistividade das amostras e a Figura 3.13 uma visão ampliada do sistema de ponteiros para medir a resistividade pelo método das 4 pontas colineares.

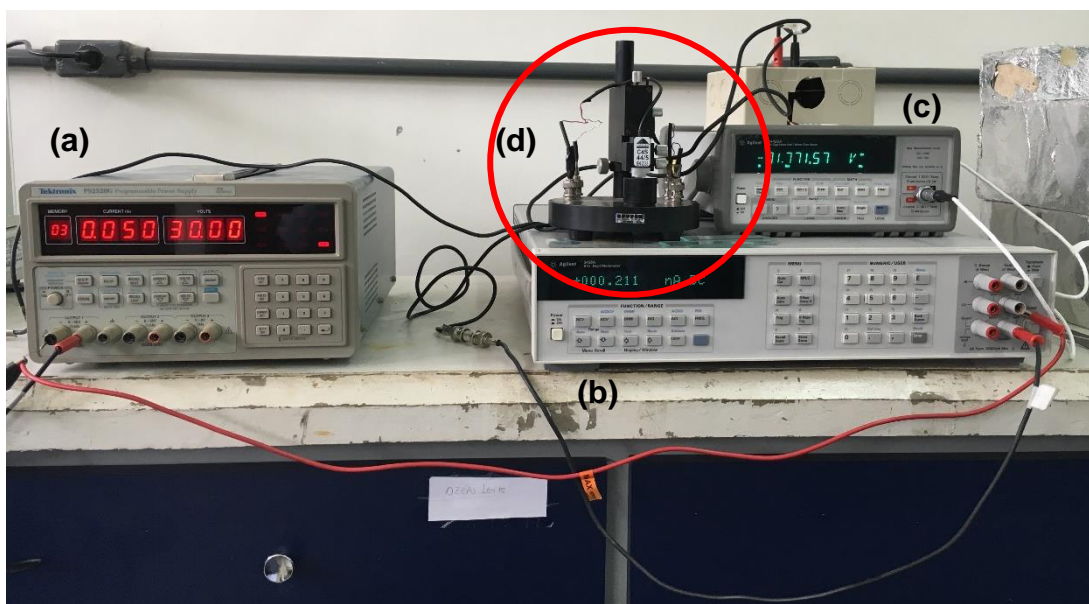


Figura 3.12: Equipamentos usados para medição da resistividade das amostras: **(a)** fonte programável Tektronix, modelo PS 2520G, **(b)** multímetro Agilent, modelo 3458A com resolução de 8 ½ dígitos, **(c)** multímetro Agilent, modelo 34420 com resolução de 7 ½ dígitos e **(d)** sistema de ponteiros para medir a resistividade pelo método de 4 pontas colineares equidistantes, modelo Cascade microtech C4s 44/5 SN 2333 (LAMAV – UENF).



Figura 3.13: Visão ampliada do Sistema de ponteiros para medir a resistividade pelo método de 4 pontas colineares (LAMAV – UENF)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Matéria Prima

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 exibem os difratogramas DRX dos pós de Al_2O_3 , cBN e TiN usados neste trabalho.

O DRX mostrado na Figura 4.1 mostra os picos característicos da alumina- α . Já na Figura 4.2 os picos são relativos à fase cubica do nitreto de boro conhecida comercialmente como borazon. Foram identificados picos do titânio no difratogramas do cBN, uma vez que o pó deste, segundo informações do fornecedor, foi recoberto pelo Ti. Na Figura 4.3 notam-se os picos característicos do TiN.

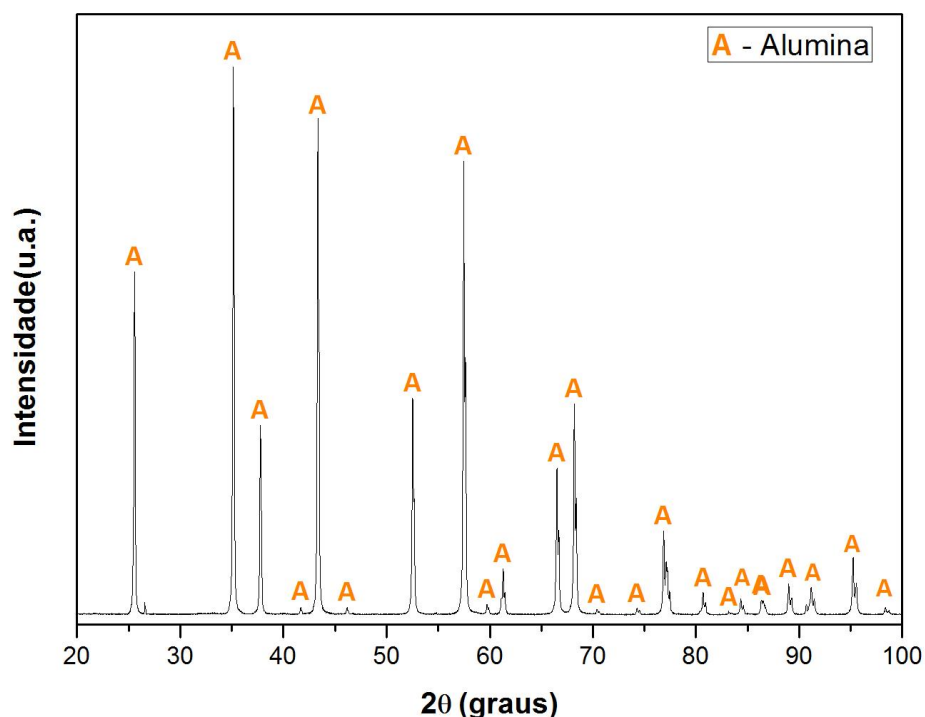


Figura 4.1: Difratograma do pó de Al_2O_3

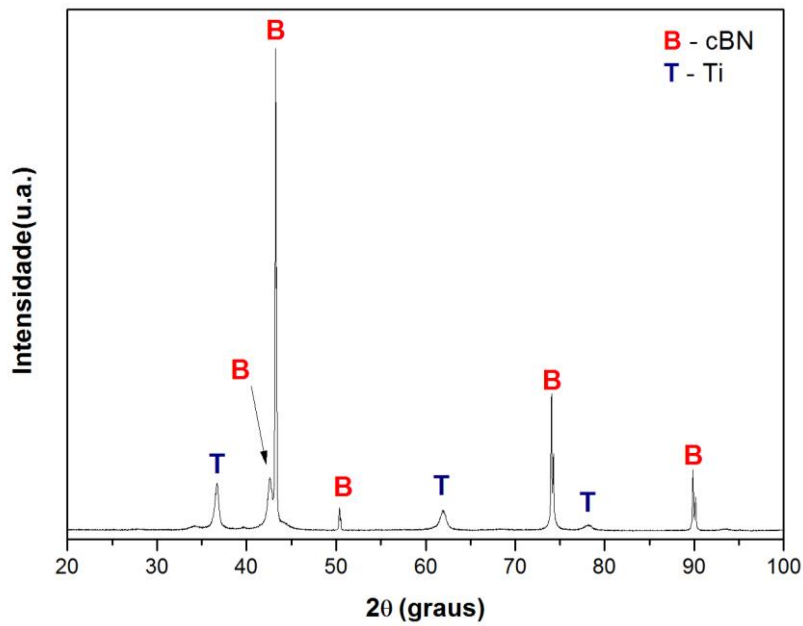


Figura 4.2: Difratoograma do pó de cBN

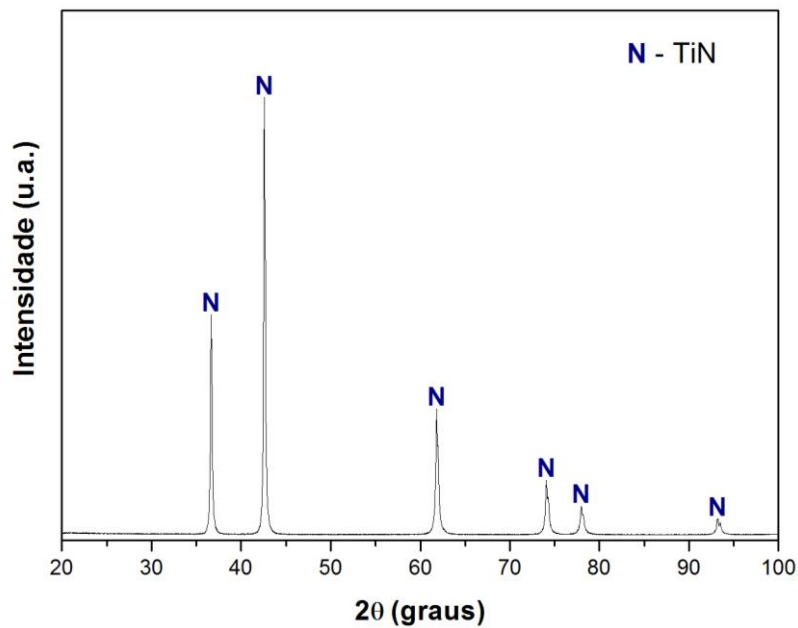


Figura 4.3: Difratoograma do pó de TiN

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 4.4 a 4.6 mostram as micrografias produzidas por elétrons secundários no MEV para os pós de alumina, cBN e TiN respectivamente. Para

efeito de comparação, foi utilizado o mesmo aumento para a análise da morfologia dos pós.

O pó de Al_2O_3 (Figura 4.4) é caracterizado por partículas com geometria variada, com tamanho de partícula inferior a $5\ \mu\text{m}$, o que vai ao encontro do certificado de análise do fornecedor, uma vez que este informou tamanhos de partícula variando entre 2 e $4\ \mu\text{m}$. Nota-se a morfologia irregular dos grãos de alumina com pequenos aglomerados e algumas partículas em forma de placas alongadas.



Figura 4.4: Micrografia do pó de Al_2O_3 . MEV. Aumento de 5000x.

A figura 4.5 mostra os grãos multifacetados de cBN com morfologia irregular na superfície. É possível a visualização de bordas salientes e degraus. Os tamanhos dos grãos variam entre 3 a $6\ \mu\text{m}$. Para os compósitos com melhores resultados observa-se que a morfologia do cBN permanece inalterada durante e depois da sinterização como será mostrado adiante.

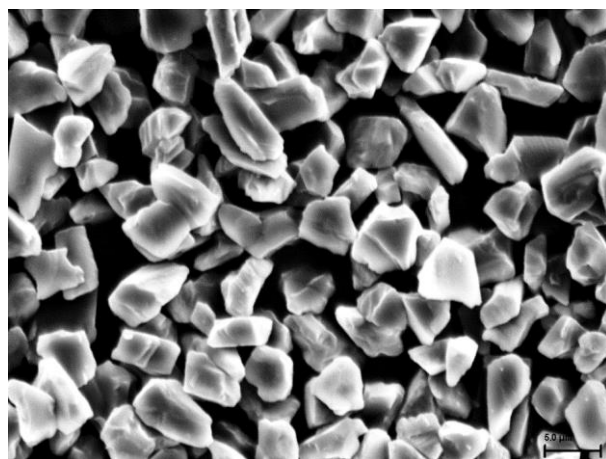


Figura 4.5: Micrografia do pó de cBN. MEV. Aumento de 5000x.

A Figura 4.6 mostra a micrografia do pó de TiN com partículas aglomeradas e tamanho de partícula inferior a 1 μm e algumas partículas maiores do que 5 μm comprovando a informação dada pelo fornecedor sobre tamanho de partícula médio menor que 3 μm .

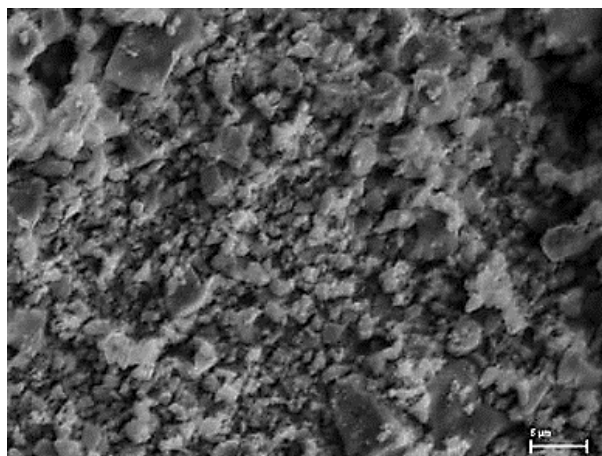


Figura 4.6: Micrografia do pó de TiN. MEV. Aumento de 5000x.

4.2 Avaliação do processo de sinterização no sistema Al_2O_3 -cBN

O primeiro trabalho encontrado sobre o sistema Al_2O_3 -cBN sinterizado via SPS, foi feito por Hotta e Goto (2008). Os mesmos utilizaram o teor de 10 a 50% de cBN e avaliaram o efeito da temperatura sobre os compósitos. Eles chegaram à conclusão que as melhores condições de sinterização foram encontradas para compósitos com 20% de cBN a 1300 $^{\circ}\text{C}$.

Recentemente Klimczyk et al. (2016) realizaram estudos sobre o processo de sinterização por SPS com teor de cBN de 30% e avaliaram o efeito da pressão e da temperatura. Seus resultados mostraram que a composição de 70% de Al_2O_3 – 30% de cBN para as pressões de 35 MPa e 75 MPa e as temperaturas de 1100 $^{\circ}\text{C}$ a 1500 $^{\circ}\text{C}$ na aplicação da técnica de SPS é promissora para a preparação de compósitos cerâmicos destinados para corte e usinagem de metais ferrosos, porém este processo necessita de estudos mais aprofundados.

Além disto, em comunicação pessoal com os desenvolvedores do equipamento utilizado nesta tese, na pessoa do Mr. Kawahara, diretor geral do

Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Fuji, foi sugerido a composição utilizada no presente trabalho (ANEXO C).

Neste contexto foi escolhida a composição de 70% de Al_2O_3 – 30% de cBN para produzir compósitos e analisar o efeito da pressão e da temperatura de sinterização.

Na figura 4.7 está apresentada uma das amostras obtidas.



Figura 4.7: Análise dimensional de uma das pastilhas.

Foram sinterizadas 16 amostras, sendo 5 para o sistema Al_2O_3 -cBN para cada par pressão-temperatura e 9 para o sistema Al_2O_3 -cBN-TiN segundo as Tabelas 3.3 e 3.5. Devido a repetição do ponto médio, para a pastilha com 20% de TiN sinterizada a 1500 °C sob 80 MPa de pressão, foram sinterizadas 3 amostras.

4.2.2 Caracterização das amostras

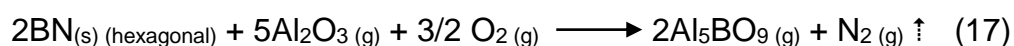
A caracterização foi feita através de DRX e MEV. Para cada técnica foi utilizada uma amostra de cada composição, cujos resultados são discutidos nas seções a seguir.

4.2.2.1 Difração de Raios X

A Figura 4.8 exibe o conjunto dos difratogramas das amostras da mistura de partida sinterizadas e cujos parâmetros de sinterização estão apresentados na mesma.

As diferentes condições termodinâmicas são responsáveis na diversificação e transformação de fases presentes nas amostras. Os difratogramas mostram que nos compósitos sinterizados a 1500 °C e 1800 °C existe a formação do Borato de Alumínio (Al_5BO_9).

O Al_5BO_9 é proveniente da reação entre o hBN, formado a partir da transformação reversa do cBN – hBN, e a Al_2O_3 . Uma reação hipotética para tal foi proposta, conforme consta a seguir:



As diferentes condições termodinâmicas têm influência sobre as transformações de fase dos materiais. A Difração de Raios X mostrou que os compósitos sinterizados a temperaturas menores consistem somente nas fases iniciais (cBN e Al_2O_3). Segundo Klimczyk (2016), a temperatura em que a transformação reversa do cBN para hBN tem início é cerca de 1400 °C, o que também pode ser concluído por meio da análise dos difratogramas da Figura 4.8.

Adicionalmente, há formação do aluminoborato (Al_5BO_9) a partir da temperatura em que verifica-se a formação do hBN com desprendimento de N_2 , comprovando a reação proposta anteriormente. O N_2 possivelmente foi liberado na forma de gás deixando poros na estrutura, que por sua vez, fragilizam o compósito cerâmico, já que comportam-se como concentradores de tensão.

O surgimento da fase Al_5BO_9 , parece ser aceitável, devido sua estabilidade a altas temperaturas e sua baixa expansão térmica associada a sua inércia química (KLIMCZYK, 2016).

Embora o micropó de cBN usado fosse recoberto com titânio, não foram identificados picos deste elemento nestes difratogramas. Desta forma, pode-se inferir que os picos característicos do mesmo devem aparecer entre as posições 35° e 40° e estão sobrepostos pelos picos da alumina e do hBN.

Além disto, a variação na intensidade dos picos do cBN em virtude da transformação reversa cBN – hBN não é evidente devido à superposição do pico (111) do cBN pelo pico (113) da alumina.

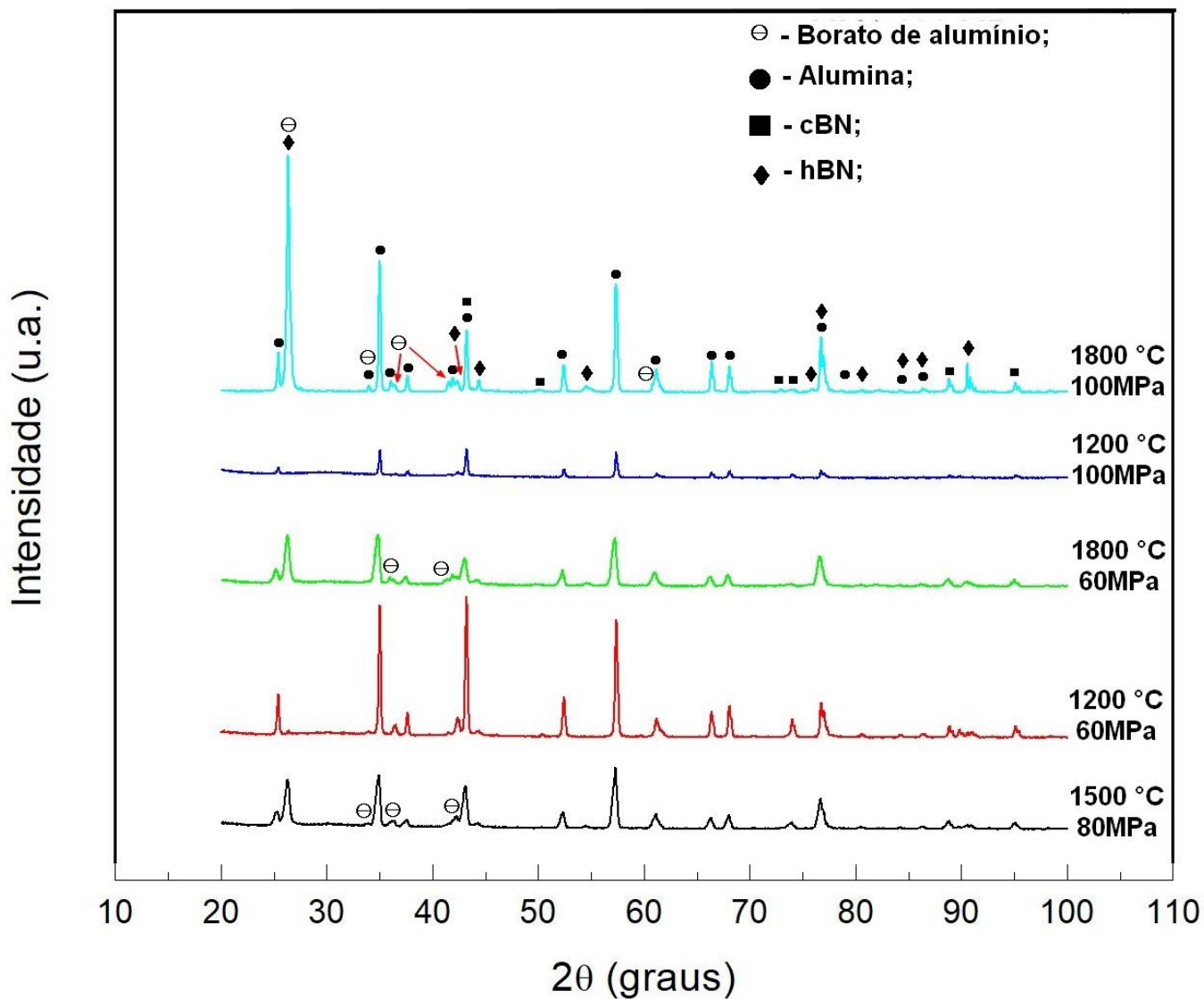


Figura 4.8: Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al₂O₃ (mistura de partida).

A figura 4.9, por sua vez, mostra estes mesmos difratogramas de forma mais detalhada.

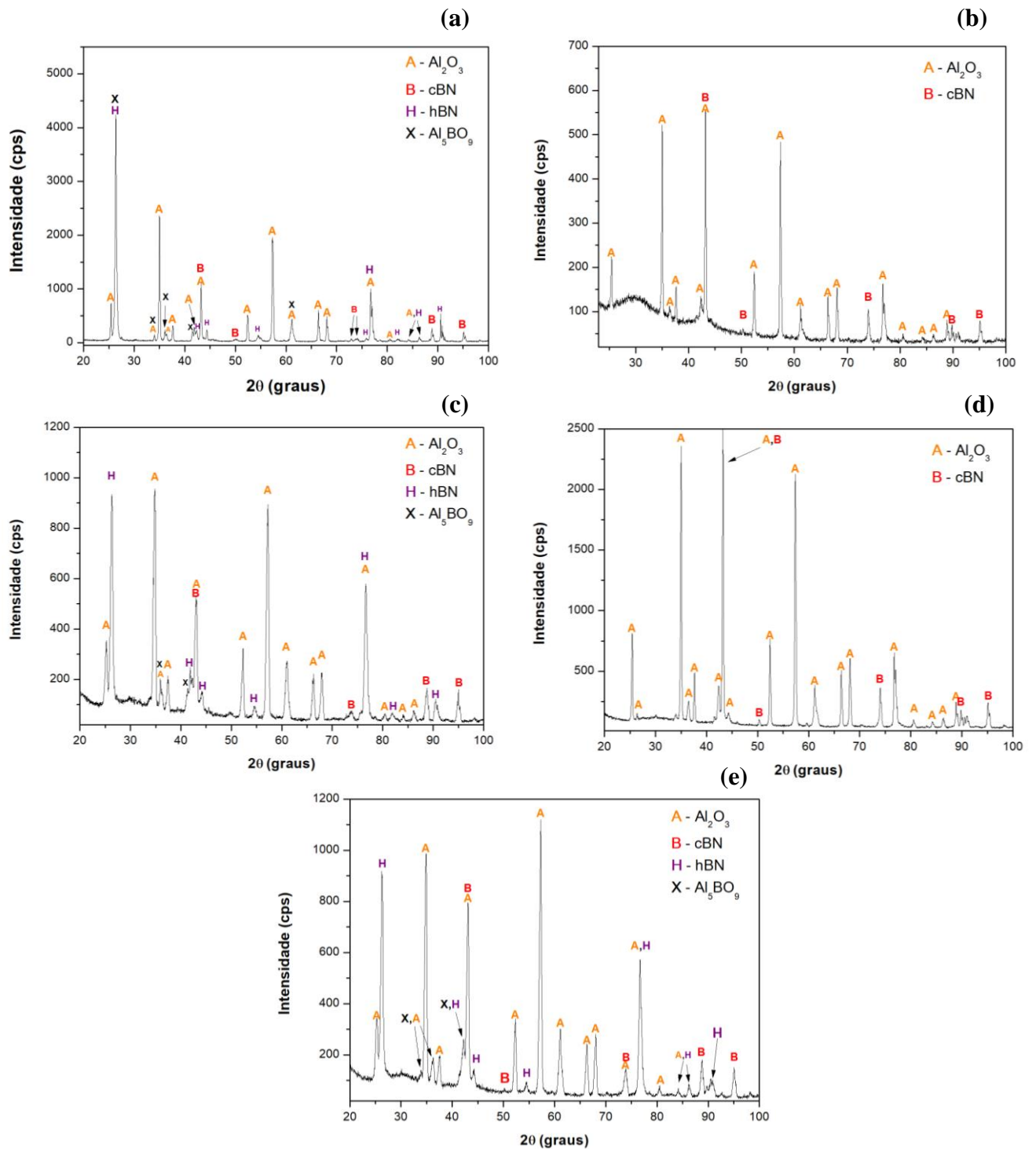


Figura 4.9: Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al₂O₃ (mistura de partida). (a) 1800 °C, 100 MPa; (b) 1200 °C, 100 MPa; (c) 1800 °C, 60 MPa; (d) 1200 °C, 60 MPa; (e) 1500 °C, 80 MPa.

4.2.2.2 Preparação metalográfica das amostras

A Figura 4.10 apresenta o registro das etapas do procedimento metalográfico por meio de microscopia óptica (Microscópio Metalográfico Neophot 32). A amostra, cujos parâmetros de sinterização resultou no melhor conjunto de resultados, foi a selecionada para análise da evolução da superfície ao longo da preparação.

Conforme apresentado na metodologia do presente trabalho, a caracterização foi realizada por meio da análise do topo das amostras. A Figura 4.10a, mostra a elevada rugosidade da superfície contendo resquícios da sinterização que dificultaram o processo de preparação metalográfica. Todavia, após o embutimento à quente as amostras foram submetidas a uma sequência de lixamento e polimento fazendo uso de diferentes granulometrias (9 μm a 0,25 μm). As Figuras 4.10b a 4.10f mostram a evolução da superfície que foi fundamental para a caracterização do compósito em questão, tornando possível, inclusive, o ensaio de Dureza Vickers.

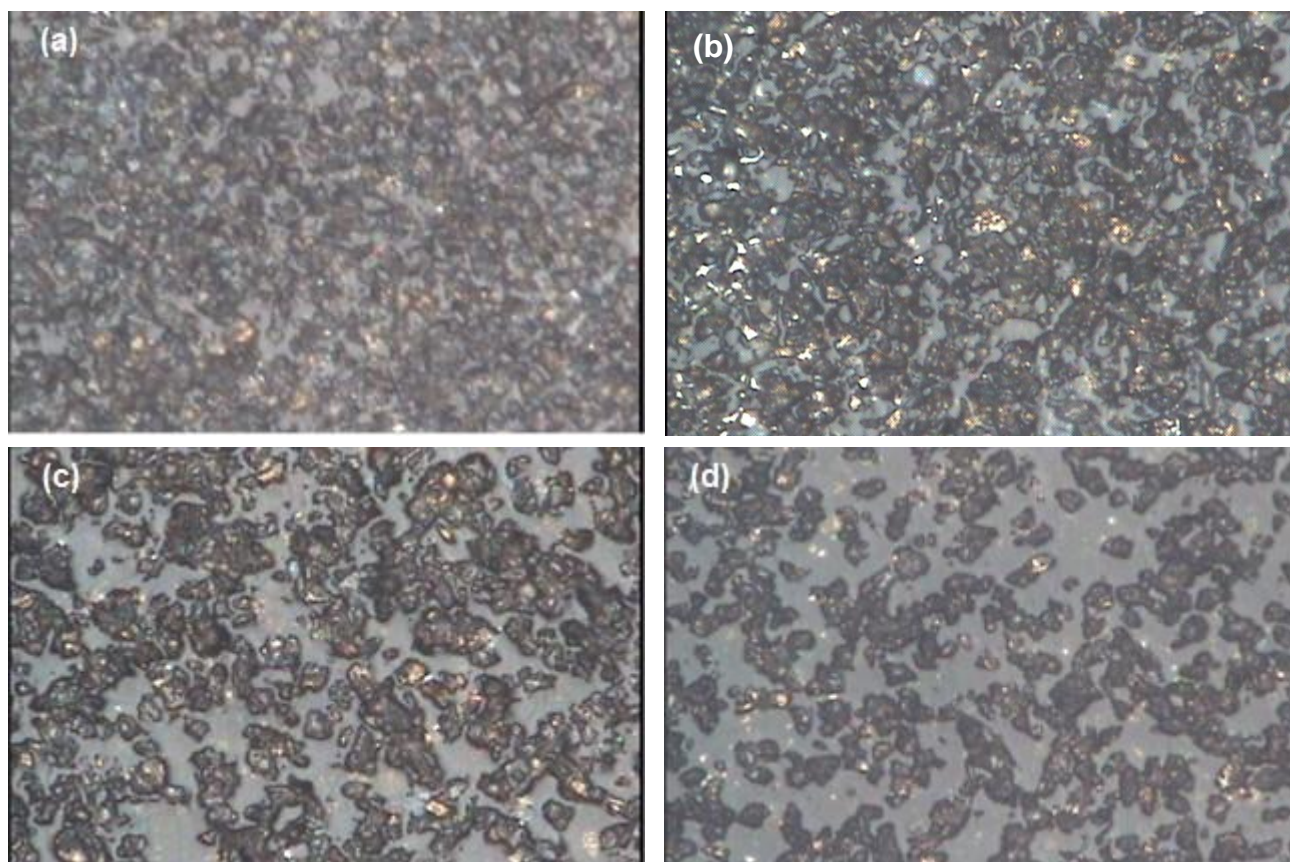
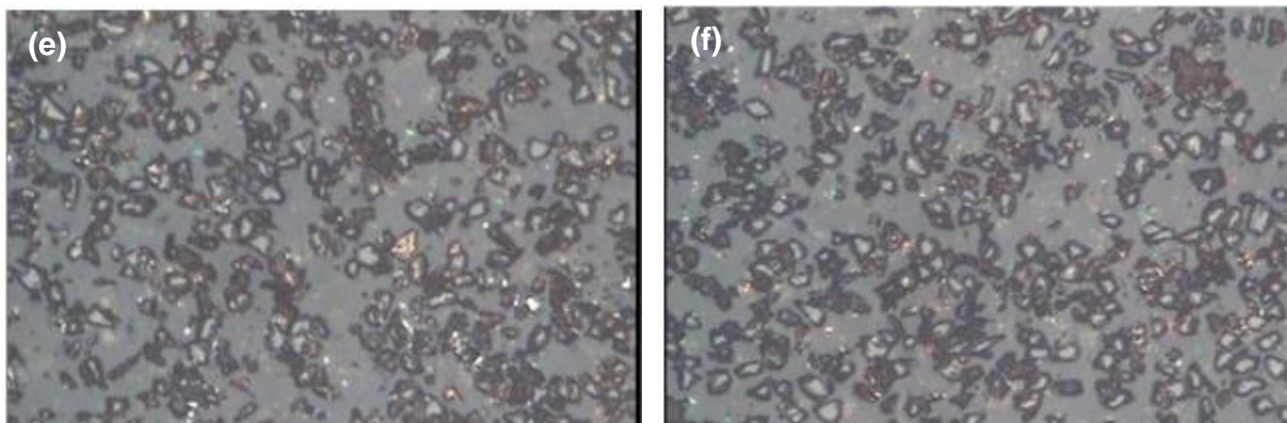


Figura 4.10: Imagens do compósito cBN- Al_2O_3 80 MPa-1500 °C, onde (a) Pré polimento; (b) Polimento em pasta diamantada de 9 μm ; (c) 6 μm ; (d) 3 μm . Aumento de 500x. Microscópio Metalográfico Neophot 32.



Continuação da Figura 4.10: Imagens do compósito cBN-Al₂O₃ 80 MPa-1500 °C, onde **(e)** 1µm e **(f)** 0,25 µm. Aumento de 500x. Microscópio Metalográfico Neophot 32.

4.2.2.3 Microscopia

As Figuras 4.11 são referentes aos registros em Microscopia Confocal e as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 são referentes aos registros em Microscopia Eletrônica de Varredura e exibem as superfícies polidas das amostras sinterizadas.

Ao se comparar as micrografias apresentadas nas Figuras 4.11a e 4.11c, ambas sinterizadas a 1800 °C, porém submetidas a diferentes pressões (100 MPa e 60 MPa, respectivamente) nota-se que não há diferenças significativas com a mudança da variável pressão. O mesmo ocorre ao analisar, também de forma comparativa, as imagens 4.11b e 4.11d (mesma temperatura e diferentes pressões). Desta forma, conclui-se que a variável pressão, para este caso, não influenciou significativamente no processo de sinterização, como o parâmetro temperatura.

Neste contexto, observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização há evolução do processo de sinterização. Isto pode ser observado tanto por meio das imagens 4.11a e 4.11b quanto pelas imagens 4.11c e 4.11d.

As Figuras 4.11a e 4.11c mostram os compósitos sinterizados a 1800 °C. Pode-se notar que diferentemente das imagens 4.11b e 4.11d, o cBN não aparece com bordas definidas, seu aspecto mudou para uma estrutura flocular, disforme, similar a do grafite. O que comprova, segundo os difratogramas apresentados anteriormente e conforme a literatura consultada que, neste caso, houve a transformação do cBN em hBN devido a alta temperatura utilizada no processo.

A transformação reversa do cBN para hBN, alcança seu máximo a temperatura de 1800 °C, onde os grãos de cBN não podem mais ser visualizados, como nas imagens 4.11a, 4.11c.

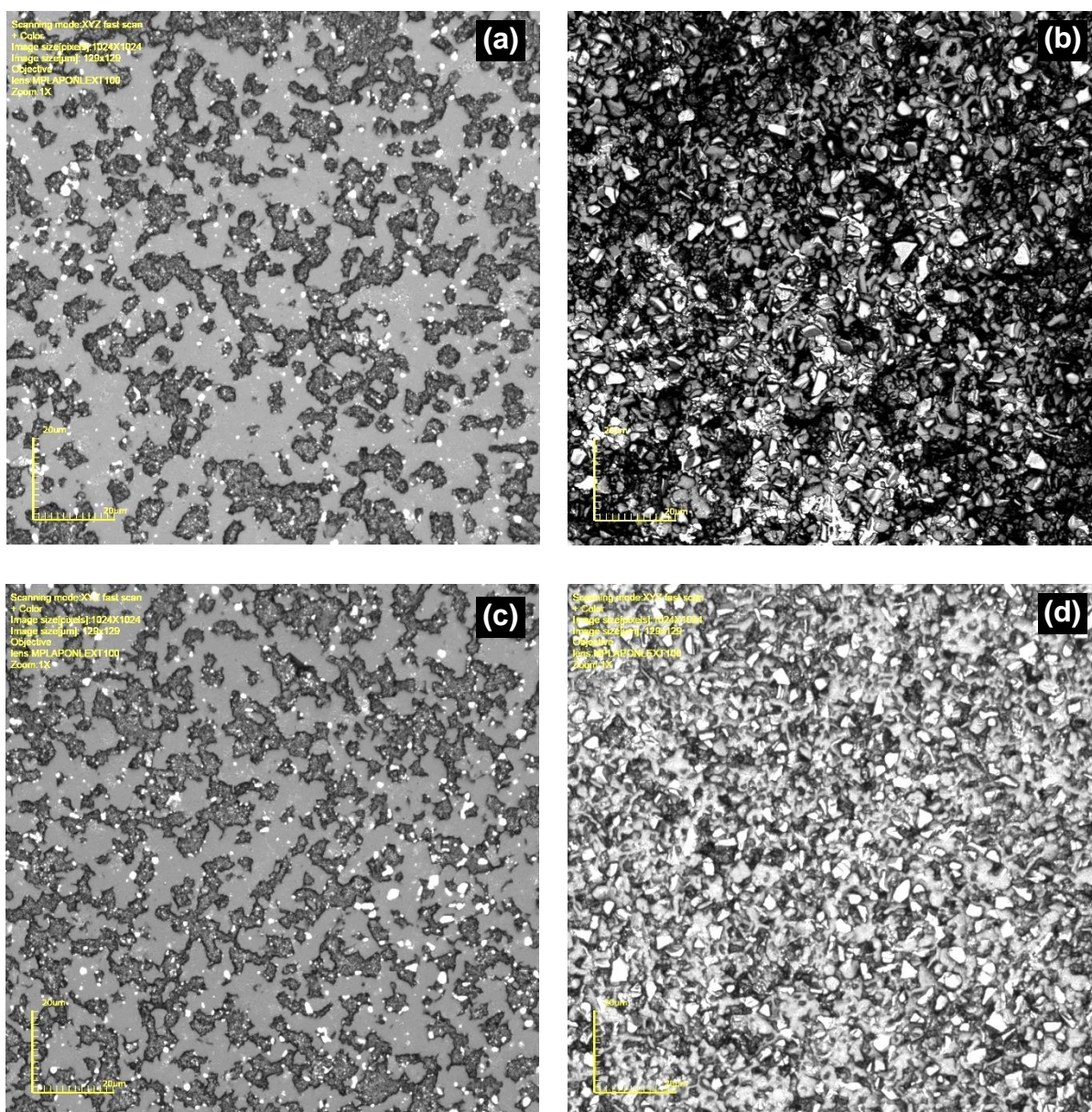
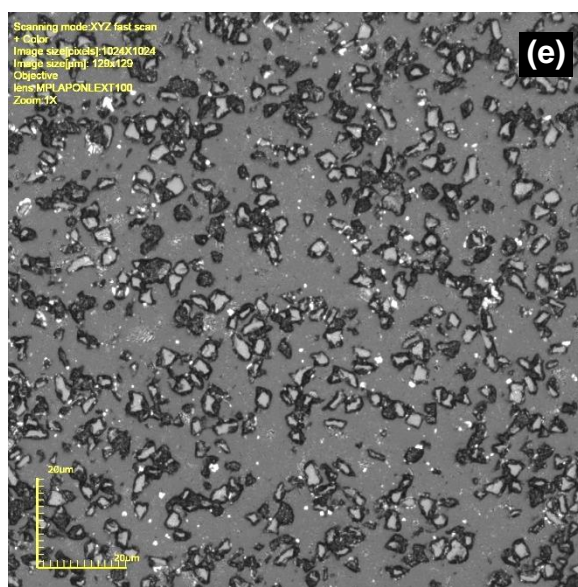


Figura 4.11: Micrografias em preto e branco dos compósitos cBN-Al₂O₃ **(a)** 1800 °C e 100 MPa; **(b)** 1200 °C e 100 MPa; **(c)** 1800 °C e 60 MPa; **(d)** 1200 °C e 60 MPa. Aumento de 2136x. Microscopia Confocal.



Continuação da Figura 4.11: Micrografias em preto e branco dos compósitos cBN-Al₂O₃. **(e)** 1500 °C e 80 MPa (valor médio). Aumento de 2136x. Microscopia Confocal.

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram as micrografias obtidas por MEV de três amostras da mistura de partida. A Figura 4.12 a amostra foi sinterizada a 1800 °C sob pressão de 100 MPa, na Figura 4.13 a amostra foi sinterizada a 1200 °C sob pressão de 60 MPa e na Figura 4.14 a amostra foi sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa. Os registros feitos em microscopia eletrônica de varredura comprovam o efeito da temperatura no crescimento de grão da alumina e a consequente formação da matriz a partir de 1500 °C. Com o aumento da temperatura, há diminuição da energia superficial durante a sinterização, ou seja, a área de contorno de grão é reduzida com o crescimento de grãos, sendo este o mecanismo de difusão por transporte de massa que ocorre para a Al₂O₃.

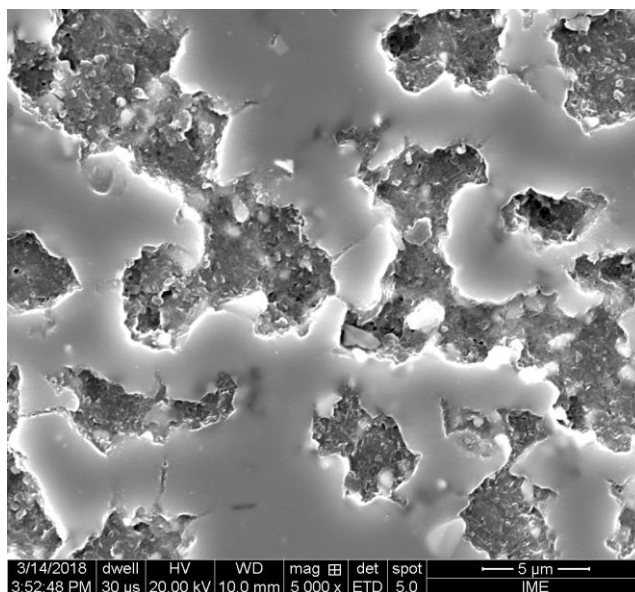


Figura 4.12: Superfície polida da amostra sinterizada a 1800 °C sob pressão de 100 MPa. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

Adicionalmente, observa-se por meio do registro em microscopia eletrônica de varredura apresentado na figura 4.13 que a temperatura de 1200 °C não foi suficiente para a sinterização da alumina e não atingiu a temperatura de transformação reversa do cBN. Portanto, observa-se por meio deste registro, os grãos de cBN desprendidos da matriz ainda não sinterizada.

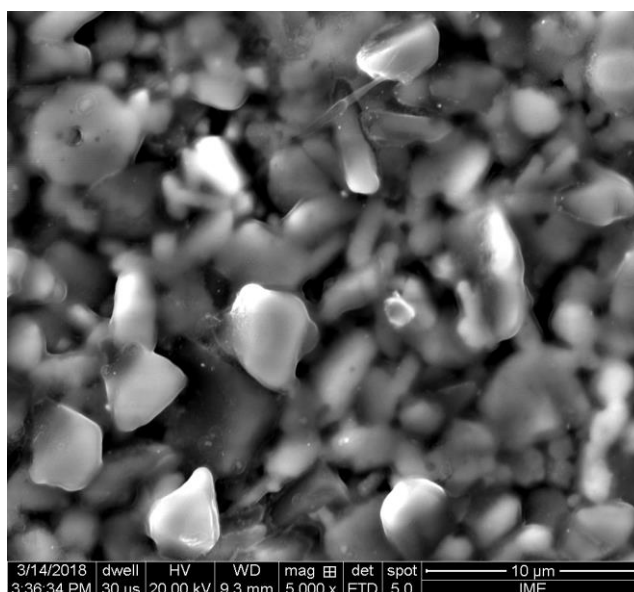


Figura 4.13: Superfície polida da amostra sinterizada a 1200 °C sob pressão de 60 MPa. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Figura 4.14 mostra o compósito sinterizado a 1500 °C onde pode se observar o início da transformação do cBN em hBN. Essa transformação ocorre das bordas dos grãos de cBN em direção ao centro do mesmo.

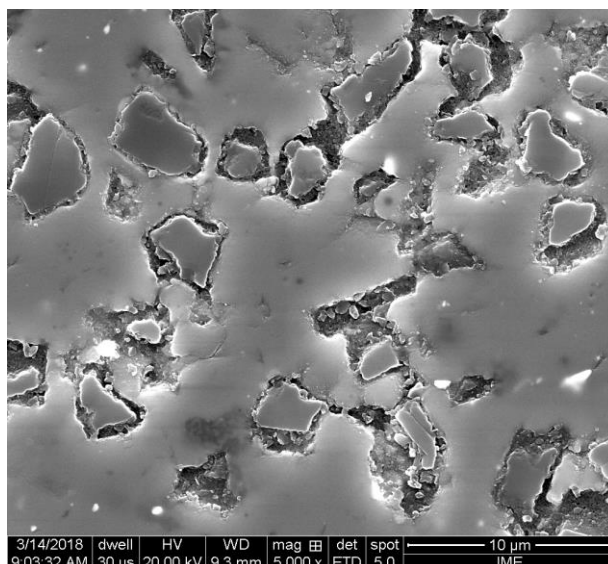


Figura 4.14: Superfície polida da amostra sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

A transformação reversa do cBN para hBN, alcança seu máximo a temperatura de 1800 °C, onde os grãos de cBN não podem mais ser visualizados, como nas imagens 4.11a, 4.11c e 4.12.

A Figura 4.15 representa o esquema do mecanismo proposto para a formação do hBN a partir da transformação reversa do cBN (KLIMCZYCK, 2016). Observa-se que a formação do hBN ocorre das bordas dos grãos de cBN em direção ao centro.

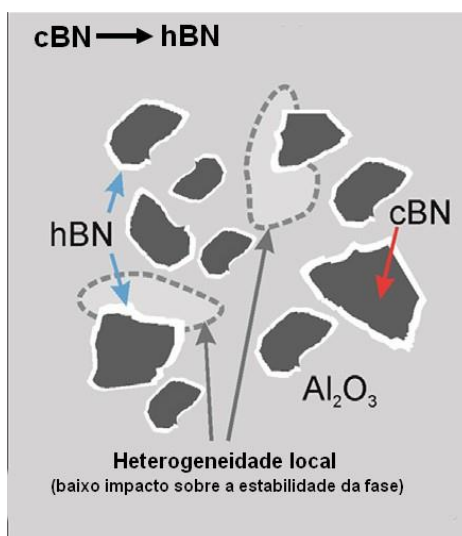


Figura 4.15: Mecanismo proposto para a formação do hBN a partir da transformação reversa do cBN (KLIMCZYCK, 2016 - Adaptado).

A Figura 4.16 mostra o mecanismo proposto anteriormente, na amostra sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa. A partir da observação da imagem 4.16, pode-se notar que os grãos de cBN estão projetados para frente da imagem. Em contrapartida, esta imagem fornece a impressão de que a matriz de alumina está deslocada para trás, bem como as regiões que indicam formação de hBN. Isto ocorre porque as fases mais duras, sendo mais resistentes ao desgaste, não conseguem ser polidas na mesma proporção que as fases de menor dureza, como a matriz de alumina para o dado compósito. Situação similar, acontece com as regiões com formação de hBN. Sendo a matriz de alumina mais resistente que o hBN, o desgaste sofrido pela primeira não é o suficiente para lapidá-la e alcançar as regiões onde o hBN se encontra.

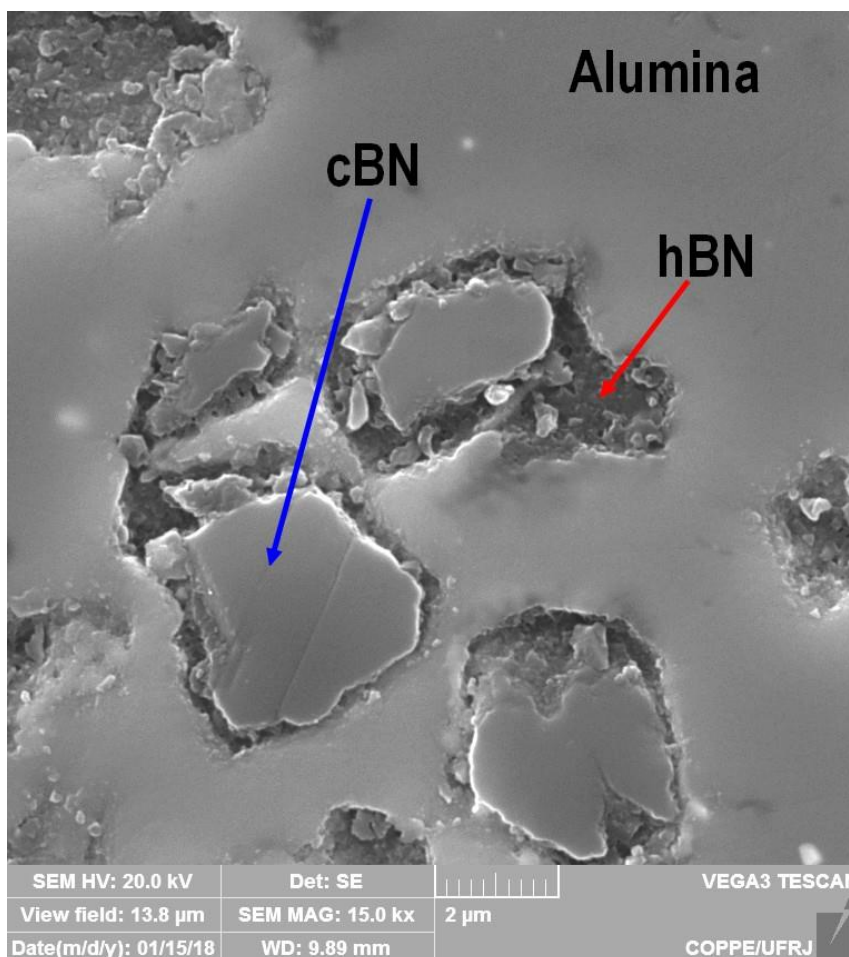


Figura 4.16: O mecanismo proposto na Figura 4.15, indicado no registro da amostra sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa. Aumento de 15000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.3 Estudo das curvas de sinterização

Ao analisar as curvas de contração da sinterização dos compósitos, em função do tempo e da temperatura, observou-se que a temperatura em que se inicia a sinterização é a mesma, aproximadamente 1200 °C. Notou-se, inclusive, que a taxa de contração depende de forma mais intensa da taxa de aquecimento do que da temperatura em isoterma. Da Silva (1996) constatou em seu trabalho que quanto maior a taxa de aquecimento maior a taxa de contração.

Dos Santos (2006) concluiu, em seu trabalho, que durante a sinterização até a temperatura final (isoterma), ao utilizar diferentes taxas de aquecimento em função da temperatura, a variação na taxa de aquecimento não influencia na densificação das amostras. O efeito da pressão deve ser o responsável pela continuidade da densificação em isoterma (DA SILVA, 1996).

A Figura 4.17 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

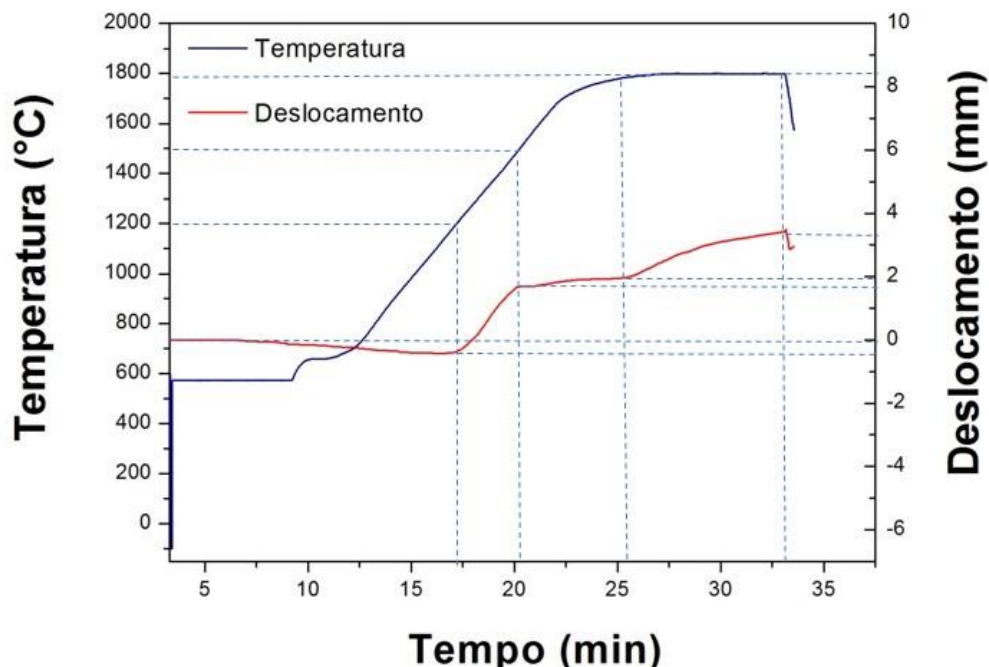


Figura 4.17: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

A análise das curvas mostra que o aquecimento até a isoterma durou cerca de 25 minutos. A amostra nos primeiros 17,5 minutos sofre uma expansão de aproximadamente 0,5 mm e começa a contrair quando atinge a temperatura de 1200

°C. A partir desta temperatura, observa-se uma contração rápida de cerca de 2,0 mm correspondente à variação de temperatura de 1200 °C a 1500 °C em 2,5 minutos. À medida que a temperatura cresce (a partir de 1500 °C), para atingir a isoterma de 1800 °C, a amostra sofre uma discreta contração de cerca de 0,2 mm em 5 minutos de aquecimento. Quando a isoterma de 1800 °C é atingida, há uma contração lenta de 1,4 mm em 10 minutos.

Nesta amostra observa-se que a maior contração ocorre entre 1200 °C e 1500 °C, justamente onde ocorre a transformação reversa do cBN em hBN. A partir de 1500 °C, a transformação prossegue, mas em taxas menores.

A Figura 4.18 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura verificadas na SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

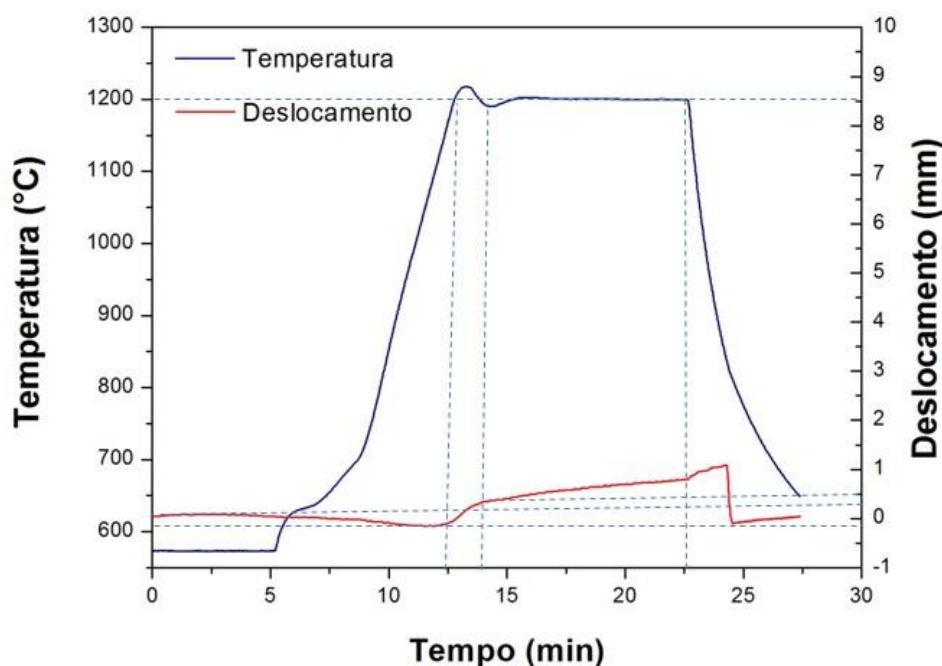


Figura 4.18: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

A análise das curvas mostra que o aquecimento até a isoterma de 1200 °C durou cerca de 12,5 minutos. A amostra neste intervalo de tempo sofre uma pequena expansão de aproximadamente 0,5 mm e começa a contrair quando atinge o patamar de 1200 °C. Neste ponto a temperatura sofre uma pequena elevação onde observa-se mais uma contração da amostra (cerca de 0,6 mm em 1,3 minutos). A isoterma é atingida e a amostra sofre mais uma contração de 0,5 mm

aproximadamente a 9,0 minutos da sinterização. Sendo assim, conclui-se que não houve contração significativa (0,05 mm/min).

Neste caso observa-se que a pressão durante a isoterma provocou a contração da amostra, mas não houve sinterização devido à temperatura atingida (1200 °C).

A Figura 4.19 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura verificadas na SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

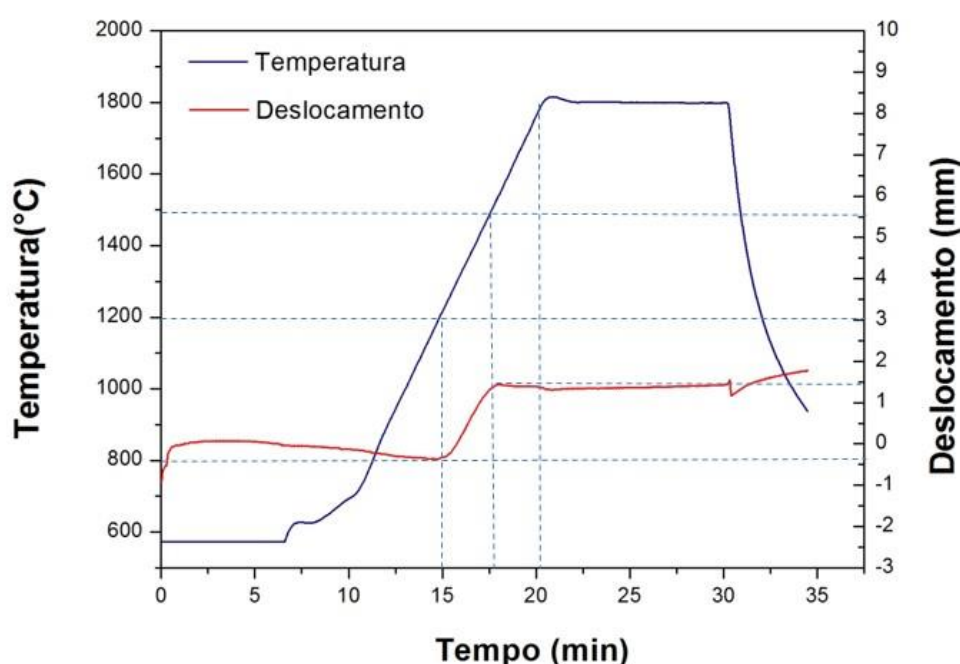


Figura 4.19: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

A análise das curvas mostra que o aquecimento até a isoterma de 1800 °C durou cerca de 20,1 minutos. A amostra nos primeiros 15 minutos sofreu uma pequena expansão de aproximadamente 0,5 mm e começou a contrair quando atingiu 1200 °C. A partir desta temperatura observa-se uma contração de cerca de 2,0mm correspondente a variação de temperatura entre 1200 °C e 1500 °C em 2,5 minutos (0,8 mm/min). A medida que a temperatura continua a subir, a fim de se atingir a isoterma em 1800 °C a amostra não sofre contração, diferentemente da amostra representada na Figura 4.16. Isso ocorreu, provavelmente, devido à diferença entre as pressões aplicadas nas duas amostras. A submetida à pressão de 100 MPa (Figura 4.16) sofreu contração mesmo após alcançar a temperatura de

1500 °C. O mesmo não ocorreu com esta (Figura 4.18) que foi sinterizada sob pressão de 60 MPa. Porém, como também observado anteriormente, nota-se a transformação reversa do cBN entre 1200 °C e 1500 °C e a partir de então nenhuma contração pode ser observada.

A Figura 4.20 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura verificadas na SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 60 MPa.

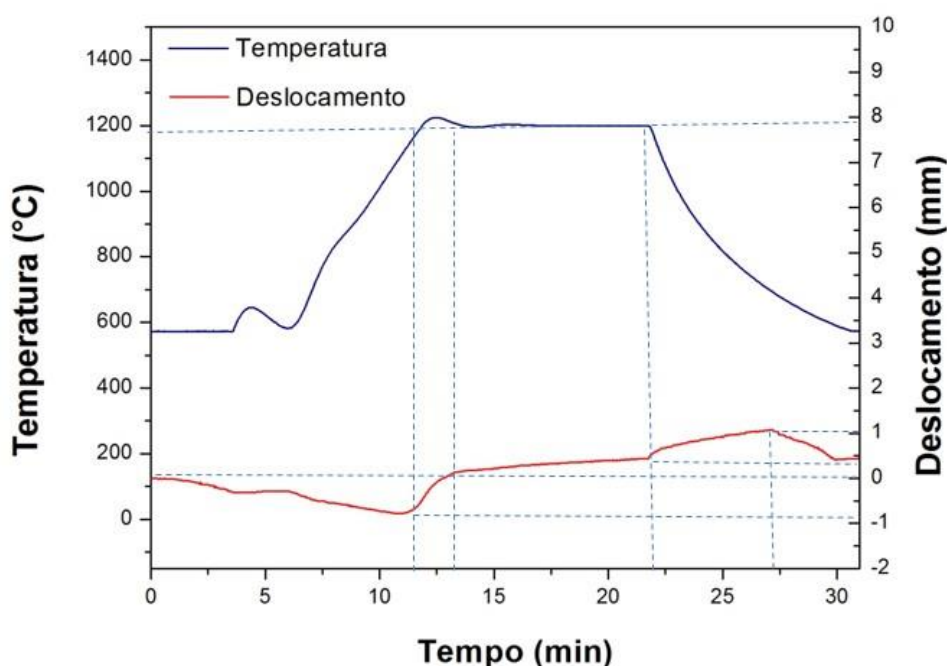


Figura 4.20: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

A análise das curvas mostra que o aquecimento até a isoterma de 1200 °C durou cerca de 13,8 minutos. A amostra nos primeiros 11,2 minutos sofreu uma expansão de aproximadamente 0,9 mm e como já esperado, começou a contrair quando atingiu 1200 °C. A partir desta temperatura, observou-se uma contração rápida de cerca de 1,0 mm em 2,0 minutos. A isoterma foi atingida e a amostra sofreu uma discreta contração de cerca de 0,3 mm em 9,0 minutos à temperatura constante. Em seguida sofreu mais uma contração lenta de 0,5 mm em 5,0 minutos, durante o resfriamento.

Nesta amostra, cuja temperatura máxima de sinterização foi de 1200 °C, a contração teve início à 1200 °C, porém com uma baixíssima taxa (aproximadamente 0,5 mm/min) quando comparada com a contração sofrida pela amostra da figura 4.16. Adicionalmente, observou-se uma pequena elevação da temperatura neste

ponto. A sinterização não se completou devido à temperatura baixa. A transformação reversa do cBN não ocorreu, contudo devido à impossibilidade de ocorrência da sinterização.

A Figura 4.21 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura verificadas na SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1500 °C e submetida à pressão de 80 MPa.

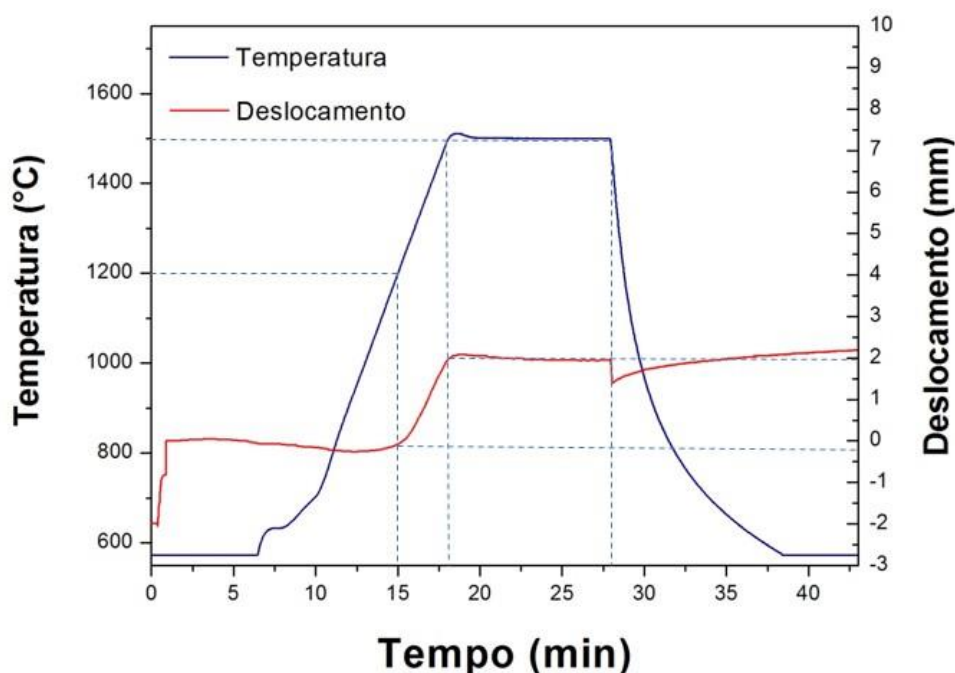


Figura 4.21: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sinterizada à 1500 °C e submetida à pressão de 80 MPa.

A análise das curvas mostra que o aquecimento até a isoterma de 1500 °C durou cerca de 18 minutos. A amostra nos primeiros 15 minutos sofreu uma pequena expansão e começou a contrair quando atingiu 1200 °C. A partir desta temperatura, observou-se uma contração rápida de cerca de 2,1 mm em aproximadamente 3,0 minutos (0,7 mm/min). Quando a isoterma foi atingida, a amostra não sofreu contração durante 10 minutos de sinterização nesta temperatura.

A sinterização também começou em 1200 °C com alta taxa de contração até 1500 °C, taxa esta relativamente menor do que a analisada na Figura 4.17. Notou-se que ao atingir a isoterma não houve mais contrações. Este fato vem corroborar com a transformação parcial do cBN em hBN. Portanto, esta amostra possui a maior densificação como será discutido nas próximas seções.

Sendo assim, tem-se que a taxa de contração depende fortemente da forma como a temperatura varia, sendo alta durante o aquecimento e baixa ou nula na isoterma. O que vai ao encontro da avaliação feita por Dos Santos (2006).

4.4 Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a densidade:

Ao avaliar-se a tabela 4.1 tem-se que a pressão é dependente da influência da temperatura sobre o processo. Sendo assim, nota-se que com o aumento da temperatura, a pressão não exerce quaisquer alterações na densidade do material. Porém, com o decréscimo da temperatura de sinterização, a densidade sofreu um aumento, todavia, somente sob baixas pressões. Conseqüentemente, a baixas temperaturas e a elevadas pressões, a densidade sofreu um decréscimo.

Tabela 4.1: Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de densidade aparente e relativa. Onde, MP = mistura de partida.

AMOSTRAS	VARIÁVEIS		RESPOSTA	
	Pressão (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
MP1	100	1800	3,373	89,538 ± 0,300
MP2	100	1200	2,893	76,787 ± 0,167
MP3	60	1800	3,329	88,371 ± 0,385
MP4	60	1200	3,325	88,271 ± 0,483
MP5	80	1500	3,519	93,399 ± 0,170

Por fim, a baixas pressões, não houve mudanças relevantes na densidade sem um aumento da temperatura.

Portanto, compreende-se que a pressão somente sobressai a baixas temperaturas, isto é, esta última exerce uma influência maior, uma vez que a altos valores desta ocorre a transformação reversa do cBN, ocasionando a contração observada nas curvas de sinterização da Seção 4.4, durante a faixa de temperaturas que abrange a transformação cBN-hBN.

Em contrapartida, as baixas temperaturas não são suficientes para a sinterização da matriz de Al₂O₃, o que por sua vez culmina em baixos valores para densificação.

À 1500 °C, apesar da transformação parcial do cBN em hBN, conforme mostrou os difratogramas de raios X, houve sinterização eficaz da matriz de Al_2O_3 , portanto, teve-se o ponto máximo de densificação para esse conjunto de parâmetros.

Segundo o discutido nas Seções 4.3.2.1, 4.3.2.3 e 4.4 há ainda um agravante no que se refere à formação do hBN. Conforme já foi elucidado, o mesmo reage com a matriz de Al_2O_3 , formando um aluminoborato de fórmula química Al_5BO_9 , composto conhecido pelo alto grau de porosidade. Esta característica na morfologia do mesmo é devido aos espaços existentes entre as agulhas deste aluminoborato.

A fim da melhor compreensão deste fenômeno, vale levar em consideração que durante a sinterização, dois processos antagônicos costumam ocorrer: o aumento da densificação do material com conseqüente aumento da dureza e a formação de novas fases mais leves, como o hBN e o Al_5BO_9 que conforme já relatado, possui um efeito redutor na densificação. Densidades das fases iniciais, Al_2O_3 e cBN, são 3,96 e 3,49 g/cm^3 , respectivamente, enquanto as densidades encontradas na literatura para o hBN e para o Al_5BO_9 são 2,29 e 2,94 g/cm^3 , respectivamente. Portanto, a formação de novas fases causa redução na densidade do compósito.

A partir de sua formação, notou-se dificuldade em observar, nas micrografias, a interface entre a matriz com parte da Al_2O_3 que não reagiu e o próprio Al_5BO_9 .

4.5 Dureza Vickers:

Na Tabela 4.2, notou-se, a priori, que à temperatura de sinterização de 1200 °C, a variável pressão não exerce influência significativa, isto é, não importa a pressão utilizada, a 1200 °C não ocorre sinterização, desta forma a determinação da dureza por meio do ensaio de dureza Vickers não foi possível.

No entanto, quando uma determinada temperatura de sinterização propicia a sinterização eficaz do compósito, o parâmetro pressão aparece mostrando relativa influência sobre os valores de dureza.

Conclui-se, portanto, que a temperatura é a variável determinante na avaliação da dureza e que a pressão só exerce influência notável se a temperatura tiver cumprido o seu papel anteriormente.

Tabela 4.2: Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de Dureza Vickers. Onde, MP = mistura de partida: 70% Al₂O₃ + 30% cBN

AMOSTRAS	VARIÁVEIS		RESPOSTA
	Pressão (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)	Dureza Vickers (GPa)
MP1	100	1800	3,6 ± 0,7
MP2	100	1200	**
MP3	60	1800	6,2 ± 2,4
MP4	60	1200	**
MP5	80	1500	6,3 ± 0,9

Nota: **Não foi possível realizar o ensaio com precisão. Dureza provavelmente inferior a menor especificada na tabela em questão.

Associando, a partir de então, os resultados de Dureza Vickers aos discutidos anteriormente para a densidade aparente, observou-se que exatamente na amostra submetida ao conjunto de parâmetros máximos (1800 °C e 100 MPa), foi encontrada a menor dureza, uma vez que, neste caso, conforme provam o DRX e a análise microscópica, houve a transformação total do cBN para o hBN, fase de menor resistência.

Em contrapartida, havendo sinterização, sob pressões de 60 e 80 MPa, a dureza mostrou-se maior, contudo, sem alterações significativas com o aumento da pressão de 60 para 80 MPa. O que por sua vez, está de acordo com o observado nas curvas de sinterização, onde a partir de 1500 °C não há mais contrações relevantes, isto é, uma vez que a densificação do material está vinculada à dureza, tem-se que baixas taxas de contração levam a baixos valores para densidade aparente e consequentes valores menores obtidos nos ensaios de Dureza Vickers.

Por outro lado, para as temperaturas de 1800 °C e 1500 °C, foram alcançados valores maiores para a dureza, em virtude da densificação da matriz de Al₂O₃. Vale ressaltar que com o aumento da temperatura, há crescimento de grão da alumina e consequentes perdas nos valores de dureza, este último, como já citado, está relacionado diretamente ao decréscimo da densificação do compósito.

Assim como no decréscimo da densidade, já era esperado que o produto da reação do hBN com a Al₂O₃ surtisse efeito também sobre a dureza Vickers, devido à relação linear entre esta propriedade com a densificação.

Conforme já visto, o hBN formou-se no contorno de grão do cBN, isto é, na interface fase dispersa/matriz. O que por sua vez enfraquece a própria interface, uma vez que o hBN é uma fase de menor dureza.

Adicionalmente, o coeficiente de expansão térmica do Al_5BO_9 , produto da reação entre o hBN e a matriz, é $4,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ na direção axial e $1,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ na direção radial (HERNÁNDEZ et al., 2017). Diferença esta devido sua morfologia de agulhas apresentar diferentes dimensões entre os eixos axial e radial. De acordo com dados do Capítulo II do presente trabalho, este coeficiente possui um valor de $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para a Al_2O_3 a altas temperaturas, ou seja, consideravelmente maior que os valores deste coeficiente para o Al_5BO_9 , tanto axial quanto radialmente. Isto indica que perante à diferença exacerbada de expansão térmica entre as duas fases, o acúmulo de tensões geradas pode ter fragilizado a interface da amostra causando a fratura frágil, muito comum em materiais cerâmicos.

Conclui-se, portanto, que quando o compósito é submetido a baixas pressões e/ou baixas temperaturas, o mesmo não foi sinterizado totalmente por não ter alcançado parâmetros suficientes para a densificação da Al_2O_3 .

Tendo em vista a discussão até o dado instante, entende-se que há uma dificuldade em se obter parâmetros ótimos de sinterização para o dado sistema no processo SPS devido à formação do hBN ocorrer antes de se alcançar a densificação total do material. Além disso, o mesmo ao reagir com a matriz forma uma fase porosa que enfraquece a interface, fragilizando todo o compósito.

Uma solução para essa problemática das regiões de contorno do sistema cBN- Al_2O_3 , segundo Klimczyk et al. (2016) pode estar na adição de alguns metais, como Al ou Ni, a fim de que essas fases de menor ponto de fusão possam envolver as demais fases, fortalecendo a interface.

Como resposta, seria observado um aumento de dureza e tenacidade à fratura do compósito. Ambos já indicados por meio de uma transferência de carga mais eficiente durante a indentação.

As Figuras 4.22 e 4.23 exibem o aspecto brilhoso próprio da fratura frágil em uma amostra sinterizada a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN.

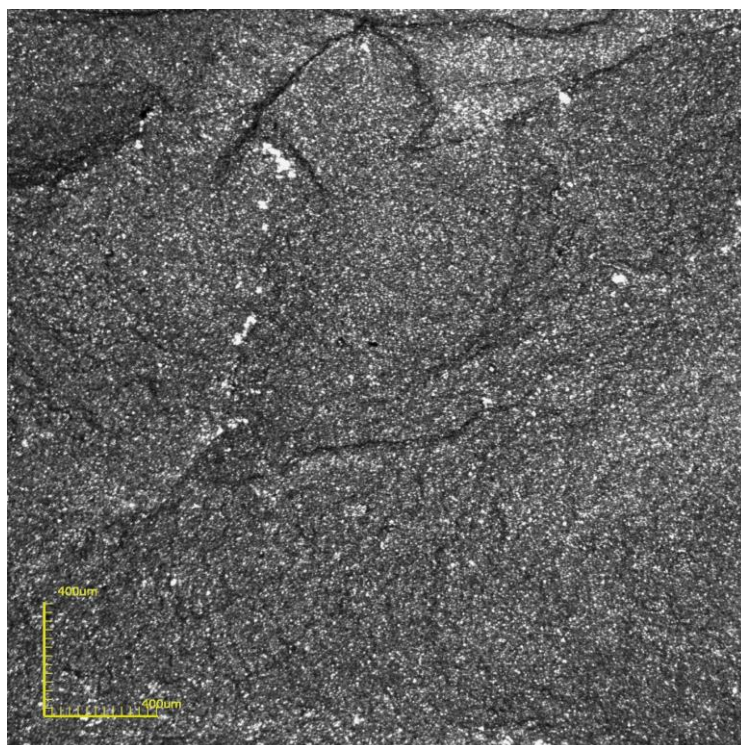


Figura 4.22: Micrografia da fratura de uma amostra sinterizada a 1500 °C e 80 MPa. Microscopia Confocal. Aumento de 108X.

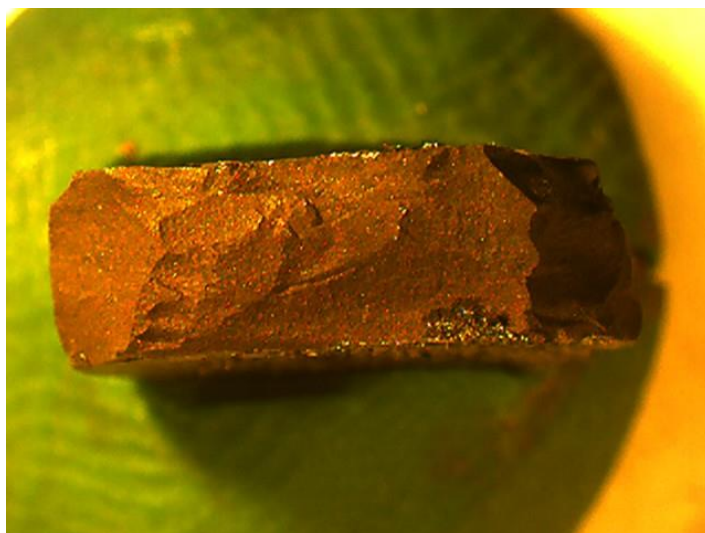


Figura 4.23: Macroscopia da fratura de uma amostra sinterizada a 1500 °C e 80 MPa.

4.6 Avaliação do processo de sinterização no sistema Al_2O_3 -cBN com adição de TiN

Uma vez que não foram encontrados na literatura, trabalhos realizados nas condições estudadas na presente tese, tem-se que o estudo do processo de sinterização pela técnica SPS no sistema Al_2O_3 -cBN-TiN ainda não foi relatado

Conforme está disposto no Capítulo II, um trabalho realizado por Hotta e Goto (2010) analisou a sinterização de pós de TiN e cBN variando a temperatura de sinterização entre 1600 °C a 1800 °C, sob pressão de 100 MPa. Eles avaliaram o efeito da fração de cBN na microestrutura e nas propriedades do compósito.

Constatou-se que a transformação reversa do cBN para o hBN, teve início à 1650 °C e fim em 1800 °C. Compósitos contendo de 10% a 30% de cBN alcançaram melhores densificações sem transformação de fase à 1600 °C.

Em outro trabalho, realizado por Hotta e Goto (2008) foi observado que a transformação de fase reversa do cBN em hBN iniciou-se em 1400 °C e que compósitos contendo de 10% a 20% de cBN em matriz de alumina, a 1300 °C, mostraram-se melhores em termos de densificação e dureza.

Recentemente Klimczyk (2016) em seu trabalho, utilizou uma pressão de 75 MPa na composição de 70% de alumina e 30% de cBN. Verificou-se que a transformação reversa do cBN começa a baixas temperaturas (1300 °C), tanto via SPS quanto por meio de altas pressões e altas temperaturas. Por meio deste conjunto de parâmetros foi obtida a melhor microestrutura em termos de interface entre a Al_2O_3 e os grãos de cBN. A quantidade de hBN formado cresce com o aumento da temperatura.

Sendo assim, a incorporação de partículas de TiN no sistema Al_2O_3 -cBN teve como objetivo a análise do efeito que a presença de partículas eletricamente condutoras pode surtir em uma matriz dielétrica.

A principal diferença entre HPHT e SPS está na forma que o aquecimento ocorre. Na sinterização por altas pressões e altas temperaturas o mesmo se dá exclusivamente por condução térmica. Em contrapartida, na técnica SPS o aquecimento é gerado por pulsos de corrente contínua passando pela matriz de grafite e pela amostra. Portanto, o conhecimento do efeito destes pulsos de corrente

no processo SPS é importante para o controle da microestrutura e das propriedades dos produtos sinterizados. Porém não há muitos trabalhos com medidas diretas de corrente através de amostras condutoras na sinterização via SPS.

Manyuan; Rodrigo e Cheng (2013) observaram que a incorporação de partículas de TiN em matriz de Si₃N₄ aumentou a condutividade elétrica do material e conseqüentemente seu comportamento durante a sinterização via SPS sofreu alterações. Seus estudos mostraram que a corrente elétrica ao passar pela amostra pode levar ao aumento da eficiência do processo.

Desta forma, a segunda parte deste trabalho consiste em incorporar à mistura inicial (70% de Al₂O₃ e 30% de cBN) partículas de TiN, em frações de 10%, 20% e 30%. A posteriori, os efeitos produzidos foram analisados.

4.6.1 Caracterização das amostras

A caracterização foi feita através de DRX e MEV, cujos resultados serão discutidos a seguir. Para o MEV foram escolhidas três amostras que contemplavam o melhor, o intermediário e o pior resultado obtido na dureza e densificação.

4.6.1.1 Difração de Raios X

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 exibem os difratogramas das amostras sinterizadas cujos parâmetros de sinterização estão apresentados na mesma. No intuito de comparar as diferentes frações de TiN adicionadas ao sistema cBN-Al₂O₃.

Para melhor compreensão, os difratogramas foram agrupados segundo a porcentagem de TiN adicionada. Sendo assim, a Figura 4.24 mostra os difratogramas cuja fração adicionada foi de 30% de TiN.

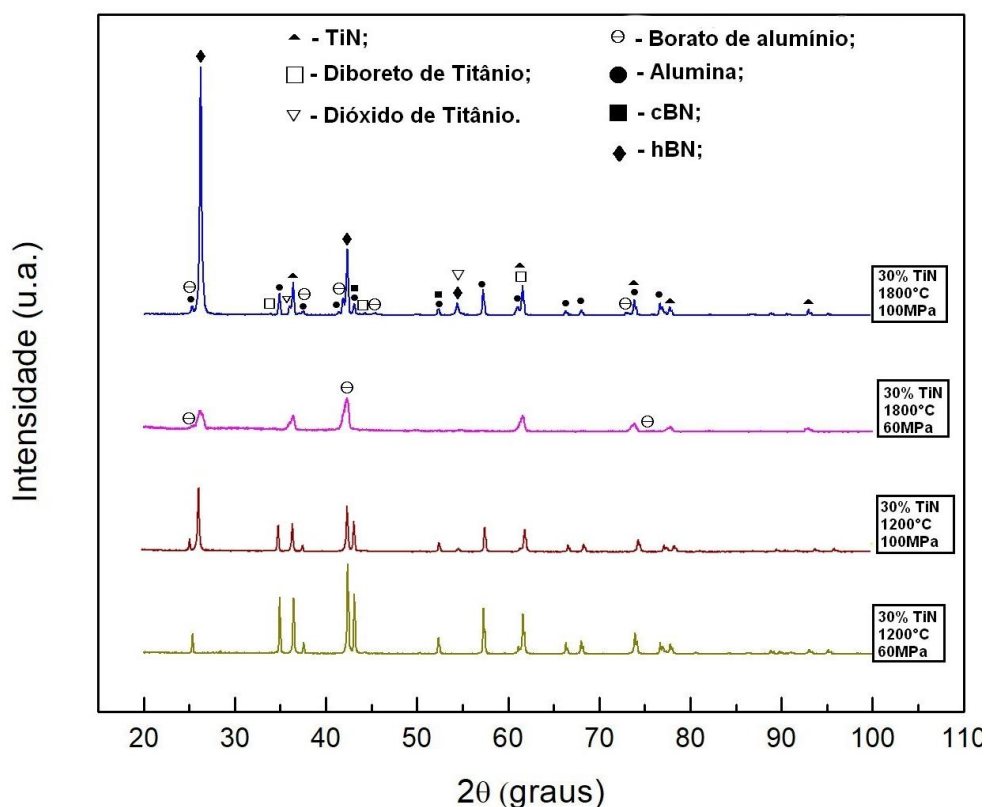


Figura 4.24: Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al₂O₃ com 30% de TiN.

As diferentes condições termodinâmicas são responsáveis na diversificação e transformação de fases presentes nas amostras. Os difratogramas mostram que nos compósitos sinterizados a 1800 °C houve a transformação de fase do cBN para o hBN e, portanto, a formação do aluminoborato do tipo Al₅BO₉ a partir da reação do hBN com a Al₂O₃. O que está de acordo com a análise feita para o sistema isento de TiN.

À 1200 °C, no entanto, não foram detectados os picos do hBN, uma vez que a temperatura mínima necessária para que a transformação reversa do cBN ocorra não foi atingida. Adicionalmente, nota-se que não houve reação entre o TiN e a matriz de Al₂O₃. Resultado já previsto, por meio do estudo do trabalho de Li; Gao e Guo (2003).

Porém, há formação de TiO₂, por meio da reação de oxidação de nitreto de titânio, como foi apresentado no Capítulo II, página 31.



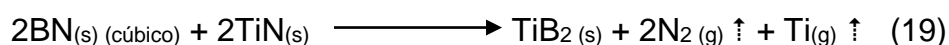
Este oxigênio, diferentemente do que pôde-se concluir a princípio, não provém da interação com a matriz de Al_2O_3 , mas sim da mistura de gases da atmosfera utilizada na câmara a vácuo, como citado no Capítulo III.

O TiO_2 existe com três distintas estruturas cristalinas: anatásio, rutilo e brookita, sendo o anatásio e o rutilo as formas mais comumente encontradas. O TiN forma espontaneamente uma camada de TiO_2 quando exposto a uma atmosfera que contém o oxigênio na sua composição. Esta camada inibe a oxidação em temperaturas inferiores à $450\text{ }^\circ\text{C}$, esta fase é o anatásio. O anatásio transforma-se irreversivelmente em rutilo aproximadamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (BRAUN, J.H; BAIDINS, A; MARGASKI, R. E., 1992). É possível que a oxidação parcial do TiN influencie em medidas elétricas.

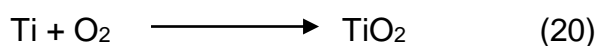
Observou-se que a fase TiB_2 , identificada em todos os compósitos sinterizados na faixa entre $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1800\text{ }^\circ\text{C}$, fragilizou a interface entre TiN e cBN.

Segundo Klimczyk (2004), o TiB_2 é formado por meio da reação entre o TiN e o cBN em uma ampla faixa de temperatura e pressão sendo mais intensa a partir de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Além disto, há liberação dos gases N_2 e Ti.

Com base nestes estudos e nos presentes resultados a reação hipotética a seguir foi proposta por Klimczyk et al. (2004):



O Ti, com temperatura de fusão $1668\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente liberado nesta reação na forma do gás, logo reage com o oxigênio da atmosfera utilizada na câmara SPS e forma mais TiO_2 , segundo a reação:



A seguir, encontram-se os difratogramas da Figura 4.25, isolados e detalhados para melhor avaliação do discutido acima.

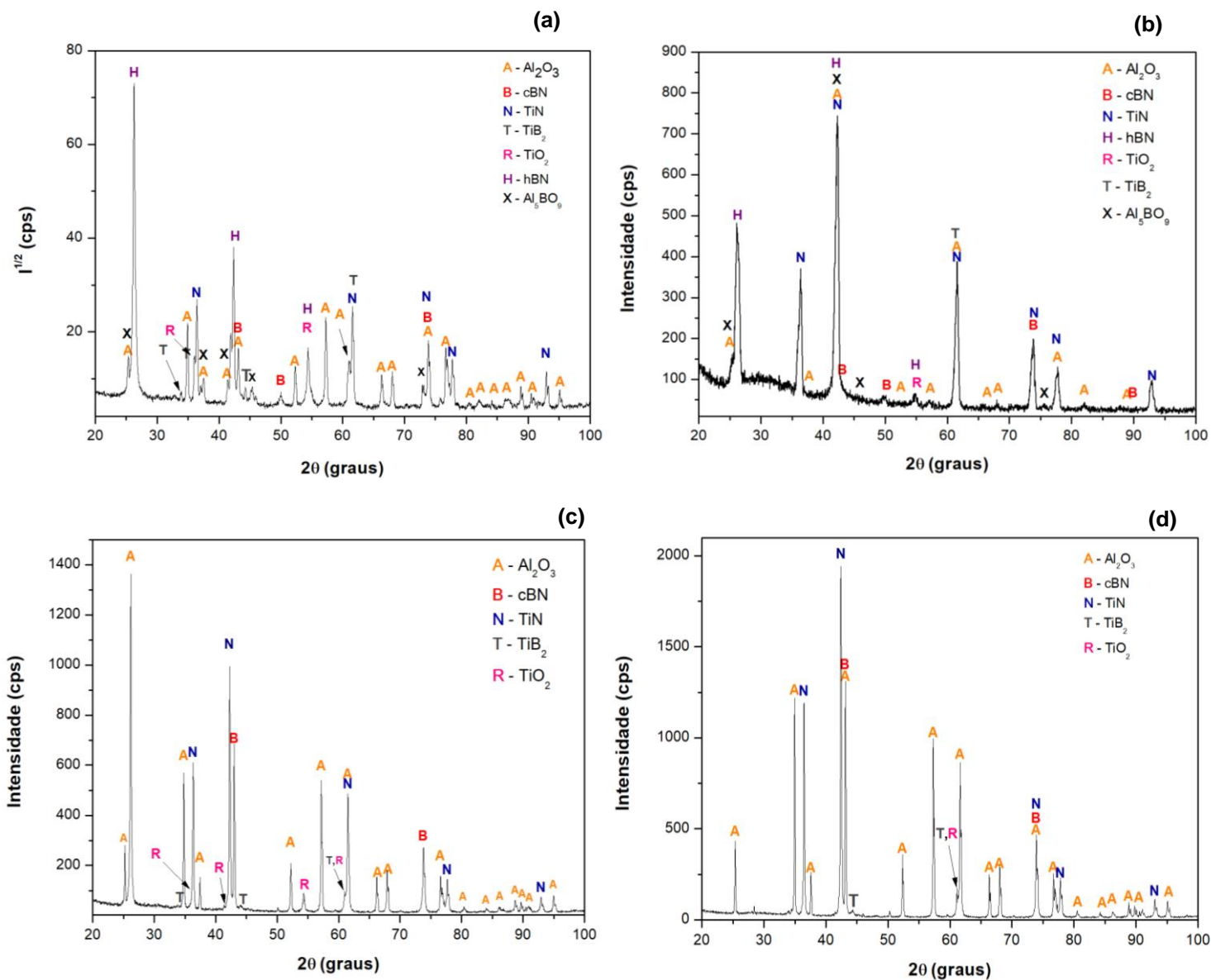


Figura 4.25: Difratogramas das amostras do sistema cBN- Al_2O_3 com 30% de TiN. **(a)** 1800 °C, 100 MPa; **(b)** 1800 °C, 60 MPa; **(c)** 1200 °C, 100 MPa; **(d)** 1200 °C, 60 MPa.

A Figura 4.26, por sua vez, apresenta os difratogramas dos compósitos sinterizados com teor de 10% de TiN.

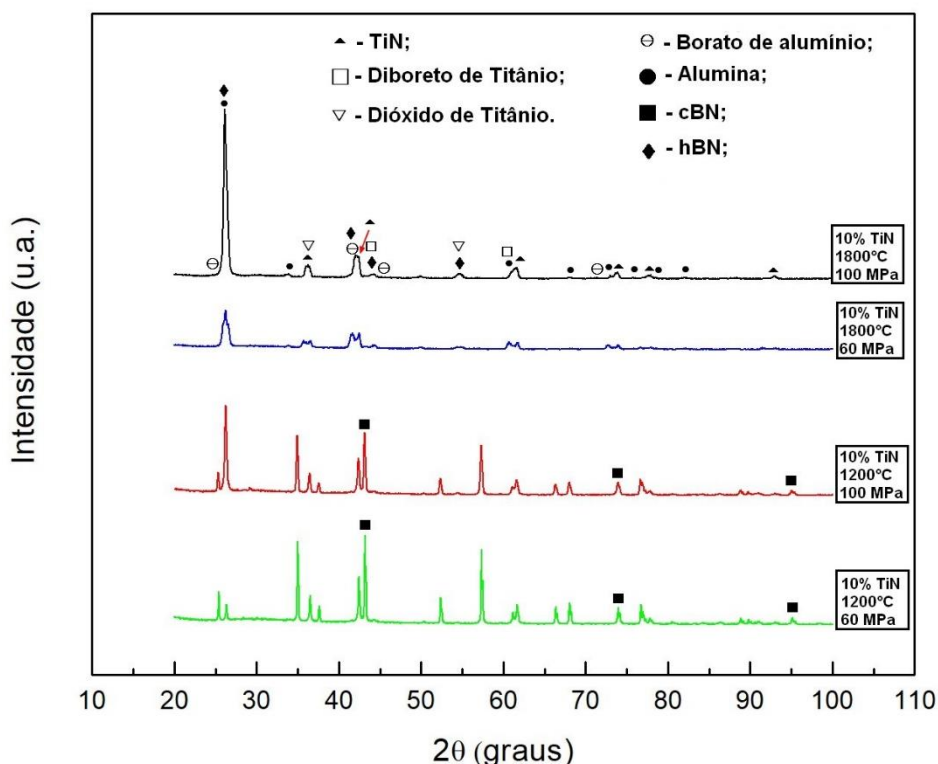


Figura 4.26: Difratogramas das amostras do sistema cBN- Al_2O_3 com 10% de TiN.

Levando em consideração a análise realizada para adição de 30% de TiN (Figura 4.24), na Figura 4.26 (10% de TiN) à 1800 °C há predominância dos picos de hBN, da Al_2O_3 e, conforme já discutido, nota-se a presença do Al_5BO_9 , juntamente com TiO_2 e TiB_2 .

À 1200 °C, não houve a transformação reversa do cBN, desta forma os picos do cBN e Al_2O_3 predominam. Como também houve formação do TiB_2 e TiO_2 , os respectivos picos foram detectados.

Assim como no conjunto de difratogramas anterior, a figura 4.27 exhibe os difratogramas do sistema com 10% de TiN detalhado.

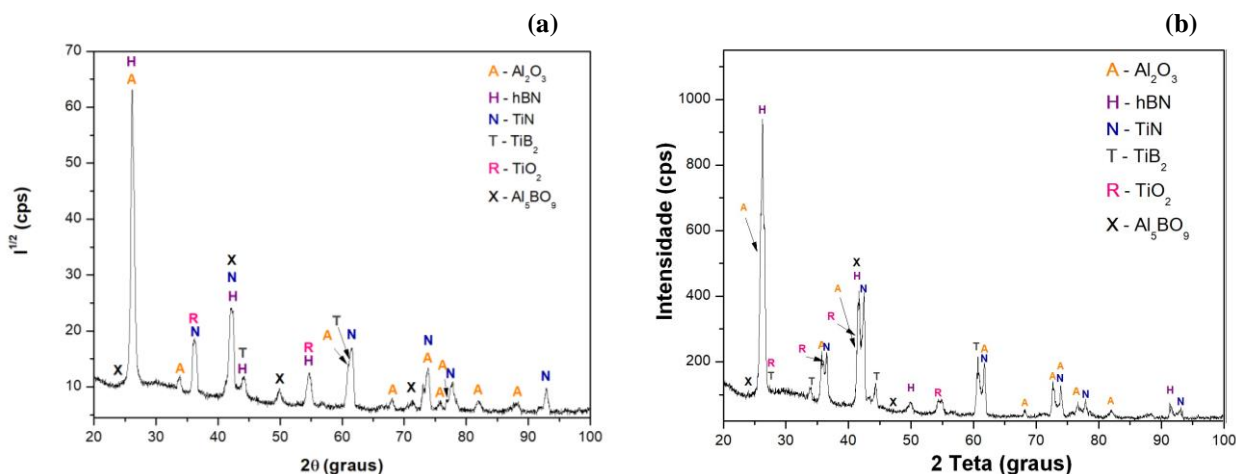
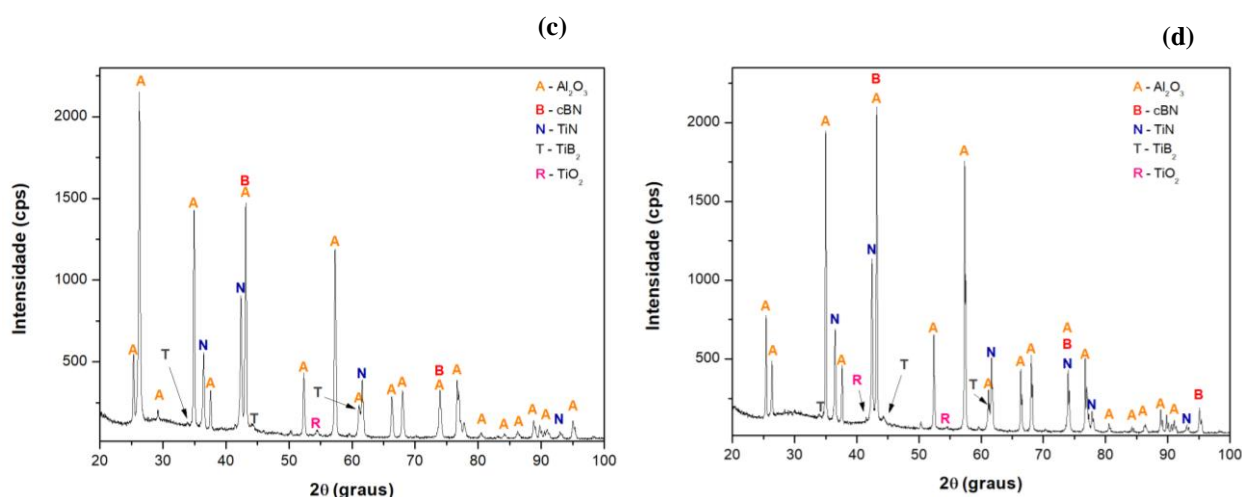


Figura 4.27: Difratogramas das amostras do sistema cBN- Al_2O_3 com 10% de TiN. **(a)** 1800 °C, 100 MPa; **(b)** 1800 °C, 60 MPa.



Continuação da Figura 4.27: Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al₂O₃ com 10% de TiN. **(c)** 1200 °C, 100 MPa; **(d)** 1200 °C, 60 MPa.

A Figura 4.28, por sua vez, apresenta o difratograma correspondente ao sistema original com a adição de 20% de TiN, sinterizados, desta vez, sob pressão de 80 MPa e à 1500 °C de temperatura. O comportamento segue o analisado para os outros difratogramas, com a formação do hBN e do Al₅BO₉ à 1800 °C e a predominância dos picos do cBN e da Al₂O₃ à 1200 °C devido às razões já discutidas. Além disto, os picos já esperados de TiN, TiB₂ e TiO₂ também foram identificados.

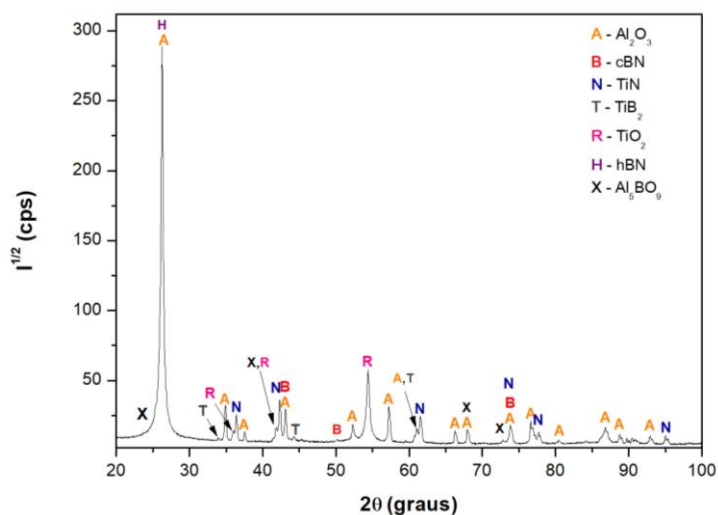


Figura 4.28: Difratogramas das amostras do sistema cBN-Al₂O₃ com 20% de TiN.

4.6.1.2 Preparação metalográfica das amostras

A Figura 4.29 apresenta o registro das etapas do procedimento metalográfico por meio de microscopia Óptica. Novamente, a amostra cujos parâmetros de sinterização culminou no melhor conjunto de resultados, foi a selecionada para análise da evolução da superfície ao longo da preparação. Os melhores parâmetros

observados para o sistema sem adição de TiN, foram os mesmos observados para o sistema analisado nesta segunda fase com 20% de TiN.

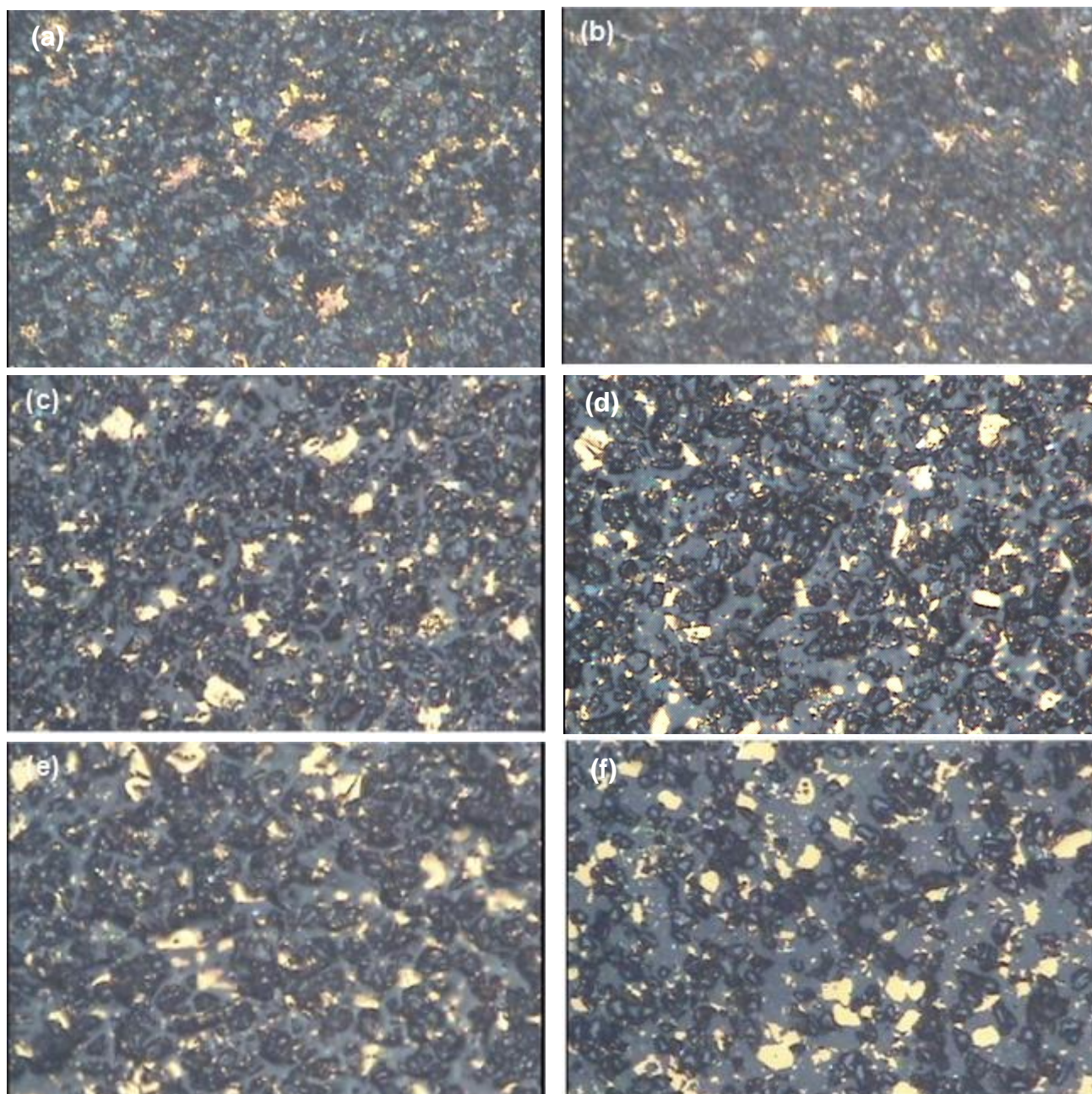


Figura 4.29: Imagens do compósito cBN-Al₂O₃. 80 MPa - 1500 °C - 20% de TiN, onde **(a)** Pré polimento; **(b)** Polimento em pasta diamantada de 9 μm; **(c)** 6 μm; **(d)** 3 μm; **(e)** 1 μm e **(f)** 0,25 μm. Aumento de 500x. Microscópio metalográfico Neophot 32'.

Conforme discutido na Seção 4.3.2.2, as Figuras 4.29a a 4.29f, na presente Seção, mostram a evolução da superfície submetida à preparação metalográfica apresentada no Capítulo III. Mais uma vez a técnica metalográfica empregada foi de fundamental importância para a caracterização dos compósitos, tornando possível,

inclusive, o ensaio de Dureza Vickers já que a superfície das amostras se encontravam em boas condições, planas e livres dos vestígios de sinterização.

4.6.1.3 Microscopia

As Figuras 4.30 a 4.34, referentes aos registros em microscopia Confocal e Eletrônica de Varredura, exibem as superfícies polidas das amostras sinterizadas.

Ao se comparar as micrografias apresentadas na Figura 4.30, notou-se que as mesmas observações no que diz respeito à interação do cBN e a Al_2O_3 continuam sendo válidas nesta seção.

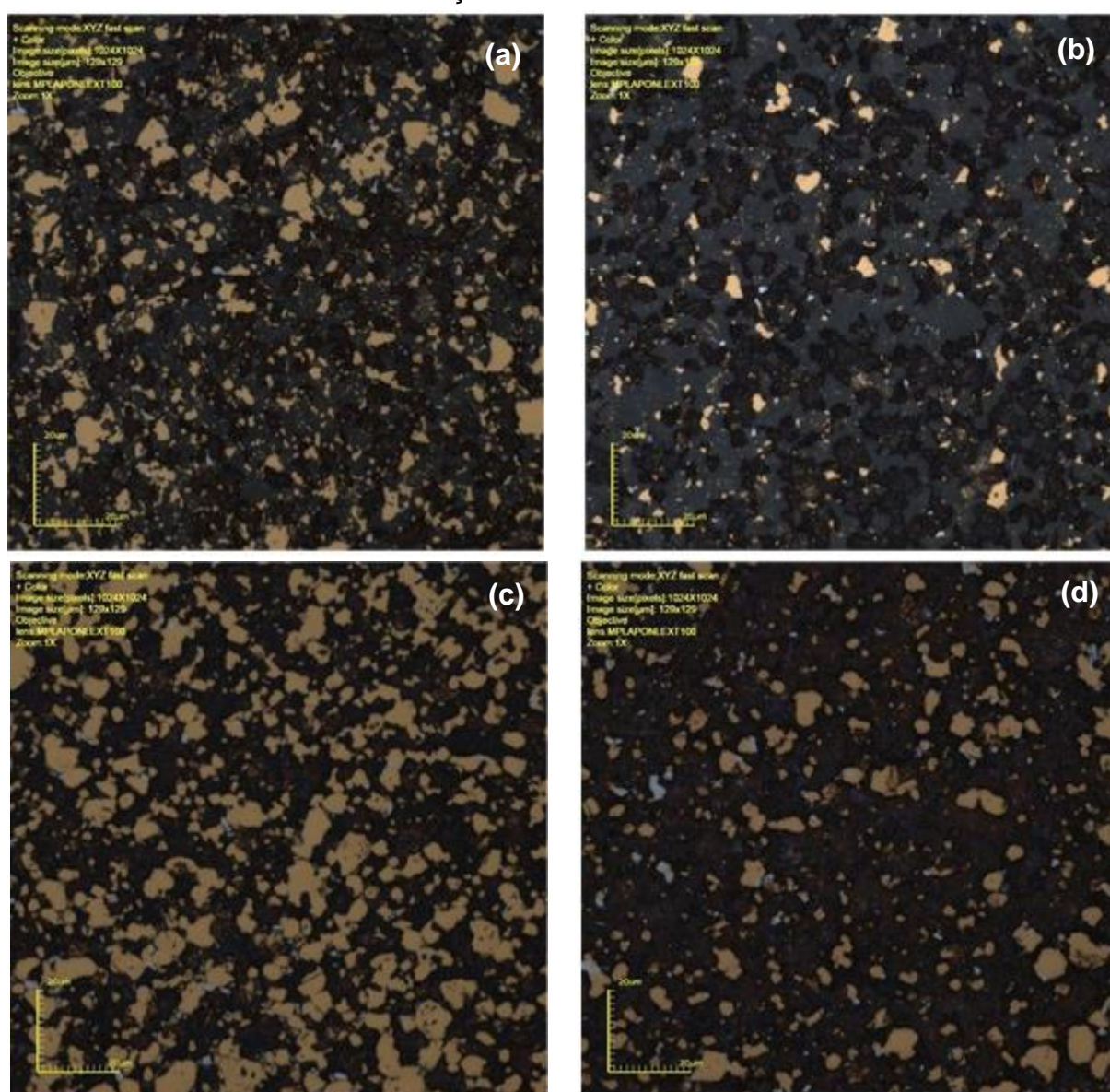
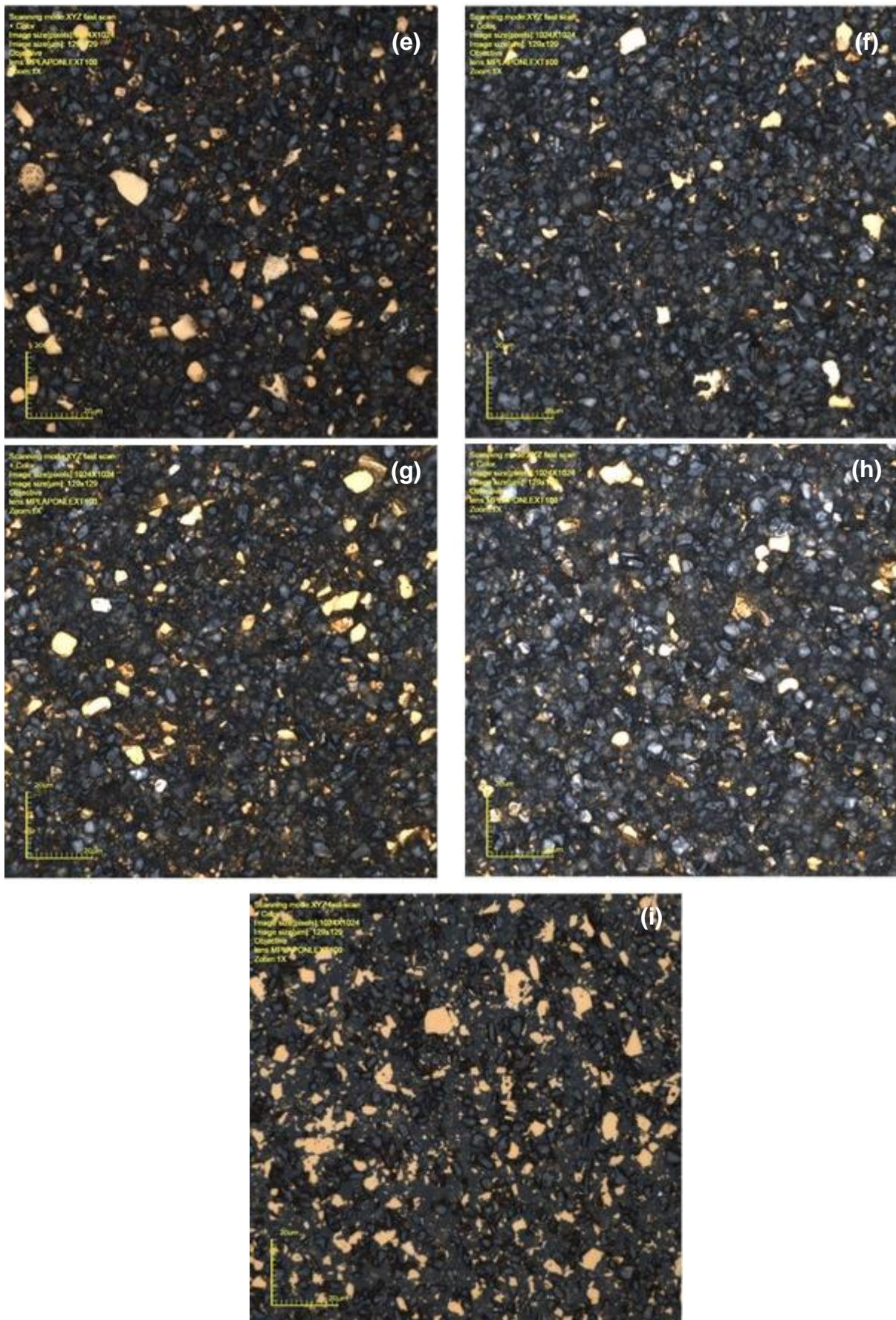


Figura 4.30: Micrografias em campo claro dos compostos cBN- Al_2O_3 -TiN **(a)** 30% de TiN, 1800 °C e 100 MPa; **(b)** 10% de TiN, 1800 °C e 100 MPa; **(c)** 30% de TiN, 1800 °C e 60 MPa; **(d)** 10% de TiN, 1800 °C e 60 MPa. Aumento de 2136x. Microscopia Confocal.



Continuação da Figura 4.30: Micrografias em campo claro dos compostos cBN-Al₂O₃-TiN **(e)** 30% de TiN, 1200 °C e 100 MPa; **(f)** 10% de TiN, 1200 °C e 100 MPa **(g)** 30% de TiN, 1200 °C e 60 MPa; **(h)** 10% de TiN, 1200 °C e 60 MPa e **(i)** 20% de TiN, 1500 °C e 80 MPa (valor médio). Aumento de 2136x. Microscopia Confocal.

Contudo, outras observações acerca da adição de TiN devem ser ressaltadas. Como pode ser visto nas Figuras 4.31 a 4.33, os grãos de TiN encontram-se dispersos pela matriz de Al_2O_3 e preferencialmente próximos aos grãos de cBN. Na Figura 4.31 tem-se que houve sinterização da matriz de alumina, pela qual o TiN se encontrava disperso. O cBN, por sua vez, não pôde ser identificado, uma vez que a esta temperatura (1800 °C), houve transformação total para hBN.

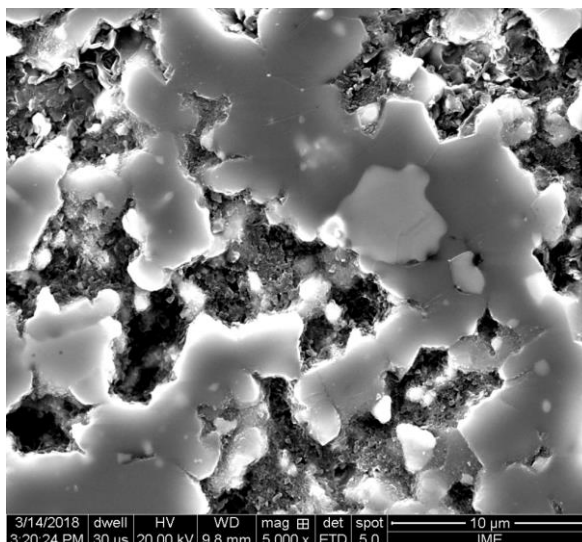


Figura 4.31: Superfície polida da amostra sinterizada a 1800 °C sob pressão de 100 MPa com adição de 10% de TiN. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na Figura 4.32, pôde-se confirmar que a sinterização à 1200°C não foi efetiva. Portanto não houve aparentemente uma boa resolução para a imagem, devido à heterogeneidade da microestrutura.

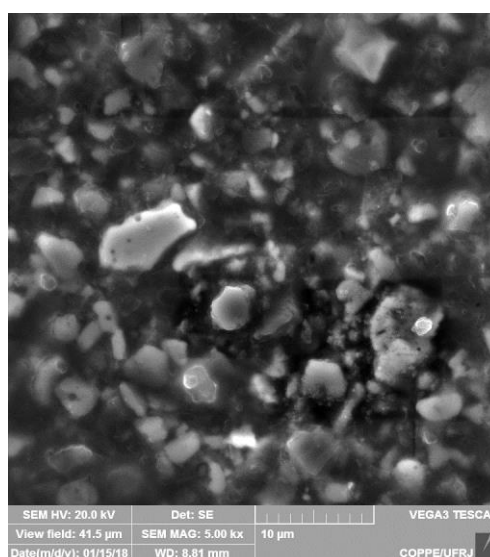


Figura 4.32: Superfície polida da amostra sinterizada a 1200 °C sob pressão de 60 MPa com adição de 30% de TiN. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

Diferentemente, na Figura 4.33 pôde-se confirmar que a sinterização à 1500°C ocorreu, uma vez que a matriz de alumina consegue ser visualizada de forma clara devido a sua homogeneidade. O cBN não sofreu transformação total, uma vez que seus grãos podem ser vistos na micrografia. Logo, trata-se da amostra com microestrutura mais homogênea dentre todas.

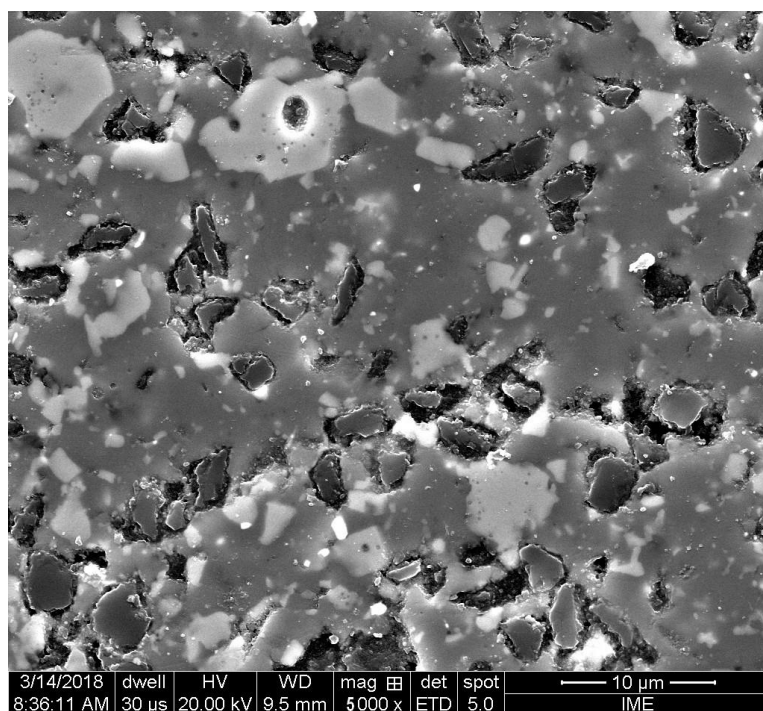


Figura 4.33: Superfície polida da amostra sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN. Aumento de 5000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao analisar a Figura 4.34, é possível a visualização de uma maior quantidade de poros neste sistema, quando comparado às micrografias do sistema original.

Encontra-se explicação para tal fenômeno na equação apresentada na Seção 4.7.2.1 para a formação do TiB_2 por meio da reação entre o cBN e o TiN. Analisando a mesma, pode-se notar que há liberação de gás N_2 mais uma vez e agora também o gás Ti. Que uma vez liberados deixam poros que, da mesma forma que outrora, funcionam como concentradores de tensão, fragilizando os compósitos.

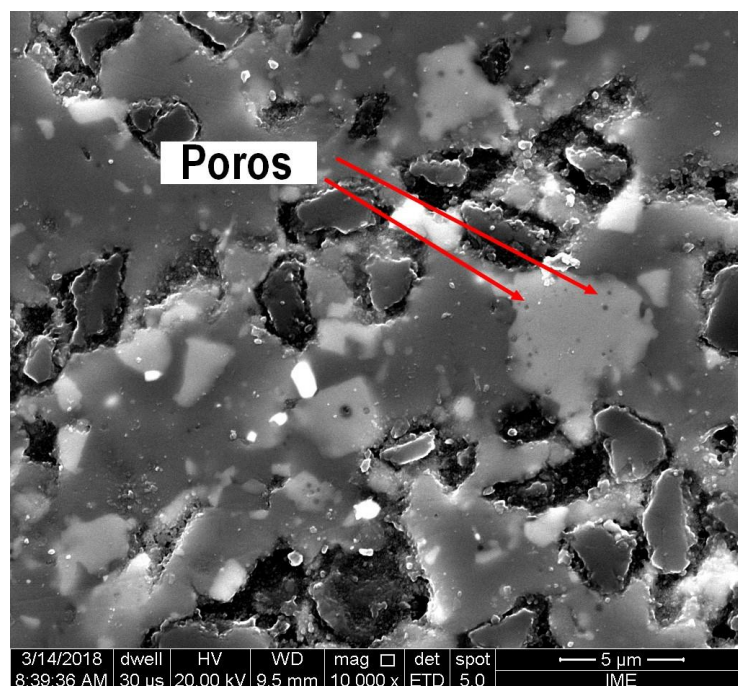


Figura 4.34: Poros em amostra sinterizada a 1500 °C sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN. Superfície polida analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Aumento de 10000x

A Figura 4.35 indica os grãos de cBN (mais escuros), TiN (mais claros), ambos dispersos na matriz de Al₂O₃, bem como a formação do hBN devido à transformação reversa do cBN, da mesma forma que a Figura 4.16 sugere.

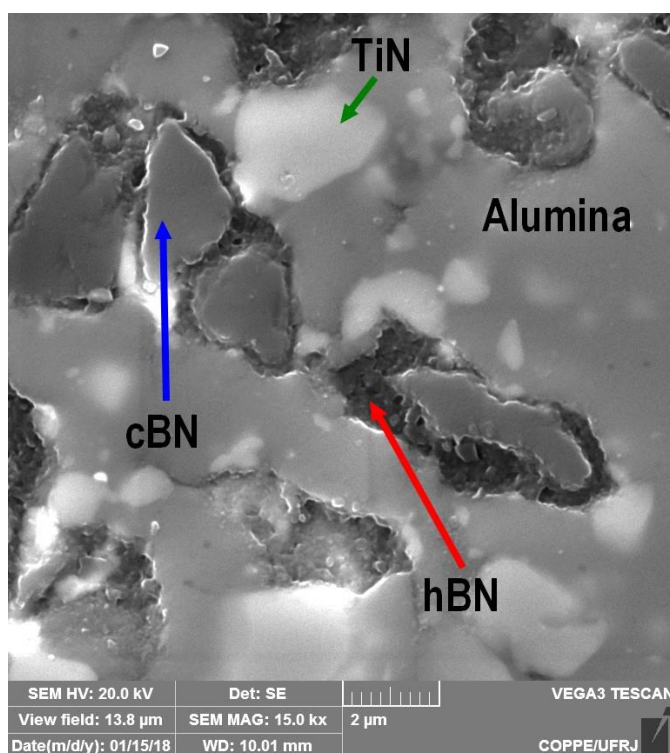


Figura 4.35: O mecanismo proposto pela figura 4.15, indicado no registro da amostra sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa com adição de 20% de TiN. Aumento de 15000x. Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.7 Estudo das curvas de sinterização

Tendo em vista a análise realizada na Seção 4.4, as curvas de sinterização para as amostras com adição de TiN são apresentadas a seguir.

A Figura 4.36 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

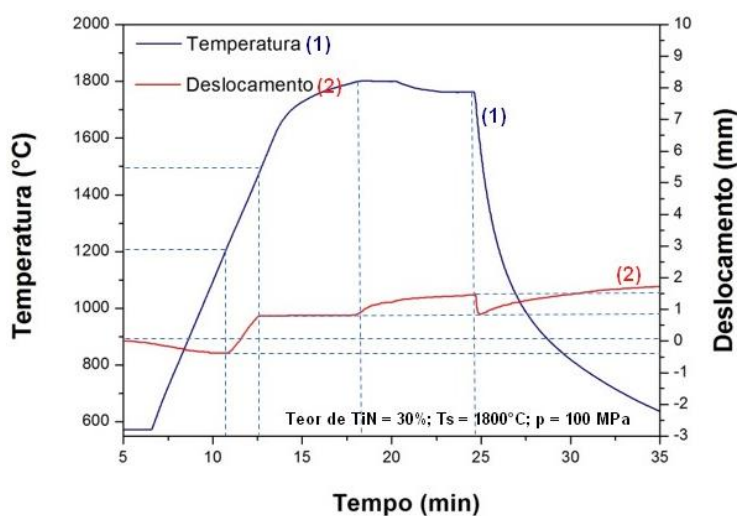


Figura 4.36: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 100 MPa.

O aquecimento até a isoterma durou cerca de 18 minutos. A amostra nos primeiros 11 minutos sofreu uma expansão de aproximadamente 0,5 mm e começou a contrair quando atingiu 1200 °C. A partir desta temperatura, observou-se uma ligeira contração de aproximadamente 1,3 mm referente às variações de temperatura de 1200 °C a 1500 °C em 2,0 minutos. À medida que a temperatura foi crescendo, a fim de se atingir a isoterma de 1800 °C, a amostra não sofreu contração durante 7 minutos. Porém, quando se atingiu a isoterma de 1800 °C, sofreu mais uma pequena contração de 0,7 mm em 7 minutos na isoterma.

Desta forma, nota-se que durante a etapa inicial, em que a taxa de aquecimento é maior, a amostra sofreu maior contração, aproximadamente 0,7 mm/min. Ao atingir a temperatura de 1500 °C até a isoterma de 1800 °C, não houve contração na amostra e durante os 7,0 minutos finais a taxa de contração foi de apenas 0,1 mm/min. Este comportamento, já esperado, deve-se à transformação reversa do cBN, conforme já discutido.

A Figura 4.37 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

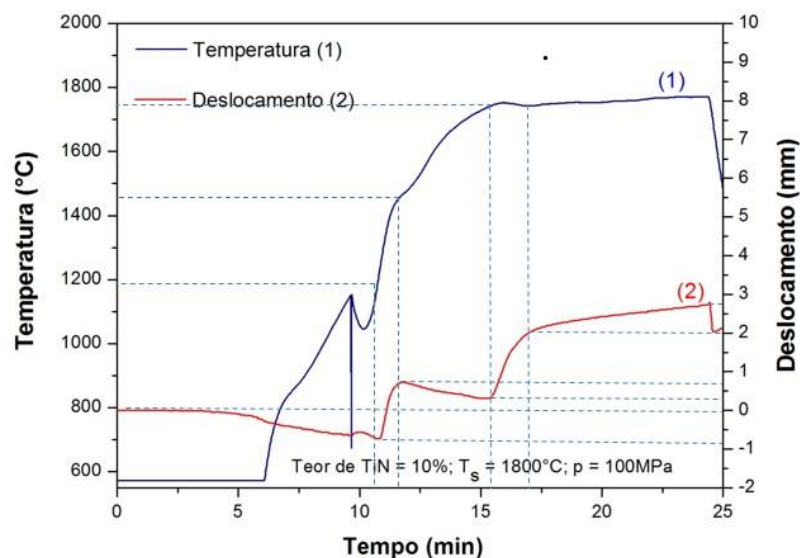


Figura 4.37: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 100 MPa.

A análise do gráfico exibe que a etapa inicial ocorreu em 16 minutos. A amostra expandiu 1,00 mm em 6 minutos. Atingindo 1200 °C, a amostra contraiu rapidamente cerca de 1,7 mm em 1 minuto de sinterização e expandiu novamente cerca de 0,5 mm em 4,0 minutos, aproximadamente. A cerca de 1790 °C houve uma nova contração de 1,6 mm em 2 minutos de sinterização. A partir deste ponto, a temperatura permanece constante, comportamento típico do patamar e a amostra contraiu discretamente durante toda a etapa final de sinterização. Esta contração foi de cerca de 0,8 mm em 8 minutos. Provavelmente devido ao efeito da pressão aplicada.

A Figura 4.38 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

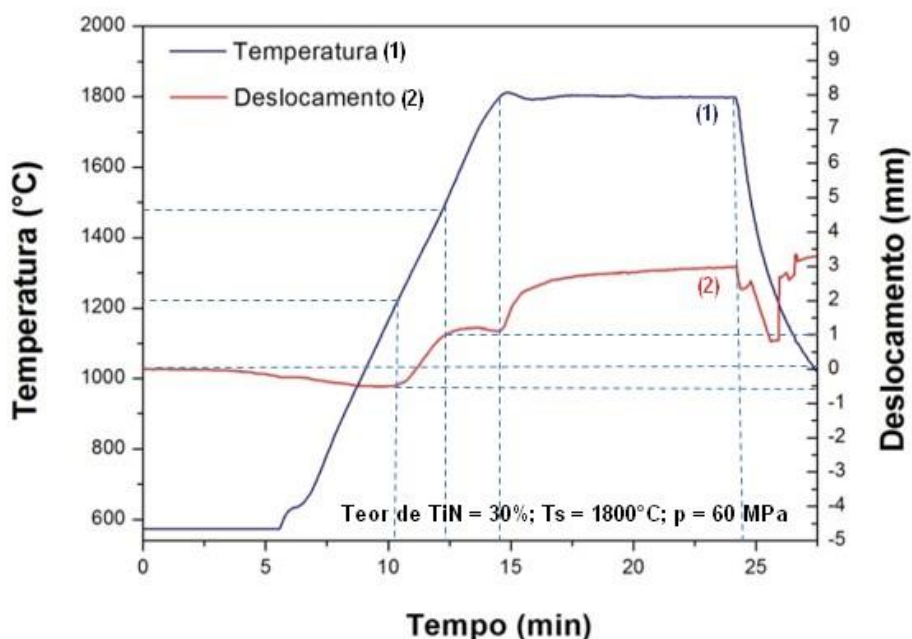


Figura 4.38: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 60 MPa.

Observa-se que o aquecimento até a isoterma de 1800 °C durou cerca de 14 minutos. A amostra nos primeiros 10 minutos sofreu uma expansão de aproximadamente 0,5 mm e sua contração teve início à 1200 °C. A partir desta temperatura, observou-se que uma contração de cerca de 1,5 mm relacionada à variação de temperatura de 1200 °C a 1500 °C ocorreu em 2,3 minutos, aproximadamente. À medida que a temperatura foi elevada, para atingir a isoterma de 1800 °C, a amostra não sofreu contração por 2,5 min, e uma vez atingida a isoterma de 1800 °C houve contração de 2,0 mm em 10 minutos de permanência na isoterma.

Nas amostras em que a temperatura de sinterização atingiu 1800 °C, observou-se nos patamares o comportamento da transformação de fase do cBN em hBN.

A Figura 4.39 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada à 1800 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

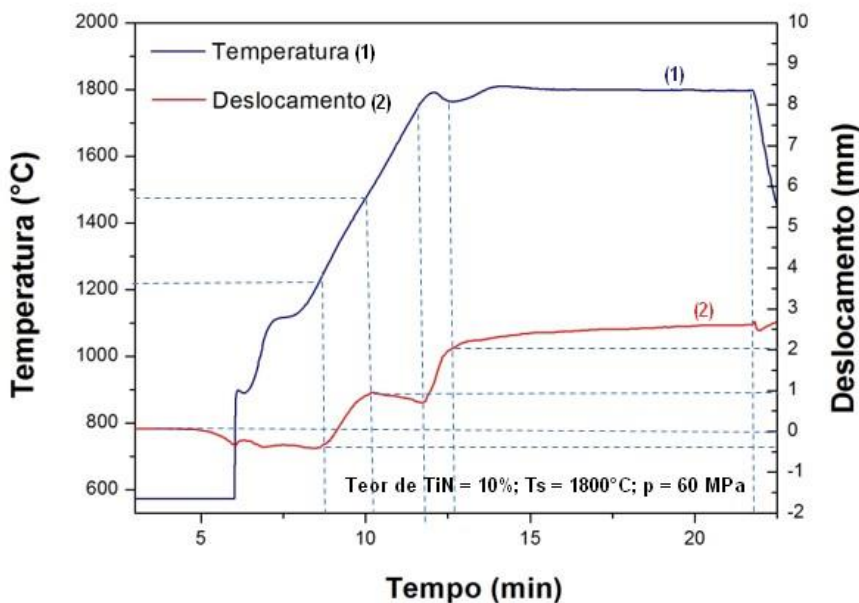


Figura 4.39: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada a 1800 °C e submetida a pressão de 60 MPa.

A Figura 4.39 mostra que o aquecimento até a isoterma de 1800 °C durou cerca de 12,5 minutos. A amostra nos primeiros 8 minutos sofreu uma expansão de aproximadamente 0,5 mm e começou a contrair quando atingiu 1200 °C, aproximadamente. A partir desta temperatura, observou-se uma contração de cerca de 1,5 mm correspondendo à variação de temperatura de 1200 °C a 1500 °C em 1,2 minutos, aproximadamente. À medida que a temperatura continuou a subir, em direção à isoterma de 1800 °C, a amostra sofreu uma ligeira expansão durante 2,0 minutos. A partir de 1800 °C, ocorreu mais uma contração de 1,0 mm em 1,0 minuto e durante os 10 minutos finais a amostra sofreu uma discreta contração segundo a taxa de 0,2 mm/min.

A Figura 4.40 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

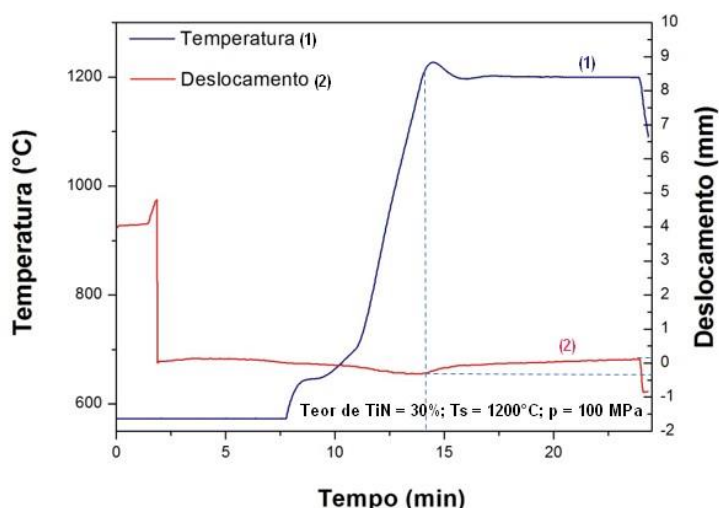


Figura 4.40: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 100 MPa.

O aquecimento no processo de sinterização desta amostra durou cerca de 14 minutos. O comportamento no que se refere à contração desta revela que a sinterização não evoluiu o esperado devido à baixa temperatura de sinterização em questão (1200 °C). Durante o patamar de 1200 °C ocorreu uma discreta contração. As observações feitas para estas curvas são características de uma amostra que não teve uma sinterização efetiva.

A Figura 4.41 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 100 MPa.

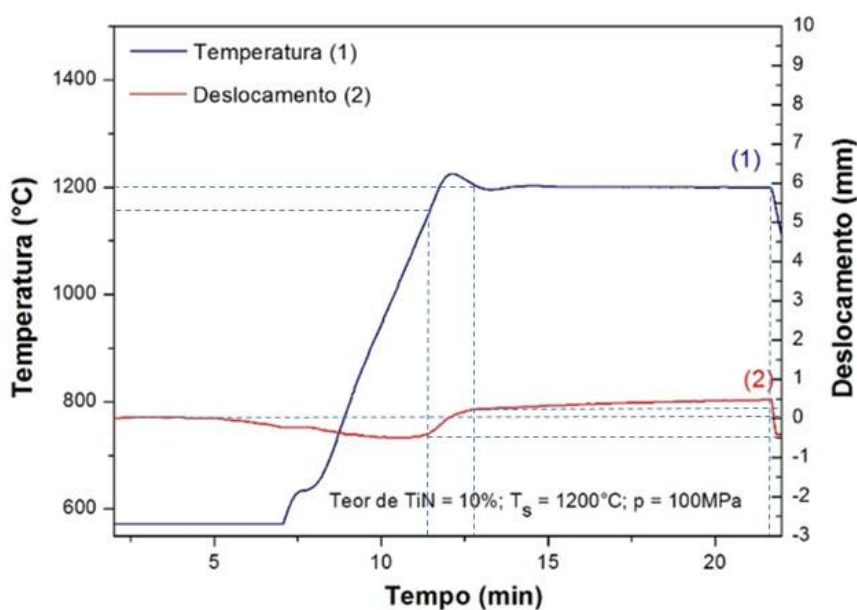


Figura 4.41: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 100 MPa.

O aquecimento até a isoterma de 1200 °C durou cerca de 13 minutos. Houve nos primeiros 11 minutos uma pequena expansão de aproximadamente 0,5 mm até atingir 1150 °C, aproximadamente. A partir desta temperatura, observou-se uma contração de 0,7 mm correspondente à variação de temperatura de 1150 °C à 1200 °C em 1,2 minutos. Durante o patamar de 1200 °C, a amostra sofreu uma discreta contração, provavelmente como efeito da pressão utilizada. Mais um caso de não sinterização da amostra.

A Figura 4.42 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

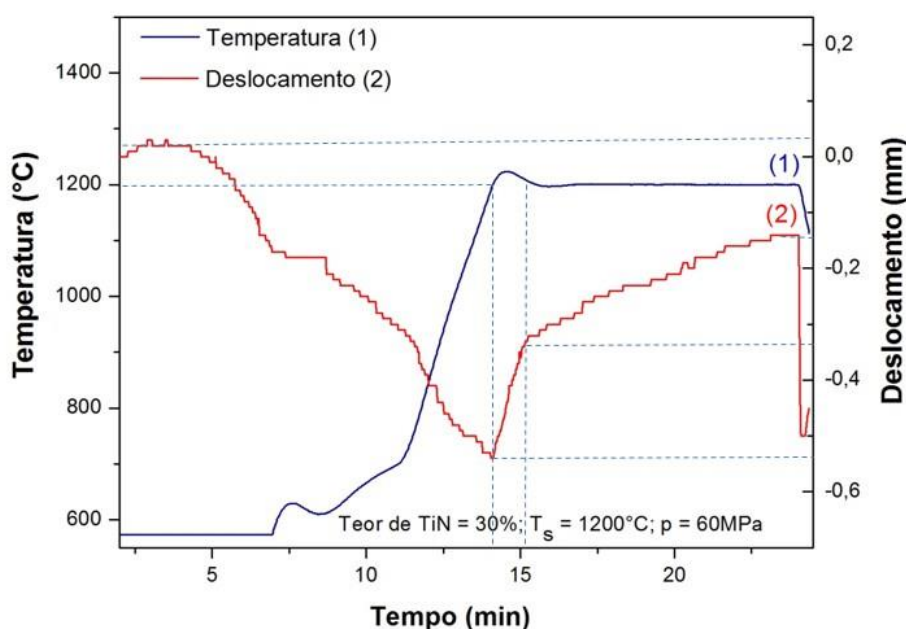


Figura 4.42: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-30TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 60 MPa.

O aquecimento até a isoterma de 1200 °C durou cerca de 14,0 minutos. A amostra neste primeiro intervalo de tempo sofreu uma expansão de aproximadamente 0,6 mm e começou a contrair quando atingiu 1200 °C (0,2 mm/min). Ao longo deste patamar, a amostra sofreu mais uma contração 0,2 mm, porém, em 10 minutos.

A Figura 4.43 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada à 1200 °C e submetida à pressão de 60 MPa.

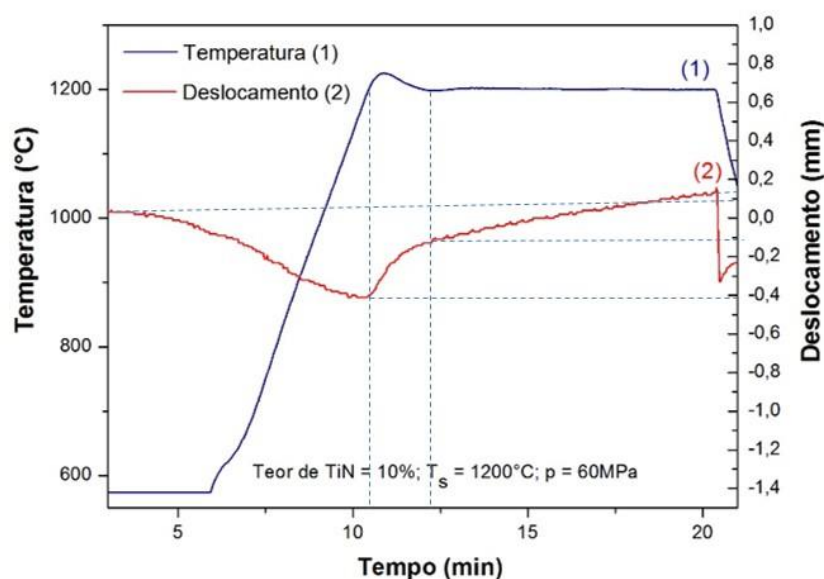


Figura 4.43: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-10TiN sinterizada a 1200 °C e submetida a pressão de 60 MPa.

O aquecimento até a isoterma 1200 °C durou cerca de 11,5 minutos. No primeiro intervalo de tempo, sofreu uma pequena expansão de aproximadamente 0,5 mm e começou a contrair quando atingiu 1200 °C. A partir de então, observou-se uma contração de cerca de 0,3 mm em 2,0 minutos. E ao longo do mesmo patamar sofreu, mais uma vez, uma discreta contração de 0,15 mm em 7,5 minutos. Não houve sinterização.

A Figura 4.44 exibe as curvas de contração linear (deslocamento) e temperatura, verificadas na SPS, para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-20TiN sinterizada à 1500 °C e submetida à pressão de 80 MPa.

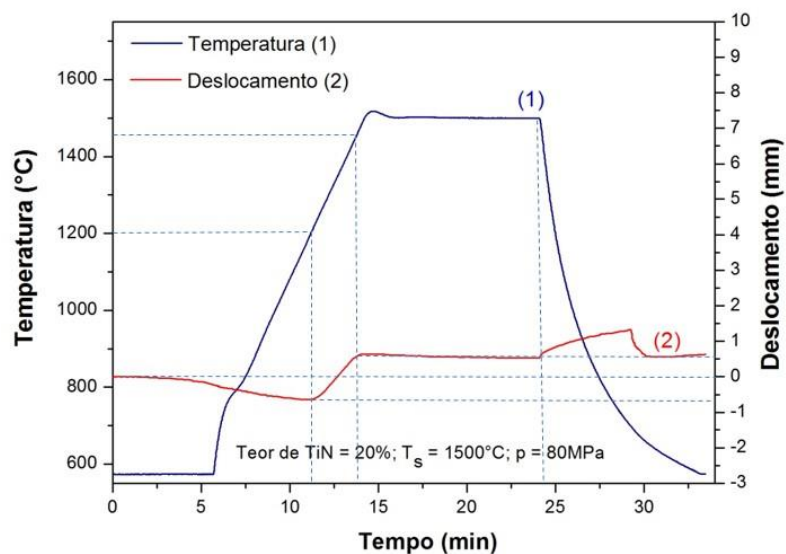


Figura 4.44: Gráfico de temperatura e deslocamento versus tempo do processo SPS para amostra do sistema cBN-Al₂O₃-20TiN sinterizada a 1500 °C e submetida a pressão de 80 MPa.

Neste caso, o aquecimento até a isoterma durou cerca de 14,0 minutos. Durante os 12 minutos iniciais constatou-se que a amostra expandiu aproximadamente 0,7 mm. Quando a temperatura de 1200 °C foi atingida, houve uma contração de 1,1 mm em 2,5 minutos até a temperatura de 1450 °C. A partir de 1500 °C a amostra não sofre contração (10 minutos que correspondem ao tempo do patamar). Quando o processo de sinterização chegou ao fim, o resfriamento teve início e uma ligeira expansão de 1 mm foi observada, provavelmente em consequência do alívio da pressão.

Nas micrografias desta amostra, observou-se que não houve transformação total do cBN para o hBN, como nas amostras sinterizadas à 1800 °C, o que justifica os melhores resultados por meio destes parâmetros. Ao correlacionar a interpretação das curvas de sinterização com a caracterização microestrutural, compreende-se o motivo pelo qual as curvas não revelaram contração durante a isoterma.

Tendo em vista a análise das curvas de sinterização das amostras sinterizadas à 1500 °C e 1800 °C, supõe-se que não haja necessidade de um tempo de 10 minutos para a permanência na temperatura máxima de sinterização, uma vez que não foram observadas taxas de contração significativas durante este intervalo de tempo. O que leva à hipótese, portanto, de que a fase final de arredondamento e fechamento dos poros tenha sido encerrada antes do término do patamar. Tempos menores podem ser selecionados, a fim de reduzir a probabilidade de crescimento de grãos devido à exposição do material a altas temperaturas por tempos prolongados, desnecessariamente.

Nas amostras em que a temperatura de sinterização atingiu 1800 °C observou-se contração em dois momentos do processo, sugerindo a ocorrência da transformação reversa do cBN.

4.8 Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a densidade

A Tabela 4.3 mostra que a adição de TiN influenciou significativamente a densificação, porém, de forma distinta para os diferentes conjuntos de parâmetros analisados no presente trabalho. Possíveis explicações podem ser dadas a partir da distribuição de partículas eletricamente condutoras em uma matriz de Al₂O₃-cBN.

Tabela 4.3: Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de densidade aparente e relativa.

AMOSTRA	VARIÁVEIS			RESPOSTAS	
	TiN (%)	Pressão (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
1	30	100	1800	3,810	92,553 ± 0,684
2	10	100	1800	3,461	89,236 ± 0,515
3	30	60	1800	3,552	86,279 ± 1,570
4	10	60	1800	2,711	69,901 ± 1,345
5	30	100	1200	3,072	74,627 ± 0,349
6	10	100	1200	3,337	86,028 ± 0,245
7	30	60	1200	2,973	72,226 ± 1,846
8	10	60	1200	2,783	71,754 ± 0,359
9 (Valor médio)	20	80	1500	3,787	95,718 ± 1,320

Segundo a revisão bibliográfica em questão, tem-se que a sinterização por SPS, utiliza corrente elétrica pulsada como fonte de aquecimento no processo. Esta corrente é gerada nos pistões onde é aplicada uma diferença de potencial. Para o sistema cBN-Al₂O₃, de alta resistividade, o aquecimento da amostra se dá por condução da matriz condutora de grafite densificado para a amostra. Contudo, uma vez que grãos de um elemento eletricamente condutor são adicionados ao sistema de partida, a corrente consegue passar pelo material, inclusive. Desta forma, o aquecimento não é mais somente gerado por condução pelo efeito joule a partir da matriz, mas também há um aquecimento local entre partículas, obtido pela passagem dos pulsos de corrente pelas partículas condutoras. Sendo assim, acredita-se que exista um alcance de temperatura interpartículas elevado, de valor desconhecido.

Todavia, diferentes formas de distribuição dos grãos de TiN de acordo com os parâmetros de sinterização, podem ter causado os resultados heterogêneos que foram obtidos para tal análise.

No que tange à influência dos parâmetros pressão e temperatura, as amostras seguiram apresentando o mesmo comportamento, no entanto, a partir dos resultados desta segunda etapa da pesquisa, a variável teor de TiN tornou-se o foco da discussão presente.

Para melhor compreensão do efeito do TiN sobre a densificação, houve a necessidade de dispor os resultados conforme a Tabela 4.4.

Analisando isoladamente os pontos E, F e H, na Tabela 4.4 tem-se que estes valores baixos, são, de fato, devido a não sinterização do material, uma vez que a temperatura não foi o suficiente, conforme já discutido em outras seções.

Todavia, por meio da análise dos pontos G e H, observou-se uma discrepância entre tais valores. Tem-se que o fator pressão, neste caso, exerceu sua influência no aumento do contato entre as partículas, de uma forma geral. Todavia, no ponto H, isto não pode ser comprovado. Supõe-se que o aumento local de temperatura, acarretado pela passagem de corrente por uma maior fração de TiN, tenha levado a um ligeiro crescimento de grão, reduzindo a área de contorno do mesmo, prejudicando os valores de densificação.

Para os pontos A e B, a formação do hBN, pela transformação reversa do cBN, exibiu sua forte influência sobre a densificação. Uma vez que os grãos de TiN alocaram-se preferencialmente próximos aos grãos de cBN, o aumento da temperatura local, pelo efeito da passagem de corrente, favoreceu a formação do hBN. Vide o menor valor para a densidade relativa no ponto A.

No entanto, a formação dos aglomerados devido a maior fração de TiN no ponto B pode ter favorecido uma sinterização mais efetiva da matriz de Al_2O_3 pelo aumento da temperatura entre TiN- Al_2O_3 . Segundo Klimczyk (2004), uma vez que o TiO_2 não é estável a altas temperaturas, o aumento deste parâmetro previne a formação desta fase. Logo, acredita-se que o valor de densificação relativamente mais alto para o ponto B em relação ao ponto A, deve-se à inibição da formação de TiO_2 que reduz a densificação do material, conforme já visto.

Paralelamente, os pontos C e D ofereceram os valores mais altos para a densidade relativa até o dado instantâneo. O que pode indicar, novamente que a pressão exercida para tais amostras, elevou o contato interpartículas, favorecendo uma maior densificação.

Tabela 4.4: Alteração da densidade dos compósitos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-cBN-TiN}$, com adição de TiN, em relação à densidade da mistura partida de cBN- Al_2O_3 (Densificação)

1800 °C		
	10% de TiN	30% de TiN
60 MPa	69,901% ↓ Ponto A	86,279% ↓ Ponto B
100 MPa	89,236% Ponto C (não sofreu alteração)	92,553% ↑ Ponto D
1200 °C		
	10% de TiN	30% de TiN
60 MPa	71,754% ↓ Ponto E	72,226% ↓ Ponto F
100 MPa	86,028% ↑ Ponto G	74,627% ↓ Ponto H

NOTA: As setas indicam aumento ou redução de densificação em relação ao sistema isento de TiN.

Observou-se, desta forma, que diante da complexidade deste sistema, parâmetros extremos são prejudiciais. Fator comprovado quando voltou-se à Tabela 4.3 e analisou-se a amostra 9. Valores intermediários para pressão, temperatura e fração de TiN, culminaram no valor mais alto para densidade relativa no presente estudo.

4.9 Efeito dos parâmetros de sinterização sobre a Dureza Vickers

Tabela 4.5: Variáveis programadas em sinterização via SPS e resultados de Dureza Vickers para amostras com diferentes frações de TiN.

AMOSTRA	VARIÁVEIS			RESPOSTA
	TiN (%)	Pressão (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)	Dureza Vickers (GPa)
1	30	100	1800	7,1 ± 1,3
2	10	100	1800	5,4 ± 1,8
3	30	60	1800	1,9 ± 0,2
4	10	60	1800	1,7 ± 0,5
5	30	100	1200	**
6	10	100	1200	**
7	30	60	1200	**
8	10	60	1200	**
9 (Valor médio)	20	80	1500	~10,4 ± 0,8

Nota: ** Não foi possível realizar o ensaio com precisão. Dureza provavelmente inferior a menor especificada na tabela em questão.

Na Tabela 4.5, pode-se observar que não foi possível realizar o ensaio de Dureza Vickers para amostras sinterizadas à 1200 °C. Na Tabela 4.6, ficou ainda mais claro que à 1200 °C não houve sinterização efetiva, uma vez que a temperatura máxima de sinterização utilizada não foi suficiente para a sinterização do compósito em questão. Uma vez que não houve sinterização, a preparação metalográfica do topo da amostra não foi bem sucedida, como pôde-se comprovar na Figura 4.45.

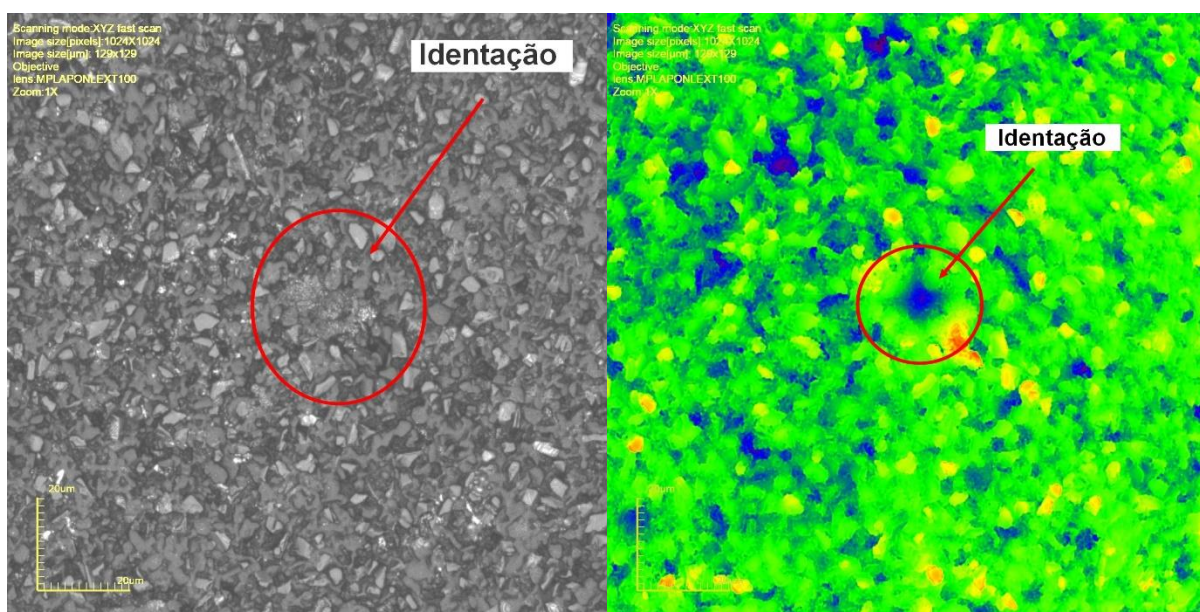


Figura 4.45: Micrografias com identações indicadas de uma amostra do sistema cBN-Al₂O₃ sem adição de TiN sinterizada a 1200 °C, sob pressão de 60 MPa exemplificando a impossibilidade de medição das diagonais da impressão para cálculo da Dureza Vickers. Microscopia Confocal.

Este fato deve-se a uma microestrutura completamente heterogênea (Figura 4.45), onde as partículas não tiveram a força motriz necessária para interagirem entre si. Desta forma, tem-se que a indentação feita não possibilitou a medição das diagonais e conseqüentemente, não foram emitidos os valores para dureza destes compósitos.

Uma vez apresentados os resultados para a Dureza Vickers na Tabela 4.5, houve a necessidade de dispor os mesmos no formato da Tabela 4.6, a fim de obter-se uma melhor compreensão do efeito do TiN sobre a dureza Vickers.

Tabela 4.6: Resultados de Dureza Vickers com variáveis de Pressão e Temperatura da SPS, para o sistema cBN-Al₂O₃-TiN, sem e com adição de TiN

60 MPa		
Teor de TiN (%)	1200 °C	1800 °C
0	X	6,2 GPa (Ponto A)
10	X	1,7 GPa (Ponto B)
30	X	1,9 GPa (Ponto C)
100 MPa		
	1200 °C	1800 °C
0	X	3,6 GPa (Ponto D)
10	X	5,4 GPa (Ponto E)
30	X	7,1 GPa (Ponto F)
80 MPa		
	1500 °C	
0	6,3 GPa (Ponto G)	
20	10,4 GPa (Ponto H)	

Em contrapartida, para as temperaturas de 1500 °C e 1800 °C, a dureza pode ser medida, contudo, não foi possível calcular a tenacidade à fratura das amostras, uma vez que não houve propagação de trincas devido à fragilidade excessiva na interface do compósito, conforme mostrado na Figura 4.46.

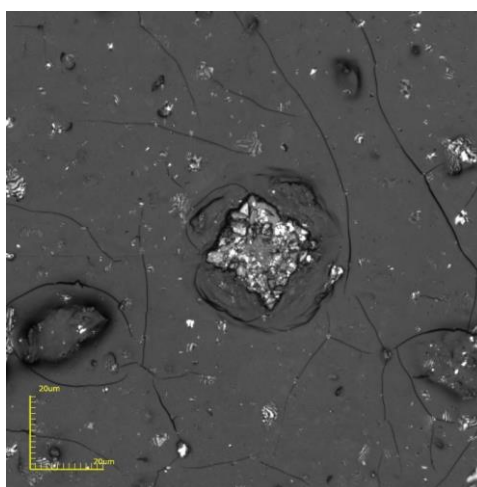


Figura 4.46: Micrografia exibindo a identificação de uma amostra do sistema cBN-Al₂O₃ com adição de 20% de TiN sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa. Microscopia Confocal. Aumento de 2136X.

Conforme constatou-se na Seção 4.7.2.1, a interação entre o TiN e o cBN levou à formação do TiB₂ e do TiO₂.

Segundo Klimczyk (2004), nas amostras com adição de TiN, a interface entre estes grãos e os do cBN, é o local onde as novas fases são, preferencialmente, formadas. Uma vez que o TiB₂ é uma fase de alta dureza e difícil sinterabilidade, o mesmo pode ter fragilizado a interface do compósito.

Adicionalmente, a formação do TiB₂ levou ao desprendimento dos gases N₂ e Ti, levando a uma maior porosidade da região e acarretando em formação de TiO₂ extra, conforme discutido também na Seção 4.7.2.1. Como sabe-se, a porosidade é um defeito que funciona como concentrador de tensão e de acordo, mais uma vez, com Klimczyk (2004) a formação de TiO₂ tende a reduzir as propriedades mecânicas da região. Todos os dados levam a afirmação de Benko et al. (1999) citado por Hotta e Goto (2010) que relataram em seus estudos que a reação do TiN com o cBN ocorre em amplas faixas de temperatura e pressão enfraquecendo a própria ligação entre ambos por meio da formação de TiB₂. Estudos que vêm ao encontro do observado neste presente trabalho. Principalmente na avaliação da fratura frágil do compósito. Revelando uma falha por clivagem sem propagação de trincas (Figuras 4.22 e 4.23).

Analisando de forma particular as amostras sinterizadas à 1800 °C, observou-se que estas exibem comportamentos discrepantes entre si uma vez que a pressão é alterada.

Para analisar os fenômenos ocorridos, tomou-se partido da mesma disposição de resultados utilizada na para as amostras sem TiN. Para tal, cabe enfatizar que a presença do elemento condutor elétrico na matriz levou a uma temperatura local (interpartículas), nas proximidades dos grãos de TiN, maior que aquela medida pelo pirômetro óptico durante o procedimento de sinterização. Isto ocorreu devido à passagem de corrente elétrica pelos grãos de TiN, conforme abordado anteriormente.

Logo, a temperatura local elevada, pode ter favorecido o crescimento exacerbado de grãos da Al₂O₃ em detrimento da dureza. Além disso, a formação do hBN por meio da transformação reversa do cBN pode ter sido acentuada a partir deste acréscimo da temperatura. O que pode explicar, portanto, os valores baixíssimos apresentados pelos pontos B e C na Tabela 4.6. Diferentemente do resultado exibido no ponto A que corresponde ao sistema sem adição de TiN.

Comportamento oposto foi apresentado pela sequência de valores crescentes do ponto D ao F. Este conjunto de resultados foram obtidos sob a pressão de 100 MPa, que como visto outrora, para a densidade aparente, propiciou um contato interpartículas maior, favorecendo a maior densificação do material e consequente aumento da dureza.

Outro fator, relatado por Hotta e Goto (2008) é a propagação das trincas através dos grãos de cBN. Porém, os mesmos sofreram transformação reversa, formando hBN, fator que pode ter causado, também, um decréscimo na tenacidade à fratura do compósito.

4.10 Efeito da adição de TiN na resistividade elétrica do sistema Al₂O₃-cBN

A Tabela 4.7 mostra que a variação na resistividade elétrica dos compósitos pode ser fundamentada, primeiramente, pela adição de TiN que possui uma baixa resistividade elétrica equivalente a $1,49 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ e logicamente, um alto valor para condutividade ($5 \times 10^6 (\Omega \cdot m)^{-1}$).

Em materiais compósitos do tipo cerâmico-cerâmico a partir da inclusão de partículas condutoras (TiN, para o dado caso), passa a não resultar somente da soma das contribuições eletrônicas e iônicas de cada uma das fases, mas também da interconectividade das dispersões das partículas condutoras de eletricidade na matriz cerâmica (SENE E MARTINELLI). O uso de teorias apresentadas por estudos anteriores, foi de grande relevância para a compreensão dos resultados obtidos.

Ainda segundo Sene e Martinelli, o aumento da fração das partículas condutoras proporcionou conexões contínuas, como caminhos por onde a corrente elétrica não encontra alta resistividade para sua passagem. Portanto, para estes sistemas, foi observada uma redução significativa da resistividade elétrica.

A variação da condutividade elétrica está em função da fração das partículas condutoras. E esta transição de um carácter de material isolante elétrico para um condutor foi denominada como limite de percolação (COELHO; MORALES, 2017).

Paralelamente, a adição de partículas condutoras em matriz com comportamento isolante, beneficiou a sinterização por SPS, uma vez que a corrente, como fonte de aquecimento pode passar pelo material provocando altas

temperaturas locais durante a sinterização dos compósitos, favorecendo o coalescimento dos grãos.

Tabela 4.7: Valores de resistividade e condutividade elétrica dos compósitos sinterizados em função do teor de TiN obtidos por meio do método das 4 pontas. Onde, MP corresponde à mistura de partida.

AMOSTRA	%TiN	ρ ($\Omega.m$)	σ ($\Omega.m$)⁻¹
MP1	0	$1,04 \times 10^7$	$(9,66 \pm 0,19) \times 10^{-8}$
MP2	0	$1,41 \times 10^{-2}$	$(7,08 \pm 2,90) \times 10$
MP3	0	$1,77 \times 10^7$	$(5,65 \pm 0,72) \times 10^{-8}$
MP4	0	$8,26 \times 10^{-4}$	$(1,21 \pm 0,03) \times 10^3$
MP5	0	$7,03 \times 10^{-3}$	$(1,42 \pm 0,18) \times 10^2$
1	30	$3,10 \times 10^{-4}$	$(3,22 \pm 0,20) \times 10^3$
2	10	$1,98 \times 10^7$	$(5,04 \pm 1,96) \times 10^{-8}$
3	30	$1,27 \times 10^{-5}$	$(7,87 \pm 0,33) \times 10^4$
4	10	$7,41 \times 10^6$	$(1,35 \pm 2,17) \times 10^{-7}$
5	30	$1,71 \times 10^{-4}$	$(5,85 \pm 0,12) \times 10^3$
6	10	$3,64 \times 10^{-4}$	$(2,75 \pm 0,09) \times 10^3$
7	30	$2,27 \times 10^{-4}$	$(4,41 \pm 0,18) \times 10^3$
8	10	$1,36 \times 10^{-3}$	$(7,35 \pm 0,89) \times 10^2$
9 (Valor médio)*	20	$3,98 \times 10^{-4}$	$(2,51 \pm 0,90) \times 10^3$

Nota: ***média aritmética**

O mecanismo de condução elétrica para o sistema Al_2O_3 -cBN-TiN, consistiu, desta forma, na formação de uma rede composta por uma fase eletricamente condutora de TiN dispersa na matriz de alumina e próximas dos grãos de cBN, conforme a Figura 4.47 propõe para a adição de 20% de TiN no sistema Al_2O_3 -cBN sinterizados a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa.

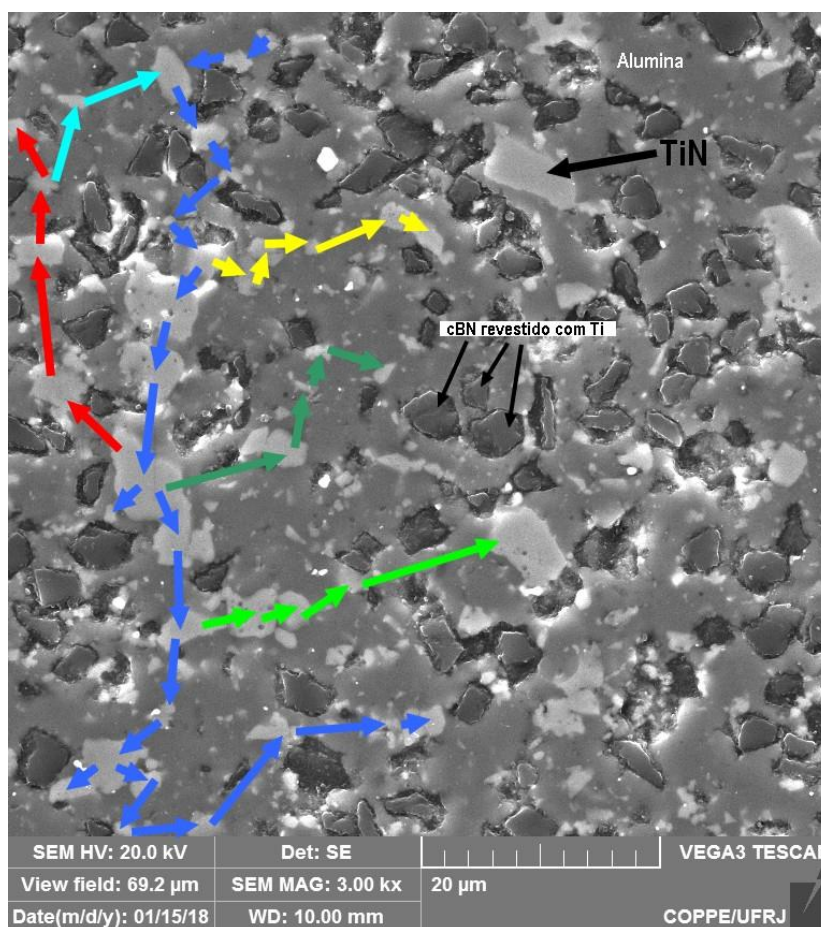


Figura 4.47: Representação do mecanismo de condução elétrica para o sistema Al_2O_3 -cBN-TiN. As setas indicam possíveis caminhos para a passagem da corrente elétrica. Microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 3000X.

A Figura 4.48 mostra a variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1800 °C e 100 Mpa e constatou-se que a adição de 10% de TiN não provocou mudança significativa na condutividade do compósito.

Observou-se, entretanto, que a adição de 30% de TiN, neste conjunto de parâmetros, provocou uma grande variação na condutividade elétrica. Fato justificado pela possível formação de uma rede condutora na matriz de alumina.

Huang (2012) também reportou em seu trabalho que quando a fração da fase condutora de TiN está abaixo do limiar de percolação, já abordado na presente discussão, a propriedade isolante da matriz é conservada.

Vale ressaltar que a 1800 °C, ocorre a transformação reversa do cBN para hBN, e portanto, o hBN formado possui uma resistividade menor que a do cBN (10^6 – 10^{11} $\Omega\cdot\text{m}$ para o hBN, contra 2×10^{12} $\Omega\cdot\text{m}$ para o cBN) favorecendo este acréscimo

no valor da condutividade elétrica. Com adição de 30% de TiN, por meio das micrografias observou-se a formação de uma rede de TiN, onde a corrente consegue passar.

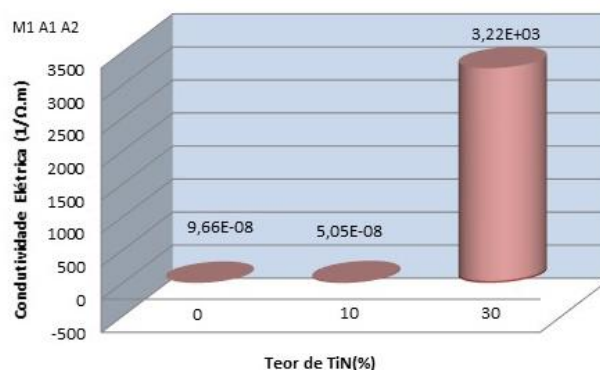


Figura 4.48: Variação de Condutividade elétrica dos compósitos de Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1800 °C e 100 MPa.

Observando os valores da condutividade para as amostras sinterizadas à 1200 °C sob pressão de 60 Mpa, na Figura 4.49, notou-se que há um valor relativamente alto de condutividade elétrica para um material sem adição do elemento condutor. Neste caso, tem-se que os parâmetros não foram suficientes para a sinterização efetiva dos compósitos, conforme já abordado. Esta situação pode ser explicada facilmente, uma vez que os grãos de cBN utilizados eram revestidos por titânio e desta forma, seus contatos com as partículas podem ter possibilitado um caminho para a corrente elétrica. Observou-se, ainda, que a adição de 30% de TiN provocou um aumento considerável da condutividade. Provavelmente pelo aumento da fase condutora.

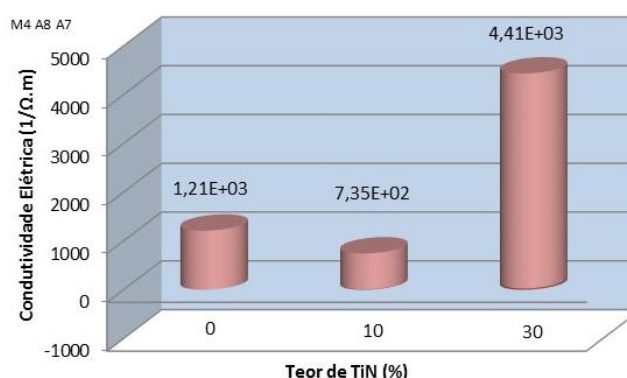


Figura 4.49: Variação de Condutividade elétrica dos compósitos Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas a 1200 °C e 60 MPa.

Analisando a Figura 4.50, observou-se que a baixa pressão e alta temperatura proporcionaram a mudança significativa na condutividade com adição

de 30% de TiN, uma vez que o aumento da temperatura leva a uma redução exponencial do valor da resistividade elétrica (SENE; MARTINELLI). Em paralelo, a formação da rede condutora, como relatado anteriormente, favoreceu a redução da resistividade, em virtude da fração superior de TiN.

Observou-se que com 10% de TiN, não se atingiu o limiar de percolação, sendo assim, a resistividade do compósito é regida pela matriz de alumina, de acordo com Coelho e Morales (2016).

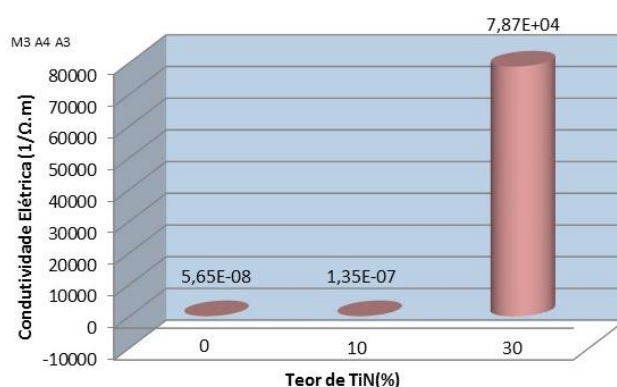


Figura 4.50: Variação de condutividade elétrica dos compósitos de Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas à 1800 °C e 60 MPa

Os valores de condutividade, na Figura 4.51, indicam o que já fora observado na Figura 4.49. A temperatura de sinterização não foi suficiente para a sinterização do compósito. O compósito sem adição de TiN mostrou-se relativamente condutor elétrico devido às partículas de cBN estarem recobertas por titânio. Aumentando a fração de TiN, notou-se aumento na condutividade devido à fase condutora estar propiciando a passagem da corrente.

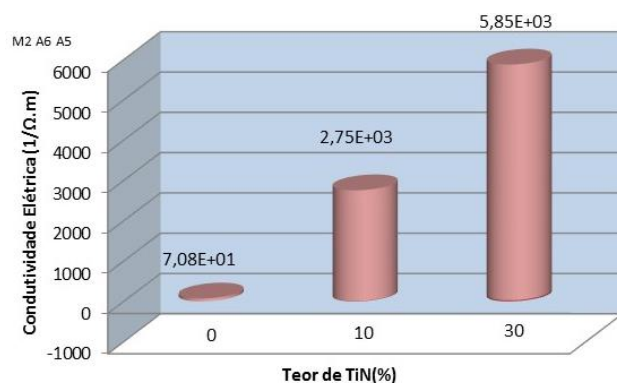


Figura 4.51: Variação de Condutividades elétrica dos compósitos Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas à 1200 °C e 100 MPa.

A Figura 4.52, por sua vez, apresentou um aumento na condutividade com aumento da fração de TiN, conforme avaliado outrora. Vale ressaltar que os parâmetros utilizados neste caso, proporcionaram melhores resultados em termos de densificação e dureza.

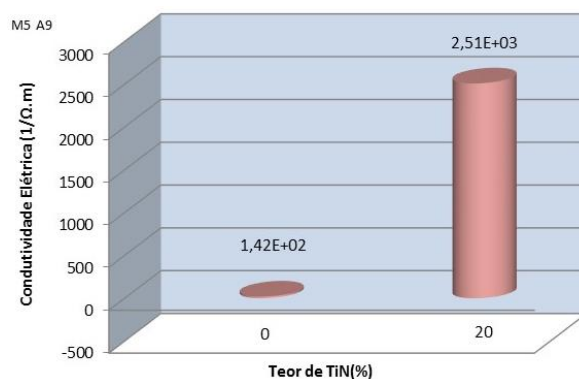


Figura 4.52: Variação de Condutividades elétrica dos compósitos de Al_2O_3 -cBN-TiN em função do teor de TiN para amostras sinterizadas à 1500 °C e 80 MPa.

Portanto, pode-se supor que além dos parâmetros ótimos selecionados para tais amostras, com essa porcentagem de TiN, a temperatura interpartículas sofreu um acréscimo, porém não o suficiente para transformar totalmente o cBN em hBN. Resultado positivo, portanto, para a dureza do compósito.

As partículas de cBN recobertas por titânio propiciaram a condutividade com 0% de TiN, conforme esperado.

Entretanto, confirmando as hipóteses de Sene e Martinelli; Coelho e Morales (2016), ao analisar a Tabela 4.7, tem-se que os maiores valores para condutividade, são, de fato, para a maior fração de TiN.

4.11 Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

As Figuras 4.53 e 4.54 apresentam os resultados da análise por EDS das amostras sinterizadas sem e com adição de TiN, com o objetivo de identificar a distribuição dos elementos no compósito. Observou-se que as análises confirmaram, nas regiões, que os diferentes contrastes se referem às diferentes fases do compósito.

Devido aos pós de partida utilizados, identificou-se a presença de Al, B, Ti, O e N. Vale ressaltar que o oxigênio está presente, porém, sobreposto ao seu pico

está o boro, segundo informações técnicas do Prof. Flavio Tomasini, do Instituto militar de Engenharia – IME, que operou o equipamento.

A Figura 4.53 indica a presença dos elementos presentes na amostra: Al, B, O, Ti e N. Chamando atenção para o elemento Ti, tem-se que apesar deste compósito não ter adição de TiN, a presença discreta do Ti se dá, uma vez que os grãos de cBN estão revestidos pelo próprio.

A análise pontual, por sua vez, confirma a presença das fases formadas durante a sinterização, por meio dos elementos que as constituem.

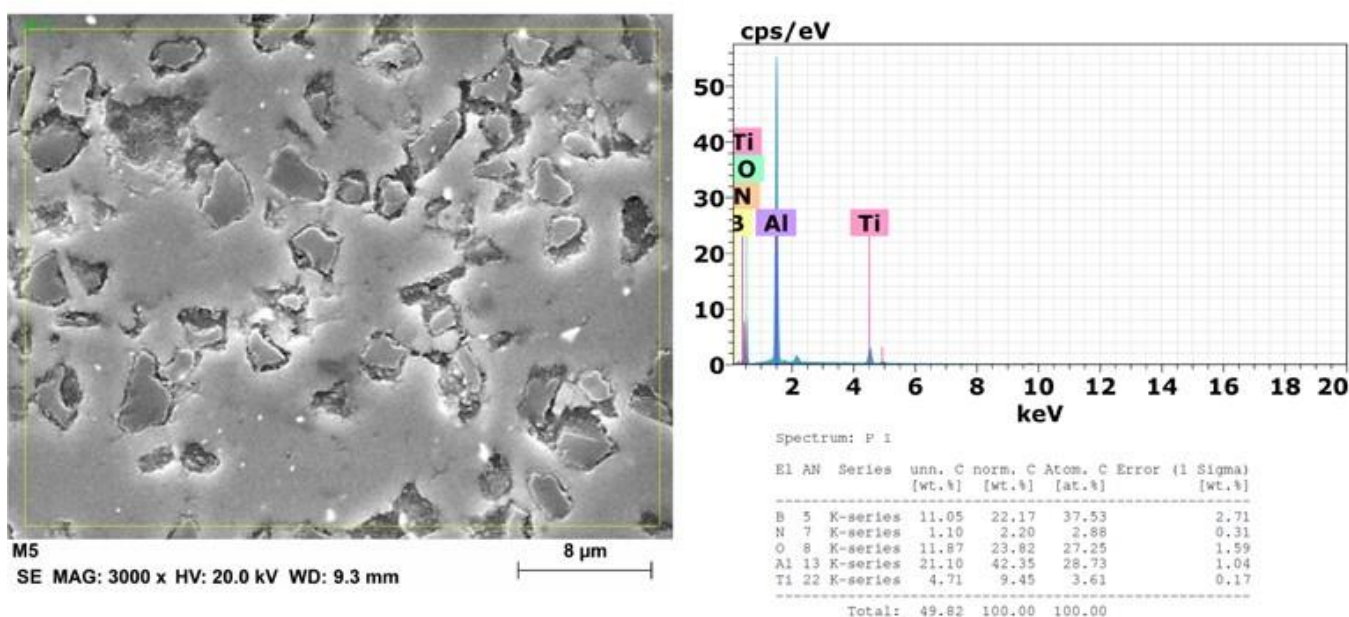


Figura 4.53: Mapeamento do topo de uma amostra sem adição de TiN sinterizada à 1500 °C sob pressão de 80 MPa (Imagens IME-RJ).

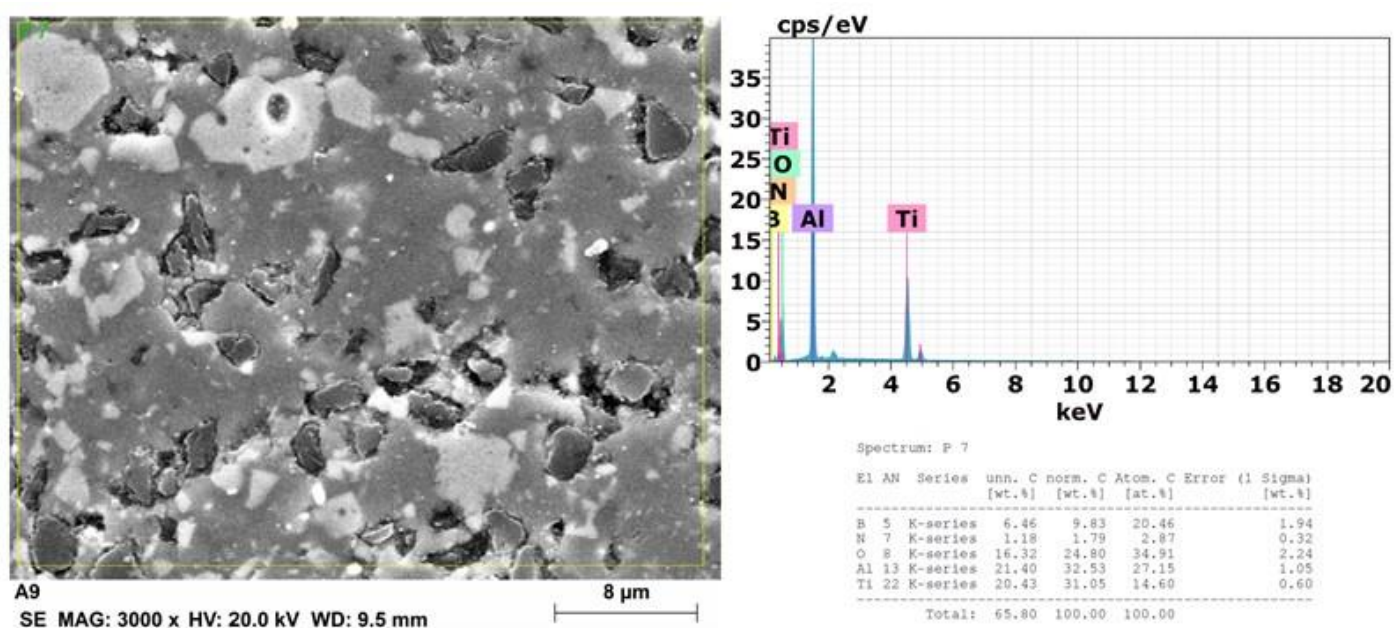


Figura 4.54: Mapeamento do topo de uma amostra com 20% TiN sinterizada à 1500 °C sob pressão de 80 MPa (Imagens IME-RJ).

Na Figura 4.55, a região delimitada pelo ponto 1, compreende exatamente a região onde houve a transformação reversa do cBN e consequente formação de hBN, justificando, portanto, a presença do B e do Ti. Este último revestia outrora o cBN. Conforme discutido anteriormente, na interface com a Al_2O_3 houve a reação da mesma com o hBN produzindo o aluminoborato do tipo Al_5BO_9 . Confirmou-se, então, a formação desta fase por meio da detecção dos elementos Al e O. A ausência do N já era esperada devido sua liberação pela reação de formação do Al_5BO_9 .

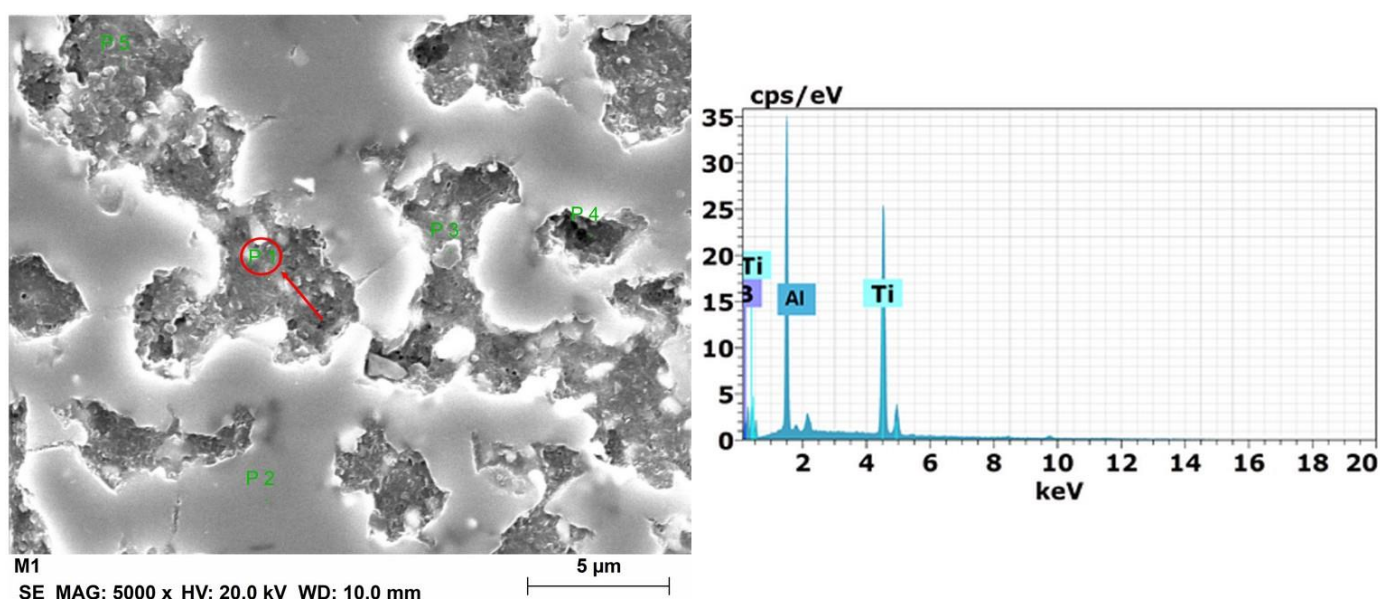


Figura 4.55: Análise pontual da região indicada (P1) em uma amostra sem TiN sinterizada à 1800 °C sob pressão de 100 MPa (Imagens IME-RJ).

Na Figura 4.56, a região indicada pelo ponto 3 (em vermelho) corresponde ao grão do TiN, confirmado pela detecção de Ti em intensidades superiores ao Al da matriz onde o TiN encontra-se disperso.

A região indicada pelo ponto 4 (em azul), por sua vez, corresponde à interface entre o hBN, outrora cBN, e o TiN. Portanto, foi detectada a presença de Al e B, devido à formação de Al_5BO_9 , e Ti, desta vez com maior intensidade, uma vez que os produtos da reação entre o cBN e o TiN foram o TiB_2 , TiO_2 .

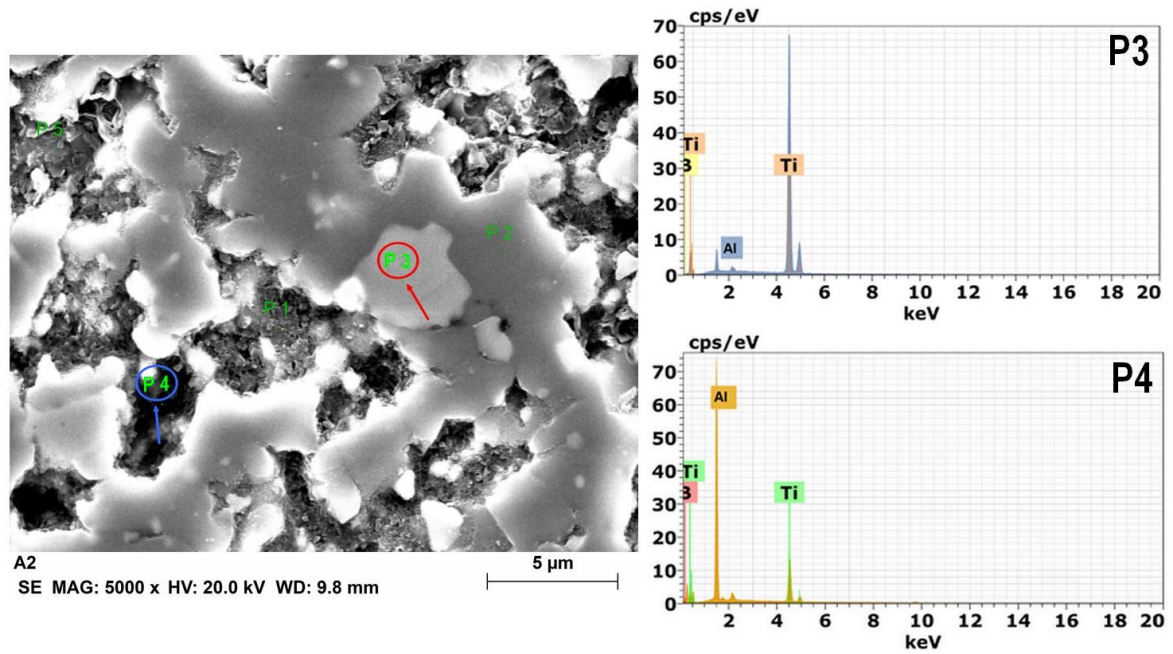


Figura 4.56: Análise pontual das regiões indicadas (P3 e P4) em uma amostra com 10% de TiN sinterizada à 1800 °C sob pressão de 100 MPa (Imagens IME-RJ).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Analisando o efeito de adição de TiN na estrutura e propriedades dos compósitos do sistema Al_2O_3 -cBN obtidos por SPS, pode-se chegar as seguintes conclusões.

A sinterização de compósitos cerâmicos isolantes elétricos de Al_2O_3 e cBN, via SPS, tornou-se mais eficiente quando foram incorporadas partículas condutoras ao sistema, como TiN, uma vez que, desta forma, facilitou-se a passagem da corrente elétrica pela mistura sinterizada.

Com aumento da fração de TiN adicionada à mistura de partida, MP (70% cBN + 30% Al_2O_3), de 0% a 30%, em peso, a condutividade elétrica do material sinterizado aumentou de $5,65 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ (não condutor) para $7,87 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ (condutor) com 30% de TiN (1800 °C e 60 MPa). A explicação deste fenômeno foi atribuída à formação de uma rede da fase eletrocondutora de TiN na matriz de Al_2O_3 -cBN, permitindo a passagem da corrente e alterando o mecanismo de condução elétrica para o compósito Al_2O_3 -cBN-TiN.

A fração ideal de TiN na mistura deve estar em torno de 20%, com 80% da mistura de partida. Valor este que já provoca a percolação elétrica do compósito possibilitando a passagem de corrente elétrica pelo material, não acarretando, contudo, em valores de temperatura interpartículas altos que possam favorecer a transformação reversa do cBN.

Alterações nas propriedades elétricas foram acompanhadas por alterações em outras propriedades dos compósitos sinterizados no presente trabalho. A densificação e Dureza Vickers sofreram variações. Para o caso de melhor resultado (20% de TiN, 80 MPa e 1500 °C), a densidade relativa variou de 93,40% (0% de TiN) para 95,72% e Dureza Vickers variou de 6,3 GPa para 10,4 GPa.

No processo de sinterização das misturas do sistema Al_2O_3 -cBN-TiN por SPS, o início da contração do material foi detectado a 1200 °C, marcando o início da sinterização dos compósitos, fato este verificado em todas as composições. A maior densificação das amostras sinterizadas foi verificada durante o aquecimento, intervalo compreendido entre 1200 °C e 1500 °C, onde observou-se maior taxa de

contração. Concluiu-se que a maior temperatura de sinterização do sistema Al_2O_3 -cBN-TiN analisado, não pode ultrapassar $1500\text{ }^\circ\text{C}$, devido à transformação reversa do cBN em hBN.

O aumento na pressão aplicada, por sua vez, influenciou ao favorecer a densificação, no sentido de promover um melhor empacotamento das partículas e beneficiou a dureza, apenas quando a temperatura havia atingido o valor para a sinterização do composto.

Alterando as composições das misturas de sinterização do sistema Al_2O_3 -cBN-TiN analisado e os parâmetros SPS escolhidos, os melhores resultados de densificação (96%) e dureza (10,4 GPa) foram obtidos na sinterização da mistura composta por 80% da mistura de partida e 20% de TiN, sinterizada à temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, sob pressão de 80 MPa. Porém, a maior variação na condutividade elétrica devido ao aumento da fração de TiN do material produzido foi obtida na sinterização da mistura sob pressão de 60 MPa e temperatura de $1800\text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo de permanência das misturas à temperatura máxima de sinterização no processo por SPS utilizado no trabalho foi 10 minutos. Todavia, levando em consideração as curvas de sinterização, onde não foram observadas mudanças significativas no que diz respeito à contração da amostra durante todo o patamar, concluiu-se que a exposição das mesmas misturas a altas temperaturas possa ser realizada em intervalos de tempo menores, podendo evitar o crescimento do grão de alumina.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a temperatura em torno de 1500 °C, a fim de ampliar a gama de temperaturas para sinterização do compósito em questão e definir com maior precisão parâmetros que não favoreçam a transformação reversa do cBN;
- Testar outras frações de TiN no dado sistema bem como sua incorporação em outras matrizes isolantes;
- Estudar o efeito da redução do tempo de permanência na Isoterma, averiguando a necessidade do tempo utilizado nos últimos trabalhos em SPS;
- Adicionar um ligante à mistura com o objetivo de melhorar a interface entre a matriz de Al₂O₃ e os grãos de cBN e a matriz de Al₂O₃ e os grãos de TiN;
- Estudar a influência dos aditivos Al e Ni como potenciais ligantes para o aprimoramento da interface, conforme mencionado na sugestão anterior;
- Pesquisar aditivos e/ou estudar parâmetros que possam inibir a formação de fases que fragilizam a interface do compósito em questão.

REFERÊNCIAS

ACTON, Q. A. A sol-gel route to nanocrystalline TiN coated cubic boron nitride particles. In: **Advances in Nanotechnology Research and Application**. Scholarly Editions, 2012;

ANSEMI-TAMBURINI, U. et al. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. **Materials Science and Engineering A**. v. 394, p. 139-148, 2005;

ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. **Acta Met**, v. 22, p. 275-289, 1974;

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: Informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Rio de Janeiro, 2002;

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2002;

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002;

AUERKARI, P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. VTT manufacturing Technology. Research Notes 1792, 1996;

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45-63, 1996;

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**. v. 115, p. 45-63, 1996;

BARBOSA, J. C. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio**. 2011. 142f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011;

BARRETO, R. P. **Desenvolvimento de mecanismo cinético para o crescimento de nitreto de boro**. 2002. p. 76. Projeto de Pesquisa submetido ao CENAPAD-SP – Ministério de Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, SP, 2002;

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced materials**, 2006;

BENKO, E. et al. cBN-TiN, cBN-TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 1838-1846, 1999;

BENKO, E. et al. Electron microscopy investigation of the cBN-Ti compound composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, p. 336-340, 2003;

BERTOLINO, N. et al. Electromigration effects in Al-Au multilayers. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 737-742, 2001;

BLOXAM, A. G. GB PATENT. n. 27002, 1906;

BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 213, p. 103-114, 1996;

BRAZ, D. C. et al. Influência das espécies do plasma na modificação das propriedades superficiais do titânio tratado por plasma de N₂ - Ar - O₂. **Revista Matéria**, v. 17, n. 2, p. 1035 – 1044, 2012;

BREGER, A. K.; JDANOV, G. S. Sobre a ligação química em grafite e nitreto de boro. **DAN URSS**. v. 28, n. 7, p. 16, 1940;

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó, **Holos**. v. 3, 2007;

CAHOON, H. P.; CHRISTENSEN, C. J. Sintering and grain growth of α -alumina. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 39, p. 337-344, 1956;

CHAGAS, S. **Desenvolvimento de compósitos a base de nitreto cúbico de boro com matriz de nitreto de silício para produção de ferramentas**. 2012. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2012;

CHAIM, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. 443, p. 25-32, 2007;

CHARVAT, F. R.; KINGERY, W. D. Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 40, p. 306-312, 1957;

CHEN, C. H. et al. The use of microimplants in orthodontic Anchorage. **J. Oral. Maxill. Surg**, v. 64, p. 129-1213, 2006;

CHU, P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. **Mat. Sci. Eng. R**, v. 36, p. 143-206, 2002;

COBLE, R. L. Diffusion sintering in the solid state. In: KINGERY, W. D. (Ed.) **Kinetics of high temperature processes**. New York: John Wiley and Sons, 1959. p. 147-163;

COBLE, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. **J. Amer. Ceramic. Soc.**, v. 41, p. 55-62, 1958;

COBLE, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. **J. Amer. Ceram.**, v. 41, p. 55-62, 1958;

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids: II, Experimental test of diffusion models in powder compacts. **J. Appl. Phys**, v. 32, p. 793-799, 1961;

COBLE, R. L.; BURKE, J. E. Sintering in ceramics. In: BURKE, J. E. (Ed.) **Progress in Ceramics Science**, v. 3. Oxford, London, New York and Paris: Pergamon Press, p. 197-251, 1963;

COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 39, p. 377-385, 1956;

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, n. 27, p. 1-13, Universidade Federal do Maranhão – UFMA, São Luiz – MA, 2017;

DA SILVA, A. P. **Study on sintering and grain growth of WC based hard metals**. 1996. Tese (Doutorado) - Universidade Técnica de Viena, Viena – Áustria, 1996;

DAHL, P. et al. Densification and properties of zircônia prepared by three different sintering techniques. **Ceramics International**, v. 33, p. 1603-1610, 2007;

DEMUYNCK, M. et al. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1957-1964, 2012;

DIAMOND, J. J.; SCHNEIDER, S. J. Apparent temperatures measured at melting points of some metal oxides in a solar furnace. **Journal Amer. Ceram. Soc**, v. 43, p. 1-3, 1960;

DORRE, E.; HUBNER, H. **Alumina: Processing, Properties and Applications**. Materials Research and Engineering, 1984;

DOS SANTOS, A. C. **Sinterização em estado sólido de ligas de metal duro com base em WC via Spark Plasma Sintering**. 2016. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2016;

EL-AIAT, M. M. et al. High-temperature conductivity and creep of polycrystalline Al_2O_3 doped with Fe and/or Ti. **J. Amer. Ceram.Soc**, v. 64, p. 174-182, 1981;

ENGEL, T. K. The heat capacities of Al_2O_3 , UO_2 and PuO_2 from 300 to 1100K. **J. Nucl. Mater**, v. 31, p. 211-214, 1969;

FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - INPE – São José dos Campos, 2008;

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA: Normas de apresentação tabular. Rio de Janeiro, 1993;

GAO, L. et al. $\text{SiC-ZrO}_2(3\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nanocomposites Superfast Densified by Spark Plasma Sintering. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 1, 1999;

GARSHIN. Boron and silicon nitrides as mechanical engineering ceramics. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 50, n. 5, p. 363-367, 2009;

GENERAL ELETRIC COMPANY. F. R. CORRIGAN. **Direct conversion process for making cubic boron nitride from pyrolytic boron nitride**. n. US 4188194, 1980;

GERMAN, R. M. **Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles**. Butterworth-Heinemann – Elsevier, 2014;

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002;

GITZEN, W. H. Alumina as a ceramic material. **Columbus: The American Ceramic Society**, 1970;

GOGOTSI, G. A. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. **Ukraine Ceramics International** - Institute for Problems of Strength, v. 29, p. 777–784, 2003;

GOTO, T. Densification and phase transformation of β -SiAlON–cubic boron nitride composites prepared by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1684-1690, 2009;

GRASSO, S., SAKKA, Y., MAIZZA, G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. **Science and Technology of Advanced materials**, v. 10, p. 1906-2008, 2009;

GUILLARD, F. et al. Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2725-2728, 2007;

GUILLON, O. Field-Assisted Sintering Technology/ Spark Plasma Sintering: mechanisms, materials, and Technology Developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, 2014;

GUIMARÃES, L. M. **Estudo do processo síntese do nítreto cúbico de boro – cBN utilizando Mg como catalisador**. 2013. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF – Campos – RJ, 2013;

GUO, Q. et al. Synthesis of uniform titanium nitride nanocrystalline powders via a reduction-hydrogenation-dehydrogenation-nitridation route. **J. Amer. Cer. Soc**, v. 88, n. 25, p. 249, 2005;

GUO, Y. et al. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7117-7121, 2007

HARA, A.; YAZU, S. JAPAN PATENT APPL. **Sintered Cutting Tool and manufacturing Process**. n. 21633, 1979;

HIBBS, L. E. Jr.; WENTORF, R. H. Jr. Borazon and Diamond Compact Tools. **High Temp.-High Press**, v. 6, n. 4, p. 409-413, 1974;

HOTTA, M.; GOTO, T. Densification and microstructure of Al₂O₃-cBN composites prepared by spark plasma sintering. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 6, p. 744-748, 2008;

HOTTA, M; GOTO, T. Spark plasma sintering of TiN-cubic BN composites. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 2, p. 137-140, 2010;

HOU, L. D. et al. Conductivity and creep in acceptor-dominated polycrystalline Al_2O_3 . **J. Mater. Sci**, v. 14, p. 1877-1889, 1979;

HUANG, Y.; CHOU, K.; LIANG, S. Y. CBN tool wear in hard turning: a survey on research progresses. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, v. 35, p. 443-453, 2007;

HULBERT, D. M. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 10, p. 835-838, 2009;

HULBERT, D. M. et al. The absence of plasma in "spark plasma sintering". **Journal of Applied Physics**, v. 104, 2008;

HUNGRÍA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, p. 615-631, 2009;

INOUE, K. US PATENT. **Electric Discharge Heat Treatment of Metals in Electrolytes**. n. 3188245, June 1965;

JÚNIOR, J. S.; RAMALHO, A. M.; BOBROVNITCHII, G. S. Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 258-266, 2008;

KINGERY, W. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase.I.Theory. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 30, p. 301-306, mar. 1959;

KINGERY, W. D.; BERG, M. Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. **J. Appl. Phys.** v. 26. p. 1205-1212, 1955;

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics, New York: John Wiley and Sons, n. 2, 1976;

KLIMCZYK, P. et al. Al_2O_3 – cBN composites sintered by SPS and HPHT methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 1783-1789, 2016;

KLIMCZYK, P. et al. Cubic boron nitride – Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 195-205, 2004;

KOIDE, M. et al. Effect of TiN addition on the properties of spark plasma sintered TiB₂. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 125, n. 5, p. 413-415, 2017;

KOLA, P. V. et al. Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications. **J. Mat. Proc. Technol.** V. 56, p. 422-430, 1996;

KOLA, P. V. et al., Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications. **J. Mat. Proc. Technol.**, v. 56, p. 422-430, 1996;

KREBS, G. **Fundamentos da cristalquímica de composição não orgânica.** Moscou: ed. MIR, 1971;

KURDYUMOV, A. V.; MALOGOLOVETS, V. G.; NOVIKOV, N. V. **Polymorphous Modifications of Carbon and Boron Nitride:** Handbook [in Russian]. Moscow: Metallurgia 318p, 1994;

KURDYUMOV, V. A. et al. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n. 10, p. 57, 1973;

KUWAHARA, H.; et al. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. 319, n. 321, p. 687-691, 2001;

LI, J.; GAO, L.; GUO, J. Mechanical properties and electrical conductivity of TiN-Al₂O₃ nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 69-74, 2003;

LIANG, Y.; DUTTA, S. P. Application trend in advanced ceramic technologies. **Technovation**, v. 21, p. 61-65, 2001;

LIU, X., CHU, P. K., DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Mat. Sci. Eng. R.**, v. 47, p. 49-121, 2004;

LYNCH, C. T. **Handbook of materials Science**, CRC Press, v. 1, p. 357-363, 1975;

MAKINO, Y. Characteristics of sintering process based on pulsed high current. **New Ceramics**, v. 10, p. 39-42, 1997;

MALINOV, S. et al. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. **Mat. Charact.**, v. 48, p. 279-295, 2002;

MALINOV, S., SHA, W., MARKOVSKY, P. Experimental study and computer modelling of the beta => alfa + beta transformation in beta21s alloy at isothermal conditions. **J. Alloy. Comp.**, v. 348, p. 110-118, 2003;

MARTÍNEZ, V.; ECHEBERRIA, J. Hot Isostatic Pressing of Cubic Boron Nitride–Tungsten Carbide/Cobalt (cBN–WC/Co) Composites: Effect of cBN Particle Size and Some Processing Parameters on their microstructure and Properties. **Journal American Ceramic Society**, v. 90, p. 415-424, 2007;

MATSUGI, K. et al. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al₂O₃ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 134, p. 225-232, 2003;

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Boron Nitride, Cubic BN, (Borazone). Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?matGUID=4b7dd6428b164882950e30d3147bf67a>> Acesso em: 12 de dezembro de 2014;

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Corundum, Aluminum Oxide, Alumina, 99,9%, Al₂O₃. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?matGUID=c8c56ad547ae4cfabad15977bfb537f1>> Acesso em: 12 de dezembro de 2014;

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Titanium Nitride (TiN). Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?matGUID=ffbf753c500949db95e502e043f9a404>> Acesso em: 12 de dezembro de 2014;

MAZALI, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes, LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido do Instituto de Química da Unicamp. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes> Acesso em: 19 de fevereiro de 2014;

McALLISTER, P. V.; CUTLER, I. B. Thermal grooving of MgO and Al₂O₃. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 55, p. 351-354, 1972;

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Portaria n° 590**. Rio de Janeiro, 2013;

MOCELLIN, A.; KINGERY, W. D. Microstructural Changes During Heat Treatment of Sintered Al₂O₃, **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, p. 309-314, 1973;

MONTEIRO, C. G. O. **Obtenção e caracterização de materiais superduros a partir de sinterização de wBN e aditivos em altas pressões e altas temperatura.** 2012. 125f. Tese (Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF, Campos, 2012;

MONTEIRO, S. N. et al. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material – an overview. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 68-74, 2013;

MORREL, R. **Handbook of Properties of Technical e Engineering Ceramics: Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics.** London: Her Majesty's Stationery Office, 1987;

MOSBAH, A., CALKA, A., WEXLER, D. Rapid sythesis of titanium nitride powder by electrical discharge assisted mechanical milling. **J. All. Comp.**, v. 424, p. 279-282, 2006;

MOSBAH, A.; CALKA, A.; WEXLER, D. Rapid synthesis of titanium nitride powder bry electrical discharge assisted milling. **J. All. Comp.** v. 424, p. 279-282, 2006;

MOURA, J. A. S. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos em Sputtering e aplicações do efeito Peltier.** 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, dezembro – 2017;

MOYA, J. S. et al. Diamond-like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites. **Advanced Engineering Materials**, v. 9, n. 10, p. 898-901, 2007;

MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E. N. S. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1517-1521, 2011;

MUÑOZ, S.; ANSELMITAMBURINI, U. Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 6528–6539, 2010;

NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics-ceramics nanocomposites. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 99, p. 974-982, 1991;

NIIHARA, K.; NAKAHIARA, A.; SEKINO, T. New Nanocomposite structural ceramics. In: **MRS Symposium Proceedings**, v. 286, Boston, p. 405-412, 1992;

OLEVSKY, E. A.; KANDUKURI, S.; FROYEN, L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. **Journal Applied Physics**, v. 102, p. 114913-114924, 2007;

OPELT, C. V. et al. Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites – Carbon nanotubes and aluminum oxide. **Composites Part B**, v. 75, p. 119-126, 2015;

ORRÚ, R. et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Materials Science & Engineering R**, v. 63, p. 127-287, 2009;

PEÇANHA JR., L. A. F. **Sinterização de compósitos TiB₂-AlN via plasma pulsado aplicado a ferramenta de corte**. 2014. 173f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2014;

PESSANHA, Everton Maick Rangel. **Análise de estrutura e propriedades da liga Ti-Ni com o efeito de memória de forma sujeita a tratamentos térmicos e deformação**. 2012.188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos, 2012;

RAJA RAO, W.; CUTLER, I. B. Effect of iron oxide on the sintering kinetics of Al₂O₃. **J. Amer. Ceram. Soc**, v. 56, p. 588-593, 1973;

RONG, X. et al., High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 280-286, 2002;

RONG, X. Z.; et al. High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 280-286, 2002;

ROSSO, M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, p. 364-375, 2006;

SAMSONOV, G.V. Nitridos. **Ed. Naukova Dumka**, 133-158, p380, 1969;

SANTANACH, J. G. et al. Spark plasma sintering of alumina: study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. **Acta Materialia**, v. 59, p. 1400-1408, 2011;

SANTOS, N. M. DOS. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de titanato: troca iônica e estudo de suas propriedades catalíticas**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, 2012;

SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R. **Propriedades elétricas de compósitos do tipo cerâmica-metal na região de percolação**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo – SP;

SHEN, Z. et al. Spark Plasma Sintering of Alumina. **Journal American Ceramic Society**, v. 85, p. 1921-1927, 2002;

SHEN, Z.; JOHNSON, M.; NYGREN, M. TiN/Al₂O₃ composites and graded laminates thereof consolidated by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1061–1068, 2003;

SHONHIWA, A. T. **Alumina-cubic boron nitride composite materials**. 2008. 155f. Tese (Doutorado) – University of the Witwatersrand, Joanesburgo – África do Sul, 2008;

SHOU YEH, T.; SACKS, M. D. Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, 1988;

SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, São Paulo, 1998;

SILVA, P. S. M. DA. **Projeto, construção e testes de um Sistema de medidas elétricas e estudo de compósitos de zirconia-ítria e nitreto de titânio**. 2015. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015;

SIMÃO, L. G. **Sinterização e caracterização de compósitos cerâmicos AlN-TiB₂ via Plasma Pulsado**. 2016. 79f. Monografia – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes - RJ, 2016;

SITHEBE, H. S. L. **The preparation and characteristics of cBN ceramics with al-based binder phases**. 2007. Tese de doutorado - Faculdade de Ciências, Universidade de Witwatersrand, Joanesburgo, África do Sul, 2007;

SOLOZHENKO, V. L., TURKEVICH, V. Z., HOLZAPFEL, W. B. Refined Phase Diagram of Boron Nitride. **Journal Phys. Chem.**, v. 103, p. 2903-2905, 1999;

SPRIGGS, R. M.; BRISSETTE, L. A. Expressions for shear modulus and Poisson's ratio of porous materials, particularly Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 4, 1962;

SUÁREZ, M. et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, **Sintering Applications**, 2013;

TAMBURINI, U. A.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. **Scripta Mater**, v. 54, p. 823-828, 2006;

THOMPSON, A. M.; HARMER, M. P. Influence of Atmosphere on the Final-Stage Sintering Kinetics of Ultra-High-Purity Alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 76, p. 2248-56, 1993;

TOKITA, M. (2000) Mechanism of Spark Plasma Sintering. **Sumitomo Coal Mining Company**, Japan, 2000;

TROMBINI, et al. Spark plasma sintering (SPS) de nanocompósitos de Al_2O_3 - ZrO_2 . **Cerâmica**, v. 53, p. 62-67, 2007;

VALDES, L. Proc. I.R.E. v. 42, n. 420, 1954;

VANMEENSEL, K. et al. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. **Acta Materialia**, v. 53, p. 4379-4388, 2005;

WANG, S. W. et al. Microstructure inhomogeneity in Al_2O_3 sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process. **Journal of materials Science Letters**, v. 18, p. 1119-1121, 1999;

WANG, S. W.; CHEN, L. D.; HIRAI, T. Densification of Al_2O_3 Powder Using Spark Plasma Sintering. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 982-987, 2010;

WEBB, J. E.; JAKUS, K.; RITTER, J. E. R-curve and subcritical crack growth behavior at elevated temperatures in coarse grain alumina. **Acta materialia**, v. 44, n. 6, p. 2259-2264, 1996;

WEINTRAUB, G.; RUSH, H. US PATENT, n. 1 071 488, 1913;

- WENNER, F. **Bulletin of the Bureau of Standards**, v. 12, n. 469, 1915;
- WENTORF, R. H. Cubic form of boron nitride. **Journal of Chemistry Physics**, v. 26, n. 4, p. 956-959, 1957;
- WENTORF, R. H. et al. Sintered Superhard material. **Science**, v. 208, p. 873-880, 1980;
- WETZEL, B. et al. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanisms**, v. 73. p. 2375-2398, 2006;
- WHITNEY, E. Ceramic Cutting Tools: Materials, Development and Performance. **Noyes Publications**, University of Florida, 1994;
- WILL, G.; NOVER, G.; VON DER GONNA, J. New Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 154, p. 280-285, 2000;
- YANAGISAWA, O. Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. **Materials Science and Engineering**, v. 350, p. 184-189, 2003;
- YANG, X. et al. Reduction – Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystals. v. 86, p. 206-208, 2003;
- YANG, X. et al. **Reduction-Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystals**, v. 86, p. 206-208, 2003
- YEDAVE, S. et al. Novel Composite cBN-TiN Coating: Synthesis and Performance Analysis. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 5, n. 2, p. 154-162, 2003;
- YUCHENG, W.; ZHENGYI, F. **Study of temperature field in spark plasma sintering**. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing – Wuhan University of Technology, Wulan – China, 2001;
- ZHANG, J. Y. et al. Development and application of polycrystal cubic boron nitride cutting tool material. **Key Eng Mater**, 2008;
- ZHANG, Z. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. **Scripta Materialia**, v.81, p. 56-59, 2014;
- ZHAOHUI, Z. et al. Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method. **Materials Letters**, v. 62, p. 3987-3990, 2008;

ZHOU, M.; RODRIGO, D.; CHENG, Y. B. Effect of the electric current on conductive $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites in spark plasma sintering. **Journal of Alloys and compounds**, v. 547. p. 51-58, 2013;

ZHOU, Y. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 1631-1636, 2003.

ANEXOS

ANEXO A

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS FORNECEDORES



**Alumina Calcinada APC-G
(Especificações Técnicas)**

Características	Típico	Especificação
Análise Química (%)		
Al ₂ O ₃	99,6	Mín. 99,1
SiO ₂	0,033	Máx. 0,074
Fe ₂ O ₃	0,027	Máx. 0,054
Na ₂ O – Total	0,10	Máx. 0,15
Umidade (300°C)	0,10	Máx. 0,5
L.O.I. (300-1000°C)	0,05	Máx. 0,3
Análise Física		
Densidade Solta (g/cm ³)	0,7	
Densidade Compactada (g/cm ³)	1,2	
Área Superficial (m ² /g)	1,5	Máx. 2,0
Tamanho de Cristal Primário (µm)	2 – 3	
Granulometria (%)		
+ #325	2,0	Máx. 4,0
Distribuição de Tamanho das Partículas		
D ₉₀ (µm)	22	
D ₅₀ (µm)	4	
D ₁₀ (µm)	2	

Data da Revisão: Outubro / 2012

- Análise Química feita por ICP (Induction Coupled Plasma) ou Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X
- Densidades determinadas pela Norma ASTM-B-527-81
- Área Superficial feita pelo Método BET
- Análise granulométrica feita por peneiras da Série ASTM E 11-87
- Distribuição de tamanho de partículas feita por Coulter ou Malvern MasterSizer



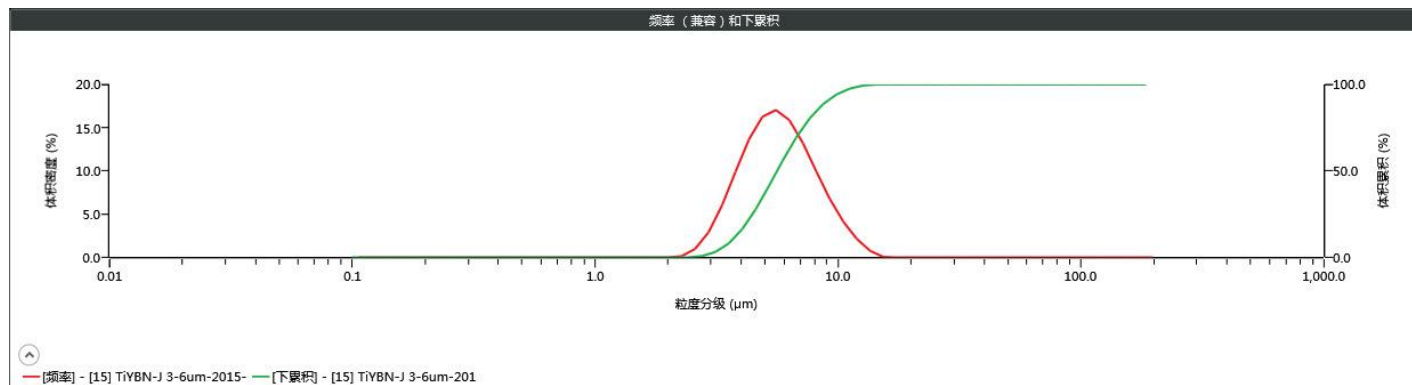
DIAMBRA SUPERABRASIVOS
 R TEN. GOMES RIBEIRO, 182, 12º ANDAR
 TEL: 11. 5573.7379
 SITE: www.diambra.com.br
 E-MAIL: diambra@diambra.com.br

YBN- J Ti 3-6

PRODUCT: TiYBN-J	SIZE: 3-6um	Percentage [%]	D50	D97
LOT NO: 50324-21	QTY (CTS) : 100	SPEC.	4.28-4.72	<7.85
SC NO: 20150515-0306	INSPECTOR JESSIECA	ACTUAL	5.61	10.9
DATE: 2015.05.15		GO/NG	REF	REF
NOTE:				

分析&结果	
样品名称 TiYBN-J 3-6um	测量时间 2015-05-15
比表面积 318.0 m ² /kg	Dv (5) 3.28 μm
D [3,2] 5.36 μm	Dv (10) 3.65 μm
D [4,3] 6.01 μm	Dv (90) 8.96 μm
Dv (50) 5.61 μm	Dv (95) 10.2 μm
Dv (97) 10.9 μm	Dv (99.9) 14.2 μm

粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下	粒度 (μm)	% 体积以下
0.0100	0.00	0.151	0.00	0.501	0.00	1.51	0.00	4.00	15.84	9.56	92.84	26.3	100.00	87.3	100.00
0.0500	0.00	0.166	0.00	0.549	0.00	1.66	0.00	4.17	19.35	10.0	94.60	28.9	100.00	95.7	100.00
0.0548	0.00	0.182	0.00	0.602	0.00	1.82	0.00	4.57	27.62	10.5	95.85	31.7	100.00	105	100.00
0.0601	0.00	0.199	0.00	0.660	0.00	1.99	0.00	5.00	37.18	11.5	97.99	34.7	100.00	115	100.00
0.0659	0.00	0.218	0.00	0.724	0.00	2.00	0.00	5.01	37.46	12.6	99.27	35.0	100.00	126	100.00
0.0723	0.00	0.240	0.00	0.794	0.00	2.19	0.02	5.50	47.63	13.8	99.79	38.1	100.00	138	100.00
0.0793	0.00	0.263	0.00	0.870	0.00	2.40	0.08	6.00	57.36	15.0	100.00	41.7	100.00	152	100.00
0.0869	0.00	0.288	0.00	0.954	0.00	2.63	0.56	6.03	57.84	15.1	100.00	45.8	100.00	166	100.00
0.0953	0.00	0.316	0.00	1.00	0.00	2.88	1.69	6.61	67.47	16.6	100.00	50.2	100.00	182	100.00
0.105	0.00	0.346	0.00	1.05	0.00	3.00	2.42	7.25	75.77	18.2	100.00	60.4	100.00	200	100.00
0.115	0.00	0.380	0.00	1.15	0.00	3.16	3.63	7.95	82.90	20.0	100.00	66.2	100.00		
0.126	0.00	0.416	0.00	1.26	0.00	3.47	7.21	8.00	83.33	21.9	100.00	72.6	100.00		
0.138	0.00	0.457	0.00	1.38	0.00	3.80	12.56	8.71	88.79	25.0	100.00	79.6	100.00		

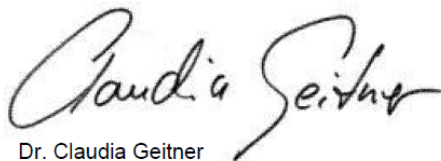


Declaramos que as informações contidas neste certificado são de responsabilidade do fabricante.

Certificate of Analysis

Product Name: TITANIUM NITRIDE
< 3µm
Product Number: 595063
Batch Number: STBF5451V
Brand: Aldrich
CAS Number: 25583-20-4
Formula: TiN
Formula Weight: 61.87
Quality Release Date: 14 APR 2015

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	BROWN TO VERY DARK BROWN	DARK BROWN
APPEARANCE (FORM)	POWDER	POWDER
ASSAY (GRAVIMETR.)	74.7 - 80.1 % TI	77.6 %
PARTICLE SIZE	≤ 3 MICRON	< 3 MICRON
PROOF OF IDENTITY	CONFORMS TO STRUCTURE BY XRAY DIFFRACTION	CONFORMS



Dr. Claudia Geitner
Manager Quality Control
Steinheim, Germany

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO B

FATORES DE CORREÇÃO PARA CÁLCULO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS

Tabela B.1: Valores para F_1

$\frac{w}{s}$	Fator de correção, F_1
0,1	528652,9922
0,2	292,4402
0,3	26,4022
0,4	8,3738
0,5	4,3669
0,6	2,9094
0,7	2,2225
0,8	1,8444
0,9	1,6141
1,0	1,4635

Fonte: (GIROTTTO; SANTOS, 2002)

Tabela B. 2: Valores para F_2

$\frac{w}{s}$	Fator de correção, F_2
3	2,2662
4	2,9288
5	3,3625
6	3,6522
7	3,8512
8	3,9920
10	4,1712
20	4,4363
30	4,4892
40	4,5080
50	4,5167
200	4,5314
∞	4,5323

Fonte: GIROTTTO; SANTOS, 2002

ANEXO C

CONSULTORIA TÉCNICA - FUJI SPS

De: miyake@fdc.co.jp
Enviada: Segunda-feira, 18 de Agosto de 2014 13:02
Para: ginapovoa@uol.com.br
Assunto: Fw: Gina Póvoa UENF Campos dos Goytacazes Brazil

UENF Campos dos Goytacazes Brazil

Dear Gina Póvoa san

Since I am not an expert of SPS application matters, I transferred your questions to one of our SPS application expert (mr.Kawahara/General manager of R&D department)
 And I got following information and suggestions from him. But, please note that those are your reference only because every researchers should have different way of his approach.

- 1) cBN is generally recomPended to sinter with the temperature lower than 1500°C. because cBN starts transforming to hBN from 1500°C.
 And hBN is inferior to cBN on the hardness.
- 2) On the other hand, the SPS sintering temperature of TiN is around 1900°C.
- 3) Again general speaking, cBN with some binder material is sintered under high temperature and ultra high pressure.
 For example, 1500°C and 4~7 GPa (4000~7000 MPa)

On this point of view, mr.Kawahara said that it must be really hard to sinter cBN + TiN with your SPS-211Lx, mainly because of the limited pressure load.
 As the direction of your research, we may suggest following possibilities instead.

AA: Al₂O₃/70v% + cBN /30v%
 Sintering temperature 1400°C
 Heating rate 100°C/min.
 Holding time 10 ~20min.
 Pressure 50 MPa

This material will be electrically non-conductive.

BB: cBN/30v% + TiN/20v% + Al₂O₃/50v%
 Sintering temperature 1450°C
 Heating rate, Holding time as well as the pressure can be same as the case of AA.
 This material will be electrically conductive but slightly harder than the case of AA.

Just for your information, the particles size of AL₂O₃ powder we use is less than 1 micron.

And we reckon the hardness of those materials as follows.

Diamond 8000

cBN 4500

TiN 2800

Al₂O₃ 2200

(Vickers or)

Thank you so much for your inquiry of our SPS.

Best regards

Miyake

FUJI-SPS

----- Original message -----