



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM NOVO LIGANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CARBONITRETO DE TITÂNIO SINTERIZADO POR SPS

Pedro Cordeiro Leal Tavares Couto (COUTO, P.C.L.T.); Daniel Willemam Trindade (Trindade, D. W.); Marcello Filgueira (Fillgueira, M.); Alessandra Agna Araújo dos Santos (dos Santos A. A. A.)

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Av. Alberto Lamego, 2000 - PRQ Califórnia, Campos dos Goytacazes - RJ, 28013-602

Rua Dr. Francisco Portela 196 – Bocaina - Conceição de Macabu – RJ CEP:28740000

Contato: e-mail: pedroctc78@gmail.com

RESUMO

A necessidade de avanço e competitividade no setor de abrasivos é alta como a maioria dos materiais de engenharia. Utilizados para lixamento, perfuração e corte, requerem elevada dureza e alta tenacidade à Fratura. O Carbonitreto de Titânio (TiCN) possui dureza de aproximadamente 2100 HV, contudo, apresenta baixa tenacidade à fratura (K_{IC}), levando o material a oferecer baixa vida útil. Esse estudo avalia o efeito da adição de um ligante e o método sinterização por Plasma Pulsado (SPS) nas propriedades físico-mecânicas do TiCN. Com a utilização da técnica SPS e a adição de um ligante, foi possível elevar a tenacidade a fratura sem a redução significativa da dureza. Devido a isso, é possível que o TiCN possa ser utilizado como material base de uma ferramenta de corte.

PALAVRAS-CHAVE: Dureza, Tenacidade à Fratura, Ferramenta de Corte, Carbonitreto de Titânio.

1. INTRODUÇÃO

Engenheiros ao longo da história desenvolveram equipamentos de acordo com as necessidades humanas, como: equipamentos agrícolas, armas bélicas e equipamentos medicinais, sendo assim, a engenharia visa entregar facilidade e praticidade para lidar com diversas necessidades. Todavia, o segredo para essa qualidade mais elevada nos equipamentos não está apenas no seu modelo, mas principalmente no que ele contém em sua macro e microestrutura. Um exemplo disso são os processadores de um celular, que necessitam da nanotecnologia para trabalhar uma quantidade alta de informação, sendo o

equipamento do tamanho da ponta de um dedo. Para que isso possa ser atingido, a ciência dos materiais vem trabalhando com a manipulação de propriedades físicas e químicas, cada qual para sua função, com o objetivo de assim atingir eficiência máxima (1).

Todos os dias milhares de materiais abrasivos são degenerados por quebra ou desgaste, o que gera atraso e maior custo de produção para os seus consumidores. Para explicar esse problema, há duas propriedades que são as principais em materiais de alta dureza, são essas a Dureza e a Tenacidade a Fratura. Peças que possuem baixa dureza se desgastam rapidamente e as que possuem baixa tenacidade a fratura se despedaçam durante o uso (2).

A combinação da alta dureza com uma tenacidade a fratura que sustente as tenções durante o trabalho da peça é uma desafio para cientistas de materiais, devido à alta dureza ocasionar fragilidade ao material. O TiCN não é explorado puro como peça maciça, no entanto, com estudos em ligantes alternativos e a técnica de Sinterização SPS, há a possibilidade desse material mudar o quadro da sua fragilidade, podendo assim ser usado não só como revestimento, mas também sendo o componente principal da peça (3). A pesquisa está em processo de obtenção de patente, em vista disso a identidade do ligante não será exposta neste documento.

Hoje o TiCN é empregado no revestimento de materiais, com o fim de criar uma camada externa que gera proteção mecânica ao desgaste da estrutura da peça. Com as propriedades de alta dureza e baixo coeficiente de atrito, proporciona uma ótima proteção externa para essas peças prolongando a vida útil dessas, além de possuir uma baixa densidade (3).

O método de fabricação de materiais de alta dureza é de maioria a sinterização por prensagem a quente o que diferentemente do método de prensagens a frio, gera um gradiente de concentração irrelevante. O método SPS consiste em uma prensagem a quente uniaxial, onde uma elevada corrente elétrica é pulsada através da matriz de grafite que contém o pó cerâmico. A tecnologia da corrente pulsada faz com que haja uma quebra na rigidez dielétrica do material, possibilitando que a corrente pulsada forme faíscas de plasma na interface das partículas do pó, diminuindo o atrito entre elas e facilitando a difusão. Esse aquecimento juntamente com a compressão uniaxial contribuí para o fechamento dos poros (4).

Em vista da tecnologia plasma pulsado da SPS, o patamar isotérmico de sinterização se reduz para 5 minutos onde a corrente elétrica mantém uma média de 600A e a tensão

entre 5 e 10V. A técnica SPS inova na eficiência do processo em energia e tempo gastos para atingir desejada densificação. Com base nisso, espera-se que a SPS, juntamente com o ligante, garanta uma densificação desejada e sem geração de trincas. (5).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção do Corpo de Prova

O início da fabricação do corpo de prova para a pesquisa se dá pela manipulação do pó de TiCN, onde é misturado ao ligante por duas cominuído e misturado ao ligante por duas horas em um moinho de alta energia, para que o pó esteja adequado para o processo de sinterização.

Matrizes e pistões de sinterização SPS precisam resistir a temperaturas que ultrapassam os 2000 °C, serem bons condutores de corrente elétrica e suportar tensões superiores a 50 MPa. Um dos materiais que atende a essas propriedades é o Grafite, o mesmo usado em fornos de arco elétrico nas siderúrgicas, sendo também muito estáveis quimicamente a temperaturas altas, para que não haja contaminação da amostra. As medidas da matriz de sinterização consistem em um diâmetro de 40 mm e 50 mm de comprimento, tendo em seu centro um espaço vazio cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 5 mm, onde dois pistões de diâmetro aparentemente igual ao espaço cilíndrico interno da matriz serão introduzidos. Uma folha de grafite é colocada no orifício da matriz e na extremidade dos pistões para garantir a vedação, facilitando a movimentação reológica das partículas durante o processo de prensagem a quente.

A sinterização foi realizada por meio do equipamento SPS 211 LX (LAMAV-UENF). Amostras de 5 mm de diâmetro por 6 mm de comprimento e com massa de 0,005 kg foram submetidas por 5 minutos em um patamar isotérmico de sinterização. As amostras, a temperatura de patamar e a presença de grafeno seguem a ordem disposta na tabela 1.

Tabela 1: Temperatura de patamar e percentual de ligante das amostra medidas

Amostra	Temperatura de Patamar (°C)	% de Ligante
A	1600	0,5
B	1700	0,5
C	1800	0,5
D	1600	0,0
E	1700	0,0
F	1800	0,0
G	1800	0,25
H	1800	0,1

2.2 Preparação Metalográfica

Após a sinterização, é necessário a preparação metalográfica para caracterização. Em vista a entregar praticidade a preparação, a amostra é envolta por uma massa polimérica de baquelite, ganhando assim estabilidade de manuseio. O processo é feito por uma prensagem a quente a aproximadamente 170 °C.

Com a amostra embutida na massa baquelítica, é necessário que ela seja levada para uma rocha abrasiva onde passa por um lixamento de abrasão mais agressivo, para em seguida iniciar o lixamento de menor granulometria em uma lixa diamantada, e em seguida é realizado polimento com pasta diamantada até uma granulometria de 1 µm.

Figura 1: A) Etapa de polimento nas amostras. B) Amostras embutidas e com as etapas de lixamento e polimento concluídas.

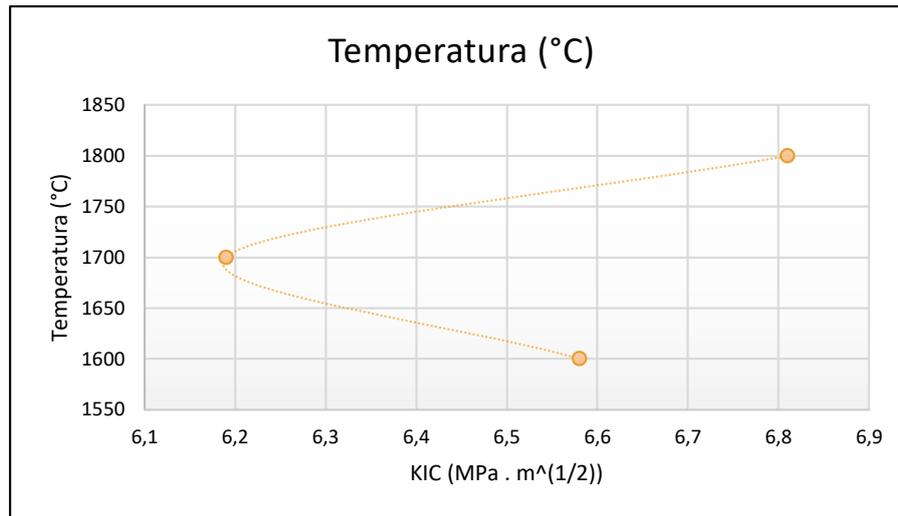


2.3 Caracterização

A Primeira etapa da caracterização deu-se pela análise de densidade/porosidade pelo método de Arquimedes. Em seguida a caracterização é realizada na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) onde foi possível observar características da macro e microestrutura, como rugosidade e tamanho de grãos. A análise estrutural e de composição da amostra foi realizada pelo método de difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia por dispersão de Elétrons (EDS), respectivamente. Para obter características mecânicas foram realizados ensaios como Dureza (HV)/ Tenacidade à Fratura (K_{IC}) no equipamento Durômetro Pantec RBS, Microdureza (HV)/ Tenacidade à Fratura (K_{IC}) no Microdurômetro Digital (Vicker e Knoop) – Pantec e compressão diametral na Instron 5582.

Com a análise dos resultados de K_{IC} obtidos de acordo com a temperatura de patamar, foi possível estabelecer uma temperatura de patamar para trabalho e, com essa temperatura, sinterizar amostras com diferentes concentrações do ligante. Três temperaturas foram escolhidas para observar o comportamento das peças formadas e obter a melhor escolha de temperatura de sinterização. Essa escolha da temperatura de patamar pode ser analisada na figura 2.

Figura 2: Tenacidade a Fratura por Temperatura de Patamar



2.4 Ensaio de Dureza e Tenacidade à Fratura (HV)

A dureza vickers é o método mais utilizado em ensaios de metal duro, consiste na penetração de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo entre as faces de 136°, onde essa penetração ocorre sob uma carga determinada. Medindo as diagonais da marca da indentação e com o dado da carga aplicada adquire-se a dureza vickers. Na maioria dos metais duros é possível observar trincas saindo dos vértices do quadrado da indentação, em que medindo a distância de propagação dessa trinca obtém-se a Tenacidade a fratura (K_{IC}) pelo método de Palmqvist. A fórmula para calcular essa propriedade é citada na Equação 1 (6).

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2} \quad (1)$$

Onde “d” é a média das diagonais (mm) e “P” é a carga (Kgf).

Figura 3: Indentação produzida pelo durômetro vickers gerando trincas que se propagam a partir dos vértice, imagem obtida por MEV.

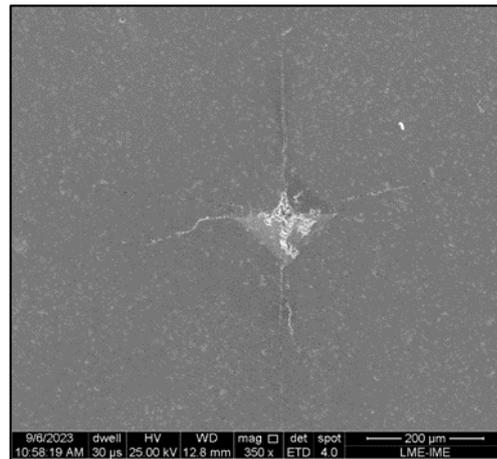
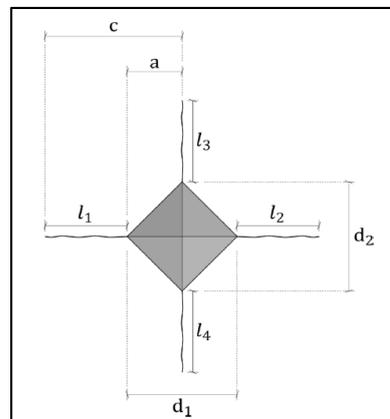


Figura 4: Diagrama das características de indentação Palmqvist (2).



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Dureza e Microdureza Vickers (HV)

O ensaio foi realizado com Carga aplicada de 30 kgf e amostragem de 4 Indentações por corpo de prova. Os valores médios obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Dureza Vickers - Média (30kgf)

Amostra	Dureza (HV)
A	1876,056
B	1893,479
C	1670,640

Para atingir um ponto na amostra em dimensões milimétricas na dureza vickers, o ensaio é feito em um micro durômetro vickers, onde é possível observar o comportamento da dureza e tenacidade de um grão específico ou de um pequeno conjunto de grãos. Os resultados de dureza obtidos pelo micro durômetro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Microdureza Vickers Média (0,3kgf)

Amostras	Microdureza (HV)
A	2106,30
B	1836,20
C	2064,06
D	1183,10
E	2151,23
F	2237,50

A microdureza 0,3 Kgf do material TiCN puro, segundo CARDINAL (7), é de 2100 HV. Os valores obtidos ficaram próximos ao demonstrado por CARDINAL, tendo em vista que a adição do ligante tende a gerar um aumento na tenacidade à fratura, sendo esta propriedade normalmente inversamente proporcional à dureza. Todavia, mesmo com a teoria indicando uma maior diminuição da dureza, o método SPS garantiu estabilidade dessa propriedade.

3.2. Tenacidade à Fratura (K_{IC})

A partir de ensaios de dureza e microdureza vickers foram coletados valores de tenacidade à fratura por via da medição das trincas provenientes dos vértices da indentação vickers.

Essa propriedade pode ser obtida a partir da formula SHETTI (8), como demonstra a Equação 2:

$$K_{IC} = 0,0889 \left(\frac{Hp}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Onde “H” é a dureza (GPa), “p” é a inclinação do gráfico de carga e “L” é o comprimento da trinca (mm) (2).

Valor da tenacidade à fratura para o TiCN puro, segundo a literatura, é de 6,3 K_{IC} (7).

Tabela 4: Tenacidade à Fratura por ensaio de dureza vickers.

Amostras	$K_{IC}(MPa.m^{1/2})$
A1	6,79
A2	6,38
B1	6,19
C1	7,05
C2	6,57

As amostras que não possuíam ligante em sua composição não tiveram ainda possibilidade de ser extraído um resultado de K_{IC} preciso, devido as indentações quebrarem as bordas e a rugosidade da amostra atrapalhar a percepção do caminho das trinca. Nesse fenômeno é possível teorizar a inferioridade da tenacidade a fratura de amostras não contendo ligantes.

Em vista dos resultados de dureza e K_{IC} obtidos na literatura, pode-se chegar à conclusão que houve aumento na tenacidade a fratura em amostra que continham o ligante. O material não alcançou ainda valores K_{IC} próximos aos das ligas WC-Co que é de uma média aproximada de 10 (Mpa m^{1/2}), o que não permite com que a pequena variação da tenacidade a fratura compense tecnicamente para a aplicação. (9).

3.3. Relação Dureza x Tenacidade à Fratura

A análise de dados coletados de Temperatura de Sinterização, dureza e K_{IC} revelou que a melhor temperatura de sinterização a ser utilizada foi a de 1800 °C aumentando a tenacidade a fratura em 0,8 em relação a literatura.

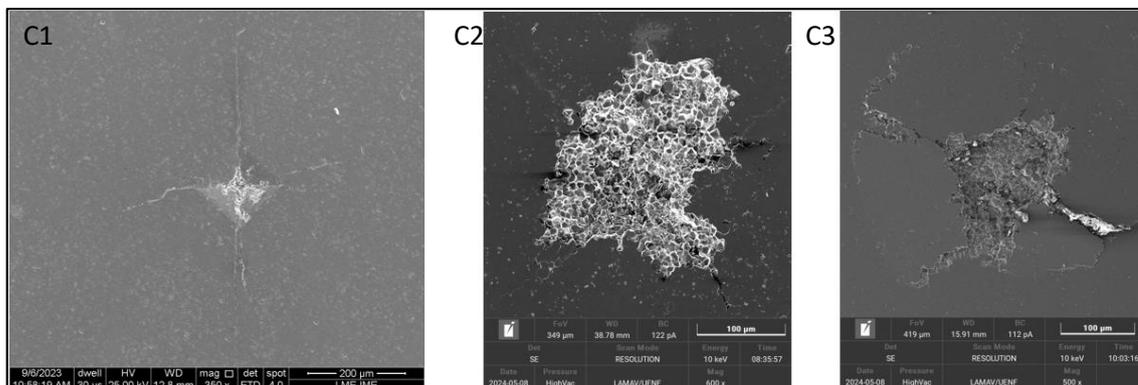
Tabela 5: Relação da Temperatura, K_{IC} , Microdureza e Dureza HV.

Lote	Temperatura (°C)	K_{IC} (Mpa . m ^{1/2})	Microdureza HV (0,3Kgf)	Dureza HV (30 Kgf)
A	1600	6,58	2106	1876,056
B	1700	6,19	1836	1893,479
C	1800	6,81	2064	1670,640

3.4. Imagens das Trincas Obtidas por MEV

Analisando as imagens das trincas geradas no ensaio de dureza através do MEV, foi possível observar a atuação do ligante no aumento da tenacidade a fratura pelo comportamento de indentações quando o percentual de ligante é mais reduzido.

Figura 5: Imagem MEV Indentação de dureza vickers: C1) material de maior percentual de ligante de 0,5; C2) Material de percentual de ligante de 0,25; C3) Material com percentual de ligante de 0,1.



Foi possível observar em diversas indentações a característica maior índice de quebra de indentações que havia em amostras com menor percentual de grafeno, o que é um indicativo de menor tenacidade a fratura, mesmo que não tenha sido possível a aquisição de resultados numéricos.

4. CONCLUSÃO

O ligante juntamente com o método da sinterização SPS, demonstrou-se eficiente, segundo os resultados, mesmo com a adição do ligante e o aumento da tenacidade à fratura, a microdureza manteve-se estável, o que indica um bom nível de segurança no método. Com essa pesquisa, é possível concluir que o ligante adicionado ao TiCN tem efeito no aumento da propriedade de tenacidade à fratura, e o método SPS assegura as propriedades essenciais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- 1- AKINRIBIDE, O. J. *et al.* Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 45, n. 17, p. 21077–21090, 2019.
- 2- TRINDADE, D.W. Estudo Experimental de um Novo Método para Avaliar a Tenacidade à Fratura no Metal Duro wc-10%co por Modificação do Teste Palmqvist. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Rio de Janeiro. 2020.
- 3- SLOW, P. C. *et al.* Characterization of TiCN and TiCN/ZrN coatings for cutting tool application. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 39, n. 2, p. 1293–1298, 2013.
- 4- TOKITA, M. Mechanism of spark plasma sintering. Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical. PROCESSING OF ADVANCED MATERIALS, pp. 69-76, 1997.
- 5- CHAIM, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A, v. 443, n. 1–2, p. 25–32, 2007.
- 6- SHATOV, A. V.; PONOMAREV, S. S.; FIRSTOV, S. A. Hardness and Deformation of Hardmetals at Room Temperature. COMPR. HARD MATER. Elsevier, v. 1. p. 267–299, 2014.
- 7- CARDINAL, S. *et al.* Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application. INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, v. 27, n. 3, p. 521–527, 2009.
- 8- SHETTY, D. K. *et al.* Indentation fracture of WC-Co cermets. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 20, n. 5, p. 1873–1882, 1985.
- 9- ZHENGUI, Y.; STIGLICH, J. J. SUDARSHAN, T. S. Nano-Grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co). MATERIALS MODIFICATION, Inc. 2929 Eskridge Road, p.1, 1998.

INFLUENCE OF THE ADDITION OF A NEW BINDER ON THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SPS-SINTERED TITANIUM CARBONITRIDE

ABSTRACT

The need for advancement and competitiveness in the abrasives sector is high, similar to most engineering materials. Used for grinding, drilling, and cutting, these materials

require high hardness and fracture toughness. Titanium Carbonitride (TiCN) has a hardness of approximately 2100 HV, however, it exhibits low fracture toughness (K_{IC}), leading to a shorter lifespan. This study evaluates the effect of adding a binder and using the Spark Plasma Sintering (SPS) method on the physical-mechanical properties of TiCN. By utilizing the SPS technique and adding a binder, it was possible to increase fracture toughness without significantly reducing hardness. Therefore, TiCN may be used as the base material for a cutting tool.

KEYWORDS: Hardness, Fracture Toughness, Cutting Tool, Titanium Carbonitride.