

OBTENÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO Al_2O_3 -TiC POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO AUTO-SUSTENTÁVEL(S.H.S.) E DENSIFICADO DINAMICAMENTE

Maurício Rodrigues Borges

Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciência e Tecnologia, Departamento de Química, BR-174, S/N, Jardim Floresta II, 69310-270, Boa Vista, RR, Brasil, E-mail: ppgufr@technet.com.br

Luís Henrique Leme louro

Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, Praça General Tibúrcio, S/N, Praia Vermelha, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, E-mail: imes4rsb@epq.ime.eb.br

Resumo

Amostras do compósito cerâmico Al_2O_3 -TiC foram produzidas por uma reação de combustão auto-sustentável-SHS e, imediatamente após a reação, foram compactadas, dinamicamente, com o uso de explosivos no interior de um reator especial. Foram utilizadas duas condições de carregamento, usando 0,5g e 2,5g de pentolite, obtendo-se pressões de compactação de 0,35 e 1,75 MPa, respectivamente. As amostras atingiram até 96% da densidade teórica máxima(DTM). A caracterização microestrutural do compósito foi realizada por microscopia ótica e eletrônica, por EDS em MEV e por difração de raios-x, para identificação das fases presentes. A caracterização mecânica foi realizada, através de medidas de microdureza Vickers. Os resultados obtidos foram compatíveis com aqueles encontrados na literatura.

Palavras-chave: Materiais, Compósito cerâmico, Compactação dinâmica

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas avançadas vêm se destacando nos diversos ramos da indústria, graças as suas excepcionais qualidades, como alto ponto de fusão, elevada resistência mecânica em altas temperaturas e resistência à abrasão e à corrosão superiores àquelas encontradas nos materiais metálicos e orgânicos. A despeito destas propriedades favoráveis, a aplicação mais ampla das cerâmicas avançadas, em engenharia, esbarra em características indesejáveis, como a fragilidade, a baixa reprodutividade e a degradação da resistência mecânica das peças em serviço, fruto do crescimento subcrítico de microdefeitos. Na tentativa de viabilizar o emprego mais abrangente das cerâmicas avançadas em engenharia, um grande número de pesquisadores vêm trabalhando no sentido de minimizar as características indesejáveis, seja pela pesquisa de novos métodos de produção, seja pela manipulação criteriosa das variáveis do processamento cerâmico. Uma das soluções apresentadas tem sido o reforçamento da

matriz cerâmica por uma segunda fase como fibras, metais, whiskers, ou mesmo outro cerâmico, configurando, assim, a classe dos compósitos de matriz cerâmica(CMC).

Os processos convencionais de fabricação dos compósitos cerâmicos exigem sinterização em temperaturas que excedem 1500°C, bem como técnicas e equipamentos sofisticados, o que eleva os custos de produção, significativamente. Em consequência, processos não convencionais, de menor custo, têm sido procurados para a obtenção de tais materiais e, dentre eles, destaca-se o processo por SHS(*Self-Propagation High Temperatures Synthesis*) [7,9,4]. Esta técnica consiste na mistura mecânica dos pós regentes que, a seguir, são compactados a verde. Provoca-se a ignição em uma das superfícies do corpo verde, de modo que uma onda de combustão se propague, através do material, superando a barreira de potencial da reação(Energia de Ativação) e convertendo a camada não reagida (fase reagente) em camada reagida (fase produto) por mecanismos de transformação de fase sólida. A fase produto costuma exibir elevada porosidade, superior a 50%, além de grande concentração de microtrincas. A fim de se reduzir esta elevada porosidade, alguns pesquisadores utilizam técnicas que permitem realizar a reação de combustão e a densificação da amostra em um único dispositivo. Assim, aproveitando-se a elevada temperatura atingida na reação, geralmente acima da temperatura de transição dútil-frágil, pode-se executar a compactação da amostra com o uso de um pistão em alta velocidade. Esta técnica ficou conhecida na literatura com SHS/DC - *Self-Propagation High Temperatures Synthesis/ Dynamic Compaction*.

Neste trabalho, produziu-se o compósito cerâmico Al₂O₃-TiC a partir de pós de alumínio, carbono e titânia, utilizando um reator especial, onde ocorreu a síntese por SHS, seguida da densificação do produto por meio de explosivo.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizados pós precursores de alumínio(99.70%), carbono(95.00%) e dióxido de titânio(99.8%). As massas foram determinadas pela estequiometria da reação completa de síntese, dada por[1]:



As massas dos pós foram misturadas em etanol absoluto P.A., na razão de 1.2 partes de massa de reagentes para uma parte de etanol em peso, empregando-se um moinho de bolas de alumina, para homogeneizar a mistura dos pós, num tempo de 45 horas. Em seguida a mistura foi secada a 100°C por 120 horas, desaglomerada, peneirada, pesada (160g por amostra) e compactada a verde com uma pressão de 24.25 MPa, para formar cilindros de 76 mm de diâmetro e altura de 21 mm. A Tabela 1 apresenta os valores médios das medidas da massa, altura e densidade das peças a verde obtidas com a mistura dos pós.

TABELA 1: Valores médios das medidas da massa, altura e densidade das peças verdes.

m(g)	h(mm)	ρ (g/cm ³)	% DTM
159,76±0,08	21,16±0,30	1,66±0,22	56

Para a realização dos ensaios de SHS/DC para a obtenção do compósito desejado, utilizou-se o reator especial ilustrado nas Figuras 1 e 2. No reator a combustão do corpo verde começa pela ignição de um misto iniciador(termita) à base de bário e zircônio, que é acionado

por um segundo misto(rastilho) à base de nitrocelulose, o qual é acionado por uma centelha de um terceiro misto(esquibe) sensível a descargas elétricas de 110V.

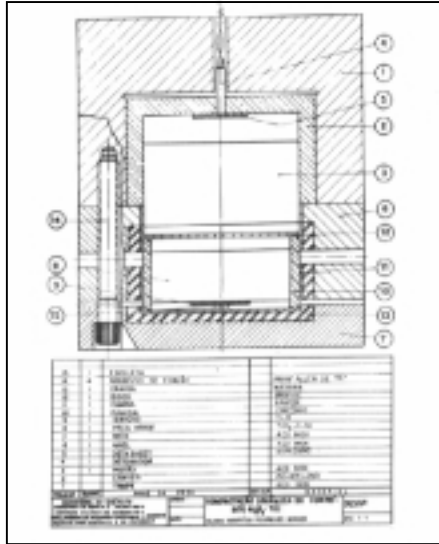


FIGURA 1: Corte longitudinal do reator.



FIGURA 2: Reator montado.

A Figura 3 apresenta a amostra, logo após o término da reação de combustão.



FIGURA 3: Amostra, imediatamente, após a reação de combustão.

Ao término da combustão da amostra e após um certo tempo de retardo, deu-se a detonação do explosivo para a compactação dinâmica a quente, no interior do reator. Duas condições distintas de densificação foram empregadas. Foram utilizadas cargas de 0,5g e 2,5g

de pentolite, respectivamente. Foram ensaiadas quatro amostras em cada condição, variando-se o tempo de retardo de zero a onze segundos.

A Temperatura de combustão experimental foi medida com o auxílio de um pirômetro ótico da marca *Leeds & Northrup*, Modelo 8634.

A Temperatura de combustão teórica foi obtida, numericamente, a partir da equação:

$$\sum_{i=1}^N \int_{298}^{T_c} C_p dT = \sum_{j=1}^M \Delta H_{f0}^{298} - \sum_{j=1}^M \Delta H_{tr} \quad (2)$$

Na equação acima T_c é a temperatura de combustão, C_p a capacidade calorífica à pressão constante, ΔH_{f0} é a entalpia padrão de formação de reagentes e produtos, ΔH_{tr} é a entalpia padrão de transformação de reagentes e produtos, N é o número de produtos e M é o número total de substâncias envolvidas na reação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade das amostras ensaiadas para as duas condições de carregamento, em função dos tempos de retardo(t_d):

TABELA 2: Resultados de densidade das amostras ensaiadas pelo processo SHS/DC:

Carga (0,5g)	Amostra	T_d (s)	ρ (g/cm ³)	%DTM
P=0,35Mpa	1	0	1,32±0,02	30
V=9,30m/s	2	4	1,43±0,02	33
Ec=87,57J	3	6	1,45±0,02	33
	4	8	1,11±0,02	25
Carga (2,5g)	Amostra	T_d (s)	ρ (g/cm ³)	%DTM
P=1,75Mpa	5	0	4,00±0,00	91
V=20,80m/s	6	2	4,20±0,00	96
Ec=437,83J	7	4	4,08±0,00	93
	8	11	4,03±0,00	92

- P= pressão de impacto
- V= velocidade de impacto
- Ec= energia cinética transferida no impacto

Os ensaios de microdureza Vickers (*Vickers Hardness Number*) foram efetuados, somente, nas amostras de 5 a 8, devido à melhor densificação e, conseqüentemente, menor porosidade das mesmas. As amostras foram polidas, inicialmente, em suspensão de alumina numa politriz rotativa, a fim de se eliminar os defeitos mais grosseiros, ocasionados pelo corte e pelo excesso de resina, proveniente do embutimento. Em seguida foi executada uma seqüência de polimentos com pastas de diamante de 15, 9, 6 e 3 μ m, com acompanhamento em microscópio ótico. Os ensaios de microdureza foram realizados num microdurômetro, marca Shimadzu, com uma carga teste de 200gf, aplicada durante 15 segundos, nas fases α -alumina e TiC. Os valores encontrados foram calculados a partir da equação apresentada no manual do equipamento:

$$Hv = 1854,4 \frac{P}{d^2} \quad (3)$$

onde:

Hv = Microdureza Vickers em Kgf/mm^2

P = Carga em gf

d = Comprimento da diagonal, em μm , do losângulo impresso(microindentação), obtido pela leitura direta no retículo do equipamento.

O procedimento para a determinação da microdureza, relativa a cada microindentação, consistiu em se medir a diagonal maior e a menor do losângulo impresso na superfície da amostra, calcular o valor de Hv para cada diagonal, utilizando-se a equação (3), e determinar a média aritmética dos dois valores de Hv obtidos.

Os valores de Hv_1 do compósito foram obtidos, através da média ponderada da dureza de cada fase, tomando-se por base as respectivas frações volumétricas(regra das misturas), ou seja, 58% em volume de Al_2O_3 e 42% em volume de TiC .

Os valores de Hv_2 do compósito Al_2O_3 - TiC foram obtidos com indentações aleatórias nas fases mistas.

A Figura 4 mostra uma microindentação na fase α -alumina. Os valores médios de microdureza para cada fase, variaram de acordo com os valores de densidade de cada amostra. Na amostra mais densa (amostra 6), os valores obtidos para as fases α -alumina e TiC foram de 20GPa (2009Kg/mm²) e 21GPa (2156Kg/mm²), respectivamente. Para o compósito Al_2O_3 - TiC , da mesma amostra, foram obtidos 20GPa(2071 Kg/mm²) e 21Gpa(2173 kg/mm²), apresentados na Tabela 3.

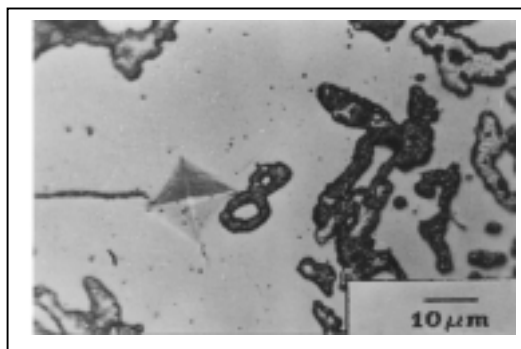


FIGURA 4: Microindentação na fase α -alumina.

TABELA 3: Valores de microdureza Vickers do compósito Al_2O_3 - TiC produzido por SHS/DC:

Amostra	Hv(Kg/mm ²) (Fase α -Al ₂ O ₃)	Hv(Kg/mm ²) (Fase TiC)	Hv1(Kg/mm ²)* (Al ₂ O ₃ -TiC)	Hv2(Kg/mm ²)** (Al ₂ O ₃ -TiC)
5	-	-	-	-
6	2009±60	2156±178	2071±110	2173±280
7	2054±154	2068±67	2060±118	2175±281
8	2002±56	2094±144	2041±87	2170±302

* calculado pela média ponderada

** indentação aleatória

Jean *et al.*(1992) obtiveram 20GPa para a fase α -alumina no estudo do compósito Al₂O₃-TiB₂, sintetizado por SHS, seguido de compactação Quase-Estática. Meyers *et al.*(1992) obtiveram 22GPa para o TiC, sintetizado por SHS e densificado por forjamento a alta velocidade. Rabin *et al.*(1990) encontraram valores entre 18 e 22GPa para o compósito Al₂O₃-TiC, sintetizado por SHS/DC.

A Figura 5 apresenta uma micrografia obtida em MEV, onde se pode notar a presença de porosidades nas fases α -alumina (região clara) e TiC (região escura) e de microtrincas induzidas termicamente, de aspecto alongado. Percebe-se, também, regiões densas entre bandas de porosidade e uma distribuição não homogênea entre as fases.

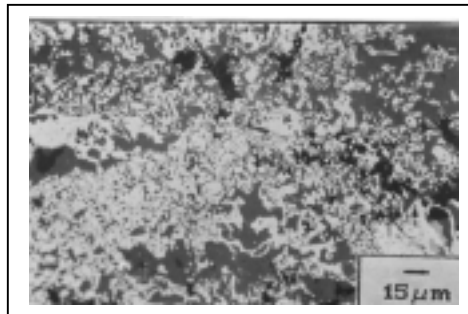


FIGURA 5: Micrografia ótica do compósito Al₂O₃-TiC, mostrando regiões densas entre bandas de porosidade.

A presença de microtrincas está associada com o resfriamento rápido da amostra. Durante o resfriamento, as superfícies externas resfriam rapidamente e gera um estado compressivo de tensões, enquanto que o centro da amostra conserva alta temperatura e um estado dútil, capaz de acomodar as tensões compressivas. Quando o centro esfria e precisa contrair, a parte externa do compacto já se encontra rígida e não consegue acomodar as tensões, atingindo o valor crítico de nucleação de trincas, que surgem no sentido radial da amostra. A Tabela 2 revela que, adotando-se pressões adequadas e tempos de retardo necessários para a liberação dos gases aprisionados, pode-se obter densificações de até 96% da DTM para o compósito Al₂O₃-TiC produzido por SHS/DC.

Adachi *et al.*(1990) sintetizaram o compósito Al₂O₃-TiC por pressão isostática a quente e obtiveram 95% da DTM. Korth *et al.*(1992) sintetizaram o mesmo compósito por SHS/DC e obtiveram compactos variando entre 85 e 95% da DTM.

A temperatura de combustão teórica obtida, numericamente, 1887°C, considerando-se perdas de calor somente com o ar atmosférico, foi coerente com a temperatura medida pelo pirômetro ótico, 1980°C.

Fenj *at al.*(1992) encontraram para a temperatura de combustão do compósito Al₂O₃-TiC, 1918° C, medida em pirômetro ótico.

4. CONCLUSÕES:

- 1- O processo SHS/DC, utilizado para produzir o compósito Al₂O₃-TiC, permite obter uma densificação de até 96% da DTM, ou seja, um resultado bem coerente, quando comparado com os resultados encontrados por outros pesquisadores, utilizando-se os mais variados processos de sintetização.
- 2- A porosidade observada nas amostras foi devido à eliminação incompleta dos gases de combustão.
- 3- As macrotrincas observadas foram induzidas, termicamente, durante o resfriamento da amostra.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADACHI, S., 1989, " Fabrication of Titanium Carbide Ceramics by High-Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Powders and Carbon". J.Am.Ceram. Soc, 72[5],pp.805-809.
2. ADACHIS., 1990, "High-Pressure Self-Combustion Sintering of Alumina-Titanium Carbide Ceramic Composite. J.Am. Cer. Soc., 73[5],pp.1451-52.
3. FENJ.H.J., 1992, " Combustion Synthesis of Ceramic-Metal Composite Materials: the TiC-Al₂O₃ System". Metallurgical transaction A, v.23^A, pp.2373-79.
4. HLAVACEK,V.,1991," Combustion Synthesis: A Historical Perspective, Am.Cer.Soc.Bull.,70 [2], 210.
5. JEAN,M.J., 1992, " Study of TiB₂-Al₂O₃ Composite Produced by Reaction Synthesis Followed by Dynamic or Quasi-Static Compaction". Thesis to Master of Science Degree in Materials Science, University of California, p.112.
6. KORTH, G.E. , 1992, " Dynamic compaction of Combustion Synthesized TiC-Al₂O₃ Composite". Shock-Waves and High-strain-Rate Phenomena in Materials-Chapter 25, pp.283-291.
7. MERZAHANOV, A.C. "Self Propagation High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, in Combustion and Plasma of High Temperature Materials", 1990.
8. MEYERS, M.A, 1992, " Densification of Reaction-Synthesized Titanium Carbide by High-Velocity Forging". J.Am.Cer.Soc., 75[3],pp.592-602.
9. MUNIR, Z.A."Synthesis of High-Temperature Materials by Self-Propagation Combustion Methods, Ceramic Bulletin 67 [2], 1988, 342
10. RABIN, B.H., 1990, " Fabrication of Titanium Carbide-Alumina by Combustion Synthesis and Subsequent dynamic Consolidation". J.Am.Ceram.Soc.73[7], pp.2156-57.