

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Sinterização Reativa no Sistema Boro-Titânio em Alta Pressão

Marcelo Sasso

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Sinterização Reativa no Sistema Boro-Titânio em Alta Pressão

Marcelo Sasso  
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
2008

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Altair Sória Pereira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcello Filgueira – CCT/UENF.

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann - PPGEM/UFRGS.

Prof. Dr. Afonso Reguly – PPGEM/UFRGS.

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Dedico a minha esposa e filhas

Aos meus pais

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Dr. João Alziro Herz da Jornada pelo estímulo, confiança, honestidade e esforço pessoal proporcionado.

Ao professor Dr. Altair Sória Pereira pela paciência, incansável atenção e valiosas contribuições.

Ao Grupo do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados e, em especial, aos professores Carlos Casanova, Naira Balzaret, Márcia Gallas e Tânia Hass. Aos alunos Sérgio Ivan, Sérgio Soares, Guliver Machado, Janete Zorzi e Cláudio Perottoni pelo espírito de companheirismo, sugestões e observações importantes.

Aos amigos Vinícius, Otelo e Fábio Arbex pelo apoio técnico, atenção e compreensão.

Aos funcionários da Oficina Mecânica do IF-UFRGS pelo apoio técnico nos diversos trabalhos executados.

Ao CNPQ e PPGEM pelo apoio financeiro e didático.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## Sumário

Lista de Figuras.....	7
Lista de Tabelas .....	10
Resumo .....	11
Abstract.....	12
1 Introdução .....	13
2 Revisão da Literatura .....	15
2.1 O Sistema Ti-B .....	15
2.2 Síntese de Boretos .....	18
2.3 Sinterização de TiB <sub>2</sub> .....	21
2.3.1 Fundamentos Básicos de Sinterização .....	21
2.3.2 Uso Convencional de Pressão em Técnicas de Sinterização.....	23
2.3.3 Principais Técnicas de Sinterização de TiB <sub>2</sub> .....	26
2.3.3.1 Técnicas Convencionalmente Usadas.....	27
2.3.3.2 Técnicas Envolvendo Sinterização Reativa.....	29
2.3.3.3 Sinterização em Alta Pressão .....	30
2.4 Técnica de Alta Pressão.....	33
2.4.1 Principais Configurações Experimentais para Geração de Altas Pressões .....	34
3 Metodologia .....	39
3.1 Preparação de Amostras .....	39
3.2 Processamento em Altas Pressões .....	40
3.2.1 Medidas de Pressão e Temperatura .....	43
3.2.2 Condições de Processamento .....	48
3.3 Técnicas de Análise e Caracterização.....	51
3.3.1 Espectroscopia de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
3.3.2 Difração de Raios X .....	53
3.3.3 Medidas de Microdureza .....	56
3.3.4 Medidas de Densidade .....	57
4 Resultados Experimentais.....	59
4.1 Caracterização das Misturas de Partida.....	60
4.2 Análise da Composição de Fases e Microestrutura das Amostras Processadas em Alta Pressão.....	65
4.2.1 Amostras com Pó de Titânio de Granulometria Inferior a 75 µm.....	65
4.2.1.1 Difração de Raios X .....	65
4.2.1.2 Microscopia e Análise por EDS .....	67
4.2.2 Amostras com Pó de Titânio de Granulometria Inferior a 38 µm.....	79
4.2.2.1 Difração de Raios X .....	79
4.2.2.2 Microscopia e Análise por EDS .....	84
4.2.3 Experimentos Complementares.....	102
4.3 Medidas de Microdureza e Densidade.....	114
5 Conclusões .....	122
6 Referências Bibliográficas .....	124

## Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-B .....	15
Figura 2 - Sistema Pistão-Cilindro.....	34
Figura 3 - Esquema de uma bigorna de Bridgman.....	36
Figura 4 - Esquema de câmaras Belt e Girdle.....	37
Figura 5 - Desenho esquemático de uma célula de diamante.....	37
Figura 6 - (a) Câmara toroidal com a parte central plana, (b) câmara toroidal com calota esférica central, (c) câmara tipo cauda de andorinha, (d) câmara tipo Chechevitza.....	38
Figura 7 - Imagem da planilha eletrônica, onde são computados os dados para projeto das câmaras de alta pressão.....	41
Figura 8 – Câmara toroidal de alta pressão. (1) região central de carbetto de tungstênio, (2) gaxeta, (3) célula de reação, (4 a 7) anéis de cintamento em aço liga. Dimensões em milímetros. ....	42
Figura 9 - Desenho em corte da montagem da configuração da célula de processamento/reação usada. ....	42
Figura 10 – Prensa hidráulica de 400 Tonf.....	44
Figura 11 - Detalhe da montagem do calibrante .....	44
Figura 12 - Desenho esquemático dos sistemas de calibração de pressão e de aquecimento. Chave S na posição 1 para calibração de pressão e na posição 2 para aquecimento. ....	45
Figura 13 - Comportamento da tensão elétrica em função da força aplicada. ....	45
Figura 14 - Montagem da Configuração para calibração de temperatura. ....	46
Figura 15 - Curvas de calibração de temperatura para diversas amostras.....	47
Figura 16 - Registro típico de processamento, mostrando as curvas de aplicação de força (pressão), curva clara, e potência elétrica (temperatura), curva escura. ....	49
Figura 17 - Desenho esquemático da base de silício .....	55
Figura 18 - Desenho esquemático do micropicnômetro. ....	58
Figura 19 -Micrografia por MEV da mistura de partida com pó de Ti de granulometria menor que 75 $\mu\text{m}$ .....	61
Figura 20 - Micrografia por MEV da mistura de partida com pó de Ti de granulometria menor que 38 $\mu\text{m}$ mostrando uma maior homogeneidade do tamanho de partícula do pó de Ti (partículas claras). ....	61
Figura 21 - Padrões de difração de raios X dos pós originais. (*=Ti- $\alpha$ , ●=H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....	62
Figura 22 - Padrões de difração de raios X das misturas antes do processamento em alta pressão. (*=Ti- $\alpha$ , ●=H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....	63
Figura 23 - Espectros por EDS do pó de boro original e das amostras de Ti usadas para produzir os pós de 38 $\mu\text{m}$ e 75 $\mu\text{m}$ , antes de sua cominuição. ....	63
Figura 24 - Espectros obtidos por EDS das misturas de partida.....	64
Figura 25 - Padrões de difração das amostras com a mistura de 75 $\mu\text{m}$ processadas a 1113°C e 1880°C. O pico intenso em torno de 32,5° para a amostra L4.0-1113-15 é devido ao substrato de silício que ficou levemente desalinhado durante esta medida. O pico em torno de 46°, para L7.7-1113-15, é, provavelmente, associado a Ti não reagido já na fase Ti- $\omega$ . (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , ◆=TiBO <sub>3</sub> , ●=H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ).....	66
Figura 26 - Padrões de difração de amostras com pó de 75 $\mu\text{m}$ processadas a 1715°C/7,7 GPa. (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , ◆=TiBO <sub>3</sub> , ●=H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ).....	66
Figura 27 - Imagem por elétrons retro-espalhados da amostra L2.5-1880-15. ....	67
Figura 28 – Imagem por elétrons retro-espalhados de detalhe da amostra L2.5-1880-15 identificando as regiões “A” (Ti, N, O, C e Al), “B” (Ti, B, C e Al) e “C” (B, O e Ti), analisadas por EDS.....	67
Figura 29 - Imagem por microscopia eletrônica (elétrons secundários) da amostra L4.0-1113-15. ....	68
Figura 30 - Imagem por elétrons retro-espalhados indicando regiões “A” (Ti e N), “B” (Ti e B) e “C” (B, O, Ca, Si, K e Ti) da amostra L4.0-1113-15.....	68
Figura 31 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados da amostra L7.7-1113-15 com as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B, O, Al, Si, Ti) onde foram feitas medidas por EDS.....	69
Figura 32 - Análise por EDS da amostra L2.5-1880-15 das Regiões “A” e “C”. ....	71
Figura 33 - Região “B” da figura 28 A análise da região “B” é apresentada em gráfico separado, em função de falha no salvamento dos arquivos de dados.....	72
Figura 34 - Análise por EDS da amostra L4.0-1113-15 .....	72
Figura 35 - Análise por EDS da amostra L7.7-1113-15. ....	73
Figura 36 - Análise por EDS de amostra de TiB <sub>2</sub> comercial compactado. ....	74
Figura 37 - Imagem por elétrons secundários da amostra L7.7-1715-5 mostrando as regiões “A” (Ti e B) e “B” (Ti, O, Ca, Al e Si). ....	75
Figura 38 - Imagem ampliada por elétrons secundários da figura 37 mostrando as regiões “B” (Ti) e “C” (Ti). ..	76
Figura 39 - Imagem por elétrons secundários da amostra L7.7-1715-30. Região “A” (Ti).....	76

Figura 40 - Imagem ampliada por elétrons secundários da figura 39. “A” (Ti ) e “ B” (Ti e B) .....	76
Figura 41 - Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” das figuras 37 e 38 da amostra L7.7-1715-5. ....	77
Figura 42 Análise por EDS da amostra L7.7-1715-30. Regiões “A” e “B” mostradas nas figuras 39 e 40.....	78
Figura 43 - Padrões de difração de raios X das amostras com pó de 38 $\mu\text{m}$ processadas a 7,7 GPa/15min. em diferentes temperaturas. Podem ser vistos, também, picos da base de silício, em torno de 32°, devidos ao desalinhamento da mesma em algumas medidas. (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , +=Ti- $\omega$ , $\blacktriangle$ =HBN, $\blacktriangledown$ = TiBO <sub>3</sub> , $\bullet$ =TiB, #=Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , $\blacksquare$ =H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....	80
Figura 44 - Processamentos a 800°C com a mistura de 38 $\mu\text{m}$ . (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , +=Ti- $\omega$ , $\blacktriangle$ =HBN, $\bullet$ =TiB, #=Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub> ) .....	81
Figura 45 - Difração de raios X da amostra processada a 1800°C durante 2 segundos. Difrátogramas de amostras processadas a temperaturas próximas mas em tempos mais longos são mostrados para comparação. (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , $\blacklozenge$ =TiBO <sub>3</sub> ) .....	83
Figura 46 - Padrões de difração das amostras obtidas por processamentos complementares nas condições definidas na Tabela 3, seção 3.2 (0=TiB <sub>2</sub> , *=Ti- $\alpha$ , $\blacktriangledown$ =TiBO <sub>3</sub> , +=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	83
Figura 47 - Imagem por MEV por elétrons secundários da amostra C7.7-500-15. ....	85
Figura 48 - Espectros por EDS das regiões “A” e “B” indicadas na figura 47 .....	86
Figura 49 - Imagem geral da amostra C7.7-800-5. ....	87
Figura 50 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados identificando os pontos “A” (Ti), “B” (Ti) e “C” (B, O e Ti) nas medidas feitas por EDS na amostra C7.7-800-5. ....	87
Figura 51 - Imagem geral da amostra C7.7-800-15. ....	87
Figura 52 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados identificando os pontos “A” (Ti), “B” (Ti) e “C” (B, O e Ti) nas medidas feitas por EDS na amostra C7.7-800-15. ....	88
Figura 53 - Análise por EDS da amostra C7.7-800-5 .....	88
Figura 54 - Análises por EDS da amostra C7.7-800-15 .....	89
Figura 55 - Imagem geral por elétrons secundários da amostra C7.7-800-60.....	90
Figura 56 - Detalhe das regiões “A” (Ti), “B” (Ti), “C” (Ti e B) e “D” (B e O) da amostra C7.7-800-60 analisadas por EDS.....	90
Figura 57 - Análise por EDS das regiões “A”, “B”, “C” e “D” .....	91
Figura 58 - Detalhe das regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B, O e Ti) da amostra C7.7-1113-15 .....	92
Figura 59 - Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” indicadas na figura 58. ....	92
Figura 60 - Imagem por elétrons secundários mostrando as regiões “A” (Ti, N e O) e “B” (Ti e B) da amostra C7.7-1264-15.....	93
Figura 61 - Imagem por elétrons retro-espalhados mostrando regiões “C” (Ti, N e O ) e “D” (Ti e B) da amostra C7.7-1264-15.....	93
Figura 62 - Espectros de EDS da amostra C7.7-1264-15 .....	94
Figura 63 - Imagem geral por microscopia ótica da amostra C7.7-1414-15.....	95
Figura 64 – Imagem por MEV de detalhe da região central do grão em C7.7-1414-15 indicando o ponto “A” (Ti e O) analisado por EDS. ....	95
Figura 65 – Imagem por MEV de C7.7-1414-15 indicando as regiões “B” (Ti e B) e “C” (Ti, O e C) analisadas por EDS. ....	96
Figura 66 – Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” da amostra C7.7-1414-15 .....	96
Figura 67 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1565-15 identificando as regiões “A” (Ti e O), ”B” (Ti e B) e “C” (Ti e B) .....	98
Figura 68 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1565-15 mostrando detalhe da região “A” .....	98
Figura 69 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1715-15.....	98
Figura 70 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1715-15 identificando as regiões “A” (Ti, O e Ca) e “B” (Ti)..	99
Figura 71 - Imagem por MEV da amostra C7.7-2200-15 identificando a região “A” (Ti e B). O espectro “B” (Ti, Ca, Ti e N) apresentado na figura 75, corresponde a uma análise de toda a região da amostra vista nesta figura .....	99
Figura 72 - Imagem por MEV identificando a Região “C” (C, O, Al, Si, Ca e Ti), (partícula fina).....	99
Figura 73 – Análise por EDS das regiões “A” , “B” e “C” indicadas na figura 67 (C7.7-1565-15).....	100
Figura 74 - Espectros de EDS das regiões “A” e “B” indicadas na figura 70 (C7.7-1715-15).....	101
Figura 75 - Espectros de EDS das regiões “A” e “C” indicadas nas figuras 71 e 72 (C7.7-2200-15). O espectro “B” corresponde a toda a região da figura 71 .....	101
Figura 76 - Imagem geral da amostra CST7.7-1113-15 por MEV .....	102
Figura 77 - Ampliação mostrando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B e O), analisadas por EDS em CST7.7-1113-15 .....	103
Figura 78 - Análise por EDS das regiões da amostra CST7.7-1113-15 indicadas na figura 77.....	103
Figura 79 - Imagem geral da amostra CCT7.7-1700-1,5.....	104
Figura 80 - Imagem indicando as regiões “A” (Ti e N), “B” (Ti e B), “C” (C, Al, Si e Ca), “D” (C, Al, Si e Ca) e	

“E” (Ti e B) analisadas por EDS .....	104
Figura 81 - Análise por EDS das regiões indicadas na figura 80 da amostra CCT7.7-1700-1,5 .....	105
Figura 82 - Imagem geral da amostra CCT7.7-1700-15 .....	106
Figura 83 - Detalhe da amostra CCT7.7-1700-15 indicando as regiões “A” (Ti, B, C, O, Ca), “B” (Ti e B) e “C” (C e Ti) analisadas por EDS .....	106
Figura 84 - Análise por EDS da amostra CCT7.7-1700-15 .....	107
Figura 85 - Imagem geral por MEV (elétrons retro-espalhados) da amostra C7.7-1800-2s .....	108
Figura 86 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1800-2s identificando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (Ti, B e O) .....	108
Figura 87 – Análises por EDS da amostra C7.7-1800-2 indicadas na figura 86.....	109
Figura 88 - Imagem por elétrons secundários da amostra CPA7.7-1800-2s.....	110
Figura 89 - Detalhe mostrando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B), “C” (B e O) e “D” (Ti e B) da amostra CPA7.7- 1800-2s analisadas por EDS .....	110
Figura 90 - Análise por EDS da amostra CPA7.7-1800-2s .....	111
Figura 91 - Imagem geral por elétrons secundários da amostra LCT7.7-1700-15.....	112
Figura 92 - Imagem geral por elétrons retro-espalhados da amostra LCT7.7-1700-15 .....	112
Figura 93 - Detalhe da amostra LCT7.7-1700-15 indicando as regiões “A” (Ti, O, Al, Ca) e “D” (Ti e B) analisadas por EDS.....	112
Figura 94 - Ampliação da figura anterior indicando as regiões “B” (Ti e B) e “C” (Ti, C, O, Al e Ca) analisadas por EDS.....	113
Figura 95 - Análise por EDS da amostra LCT7.7-1700-15 .....	113
Figura 96 - Imagem por microscopia ótica da amostra L7.7-1113-15 mostrando a Região 1 (clara) e a Região 2 (escura) .....	115
Figura 97 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressões para medida de dureza da amostra L4.0-1113- 15 na Região 2 (escura) .....	116
Figura 98 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressões feitas na Região 1 da amostra L7.7-1113-15. São identificadas medidas de microdureza na Zona A (região central de um grão) e Zona B (região periférica de um grão contíguo).....	116
Figura 99 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressão na Região 2 da amostra L7.7-1113-15 para medida de microdureza, mostrando, também a região central do grão (Zona A) e a região da borda do grão (Zona B) .....	116
Figura 100 - Imagem por microscopia ótica mostrando uma microestrutura completamente distinta na amostra L7.7-1715-05.....	117
Figura 101 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressão abrangendo as regiões internas dos grãos e intergranulares da amostra C7.7-800-15.....	120

## Lista de Tabelas

Tabela 1 Códigos e condições de processamento das amostras produzidas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 75 $\mu\text{m}$ .....	49
Tabela 2 Códigos e condições de processamento das amostras produzidas a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	50
Tabela 3 Códigos e condições de processamento das amostras de processamentos complementares produzidas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	50
Tabela 4 Valores de microdureza e densidade de amostras processadas com a mistura com o pó de Ti de granulometria inferior a 75 $\mu\text{m}$ .....	118
Tabela 5 Valores de Microdureza e densidade de amostras processadas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	121

## Resumo

Neste trabalho, usando câmaras de alta pressão do tipo toroidal, foram investigadas as possíveis transformações de fase, alterações microestruturais e propriedades mecânicas de compactos obtidos pelo processamento em altas pressões e altas temperaturas de uma mistura de Ti e B na estequiometria do diboreto de titânio ( $\text{TiB}_2$ ). As amostras produzidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão em energia de raios X característicos, difração de raios X e medidas de densidade e microdureza. Com o uso dessa abordagem, procurou-se obter um procedimento que permitisse a produção, por sinterização reativa sob altas pressões, de compactos de  $\text{TiB}_2$  com alta densidade e boas propriedades mecânicas. Foram realizados experimentos com dois tipos de pó de Ti, com procedência e granulometria diferentes. Usando um pó com granulometria mais grosseira ( $<75 \mu\text{m}$ ), foram obtidas amostras com microestrutura não homogênea e pobres propriedades mecânicas. Por outro lado, a partir de um pó de granulometria mais fina ( $<38 \mu\text{m}$ ), foi possível obter amostras altamente densificadas, com uma microestrutura homogênea e dureza elevada. A partir de uma exploração sistemática de diferentes condições de processamento (pressão, temperatura e tempo), foi identificada uma condição otimizada, para a mistura com o pó de granulometria mais fina, correspondente a 15 min de processamento a 7,7 GPa e 1565°C. Os resultados obtidos demonstram que, com o uso de técnicas de altas pressões, é possível obter compactos de qualidade similar aos obtidos usando técnicas convencionais, mas em um passo único de processamento, que envolve síntese e sinterização. O uso de tempos mais curtos e a alta compactação, que pode ser induzida nas partículas, permitem, com essa abordagem, um grande controle da microestrutura final, sem a necessidade de utilização de pós de partida ultrafinos.

## Abstract

In this work, we have used toroidal type high-pressure chambers to produce sintered bodies by the processing at high pressure and high temperature of Ti and B powders mixed in the stoichiometric ratio of titanium diboride ( $\text{TiB}_2$ ). Our main aim was the investigation of the effect of the processing conditions over the phase composition, the microstructure and the mechanical properties of the compacts. The samples were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffraction and measurements of density and microhardness. Using this approach we have tried to define a procedure to produce dense  $\text{TiB}_2$  compacts with good mechanical properties by reaction sintering at high pressure. Two distinct Ti powders, with different mean particle size, have been used. The compacts produced using the powder with larger particle size ( $<75\mu\text{m}$ ) showed an inhomogeneous microstructure and poor mechanical properties. However, using the finer Ti powder ( $<38\mu\text{m}$ ), we have obtained highly densified samples showing a homogeneous microstructure and high hardness. The better compromise between these properties was obtained for the compact produced at 7,7GPa/1565°C/15min. Our results show that the use of high pressure makes possible the production of compacts with a quality similar to those obtained by conventional sintering, but in a single step process including synthesis and sintering. The shorter sintering times and the high compaction of the powder particles allow a strong control over the final microstructure, without the need of the use of ultrafine starting powders.

## 1 Introdução

O diboreto de titânio ( $\text{TiB}_2$ ) é um material que combina alto ponto de fusão ( $2900^\circ\text{C}$ ); alta dureza (33 GPa em monocristais); alto módulo de elasticidade (370 GPa); baixa resistividade elétrica ( $13,3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ); boa condutividade térmica (37 W/mK a  $27^\circ\text{C}$ ); baixa densidade ( $4,53 \text{ g/cm}^3$ ) e relativamente baixo coeficiente de expansão térmica ( $4,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [HD91 e LMM+96]. Isso o faz um material com alta potencialidade para aplicações de alto desempenho, especialmente na fabricação de componentes altamente resistentes ao desgaste e resistentes a altas temperaturas, sendo bastante atraente para uso em ferramentas de corte, abrasivos, mancais e armaduras (coletes, blindagens).

Como a elevada energia das ligações químicas em Ti-B determina um alto grau de dificuldade na sua sinterização, técnicas especiais tiveram de ser desenvolvidas para consolidar o pó de  $\text{TiB}_2$  em corpos sólidos e densos. Temperaturas acima de  $2000^\circ\text{C}$  são necessárias e, em muitos casos, a consolidação por sinterização no estado sólido requer temperaturas de mais de  $2100^\circ\text{C}$  e tempos de mais de 60 minutos. Isto resulta, freqüentemente, em um exagerado crescimento de grão, levando a propriedades mecânicas inferiores. Usualmente, técnicas de sinterização tipo compactação a quente são empregadas. Para produção de bons sinterizados com técnicas sem aplicação de pressão, normalmente são necessários pós de partida submicrométricos difíceis de produzir e manipular [INM+90]. Mesmo nesses casos, sinterizações de boreto de titânio puro costumam produzir compactos porosos com baixa resistência mecânica. A densificação pode ser melhorada pela adição de pequenas quantidades de metais durante a sinterização. Outra possibilidade é a adição de carbono que inibe o crescimento excessivo dos grãos [HD91, INM+90, GBO+96, FBA+86 e BB87]. O uso desses aditivos, no entanto, deve ser controlado, bem como impedida a presença de contaminantes como oxigênio e nitrogênio, para evitar-se a formação de boretos secundários, ou crescimento exagerado de grãos, o que pode degradar as propriedades do compacto.

A sinterização por reação é uma técnica que combina a síntese e a sinterização do material processado, em um passo único. Ela permite a obtenção de compactos de alta pureza e muitas vezes são exploradas reações altamente exotérmicas para facilitar o processo de densificação.

O uso de altas pressões ( $P > 2,0 \text{ GPa}$ ) é uma rota bastante promissora para melhorar as condições de sinterabilidade de materiais como o  $\text{TiB}_2$ . Além de promover uma

maior compactação do pó de partida, uma tensão externa aplicada irá somar-se à tensão superficial como força motriz para o processo de sinterização. Adicionalmente, pressões extremamente elevadas, como as usadas no presente trabalho, permitem a deformação plástica, mesmo de materiais de baixa ductilidade, promovendo um contato íntimo e extenso das partículas. Isso tende a diminuir o tempo e/ou a temperatura necessária para uma boa sinterização, evitando-se o crescimento excessivo de grãos, sem o uso de aditivos. Esses aditivos, que usualmente diminuem a dureza dos sinterizados, são, normalmente, indispensáveis para uma boa sinterização de  $TiB_2$  à pressão ambiente, ou quando são usadas técnicas convencionais de compactação a quente, como já referido.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal explorar a combinação do uso de altas pressões e sinterização reativa, salientando as vantagens do uso da técnica de altas pressões a fim de eliminar etapas no processo de síntese e sinterização de materiais de difícil sinterabilidade como  $TiB_2$ . Além disso, foram produzidos compactos de diboreto de titânio sem aditivos e sob pressões de sinterização bem acima das convencionalmente utilizadas, estudando suas propriedades. Adicionalmente, foi explorado o diagrama de fases do sistema Ti-B em alta pressão e alta temperatura e a possibilidade de produção de novas fases e alterações nas faixas de solubilidade.

A presente dissertação está estruturada de forma que no capítulo 2 é feita uma revisão sobre o sistema B-Ti, as características de síntese e sinterização do  $TiB_2$  e os conceitos básicos envolvidos no processamento de materiais em alta pressão.

No capítulo 3 são abordadas a metodologia de processamento em alta pressão e de preparação de amostras, bem como as técnicas analíticas usadas durante o trabalho: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica, espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), difração de raios X, medidas de microdureza e densidade.

No capítulo 4 são apresentados, interpretados e discutidos os resultados obtidos a partir de vários processamentos em alta pressão e alta temperatura de misturas de titânio e boro na estequiometria do  $TiB_2$  preparados com pó de Ti de diferentes granulometrias. E, finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho.

## 2 Revisão da Literatura

Neste capítulo será feita uma revisão sobre os principais métodos de síntese e sinterização de  $\text{TiB}_2$ . Para tanto, inicialmente será apresentado o diagrama de fases do sistema Ti-B, sendo analisadas as principais fases encontradas e as características principais dos compostos formados. A seguir serão apresentadas as principais rotas e técnicas utilizadas para síntese de boretos e será discutido o problema de sinterização do  $\text{TiB}_2$ . Para tanto, serão apresentados, inicialmente, alguns aspectos gerais do processo de sinterização de materiais cerâmicos. Então será particularizada a discussão para o caso do  $\text{TiB}_2$  enfocando as principais técnicas utilizadas e, em especial, as potencialidades do uso de altas pressões na sinterização desse material.

### 2.1 O Sistema Ti-B

Como pode ser visto do diagrama de fases do sistema Ti-B (Figura 1), além das fases puras ( $\text{Ti}\alpha$ ,  $\text{Ti}\beta$  e B) existem três compostos intermetálicos no sistema Ti-B estáveis à temperatura ambiente:  $\text{TiB}$  (ortorrômbico),  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  (ortorrômbico) e  $\text{TiB}_2$  (hexagonal) [MLS86].

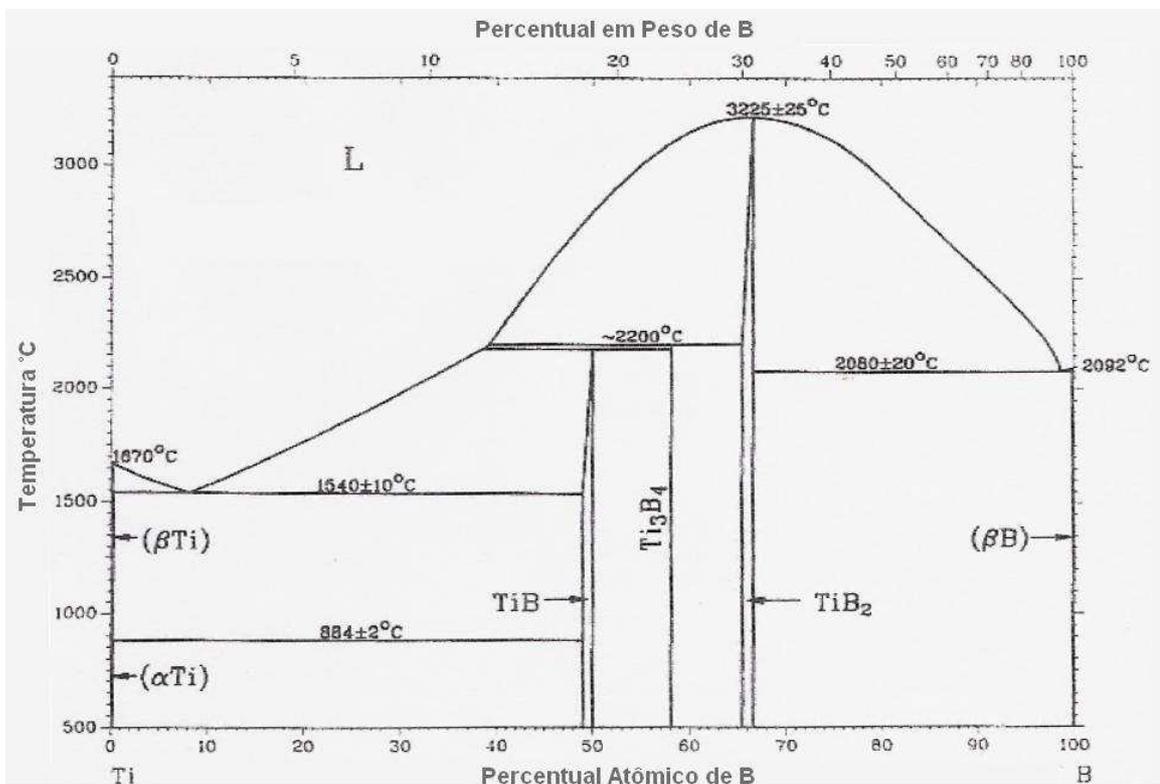


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-B

Esses boretos são conhecidos por sua alta dureza devido, especialmente, a suas fortes ligações covalentes. Essa dureza elevada, associada a um peso específico relativamente baixo, faz, por exemplo, que o  $TiB_2$  seja muito usado para blindagens. Além disso, esse material possui outras propriedades de interesse tecnológico, como uma excelente resistência ao choque térmico, graças a sua alta condutividade térmica, e uma alta resistência ao ataque químico. Por isso, ele tem uma alta potencialidade como material estrutural a elevadas temperaturas [FBF83].

A solubilidade de B em  $Ti\alpha$  próximo a temperatura de  $884^\circ C$ , onde se tem o ponto da transformação  $\alpha \Rightarrow \beta$  do metal puro, foi citada como sendo menor que 1,7 at. % [OJ51] e menor que 0,2 at. % [PMN54]. A solubilidade de B em  $Ti\beta$  é menor que 1 at. % na temperatura do eutético de  $1540^\circ C$  [RW66]. A solidificação ocorre por uma reação eutética,  $L \Leftrightarrow Ti\beta + TiB$ , com temperatura eutética de  $1540 \pm 10^\circ C$  [RW66 e Fen64] e composição de 7 at. % B [RW66].

A temperatura da reação trifásica de  $Ti\beta$ ,  $Ti\alpha$  e  $TiB$  é  $882^\circ C$ , que com a incerteza experimental, é idêntica àquela da transformação alotrópica do Ti puro [OJ51, PMN54 e RW66]. Entretanto, análises por microscopia eletrônica sugerem que a reação é do tipo peritética [PMN54 e RW66].

Quanto às estruturas e às faixas de estabilidade de equilíbrio de fases no sistema Ti-B, há grandes discrepâncias na literatura, em parte devido ao fato que muitas das fases binárias foram obtidas em estudos de sistemas ternários como Ti, B e C.

A existência de monoboretos foi estabelecida por estudos estruturais [Fen64, RW66] e pelo ponto de fusão e estudos metalográficos [Fen64, RW66]. A fase  $TiB$  é rapidamente segregada no contorno de grão durante o resfriamento, sendo, então, difícil obter uma mistura eutética precisa [RW66]. O diagrama de fase apresentado usa a composição dada por Rudy e Windisch [RW66], que realizou estudos da microestrutura como uma função da taxa de resfriamento.

$TiB$  se forma a partir do material fundido por uma reação peritética. De acordo com Rudy e Windisch [RW66] a reação é  $L + TiB_2 \Leftrightarrow TiB$  e ocorre a  $2190 \pm 20^\circ C$ . De acordo com Fenish [Fen64], a reação é  $L + Ti_3B_4 \Leftrightarrow TiB$  e ocorre a  $2000^\circ C$ . Rudy e Windisch [RW66] notaram que  $TiB$  tinha diferentes propriedades ao ataque por reagente químico, dependendo se era formado por uma reação peritética com  $TiB_2$  ou por solidificação primária.

A fase  $Ti_3B_4$  se forma a partir do material fundido em uma estreita faixa de temperatura. Sua existência foi assunto de controvérsia na literatura sendo confirmada apenas

em 1986 por Spear et al. [SMM86]. Nesse trabalho amostras de boreto de titânio de composições entre 50 e 67 at.% boro foram sintetizadas, recozidas e caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas a partir de pó de  $TiB_2$  e metal titânio. Análises por difração de raios X mostraram que  $Ti_3B_4$  era uma fase distinta bem cristalizada com constantes de rede de acordo com valores dados na literatura.

Quando resfriadas rapidamente a partir do estado líquido, depois da fusão a arco, as amostras mostraram fortes linhas de difração do  $TiB$  e do  $TiB_2$  e linhas fracas do  $Ti_3B_4$ . As fotografias da microscopia eletrônica de varredura mostraram cristalização primária de grãos de  $TiB_2$  rodeados por  $Ti_3B_4$  (típico de uma reação peritética) com matriz de  $TiB$ .

O diboreto ( $TiB_2$ ) possui um grande campo temperatura-composição de cristalização primária a partir de um material em solidificação. A faixa temperatura-composição para a cristalização primária de  $Ti_3B_4$  é extremamente pequena, enquanto para o  $TiB$  é relativamente grande. Durante a cristalização de amostras de boreto de titânio a partir de líquido, a formação de  $Ti_3B_4$  somente é esperada sob condições muito favoráveis.

Em estudo feito sobre boretos [MLS86] foi salientado que  $Ti$  aquecido com mais de 66 atômico % de  $B$  era convertido em  $TiB_2$  hexagonal puro (isomorfo com  $AlB_2$ ) e qualquer excesso de boro era perdido. A estrutura  $AlB_2$  do diboreto de titânio foi confirmada por vários autores [Ehr49, NBS49, PMN54, Fen64, RW66].

As constantes de rede encontradas por Brewer et. al. ( $a= 3,028\pm 0,003 \text{ \AA}$  e  $c= 3,230 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ) concordaram com as constantes de rede encontradas por Ehrlich et. al [Ehr49]. Estas constantes de rede foram sempre encontradas para o  $TiB_2$  produzido nas amostras de composição de 60 at. % ou em composições com mais boro, indicando uma estreita faixa de homogeneidade. A faixa de homogeneidade do  $TiB_2$  foi determinada metalograficamente como 65,5 a 67at.%  $B$  [Fen64]. Rudy et. al. encontraram que amostras contendo 65,2 e 66,3 at. %  $B$  continham  $TiB$  e  $B\beta$  em excesso, respectivamente, nos contornos de grão e estimou a faixa de homogeneidade como menor que 2 at. % de  $B$ .

Segundo [RW66] a fase  $TiB_2$  funde congruentemente a  $3225\pm 25^\circ C$ . Outros autores reportaram o ponto de fusão do  $TiB_2$  numa faixa entre  $2790^\circ C$  e  $3225^\circ C$ . Fenish et. al. notou que grandes volumes de vapor impedem a exatidão na determinação do ponto de fusão do diboreto.

A reação eutética  $L \leftrightarrow (B\beta) + TiB_2$  ocorre a  $2080 \pm 20^\circ C$ , próximo ao boro puro ( $>98at.\%B$ ) [RW66]. É assumido que a composição do eutético está próxima do boro puro, e que a solubilidade de titânio em  $B\beta$  é muito baixa.

## 2.2 Síntese de Boretos

Em métodos convencionais para sintetizar boretos, os reagentes são usualmente aquecidos em fornos a altas temperaturas e por longos períodos de tempo. A taxa de aquecimento é propositalmente mantida baixa para reduzir a possibilidade de superaquecimento causado pelo calor da reação. A forma de sintetizar um determinado boreto depende principalmente do seu uso e propriedades desejadas. Os principais métodos de síntese de boretos metálicos são:

1) Combinação direta dos elementos. Os reagentes são misturados e prensados e a reação é induzida ou por fusão a arco e recozimento a alta temperatura, ou por síntese no estado sólido em um forno elétrico ou de indução.

2) Redução dos halogenetos com hidrogênio. Consiste em misturar um halogeneto de boro com o halogeneto do metal e aquecer entre  $1000^\circ C$  e  $1300^\circ C$  na presença de hidrogênio.

3) Eletrólise do sal fundido entre  $700-1000^\circ C$  dependendo da composição do eletrólito. O método de eletrólise do sal fundido não é bom para a obtenção de materiais puros de estequiometria definida.

4) Redução de um óxido metálico ou outro composto metálico por C, B ou carbeta de boro. Nesse caso a mistura de partida é compactada, colocada em um cadinho e aquecida a  $1500-2000^\circ C$  em vácuo ou em um forno com atmosfera controlada. Esse método requer maiores temperaturas que outros métodos.

5) Redução de óxido de boro ou halogeneto de boro por um metal eletropositivo tal como Al, Mg ou um metal alcalino. É o método mais simples e barato para a síntese de boretos, sendo usado para preparar boretos de metais de transição e hexaboretos de alcalinos terrosos, por exemplo, e também, boretos de titânio, ferro, cromo, tungstênio.

6) Decomposição de borohidretos de metais de transição  $M(BH_4)_n$  em baixa temperatura ( $200^\circ C - 300^\circ C$ ). Usado na síntese de boretos de tório, titânio, zirconia, hafnium, urânio.

7) Síntese auto-propagada a alta temperatura (SHS: self-propagating high-temperature synthesis). O termo SHS, ou síntese por combustão, é usado para descrever processos em que determinados reagentes, ao sofrerem ignição, transformam-se, espontaneamente, em produtos, devido ao calor exotérmico da reação. Ela pode ser usada para a síntese de vários boretos, cujas reações de síntese são altamente exotérmicas.

Por ser uma técnica de síntese de materiais de engenharia que usa uma abordagem completamente distinta das técnicas convencionais citadas anteriormente, e por sua importância no presente trabalho, a técnica de SHS será mais detalhadamente discutida a seguir.

As principais vantagens da técnica de SHS são os curtos tempos de processamento e a alta produtividade, devidos às altas taxas de reação e eliminação da necessidade de fornos para alta temperatura, usados na fabricação convencional de materiais, já que há uma auto-geração de energia no processo. Em função disso, ela é menos dispendiosa que outras técnicas [PMR+03]. O método de SHS pressupõe o uso de componentes na forma de pós. A síntese ocorre sob condições de auto-sustentação e é caracterizada pela presença de uma zona quente que se move através da amostra a partir do lugar onde a reação é iniciada.

As características destas reações de combustão formam a base para a síntese de muitos materiais cerâmicos, compósitos e intermetálicos. Altas temperaturas (800 a 3500°C) são auto-geradas da energia química, sem a assistência de qualquer fonte de calor externa. A velocidade de reação é relativamente rápida, determinada pela velocidade da onda de combustão, que varia de 0,1 a 10 cm/s. Altas taxas de aquecimento (acima de  $10^6$  °C/seg) e altos gradientes térmicos (acima de  $10^7$  °C/cm) na frente de combustão impõem condições extremas de não isoterminia durante a formação da(s) fase(s) do(s) produto(s). Devido às altas temperaturas na frente de combustão, impurezas, nos pós reagentes, são algumas vezes volatilizadas de uma maneira similar ao processo de refinamento por zona.

Embora os aspectos tecnológicos da síntese por SHS tenham sido estudados detalhadamente [MB72], dados do mecanismo de interação dos componentes são ainda limitados pelas dificuldades causadas pelas altas taxas de aquecimento e pelas pequenas dimensões da zona de reação. Isso é particularmente válido para o caso do sistema Ti-B, que é caracterizado por valores extremamente altos de liberação de calor, e por temperaturas altas de reação (cerca de 3200 K). Para estudar o mecanismo de interação do Ti-B, foram feitas na literatura, observações diretas por microscopia eletrônica de transmissão com aquecimento “in situ”, que permitiram simular os gradientes de temperatura típicos de uma frente de onda de

combustão. O seguinte mecanismo foi proposto como o mais provável da interação Ti-B nas condições de SHS:

- A reação começa logo que o titânio, ou o eutético formado, começa a fundir.
- Uma camada de reação é formada com duas zonas distintas de produtos, que separa os reagentes (titânio e boro). A zona adjacente ao boro contém  $Ti_3B_4$  e fases líquidas, enquanto a outra zona consiste de TiB.
- Transferência de massa é efetuada pela migração de titânio através da camada de produtos.
- A interação subsequente é realizada através da dissolução e absorção pelo titânio de camadas de produtos que crescem continuamente do lado do boro.
- $TiB_2$  é formado, aparentemente, nos estágios finais da interação, dentro das partículas de titânio, quando elas se tornam saturadas com boro.[NKA+81].

Dois modos de SHS são reconhecidos: (1) processos em que a combustão ocorre na forma de camadas e (2) processos onde ocorre combustão volumétrica. No primeiro caso, a ignição da mistura inicia na forma de uma onda de combustão, que se propaga através da pastilha, a partir de uma região após a reação dos produtos. No outro modo, frequentemente referido como “explosão térmica”, a reação volumétrica simultânea ocorre quando os reagentes compactados são aquecidos rapidamente em um forno. Demonstra-se que, independentemente de qual modo SHS é usado, os produtos da reação são idênticos e as temperaturas máximas de reação são quase as mesmas [PMH87]. Uma limitação inerente do processo de síntese por combustão é que os produtos sintetizados têm alta porosidade retida. Tem sido demonstrado, entretanto, que aplicações de pressão durante ou após o passo de combustão, podem aumentar consideravelmente a densidade dos produtos [HM86, RRM+86 e Miy90].

Uma diferente abordagem, chamada síntese reativa por deslocamento foi introduzida como uma alternativa a SHS para a síntese in situ de materiais compósitos. Reações por deslocamento são definidas como transformações de fase reativas, onde dois ou mais elementos ou compostos reagem no estado sólido para formar novos produtos compostos, que são mais estáveis termodinamicamente que os materiais de partida. Diferentemente do SHS que usa a exotermicidade da reação, as reações nesta abordagem são realizadas via difusão no estado sólido, em temperaturas abaixo da temperatura de combustão correspondente. Isto dá ao método a vantagem de um melhor controle sobre a microestrutura e porosidade nos produtos finais [REY73, LBB+85].

Um método modificado de síntese reativa por deslocamento foi recentemente introduzido, o qual foi designado como reação por deslocamento em densidade completa, onde há uma mistura de pós elementares muito finos. A densificação da mistura de pós é obtida via sinterização a frio e por consolidação a alta pressão em temperatura levemente acima da ambiente. Usando pós de partida finos (micro/submicrométricos), as distâncias curtas de difusão permitem que a síntese de novas fases seja completada em períodos de tempo relativamente curtos, evitando a formação de uma microestrutura grosseira indesejável [Gut83, Gut90].

### **2.3 Sinterização de $TiB_2$**

O projeto e manufatura de materiais avançados, para aplicações sob altas tensões mecânicas e altas temperaturas, é uma das tarefas mais desafiadoras da moderna engenharia. Materiais refratários tais como boretos, nitretos, carbetos, silicatos e combinações dos mesmos (por exemplo, compósitos de matriz cerâmica) são candidatos naturais para esta demanda de aplicações, devido à sua excepcional dureza e estabilidade a muito altas temperaturas.

A aplicação desses materiais depende da disponibilidade de rotas práticas de processamento. O processamento dos materiais é reconhecido largamente como sendo um fator limitador no uso bem sucedido de cerâmicos em estruturas práticas e úteis, ou em materiais funcionais.

Em função disso, nessa seção serão discutidos inicialmente alguns conceitos básicos da técnica de sinterização de pós cerâmicos, sendo abordados em seguida os aspectos principais envolvidos, especificamente, na sinterização de  $TiB_2$ . Uma ênfase especial será dada sobre as possibilidades do uso de pressão em técnicas de sinterização, uma vez que esse é um dos aspectos principais do presente trabalho.

#### **2.3.1 Fundamentos Básicos de Sinterização**

A sinterização por temperatura é um processo de consolidação sem fusão do constituinte majoritário de uma mistura inicialmente na forma de pó. A sinterização em estado sólido, obtida na ausência de estado líquido, é comumente realizada a dois terços da temperatura absoluta de fusão.

A força motriz do processo de sinterização tem como base um decréscimo na energia total, via redução da energia interfacial sólido-vapor em equilíbrio, com o crescimento das interfaces sólido-sólido entre partículas [Lam99]. O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios: o estágio inicial inclui a formação de um pescoço entre as partículas que se tocam; o segundo estágio, ou intermediário, se caracteriza por uma rede interconectada contínua de poros e fase sólida, e o estágio final começa quando os poros não são mais irregulares e contínuos, sendo divididos em poros esféricos isolados. No estágio inicial e no intermediário, pescoços são formados entre as partículas que se tocam. Para um par de esferas de tamanhos semelhantes, o pescoço entre duas partículas crescerá até que um balanço entre a queda da energia superficial sólido-vapor e o aumento da energia de contorno de grão sólido-sólido, seja estabelecido. O crescimento do pescoço durante este período pode ocorrer por transporte de material por difusão via superfície, contorno de grão ou volume, ou por transporte por vapor via evaporação e condensação. A difusão superficial no estágio inicial, à baixa temperatura, não contribui para a densificação, mas contribuirá fortemente para a formação do pescoço devido à sua baixa energia de ativação. A difusão por contorno de grão e a difusão pelo volume, serão ativadas em maiores temperaturas, para eliminar espaços vazios entre as partículas [Lam99].

A redução da área superficial total, que leva a um encolhimento das peças sinterizadas, pode ser determinada pela diminuição da porosidade (densificação) e por crescimento de grãos. Estes efeitos estão estritamente ligados a características químicas e físicas locais, de onde conclui-se que a microestrutura final está diretamente relacionada à uniformidade inicial do compacto [Bos88]. Quando a sinterização não é realizada adequadamente, a contração, inerente a densificação, pode resultar em distorções, trincas, densificação incompleta ou nas combinações destes problemas. O encolhimento durante a sinterização, a altas temperaturas, pode ser determinado experimentalmente por dilatométrica, condutividade elétrica, ondas acústicas ou análise térmica.

Embora sejam diferentes em alguns aspectos cinéticos, a redução da porosidade e o aumento do tamanho de grão estão muito ligados. Um dos maiores desafios da sinterização é definir os efeitos opostos que estes parâmetros têm nas muitas propriedades desejadas nos cerâmicos. Por exemplo, a resistência mecânica, a resistência ao desgaste, o acabamento superficial e as propriedades óticas geralmente melhoram com o decréscimo da porosidade, mas são adversamente afetados com o aumento do tamanho de grão.

A sinterização é geralmente conduzida em uma única etapa, mas, em alguns casos, é realizada em duas ou mais etapas. A etapa de pré-sinterização pode ser escolhida para obter-se um estado intermediário de resistência mecânica, que permita melhores condições de usinagem do que as apresentadas pelo corpo verde, ou completamente sinterizado. A pré-sinterização permite, em alguns casos, a utilização da usinagem convencional.

Muitos cerâmicos, principalmente os óxidos, podem ser sinterizados relativamente bem sem aditivos, embora frequentemente estes sejam usados. Outros cerâmicos, especialmente os não óxidos como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{TiB}_2$ , sinterizam com dificuldade ou não sinterizam sem o uso de aditivos. O processamento de alguns cerâmicos pode exigir uma variedade de condições atmosféricas, desde ar ou vácuo até diferentes gases ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) em diversas pressões [TR84].

### **2.3.2 Uso Convencional de Pressão em Técnicas de Sinterização**

O parâmetro pressão pode ser usado de diferentes maneiras no sentido de auxiliar no processo de sinterização, já que permite um contato maior entre as partículas.

O uso mais simples e generalizado é a prensagem do corpo verde. Nesse caso, o objetivo é alcançar um compacto a verde tão denso, homogêneo e resistente quanto possível, assim como obter arestas com maior resistência à ruptura. O primeiro benefício da prensagem reside na alta precisão dimensional dos produtos, que resulta em uma contração mínima (bom empacotamento) durante a sinterização. Além disso, este processo de produção presta-se muito bem para a automação. Uma vantagem adicional resulta do conteúdo mínimo de aditivos, que é necessário, o que produz uma taxa de desgaseificação baixa. Isto permite maiores taxas de aquecimento durante a sinterização subsequente.

A prensagem constitui-se na colocação do pó, disperso ou pré-compactado, em uma câmara adequada e na aplicação de uma pressão, em uma ou mais direções, durante a qual o sistema pode ou não ser mantido aquecido, visando produzir uma forma geométrica adequada. Em geral, na prensagem em matriz, são aplicadas pressões de 70 MPa a 200 MPa, através de pistões.

Dificuldades podem surgir para prensagem de partículas muito finas, que são muitas vezes desejáveis para alta sinterabilidade. Isso ocorre em função de possuírem razões de compactação muito grandes, que conduzem a densidades pouco uniformes e processamento pouco eficiente. O direcionamento para altas pressões (acima de 0,2 GPa) seria uma solução

óbvia e efetiva para melhorar a compactação, mas é limitado por restrições econômicas e técnicas.

O uso de aditivos durante a prensagem permite a produção de compactos a verde com grandes volumes e formas complexas, inclusive utilizando matérias-primas não plásticas. Os aditivos têm uma grande influência no processo, devido ao seu efeito na consolidação e/ou lubrificação. Os aditivos com função de ligantes asseguram resistência suficiente para prevenir danos no manuseio; e os lubrificantes reduzem a fricção entre o pó e as paredes bem como entre as partículas. Conseqüentemente, os aditivos têm efeitos importantes sobre a recuperação elástica do material durante a prensagem.

Uma técnica particular de prensagem, que é muito usada, e que merece uma referência particular é a prensagem isostática a frio (“Cold Isostatic Pressing”:CIP). Seu princípio básico é a lei de Pascal, que diz que uma pressão aplicada em um fluido estático se propaga igualmente em todas as direções [Pa77]. O material a ser compactado é confinado em um invólucro flexível, e colocado dentro de um meio líquido ou gasoso sobre o qual é aplicada uma determinada pressão. A pressão é transmitida pelo meio resultando em compactação multidirecional. Para cerâmicos, a pressão usada está na faixa de 35 MPa a 200 MPa, embora pressões muito superiores possam ser usadas em situações especiais.

Esta técnica produz peças mais uniformes e praticamente isentas de tensões internas, além de tornar possíveis formas e tamanhos inviáveis por outros métodos. Além disso, produz corpos verdes com alta resistência, possibilitando a usinagem antes da sinterização. Destaca-se ainda pela maior velocidade e menor necessidade de espaço físico na indústria, decorrentes da eliminação da secagem. Apresenta também drástica redução das perdas de matéria-prima por quebras e retificação. As dificuldades deste método estão em seu alto custo, devido ao longo tempo necessário para desenvolvê-lo totalmente, incluindo desde a pesquisa de preparação do material até o projeto do molde, assim como as próprias limitações características da técnica.

Além de ser usada simplesmente para conformação e densificação do corpo verde, a aplicação de pressão também pode ser feita durante o processo de sinterização. A técnica de sinterização mais comum, em que ocorre a aplicação simultânea de pressão e temperatura, é a compactação a quente (“Hot Pressing”: HP). Esta combinação de pressão e temperatura promove a compactação e sinterização em uma única etapa. Sob tais condições, a deformação plástica das partículas passa a ser relevante. O aumento da temperatura torna o material mais plástico e a pressão facilita o escoamento. Calor e pressão atuam sinergicamente

para aumentar a fluência. A melhoria na fluência, por seu turno, possibilita desenvolver melhores arranjos das partículas, que facilitam a sinterização, resultando numa densificação maior em relação às peças sinterizadas sem aplicação de pressão.

A aplicação simultânea de temperatura e pressão requer a utilização de punções e matrizes de materiais refratários, com boa condutividade elétrica e/ou térmica, além de boa capacidade de suportar a pressão. Nesta técnica, são aplicadas tipicamente pressões de 20 a 35 MPa [WBM84]. A matriz contendo a amostra a ser compactada pode ser aquecida por um forno em separado (a temperaturas menores que 1000°C), ou por aquecimento indutivo ou resistivo do próprio corpo da matriz. Pressão uniaxial é aplicada pelos pistões de prensas hidráulicas ou pneumáticas.

A parte mais delicada do sistema é a matriz que deve ser de material resistente à ação do calor e pressão e não reagir quimicamente com o material a ser compactado e com o ambiente. A matriz deve ter um coeficiente de expansão térmica menor do que o material a ser sinterizado e deve ter boa resistência ao choque térmico.

Em temperaturas entre 800°C e 900°C são usados como materiais de matriz ligas refratárias como Ni-Cr-Al-Ti-W-Mo (Nimonic type). Entre 900°C e 1000°C metal duro (WC-Co) é mais usado. Acima de 1000°C grafite é o material mais conveniente, contanto que a pressão máxima de operação seja de 35 MPa para grafites comerciais, ou menores que 140 MPa para grafites especiais.

A compactação a quente tem vantagens sobre a sinterização sem pressão no sentido de se atingir a máxima densificação, e ter-se um maior controle sobre a microestrutura da amostra (a compactação a quente exige tempos de sinterização mais curtos minimizando o crescimento de grão). Isso permite a obtenção de corpos densos e microestruturas com granulometria fina, garantindo-se assim melhores propriedades mecânicas. No caso da produção de materiais compósitos (cerâmicos reforçados com fibras, cerâmicos multifases, sistemas metal cerâmicos, etc.) a compactação a quente neutraliza encolhimentos, que ocorreriam durante a sinterização sem pressão.

A compactação a quente em vácuo permite a eliminação de gases; eliminação de impurezas voláteis; aumento na vida útil da matriz de grafite; e cancelamento de correntes de convecção (“convection streams”, que são procedentes de gradientes de temperatura). Isso permite a redução da espessura do isolamento térmico e com isso um aquecimento ou resfriamento rápido da amostra limitando assim o crescimento de grão.

Já a técnica de prensagem isostática a quente (“hot isostatic pressing” HIP) alia as vantagens da prensagem isostática com as da compactação a quente. Os materiais assim processados apresentam propriedades iguais em todas as direções, sendo extremamente densos com porosidades extremamente baixas e microestrutura homogênea e controlada, o que leva a ótimas propriedades mecânicas e permite, inclusive, a conformação de peças mais complexas. Pressão e temperatura agem conjuntamente para aumentar a força motriz para densificação, ou seja, reduzir a área superficial interna [Lei76]. As pressões típicas aplicadas estão entre 70 MPa e 200 MPa.

As principais vantagens do método são as propriedades superiores para os materiais processados devido ao controle microestrutural, à densificação de materiais não sinterizáveis de outro modo, à melhor uniformidade interna das peças e à maior reprodutibilidade através do melhor controle de temperatura e atmosfera.

A prensagem isostática a quente pode ser dividida em duas categorias: encapsulada e não encapsulada. A técnica de prensagem isostática a quente encapsulada consiste na utilização de um invólucro (“container”) impermeável a gases para transmitir a pressão do gás à parte porosa. Os invólucros podem ser metálicos (como molibdênio, tântalo ou tungstênio), cerâmicos, vidros resistentes a altas temperaturas ou quartzo fundido. Na técnica não encapsulada, a peça previamente sinterizada é aquecida em um forno que está colocado dentro de um vaso de pressão. Pressão e aquecimento combinados podem reduzir a porosidade residual deixada na etapa anterior de sinterização. Para esta técnica ser efetiva, a densidade inicial das peças deve estar acima de 93% da densidade teórica.

### **2.3.3 Principais Técnicas de Sinterização de $TiB_2$**

A alta energia das ligações químicas em  $TiB_2$  determinam um alto grau de dificuldade na sua sinterização. Temperaturas acima de  $2000^{\circ}C$  são necessárias devido ao seu alto ponto de fusão ( $3225\pm 20^{\circ}C$ ) e são empregadas, usualmente, técnicas de sinterização do tipo compactação a quente.

As altas temperaturas de sinterização resultam num acelerado crescimento de grão e a anisotropia de dilatação térmica dos grãos de estrutura hexagonal se traduz em tensões internas não favoráveis, que resultam em microtrincas espontâneas durante o resfriamento.

Boas propriedades mecânicas são conseguidas com processos que produzem cerâmicos com tamanho médio de grão pequeno, baixa porosidade e homogeneidade de composição. Em materiais policristalinos anisotrópicos tais como  $TiB_2$  essas propriedades são dependentes da microestrutura, que é função das condições de fabricação [FBA+86].

### 2.3.3.1 Técnicas Convencionalmente Usadas

Para se obter  $TiB_2$  policristalino totalmente denso podem ser usados vários métodos incluindo sinterização à pressão ambiente, compactação a quente (hot pressing), compactação isostática a quente (hot isostatic pressing) [TKS+96], sinterização por microondas [HD91] e compactação dinâmica [WWT94].

Independentemente do processo de sinterização usado, para obtenção de produtos densos deve-se usar pós finos, ou seja com tamanho médio de grão entre 0,1  $\mu m$  e 10  $\mu m$  ou, preferencialmente, entre 0,1  $\mu m$  e 5  $\mu m$ , normalmente obtidos por moagem. Para isso são usados moinhos de vários tipos: de bolas, centrífugos planetários, vibratórios ou ultrassônicos. Em função da elevada dureza do  $TiB_2$  isso pode introduzir fases contaminantes indesejáveis.

O primeiro passo, para produção dos compactos é a conformação dos corpos verdes. O método de colagem de barbotina é comum na indústria cerâmica. O material a ser moldado é moído até ser atingido um tamanho médio de partícula de poucos micrometros com o qual é feita uma suspensão que é vertida dentro de um molde usualmente de gesso. O líquido é tirado de dentro do molde por capilaridade forçada nas paredes e as partículas sólidas são depositadas na forma desejada.

Os compactos a verde são pré-sinterizados em vácuo ou em fluxo de gás inerte ( $Ar$ ,  $H_2$ ) entre 800°C e 1400°C. A pré-sinterização permite a remoção dos ligantes orgânicos, que são usualmente adicionados para se obter um corpo verde auto-sustentado. Essa pré-sinterização evita mais tarde a contaminação do forno da sinterização pela pirólise de aditivos e também facilita o acabamento final, que é difícil e caro após a sinterização final, devido à dureza dos boretos.

A sinterização pode ser realizada em vácuo ou em fluxo de gás inerte ( $Ar$ ,  $H_2$ ), em fornos de resistência de grafite, tântalo ou tungstênio. Normalmente são usadas placas de grafite como suporte. No entanto, em contato com grafite alguns boretos formam eutéticos que fundem de 2200°C a 2500°C. Para limitar a interação entre as placas de grafite e as partes

sinterizadas, as placas podem ser borrifadas com pós de boretos. Porém, o melhor procedimento, apesar de não ser o mais econômico, é usar suportes do mesmo material que está sendo sinterizado, embora alguma adesão possa ocorrer.

Devido às altas temperaturas de sinterização empregadas, são observadas perdas de material (por volatilização de boro ou boreto) e crescimento de grão. As partes a serem sinterizadas podem ser embebidas em pó do mesmo boreto para limitar estas perdas. A sinterização de boretos puros requer temperaturas maiores que  $0,7T_f$  ( $T_f$  = temperatura de fusão absoluta) e raramente leva a corpos completamente densos.

Uma alternativa à sinterização usual é o uso de sinterização ativada. Os métodos de ativação em sinterização de boretos podem ser divididos em dois grupos: (a) ativação por adição de poucos por cento em peso de determinados metais, principalmente metais de transição (por exemplo, pós finos de Fe, Ni, Co, Cr, Pt, Pd, etc.); (b) ativação por adição de cloretos destes metais, quando eles são redutíveis ao metal por hidrogênio, durante a pré-sinterização. Apesar de, no caso específico de boretos, ainda existirem dúvidas sobre o mecanismo de ativação por adição de metais, que envolve alterações nos valores de tensão e difusão superficial, ele está relacionado à estrutura eletrônica do metal aditivo. Uma terceira possibilidade de ativação, que também se mostra efetiva, é a feita por adição de carbono [BB87].

Metais como ferro, cobalto e níquel também foram os primeiros aditivos usados como fase líquida para sinterizar  $TiB_2$  [BB87 e INM+90]. Entretanto, estes metais reagem com  $TiB_2$  para formar boretos metálicos ( $MB$ ,  $M_2B$  e  $M_{23}B_6$ ), que são mais frágeis que o diboreto de titânio. Alguns autores mostraram que certas ligas de Fe-Ni, quando adicionadas em quantidades controladas à mistura, antes da sinterização, previnem a formação de boretos secundários indesejáveis. O uso dessas ligas, no entanto, é prejudicado, porque as propriedades de molhabilidade das ligas líquidas Fe-Ni não são boas e a microestrutura final em  $TiB_2$  não é homogênea. Já o cobalto é um metal com melhores propriedades de molhabilidade em  $TiB_2$ , e sua alta dureza a quente é também uma propriedade importante em ferramentas de corte.

Quando é usado o método da compactação a quente, são necessárias temperaturas da ordem de  $2000^\circ C$  para a densificação de  $TiB_2$ . Nessa temperatura há um crescimento excessivo de grãos gerando microtrincas. Na tentativa de melhorar essa microestrutura, estudos de compactação a quente de  $TiB_2$  [YYC78, FBF83] obtiveram amostras com pouco ou nenhum crescimento de grão, submetendo a amostra à temperatura de

1425°C com adição de níquel metálico. Sem o níquel estes pós teriam de ser compactados a quente a temperaturas de 2000°C para atingirem a densificação completa com um tamanho médio de grão de 40  $\mu\text{m}$ .

Além de metais, a presença de outros contaminantes pode afetar significativamente a sinterização de  $\text{TiB}_2$ . O efeito da presença de oxigênio sobre a microestrutura e densificação em amostras de  $\text{TiB}_2$  sinterizadas em vácuo e compactadas a quente foram examinadas por Baik et al. [BB87]. No caso da compactação a quente (1400°C a 1700°C) o oxigênio promove o crescimento de grão pelo aumento da cinética de evaporação-condensação e limita a densidade máxima atingível. No caso da sinterização em vácuo (1700°C a 2050°C) o oxigênio se mantém presente como óxido de titânio e os poros e grãos aumentam pelo aumento da difusividade superficial. Para inibir o crescimento de grão é sugerido que o conteúdo de oxigênio seja limitado em até 0,5 % em peso, ou seja, usado um aditivo que remova o óxido de titânio.

Os tempos longos e as temperaturas elevadas dos processos de sinterização são os fatores de limitação da aplicação comercial de cerâmicos de  $\text{TiB}_2$ . O uso de aditivos, apesar de diminuir essa dificuldade deve ser controlado, para que não ocorra uma degradação das propriedades do compacto.

### **2.3.3.2 Técnicas Envolvendo Sinterização Reativa**

Como os processos convencionais de sinterização são caros, principalmente devido aos longos tempos e altas temperaturas necessárias, métodos alternativos têm sido propostos na literatura. Técnicas recentes como a sinterização reativa, compactação isostática a quente reativa e compactação a quente reativa buscam obter sinterizados de alta densidade partindo não do material na fase desejada, mas de reagentes que irão produzi-la [Cut 91].

A sinterização reativa do  $\text{TiB}_2$  consiste na preparação e sinterização do boreto em um passo único pela compactação de reagentes capazes de gerar boretos na temperatura de sinterização. Ela explora a alta exotermicidade da reação tipo SHS de formação do  $\text{TiB}_2$  para geração do calor necessário à sinterização do material. No caso da síntese direta, que parte de uma mistura de metal e boro, são formados compactos puros e relativamente densos, mas quando são usados outros reagentes, como por exemplo, óxido metálico + carбето de boro são gerados gases, e estes gases impedem uma maior densificação, levando a formação de corpos porosos. O uso combinado de sinterização reativa com aplicação simultânea de pressão é uma

extensão natural desse método para obtenção de sinterizados densos em um passo único de processamento [HMM+92 e WWT94].

Um dos métodos propostos na literatura para produzir materiais compactos, a partir de SHS é a combinação da reação SHS com um passo de densificação por compactação dinâmica (DC). Na técnica SHS/DC corpos cerâmicos porosos, formados durante a reação de SHS, são consolidados a alta densidade pela ação de uma placa arremessada por ação de uma explosão, [WWT94] ou pelo uso de uma máquina de forjamento de alta velocidade [HMM+92]. Os maiores problemas do SHS/DC são macro e microtrincas durante e após a consolidação e a geração de gradientes térmicos.

Estudos exploratórios envolvendo sinterização reativa a alta pressão foram realizados para sintetizar e simultaneamente sinterizar cerâmicos em um curto espaço de tempo tomando vantagem da exotermicidade da reação, sob alta pressão. Os resultados mostraram a potencialidade deste método para produzir “in situ” e a baixo custo corpos de alta densidade comparáveis aos métodos de sinterização convencionais. As potencialidades desse tipo de processamento serão abordadas com maiores detalhes na seção seguinte.

### **2.3.3.3 Sinterização em Alta Pressão**

O uso de altas pressões é uma rota bastante promissora para melhorar as condições de sinterabilidade de materiais como  $TiB_2$ . Além de promover uma maior compactação do pó de partida, uma tensão externa aplicada irá somar-se à tensão superficial como força motriz para o processo de sinterização [Kis89 e LMP97]. Adicionalmente, pressões extremamente elevadas, como as que foram usadas no presente trabalho, permitem a deformação plástica, mesmo de materiais de baixa ductilidade, promovendo um contato íntimo e extenso das partículas. Isso tende a diminuir o tempo e/ou as temperaturas necessárias para uma boa sinterização, evitando-se o crescimento excessivo de grãos, sem o uso de aditivos. Esses aditivos, que usualmente diminuem a dureza dos sinterizados, são, normalmente, indispensáveis para uma boa sinterização de  $TiB_2$  à pressão ambiente, ou quando técnicas convencionais de compactação a quente, são usadas.

Em geral são aceitas como altas pressões àquelas que tenham magnitude superior a 1 GPa. Para efeito de comparação, é interessante caracterizar algumas situações representativas: a pressão estimada no centro da Terra é por volta de  $5 \times 10^6$  atm. (~5000 kbar

ou 500 GPa ); numa fossa submarina, a 10000 m da superfície, a pressão é de apenas 0,1 GPa, que é também equivalente a pressão de pico em um tiro de canhão.

Devido ao crescimento da tecnologia de alta pressão, pressões de 2 GPa, em volumes da ordem de  $10^3 \text{ mm}^3$ , podem ser rotineiramente produzidas (com a devida atenção às condições de segurança) em muitas indústrias e laboratórios, ainda que requerendo materiais e técnicas especiais. No entanto, apesar da grande potencialidade do uso de altas pressões na sinterização de refratários e de sua disponibilidade cada vez maior como uma ferramenta de processamento, muito pouco trabalho tem sido realizado nessa área. Isso devido a dificuldades técnicas como a necessidade de prensas de grande porte e câmaras de alta pressão, que requerem mão-de-obra especializada na sua construção. A exigência de instrumentação para controle e calibração de câmaras de alta pressão e de prensas também dificulta o uso desta técnica.

Na literatura, podem ser encontrados alguns estudos exploratórios, realizados por autores que produziram  $\text{TiB}_2$  [MKY84] e  $\text{SiC}$  [YMK85] usando um método que chamaram de sinterização por auto combustão a alta pressão (HPCS). Foi um trabalho numa faixa restrita de pressão em que a síntese e a sinterização de boretos e carbetos foi conduzida em um único passo. Esses autores submeteram uma mistura de  $\text{Ti}+2\text{B}$  a 3 GPa e a uma corrente elétrica de 400 A por 1 segundo com o objetivo de provocar a ignição por SHS e produziram compactos de  $\text{TiB}_2$  com densidade de 95% e dureza de 20 GPa. Os valores de densidade foram comparáveis aos obtidos quando pó de  $\text{TiB}_2$  é sinterizado a  $1900^\circ\text{C}$  por uma hora em 3 GPa. Em outro trabalho obtiveram corpos de  $\text{SiC}$  com 90% da densidade teórica e dureza de 21 GPa a partir de uma mistura de pós de Si e C na proporção de 1 para 1. Submeteram a mistura a 3 GPa e a uma corrente elétrica que gerou uma temperatura de  $2000^\circ\text{C}$  durante alguns segundos. As vantagens apontadas pelos autores foram:

- a fabricação de corpos cerâmicos diretamente dos elementos constituintes.
- a realização simultânea de síntese e sinterização, em curto espaço de tempo.
- a não necessidade de aquecimento externo e do uso de aditivos para auxiliar a sinterização.

Na mesma linha trabalharam Bhaumik et al. [BDD+99] para sintetizar e sinterizar  $\text{SiC}$  em alta pressão e alta temperatura. Uma mistura de Si e C (razão molar de 1:1,05) foi submetida a uma pressão de 3 GPa e temperaturas entre  $1827^\circ\text{C}$  e  $2627^\circ\text{C}$  por 1 s a 300 s, sendo obtida uma densidade de  $3,21 \text{ g/cm}^3$  (98% da densidade teórica) e uma dureza de 22 GPa. Em outro trabalho, Bhaumik et al. [DBR+00] produziram compósitos de  $\text{TiB}_2\text{-NiAl}$

(10 –30 % em vol.) por sinterização reativa a alta pressão e por compactação a quente reativa. A sinterização reativa a alta pressão foi realizada numa câmara de bigornas cúbicas de 10 mm<sup>2</sup>, submetendo primeiro a amostra a 3 GPa e depois a aquecendo a uma taxa de 40°C/s até a temperatura de 900°C, mantendo-se assim por 30 min. Foi obtida uma densidade de 99%, dureza na faixa de 10 GPa a 20 GPa e tenacidade a fratura de 3,5 MPa√m a 5,6 MPa√m. Os resultados confirmaram que aplicações de pressão são benéficas na obtenção de sinterizados densos a baixas temperaturas. Segundo os autores, a transferência de calor é o fator chave que controla a reação. O calor perdido por condução na zona de reação leva a uma reação incompleta.

Como comparação, esses mesmos autores realizaram a sinterização da mesma mistura usando compactação a quente convencional (a pressões intermediárias). A técnica de compactação a quente reativa foi usada para sinterizar a mistura, previamente compactada a frio a uma pressão de 400 MPa. Esse compacto foi colocado em uma matriz de grafite e submetido a uma pressão de 20 MPa. A temperatura aplicada foi de 1650°C em atmosfera de argônio por 30 min, em um forno de indução, o que resultou na formação das fases Ni<sub>2</sub>B e AlB<sub>2</sub>. A fragilidade dos compósitos (2,9 MPa√m - 3,8 MPa√m) aumentou, mas apresentaram melhor dureza Vickers (15 GPa - 22 GPa) que aqueles fabricados por sinterização reativa em alta pressão.

Em um trabalho mais recente Bhaumik et. al. [BDS+00] fabricaram compactos de TiB<sub>2</sub> e TiB<sub>2</sub>-TiC por HPS (sinterização a alta pressão) com densidades de 98% para o que foram necessárias temperaturas de 2477°C resultando num alto crescimento de grão e tenacidade a fratura baixa. Com adição de TiC ao TiB<sub>2</sub> há uma queda na temperatura necessária para a sinterização (1977°C) e o tamanho de grão obtido é fino apresentando tenacidade a fratura de 3,9 MPa√m. Os valores de dureza ficaram entre 19,2 GPa e 24,6 GPa para o TiB<sub>2</sub> e entre 22,6 GPa e 23,9 GPa para o TiB<sub>2</sub>-TiC. Em experimentos feitos por HPCS (sinterização por auto-combustão a alta pressão) das misturas de partida, foram obtidos compactos com densidade de 99%. A temperatura mínima para ocorrer a ignição e a reação auto sustentada foi de 1977°C. Os compactos de TiB<sub>2</sub> e TiB<sub>2</sub>-TiC preparados por HPCS obtiveram melhores tenacidades a fratura do que aqueles preparados por HPS. Foi usada uma prensa de 200 tonf em uma câmara de bigornas cúbicas (área da face da bigorna igual a 10 mm<sup>2</sup>). Em um experimento típico foi aplicada a pressão de 3,0 GPa. O pó foi preparado por moimento de bolas em hexano por 24 h, sendo seco e desgaseificado a 427°C sob vácuo (10<sup>-4</sup> torr) por 2 h, antes da síntese.

Dentro desse contexto, o presente trabalho procura preencher a lacuna existente na literatura de um estudo mais sistemático sobre a influência das condições de processamento e da granulometria do pó de partida sobre as propriedades de compactos de  $TiB_2$  obtidos por sinterização reativa em alta pressão. Além da avaliação usual dos efeitos dessas condições sobre o grau de densificação e dureza do sinterizado, também foi realizado um acompanhamento detalhado das alterações microestruturais associadas e da cinética da reação de formação do  $TiB_2$ . Em função das condições de processamento foi obtida uma reação completa ou estados intermediários, entre os quais um que associa alta ductilidade e alta dureza, provavelmente como consequência da presença de uma fase não cristalina do sistema Ti-B, até hoje não referida na literatura.

## **2.4 Técnica de Alta Pressão**

O termo alta pressão é empregado para pressões acima de 1 GPa. A geração de alta pressão pode ser estática ou dinâmica. A estática é obtida pela aplicação direta de força mecânica sobre uma dada superfície através de uma prensa. Grande parte do desenvolvimento das técnicas de altas pressões estáticas deve-se aos numerosos trabalhos de Bridgman [Bri46, Bri50]. A alta pressão também pode ser gerada por processos dinâmicos como, por exemplo, ondas de choque produzidas por explosões.

Normalmente, altas pressões estáticas são geradas pela aplicação de uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão, em cujo interior encontra-se o material a ser processado. A forma como o meio transmissor de pressão transfere esta pressão à amostra depende da geometria do sistema e das características intrínsecas do material, como sua tensão de escoamento. A transmissão de pressão pode ser classificada em hidrostática, quase-hidrostática e não hidrostática.

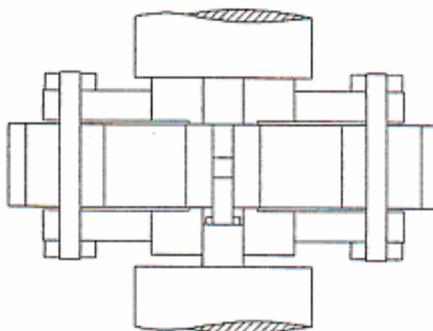
A transmissão de pressão de forma hidrostática pode ser definida como aquela em que a pressão atua igualmente sobre o material, como em um fluido. Esta forma de transmitir pressão minimiza a concentração de tensões residuais no material processado. Em geral, os sólidos transferem a pressão uniaxialmente à amostra, resultando em tensões residuais bastante intensas. A isto chamamos de transmissão de pressão não hidrostática. Sólidos macios, entretanto, transmitem a pressão de modo intermediário, ou seja, quase-hidrostático. Portanto, quanto mais hidrostático o processo, tanto melhor é a distribuição de tensões dentro da célula de reação [Kun90].

A ação mais óbvia da aplicação de pressão sobre um material na forma de pó é a maior aproximação de suas partículas, o que tem reflexo sobre sua compactação. A pressão leva a uma maior aproximação das partículas que compõem um material. No entanto, o parâmetro alta pressão também age a um nível microscópico sobre os materiais, interferindo diretamente na distância interatômica e, portanto, atuando sobre o equilíbrio de fases.

#### 2.4.1 Principais Configurações Experimentais para Geração de Altas Pressões

Para geração de altas pressões estáticas, são usados dispositivos conhecidos como câmaras de alta pressão, cujo princípio básico consiste em se aplicar uma força a um meio transmissor. Existem várias configurações experimentais que podem ser usadas dependendo do valor da pressão desejada, do volume de material a ser processado, da temperatura a ser usada e de eventuais técnicas de análise que desejemos acoplar ao tratamento em alta pressão.

O problema básico das câmaras de alta pressão é que as paredes da câmara têm que resistir a grandes esforços não hidrostáticos. As câmaras estão sujeitas a esforços de compressão, tração e corte. Em todos os casos a máxima pressão alcançável é limitada pela resistência do material usado.



**Figura 2 - Sistema Pistão-Cilindro**

O sistema pistão-cilindro, que foi aperfeiçoado por Boyd e England [BE60], é a forma mais simples de obter altas pressões até 4,0 GPa (figura 2). A pressão estática resulta da aplicação direta de uma força mecânica sobre um pistão que age sobre uma amostra confinada no interior de um cilindro. O cilindro consiste de um núcleo de metal duro (WC-Co) cintado por uma série de anéis concêntricos de aço temperado, que lhe dão sustentação a fim de

garantir uma maior resistência ao conjunto. É colocado mais externamente um anel de segurança de aço dútil, por exemplo, ABNT 1020.

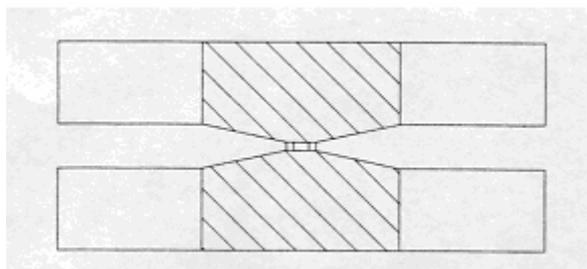
O cintamento, como o que é feito no núcleo do pistão-cilindro, é uma das questões técnicas mais importantes em câmaras de alta pressão. Ele consiste em prover o núcleo de metal duro de um conjunto de anéis de cintamento de aço. O metal duro é um material frágil, possuindo uma resistência à tração significativamente inferior à resistência compressiva. Sob a ação das altas cargas necessárias à geração das pressões desejadas, o núcleo é submetido a tensões tangenciais que têm uma componente de tração elevada. A finalidade do cintamento é produzir uma pré-compressão sobre a superfície lateral do núcleo, induzindo tensões compressivas no metal-duro. Esta tensão compressiva, induzida pelo cintamento, é a responsável pelo aumento do limite da pressão aplicável sobre o metal-duro (eleva a capacidade de gerar pressão da câmara), pois impede o surgimento de tensões de tração. Este é o mesmo princípio usado, por exemplo, em concreto pró-tendido, onde o aço é tracionado enquanto o concreto é preparado. Após a cura, há um efeito mola das barras de aço, provocando um estado de tensões compressivas no cimento aumentando a sua resistência à tração. Portanto, esta compressão possibilita o uso de materiais frágeis, mas com alta tensão de ruptura por compressão como o metal-duro, em situações de carga elevada, ao evitar a concentração de tensões trativas. A compressão sobre o metal-duro através do cintamento é obtida montando os anéis e o núcleo com interferência. Esta interferência é um ajuste forçado, em que uma peça é inserida dentro de outra peça, que tem um diâmetro interno menor que o diâmetro externo da peça inserida.

A principal vantagem da configuração tipo pistão-cilindro é a facilidade de estimar a pressão (fazendo as devidas correções do atrito entre as partes móveis), porque a área em que se aplica a força é definida pela seção do pistão. Porém, esta geometria é muito desfavorável para os componentes mais exigidos, particularmente o cilindro e o pistão, que são construídos com materiais frágeis, de elevadas dureza e resistência mecânica a compressão, mas com baixa resistência às tensões tangenciais de tração desenvolvidas em elevadíssimas cargas. As paredes do cilindro podem ter os seus limites de utilização aumentados através do cintamento com anéis de aço. No entanto, nos pistões não é possível usar este recurso e o campo de atuação destes dispositivos fica limitado na prática a pressões inferiores a 5 GPa.

De maneira geral, os equipamentos para gerar pressões acima de 5 GPa usam outras geometrias, onde existe uma variação contínua de tensão compressiva ao longo da

superfície das partes críticas da câmara. Um bom exemplo de tais dispositivos são as “bigornas de Bridgman”, cujo princípio será abordado a seguir.

Bridgman idealizou um sistema de bigornas conforme mostrado na figura 3 em que se pode obter pressões de até 15 GPa ou 20 GPa. Os pistões em forma de cones truncados são normalmente construídos de metal duro e com suporte radial, usando a técnica de cintamento anteriormente citado.



**Figura 3 - Esquema de uma bigorna de Bridgman.**

As bigornas de Bridgman utilizam o efeito que seu idealizador chamou de “suporte massivo”, o qual prediz que uma pequena área em um material pode ser submetida a um valor de tensão três ou quatro vezes maior do que a sua capacidade usual, quando se aplica uma força uniaxial, se houver um grande suporte de material atrás de si. Bridgman foi o pioneiro no uso deste princípio em equipamentos de alta pressão.

Essas “bigornas” podem comprimir diretamente a amostra ou componentes chamados de gaxetas, que são fabricadas de materiais cerâmicos deformáveis. Essas gaxetas sofrem grandes deformações plásticas e mantêm a amostra encapsulada na região central entre as duas faces dos cones. Pelas características peculiares dessa configuração, torna-se muito difícil medir a pressão gerada no volume destinado para a amostra, porque para uma dada força aplicada não é possível determinar com precisão a sua área de atuação. Os motivos para essa dificuldade são os gradientes de pressão, gerados pelas deformações plásticas que ocorrem na gaxeta, e uma certa deformação da superfície das bigornas em torno do seu centro, alterando o volume onde está encerrada a amostra.

Nas câmaras do tipo Girdle e Belt (figura 4) a existência de um anel, no interior do qual é colocada a amostra, permite um suporte radial da mesma. Esse suporte aumenta à medida que os pistões avançam, durante o aumento da pressão. Os pistões da Girdle são cones truncados, apresentando cantos vivos que concentram a tensão e fragilizam o material. Os pistões da Belt apresentam um perfil curvo, o que permite maior vida útil da câmara e uma

melhor distribuição da pressão. A câmara Girdle pode chegar a 6 GPa enquanto a Belt pode chegar a mais de 8 GPa.

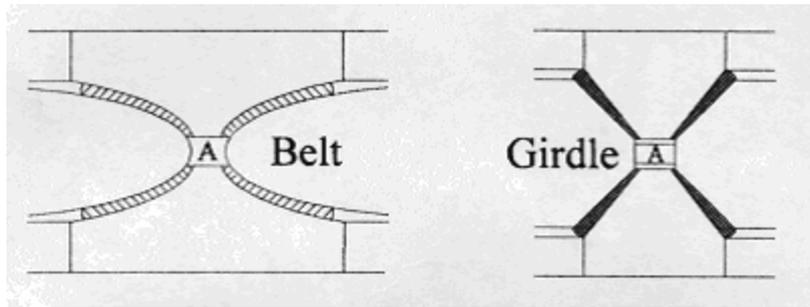


Figura 4 - Esquema de câmaras Belt e Girdle.

A câmara do tipo DAC (Diamond Anvil Cell)(figura 5), que utiliza um sistema de bigornas de diamantes, permite a obtenção de pressões da ordem de  $10^2$  GPa devido à elevada dureza e resistência à compressão do diamante usado como bigorna. Pressiona-se a amostra, através de um meio transmissor, normalmente líquido, dentro de uma gaxeta metálica. Os diamantes atuam como uma janela ótica. Este tipo de câmara trabalha com amostras muito pequenas ( $0,005\text{mm}^3$ ).

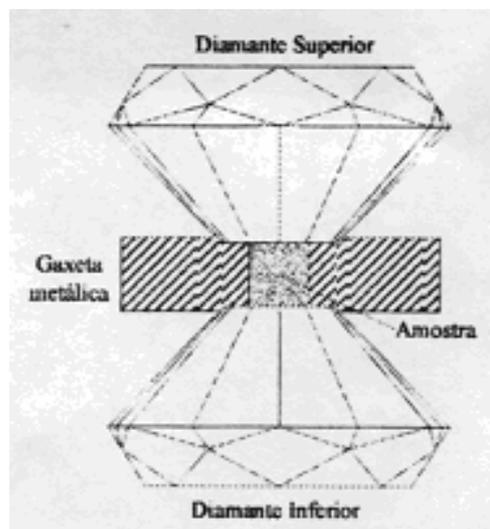


Figura 5 - Desenho esquemático de uma célula de diamante.

Uma família de câmaras de particular interesse nesse trabalho é constituída de câmaras tipo toroidal, cauda de andorinha e chechevitza. Essas câmaras, que podem ser consideradas evoluções das bigornas de Bridgman, são constituídas de duas metades simétricas que apresentam cavidades concêntricas que determinam um aumento do volume útil. Elas diferem entre si essencialmente no perfil dessas cavidades como vemos na figura 6.

As câmaras tipo toroidal, que foram usadas no presente trabalho, são descritas com mais detalhes no próximo capítulo.

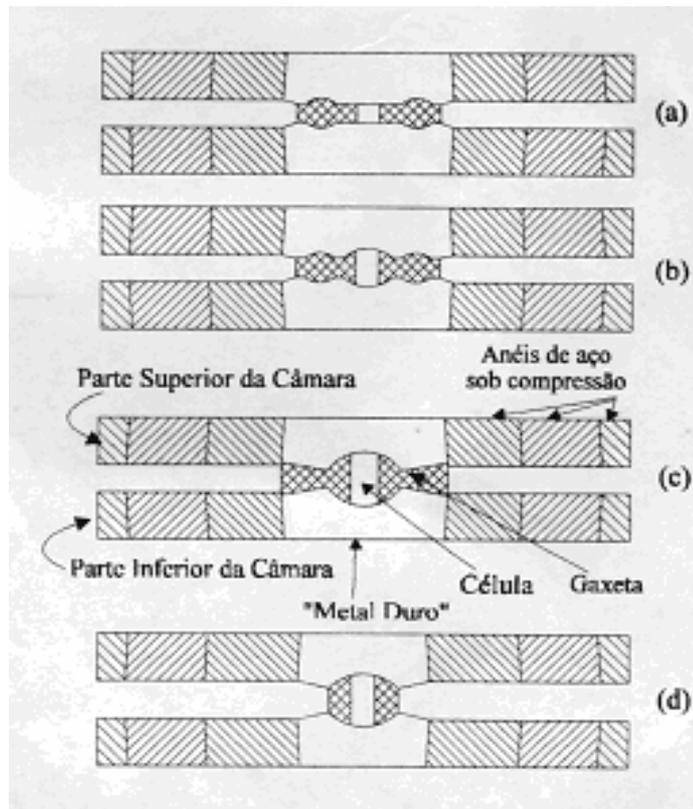


Figura 6 - (a) Câmara toroidal com a parte central plana, (b) câmara toroidal com calota esférica central, (c) câmara tipo cauda de andorinha, (d) câmara tipo Chechevitza.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Preparação de Amostras

Na preparação das amostras foram usadas misturas de partida de boro com dois tipos de pós de titânio. Uma mistura foi feita com pó de titânio de granulometria menor que 38  $\mu\text{m}$  e uma segunda mistura foi feita com pó de titânio de granulometria menor que 75  $\mu\text{m}$ . Ambos os pós de Ti foram preparados durante o presente trabalho por moagem de amostras sólidas.

A forma de preparo dos pós de titânio diferiu somente na fase inicial de preparação. O pó de 38  $\mu\text{m}$  foi obtido de barras de titânio hidrogenadas (Ti-CP da TiBrasil-Titânio LTDA.), cujos contaminantes principais eram, segundo o fornecedor: Fe (0,3%), Ni (0,03%), C (0,1%), O (0,25%), H (0,015%), outros (0,2%). Como a hidrogenação fragiliza o titânio, facilitando sua cominuição, essas barras foram trituradas, inicialmente, com martelo comum.

Por sua vez, o pó de titânio de 75  $\mu\text{m}$  foi obtido a partir de um fio de Ti tecnicamente puro, que foi transformado inicialmente em cavacos pequenos. Nenhuma informação adicional sobre a composição do fio era disponível, mas o pó produzido foi caracterizado como será visto no capítulo 4.

Após este processo inicial de fragmentação, o passo seguinte em ambos os casos foi colocar o material em recipientes de aço inox apropriados com esfera de inox, para uso em moinho de bolas de alta energia (Mixer Mill 5100 Spex Industries Inc.). Esses recipientes (diâmetro interno 11 mm, altura interna de 21 mm) foram agitados por períodos de vinte minutos com uso de 1 esfera (diâmetro 8 mm) no interior dos mesmos. Após isso, os pós produzidos foram peneirados em peneira vibratória por 30 min com malhas de 75  $\mu\text{m}$  em um caso e 38  $\mu\text{m}$  no outro. O pó de Ti de 38  $\mu\text{m}$  necessitava ainda ser desidrogenado, o que foi feito em vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-5}$  torr) a 550°C por 3 horas.

Os pós de titânio das duas granulometrias acima foram misturados a boro amorfo 99,9% da Atomergic Chemetals Co. na concentração de 68,5 por cento de Ti e 31,5 por cento de B em peso, correspondente a estequiometria do  $\text{TiB}_2$ . Os pós de boro e titânio foram colocados no moinho de bolas por um tempo de aproximadamente 2 min para homogeneizar a mistura. Com essas misturas foram preparadas pastilhas de 3 mm de diâmetro e 2 mm de altura por compactação em uma matriz a 0,1 GPa. Essas pastilhas, após

processadas em alta pressão e alta temperatura foram embutidas em resina tipo poliéster, para polimento com pasta de diamante até uma granulometria de 1  $\mu\text{m}$ . O polimento foi realizado com uma politriz Bueller, modelo Minimet 1000, com controle de carga e velocidade.

### **3.2 Processamento em Altas Pressões**

A técnica usada nesse trabalho para geração de alta pressão é baseada em câmaras do tipo toroidal com calota esférica central. Essa tecnologia foi desenvolvida nos países da antiga União Soviética e, em termos gerais, consiste de dois pistões, usualmente construídos em metal duro, que são usados para comprimir o material a ser processado. Esses pistões são submetidos a um esforço compressivo inicial, pelo cintamento por interferência com uma série de anéis de aço-liga, o que aumenta significativamente a pressão de trabalho em que pode ser usada.

Os pistões apresentam em suas superfícies uma reentrância central na forma de uma calota esférica, que é circundada por outra reentrância com forma de semi-toróide (figura 6-b). Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea de pressão no interior da câmara e um aumento do volume de material a ser processado, quando comparado com câmaras similares que usam pistões planos. Câmaras com pistões em metal duro com calota esférica central podem atingir pressões de até 15 GPa [YZK+87], enquanto valores máximos de 13 GPa são referidos para câmaras com região central plana [Khv84a, Khv84b].

O projeto, execução e montagem das câmaras de alta pressão do tipo toroidal foram totalmente desenvolvidas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Somente a execução do núcleo de metal duro foi feita pela empresa Brassinter S.A. O tratamento térmico dos anéis de aço ABNT 4340, que compõem as câmaras de alta pressão, e a retificação das peças foram feitos na Oficina Mecânica do Instituto de Física da UFRGS.

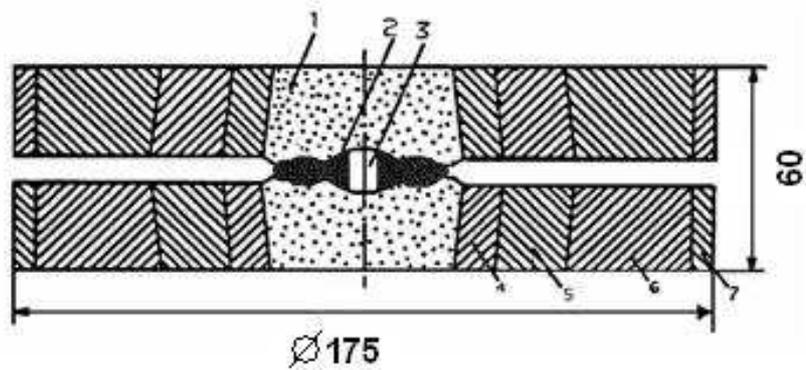
Foi desenvolvido um software para cálculo de câmaras de alta pressão com uso de planilha eletrônica. O software é baseado em expressões matemáticas, que descrevem o efeito do embutimento de anéis montados com interferência. Essa técnica se fundamenta na teoria de Lamé para cilindros de parede espessa. Isso permite submeter os anéis internos a um estado de pré-compressão, aumentando as pressões máximas que podem ser atingidas pela câmara. O programa verifica a possibilidade de falha no embutimento sucessivo dos diversos anéis e as melhores condições para que seja feito, diminuindo o custo com matéria-prima. A figura 7 mostra a tela inicial do programa feito em planilha eletrônica do Sigma Plot.

	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-	-7-	-8-	-9-	-10-
1			ENTRADA				ENTRADA			
2	E3	2.1000e+4			E2	2.1000e+4			E1	2.1000e+4
3	u3	0.1200			u2	0.3000			u1	0.3000
4	FS3	1.0500			FS2	1.2500			FS1	1.0700
5										
6										
7			Rinterf3	46.5000			Rinterf2	30.5000		
8			Rext3	67.0000						
9			Te. esc.	102.0000			Te. esc.	120.0000		
10			r3	46.5000			r2	30.5000		
11			ângulo 3	1.8000			ângulo 2	1.8000		
12			p0	0.0000						
13										
14										
15										
16										
17			SAÍDA				SAÍDA			
18			p3	25.1757			p2	52.5250		
19			delta3	0.2893			delta2	0.4677		
20			h3	9.2042			h2	14.8829		
21	Rext				Rpext2	46.6232			Rpext1	30.7533

**Figura 7 - Imagem da planilha eletrônica, onde são computados os dados para projeto das câmaras de alta pressão.**

A grande motivação para o uso do sistema toroidal no presente trabalho é que esse tipo de equipamento tem um baixo custo de produção e operação. Ele é extremamente robusto e de fácil operação, quando comparado com outras técnicas de grande volume como o sistema Belt, possibilitando a obtenção rotineira de pressões até ~ 8 GPa.

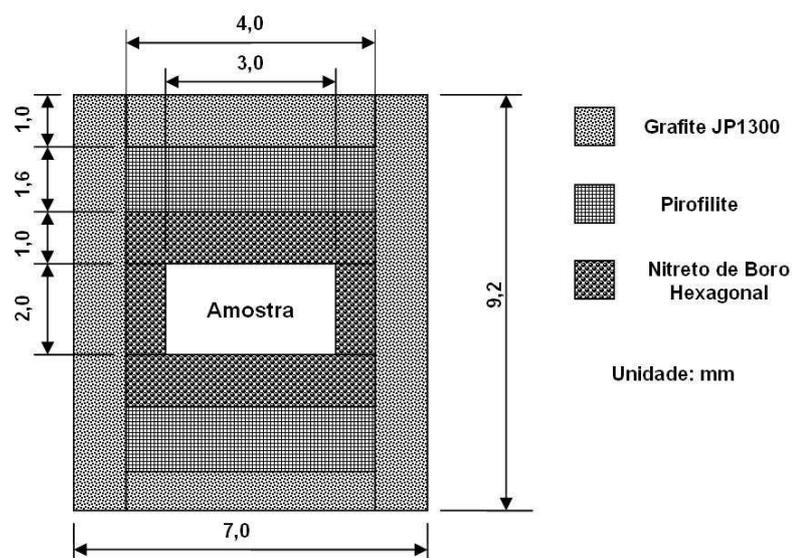
O sistema toroidal, assim como os outros sistemas de processamento de amostras de grande volume, necessita de uma gaxeta com perfil adequado. A gaxeta tem entre suas funções a sustentação lateral dos pistões de metal duro, e a formação de um selo mecânico. Além disso, também atua como meio transmissor de pressão, isolante térmico e ajuda na proteção dos perfis das câmaras, distribuindo melhor as tensões. No caso das câmaras toroidais a gaxeta de material cerâmico é posicionada na parte central entre as duas metades das câmaras (Figura 8) e é deformada sob ação de uma força axial aplicada por prensas hidráulicas.



**Figura 8 – Câmara toroidal de alta pressão. (1) região central de carbeto de tungstênio, (2) gaxeta, (3) célula de reação, (4 a 7) anéis de cintamento em aço liga. Dimensões em milímetros.**

As gaxetas desenvolvidas para uso no presente trabalho são formadas de uma mistura de  $\text{CaCO}_3$  com 20% de uma solução aquosa de PVA 10% e com adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em quantidades que vão até algumas dezenas de por cento. Depois de bem homogeneizada, é feita uma secagem dessa mistura em torno de  $60^\circ\text{C}$  até a retirada quase que completa da água, de modo que se mantenha uma certa plasticidade. Após a secagem parcial da mistura, as gaxetas são moldadas por compressão ( $\sim 0,4$  GPa), e então são tratadas termicamente a  $120^\circ\text{C}$  por uma hora em pressão ambiente.

Dentro das gaxetas é montado um conjunto de peças de diferentes materiais, que pode ser visualizado como uma célula de reação, sendo a configuração particular usada neste trabalho representada esquematicamente na figura 9.



**Figura 9 - Desenho em corte da montagem da configuração da célula de processamento/reação usada.**

A célula de reação deve acolher a amostra, isolando-a do meio externo, servindo como meio transmissor de pressão com um bom nível de hidrostática. Os materiais usados na configuração são usinados em torno mecânico e ajustados uns aos outros de forma a ficarem firmes depois de montados. São compostos de grafite, pirofilite e nitreto de boro hexagonal. O cilindro de grafite serve como elemento aquecedor das peças menores do conjunto. Permite, pela passagem, através dele, de corrente elétrica, o aquecimento de amostras a temperaturas da ordem de 2000°C. Isso pode levar ao aquecimento de todo o sistema (câmara e pistões da prensa), o que faz necessária a existência de um sistema de refrigeração. As câmaras são refrigeradas, no nosso caso, por um jato de ar comprimido que é mantido durante todo o processo. O aquecimento excessivo do sistema poderia levar à ruptura por fluência de componentes do conjunto.

A amostra (diâmetro de 3 mm e altura de 2 mm) é envolvida em nitreto de boro hexagonal (h-BN), que, por ser um sólido bastante macio, garante um ambiente razoavelmente hidrostático mesmo a pressões em torno de 10 GPa. Esse valor de pressão representa o limite da técnica, sendo função da resistência mecânica do metal duro usado na construção dos pistões. O h-BN também tem a vantagem de ser um material inerte quimicamente, ser estável em altas temperaturas (até 2200°C), ser um bom isolante elétrico e ter uma boa condutividade térmica.

A pirofilite depois de sofrer um processo de queima tem uma elevada dureza e atua proporcionando melhores condições de isolamento térmico ao conjunto e diminuindo a deformação total do conjunto sob pressão.

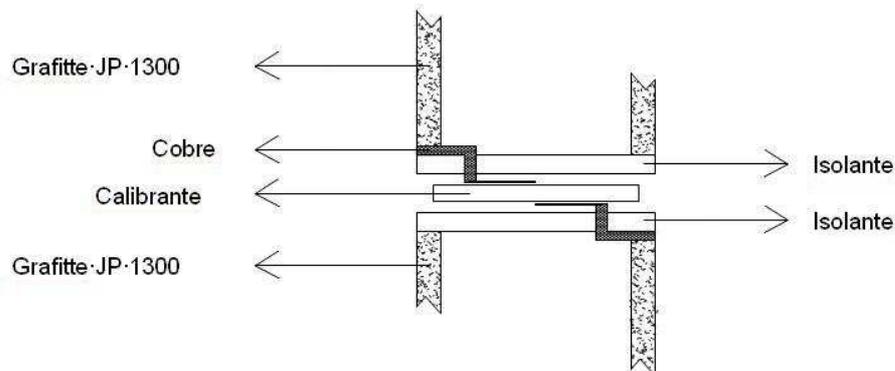
### **3.2.1 Medidas de Pressão e Temperatura**

A força necessária à geração de altas pressões é aplicada por uma prensa hidráulica de 400 tonf (figura 10), com um sistema de controle que permite selecionar a taxa de aplicação e remoção da força e a manutenção de um carregamento constante. O valor da força aplicada é monitorado por um sinal elétrico fornecido por um transdutor tipo LVDT, que é proporcional à pressão de óleo aplicada.



**Figura 10 – Prensa hidráulica de 400 Tonf.**

A medida de pressão na região central da configuração, onde está a amostra, é de extrema importância, pois servirá de parâmetro nos processamentos dos pós. O tipo de pó de partida, seu nível de pré-compactação, assim como as características da gaxeta, vão determinar, as forças necessárias para atingir as pressões desejadas. Dessa forma, se faz necessária à calibração de pressão correspondente à configuração usada no experimento. A calibração de pressão no interior da configuração é feita com o uso de materiais calibrantes, que apresentam mudanças de fase em pressões conhecidas. Estas mudanças de fase são acompanhadas de mudanças bruscas na resistividade do material usado como calibrante. A montagem do calibrante na configuração para realização da calibração de pressão está representada na figura 11.



**Figura 11 - Detalhe da montagem do calibrante**

É feita passar uma corrente elétrica constante através dos pistões da prensa e do cilindro de grafite seccionado (figura 12), que gera uma tensão  $V_1$  sobre o calibrante que varia com a mudança da sua resistência elétrica com a pressão aplicada. Quando houver a mudança de fase, a resistividade e, portanto, a resistência elétrica muda, indicando que foi atingida uma pressão determinada. Registrando-se a força em que ocorreram essas transições pode-se obter a correlação entre força aplicada e pressão gerada. Os calibrantes mais usados são bismuto (2,5 GPa e 7,7 GPa), itérbio (4,0 GPa), bário (5,5 GPa). Na figura 13 estão representados gráficos típicos da tensão elétrica em função da força aplicada para o bismuto e bário.

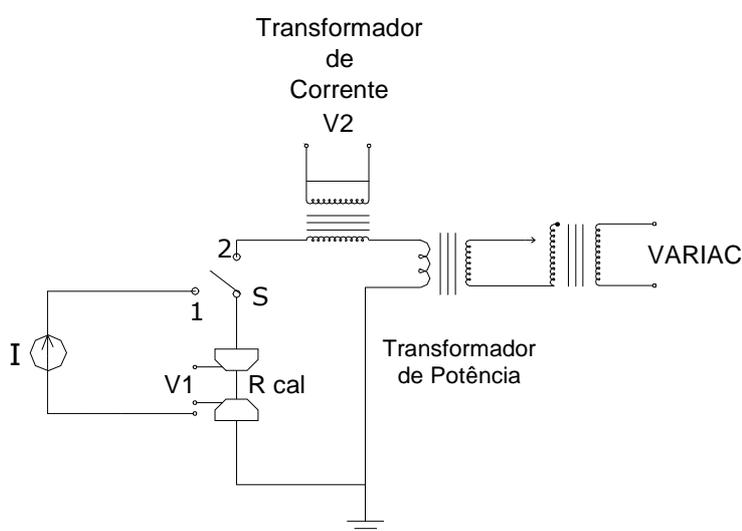


Figura 12 - Desenho esquemático dos sistemas de calibração de pressão e de aquecimento. Chave S na posição 1 para calibração de pressão e na posição 2 para aquecimento.

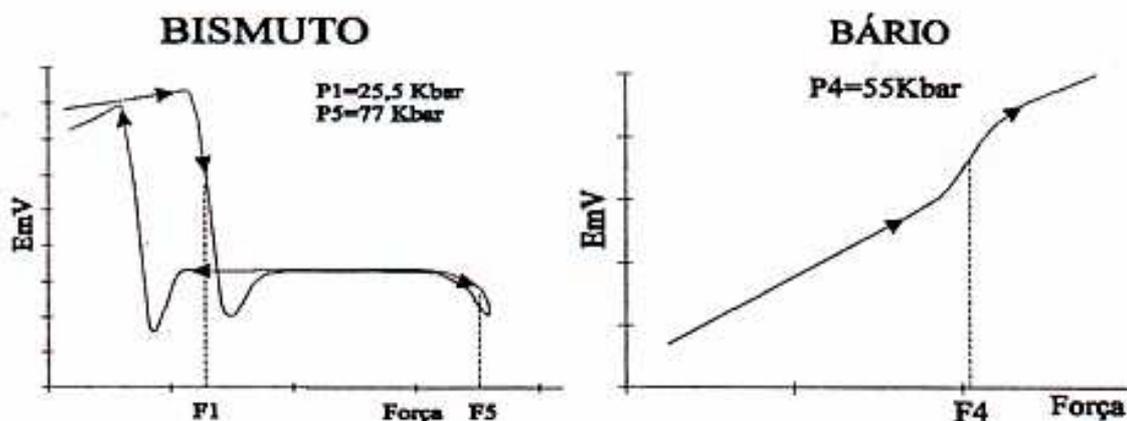
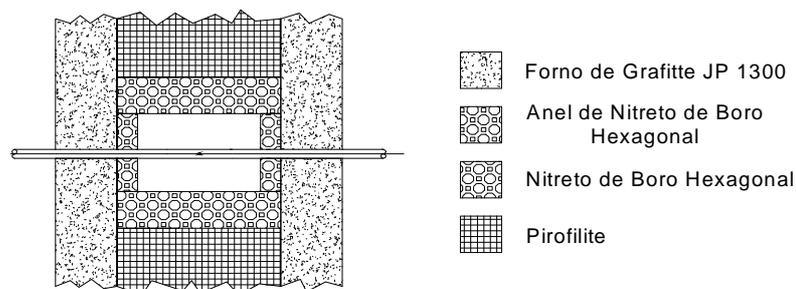


Figura 13 - Comportamento da tensão elétrica em função da força aplicada.

Assim como o sistema de aplicação de força, o sistema de aquecimento necessita de um controle eficiente que permita um aumento de temperatura gradual. Para tanto, um transformador tipo Variac tem seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência, de forma que se obtenha uma variação controlada da tensão elétrica no secundário do mesmo. Essa tensão é aplicada, via pistões da prensa, às extremidades do forno de grafite da configuração. É acoplado um transformador de corrente ao secundário do transformador de potência, com um resistor em sua saída de onde se lê um sinal de tensão  $V_2$ , proporcional à corrente, que circula ali. Dessa forma tanto a tensão quanto a corrente aplicadas sobre o elemento aquecedor podem ser constantemente medidas, de maneira a saber-se a potência elétrica dissipada sobre o mesmo (Figura 12).

A calibração de temperatura é feita com o uso de um termopar de Pt-PtRh13%, que é inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-configuração (figura 14). Usando-se a mesma configuração que será utilizada nos processamentos posteriores, é estabelecida a correlação entre a potência elétrica fornecida e a temperatura na região central da amostra, onde está a junta quente do termopar. Isso permite a estimativa da temperatura durante os processamentos, sem a necessidade da montagem com termopar, que é bastante envolvente.



**Figura 14 - Montagem da Configuração para calibração de temperatura.**

Foram feitos vários experimentos a fim de otimizar a configuração de modo que fossem obtidas maiores pressões em forças mais baixas. Dessa maneira foi possível aumentar a vida útil dos equipamentos e câmaras de alta pressão.

A configuração desenvolvida permitiu melhores condições de hidrostaticidade e de reprodutibilidade, para o processamento das mais diversas misturas de partida, permitindo alcançar confiabilidade quanto aos parâmetros de processamento.

A reprodutibilidade nos processamentos em pressão e temperatura é ilustrada na figura 15 onde são mostradas as curvas de calibração de temperatura em função da potência elétrica de aquecimento para diversos materiais processados. A partir dessas curvas, pode ser vista a pouca dependência da resposta térmica da configuração em relação ao tipo de amostra processada.

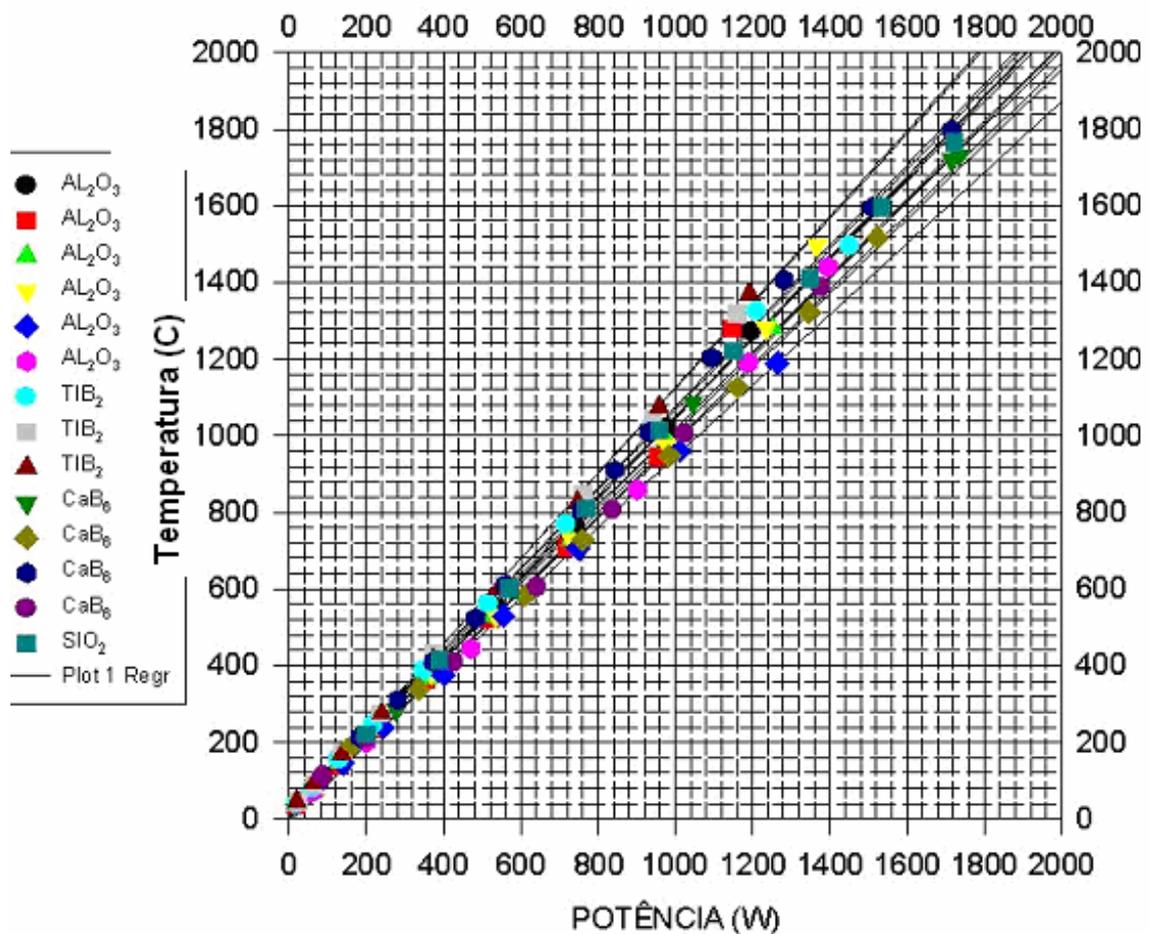


Figura 15 - Curvas de calibração de temperatura para diversas amostras.

O tempo de preparação das calibrações de pressão e temperatura foram otimizados, sendo reduzidos sensivelmente, o que é fundamental uma vez que se constituem em experimentos muito envolventes.

Foi implantado também um sistema de aquisição de dados em linguagem gráfica HP-VEE da Hewlett-Packard, de desenvolvimento de aplicações em amostragem de

dados, o que demandou vários processamentos e testes para ser atingida a confiabilidade necessária. Na implantação desse sistema, foram desenvolvidos algoritmos para tratamento de sinais com alta suscetibilidade a ruído (por exemplo, a medida de tensões em termopares) e para a medida de tensões de sensores proporcionais a alguma grandeza, como força, pressão e potência elétrica de aquecimento aplicada. Para a medida de temperatura através de termopares, foi necessário obter um polinômio de grau 10 para converter tensão em temperatura. Outro polinômio (grau 8) foi necessário para compensar a temperatura ambiente na junção de referência. Com o uso do programa desenvolvido, os dados obtidos e processados são exibidos sempre seguindo o mesmo padrão e podem ser visualizados numericamente e graficamente.

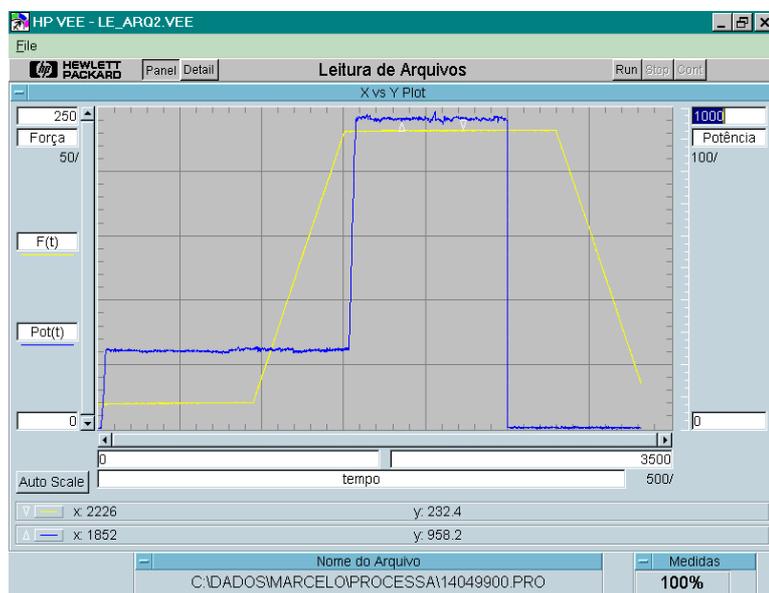
Como a linguagem HP-VEE segue um padrão visual, em que se usam janelas (ao invés das funções das demais linguagens), foi possível criar também um padrão para a lógica interna do programa, facilitando sua compreensão e alguma suposta manutenção futura.

### **3.2.2 Condições de Processamento**

O processamento das amostras em alta pressão seguiu, usualmente, a seguinte rota. Num primeiro momento, era aplicada uma pressão baixa, mas suficiente para que houvesse o contato elétrico entre os pistões da câmara. Nesse momento, a temperatura era elevada até 380°C a uma taxa de 20°C/s com a finalidade de remover material volátil, mantendo-se esta temperatura por 15 minutos. Após, era feita a elevação da pressão até o valor desejado a uma taxa de 0,33 tonf/s mantendo-se a temperatura em 380°C. Nas amostras em que foi usada a mistura de 75 µm era ainda feito um aquecimento posterior a 600°C por 15 minutos, na pressão de processamento. O objetivo era formar uma camada reagida nas partículas do pó de partida, que bloqueasse o processo de difusão posterior, evitando uma reação violenta (risco de explosão), conforme resultados prévios na literatura [GTG98]. Finalmente, as amostras eram submetidas à temperatura de processamento.

Como foi observado que a eliminação do estágio de aquecimento a 600°C não implicava em uma reação violenta de síntese em alta pressão, as amostras com a mistura de 38 µm foram levadas diretamente à temperatura de processamento, após o estágio de degaseificação a 380°C. Para todas as amostras, depois de transcorrido o tempo de processamento, a temperatura era baixada bruscamente e aguardado um período de 300s para resfriamento completo, antes de iniciar a retirada da pressão. Isso era acompanhado e

registrado por um sistema de aquisição e exibição gráfica de dados, como mostrado na figura 16.



**Figura 16 - Registro típico de processamento, mostrando as curvas de aplicação de força (pressão), curva clara, e potência elétrica (temperatura), curva escura.**

Amostras com pós de partida de 75  $\mu\text{m}$  foram processadas nas condições mostradas na tabela 1 e as amostras com pós de 38  $\mu\text{m}$  naquelas apresentadas na tabela 2. Nessas tabelas são também especificados os códigos de identificação, que são usados ao longo dessa dissertação para referir-se às diferentes amostras processadas. Os tempos de processamento referem-se ao período em que a amostra ficou submetida à temperatura máxima de processamento.

**Tabela 1 Códigos e condições de processamento das amostras produzidas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$**

Amostra	Pressão (GPa)	Temperatura (°C)	Tempo
L2.5-1880-15	2,5	1880	15 min
L4.0-1113-15	4,0	1113	15 min
L7.7-1113-15	7,7	1113	15 min
L7.7-1715-05	7,7	1715	5 min
L7.7-1715-15	7,7	1715	15 min
L7.7-1715-30	7,7	1715	30 min

**Tabela 2 Códigos e condições de processamento das amostras produzidas a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$**

Amostra	Pressão (GPa)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo
C7.7-500-15	7,7	500	15 min
C7.7-800-15	7,7	800	15 min
C7.7-800-5	7,7	800	5 min
C7.7-800-60	7,7	800	60 min
C7.7-1113-15	7,7	1113	15 min
C7.7-1264-15	7,7	1264	15 min
C7.7-1414-15	7,7	1414	15 min
C7.7-1565-15	7,7	1565	15 min
C7.7-1715-15	7,7	1715	15 min
C7.7-2200-15	7,7	2200	15 min

Alguns experimentos complementares foram feitos nas condições listadas na tabela 3, para serem testadas diferentes hipóteses levantadas sobre os efeitos das condições de processamento nas propriedades dos vários compactos que foram obtidos.

**Tabela 3 Códigos e condições de processamento das amostras de processamentos complementares produzidas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$**

Amostra	Pressão (GPa)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo
CST7.7-1113-15 (a)	7,7	1113	15 min
CCT7.7-1700-1,5 (b)	7,7	1700	1,5 min
CCT7.7-1700-15 (c)	7,7	1700	15 min
LCT7.7-1700-15 (d)	7,7	1700	15 min
CPA7.7-1800-2s (e)	7,7	1800	2 s
C7.7-1800-2s (f)	7,7	1800	2 s

(a,f) Processamento sem termopar, sem pré-aquecimento e com gatilho (aquecimento abrupto). O VARIAC foi ajustado para a potência elétrica correspondente à temperatura desejada, mas o disjuntor só foi ligado após ser atingida a pressão de 7,7 GPa, fazendo a temperatura subir rapidamente.

- (b) Processamento com termopar, com pré-aquecimento e com gatilho. Para tanto, após o pré-aquecimento foi desligado o disjuntor do sistema de aquecimento, aguardou-se a temperatura baixar por alguns segundos, antes de aumentar a pressão. O VARIAC foi ajustado na posição correspondente à temperatura de processo, mas o disjuntor só foi religado após a pressão de processamento ser atingida.
- (c) Processamento com termopar, sem pré-aquecimento.
- (d) Processamento com termopar, fazendo o pré-aquecimento e após subindo até a temperatura de processo mantendo-a por 15 min.
- (e) Processamento por 2 segundos sem desligar o sistema de aquecimento (ou seja, sem desligar o disjuntor após o pré-aquecimento de 15 min em 380 °C) e sem termopar. A amostra foi aquecida rapidamente e mantida na temperatura de processo por dois segundos.

As amostras, após o processamento, eram cuidadosamente separadas dos demais elementos da célula de reação e limpas mecanicamente para remoção de resíduos. Eram então embutidas em resina poliéster cristal, que após curada era usinada num formato apropriado para uso na politriz automática Minimet 1000 da Bueller.

As superfícies das amostras processadas (que possuíam a forma de discos com aproximadamente 2,8 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura) foram tornadas planas por polimento úmido em um disco de ferro fundido usando pasta de diamante grosseira (~22  $\mu\text{m}$  a 35  $\mu\text{m}$ ). Este foi seguido por polimento fino em pano com pasta de diamante de tamanho de grão decrescente ( $\approx 15 \mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ).

### **3.3 Técnicas de Análise e Caracterização**

Nas próximas seções serão descritas as técnicas de análise e caracterização usadas neste trabalho como espectroscopia de raios X por dispersão em energia realizada com auxílio de MEV, difração de raios X e medidas de microdureza e densidade.

#### **3.3.1 Espectroscopia de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura**

Qualquer elemento, bombardeado por partículas com energia conveniente, pode emitir radiação eletromagnética com comprimentos de onda bem definidos associada a transições na coroa eletrônica, chamadas de linhas características para enfatizar que têm

comprimento de onda fixo e característico do elemento emissor. Essa é a base do método de análise química por fluorescência de raios X, que envolve transições entre níveis eletrônicos internos.

Dois tipos de espectrometria de raios-X são normalmente empregados, diferenciando-se pelo meio usado para excitar a radiação característica dos elementos na amostra: excitação por raios-X e excitação por elétrons. Nesse trabalho foi usado o segundo tipo, no qual a amostra é bombardeada por elétrons de alta energia em uma câmara em vácuo. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura JEOL850 com voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV, resolução para imagem de ponto de 3nm, faixa de magnificação de 18X a 300000X, estágio goniométrico eucêntrico de 5 eixos e detecção de raios X por dispersão em energia entre os elementos B e U.

A análise das radiações emitidas pelos elementos pode ser feita tanto por espectrômetros baseados na técnica de dispersão angular (WDS) quanto na técnica de dispersão em energia (EDS). No presente trabalho a análise é executada em um espectrômetro de raios X por dispersão em energia. Neste espectrômetro, os vários comprimentos de onda na radiação emitida pela amostra são separados em função de suas energias por meio de um detector de estado sólido (semicondutor) e um analisador multicanal. O detector produz pulsos de corrente proporcionais em altura à energia do fóton incidente e o analisador multicanal então classifica as várias alturas dos pulsos. Como não há separação física no espaço das radiações com diferentes comprimentos de onda (energias), tais espectrômetros são chamados não-dispersivos.

A análise química por espectrometria de raios X pode ser qualitativa (se as várias linhas características no espectro emitido são simplesmente identificadas) ou quantitativa. A espectrometria de raios X dá informações sobre os elementos químicos presentes na amostra independentemente do seu estado de combinação química ou sobre as fases existentes. A difração de raios X (tratada na seção seguinte), por outro lado, revela os vários compostos e as fases presentes na amostra. Espectrometria e difração, portanto, completam uma a outra no tipo de informação fornecida.

A lei de Moseley é utilizada para identificar os elementos geradores da radiação característica, através da correlação entre energia do fóton característico e número atômico do elemento. A análise composicional é efetuada usualmente pela comparação da intensidade da linha de cada elemento na amostra desconhecida com a mesma linha em uma amostra padrão com composição conhecida.

Como as medidas foram feitas em um MEV, que permitia selecionar regiões para análise de pequenas dimensões (~micrometros), está sendo feito um tipo especial de análise por fluorescência de raios X comumente chamada de análise por microsonda eletrônica.

Como consequência do processo de irradiação com feixe de elétrons ocorrem além da emissão de raios X característicos muitos outros fenômenos físicos, tais como a emissão de luz (catodoluminescência), emissão de elétrons secundários e emissão de elétrons retroespalhados. A varredura do feixe de elétrons incidentes sobre a superfície da amostra e a detecção sincronizada de elétrons secundários e elétrons retroespalhados são usadas para controlar o sinal em um tubo de raios catódicos resultando na formação de imagens, em um microscópio eletrônico de varredura. Este tipo de sinal fornece diferentes tipos de informação, uma vez que cada um destes sinais eletrônicos se deve a diferentes fenômenos físicos e ocorrem em profundidades diferentes da amostra.

No presente trabalho, tipos de imagens foram exploradas via MEV, operando no modo elétrons retroespalhados e também elétrons secundários para serem obtidas informações sobre morfologia de partículas e grãos, formação de boretos e nível de sinterização dos compactos.

### **3.3.2 Difração de Raios X**

Raios X são radiações eletromagnéticas e, como tais, caracterizadas por um campo elétrico em oscilação periódica. São da mesma natureza da luz, mas de comprimento de onda muito menor. A unidade de medida na região dos raios X é o Ângstrom ( $\text{\AA}$ ) que é igual a  $10^{-8}\text{cm}$ , e os raios X usados em difração têm comprimentos de onda situados aproximadamente na faixa de 0,5 a 2,5  $\text{\AA}$ , sendo o comprimento de onda da luz visível da ordem de 6000  $\text{\AA}$ .

A difração de raios X por diferentes tipos de materiais resulta de um processo em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (espalhamento coerente ou de Bragg). Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios X incidentes. Assim, o elétron espalha o feixe incidente. As ondas dispersas pelos diversos elétrons de um átomo combinam-se, sendo a intensidade da radiação espalhada dependente do número de elétrons

no átomo. Como elétrons são distribuídos em todo o seu volume, e não em um ponto, a intensidade varia com a direção daí podendo-se dizer que o átomo difrata a radiação X. Quando um feixe de raios X atinge um conjunto de átomos (por exemplo, em uma estrutura cristalina), cada átomo espalha raios X. A combinação coerente das ondas dispersas resulta na formação de um padrão de difração (intensidade de radiação espalhada a diferentes ângulos) que é característico do arranjo de átomos. Essa é a base da técnica de análise por difração de raios X.

No caso específico de materiais cristalinos, um feixe difratado com intensidade significativa só é produzido por dispersão quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura.

Nas técnicas de difração de raios X por dispersão angular um feixe de raios X com  $\lambda$  conhecido, produzido em um tubo de raios X é feito incidir segundo uma direção conhecida sobre a amostra. Algum tipo de detector de radiação é então usado para registrar a intensidade de radiação espalhada a diferentes ângulos.

Dos métodos de difração de raios X, o do pó é o de uso mais amplo. Os métodos de monocristal são aplicáveis à determinação de estrutura cristalina.

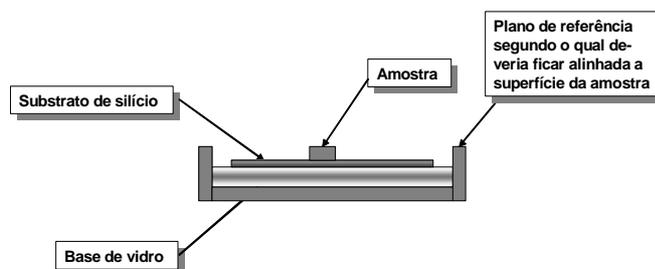
Um cristal único, quando exposto à radiação monocromática, normalmente não teria nenhuma de suas famílias de planos orientados convenientemente em relação à direção de incidência da radiação, de maneira a satisfazer a lei de Bragg e permitir que o máximo de difração correspondente pudesse ser observado. Se esse cristal por meio de técnica adequada puder girar em torno de diferentes eixos de rotação, as possibilidades da relação de Bragg, ser satisfeita, será muito maior. Nos métodos conhecidos como métodos de pó, em lugar de um cristal único, usam-se amostras constituídas por um número muito grande de cristais, orientados aleatoriamente entre si. Isso permite que, para cada família de planos (ou seja, para cada  $d_{hkl}$ ), tenham-se cristais na amostra que as possuam orientadas segundo o feixe de raios X de maneira a cumprir a relação de Bragg. Para cada valor de  $d_{hkl}$  será gerado não apenas um raio difratado, mas um feixe de raios difratados que definem um cone com um eixo coincidente com a direção do feixe incidente. Logo, esse cone de difração possui um ângulo sólido igual a  $4\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de Bragg correspondente ao  $d_{hkl}$  da família de planos que está gerando o cone.

Em um difratômetro, uma radiação incidente monocromática é dispersa pelos diversos planos de uma amostra policristalina normalmente na forma de pó. O difratômetro caracteriza-se por incluir um medidor de intensidade dos raios difratados a diversos ângulos  $2\theta$ . O arranjo geométrico da fonte de raios X da superfície da amostra e do detector é tal que otimiza a intensidade de radiação detectada, apesar de ser usado um feixe de radiação divergente.

A análise por difração de raios X utilizada na caracterização das amostras do presente trabalho foi feita em um difratômetro Siemens D500. Em diferentes etapas do trabalho foi usado um tubo de cobalto e um tubo de cobre (operado em 35 kV e 20 mA). As condições de análise foram de varreduras com passo de  $0,05^\circ$  em  $2\theta$  com tempo de aquisição por passo de 2s. Foram adquiridos difratogramas numa faixa angular de  $10^\circ$  à  $140^\circ$  para os pós de partida, pós misturados e pós processados.

No capítulo de resultados, os difratogramas obtidos usando tubo de Cu serão claramente identificados, sendo salientado que as posições angulares foram convertidas para as posições equivalentes no caso de ser usado tubo de cobalto. Para os resultados obtidos com tubo de cobalto, nenhuma observação será feita. Isso foi realizado para facilitar a comparação entre resultados obtidos com os diferentes tubos.

As medidas de difração de raios X foram realizadas colocando-se as amostras montadas em um substrato de silício monocristalino desorientado para permitir a eliminação de ruídos de fundo muito comuns em difração de peças pequenas como as do presente trabalho. Uma lâmina de silício desorientado foi colada em uma placa de vidro mais espessa. Sobre esta lâmina era fixada a amostra com o uso de massa de calafetar, de forma que a amostra tivesse a superfície a ser analisada bem centralizada e nivelada ao plano de referência do porta-amostra normalmente usado com o difratômetro (figura 17).



**Figura 17 - Desenho esquemático da base de silício**

### 3.3.3 Medidas de Microdureza

A dureza de um sólido pode ser definida como sendo a capacidade que o mesmo tem de resistir à penetração de outro corpo sem sofrer deformação permanente. A dureza de um material está relacionada ao seu limite elástico pela própria definição. O material que é submetido a teste de dureza, irá sofrer fluxo plástico em função da pressão média a que estiver sendo submetido, podendo essa pressão média ser correlacionada diretamente com sua dureza. Existe uma estreita relação entre os valores de dureza e a curva característica de tensão por deformação do material.

Ensaio de microdureza enquadram-se dentro dos ensaios de dureza por penetração, que envolvem forçar uma ponteira, geralmente de diamante, de geometria específica, sobre a superfície do material ensaiado. A microdureza caracteriza-se pelo uso de cargas baixas (1 gf a 3000 gf) que irão produzir impressões com dimensões da ordem de micrometros. Em ensaios de dureza Knoop e Vickers o valor de dureza é determinado medindo o tamanho da impressão resultante. Para obter a dureza Vickers, para a qual é usada uma ponteira piramidal de base quadrada, divide-se a carga pela área da superfície lateral da impressão. Para obter a dureza Knoop divide-se a carga pela área projetada da impressão.

Em medidas usando cargas baixas surgem problemas com amostras de alta dureza já que há dificuldades na medida precisa de impressões muito pequenas. Quando são usadas cargas altas as penetrações provocam trincas e levantamento de material (“spalling”) e isso ocasiona problemas de visualização dos vértices das impressões.

O uso correto da técnica de microscopia ótica é importante nas medidas de dureza de materiais cerâmicos. Quanto a falta de precisão do instrumento de medida sabe-se que embora muitos equipamentos para medida de dureza permitam leituras com precisão de 0,1  $\mu\text{m}$  isto é menor que o comprimento de onda da luz visível. Portanto não pode representar a precisão verdadeira da medida da diagonal das impressões que, de fato, é várias vezes maior.

No presente trabalho as medidas de microdureza Vickers foram feitas usando um microdurômetro Shimadzu, tipo M, selecionando um intervalo de 15s de repouso da ponteira sobre a amostra. Foram usadas cargas de 50, 100, 200, 500 e 1000 gf, para verificar eventuais efeitos do tamanho da impressão no valor medido de dureza.

As medidas das diagonais da impressão foram feitas com o auxílio de um microscópio metalográfico Zeiss AxioTech, com aumentos de até 1000X e possibilidade de contraste por interferência diferencial. Uma câmara de vídeo acoplada ao mesmo, e ligada a

um sistema de aquisição de imagens, permitia o registro das impressões e a medida de suas diagonais, após calibração da relação  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  usando uma escala padrão. Eram medidas as distâncias entre os pontos das coordenadas dos vértices das impressões com o uso da equação para medida da distância entre dois pontos. Então, era feita a média dos valores das distâncias encontradas para cada diagonal e com esse valor médio era calculado o valor da dureza.

A dureza é importante por estar relacionada a importantes propriedades ou aspectos de desempenho de materiais cerâmicos incluindo resistência a compressão, desgaste, erosão, usinabilidade, e desempenho como blindagem. A utilidade do ensaio de dureza é ainda acentuada por permitir que seja feito rapidamente e a um baixo custo. Há diversos fatores que influenciam na medida da dureza de um material tais como acabamento superficial, microestrutura e carga utilizada no ensaio. Quanto a aspectos microestruturais a dureza é particularmente dependente da porosidade, mas há casos em que a dureza independe da porosidade.

### 3.3.4 Medidas de Densidade

Determinar a densidade de amostras pequenas como é o caso das amostras processadas neste trabalho requer métodos de medição especiais. O método de Arquimedes é inadequado, particularmente pela dificuldade de compensação dos erros introduzidos pela tensão superficial do líquido. Por outro lado, o uso de coluna de líquido com densidade variável implicaria no manuseio de substâncias tóxicas.

Em função disso, optou-se no presente trabalho pelo uso do método picnométrico. Nesse método é usado um recipiente que pode ser enchido de uma maneira reprodutiva com um dado volume de um líquido de densidade conhecida. São feitas medidas da massa desse recipiente cheio apenas com o líquido e contendo o líquido e a amostra da qual deseja-se obter a densidade. Da comparação dessas medidas, obtém-se o volume da amostra. Dessa forma, sua densidade pode ser obtida se a sua massa for conhecida. Em termos práticos a densidade é obtida através da seguinte expressão.

$$\rho = \frac{a \times \rho_{H_2O}}{b + a - c} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

$a$  = massa da amostra

$b$  = massa do picnômetro cheio de água

$c$  = massa do picnômetro cheio de água e amostra

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água que foi o líquido padrão utilizado no presente trabalho.

No entanto, se picnômetros convencionais fossem empregados, o volume de água usado seria muito maior que o volume da amostra, sendo difícil então atingir a precisão de medida necessária. Além disso, o sistema de fechamento dos picnômetros convencionalmente usados não favorece a obtenção da reprodutibilidade de medição necessária para o nosso caso. Como são usadas rolhas com orifícios capilares, isso determina uma taxa de evaporação tal, que a variação da massa de água medida é significativa frente à massa das amostras.

Especificamente, para amostras com as dimensões e massas obtidas, necessariamente o emprego do método picnométrico exige uma precisão da ordem de  $10^{-5}$  g nas medidas individuais de massa, se for desejada uma precisão de  $10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup> na densidade.

Para contornar estes problemas, foi desenvolvido um picnômetro de volume reduzido (próximo ao volume das amostras) e com um sistema de fechamento que minimiza a evaporação, visando obter uma maior estabilidade e reprodutibilidade das medidas (figura 18). Para realizar as medidas foi usada uma balança analítica com precisão de  $10^{-6}$  gramas.

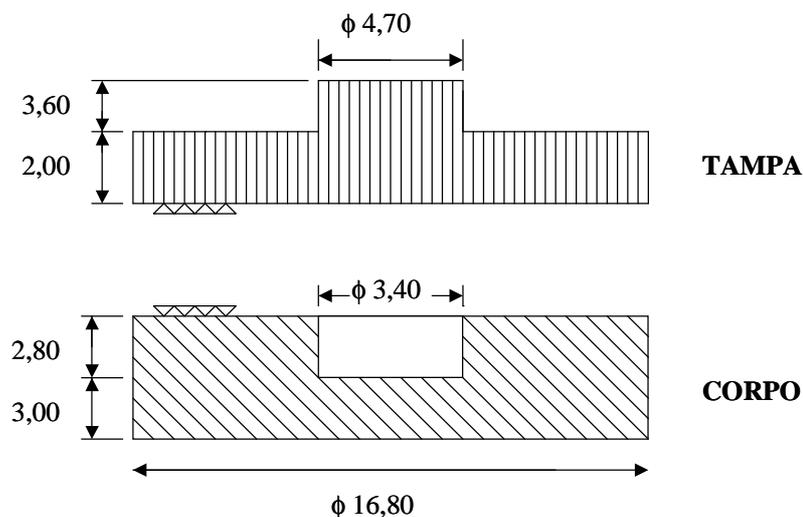


Figura 18 - Desenho esquemático do micropicnômetro.

## 4 Resultados Experimentais

O objetivo central dos experimentos realizados neste trabalho foi estudar o efeito das condições de processamento (pressão, temperatura e tempo) na produção de compactos a partir de uma mistura de pó de titânio e boro na estequiometria do  $TiB_2$ . Com isso, desejava-se sintetizar e sinterizar esse composto em um passo único, sem o uso de aditivos. Para tal estudo foram utilizadas câmaras de alta pressão do tipo toroidal. Para cada compacto produzido foram investigadas a composição de fases e a microestrutura. Como uma das principais motivações do trabalho era a obtenção de compactos com boas características mecânicas, foi medida sua dureza e verificado o grau de trincamento associado às impressões de medida de dureza.

Para a obtenção do conjunto de resultados deste trabalho foi necessário, inicialmente, um desenvolvimento instrumental para adaptar a técnica existente no laboratório às condições de processamento exigidas. Estas condições foram então otimizadas e, inicialmente, partiu-se para processamentos de misturas com pó de Ti de granulometria relativamente grossa ( $<75 \mu m$ ), cujos resultados preliminares mostraram a necessidade do uso de um pó de Ti com granulometria mais fina ( $<38 \mu m$ ). A partir deste momento, foi usado pó de granulometria mais fina, de outra procedência, que exigiu na sua preparação o uso de técnicas diferentes. Com este pó de granulometria mais fina foi feito um estudo mais sistemático.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos visando determinar o efeito das condições de processamento sobre os compactos produzidos e também será dada uma visão geral do fenômeno de reação que está ocorrendo no material processado em alta pressão e alta temperatura relatando o que isso pode implicar em termos de propriedades do material em questão.

Na seção 4.1 serão apresentados resultados de caracterização das misturas de partida. Na seção 4.2 serão apresentados os resultados da análise de composição de fases e microestrutura das amostras processadas em alta pressão por difração de raios X e por microscopia eletrônica com espectroscopia de raios X característicos por EDS. Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para as amostras com pó de Ti de granulometria inferior a  $75 \mu m$  e, posteriormente, para as amostras com o pó mais fino. Na seção 4.3 serão apresentados os resultados das medidas de microdureza e de densidade realizadas para as diversas amostras.

#### 4.1 Caracterização das Misturas de Partida

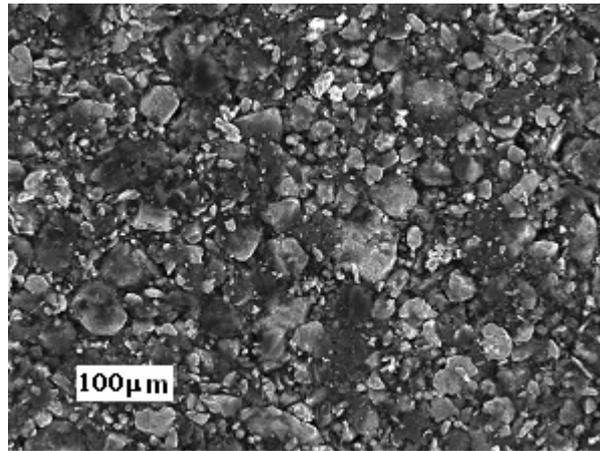
Os pós de partida e as misturas produzidas com pós de Ti de duas granulometrias distintas ( $<38\ \mu\text{m}$  e  $<75\ \mu\text{m}$ ), conforme descrito na seção 3.1, foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com análise de radiação característica por EDS. As micrografias das figuras 19 e 20 mostram a morfologia de partículas das duas misturas, indicando que as partículas de Ti (partículas claras) na mistura produzida com o pó obtido de barras de Ti hidrogenadas, além de serem mais finas ( $<38\ \mu\text{m}$ ), também apresentam um tamanho mais uniforme.

Nas figuras 21 e 22 estão os resultados obtidos, por difração de raios X, para os pós originais e para as duas misturas usadas neste trabalho. Os difratogramas das misturas foram obtidos usando pastilhas compactadas a 0,15 GPa com 3mm de diâmetro e 2mm de altura, visando manter as mesmas condições de análise que foram usadas para os compactos processados em alta pressão.

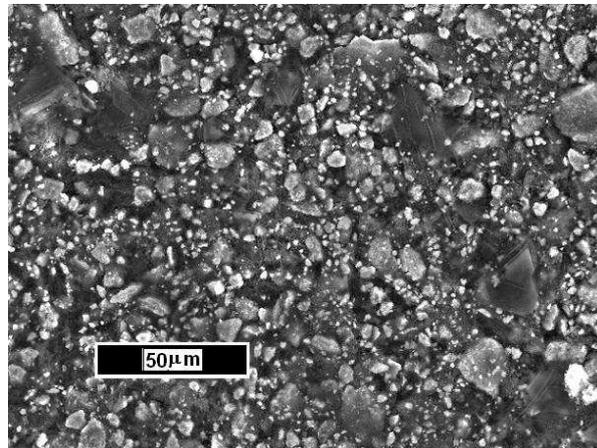
Os padrões de difração de raios X dos dois pós de Ti de partida (figura 21) são muito semelhantes, mostrando que a única fase cristalina presente é Ti- $\alpha$ . Os picos do Ti- $\alpha$  são mais largos no pó de 75  $\mu\text{m}$  e mais estreitos no pó de 38  $\mu\text{m}$ . Isso, provavelmente, é consequência do recozimento associado à desidrogenação que o pó de 38  $\mu\text{m}$  sofreu. Além disso, observa-se uma alteração na intensidade relativa dos picos para o pó de 75  $\mu\text{m}$ , que deve estar associada a um efeito de texturização pela compactação na forma de pastilhas.

Nos padrões de difração das misturas (figura 22) observa-se um alargamento dos picos para o pó de 38  $\mu\text{m}$ , que é consequência dos pós terem sido colocados no moinho para homogeneização.

O difratograma para o boro (figura 21) é bem característico de um material amorfo, apresentando picos bem alargados. Os picos finos são associados a  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , provavelmente resultante da hidratação do  $\text{B}_2\text{O}_3$ , o que é coerente com o resultado da análise por EDS do boro de partida, que mostra um conteúdo significativo de oxigênio (figura 23), que é uma contaminação esperada para um material armazenado em condições ambiente.



**Figura 19 - Micrografia por MEV da mistura de partida com pó de Ti de granulometria menor que 75 µm.**



**Figura 20 - Micrografia por MEV da mistura de partida com pó de Ti de granulometria menor que 38 µm mostrando uma maior homogeneidade do tamanho de partícula do pó de Ti (partículas claras).**

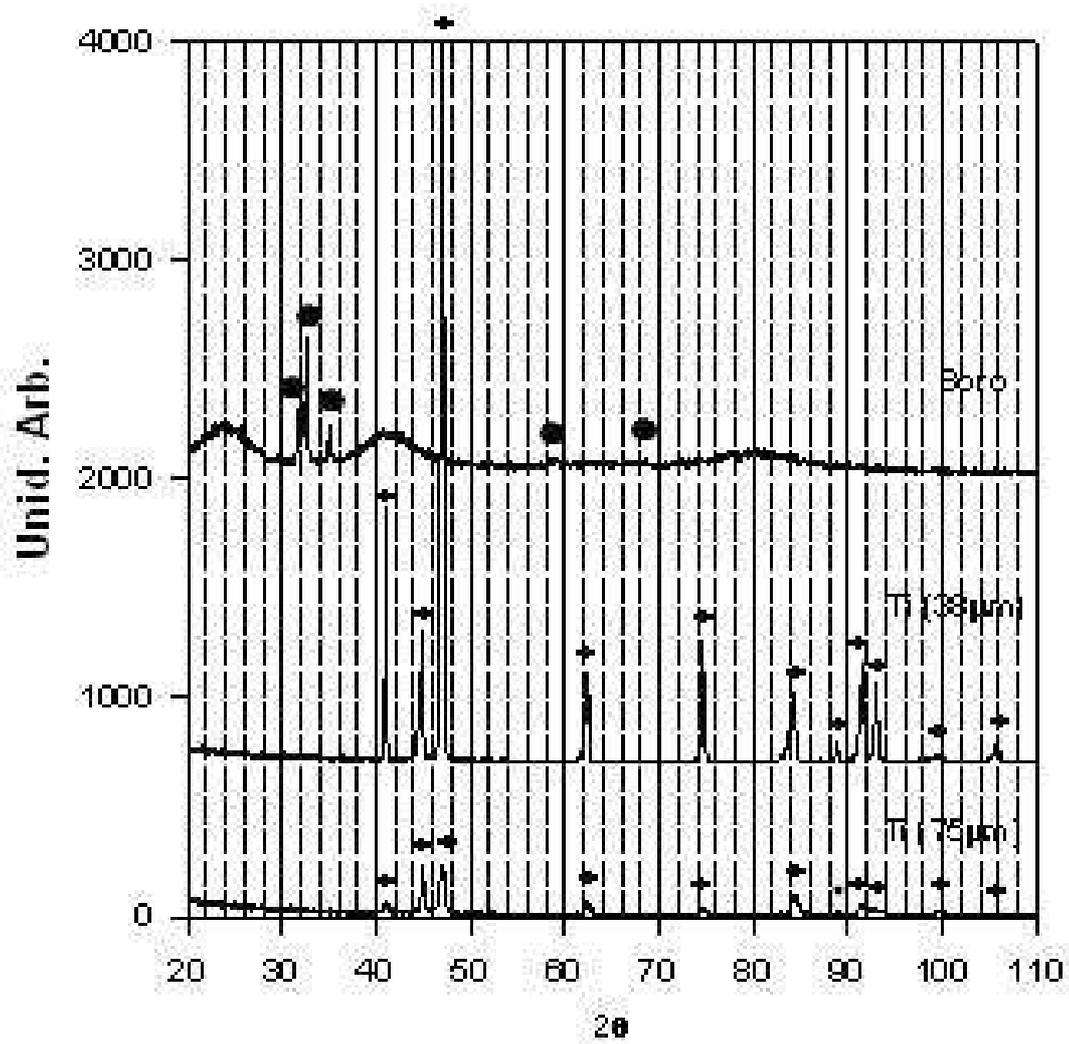


Figura 21 - Padrões de difração de raios X dos pós originais. (\*=Ti- $\alpha$ , ●=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

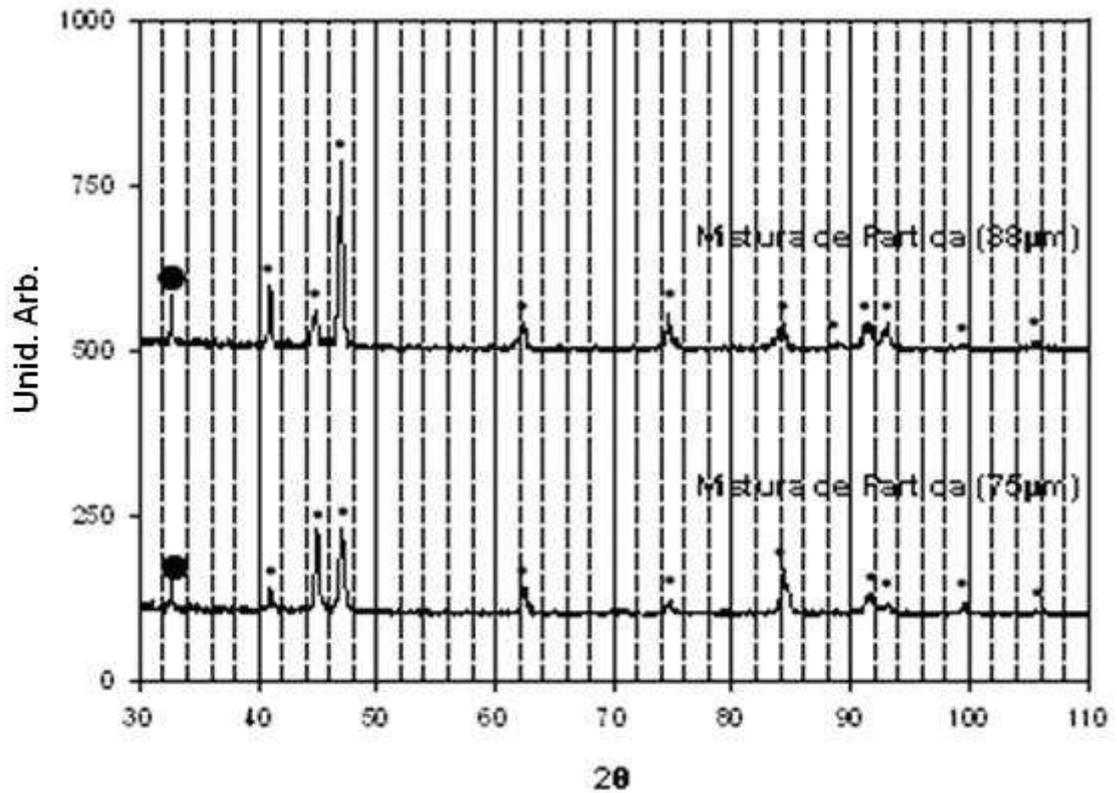


Figura 22 - Padrões de difração de raios X das misturas antes do processamento em alta pressão. (\*=Ti-α, ●=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

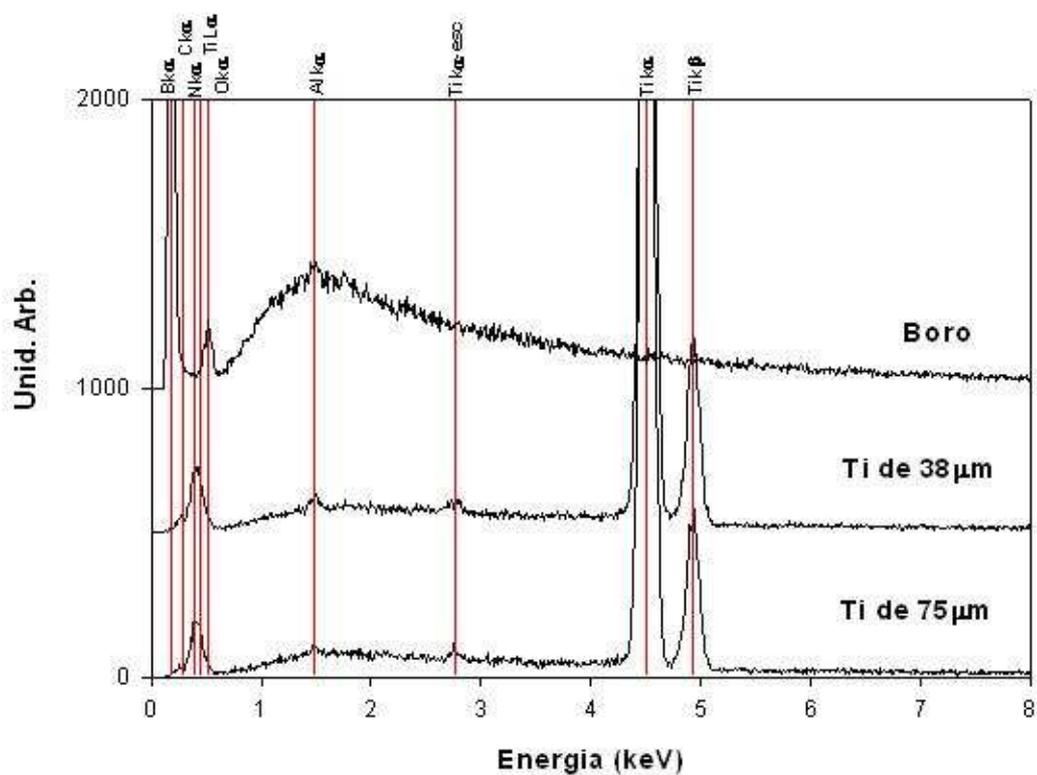


Figura 23 - Espectros por EDS do pó de boro original e das amostras de Ti usadas para produzir os pós de 38 µm e 75 µm, antes de sua cominuição.

Na figura 23 são mostrados os espectros de raios X característicos por EDS das amostras de titânio originais, na forma bruta, antes de serem cominuídas, e do pó de boro amorfo usado para as misturas. As amostras revelam um baixíssimo nível de contaminantes, sendo o mais relevante oxigênio para o pó de boro. Eventualmente N pode estar presente nos pós de Ti, mas sua identificação é dificultada pela interferência de sua linha K $\alpha$  com linhas L $\alpha$  do Ti.

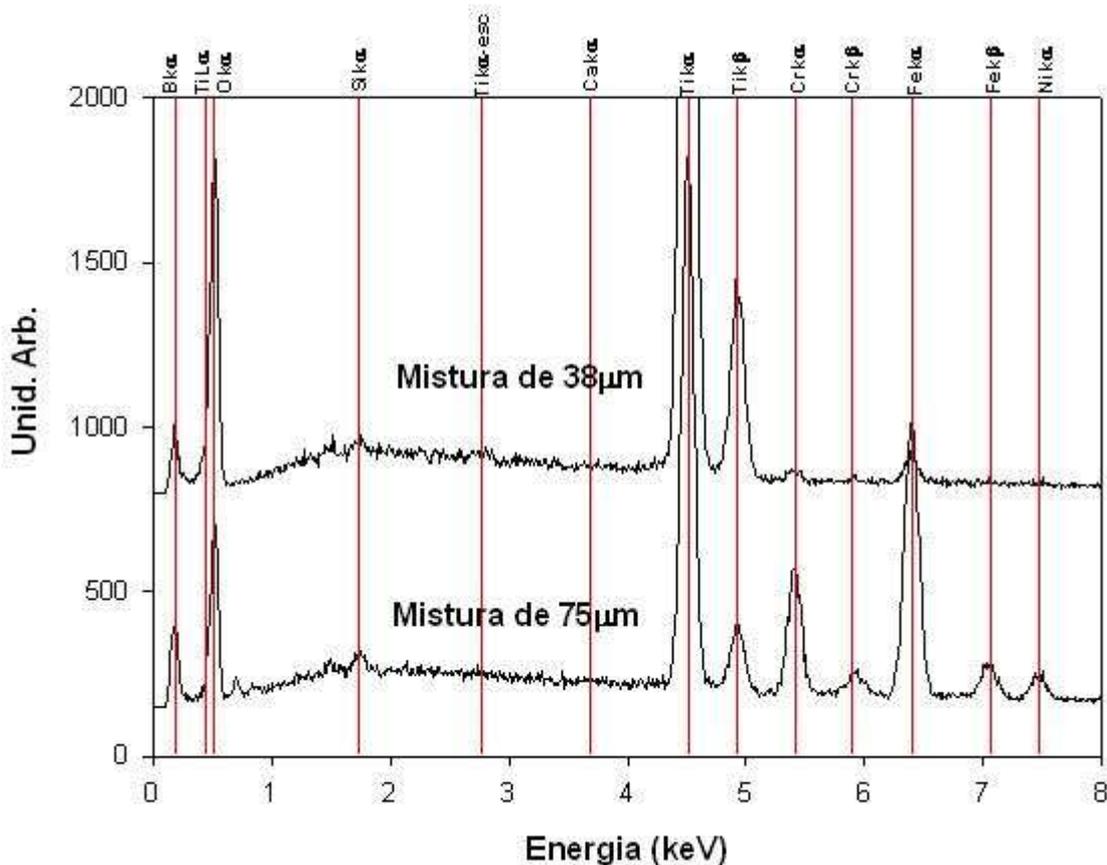


Figura 24 - Espectros obtidos por EDS das misturas de partida

As análises por EDS das duas misturas, cujos resultados são apresentados na figura 24, são muito semelhantes, mostrando essencialmente a presença de Ti e B nas amostras. Além desses elementos, existe uma concentração significativa de O como já seria esperado pela presença de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> no pó de boro de partida, identificada na análise por difração. Para o pó de 75 µm, são observados alguns contaminantes metálicos (Fe, Cr e Ni), originados, provavelmente, do processo de cominuição realizado em cápsulas de aço inox.

## **4.2 Análise da Composição de Fases e Microestrutura das Amostras Processadas em Alta Pressão**

A seguir, são apresentados os resultados de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com imagens obtidas por elétrons secundários e retro-espalhados, juntamente com os espectros de radiação característica, obtidos por EDS, de regiões selecionadas das amostras.

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios X, usando um difratômetro Siemens D500 com um porta-amostras especialmente preparado, como descrito na seção 3.3.2 Como foram usados tubos de raios X de cobalto e de cobre nas análises das amostras por difração de raios X, os resultados obtidos com o tubo de cobre foram convertidos para os ângulos equivalentes, que seriam obtidos com um tubo de cobalto.

### **4.2.1 Amostras com Pó de Titânio de Granulometria Inferior a 75 $\mu\text{m}$**

O pó com esta granulometria foi inicialmente usado nos processos de síntese e sinterização do  $\text{TiB}_2$ . Foram feitos, primeiramente, processamentos em pressões de 2,5 GPa e 4,0 GPa, com a mistura de Ti e B na estequiometria de  $\text{TiB}_2$ . Eram incluídos nesses processamentos um período de pré-aquecimento de 15 minutos à temperatura de 380°C, para a desgaseificação das amostras, e um estágio intermediário na temperatura de 600°C, também por 15 minutos, antes de ser atingida a temperatura final de processamento.

#### **4.2.1.1 Difração de Raios X**

Na figura 25 são mostrados os resultados de difração de raios X para amostras com a mistura de 75  $\mu\text{m}$  processadas a 1113°C por 15 minutos a 4,0 GPa e 7,7 GPa e para a amostra processada a 2,5 GPa/1880°C/15 minutos. Para comparação, também é reproduzido o padrão da mistura de partida. Nas três pressões investigadas, o resultado foi, fundamentalmente, a formação de  $\text{TiB}_2$ . Para a amostra processada a 7,7 GPa (na temperatura mais baixa) os picos do  $\text{TiB}_2$  são menos intensos e mais largos que para as outras amostras processadas a pressões mais baixas. Além de  $\text{TiB}_2$ , foram observadas evidências de formação de  $\text{TiBO}_3$  nas amostras processadas a 2,5 GPa e 4,0 GPa, e um pico em torno de 46° na amostra processada a 7,7 GPa, que, provavelmente, está associado a um resíduo de Ti não reagido já na fase Ti- $\omega$ , que é a fase estável do titânio em altas pressões.

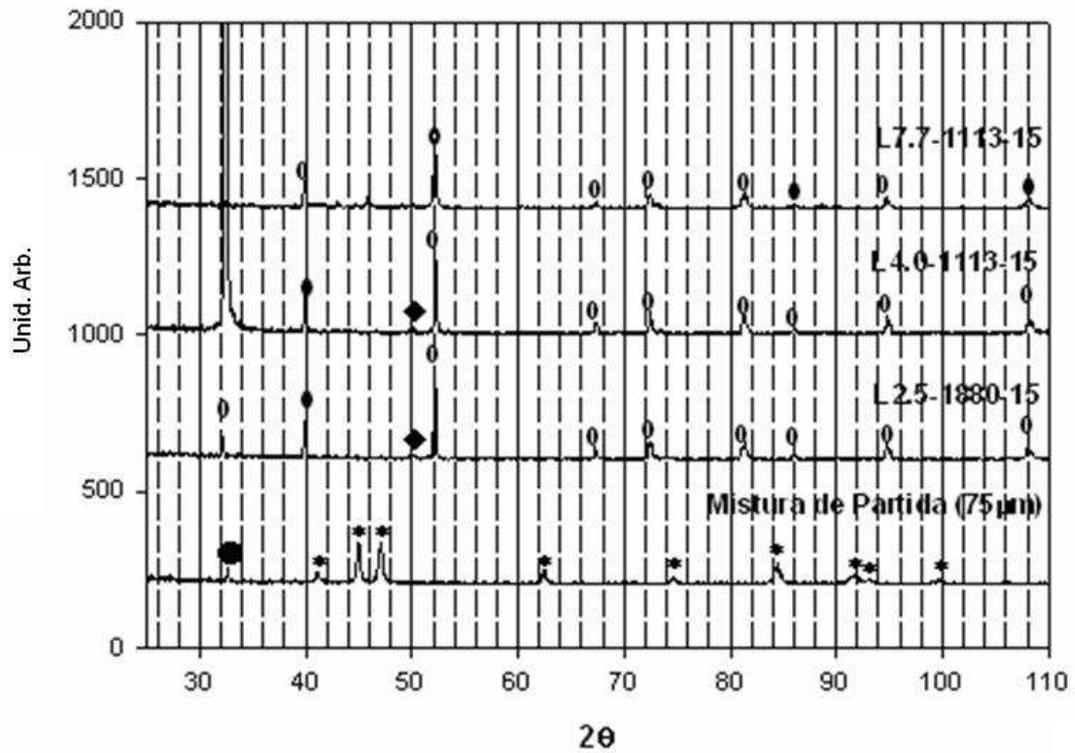


Figura 25 - Padrões de difração das amostras com a mistura de 75  $\mu\text{m}$  processadas a 1113°C e 1880°C. O pico intenso em torno de 32,5° para a amostra L4.0-1113-15 é devido ao substrato de silício que ficou levemente desalinhado durante esta medida. O pico em torno de 46°, para L7.7-1113-15, é, provavelmente, associado a Ti não reagido já na fase Ti- $\omega$ . (○=TiB<sub>2</sub>, \*=Ti- $\alpha$ , ◆=TiBO<sub>3</sub>, ●=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

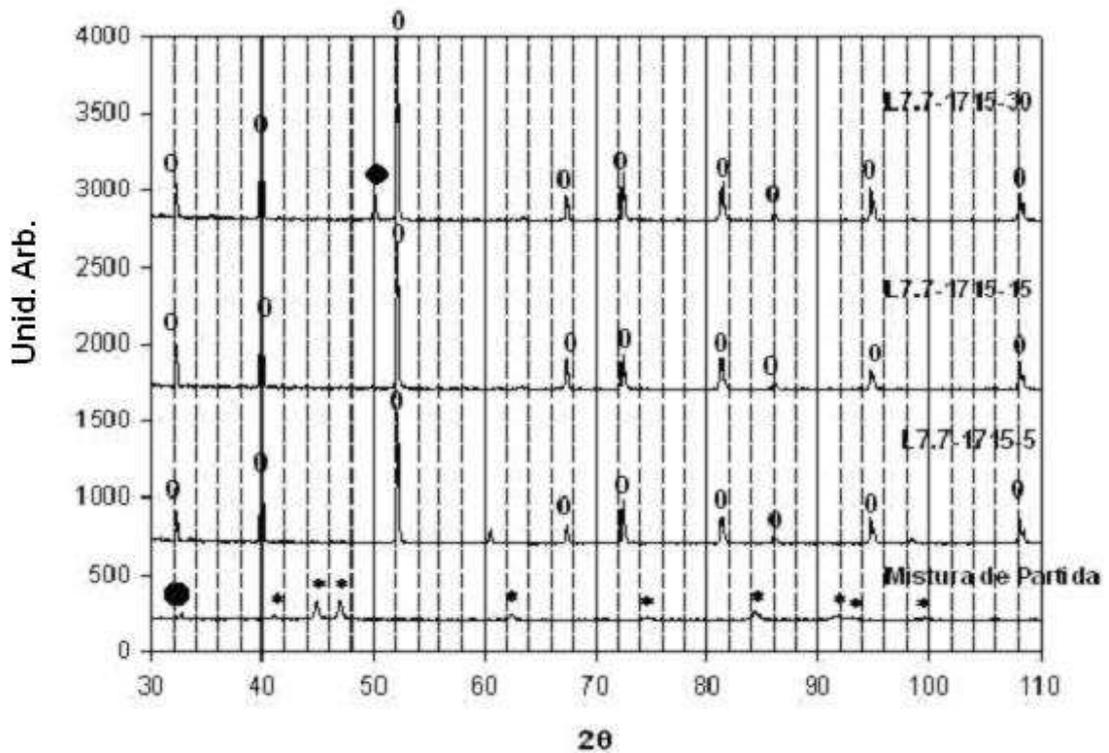


Figura 26 - Padrões de difração de amostras com pó de 75  $\mu\text{m}$  processadas a 1715°C/7,7 GPa. (○=TiB<sub>2</sub>, \*=Ti- $\alpha$ , ◆=TiBO<sub>3</sub>, ●=H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).

Os padrões de difração das amostras processadas a 7,7 GPa/1715 °C durante 5 minutos, 15 minutos e 30 minutos são mostrados na figura 26. Eles mostram uma formação extensiva de  $TiB_2$  com uma diminuição significativa da largura dos picos em relação às amostras processadas a 1113°C. Para a amostra processada durante 30 minutos, foi observada evidência de formação de  $TiBO_3$ . Não foi identificada a origem do pico em torno de  $60,5^\circ$ , para L7.7-1715-5.

#### 4.2.1.2 Microscopia e Análise por EDS

Os compactos obtidos usando pressões de 2,5 GPa e 4,0 GPa não apresentaram propriedades satisfatórias, pois tinham pouca resistência mecânica e não eram homogêneos microestruturalmente (figuras 27 a 30).

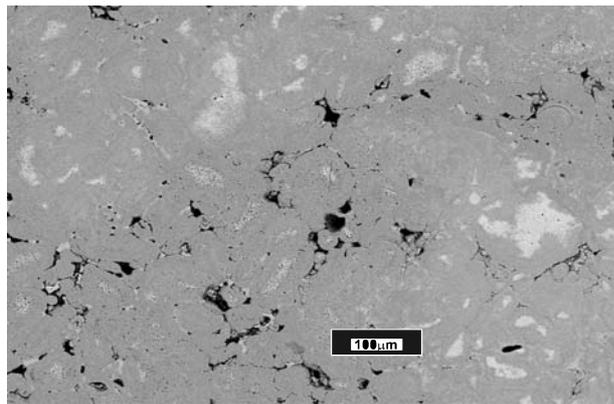


Figura 27 - Imagem por elétrons retro-espalhados da amostra L2.5-1880-15.

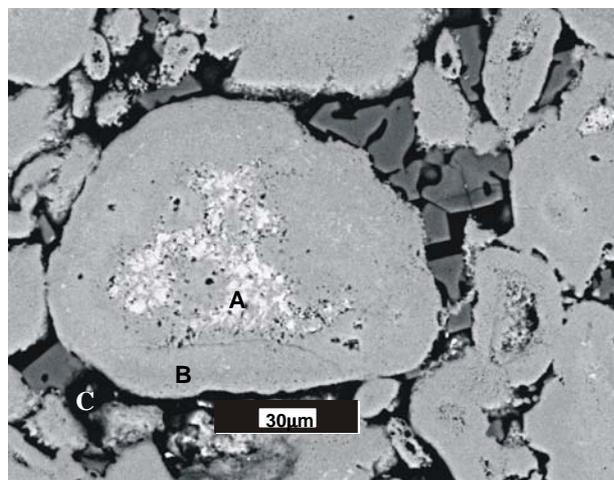
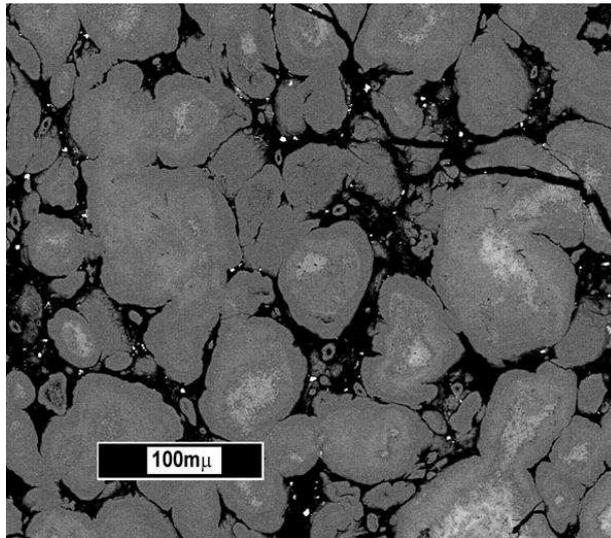
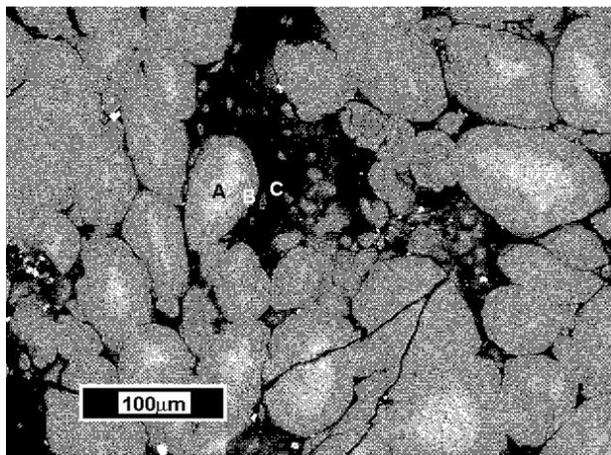


Figura 28 – Imagem por elétrons retro-espalhados de detalhe da amostra L2.5-1880-15 identificando as regiões “A” (Ti, N, O, C e Al), “B” (Ti, B, C e Al) e “C” (B, O e Ti), analisadas por EDS.

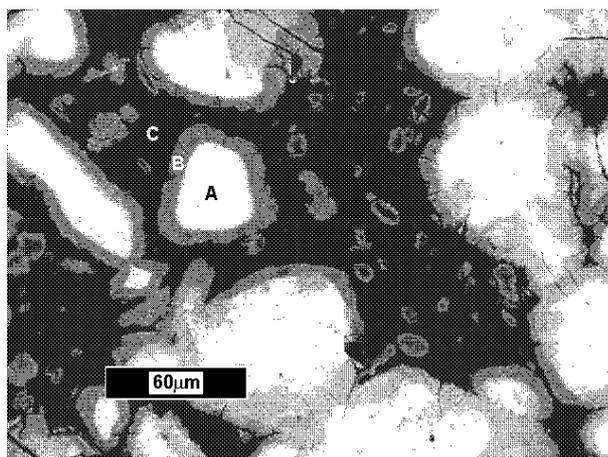


**Figura 29 - Imagem por microscopia eletrônica (elétrons secundários) da amostra L4.0-1113-15.**



**Figura 30 - Imagem por elétrons retro-espalhados indicando regiões “A” (Ti e N), “B” (Ti e B) e “C” (B, O, Ca, Si, K e Ti) da amostra L4.0-1113-15.**

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do sinterizado, foi elevada a pressão de processamento para 7,7 GPa. Isso teve efeito benéfico sobre as propriedades mecânicas, mas não sobre a homogeneidade, como pode ser visto pela figura 31.



**Figura 31 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados da amostra L7.7-1113-15 com as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B, O, Al, Si, Ti) onde foram feitas medidas por EDS.**

Além da não homogeneidade na microestrutura, a microscopia eletrônica permitiu caracterizar claramente uma reação incompleta de formação de  $TiB_2$ , em particular nas amostras processadas a  $1113^\circ C$ , que não era possível de ser definida pelas medidas de difração de raios X (como visto na seção 4.2.1.1), apesar de ser sugerida pelo alargamento dos picos do  $TiB_2$  e pela presença de um pico de difração possivelmente associado ao Ti não reagido para L7.7-1113-15 (figura 25).

Como pode ser visto pelas figuras 27 a 31, podem ser identificadas regiões distintas nas amostras processadas a 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa.

Regiões claras, cuja forma e tamanho coincidem com os das partículas de Ti da mistura de partida, são envolvidas por uma matriz escura. Isso é mais evidente nas amostras processadas em temperaturas mais baixas. Nas imagens de microscopia eletrônica, especialmente naquelas obtidas por elétrons retro-espalhados, podem ser identificadas, em várias partículas claras, uma região central ainda mais clara envolvida por uma região de tonalidade intermediária, que, nas amostras processadas a  $1113^\circ C$ , se limita a uma casca na periferia das partículas. A observação de regiões com tonalidades distintas ocorre apenas nas partículas maiores e é mais significativa quanto menor é a temperatura utilizada.

Se forem comparados os resultados de difração de raios X com os resultados de EDS, obtidos para as diversas fases observadas por microscopia eletrônica, as regiões da amostra que parecem estar associadas ao  $TiB_2$  seriam justamente estas cascas de tonalidade mais escura. Isto porque, apesar de não possuímos uma informação quantitativa precisa, ao menos qualitativamente se observa, que essas seriam as únicas regiões em que haveria uma concentração de titânio e boro compatível com uma fase com a estequiometria do  $TiB_2$ .

Apesar das medidas quantitativas não serem muito confiáveis, analisando-se uma amostra de diboreto de titânio, o espectro de EDS (figura 36) é muito parecido com o espectro das cascas escuras na periferia das partículas de titânio (região B da figura 35), reforçando a hipótese que o  $TiB_2$  é a fase presente nestas regiões.

Isso indica que o processo de reação de transformação está acontecendo, tipicamente, por difusão de boro para o interior das partículas de titânio, o que está acontecendo gradativamente, limitado pelo coeficiente de difusão do boro na fase formada, que pode atuar como uma barreira limitadora da cinética da reação. Esta seria a razão de serem observados anéis cada vez mais espessos, à medida que se aumenta a temperatura e o tempo de processamento. Também é observada a mesma concentração relativa de Ti e B, ao longo de todo o volume das partículas mais finas, significando que deve ter havido uma reação completa nessas partículas.

Em partículas maiores os anéis são observados porque, nesse caso, ainda não aconteceu a reação na totalidade da partícula, ou seja, não houve uma difusão mais profunda do boro na partícula de titânio. Provavelmente a reação de formação do  $TiB_2$  não foi violenta porque o próprio  $TiB_2$  atuou no sentido de bloquear a reação adicional como já referido na literatura [DBR+00]

A análise por EDS dessas três regiões identificou, sistematicamente, que a região central mais clara (região “A”) continha Ti como componente largamente majoritário. A região periférica (região “B”) é formada pela reação entre Ti e B e a matriz escura (região “C”) é rica em B e O. Isso pode ser confirmado pela seqüência de espectros mostrados nas figuras 32 a 34, correspondentes às regiões A, B e C identificadas nas micrografias das figuras 28, 30 e 31 para as amostras L2.5-1880-15, L4.0-1113-15 e L7.7-1113-15, respectivamente.

Para a amostra L2.5-1880-15 é observado um pico bem definido de O para a região “A”, enquanto que para a amostra L4.0-1113-15 pode-se identificar um “ombro” no lado de energias mais altas do pico L do Ti que também parece indicar a presença de O na região “A”. Por outro lado no espectro da região “A” da amostra L7.7-1113-15 não existe indício da presença de O. Isso é coerente com os resultados de difração de raios X, que mostram apenas para as amostras processadas a 2,5 GPa e 4,0 GPa a presença de  $TiBO_3$ .

Pelas análises por EDS das regiões centrais dos grãos, não se consegue identificar o pico do boro, significando que o boro deve estar em uma concentração bem mais baixa. Por outro lado, essa região não deve ser de uma fase de titânio cristalino, porque isso implicaria que um grande volume do material da amostra estivesse nessa fase e ela,

necessariamente, deveria aparecer nas medidas de difração. Porém, as únicas fases cristalinas que aparecem nas medidas de difração são  $TiB_2$ , e uma pequena fração de  $TiBO_3$ , que é observada apenas para processamentos em tempos longos e temperaturas altas (figura 26). Em função disso, fomos levados a considerar a hipótese de que poderia estar ocorrendo um processo de amorfização do Ti, provavelmente associado à inserção de boro. Isso foi objeto de um estudo preliminar e está sendo proposto como um dos principais trabalhos a serem realizados dando continuidade a essa linha de pesquisa. No entanto, isso não será discutido em maiores detalhes no presente trabalho, por fugir da sua proposta original.

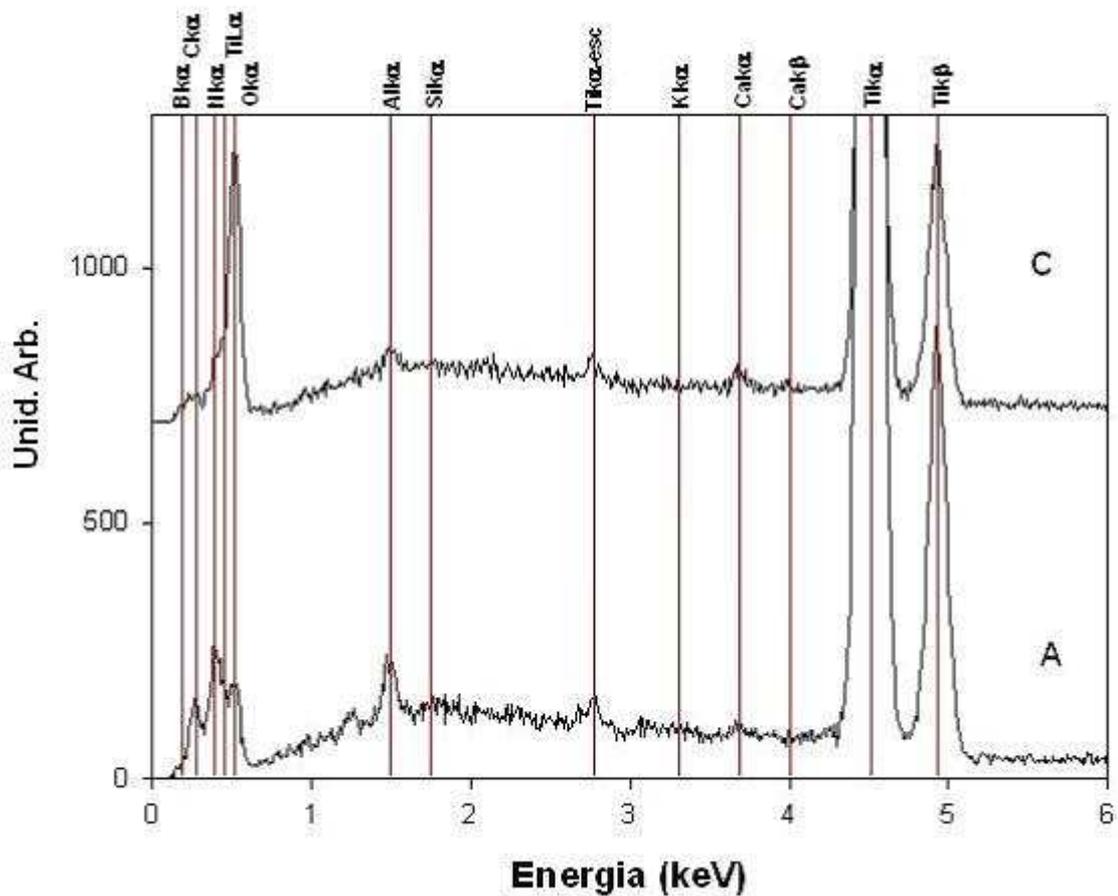


Figura 32 - Análise por EDS da amostra L2.5-1880-15 das Regiões “A” e “C”.

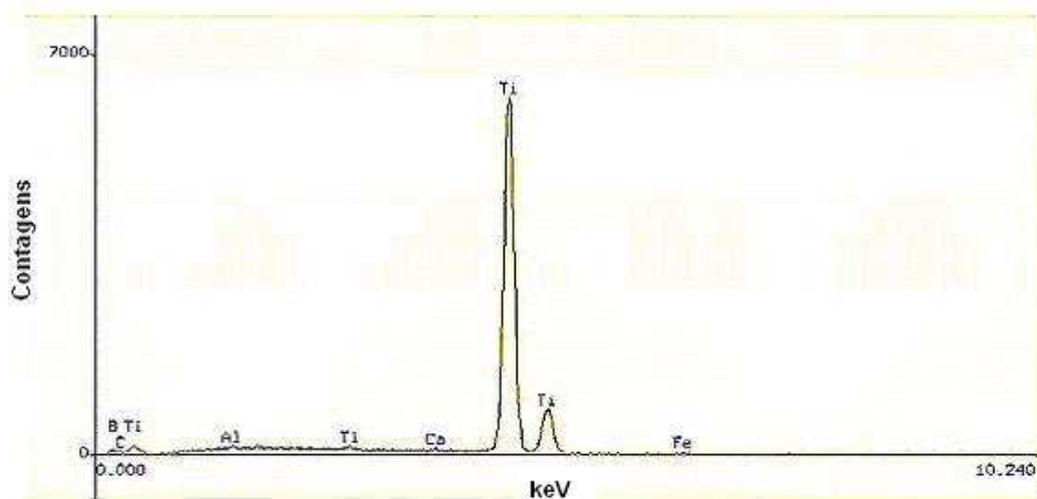


Figura 33 - Região “B” da figura 28 A análise da região “B” é apresentada em gráfico separado, em função de falha no salvamento dos arquivos de dados.

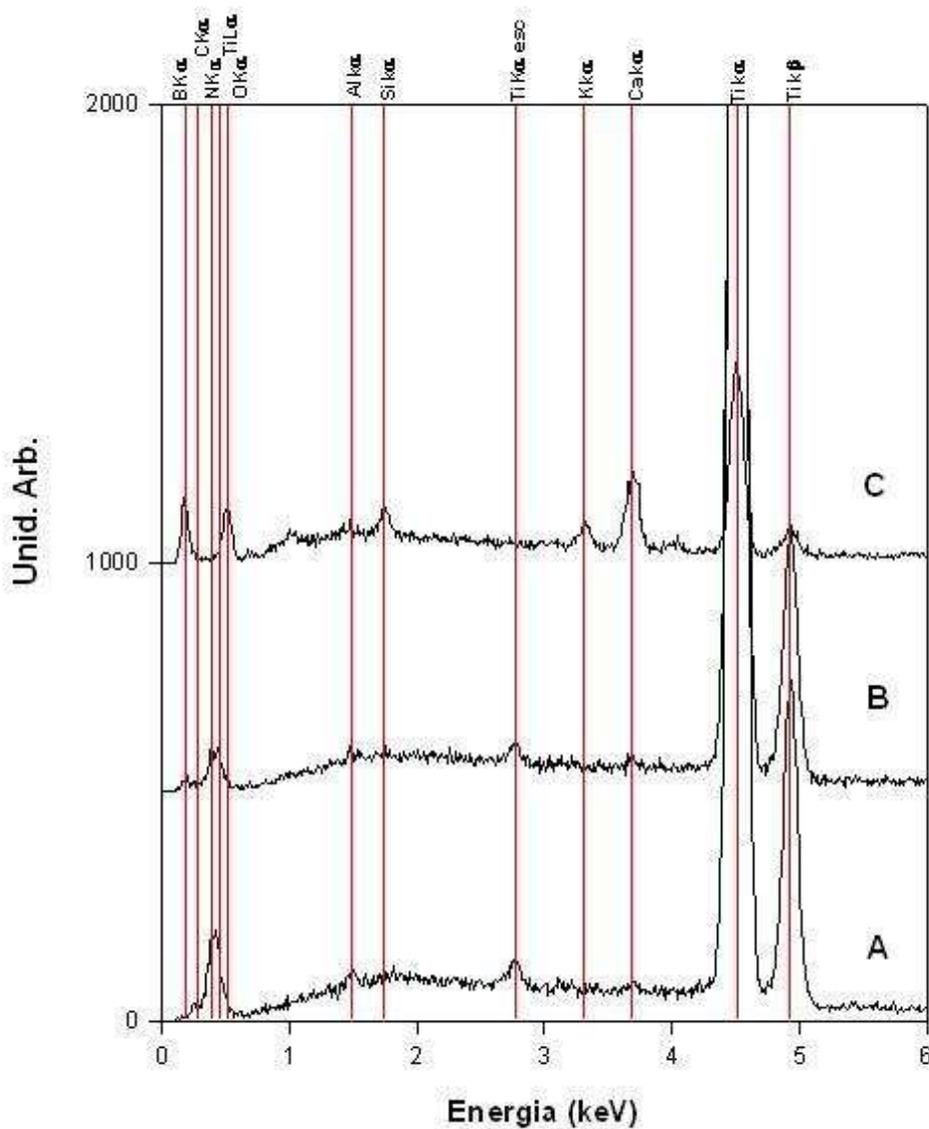


Figura 34 - Análise por EDS da amostra L4.0-1113-15

As regiões “B”, correspondentes à casca de tonalidade intermediária nas amostras processadas a 1113°C (L7.7-1113-15 e L4.0-1113-15), e à quase totalidade das partículas na amostra processada a 1880°C (L2.5-1880-15) foram associadas à fase  $TiB_2$ . Isso foi feito em função dos seus espectros serem compatíveis com o espectro obtido para uma amostra de  $TiB_2$  comercial (figura 36), bem como pelos resultados de difração de raios X, que identificaram  $TiB_2$  como a fase cristalina majoritariamente presente.

As regiões escuras (regiões “C”) devem corresponder à fração não reagida do pó de boro, sendo maior nas amostras cujos resultados de difração de raios X (picos de difração menos intensos e mais largos) e microscopia eletrônica (região periférica mais estreita) indicam uma reação mais incompleta de formação de  $TiB_2$ .

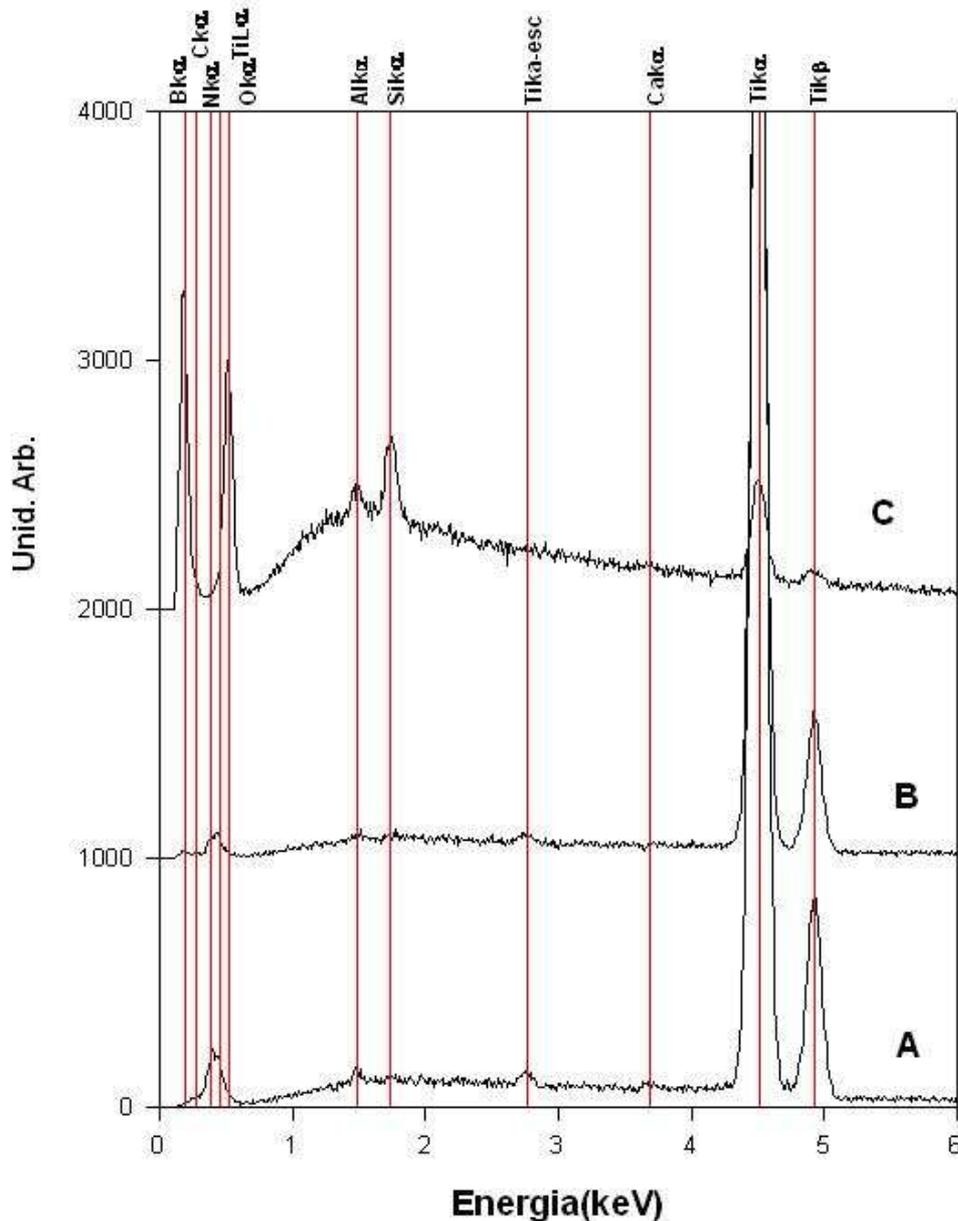
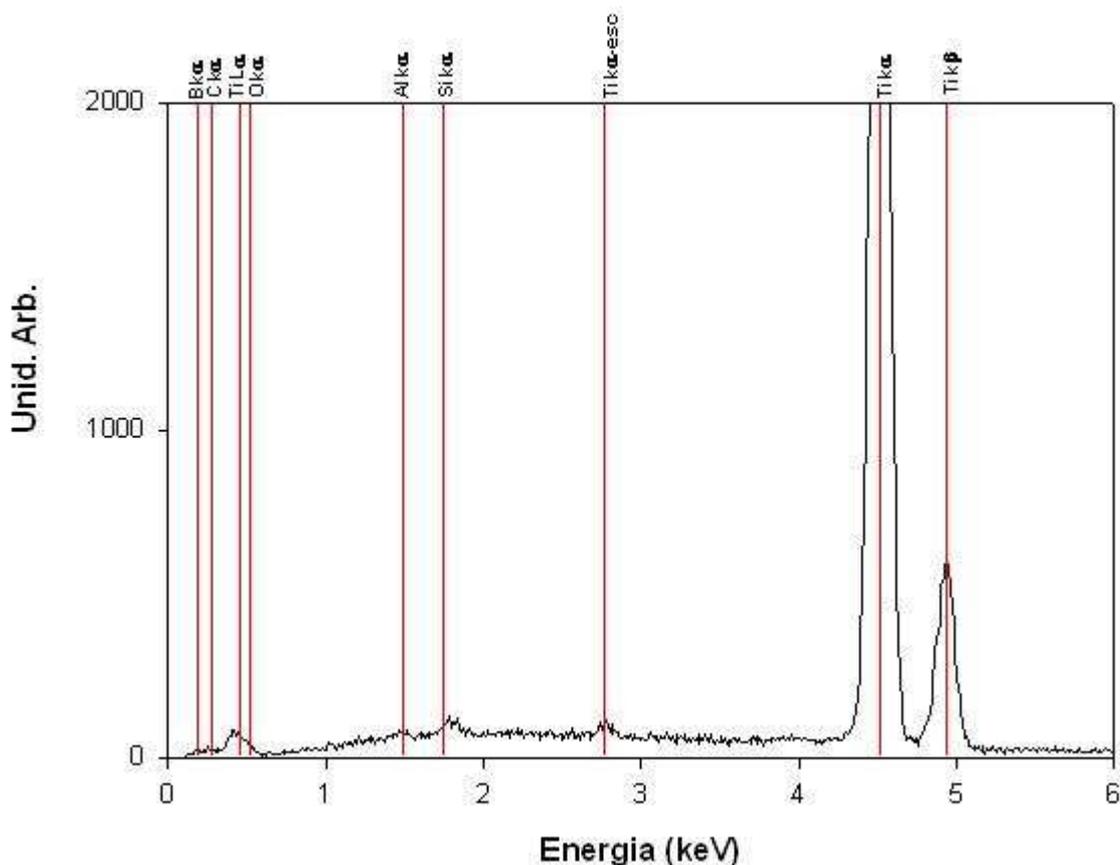


Figura 35 - Análise por EDS da amostra L7.7-1113-15.



**Figura 36 - Análise por EDS de amostra de TiB<sub>2</sub> comercial compactado.**

Com o objetivo de aumentar a fração de material transformado nas amostras processadas a 7,7 GPa, foram realizados processamentos a uma temperatura mais alta (1715°C). Foram processadas amostras nessa temperatura durante tempos de 5, 15 e 30 minutos.

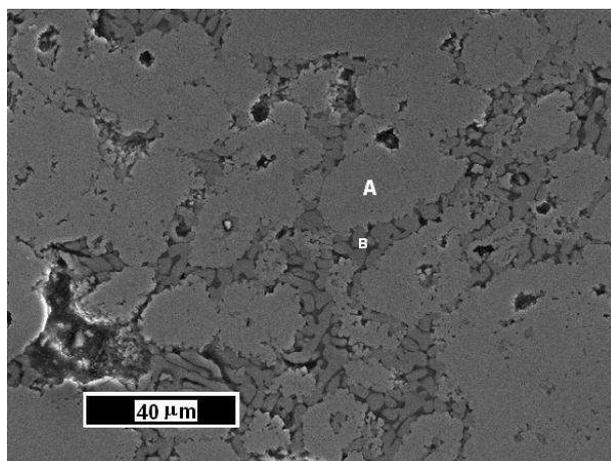
Os processamentos a 1715°C aumentaram a fração transformada, como pode ser deduzido da não identificação de uma casca fina de reação nas partículas, quando analisadas por MEV, e pelos espectros por EDS obtidos para as regiões correspondentes à fase dominante nessas amostras (regiões “A” nas figuras 37, 40, 41 e 42).

Para a amostra processada em 5 minutos, continuou-se observando regiões com tamanho similar às partículas de Ti originais, mas, além disso, foram identificadas partículas finas (figuras 37 e 38). Para tempos de processamento mais longos, toda a amostra era constituída por essas partículas mais finas, apesar de muitas delas estarem aglomeradas em regiões do tamanho das partículas de Ti originais.

Como pode ser visto dos difratogramas na figura 26, essa alteração na microestrutura não implicou em nenhuma alteração significativa dos padrões de difração, a não ser um estreitamento adicional dos picos. Como pode ser visto na figura 41, o espectro por EDS da região “A” da figura 37 (centro das partículas maiores) é praticamente o mesmo da região periférica das amostras processadas em uma temperatura mais baixa (região “B” figura 31).

Em função do pequeno tamanho das partículas similares à identificada por “B” na figura 38, não era possível fazer uma análise individual confiável das mesmas. O espectro obtido é diferente das regiões maiores, mas isso pode ser resultado da presença de outras fases no seu entorno, como pode ser visto do espectro tomado no ponto “C” da figura 37, apresentado na figura 41.

Para as amostras totalmente constituídas por partículas finas (tempos de processamento mais longos) o espectro obtido é também compatível com o do  $TiB_2$ . Isso foi corroborado pelos resultados de análise por EDS (região “B” das figuras 38, 40 e 41) que identificaram, em pequenos cristais, a presença de  $TiB_2$  e da oxidação de partículas de Ti (região “A” das mesmas figuras).



**Figura 37 - Imagem por elétrons secundários da amostra L7.7-1715-5 mostrando as regiões “A” (Ti e B) e “B” (Ti, O, Ca, Al e Si).**

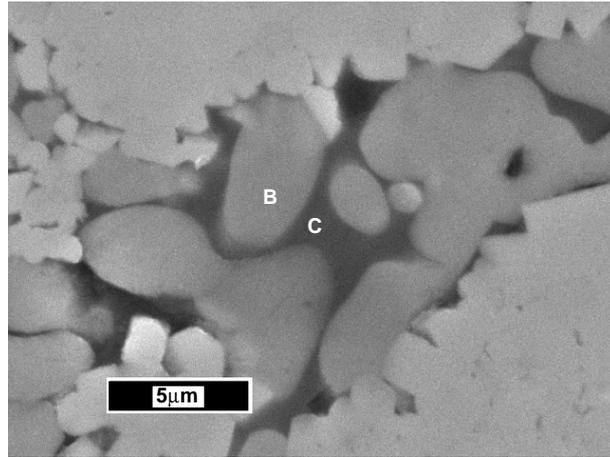


Figura 38 - Imagem ampliada por elétrons secundários da figura 37 mostrando as regiões “B” (Ti) e “C” (Ti).

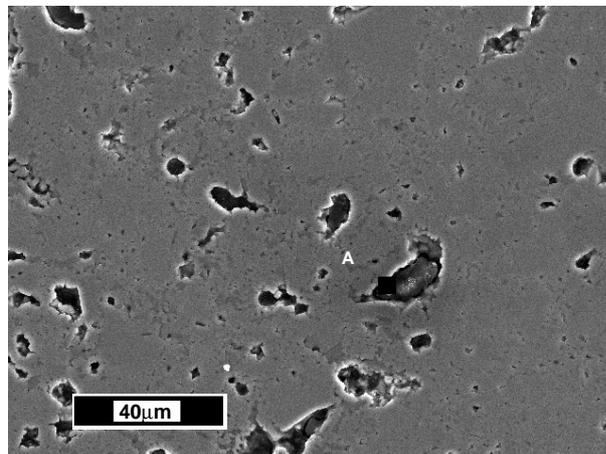


Figura 39 - Imagem por elétrons secundários da amostra L7.7-1715-30. Região “A” (Ti)

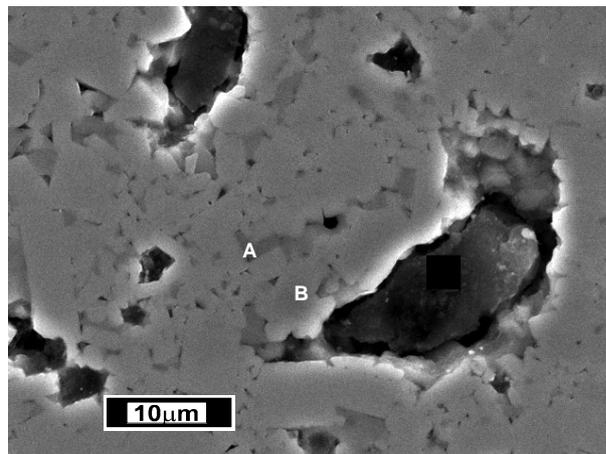


Figura 40 - Imagem ampliada por elétrons secundários da figura 39. “A” (Ti) e “B” (Ti e B)

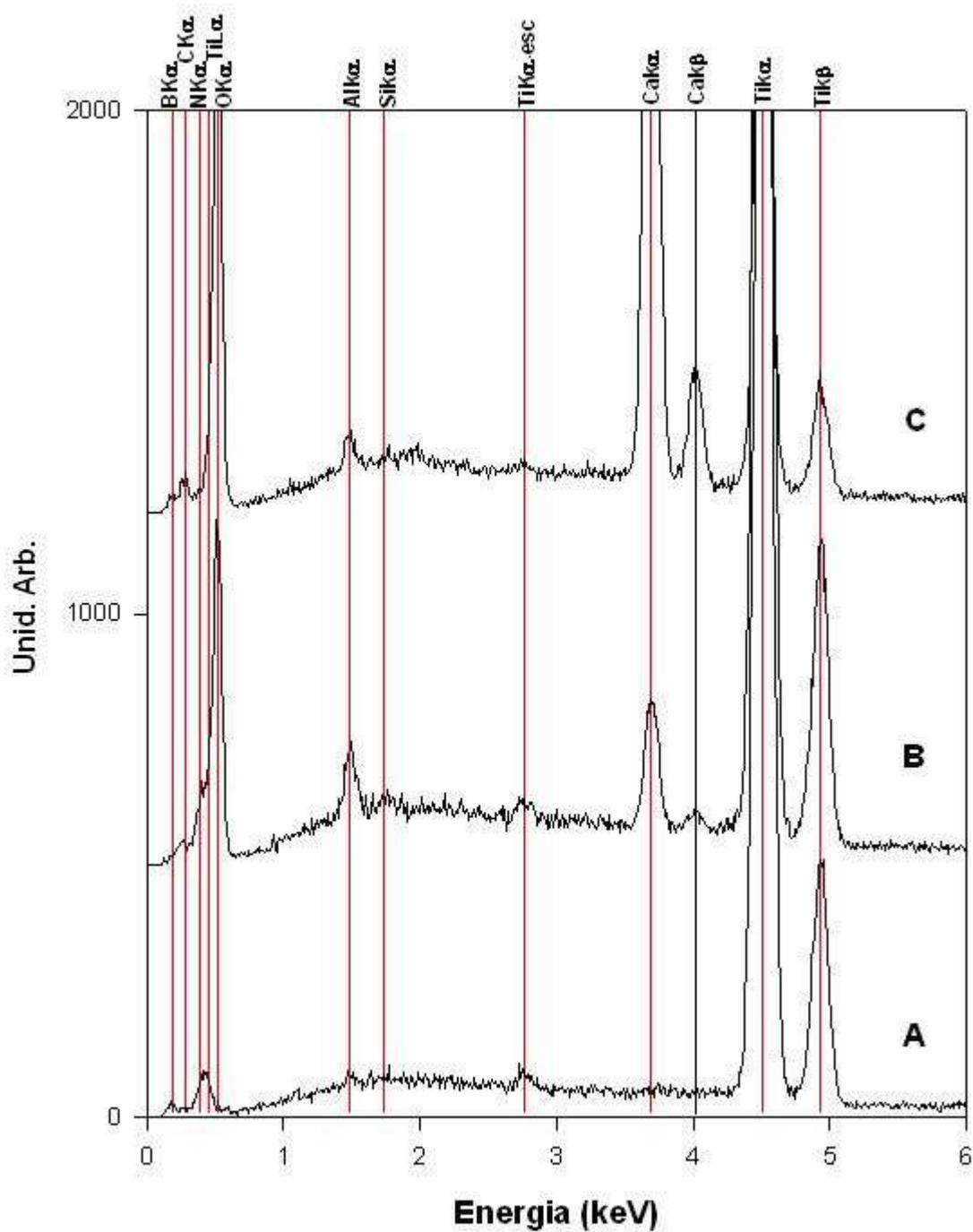


Figura 41 - Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” das figuras 37 e 38 da amostra L7.7-1715-5.

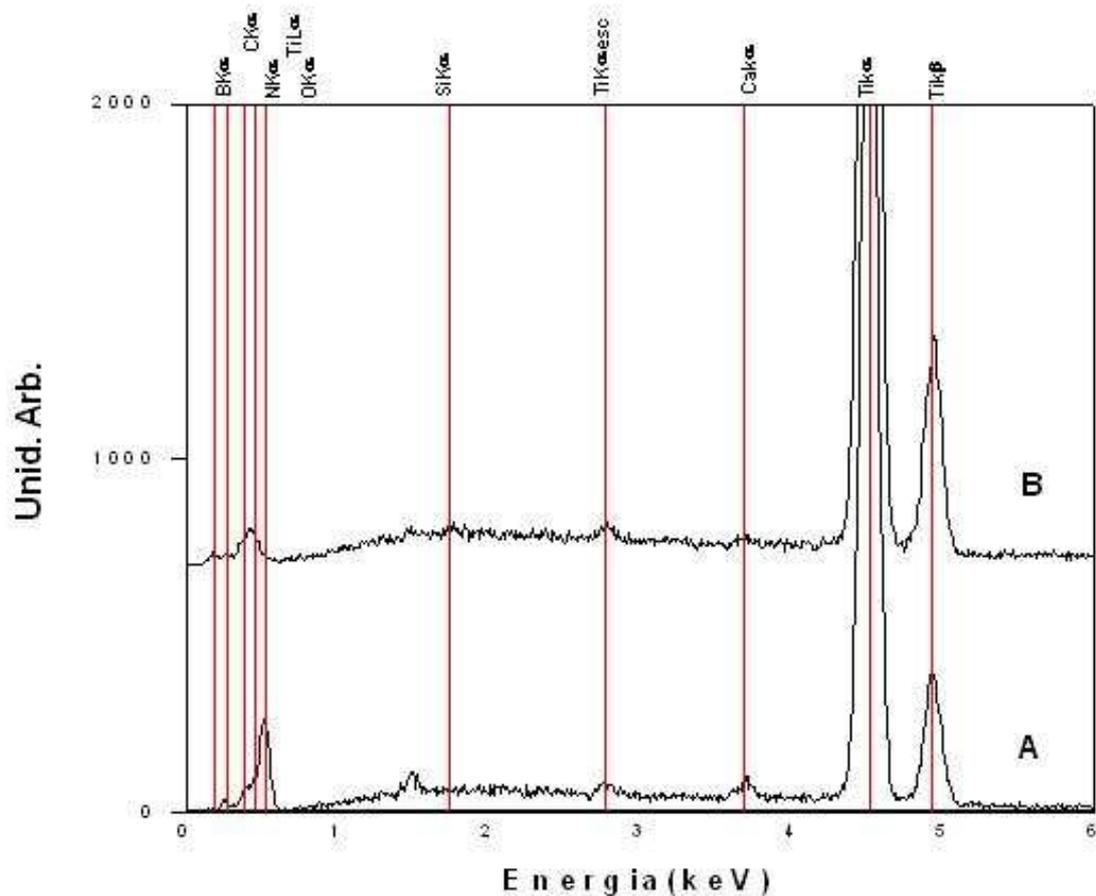


Figura 42 Análise por EDS da amostra L7.7-1715-30. Regiões “A” e “B” mostradas nas figuras 39 e 40

A partir dos resultados de microscopia eletrônica e de difração de raios X, essas partículas finas foram associadas a pequenos cristais de  $TiB_2$ , que teriam nucleado de maneira distinta do  $TiB_2$  formado nas amostras processadas em temperaturas mais baixas ( $1113^\circ C$ ).

Apesar da identificação de partículas mais finas, a microestrutura das amostras continuou sendo bastante heterogênea. Essa não homogeneidade traduziu-se em uma grande disparidade de valores de dureza medidos em diferentes regiões (seção 4.3), o que mostrou a necessidade de uso de um pó de Ti de partida mais fino e a importância de um controle rigoroso nas condições de moagem e mistura dos pós. Isso foi feito usando um pó de granulometria máxima de  $38 \mu m$  (como detalhado na seção 4.1), sendo os resultados obtidos apresentados na próxima seção.

## 4.2.2 Amostras com Pó de Titânio de Granulometria Inferior a 38 µm

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos com a mistura usando o pó de titânio mais fino. Para essa mistura foi explorada uma ampla faixa de temperatura (de 500°C a 2200°C) para uma mesma pressão (7,7 GPa) e mesmo tempo de processamento (15 min). Dessa forma, foi possível analisar de uma maneira mais sistemática a evolução das amostras quanto à dureza, densidade, homogeneidade e microestrutura.

Complementarmente, foram processadas amostras durante 60 minutos (C7.7-800-60), 5 minutos (C7.7-800-5) e 2 segundos (C7.7-1800-2s). Foram feitos ainda processamentos para investigar possíveis efeitos das taxas de aquecimento e do patamar de degaseificação (tabelas 2 e 3).

### 4.2.2.1 Difração de Raios X

Na figura 43 temos os resultados de difração de raios X da mistura com pó de 38 µm, para processamentos a 7,7 GPa/15 minutos realizados a diferentes temperaturas.

Como pode ser visto na figura 43, as únicas fases cristalinas inicialmente presentes são Ti- $\alpha$  e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Na amostra processada a 500°C (figura 43), observa-se uma transformação parcial para a fase Ti- $\omega$ , que é conhecida como a fase estável do Ti em altas pressões [Ton92]. Em 800°C, observa-se um deslocamento dos picos da fase Ti- $\alpha$  para ângulos menores (valores maiores de “d”) e o surgimento de picos do TiB (os picos do h-BN são resultado da remoção incompleta do h-BN, usado na configuração de processamento em alta pressão).

Na amostra processada a 1113°C ainda existem indícios da presença de TiB, bem como da formação de Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Porém, a partir desta temperatura até a temperatura mais elevada utilizada (2200°C), a fase largamente majoritária identificada foi TiB<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura, os picos dessa fase tornam-se mais intensos e finos, a não ser para a temperatura extrema (2200°C), quando os picos voltam sofrer um leve alargamento. Além de TiB<sub>2</sub>, a única fase identificada a T $\geq$ 1264°C é TiBO<sub>3</sub>. No entanto, a concentração dessa fase é baixa e não parece aumentar com o aumento da temperatura.

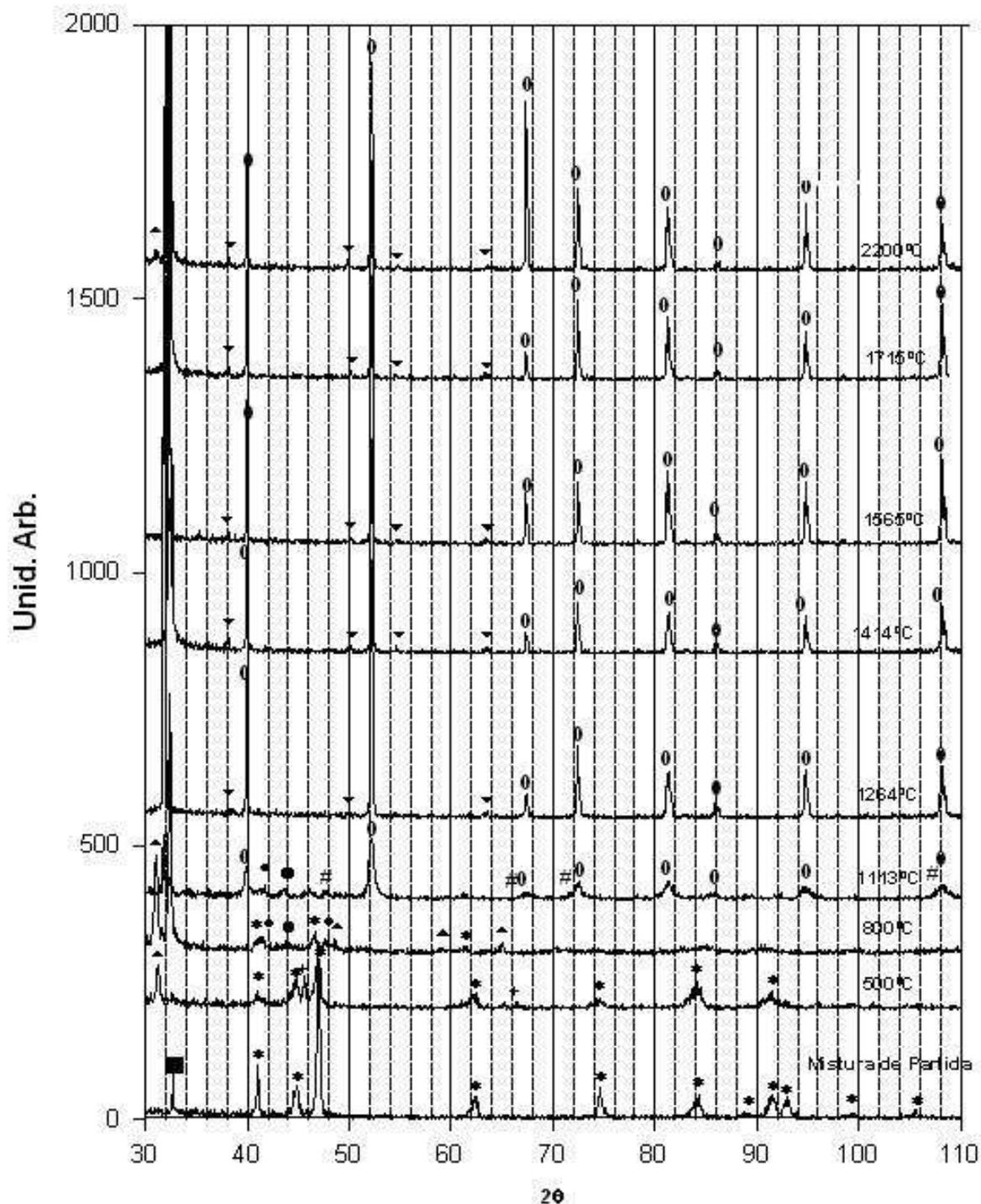


Figura 43 - Padrões de difração de raios X das amostras com pó de 38  $\mu\text{m}$  processadas a 7,7 GPa/15min. em diferentes temperaturas. Podem ser vistos, também, picos da base de silício, em torno de 32°, devidos ao desalinhamento da mesma em algumas medidas. (0= $\text{TiB}_2$ , \*= $\text{Ti-}\alpha$ , += $\text{Ti-}\omega$ ,  $\blacktriangle$ =HBN,  $\blacktriangledown$ = $\text{TiBO}_3$ ,  $\bullet$ = $\text{TiB}$ , #= $\text{Ti}_3\text{B}_4$ ,  $\blacksquare$ = $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

Na figura 44, temos os resultados de difração de raios X de amostras com a mistura de 38  $\mu\text{m}$ , para processamentos a 800°C realizados a 7,7 GPa e diferentes tempos de processamento. Para tempos de processamento mais longos vão surgindo indícios de

formação de boretos cada vez mais ricos em boro ( $\text{TiB} \rightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4 \rightarrow \text{TiB}_2$ ). A fase  $\text{Ti-}\alpha$  vai sendo consumida, podendo ser parcialmente transformada para a fase de alta pressão ( $\text{Ti-}\omega$ ).

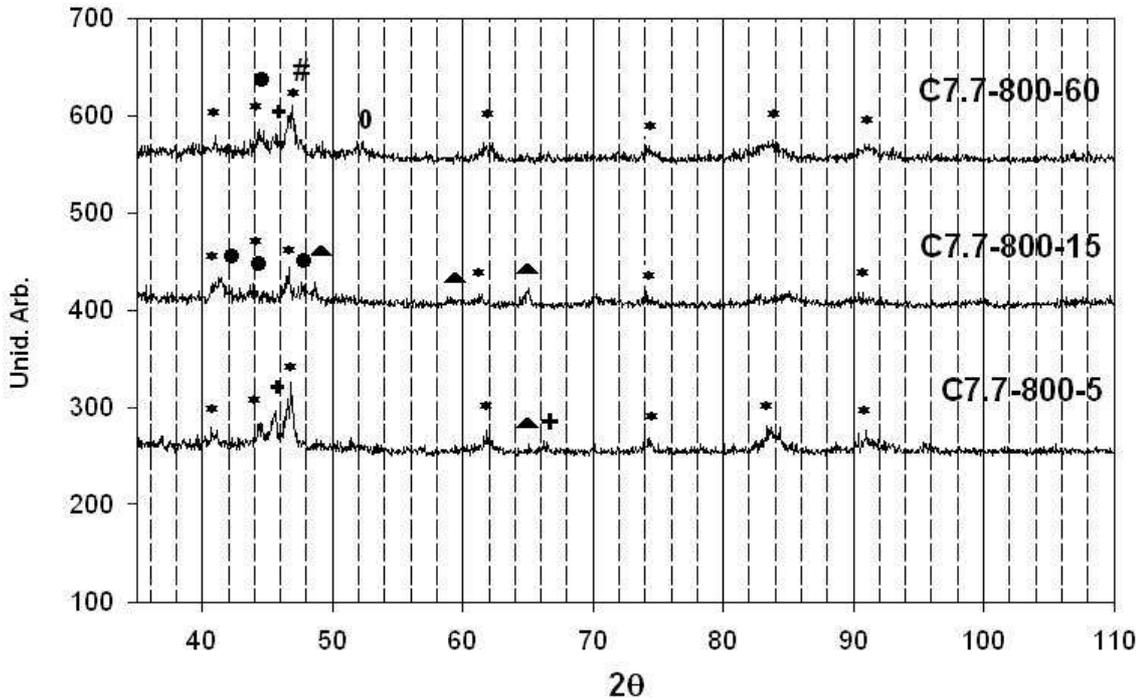


Figura 44 - Processamentos a 800°C com a mistura de 38  $\mu\text{m}$ . (0= $\text{TiB}_2$ , \*= $\text{Ti-}\alpha$ , += $\text{Ti-}\omega$ , ▲= $\text{HfN}$ , ●= $\text{TiB}$ , #= $\text{Ti}_3\text{B}_4$ )

O padrão de difração da amostra, que foi processada a uma temperatura de 1800°C durante 2 segundos é apresentado na figura 45. Nessa figura também são reproduzidos, para comparação, os resultados obtidos para amostras processadas em temperaturas próximas a esse valor, mas durante tempos mais longos. Como pode ser observado na figura 45, a formação de  $\text{TiB}_2$  é significativamente reduzida para tempos curtos de processamento, sendo observado um importante resíduo de  $\text{Ti-}\alpha$  mal cristalizado.

Na figura 46 temos os resultados de difração de raios X para processamentos realizados a 1800°C e 1700°C, 7,7 GPa e diferentes tempos de processamento. O objetivo desses processamentos complementares, realizados nas condições definidas na Tabela 3, seção 3.2, foi avaliar o efeito do pré-aquecimento sobre as frações transformadas das fases presentes e também a possível ocorrência de ignição e posterior reação auto-sustentada.

Nos processamentos realizados com termopar (CC7.7-1700-15 e CC7.7-1700-1,5) não foi observada variação brusca da tensão no termopar (ignição), o que indica ausência de reação violenta com aquecimento rápido (tipo SHS).

Observa-se que a fase majoritária presente nas amostras é  $\text{TiB}_2$ , independentemente do tempo de processamento e do fato de ter havido ou não pré-aquecimento.

No processamento com termopar, sem pré-aquecimento, a  $1700^\circ\text{C}$  por 15min (CCT7.7-1700-15), o padrão de difração que é equivalente ao obtido para a amostra processada a  $1715^\circ\text{C}$  por 15min com pré-aquecimento (ver figura 45) indica uma reação praticamente completa de formação do  $\text{TiB}_2$ . As condições de processamento de CC7.7-1700-1,5 foram suficientes para uma reação no mesmo nível do que foi observado para CC7.7-1700-15. Essa amostra foi processada em uma temperatura de  $1700^\circ\text{C}$ , tempo de 1,5 minutos. O processamento foi feito com termopar, com pré-aquecimento a  $380^\circ\text{C}$  por 15 min, desligando o sistema de aquecimento após o pré-aquecimento, aguardando a temperatura baixar por 20 segundos, ajustando o sistema de aquecimento para a temperatura de processo ( $1700^\circ\text{C}$ ) e ligando o disjuntor novamente por 1,5 min. Essas condições foram suficientes para a reação extensiva de formação do  $\text{TiB}_2$  observada.

A amostra CPA7.7-1800-2s (processamento sem termopar por 2 segundos, sem desligar o sistema de aquecimento após o pré-aquecimento de 15 min a  $380^\circ\text{C}$ ), apresentou picos de  $\text{TiB}_2$  mais intensos que a amostra C7.7-1800-2s processada sem pré-aquecimento.

Para C7.7-1800-2s aparecem dois picos do  $\text{Ti-}\alpha$  que podem ser explicados por uma reação mais incompleta nesse tempo de processamento, sem pré-aquecimento. Por sua vez, a amostra processada a  $1800^\circ\text{C}$  por dois segundos com pré-aquecimento apresenta picos do  $\text{TiB}_2$  menos intensos e mais alargados em comparação com as amostras processadas em temperaturas similares, mas tempos mais longos. Houve a reação mas não de forma explosiva e portanto sem nenhuma evidência de ocorrência de reação por SHS.

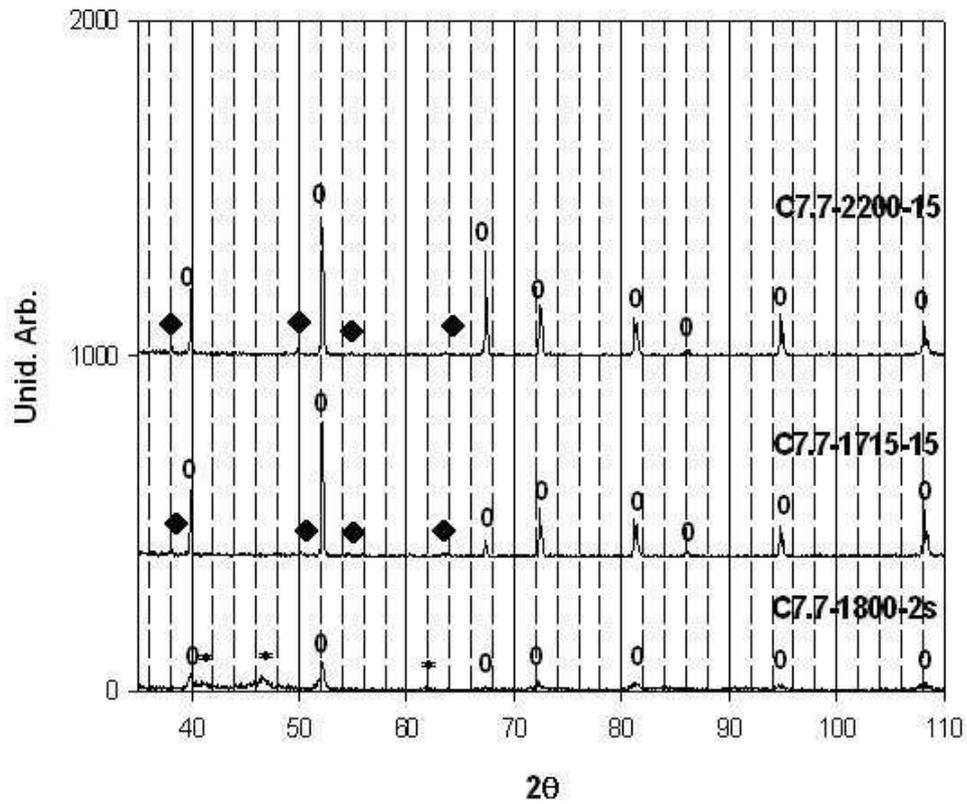


Figura 45 - Difração de raios X da amostra processada a 1800°C durante 2 segundos. Difrátogramas de amostras processadas a temperaturas próximas mas em tempos mais longos são mostrados para comparação. (○=TiB<sub>2</sub>, \*=Ti-α, ◆=TiBO<sub>3</sub>)

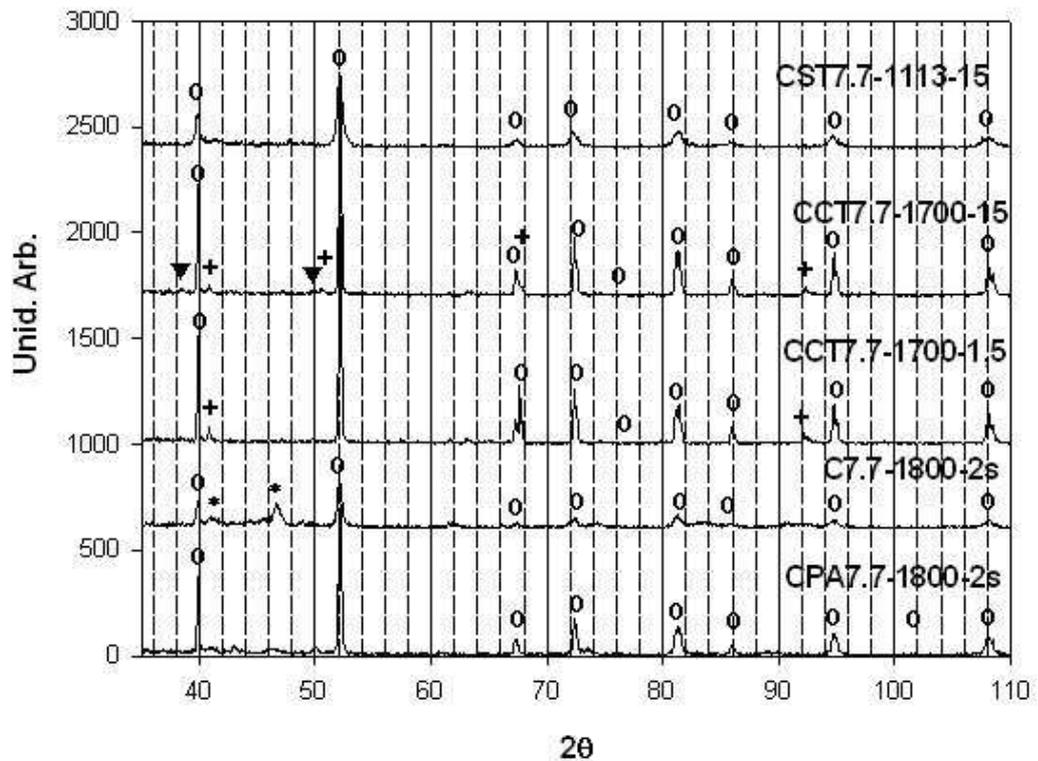


Figura 46 - Padrões de difração das amostras obtidas por processamentos complementares nas condições definidas na Tabela 3, seção 3.2 (○=TiB<sub>2</sub>, \*=Ti-α, ▼=TiBO<sub>3</sub>, +=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Os resultados de difração de raios X mostram que nos vários processamentos realizados não foi introduzida nenhuma fase cristalina nova. E a julgar pelo formato das partículas mais finas que surgiram em processamentos em mais altas temperaturas com pó grosseiro (figuras 37 a 41) e pelo fato de não aparecer nenhuma fase diferente nas difrações de raios X, isso indica que se trata da mesma fase já presente.

Quando são comparados os padrões de difração de processos em temperaturas altas e baixas, nota-se que em temperaturas altas tem-se padrões de difração menos ruidosos, picos mais intensos e mais bem formados mostrando que houve um consumo maior do boro e, portanto, menos material amorfo e mais  $TiB_2$  dentro do volume irradiado indicando que houve uma reação mais completa e, do ponto de vista microestrutural, dois tipos de morfologia para o  $TiB_2$ .

Os tempos de processamento também influenciam a reação de formação da fase  $TiB_2$ . Quando são usados tempos curtos de aquecimento a formação de  $TiB_2$  é menor, sendo a fração transformada afetada pela realização ou não de um pré-aquecimento, o que reforça a hipótese da reação ser controlada por difusão. Apesar de ser observada a formação de  $TiB_2$  mesmo em processamentos ultra-curtos (2s), sem pré-aquecimento, em que a temperatura foi aumentada abruptamente, em nenhum momento as leituras dos termopares mostraram qualquer indício de uma reação explosiva. Também o fato das reações não serem explosivas esteja na aplicação de pressão. Isso talvez mude as constantes de difusão e talvez varie significativamente a entalpia de formação, ou seja, a variação de energia livre associada muda. Os tempos de processamento também influem na reação de formação da fase  $TiB_2$ . Em tempos curtos a formação de  $TiB_2$  é menor (figura 94 página 113, região “C”) reforçando a hipótese da reação ser controlada por difusão. Apesar de serem tempos curtos de processamento já existia  $TiB_2$  e em nenhum momento houve reação explosiva o que foi mostrado pelo uso de termopar que registrou um aumento gradual da temperatura.

#### **4.2.2.2 Microscopia e Análise por EDS**

A totalidade das amostras processadas com o pó de 38  $\mu m$  se apresentou íntegra após o processamento, mesmo a amostra processada na mais baixa temperatura (500°C). O processamento a 800°C sob alta pressão já foi suficiente para produzir um compacto com microestrutura definida, mas constituído, basicamente, das partículas de Ti originais, imersas em uma matriz rica em Boro.

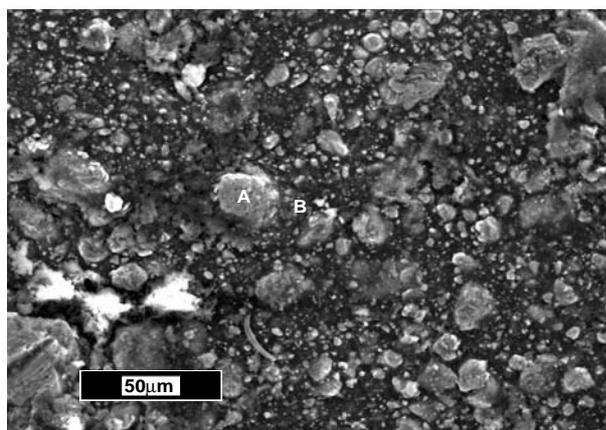
As amostras processadas em temperaturas acima de 800°C apresentaram, de uma maneira geral, três tipos de regiões na sua microestrutura.

Uma região clara que lembra a forma dos grãos de titânio originais, uma região um pouco mais escura nas bordas dos grãos de aparência majoritariamente clara e uma terceira região intergranular de aparência mais escura, que as análises por EDS revelaram ser bastante rica em boro. Esta aparência se manteve até a temperatura de 1264°C, quando houve uma mudança significativa na microestrutura.

A seguir serão vistos com detalhes os resultados obtidos para cada uma das condições de processamento.

### **Amostra C7.7-500-15**

Nessa amostra (figura 47), processada na mais baixa temperatura investigada, não houve sinterização nem mudança de morfologia das partículas, se comparada com a mistura de partida apenas compactada (figura 20). A análise por EDS (figura 48) das regiões “A” e “B”, indicadas na figura 47, confirma que a região “A” corresponde a uma partícula do pó de titânio original e a região “B” é tipicamente composta pelo pó de boro. Os picos de baixa energia, observados na região “A”, muito provavelmente são o resultado da impossibilidade de polimento em uma amostra não sinterizada. Isso deve ter levado a um recobrimento das partículas de titânio com o pó de boro, além de aumentar a probabilidade de contaminação em função da alta porosidade da amostra.



**Figura 47 - Imagem por MEV por elétrons secundários da amostra C7.7-500-15.**

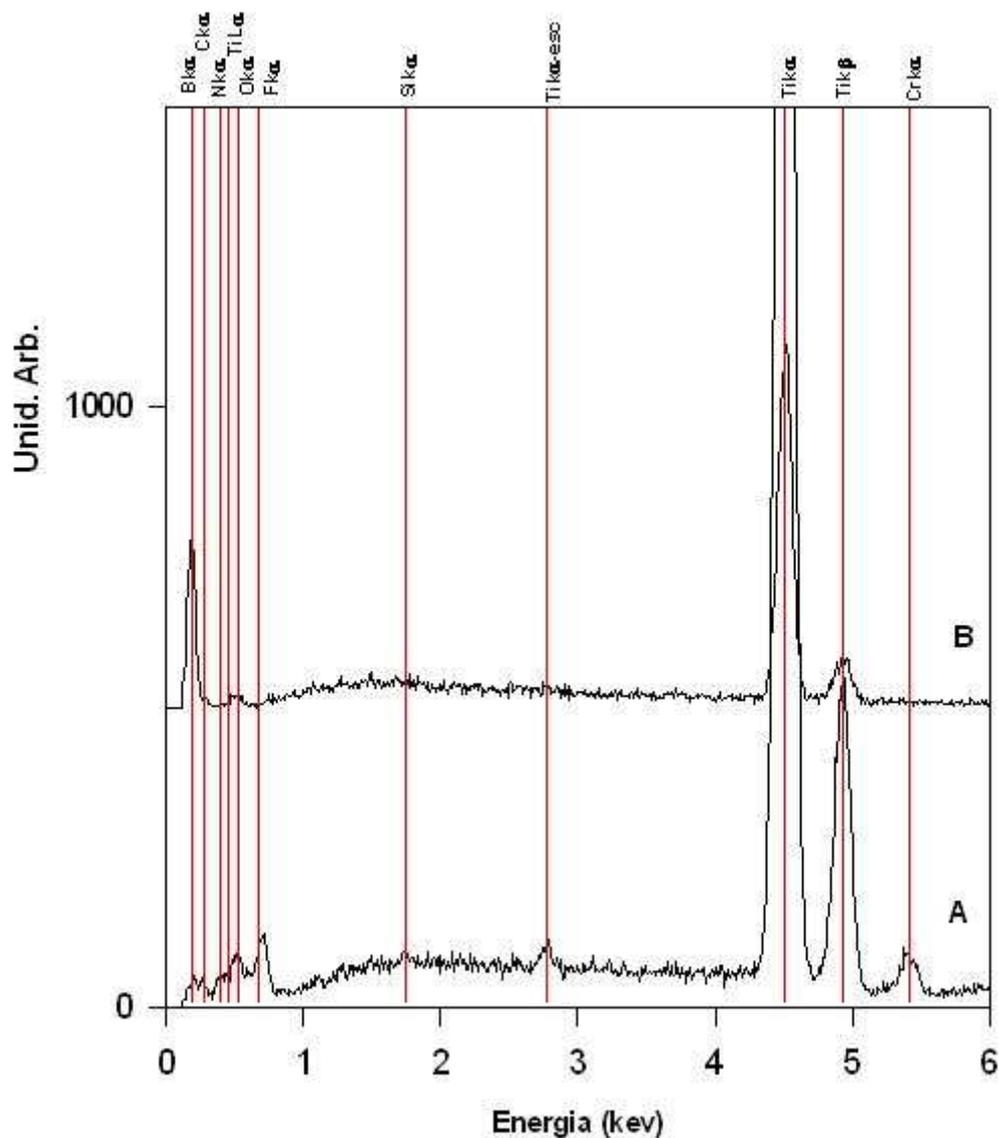


Figura 48 - Espectros por EDS das regiões “A” e “B” indicadas na figura 47

Comparando com o espectro da mistura de partida (figura 24) nota-se uma fortíssima redução da concentração de oxigênio. Coerente com a eliminação de  $H_3BO_3$  identificada por difração de raios X (figura 43).

#### Amostras C7.7-800-5 e C7.7-800-15

Como pode ser visto das figuras 49 e 51, as amostras mostram uma maior homogeneidade microestrutural. Dois tipos de regiões podiam ser identificadas nas imagens por MEV: partículas claras, associadas ao pó de titânio de partida, e uma matriz com

aparência mais escura. Foram realizadas medidas por EDS em pontos representativos como indicados nas figuras 50 e 52.

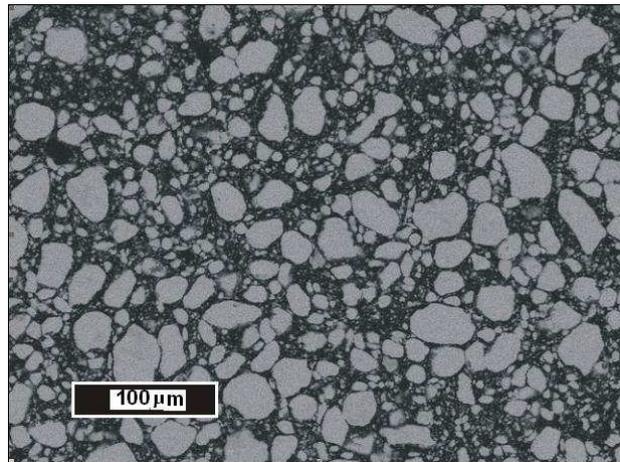


Figura 49 - Imagem geral da amostra C7.7-800-5.

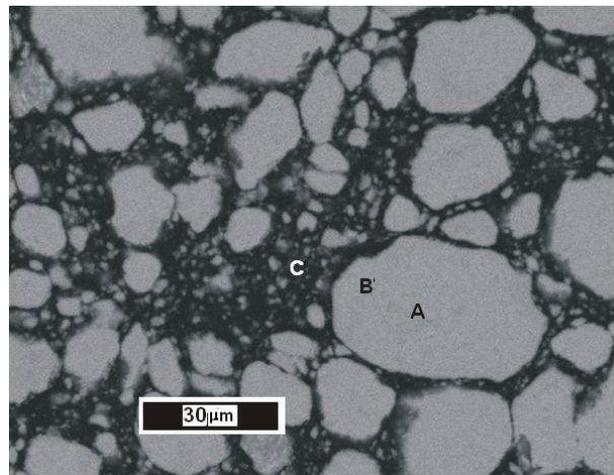


Figura 50 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados identificando os pontos “A” (Ti), “B” (Ti) e “C” (B, O e Ti) nas medidas feitas por EDS na amostra C7.7-800-5.

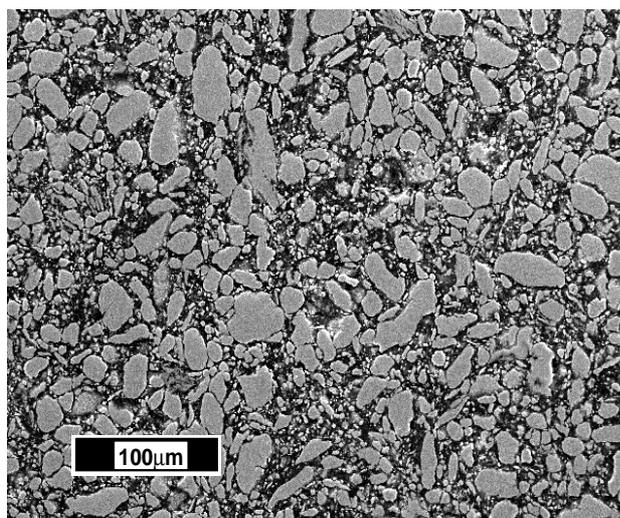


Figura 51 - Imagem geral da amostra C7.7-800-15.

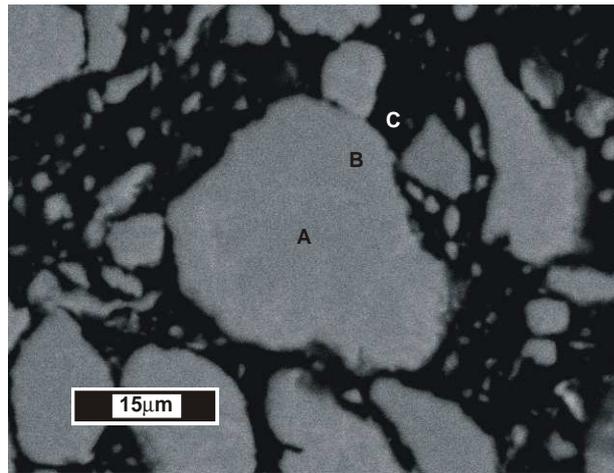


Figura 52 - Imagem por MEV por elétrons retro-espalhados identificando os pontos “A” (Ti), “B” (Ti) e “C” (B, O e Ti) nas medidas feitas por EDS na amostra C7.7-800-15.

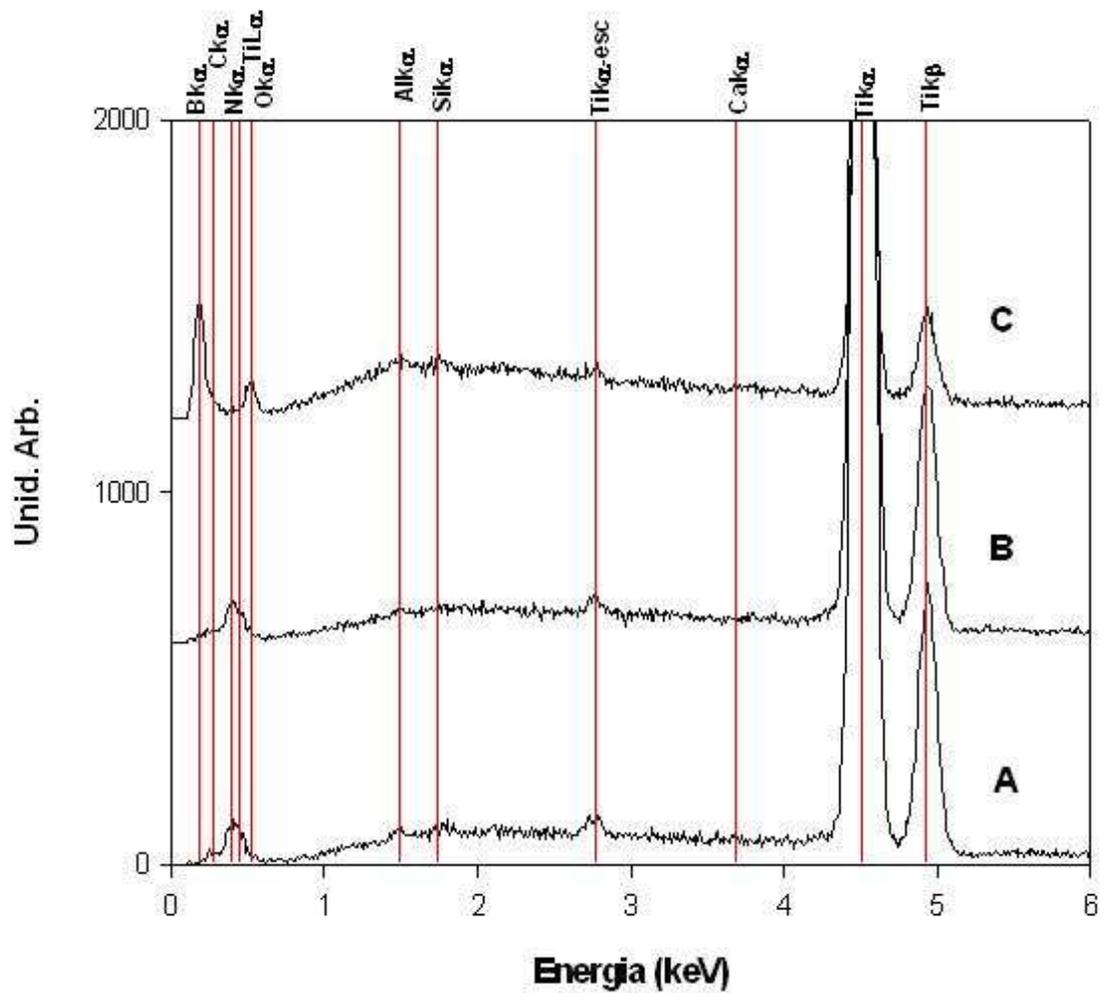


Figura 53 - Análise por EDS da amostra C7.7-800-5

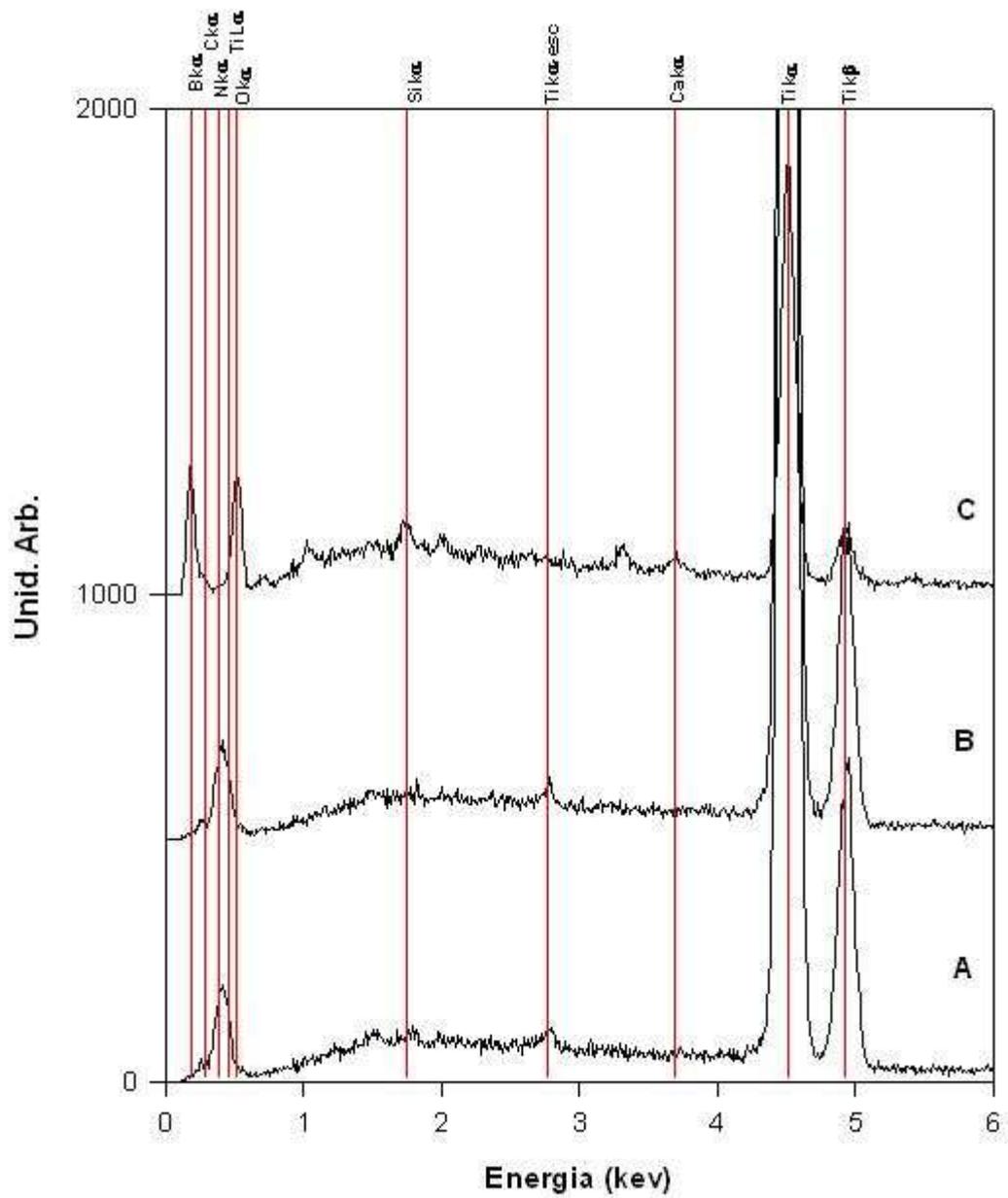


Figura 54 - Análises por EDS da amostra C7.7-800-15

A análise das duas amostras mostrou que a composição da região clara era a mesma tanto no centro (“A”) como na periferia (“B”), constituindo-se de partículas de titânio original, com nenhuma evidência da presença de boro. As regiões “C” apresentaram altas concentrações de B e O.

## Amostra C7.7-800-60

A figura 55 mostra a grande homogeneidade da distribuição das partículas dessa amostra. Em relação às amostras processadas a 800°C em tempos mais curtos, observa-se a formação de uma região distinta no contorno da partícula de titânio original. Essa região aparece em uma tonalidade mais escura e corresponde ao ponto C indicado na figura 56.

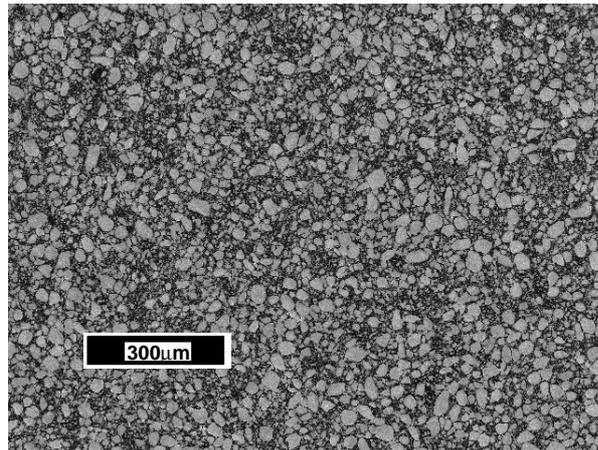


Figura 55 - Imagem geral por elétrons secundários da amostra C7.7-800-60.

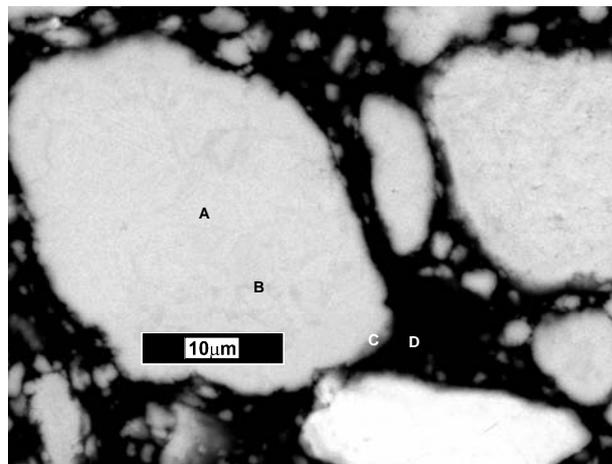


Figura 56 - Detalhe das regiões “A” (Ti), “B” (Ti), “C” (Ti e B) e “D” (B e O) da amostra C7.7-800-60 analisadas por EDS.

Apesar das limitações de resolução espacial da análise por microsonda eletrônica (volume de excitação), a análise por EDS na região marcada com ponto C indica que a mesma, além de Ti, possui em sua composição uma fração importante de boro. A composição química de A e B é coerente com a medida para as amostras C7.7-800-5 e C7.7-800-15, indicando que o interior da partícula continua sendo essencialmente Ti. A região escura (região “D”) continua apresentando uma concentração majoritária de B e O.

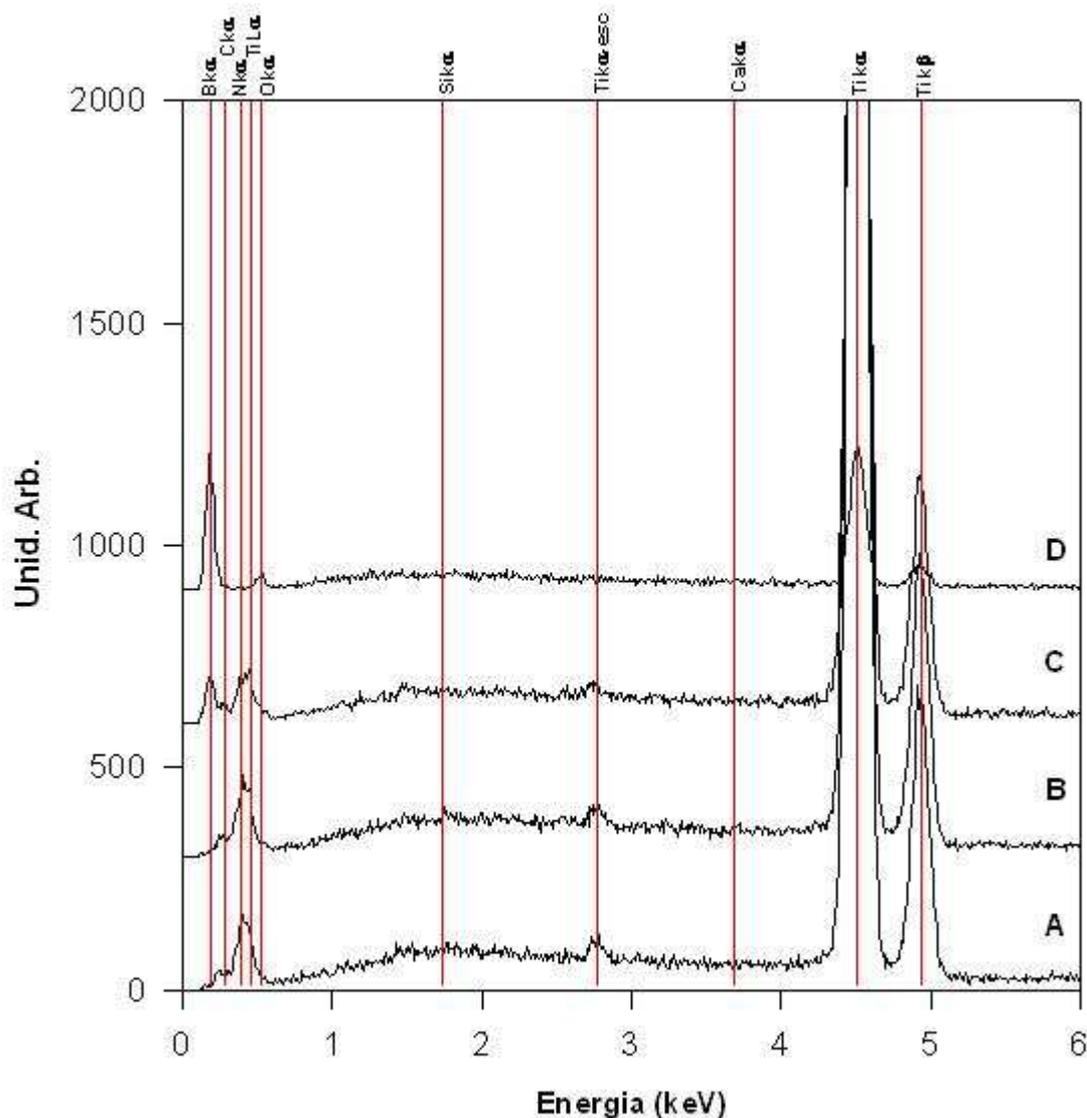


Figura 57 - Análise por EDS das regiões “A”, “B”, “C” e “D”

### Amostra C7.7-1113-15

As imagens desta amostra (figura 58) também mostraram 3 regiões com aparências distintas. No entanto, a região com tonalidade intermediária, presente no contorno das partículas originais de Ti, apresenta-se bem mais definida e espessa. A análise por EDS (figura 59) da região central das partículas (região A) detectou a presença majoritária (quase que exclusiva) de titânio. Por outro lado, uma medida por EDS mais próxima da borda (região B) indica, além de titânio, a presença de boro. Nas regiões escuras (região C), que envolvem os grãos mais claros, o boro aparece em concentração significativa junto com a presença importante de oxigênio. As regiões analisadas “A”, ”B” e “C” estão indicadas na figura 58.

É importante lembrar que a análise por difração de raios X (figura 43) mostrou que C7.7-1113-15, em termos de fases cristalinas, é majoritariamente constituído de  $TiB_2$ , apresentando também indícios da presença de Ti, TiB e  $Ti_3B_4$ . Logo, a região “B” deve corresponder à fase  $TiB_2$ , analogamente ao que foi observado para os compactos produzidos com pó de Ti mais grosseiro (seção 4.2.1), enquanto a região “A” estaria associada a uma parcela ainda não totalmente reagida das partículas de Ti originais.

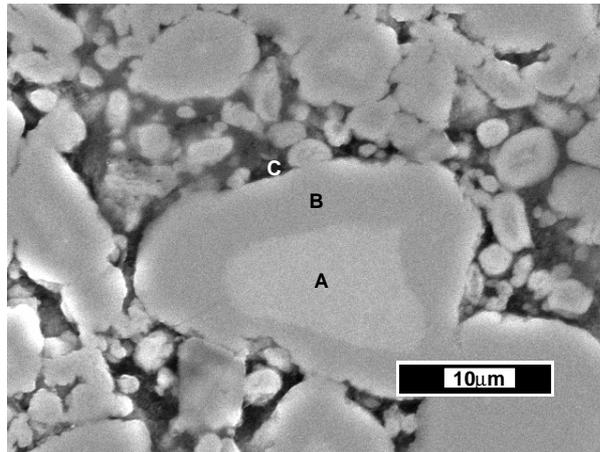


Figura 58 - Detalhe das regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B, O e Ti) da amostra C7.7-1113-15

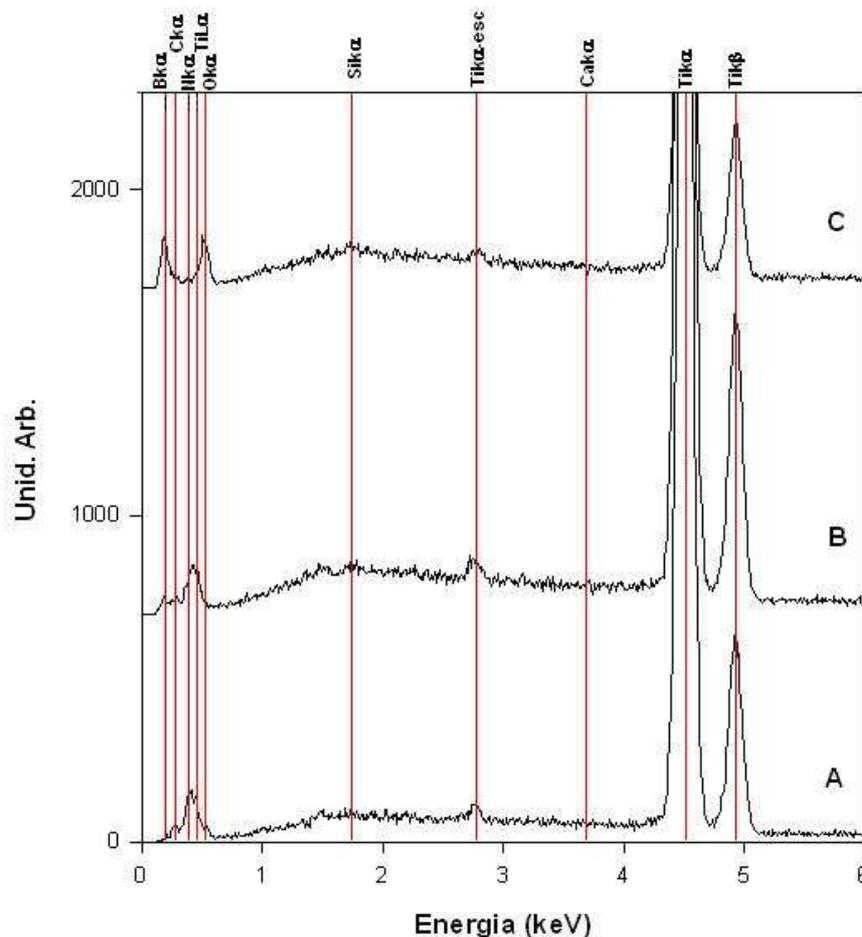


Figura 59 - Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” indicadas na figura 58.

### Amostra C7.7-1264-15

As imagens por MEV mostram a homogeneidade da amostra e, em comparação com a amostra anteriormente apresentada (C7.7-1113-15), uma menor quantidade de região escura. O boro parece ter sido consumido quase completamente pela reação com o Ti. São identificados pescoços entre as partículas, indicando que atingiu-se uma sinterização significativa. Podem ser observadas, entre os grãos, partículas muito pequenas (da ordem de 3  $\mu\text{m}$ ), que não eram identificadas anteriormente. As regiões afastadas dos centros dos grãos regiões (B e D) das figuras 60 e 61 apresentam um espectro típico de  $\text{TiB}_2$  (comparar com figura 36), enquanto as regiões centrais (A, C), além de Ti, apresentam uma concentração importante de O e N.

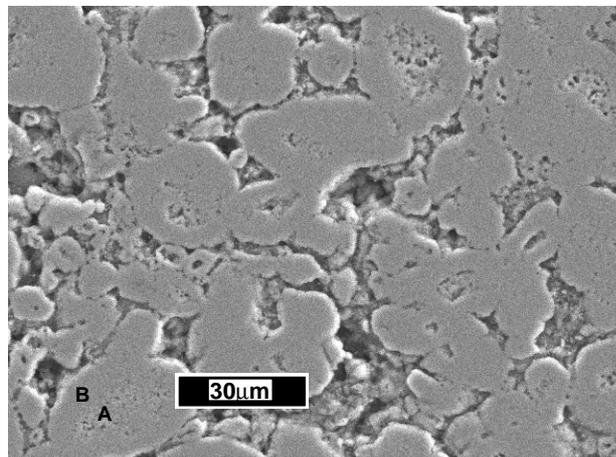


Figura 60 - Imagem por elétrons secundários mostrando as regiões “A” (Ti, N e O) e “B” (Ti e B) da amostra C7.7-1264-15

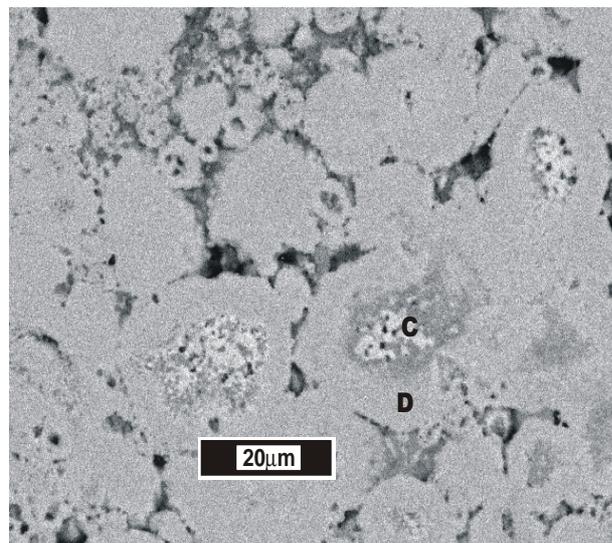


Figura 61 - Imagem por elétrons retro-espalhados mostrando regiões “C” (Ti, N e O) e “D” (Ti e B) da amostra C7.7-1264-15

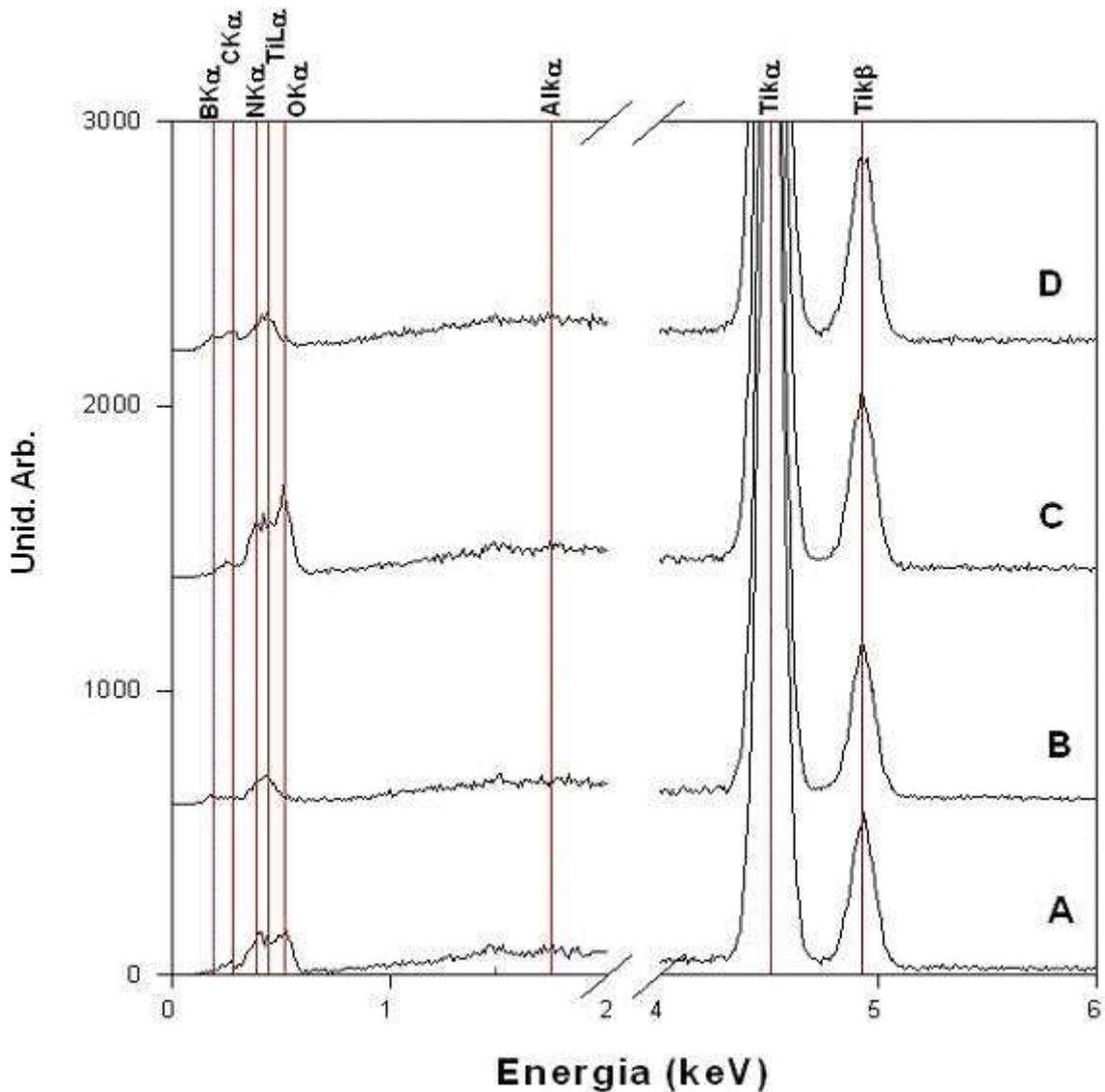
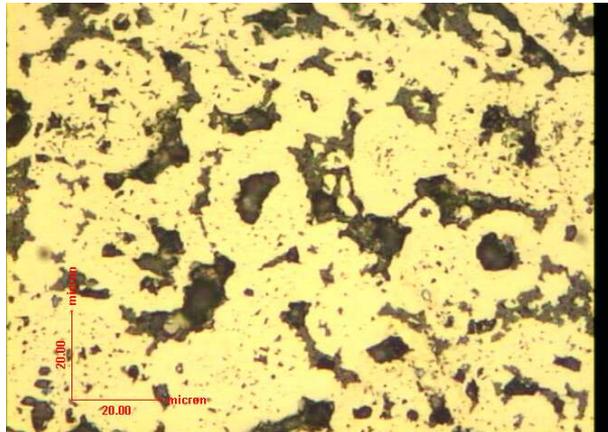


Figura 62 - Espectros de EDS da amostra C7.7-1264-15

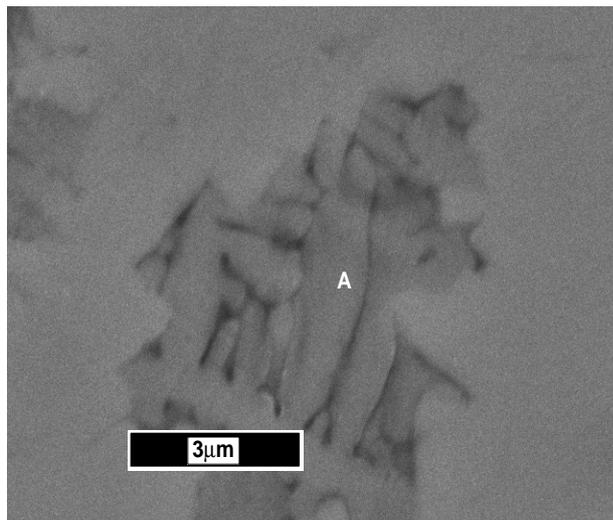
### Amostra C7.7-1414-15

A aparência desta amostra (figura 63) é similar à amostra apresentada anteriormente, possuindo um nível significativo de sinterização. As regiões centrais dos grãos e entre os mesmos mostram uma certa semelhança com o observado na amostra processada a 1264°C (região “C” da figura 61), mas agora existe um arrancamento de material dessas regiões pelo polimento, talvez por se tratarem de uma fase frágil. As figuras 64 e 65 mostram detalhes das regiões entre os grãos e no centro dos mesmos. Em ambas regiões observam-se partículas muito finas, que estão presentes em grande quantidade. A análise por EDS mostra que essas regiões (regiões “A” e “C”) nas figuras 64 e 65 são regiões ricas em oxigênio.

Carbono também foi encontrado em concentração significativa na região “C”, mas isso pode ser consequência de contaminação durante o polimento da amostra, em função das cavidades formadas nessas regiões. As regiões dos grãos afastados de seus centros (região “B”) apresentam o espectro esperado para  $TiB_2$ .



**Figura 63 - Imagem geral por microscopia ótica da amostra C7.7-1414-15**



**Figura 64 – Imagem por MEV de detalhe da região central do grão em C7.7-1414-15 indicando o ponto “A” (Ti e O) analisado por EDS.**

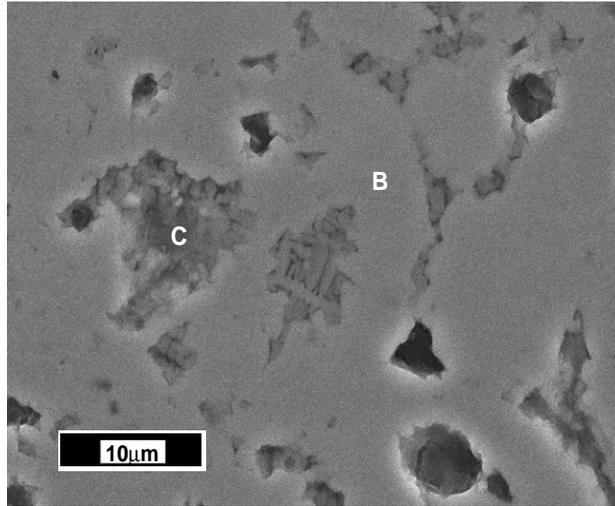


Figura 65 – Imagem por MEV de C7.7-1414-15 indicando as regiões “B” (Ti e B) e “C” (Ti, O e C) analisadas por EDS.

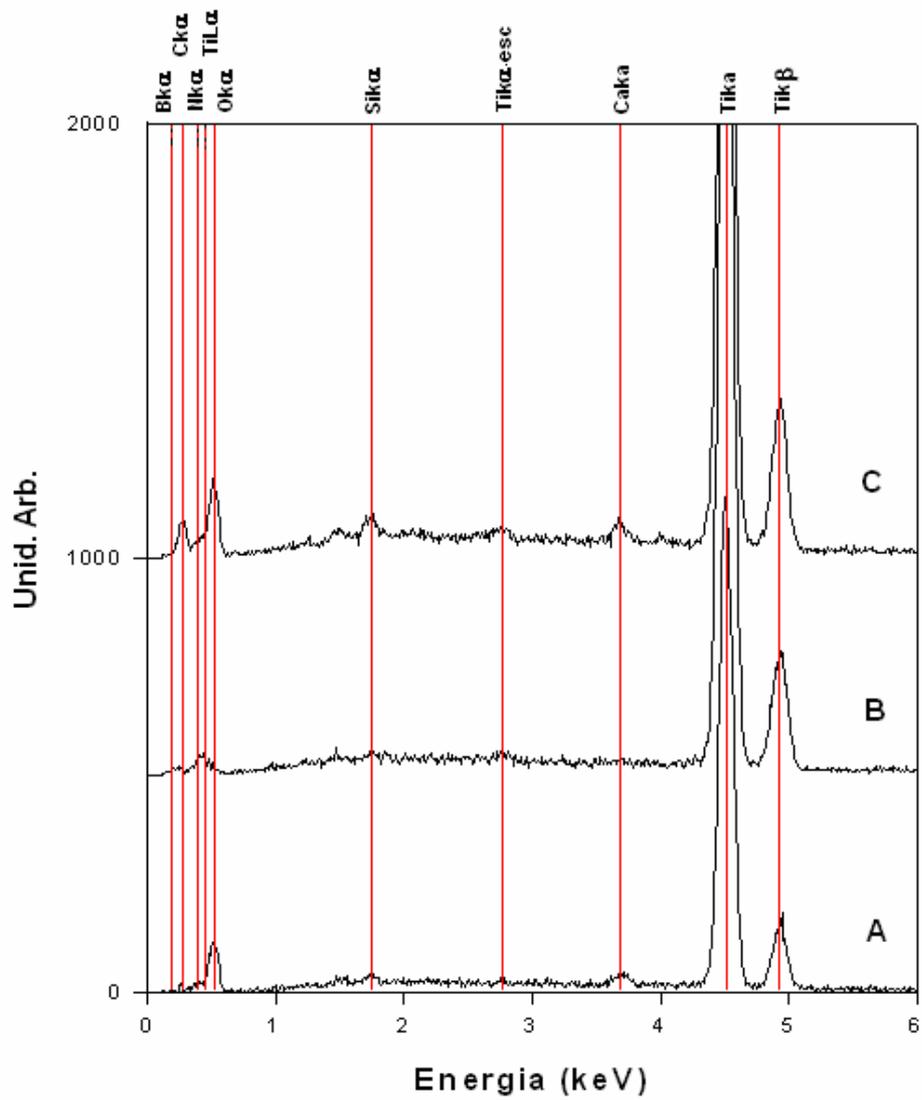


Figura 66 – Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” da amostra C7.7-1414-15

### **Amostras C7.7-1565-15, C7.7-1715-15 e C7.7-2200-15**

As amostras C7.7-1565-15, C7.7-1715-15 e C7.7-2200-15 apresentaram uma microestrutura similar entre si e completamente distinta das anteriores, como pode ser visto das figuras 67 a 72. Há um refinamento e uma mudança significativa na morfologia dos grãos em relação a amostras anteriores. Seus contornos não estão mais arredondados, mas sim facetados, levando a crer que tenha havido uma recristalização nas amostras.

Apesar do refinamento dos grãos, na amostra C7.7-1565-15, eles mantêm uma certa aglomeração em regiões do tamanho das partículas de Ti originais (figura 67). Entre esses aglomerados continuam sendo observadas partículas finas (figura 68), tipicamente micrométricas, como as observadas em C7.7-1414-15. Esse tipo de partícula, que ainda pode ser vista em C7.7-1715-15 (figura 70), foi também observada na amostra com pó grosseiro processado em 1715°C (L7.7-1715-5, figuras 37 e 38).

Quando a amostra foi processada a 2200°C (C7.7-2200-15, figuras 71 e 72) houve um crescimento generalizado de grãos e não foram mais observadas regiões de grande concentração dessas partículas finas.

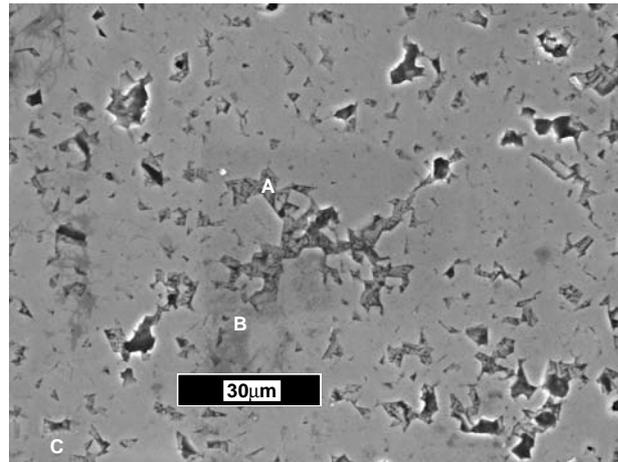
Foram realizadas medidas por EDS em pontos representativos nas diferentes regiões que podiam ser identificadas, como indicado nas figuras a seguir.

As análises mostraram nas regiões com partículas finas (região “A” das figuras 67 e 70 e região “C” da figura 72) a existência de uma fase rica em oxigênio, além da presença sistemática de Ca, Si, Al e C.

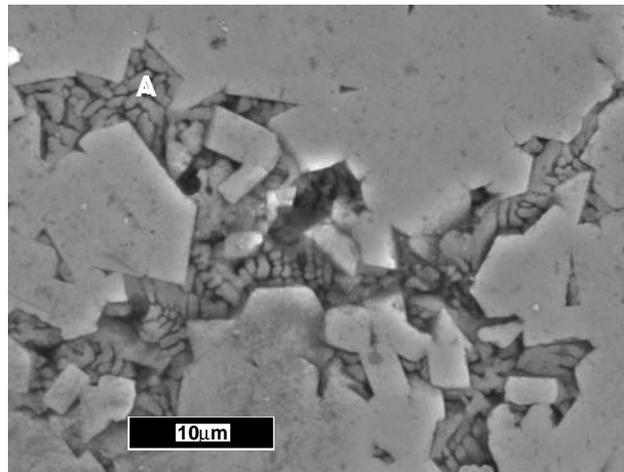
As regiões no interior dos grãos facetados (regiões “B” e “C” da figura 67, região “B” da figura 70 e região “A” da figura 71) apresentam o espectro esperado para a fase  $TiB_2$ .

O espectro indicado como sendo de uma região “B” para a amostra C7.7-2200-15 (figura 75) corresponde a toda a imagem da figura 71. Ele é coerente com o esperado para um material com uma composição majoritária de  $TiB_2$ , além da presença de contaminantes já identificados como associados às regiões com partículas finas.

**Amostra C7.7-1565-15**

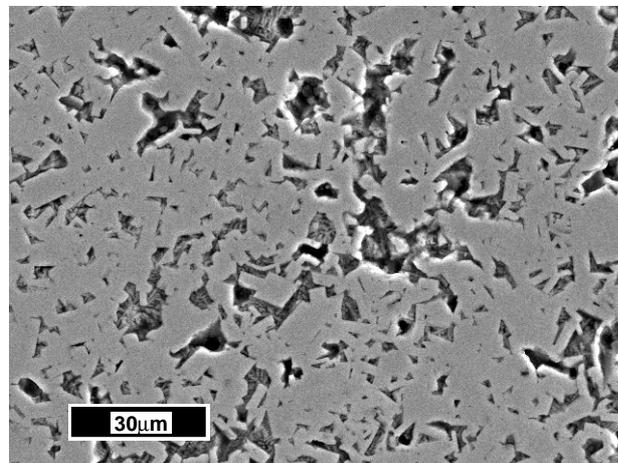


**Figura 67 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1565-15 identificando as regiões "A" (Ti e O), "B" (Ti e B) e "C" (Ti e B)**



**Figura 68 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1565-15 mostrando detalhe da região "A"**

**Amostra C7.7-1715-15**



**Figura 69 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1715-15**

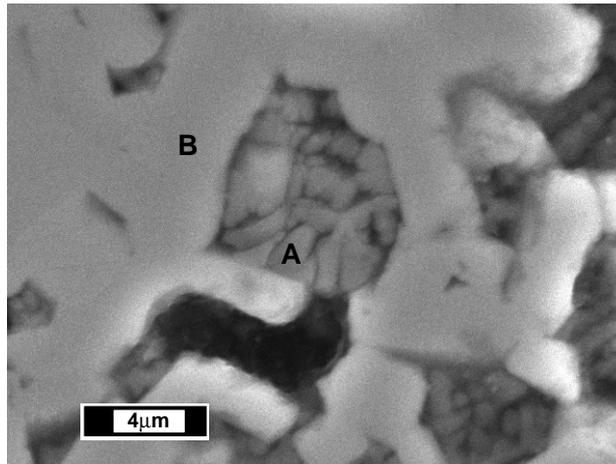


Figura 70 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1715-15 identificando as regiões “A” (Ti, O e Ca) e “B” (Ti)

#### Amostra C7.7-2200-15

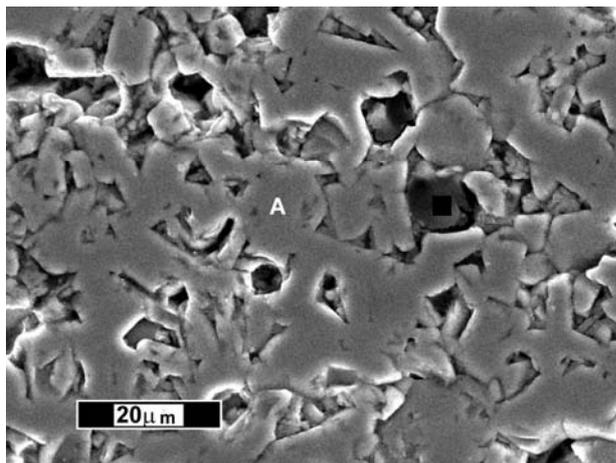


Figura 71 - Imagem por MEV da amostra C7.7-2200-15 identificando a região “A” (Ti e B). O espectro “B” (Ti, Ca, Ti e N) apresentado na figura 75, corresponde a uma análise de toda a região da amostra vista nesta figura

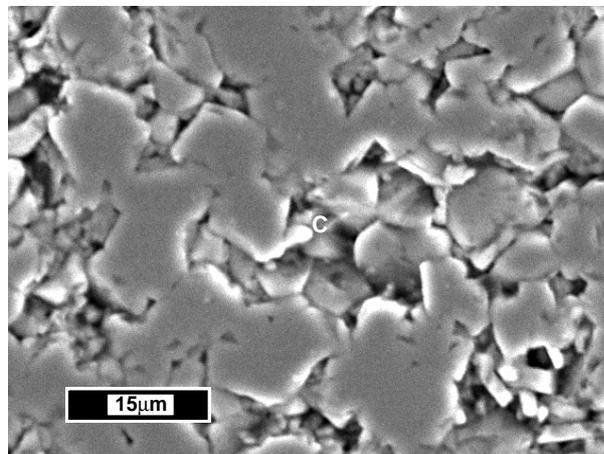


Figura 72 - Imagem por MEV identificando a Região “C” (C, O, Al, Si, Ca e Ti), (partícula fina)

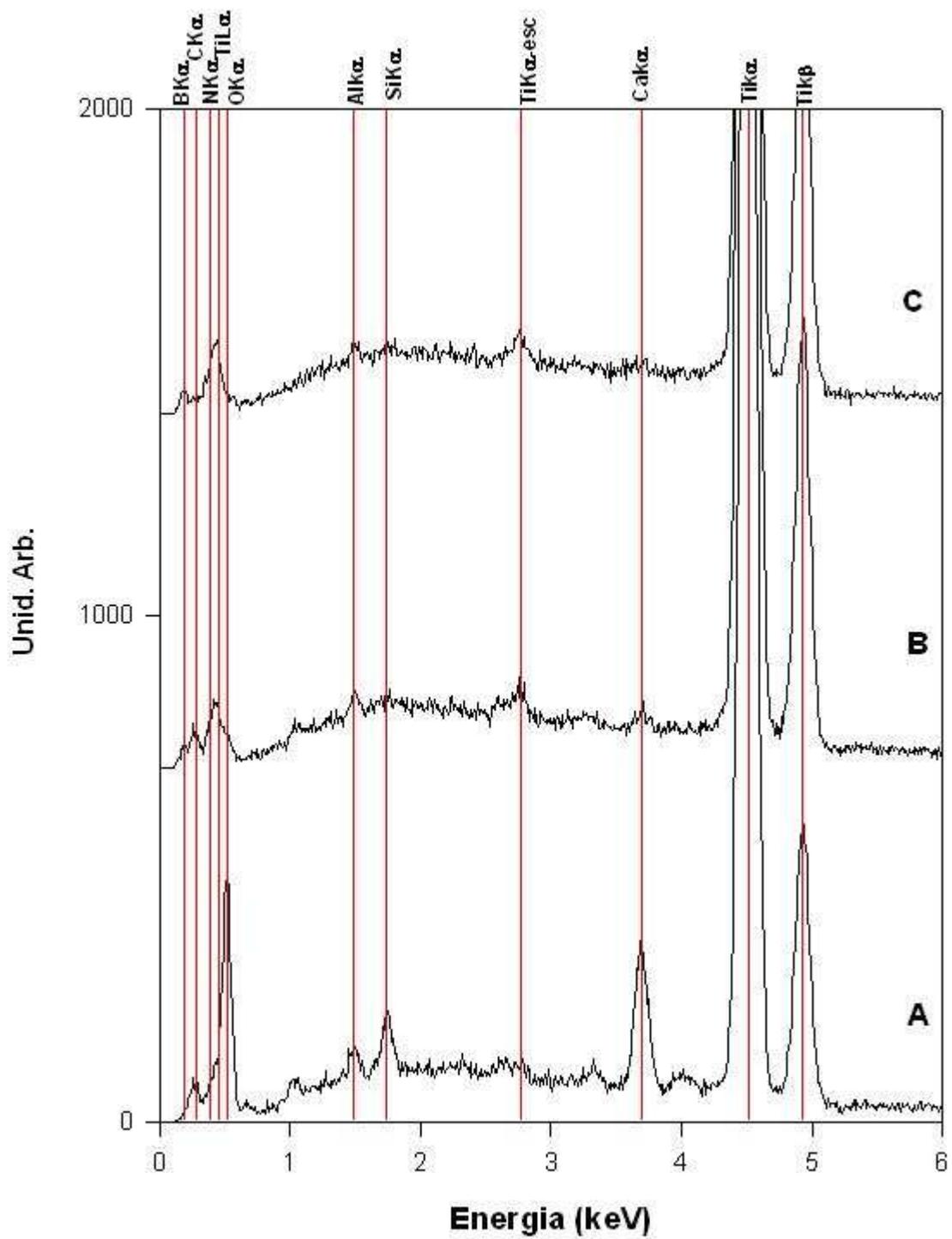


Figura 73 – Análise por EDS das regiões “A”, “B” e “C” indicadas na figura 67 (C7.7-1565-15)

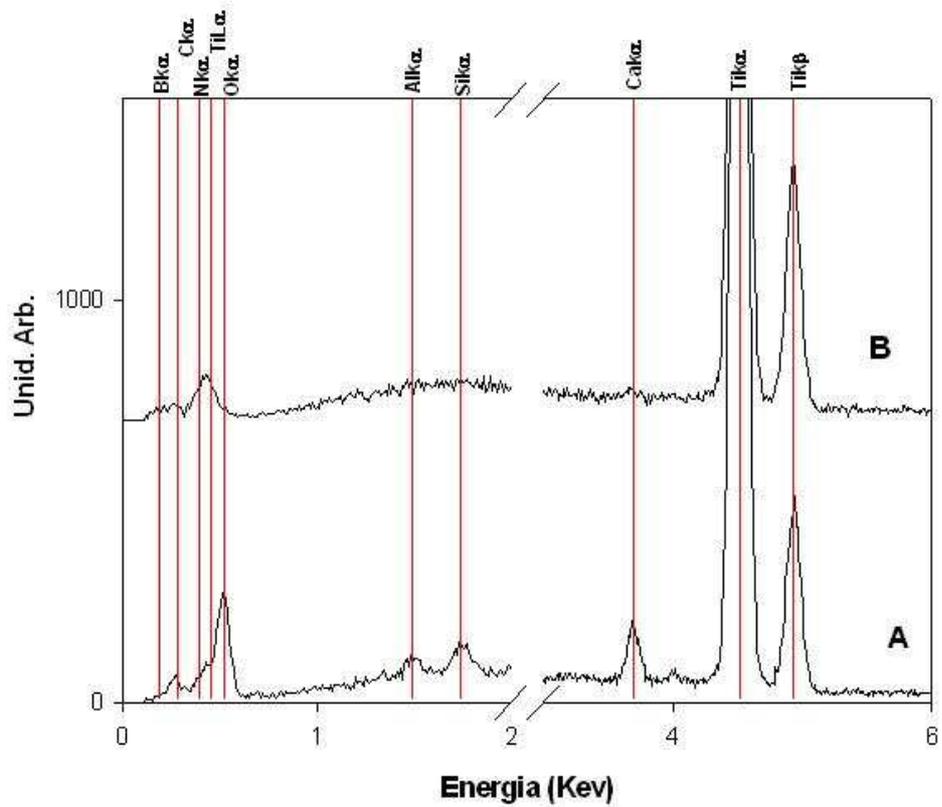


Figura 74 - Espectros de EDS das regiões "A" e "B" indicadas na figura 70 (C7.7-1715-15)

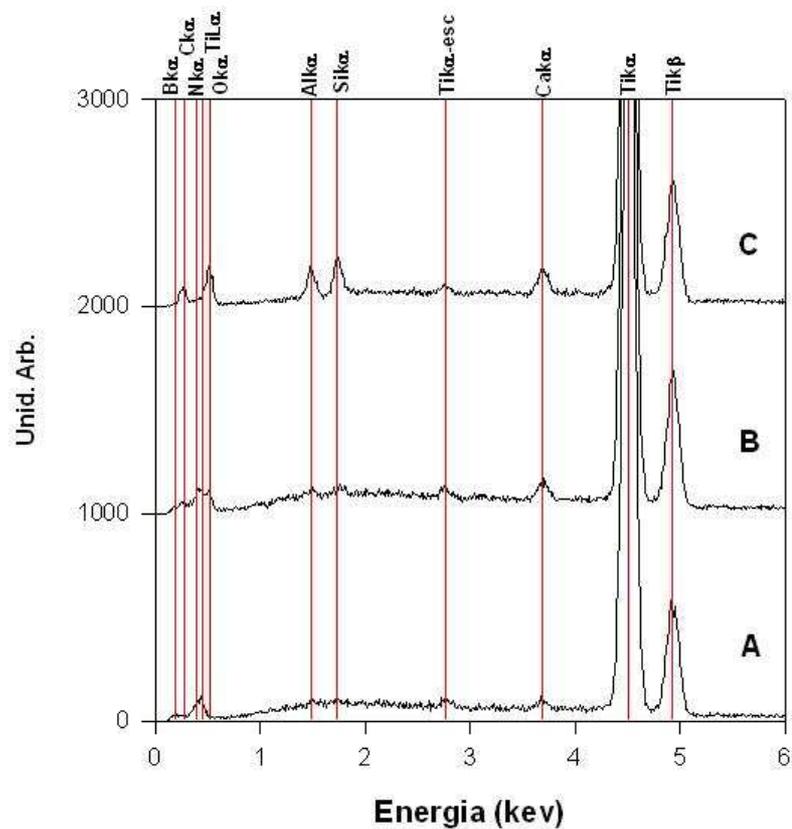


Figura 75 - Espectros de EDS das regiões "A" e "C" indicadas nas figuras 71 e 72 (C7.7-2200-15). O espectro "B" corresponde a toda a região da figura 71

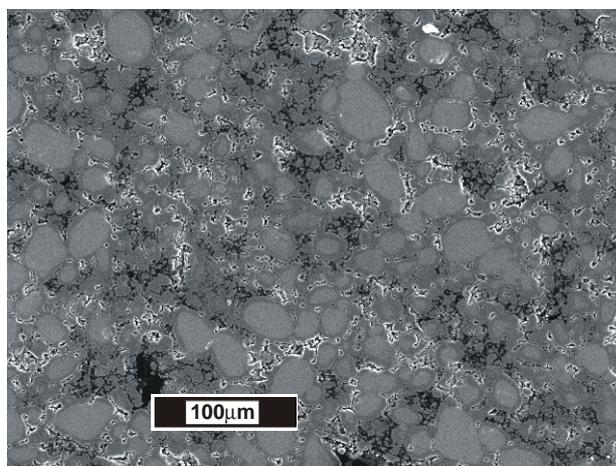
### 4.2.3 Experimentos Complementares

Com o objetivo de serem testadas diferentes hipóteses levantadas sobre os efeitos das condições de processamento nas propriedades dos vários compactos obtidos, foram realizados experimentos complementares. Em particular, foi avaliada a importância do pré-aquecimento do conjunto (amostra/câmara de alta pressão) sobre um possível aumento da temperatura na amostra, motivada pela reação exotérmica de formação do  $\text{TiB}_2$  (o que poderia levar a uma reação auto-sustentada). O processamento dessas amostras foi realizado com a mistura de 38  $\mu\text{m}$ , exceto para a amostra LCT7.7-1700-15, que usou pó de 75  $\mu\text{m}$ . As condições de processamento estão descritas na tabela 3 (seção 3.2)

#### **Amostra CST7.7-1113-15 (sem pré-aquecimento, aquecimento abrupto a 7,7 GPa)**

As micrografias (figuras 76 e 77) e os espectros por EDS mostram uma composição e microestrutura muito parecida com da amostra C7.7-1113-15, processada com pré-aquecimento. A principal diferença causada pela eliminação do pré-aquecimento parece ser o afinamento da casca reagida (região de tonalidade intermediária) na periferia das partículas de Ti originais (figura 77).

O espectro por EDS (figura 78) da região central das partículas (A) indica essencialmente a presença de Ti. O espectro da região periférica de tonalidade intermediária (B) é coerente com o esperado para  $\text{TiB}_2$ . A região escura (C) apresenta um alto conteúdo de boro e oxigênio.



**Figura 76 - Imagem geral da amostra CST7.7-1113-15 por MEV**

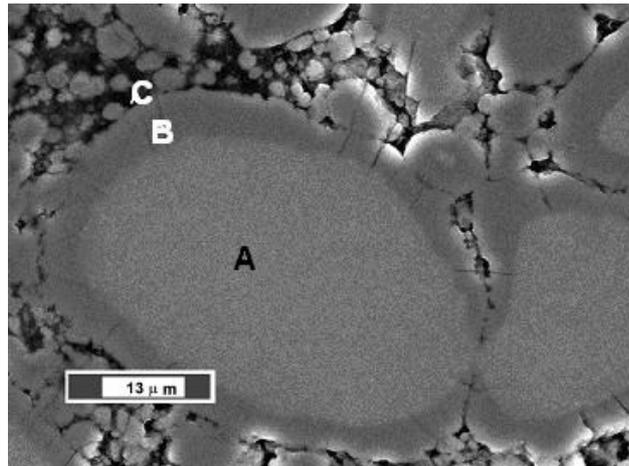


Figura 77 - Ampliação mostrando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (B e O), analisadas por EDS em CST7.7-1113-15

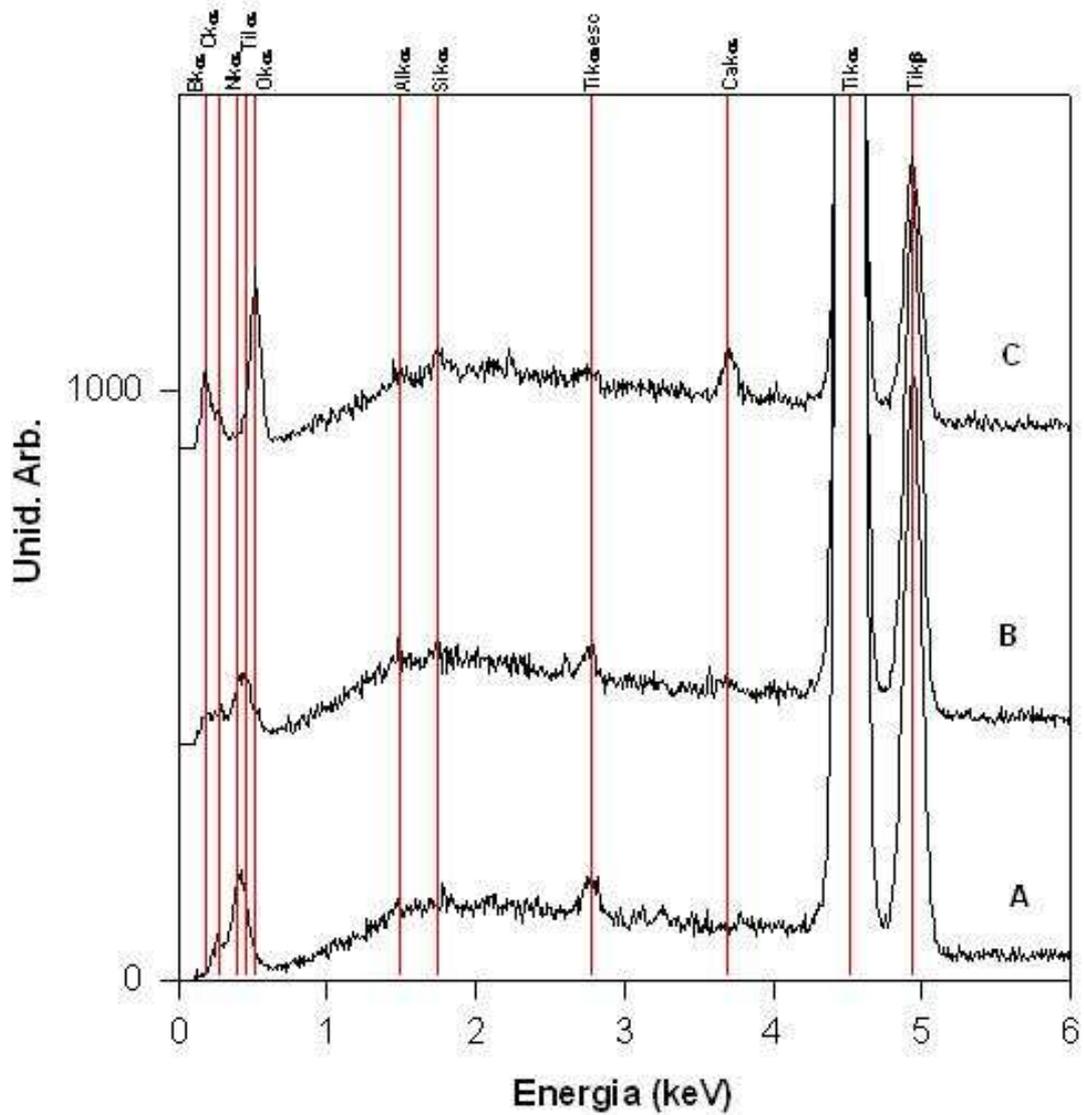
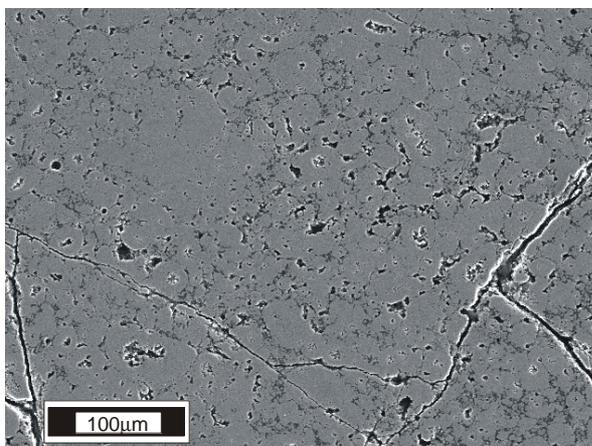
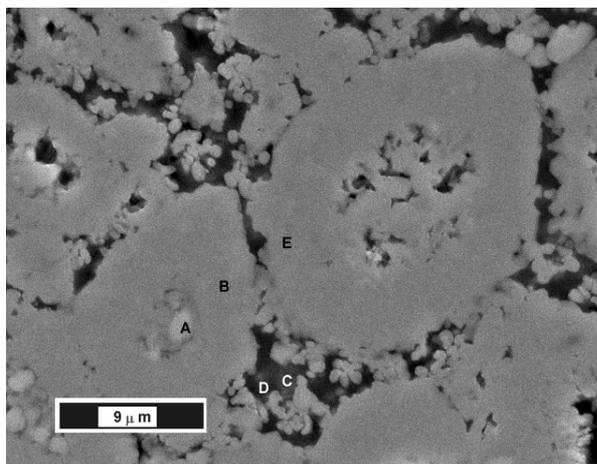


Figura 78 - Análise por EDS das regiões da amostra CST7.7-1113-15 indicadas na figura 77

**Amostra CCT7.7-1700-1,5 (com termopar, com pré-aquecimento, aumento de pressão à temperatura ambiente, aquecimento abrupto a 7,7GPa)**



**Figura 79 - Imagem geral da amostra CCT7.7-1700-1,5**



**Figura 80 - Imagem indicando as regiões “A” (Ti e N), “B” (Ti e B), “C” (C, Al, Si e Ca), “D” (C, Al, Si e Ca) e “E” (Ti e B) analisadas por EDS**

A manutenção da amostra durante um tempo bastante curto (1,5 min) sob aquecimento a 1700°C fez com que a microestrutura produzida fosse similar à observada em amostras processadas durante 15 min a 1264°C (C7.7-1264-15 – figura 61) e 1414°C (C7.7-1414-15 – figura 63). Ou seja, esse parece ser um estágio intermediário na evolução para a microestrutura observada nas amostras processadas durante 15 minutos em temperaturas elevadas (figuras 67 a 72). Não houve aumento adicional de temperatura apesar da maneira abrupta como a amostra foi aquecida. A formação de trincas na amostra (figura 79) ocorreu, provavelmente, devido ao aquecimento abrupto e ao curto tempo de processamento, que não chegou a aquecer significativamente a câmara. Dessa forma, durante a diminuição de

temperatura, como a câmara de pressão quase não foi aquecida, a amostra deve ter sido submetida a um resfriamento brusco induzindo a formação de trincas.

A análise por EDS (figura 81) mostra que as regiões das partículas afastadas de seus centros (B e E) possuem um espectro coerente com o esperado para  $TiB_2$ . As regiões centrais das partículas (A), além do Ti, possuem uma concentração significativa de N, enquanto as regiões escuras (C, D) entre as partículas (onde provavelmente ocorre arrancamento de material durante o polimento) possuem uma alta concentração de oxigênio e diversos contaminantes (C, Al, Si e Ca).

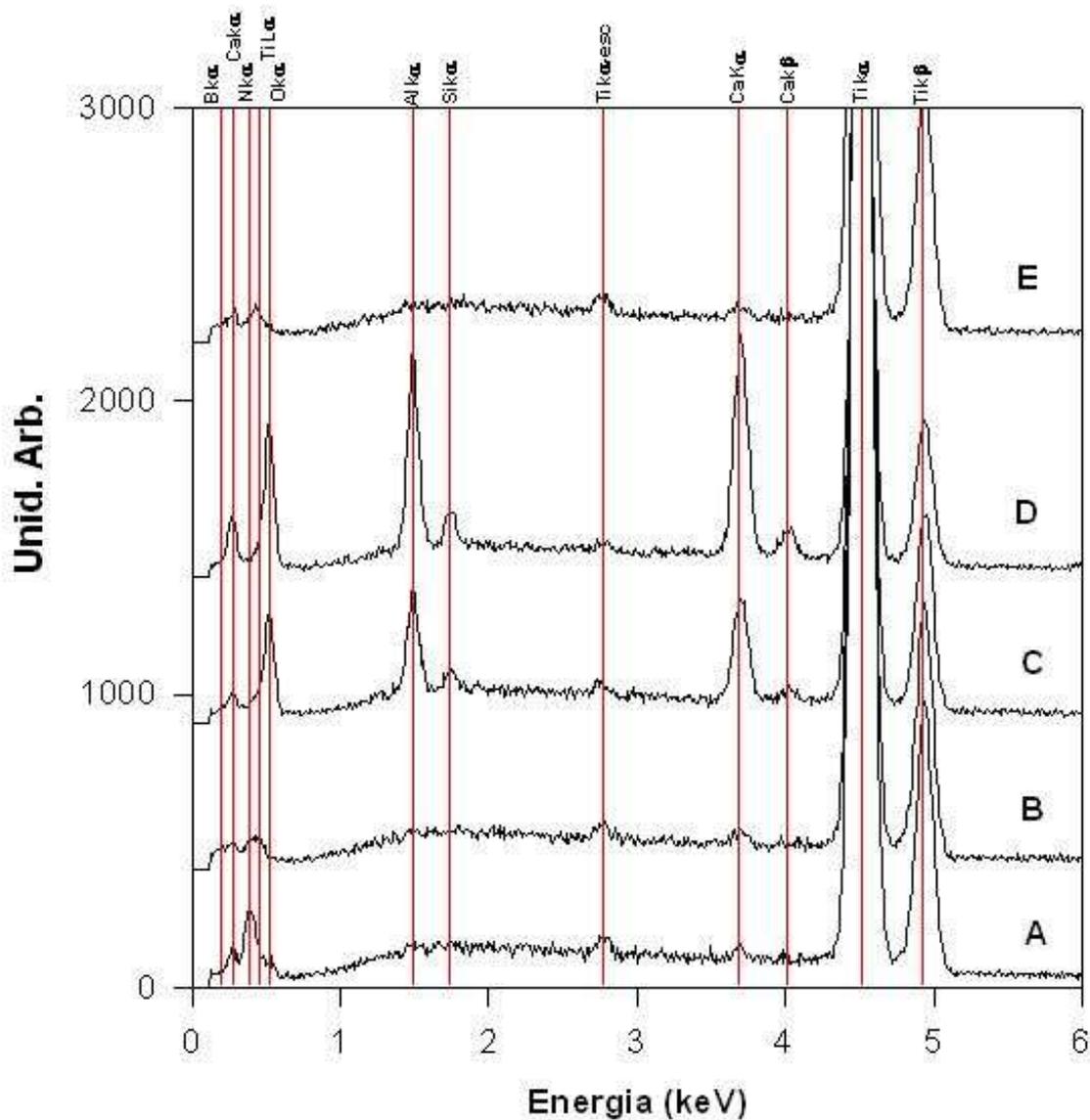
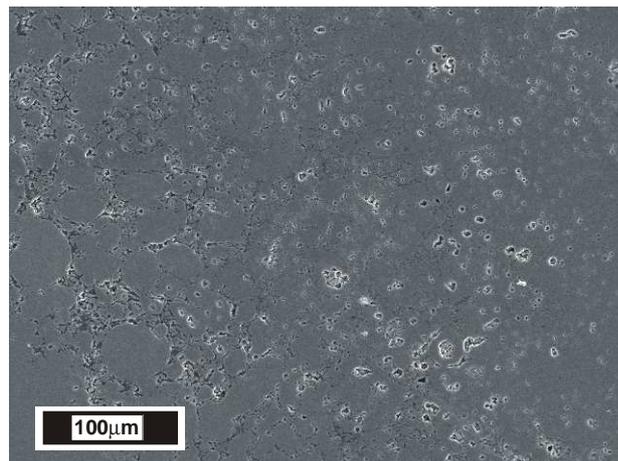


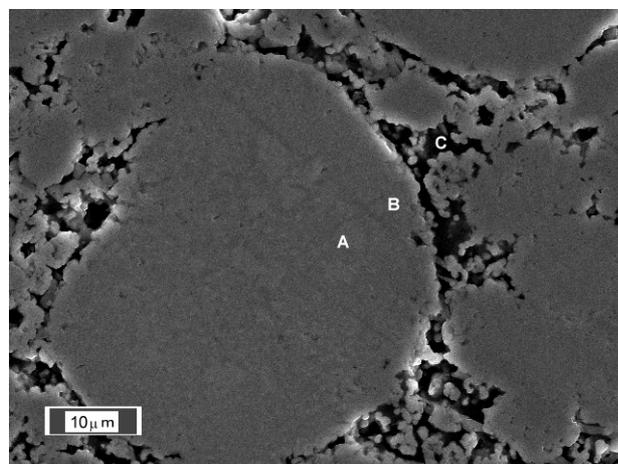
Figura 81 - Análise por EDS das regiões indicadas na figura 80 da amostra CCT7.7-1700-1,5

### **Amostra CCT7.7-1700-15 (com termopar, sem pré-aquecimento no processamento)**

Essa amostra apresenta partículas finas dispersas em torno dos grãos maiores (envolvidas pela região escura “C” indicada na figura 83), como observado na microestrutura das amostras processadas com pré-aquecimento a 1264°C e 1414°C (C7.7-1264-15 e C7.7-1414-15). A análise por EDS da região escura (“C” figura 83) não indicou uma presença significativa de boro. Foi encontrada a presença de oxigênio e de contaminantes, já observados na amostra anterior. O interior dos grãos maiores apresenta espectros coerentes com o esperado para  $TiB_2$  (região B), eventualmente acrescido de contaminantes (região A). Não houve a mudança de morfologia dos grãos observada para C7.7-1565-15, C7.7-1715-15, C7.7-2200-15. Pela leitura do termopar não houve aumento abrupto nem variação significativa da temperatura durante o período de processamento.



**Figura 82 - Imagem geral da amostra CCT7.7-1700-15**



**Figura 83 - Detalhe da amostra CCT7.7-1700-15 indicando as regiões “A” (Ti, B, C, O, Ca), “B” (Ti e B) e “C” (C e Ti) analisadas por EDS**

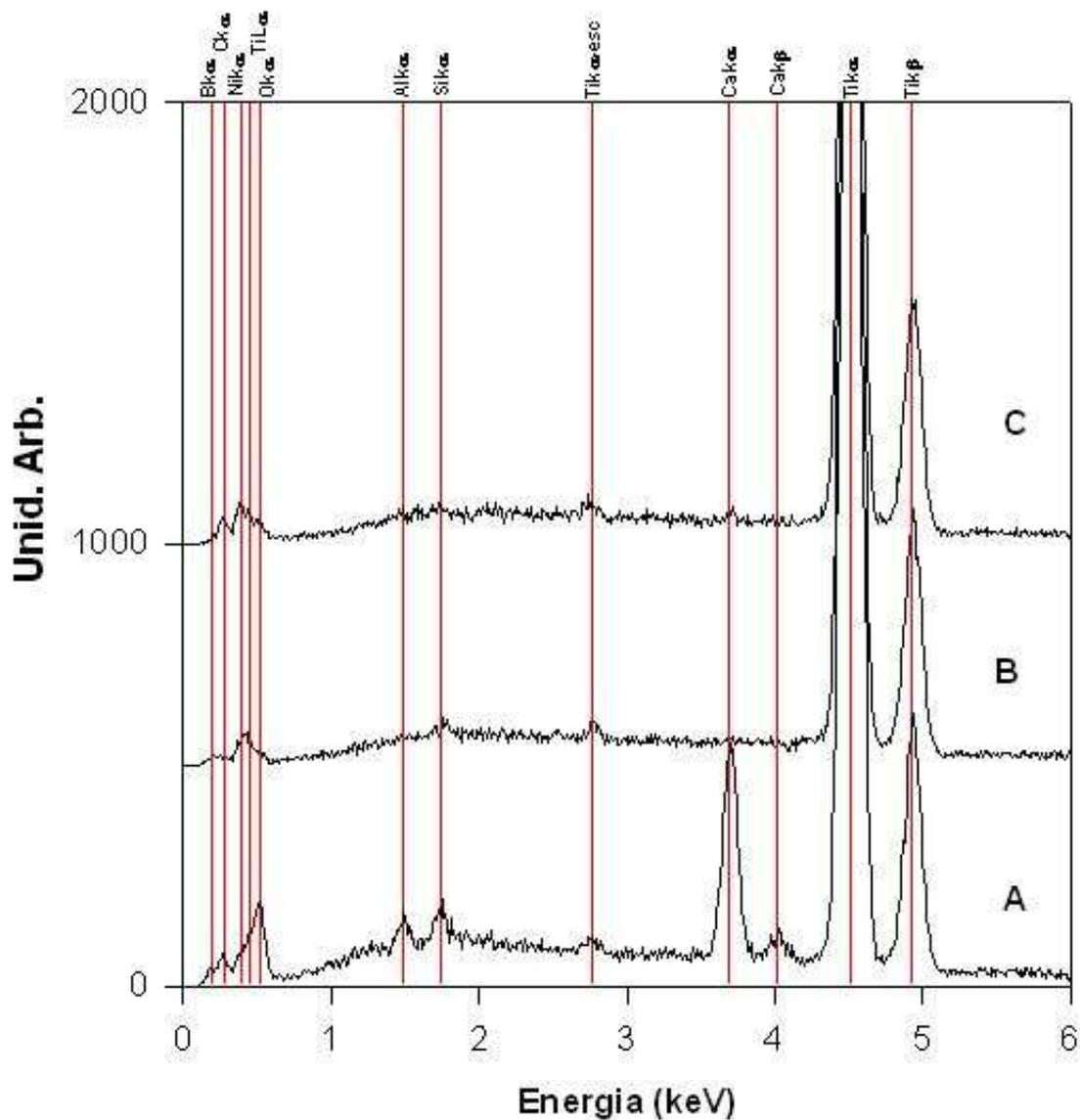


Figura 84 - Análise por EDS da amostra CCT7.7-1700-15

**Amostra C7.7-1800-2s (sem termopar, sem pré-aquecimento e aquecimento abrupto a 7,7 GPa)**

Como pode ser visto da figura 85 a amostra processada em 1800°C durante 2s, sem pré-aquecimento, mostra uma morfologia similar às amostras processadas em baixas temperaturas onde não há sinterização.

Na figura 86 estão indicadas três regiões que podiam ser identificadas na amostra. Como nas amostras de baixa temperatura, observam-se partículas claras associadas

ao pó de titânio de partida, uma região intergranular com aparência mais escura e uma região de tonalidade intermediária na periferia das partículas claras.

Foram realizadas medidas por EDS em pontos localizados nas três regiões e seus espectros estão representados na figura 87.

A análise mostrou que a composição da região clara (região “A”) era essencialmente titânio. A região “B” apresenta o espectro esperado para a composição do  $TiB_2$  e a região “C”, mais escura, apresenta como componentes principais B e O. Esses espectros e a microestrutura da amostra são bastante similares aos obtidos para a amostra C7.7-800-60 (figuras 55 e 56). No entanto, é importante lembrar que a análise por difração de raios X (figura 45) indica que para C7.7-1800-2s, apesar de ainda serem observados picos largos, relativamente intensos, de  $Ti-\alpha$ , já existe uma formação de  $TiB_2$  bem mais importante que para C7.7-800-60 (figura 44).

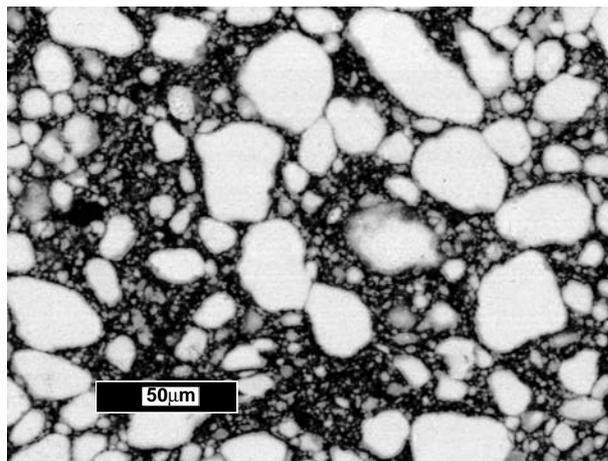


Figura 85 - Imagem geral por MEV (elétrons retro-espalhados) da amostra C7.7-1800-2s

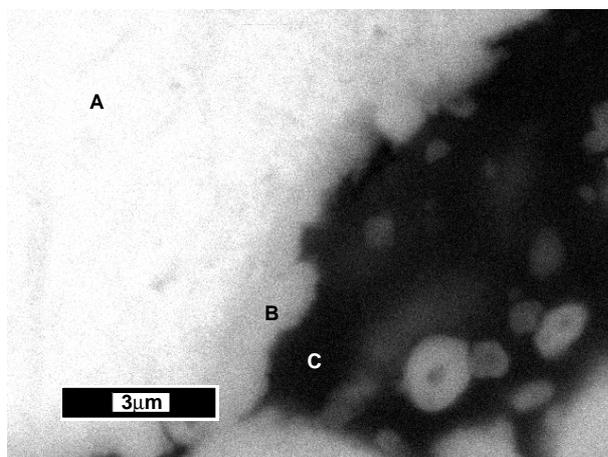


Figura 86 - Imagem por MEV da amostra C7.7-1800-2s identificando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B) e “C” (Ti, B e O)

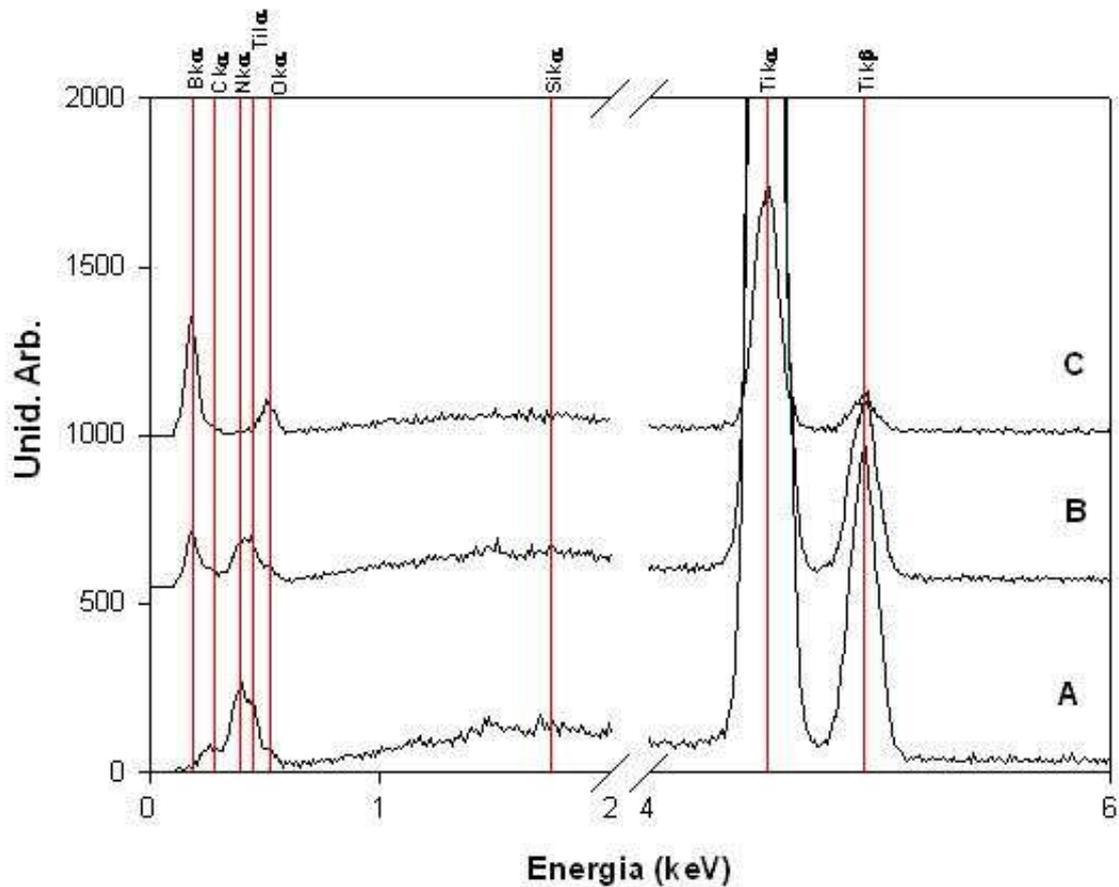
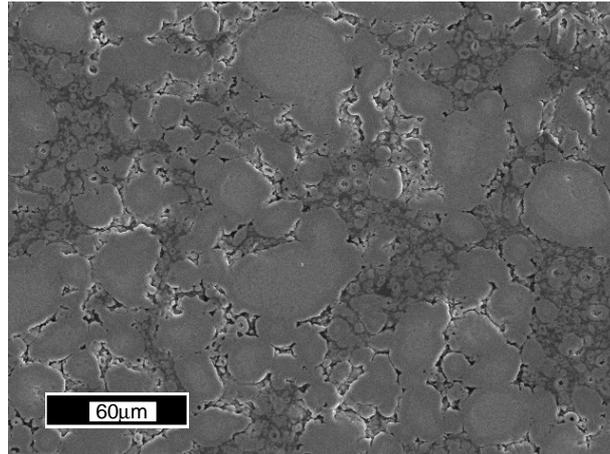


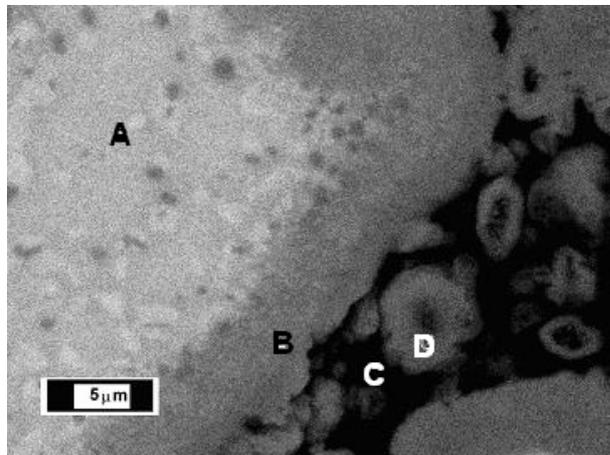
Figura 87 – Análises por EDS da amostra C7.7-1800-2 indicadas na figura 86

#### Amostra CPA7.7-1800-2s (com pré-aquecimento)

Em relação à amostra processada sem pré-aquecimento (C7.7-1800-2s) a principal diferença na microestrutura é o alargamento da região de tonalidade intermediária na periferia das partículas. Isso faz com que sejam muito similares às observadas para a amostra C7.7-1113-15 (figura 58).



**Figura 88 - Imagem por elétrons secundários da amostra CPA7.7-1800-2s**



**Figura 89 - Detalhe mostrando as regiões “A” (Ti), “B” (Ti e B), “C” (B e O) e “D” (Ti e B) da amostra CPA7.7-1800-2s analisadas por EDS**

As análises por EDS indicam que a periferia das partículas grandes (região B) e as partículas pequenas (região D) parecem ter reagido o suficiente para formar  $TiB_2$ . Já o interior das partículas grandes (região A) permanece constituído majoritariamente de Ti e o espaço entre as partículas (região C) ainda conserva parte do pó de boro não reagido (região com alta concentração de B e O). Esses resultados são coerentes com os obtidos por difração de raios X (figura 46), que indicam para CPA7.7-1800-2s uma formação bem maior de  $TiB_2$  que para C7.7-1800-2s (sem pré-aquecimento), além da eliminação quase completa do Ti de partida, como também observado para C7.7-1113-15. O pré-aquecimento afeta, significativamente, o nível de reação das amostras processadas em 1800°C durante 2 segundos.

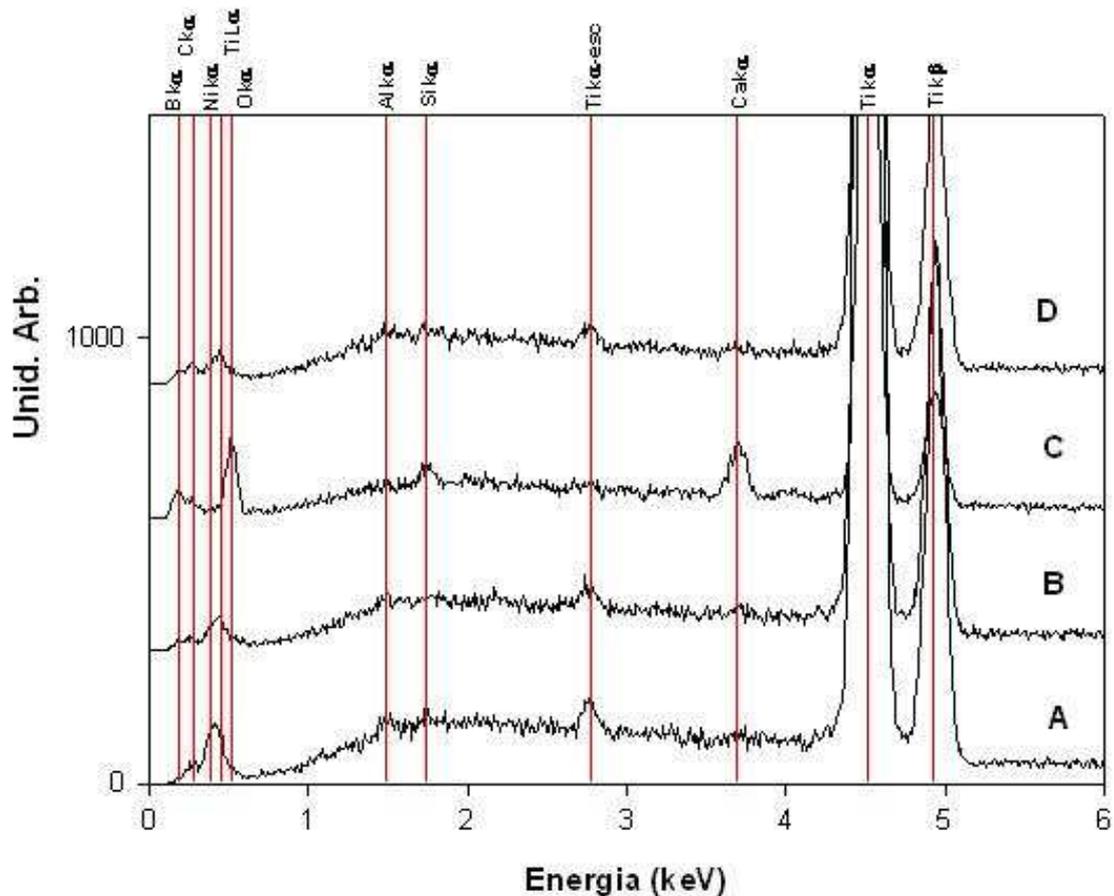


Figura 90 - Análise por EDS da amostra CPA7.7-1800-2s

**Amostra LCT7.7-1700-15 (com pré-aquecimento a 380°C/15min, mas sem o aquecimento intermediário a 600°C/15min realizado nas demais amostras de pó grosseiro)**

No processamento desta amostra foi usada a mistura de partida com pó de 75  $\mu\text{m}$  e, como em todos os processamentos com este pó, a microestrutura obtida não foi muito homogênea. Há a formação de partículas muito finas espalhadas por todas as regiões da amostra, apesar de muitas delas estarem aglomeradas em regiões do tamanho das partículas de Ti originais. A aparência da amostra é semelhante à das amostras processadas a 1715°C com estágios de pré-aquecimento a 380°C e 600°C (figuras 37 a 40).

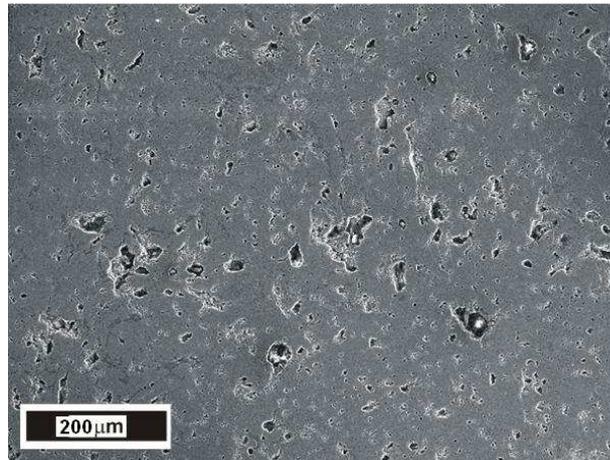


Figura 91 - Imagem geral por elétrons secundários da amostra LCT7.7-1700-15

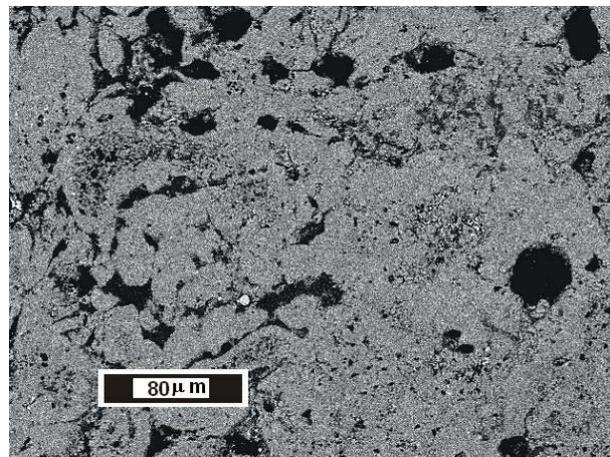


Figura 92 - Imagem geral por elétrons retro-espalhados da amostra LCT7.7-1700-15

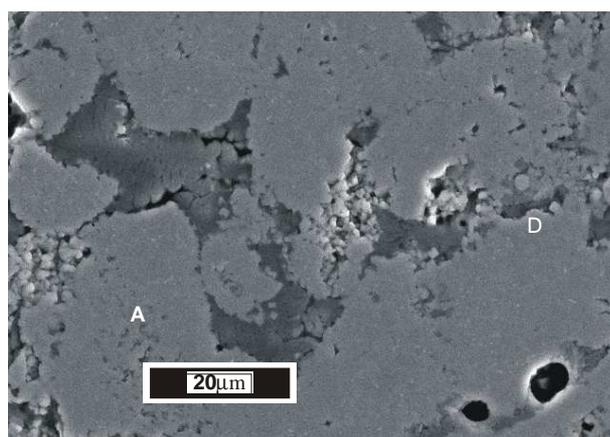


Figura 93 - Detalhe da amostra LCT7.7-1700-15 indicando as regiões “A” (Ti, O, Al, Ca) e “D” (Ti e B) analisadas por EDS

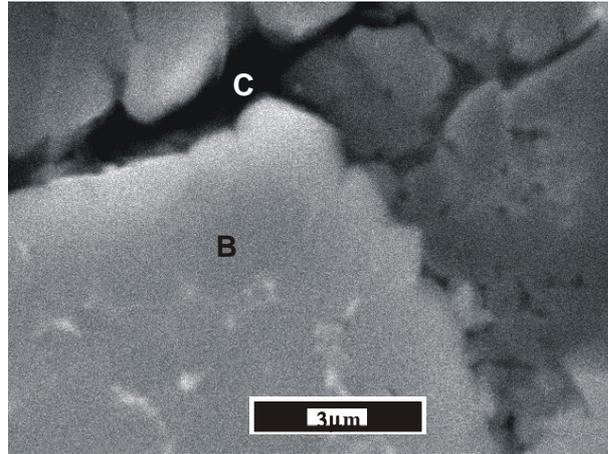


Figura 94 - Ampliação da figura anterior indicando as regiões “B” (Ti e B) e “C” (Ti, C, O, Al e Ca) analisadas por EDS

Os espectros por EDS obtidos nas bordas das regiões com partículas finas aglomeradas (B, D) são típicos de  $TiB_2$ , enquanto entre essas regiões encontram-se concentrações significativas de oxigênio e diferentes contaminantes (C, Al, Si e Ca). A região central dos aglomerados, também tem uma presença importante de contaminantes, provavelmente associado a um arrancamento de material, e posterior preenchimento com tais contaminantes, provocado pelo polimento.

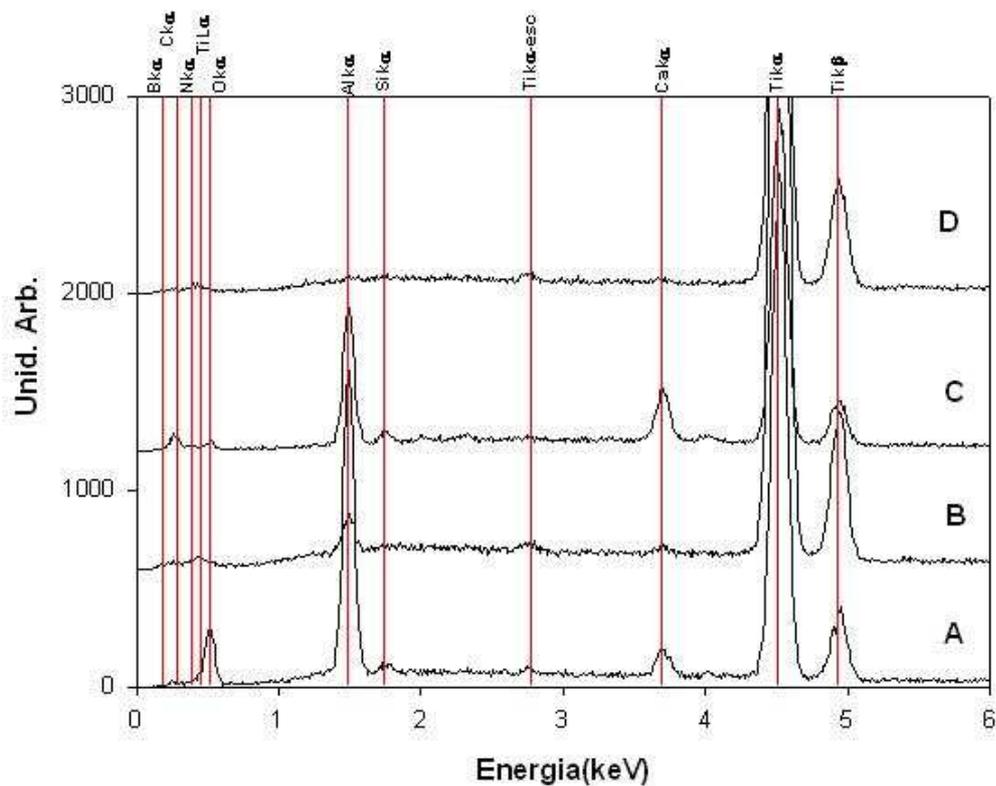


Figura 95 - Análise por EDS da amostra LCT7.7-1700-15

### 4.3 Medidas de Microdureza e Densidade

Como já foi citado, as amostras processadas com pó de Ti mais grosseiro não eram homogêneas microestruturalmente e isso se traduziu em valores de microdureza variáveis.

Na tabela 4, estão expressos os valores de microdureza obtidos nas diversas condições de processamento para o pó de partida de 75  $\mu\text{m}$  na estequiometria de Ti+2B. Também são mostrados os valores obtidos nas medidas de densidade, feitas usando o método descrito na seção 3.3.4.

Está indicada nessa tabela a presença de duas regiões, às quais foi atribuída a mesma origem daquelas identificadas no estudo por microscopia eletrônica de varredura. A Região 1 se caracteriza por ser uma região mais clara, quando observada ao microscópio ótico, onde o polimento fica mais pronunciado. A Região 2 apresenta um tom escuro contrastando com a Região 1. A existência destas duas regiões determina uma não homogeneidade em termos de valores de dureza, como pode ser visto, se compararmos os valores de dureza obtidos nas duas regiões, apresentados na tabela 4. São apresentados, também, na mesma tabela, valores de dureza para a Zona A e para a Zona B da amostra L7.7-1113-15, correspondentes, respectivamente, à porção central e à periferia da Região 1 (figura 98).

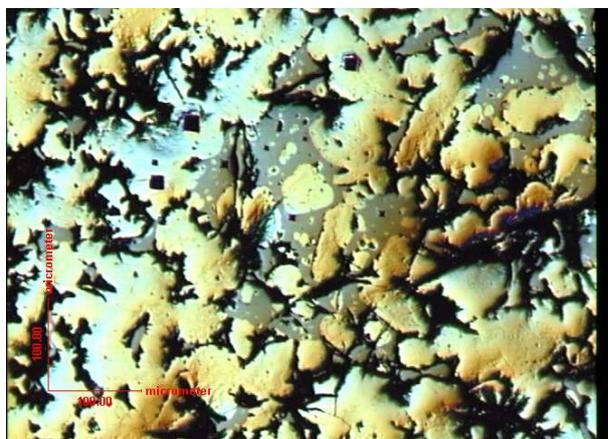
Na amostra processada a 2,5 GPa e 1880°C (L2.5-1880-15), foram observados valores bem baixos de dureza (menores que 9 GPa) na região 2, enquanto que as durezas medidas na região 1 eram maiores que 20 GPa (tabela 4). Medidas feitas com cargas elevadas (1000 gf) resultaram em valores intermediários de dureza, como consequência das impressões produzidas abrangerem as duas regiões simultaneamente.

Nos processamentos em temperaturas relativamente baixas (1113°C) e pressões de 4,0 GPa e 7,7 GPa (figuras 96 e 97 e tabela 4), a Região 2 apresentou valores de dureza bastante elevados (acima de 28 GPa), maiores que os observados na Região 1. Por sua vez, a Região 1, no caso da amostra processada a 4,0 GPa, apresentou-se, do ponto de vista de dureza, bastante homogênea com valor de dureza em torno de 16 GPa. Já na amostra processada a 7,7 GPa e 1113°C, o valor de dureza, na zona central da Região 1, caiu significativamente para valores em torno de 8 GPa. Isso foi interpretado como reflexo da reação apenas parcial de formação do diboreto de titânio no caso da amostra L7.7-1113-15, identificada a partir dos resultados de difração de raios X e MEV. Isso daria lugar a uma fina região reagida (casca de tonalidade intermediária identificada na análise por MEV), enquanto

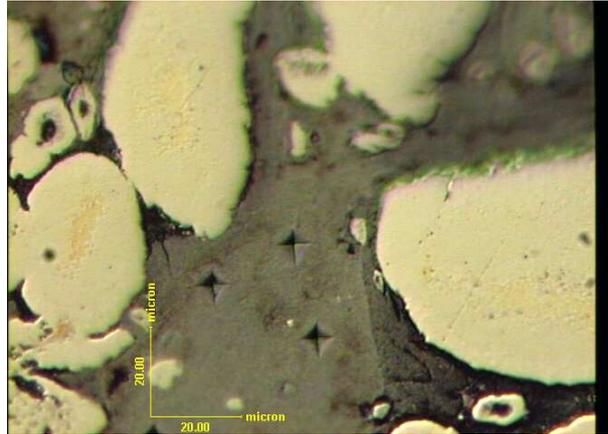
que a maior parte das partículas de Ti original, sem estar na forma de diboreto, apresentaria um valor de dureza baixo.

Para L7.7-1113-15, a pequena espessura da casca reagida, dificultou a avaliação da sua dureza, pois impossibilitou que fossem feitas medidas em uma quantidade significativa para se ter valores de dureza consistentes. Para essa região periférica, só foi possível fazer uma medida ilustrativa, para a qual se obteve um valor em torno de 20 GPa, consistente com a interpretação de que a formação de boretos se limitaria a essa região.

A região 2, que corresponde a uma fase não identificada no estudo por difração de raios X apresentou uma elevada dureza (>30 GPa). As regiões identificadas por microscopia ótica são provavelmente as mesmas regiões discutidas durante a análise dos resultados de microscopia eletrônica. No entanto, os valores de dureza elevados da região escura (região 2) indicam que, apesar de provavelmente ela ser constituída de uma fração do boro de partida não reagida com o titânio, corresponde a uma nova fase, provavelmente não cristalina, produzida em alta pressão e alta temperatura. Em função da composição química revelada pelas análises por EDS, essa fase é, possivelmente, uma fase óxida.



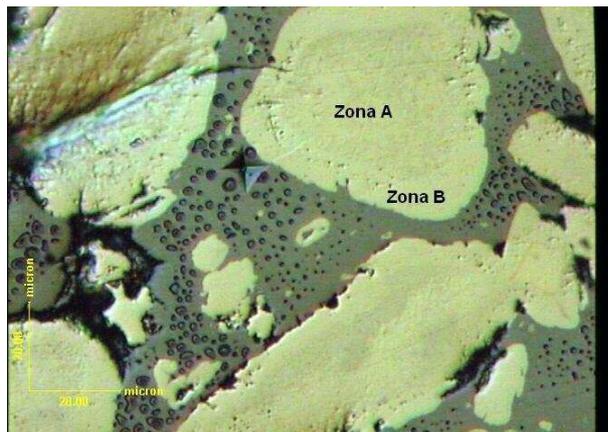
**Figura 96 - Imagem por microscopia ótica da amostra L7.7-1113-15 mostrando a Região 1 (clara) e a Região 2 (escura)**



**Figura 97 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressões para medida de dureza da amostra L4.0-1113-15 na Região 2 (escura)**



**Figura 98 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressões feitas na Região 1 da amostra L7.7-1113-15. São identificadas medidas de microdureza na Zona A (região central de um grão) e Zona B (região periférica de um grão contíguo)**



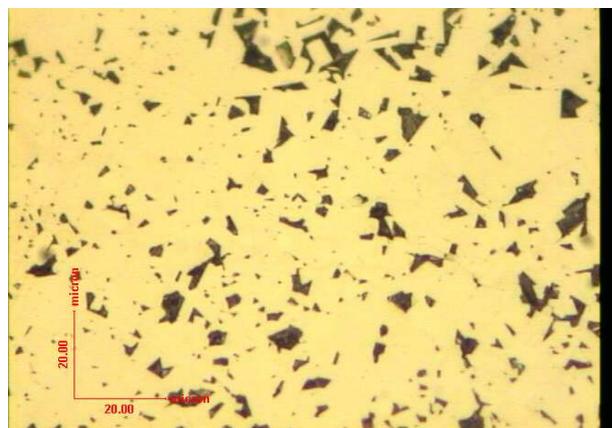
**Figura 99 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressão na Região 2 da amostra L7.7-1113-15 para medida de microdureza, mostrando, também a região central do grão (Zona A) e a região da borda do grão (Zona B)**

Pela micrografia das amostras processadas à temperatura de 1715°C, durante 5 minutos, como aquela apresentada na figura 100, verifica-se que sua microestrutura é bem

distinta daquela observada nas amostras processadas a 1113°C. Não é mais possível definir a Região 2, identificada anteriormente entre as partículas originalmente de titânio. Na verdade, já nem mesmo essas partículas podem ser identificadas. A morfologia e o tamanho dos grãos, que, como foi visto na seção 4.2.1, têm uma composição típica do TiB<sub>2</sub>, mudaram completamente. Como pode ser observado, os grãos têm aproximadamente 2 μm com arestas bem definidas.

As amostras processadas em 5, 15 e 30 minutos a 1715°C indicam a presença de somente uma fase com a dureza esperada para TiB<sub>2</sub>. Foi observado que, em alguns casos, havia um grande dano na amostra associado às impressões de dureza, dificultando a sua medida e resultado em impressões muito grandes. Isso implicou em uma grande dispersão dos valores de dureza medidos. Esse comportamento não foi identificado nas amostras processadas em temperaturas mais baixas, para as quais não se encontravam zonas particularmente frágeis, apesar de ser possível identificar opticamente diferentes regiões, que possuíam propriedades mecânicas distintas.

Pode-se perceber, a partir dos resultados da Tabela 4, uma evolução coerente da dureza com as medidas de densidade, já que as amostras processadas em 1715°C apresentaram uma dureza que variou de 18,3 GPa (5 minutos), a 22 GPa (15 minutos) e 22,3 GPa (30 minutos). Esse aumento para tempos de processamento mais longos é coerente com os valores observados da densidade: 3,97 g/cm<sup>3</sup>, 4,06 g/cm<sup>3</sup> e 4,01 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. O aumento do tempo de processamento, que implicou em uma reação mais completa de formação do boreto, também induziu uma maior densificação da amostra, o que permitiu que fossem atingidos valores de dureza da ordem de 22 GPa, com uma carga de 200 gf.



**Figura 100 - Imagem por microscopia óptica mostrando uma microestrutura completamente distinta na amostra L7.7-1715-05**

**Tabela 4 Valores de microdureza e densidade de amostras processadas com a mistura com o pó de Ti de granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$ .**

Amostra	Condições de Processamento	Dureza (GPa)		Carga (gf)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	
		Região 1 (clara)				Região 2 (escura)
		Zona A (**)	Zona B (**)			
L2.5-1880-15	2,5GPa/1880°C/ 15min.	24,3 (0,4)		9,0	2,61 (0,02)	
		22,8 (2,2)		7,8		
		*15,7(1,9)		1000		
L4.0-1113-15	4,0GPa/1113°C/ 15min.	---		32,0 (1,1)	3,49 (0,03)	
		16,2 (2,1)		28,6 (7,1)		
		16,0 (2,8)		---		
L7.7-1113-15	7,7GPa/ 1113°C/ 15min.	---	21,9	36,6 (0,7)	3,91 (0,04)	
		8,2(1,7)	---	30,1 (4,1)		
L7.7-1715-05	7,7GPa/ 1715°C/ 5 min.	18,3 (4,2)		200	3,97 (0,03)	
L7.7-1715-15	7,7GPa/ 1715°C/ 15 min.	22,0(1,6)		200	4,06 (0,02)	
		20,9 (1,9)		1000		
L7.7-1715-30	7,7GPa/ 1715°C/ 30min.	22,3 (6,0)		200	4,01 (0,04)	

\*Para esse valor de carga a impressão gerada abrangia tanto a Região 1 como a Região 2.

\*\*As zonas A e B compreendem a Região 1 (região clara). Essas zonas foram observadas apenas para L7.7-1113-15.

Obs.: Valores entre parênteses representam o desvio padrão das medidas.

Nota-se uma diferença significativa entre os valores de dureza das várias regiões indicadas na tabela 4. Também é importante salientar que, como as amostras eram muito heterogêneas, os valores medidos com cargas baixas (100 gf e 200 gf) não eram representativos da dureza das amostras como um todo. Para que houvesse condições de

comparar as propriedades dos compactos produzidos com a de outros, obtidos por diferentes técnicas de sinterização, em medidas posteriores com o pó de granulometria mais fina foi usada uma carga mais alta (1000 gf). Dessa forma as impressões produzidas cobriam regiões maiores, atingindo vários grãos e envolvendo as várias fases que compunham as amostras.

Na tabela 5, estão expressos os valores de microdureza obtidos para as amostras produzidas, em diferentes condições de processamento, a partir da mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

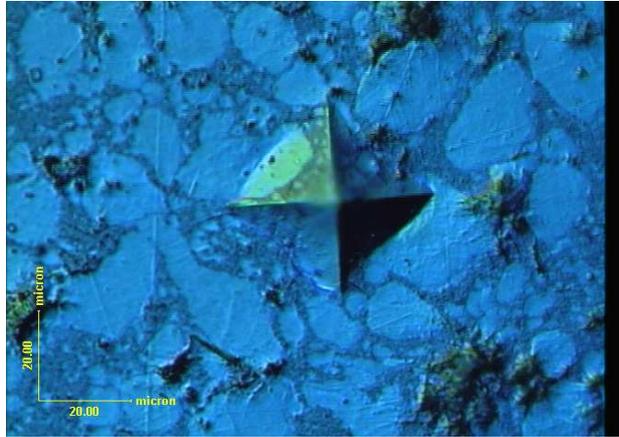
Apesar de, nas micrografias, ser possível, em muitas situações, identificar regiões distintas nas amostras, não é possível selecionar uma ou outra destas regiões para fazer medidas de dureza, em função do pequeno tamanho das mesmas. Ou seja, todas as medidas são de valores médios, porque as impressões acabam se estendendo ao longo das diferentes regiões.

As medidas de dureza são agora mais representativas das propriedades da amostra como um todo e pode-se notar um aumento da dureza com o aumento da temperatura e do tempo de processamento, evoluindo para uma situação em que, com uma carga de 200gf, obtém-se um valor de dureza em torno de 20 GPa, com uma carga de 500 gf são encontrados valores na faixa de 17 GPa a 20 GPa e, com cargas de 1000 gf, são obtidas durezas de 17 GPa em amostras bem sinterizadas. Portanto, foram produzidos compactos com uma boa densificação e com valores de dureza elevados. Em função dessa alta compactação e da homogeneidade das amostras, obteve-se também uma menor dispersão dos valores de dureza, o que salienta a importância do uso de uma mistura de partida com granulometria mais fina para produção de compactos de alta qualidade.

Não foi possível realizar o polimento e, portanto, não foi possível medir a dureza da amostra processada em baixa temperatura (500°C). Nota-se que as amostras processadas em tempos curtos e temperaturas mais baixas apresentaram valores de densidade mais baixos em relação às outras amostras. As maiores densidades foram alcançadas em processamentos em tempos de 15 minutos e temperaturas iguais ou superiores a 1264°C. Segundo as análises por MEV e por difração de raios X, essas condições correspondem a uma reação completa das partículas de titânio original e a um consumo extensivo do pó de boro original para formação de  $\text{TiB}_2$ .

Para temperaturas de processamento abaixo de 1113°C, foram observados valores de dureza menores devido ao processo de formação do  $\text{TiB}_2$  não ter ocorrido na totalidade da amostra.

Para uma faixa de temperaturas entre 1113°C e 1565°C, os valores de dureza são os maiores registrados (compatíveis com valores de dureza da fase  $TiB_2$ ), consequência da reação de formação do  $TiB_2$  já ter ocorrido quase que na totalidade da amostra.



**Figura 101 - Imagem por microscopia ótica mostrando impressão abrangendo as regiões internas dos grãos e intergranulares da amostra C7.7-800-15**

Em temperaturas mais elevadas, há uma queda nas durezas médias e um aumento na dispersão dos valores medidos, provavelmente associada à mudança significativa na microestrutura das amostras identificada por MEV, que ficaram mais frágeis (quebradiças) de maneira análoga ao observado para amostras processadas com a mistura usando o pó de Ti de granulometria inferior a 75  $\mu m$ .

**Tabela 5 Valores de Microdureza e densidade de amostras processadas com a mistura com pó de Ti de granulometria inferior a 38 µm**

Amostra	Condições de Processamento	Dureza (GPa)	Carga (gf)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
C7.7-500-15	7,7GPa/500°C/ 15 min.	Polimento Difícil		3,38 (0,01)
C7.7-800-5	7,7GPa/ 800°C/ 5 min	11,0 (2,3)	200	3,53 (0,01)
		9,9 (0,4)	500	
		7,8 (0,7)	1000	
C7.7-800-15	7,7GPa/800°C/ 15 min.	10,6 (0,9)	200	3,49 (0,01)
		8,2 (1,1)	1000	
C7.7-800-60	7,7GPa/800°C/ 60 min.	16,5 (3,1)	200	3,61 (0,01)
		10,0 (1,1)	1000	
C7.7-1113-15	7,7GPa/1113°C/ 15 min.	20,9 (2,0)	200	
		18,5 (2,3)	500	
C7.7-1264-15	7,7GPa/1264°C/ 15 min.	23,3 (2,9)	200	4,08 (0,02)
		17,1 (3,1)	500	
		16,7 (2,0)	1000	
C7.7-1414-15	7,7GPa/1414°C/ 15min.	21,6 (0,9)	200	3,97 (0,02)
		15,3 (3,1)	500	
C7.7-1565-15	7,7GPa/1565°C/ 15min.	20,2 (2,3)	200	4,18 (0,02)
		21,1 (1,2)	500	
		17,4 (2,3)	1000	
C7.7-1715-15	7,7GPa/1715°C/ 15 min.	17,1 (4,3)	500	4,06 (0,02)
		13,8	1000	
C7.7-1800-2s	7,7GPa/1800°C/ 2seg.	6,8 (0,5)	200	3,65 (0,07)
		10,2 (0,8)	1000	
C7.7-2200-15	7,7GPa/2200°C/ 15min.	14,9 (5,0)	1000	4,23 (0,02)

- Obs.:Valores entre parênteses representam o desvio padrão.

## 5 Conclusões

A partir do conjunto de resultados obtidos no presente trabalho, foi demonstrado que é possível obter sinterizados de  $\text{TiB}_2$  por síntese reativa direta em alta pressão, em um passo único e sem o uso de aditivos. Isto confirmou alguns resultados preliminares prévios encontrados na literatura. Nas pressões usadas, foi obtida com razoável facilidade a reação de formação do  $\text{TiB}_2$ . Além disso, mesmo usando pós de granulometria grosseira, produziram-se, num processo único, compactos com densidade elevada, propriedades mecânicas e microestrutura satisfatórias.

A investigação de diferentes condições de processamento mostrou que é possível alterar a cinética da transformação de fase que leva à formação do boreto, o que permite alterar a qualidade do compacto. Através de uma seqüência conveniente de aplicação de rampas de aquecimento e aumento da pressão, foi desacelerada a cinética de reação (usualmente explosiva), o que permitiu a produção de uma microestrutura mais conveniente.

Em grãos de algumas amostras foi possível visualizar uma casca com composição diferente do centro. A presença dessas cascas e suas espessuras mostraram que há uma relação direta delas com a temperatura e com o tempo de processamento das amostras. O seu crescimento gradual e a dependência com a temperatura sugerem que o processo de reação, nesses casos, acontece por difusão de boro para o interior das partículas de titânio. Essa camada reagida deve afetar fortemente o processo de difusão e a taxa de reação posterior.

Tanto para as misturas preparadas com o pó de Ti com partículas mais finas ( $<38 \mu\text{m}$ ) ou mais grosseiras ( $<75 \mu\text{m}$ ), constatou-se uma mudança da morfologia dos grãos para amostras processadas a 7,7 GPa e temperaturas iguais ou acima de  $1565^\circ\text{C}$ . Parece haver dois regimes de transformação de fase: um de baixa e outro de alta temperatura. Nos processos realizados em temperaturas que vão de  $1113^\circ\text{C}$  até  $1414^\circ\text{C}$  (temperaturas inferiores ao eutético, que é  $1540^\circ\text{C}$ ), a reação é controlada por difusão. Por outro lado, para temperaturas acima do eutético, começa a existir um processo de recristalização, provavelmente associado ao resfriamento posterior a uma fusão generalizada.

O conjunto de resultados obtidos mostra que a técnica de altas pressões permite sintetizar e sinterizar o diboreto de titânio sem maiores dificuldades, em diversas condições de processamento. O uso de um pó de Ti de granulometria mais fina é importante para produção de um material mais homogêneo. Em termos gerais, os maiores valores de dureza foram obtidos para as amostras com pó grosseiro processadas a  $1113^\circ\text{C}$ , nas pressões de 4,0 GPa e

7,7 GPa, e para as amostras com pó fino processadas a 7,7 GPa numa faixa de temperatura entre 1113°C e 1565°C.

A potencialidade da sinterização reativa sob alta pressão para produção de compactos de TiB<sub>2</sub> é evidenciada, quando os valores de densidade e dureza obtidos são comparados àqueles dos melhores compactos produzidos por processos convencionais: densidade de 4,5 g/cm<sup>3</sup> e dureza de 25 GPa [Mun00]. A técnica de altas pressões empregada, baseada no uso de câmaras do tipo toroidal, se revelou adequada e conveniente, já que apresenta simplicidade de operação e permite o processamento a um custo baixo. Os tempos reduzidos para a produção de compactos de boas propriedades mecânicas (15 minutos) se mostram particularmente interessantes, quando comparados com os de processos convencionais de síntese e sinterização.

Além de fornecer resultados bastante favoráveis à exploração da técnica de altas pressões para produção de compactos de materiais cerâmicos de difícil sinterabilidade, o presente estudo também sugere que deva ser feita uma investigação mais minuciosa do diagrama de fases do sistema Ti-B em altas pressões. Os resultados obtidos para uma amostra processada com pó fino a 7.7 GPa, 1113°C por 15 minutos sugerem que as regiões centrais das partículas de Ti originais estariam em uma fase não cristalina. A hipótese de que pudesse estar ocorrendo um processo de amorfização do Ti, provavelmente associado à inserção de boro, se confirmada, poderia ter um alto impacto como uma rota de produção de materiais metálicos amorfos.

## 6 Referências Bibliográficas

- [BB87] BAIK, S. and BECHER, P.F., Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB<sub>2</sub>, J. Am. Ceram. Soc., 70 (8) 527-530, 1987.
- [BDD+99] BHAUMIK, S.K., DIVAKAR, C., USHA DEVI, S. and SINGH, A.K., Synthesis and Sintering of SiC Under High Pressure and High Temperature. J. Mater. Res., Vol. 14, 3., 1999.
- [BDS+00] BHAUMIK, S.K., DIVAKAR, C., SINGH, A.K. and UPADHYAYA, G.S., Synthesis and Sintering of TiB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>-TiC composite under high pressure, Materials Science and Engineering, A279, 275-281, 2000.
- [BE60] BOYD, F.R., and ENGLAND, J.L., J.Geophys. Res., 65: 741, 1960.
- [Bos88] BOSCHI, A. O. Fabricação de Cerâmicas Avançadas. Informativo do INT, 20,41: 16-18, Jan/Abr, 1988.
- [Bri46] BRIDGMAN, P.W. Recent Work in the Field of High Pressures, Reviews of Modern Physics, 18: 1, 1946.
- [Bri50] Bridgman, P.W. BAKERIAN LECTURE; Physics Above 20000kg/cm<sup>2</sup>, Proceedings of the Royal Society, London, 203 (1072): 1-17, Sept., 1950.
- [Cut91] CUTLER, R. A., Engineering Properties of Borides., Engineered Materials Handbook. V.4, 787-803, Ceramics and Glasses, Ohio, 1991.
- [DBR+00] DIVAKAR, C., BHAUMIK, S.K., RANGARAJ, L., JAYAPRAKASH and SINGH, A.K. "Self-Propagating Synthesis and sintering of Dense Ceramic Materials at High Pressures and Temperatures" Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT-17, pp. 674-677, Bangalore, India, 2000.
- [Ehr49] EHRLICH, P., "Binary Systems of Titanium with Nitrogen, Carbon, Boron and Beryllium", Z. Anorg. Chem., 259, 1-41, 1949.
- [FBA+86] FINCH, C.B., BECHER, P.F., ANGELINI, P., BAIK, S., BAMBERGER, C. E. and BRYNESTAD, J., Effect of Impurities on the Densification of Submicrometer TiB<sub>2</sub> Powders., Adv. Ceram. Mater., 1(1) 50-54, 1986.
- [FBF83] FERBER, M.K., BECHER, P.F., FINCH, C.B., Effect of Microstructure on the Properties of TiB<sub>2</sub> Ceramics, Communications of the American Ceramic Society, 66, C2-C4, 1983.
- [Fen64] FENISH, R.G., Phase Relationships in the Titanium-Boron System, Union Carbide Parma Technical Center Report NRM-138, 1-37, 1964.

- [**GBO+96**] GONZÁLES, R., BARANDIKA, M. G., OÑA, D., SÁNCHEZ, J. M., VILLELLAS, A., VALEA, A. and CASTRO, F., New Binder Phases for the Consolidation of TiB<sub>2</sub> Hardmetals, *Mat. Sci. Engin.* A216, p. 185-192, 1996.
- [**GTG98**] GOTMAN, I., TRAVITZKY, N.A., GUTMANAS, E.Y., Dense In Situ TiB<sub>2</sub>/TiN and TiB<sub>2</sub>/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties., *Mat. Sci. Engin.* A244, 127-137, 1998.
- [**Gut83**] GUTMANAS, E. Y., *Powder Metall. Int.*, 15, 129-138, 1983.
- [**Gut90**] GUTMANAS, E. Y., *Progr. Mater. Sci.*, 34, 261-366, 1990.
- [**HD91**] HOLCOMBE, C. E., DYKES, N. L. *J. Mater. Sci.* 26, p. 3730-3738, 1991.
- [**HM86**] HOLT, J.B. and MUNIR, Z.A., *J. Mater. Sci.*, 21, 251-257, 1986.
- [**HMM+92**] HOKE, D. A., MEYERS, M.A., MEYER, L.W. and GRAY, G.T., Reaction Synthesis/Dynamic Compaction of Titanium Diboride, *Metal. Trans. A* 23A, 77-86, 1992.
- [**INM+90**] ITOH, H., NAKA, S., MATSUDAIRA, T., HAMAMOTO, H.. *J. Mater. Sci.* 25, p. 533-536, 1990.
- [**Khv84a**] KHVOSTANTSEV, L.G. Toroidal Device for Generation of High Pressure, High Temperatures – High Pressures, 16: 165-169, 1984.
- [**Khv84b**] KHVOSTANTSEV, L.G. Toroidal High Pressures Devices with Combined Pistons. High Temperatures – High Pressures, 16: 171-176, 1984.
- [**Kis89**] KISLYI, P. S.. *Science of Sintering* 21 (2), p. 61-66, 1989.
- [**Kun90**] Kunrath Neto, A. O., *Estudo de Sinterização de Cerâmicas em Altas Pressões* (Dissertação de Mestrado – UFRGS/PPGEM), 136p., 1990.
- [**Lam99**] LAM, D. C. C., *J. Mater. Sci.* 34, 5879-5884. 1999.
- [**LBB+85**] LOO, F.J.J., BEEK, J.A., BASTIN, G.F. and METSELAAR, R., *Diffusion in Solids*, M.A., Dayananda and G.E., Murch, eds., TMS, Warrendale, PA, 231-47, 1985.
- [**Lei76**] LEIPOLD, M.H., *Hot Pressing in Wang, F.F.Y. Treatise on Materials Sci. and Tech.*, V.9, 95-34, Academic Press Inc., Orlando, Florida, 1976.
- [**Lip89**] LIPP, A., SCHWETZ, HUNOLD, K., *Journal Eur. Ceram.* 1, 139, 1989.
- [**LMM+96**] LI, X., MANGHNANI, M. H., MING, L.-C., GRADY, D. E.. *J. Appl. Phys.* 80 (7), p. 3860-3862, 1996.
- [**LMP97**] LIAO, S. C., MAYO, W. E., PAE, K. D.. *Acta Mater.* 45 (10), p. 4027-4040, 1997.
- [**MB72**] MERZHANOV, A.G. and BOROVINSKAYA, I.P., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.*, 204, 366, 1972.

- [Miy90] MIYAMOTO, Y., Am. Ceram. Soc. Bull., 69, 686-688, 1990.
- [MKY84] MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M. and YAMADA, O., Am. Ceramic Society C224-25.
- [MLS86] MURRAY, J.L., LIAO, P.K., SPEAR, K.E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 7, 6, 1986.
- [Mun00] MUNRO, R.G., Material Properties of Titanium Diboride, J. Res. Natl. Stand. Technol. 105, 709-720, 2000.
- [NBS49] NORTON, J.T., BLUMENTHAL, H. and SINDEBAND, S.J., Structure of Diborides of Titanium, Zirconium, Columbium, Tantalum and Vanadium., Metall. Trans., 185, 749-751, 1949.
- [NKA+81] NERONOV, V. A ., KORCHAGIN, M. A., ALEKSANDROV, V.V., GUSENKO, S.N. "Investigation of the Interaction Between Boron and Titanium", Journal of the Less-Common Metals. 82, 125-129, 1981.
- [OJ51] OGDEN, H.R. and JAFFEE, R.I., "Titanium-Boron Alloys", Trans. AIME, 191, 335-336, 1951.
- [Pa77] PAPEN, E.L.J., Isostatic Pressing in SPAIN, I.L. and PAAWE, J., High Pressure Technology – Applications and Processes. V II, cap. 9, Marcel Dekker Inc, New York, 1977.
- [PMN54] PALTY, A.E., MARGOLIN, H. and NIELSEN, J.P., "Titanium-Nitrogen and Titanium-Boron Systems", Trans. ASM, 46, 312-328, 1954.
- [PMH87] PHILPOT, K.A., MUNIR,Z.A. and HOLT, J.B., J. Mater. Sci., 21, 251-257, 1986.
- [PMR+03] PIDRIA, M., MERLONE E., ROSTAGNO M., TABONE L., BECHIS F., VALLAURI D., DEORSOLA F.A., AMATO I. and RODRIGUEZ M.A.. SHS Production, Processing and Evaluation of Advanced Materials for Wear-resistant Cutting Tools. Materials Science Forum, 426-4: 4373-4378, 2003.
- [REY73] RAPP, R.A., EZIS, A. and YUREK, G.J., Metall. Trans., 4, 1283-92, 1973.
- [RM96] RADEV, D.D., MARINOV, M. Properties of Titanium and Zirconium Diborides Obtained by Self-propagated High-temperature Synthesis, Journal of Alloys and Compounds, 244, 48-51, 1996.
- [RRM+86] RICHARDSON, G.Y., RICE, R.W., Mc DONOUGH, W.J., KUNETZ, J.M. and SCHROETER, T., Ceram. Eng. Sci. Proc., 7, 761-770, 1986.
- [RW66] RUDY, E. and WINDISCH, ST., Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems; Part I, Related Binary Systems, vol. VII, Ti-B System, Tech. Rep. AFML-TR-65-2, P.I. VOL.VII, 1966.

- [SMM86] SPEAR, K.E., McDOWELL, P. and McMAHON, F., Experimental Evidence for the Existence of the  $Ti_3B_4$  Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* , 69(1) C4 – C5, 1986.
- [TKS+96] TOMOTA, Y., KIMURA, K., SUZUKI, T. and TSUJIMOTO, T., *J. Jpn. Inst. Met.*, 60, 1007-1012, 1996.
- [Ton92] Tonkov, E. Y., *High Pressure Phase Transformations., A Handbook.*, Gordon and Breard Science Publishers Philadelphia, 1992.
- [TR84] TÖMANDL, G. and RÖDEL, J.. *Sintering of Ceramics. Supplement to Interceram*, 33(5): 1-9, 1984.
- [WBM84] WILLS, R.R., BROCKWAY, M.C. and McCoy. *Hot Isostatic Pressing of Ceramic Materials in DAVIS, R. F. , PALMOUR III, M. and PORTER, R.L. J. Mater. Sci. and Tech. – Emergent Process Methods for High Technology Ceramic. V. 17*, Plenum Press, New York, 1984.
- [WWT94] WANG, L., WIXON, M. R., THOMPSON, L. T., *J. Mat. Sci.* 29, p. 534-543, 1994.
- [YMK85] YAMADA, O., MIYAMOTO, Y. and KOIZUMI, M. *High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide.*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 [2] 319-21, 1985.
- [YYC78] YEN, C.F., YUST, C.S. and CLARK, G.W., *Enhancement of Mechanical Strength in Hot Pressed  $TiB_2$  Composites by the Addition of Fe and Ni*, Conf. 781093-2, Oak Ridge National Lab. 14, Report 1978.
- [YZK+87] YANSHIN, S. I.; ZUBKOV, V.M.;KOLCHIN, L.V.;KLYACHKO, L.I. et al. *Apparatus for Generation High Pressure. in VERESHCHAGIN, L., Synthetic Diamond and Hydrostatic Extrusion*, General Editorial Board for Foreign Language Publications, Moscow, 1987.