

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO DE TiCN PURO E MODIFICADO VIA SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO (SPS): UMA REVISÃO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.804112520033>

Data de aceite: 02/04/2025

Daniel Willemam Trindade

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7924752218168804>
<https://orcid.org/0000-0002-7885-5696>

Marcello Filgueira

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0725750287341168>

Quézia Manuela Gonçalves Laurindo

Universidade Estadual do Rio de Janeiro
(UERJ Resende)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0124796403153397>
<https://orcid.org/0000-0002-9086-4595>

Renan da Silva Guimarães

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9599441472026136>

Elias Rocha Gonçalves Júnior

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7501792718334852>

Pedro Cordeiro Leal Tavares Couto

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6868472124124418>

RESUMO: O carbonitreto de titânio (TiCN) é um material cerâmico de temperatura ultra alta (UHTC), amplamente utilizado em ferramentas de corte, transistores semicondutores e revestimentos resistentes ao desgaste. Sua alta dureza, excelente resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito e resistência química em altas temperaturas o tornam um candidato promissor para substituir materiais de metal duro WC–Co. No entanto, a fragilidade e baixa tenacidade à fratura do TiCN puro limitam seu uso, sendo mais comum como fase dura ligada a um material metálico para formar compósitos resistentes ao desgaste. A sinterização por plasma pulsado (SPS) tem se destacado na obtenção de alta densificação em materiais puros, devido à sua fonte de aquecimento única, altas taxas de aquecimento e tempos reduzidos de sinterização. Isso minimiza defeitos causados por altas temperaturas e longos

tempos de processamento na metalurgia do pó tradicional. Este artigo analisou o estado da arte sobre TiCN puro e com adição de ligantes, sinterizados via SPS. Os estudos indicaram que a SPS proporciona resultados superiores, tornando-se uma alternativa eficaz para a fabricação de materiais duros e resistentes ao desgaste.

PALAVRAS-CHAVE: Material Cerâmico, Carbonitreto de Titânio, Sinterização por Plasma Pulsado (SPS), Resistência ao Desgaste.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do Carbonitreto de Titânio (TiCN) tem avançado significativamente nos últimos anos devido às suas propriedades únicas, como alta dureza, elevada resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, boa deformação e resistência química em altas temperaturas. Além disso, apresenta baixo custo, peso reduzido, boa condutividade térmica e resistência ao desgaste em altas temperaturas, sendo uma alternativa promissora em comparação com materiais metálicos (RAJABI, Armin *et al.*, 2022).

Esse material tem sido aplicado com sucesso no desenvolvimento de ferramentas de corte e processos de acabamento de superfície, destacando-se em relação aos metais duros WC–Co. Sua aplicação permite um excelente controle do tamanho do cavaco, maior precisão dimensional da peça de trabalho e melhor controle de tolerância, tornando-o altamente eficiente em processos industriais (ZHOU *et al.*, 2021) 0.3, 0.6, and 0.9 wt%.

Apesar dessas vantagens, o TiCN puro raramente é utilizado devido à sua fragilidade e baixa tenacidade à fratura. Para aplicações mais exigentes, é geralmente combinado com metais como Níquel e Cobalto, formando compósitos duros e resistentes ao desgaste. Essa abordagem melhora suas propriedades mecânicas e amplia seu uso em diferentes segmentos da indústria (CARDINAL *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, diversos estudos buscaram métodos econômicos para modificar a morfologia do TiCN, controlando o crescimento do grão durante a síntese. Estratégias como a nanoestruturação e a adição de reforços têm sido exploradas para melhorar sua tenacidade à fratura. Essas técnicas ajudam a limitar a propagação de trincas, aumentando a resistência mecânica do material (LIU, Jian *et al.*, 2017).

A densificação do TiCN exige temperaturas de sinterização extremamente altas, tornando necessárias técnicas de sinterização assistida por campo. Entre os métodos convencionais, como a prensagem uniaxial a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) e fornos atmosféricos, a Sinterização por Plasma Pulsado (SPS) se destaca. Essa técnica permite uma densificação eficiente com altas taxas de aquecimento, temperaturas mais baixas e menor tempo de processamento, reduzindo o crescimento dos grãos e prevenindo defeitos estruturais (ROMINIYI *et al.*, 2020) 10 and 15 wt%.

Dado o crescente interesse na sinterização do TiCN puro e a limitada literatura sobre o tema, este artigo tem como objetivo analisar a consolidação do TiCN sem ligantes e os avanços da técnica SPS na sinterização desse material. A pesquisa busca avaliar o impacto da SPS na obtenção de propriedades aprimoradas, além de comparar seus resultados com os métodos convencionais, visando aplicações industriais de alto desempenho.

CARBONITRETO DE TITÂNIO (TiCN): RELAÇÃO ENTRE PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

Solubilização e precipitação de carbonitretos

Os carbonetos e nitretos de metais de transição são conhecidos por formar soluções sólidas, resultando em carbonitretos cujas propriedades no estado sólido variam conforme a razão $[C / (C + N)]$. Esse comportamento permite uma ampla adaptação das características dos carbonitretos, tornando-os materiais versáteis para diversas aplicações industriais. Além disso, esses compostos apresentam boa molhabilidade por metais líquidos, característica que é explorada na fabricação de metais duros (KRAL *et al.*, 1998). Estudos têm demonstrado que a modificação da composição desses compostos pode resultar em melhorias significativas em termos de dureza, resistência à corrosão e estabilidade térmica, ampliando seu potencial de aplicação em ambientes severos (LEE *et al.*, 2003).

O endurecimento por precipitação nesses materiais é alcançado pela formação de precipitados finos, que podem se nuclear nas interfaces entre a austenita e a ferrita durante a transformação de fase. A precipitação dos carbonitretos associada a essas interfaces é um tipo de precipitação descontínua, conhecida como precipitação interfásica. Esse fenômeno tem sido observado em aços proeutétoides e ferrítico-perlíticos, contribuindo para o aumento da resistência mecânica desses materiais (OLIVEIRA, 2014).

A estabilidade química dos carbonitretos de metais de transição é alta, dificilmente são atacados por ácidos diluídos ou soluções alcalinas, com exceção de ácidos oxidantes e ácido fluorídrico. A estabilidade térmica está conectada com sua energia livre de formação. Enquanto os nitretos de metal de transição do grupo IV, nitreto de Titânio (TiN), Nitreto de Zircônio (ZrN) e Nitreto de Háfnio (HfN) e carbonitretos de Titânio (TiCN), carbonitreto de Zircônio (ZrCN) e carbonitreto de Háfnio (HfCN) podem ser fundidos sem decomposição, os nitretos e carbonitretos dos outros grupos podem decompor antes que os pontos de fusão sejam alcançados. Como resultado, o nitrogênio é liberado (LENGAUER, 2000).

Além disso, a compreensão dos mecanismos de precipitação interfásica e a influência das transformações de fase na microestrutura dos carbonitretos são fundamentais para o desenvolvimento de ligas metálicas avançadas. Pesquisas recentes focam na otimização desses processos para obter materiais com propriedades mecânicas superiores, visando aplicações em setores como a indústria aeroespacial e automotiva, onde a combinação de alta resistência e leveza é essencial (CHEN, Wenge *et al.*, 2020).

A investigação contínua das propriedades químicas e térmicas dos carbonitretos de metais de transição, bem como a exploração de novas composições e métodos de processamento, são cruciais para expandir suas aplicações tecnológicas. O avanço nesse campo pode levar ao desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado, contribuindo para inovações em diversas áreas da engenharia e ciência dos materiais (RAJABI, Armin *et al.*, 2022).

Estrutura e composição do Carbonitreto de Titânio (TiCN)

O carboneto de titânio (TiC) e o nitreto de titânio (TiN) são os principais constituintes do carbonitreto de titânio, representado pela fórmula $Ti(C_xN_{1-x})$. Ambos apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), na qual as arestas da rede cúbica são formadas por átomos de carbono (no caso do TiC) ou nitrogênio (no caso do TiN), localizados no ponto $(1/2, 0, 0)$ da superrede constituída por átomos de titânio (ZHANG, Shanyong, 1993). O parâmetro de rede do TiN é ligeiramente menor que o do TiC, mas como ambos são isomorfos, os átomos de carbono na superrede do TiC podem ser substituídos por átomos de nitrogênio em qualquer proporção. Dessa forma, é possível obter uma série contínua de soluções sólidas com a formulação $Ti(C_{1-x}N_x)$, onde $0 \leq x \leq 1$.

A estrutura cristalina do carbonitreto de titânio $Ti(C_xN_{1-x})$ segue o tipo NaCl, mantendo a configuração cúbica de face centrada (CFC) (CAO, Zhinan *et al.*, 2021). A Figura 1 ilustra essa estrutura, correlacionando-a com as estruturas individuais do TiC e TiN. A localização intersticial dos átomos de carbono e nitrogênio no TiCN tem sido objeto de estudo, pois afeta diretamente suas propriedades mecânicas e termodinâmicas (LEVI; KAPLAN; BAMBERGER, 1998). O mecanismo de formação do TiCN pode ser descrito como um processo de substituição, no qual os átomos de nitrogênio assumem posições anteriormente ocupadas por átomos de carbono, resultando em um arranjo ordenado dos átomos de titânio, enquanto os átomos de N e C permanecem desordenados (AKINRIBIDE *et al.*, 2020).

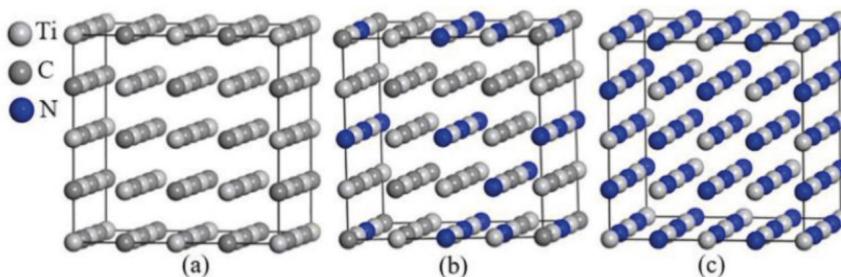


Figura 1. Estruturas Cristalinas: a) TiC b) $Ti(C_xN_{1-x})$ c) TiN. Adaptado de (CAO *et al.*, 2021).

Uma das principais vantagens do TiCN em relação ao TiC puro é a sua melhor adesão ao substrato e menor tensão interna. O revestimento de TiC puro, devido à alta tensão de compressão interna, sofre fragmentação prematura. Em contrapartida, os revestimentos de TiCN apresentam menor tensão residual, o que melhora a adesão e a resistência mecânica (KNOTEK; LÖFFLER; KRÄMER, 1992). Além disso, os carbonitretos de metais de transição, como o TiCN, podem ser considerados uma liga híbrida de carboneto e nitreto, existindo em uma ampla faixa de composições. O valor de “x” na fórmula TiC_xN_{1-x} pode variar entre 0 e 1, influenciando diretamente a concentração de vacâncias nos sítios intersticiais. Essas variações compostionais afetam propriedades termodinâmicas, mecânicas, elétricas, magnéticas e supercondutoras do material. Estudos indicam que, embora o TiC puro seja mais duro que o TiN puro, a dureza máxima do TiCN ocorre em uma relação ideal entre C/N, dentro da fase de carbonitreto (HEYDARI *et al.*, 2021).

O titânio desempenha um papel fundamental na microestrutura do TiCN, podendo atuar como refinador de grãos e agente fortalecedor por precipitação. Quando presente em concentrações superiores a 0,05%, os carbonetos de titânio começam a exercer um efeito significativo no fortalecimento da matriz (ALLEN; BOARDMAN, 2005). Comercialmente, o titânio é amplamente utilizado para controlar o crescimento do grão da austenita, promovendo melhorias na tenacidade e resistência mecânica dos materiais à base de TiCN.

Estrutura “Núcleo-borda” do TiCN

A estrutura núcleo-borda é uma morfologia característica formada pelo mecanismo de dissolução e reprecipitação durante a sinterização de metais duros à base de carbonitreto de titânio. A microestrutura resultante pode ser descrita como uma fase dura composta por partículas com estrutura núcleo-borda, embutidas em uma matriz metálica ligante (ETTMAYER; KOLASKA, 1995). Normalmente, metais duros à base de Ti(C,N) são constituídos por três fases principais: a fase dura, a fase ligante metálica e as fases adjacentes. O núcleo é composto pelos resíduos da matéria-prima original, consistindo em partículas de Ti(C,N) não dissolvidas, enquanto as bordas correspondem às soluções sólidas reprecipitadas durante a sinterização (MARI *et al.*, 2003).

A composição química das bordas pode variar conforme os elementos dissolvidos e reprecipitados durante o processamento. A borda externa é predominantemente uma solução sólida rica em titânio, contendo também elementos pesados como tungstênio (W), molibdênio (Mo) ou tântalo (Ta), formando compostos do tipo (Ti,M)(C,N), onde M = W, Mo, Ta e/ou Nb. Já a borda interna apresenta uma maior concentração desses elementos pesados devido à atividade diferenciada do nitrogênio no processo de sinterização a altas temperaturas (USELDINGER *et al.*, 2022). A presença dessas fases influencia diretamente as propriedades mecânicas do material, sendo que os núcleos de Ti(C,N) não dissolvidos proporcionam excelente resistência ao desgaste, enquanto a interação entre a estrutura da borda e a fase metálica ligante determina a tenacidade do metal duro (AHN; KANG, 2001).

A formação da estrutura núcleo-borda pode ser controlada por diversos fatores, incluindo a composição química inicial, a atmosfera de sinterização e a taxa de aquecimento. Estudos indicam que atmosferas ricas em nitrogênio durante a sinterização favorecem a estabilização da fase Ti(C,N), reduzindo a dissolução excessiva do núcleo e garantindo uma borda homogênea. Além disso, a introdução de agentes inibidores de crescimento de grão, como NbC e VC, pode restringir a coalescência das partículas durante a sinterização, promovendo uma microestrutura mais refinada e melhorando as propriedades mecânicas do compósito (LABONNE *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2003).

Outro aspecto relevante no desenvolvimento de metais duros baseados em Ti(C,N) é a influência da fração volumétrica da fase ligante na resistência final do material. Um aumento excessivo da fase metálica pode comprometer a dureza e a resistência ao desgaste, enquanto uma quantidade insuficiente pode reduzir a tenacidade e tornar o material mais suscetível à fratura (RAJABI, A.; GHAZALI; DAUD, 2015). Pesquisas recentes sugerem que a otimização do balanço entre a fase dura e a fase ligante é essencial para maximizar a eficiência do material em aplicações industriais, como ferramentas de corte e componentes sujeitos a desgaste severo (MATIVENGA *et al.*, 2024).

Durante a sinterização líquida, os elementos metálicos de transição dissolvem-se inicialmente na fase ligante e, em seguida, são reprecipitados sobre as partículas duras não dissolvidas, formando assim a estrutura núcleo-borda típica (CAO *et al.*, 2021). O controle desse processo é essencial para otimizar as propriedades finais do material. Elementos como molibdênio (Mo) e tungstênio (W) são utilizados para melhorar a molhabilidade da fase dura em relação à fase ligante, promovendo uma melhor coesão entre os grãos. Por outro lado, tântalo (Ta) e nióbio (Nb) são frequentemente adicionados para aumentar a resistência térmica do material, garantindo estabilidade estrutural em altas temperaturas (USELDINGER *et al.*, 2022; XIONG *et al.*, 2020).

O crescimento das bordas ocorre por deposição sobre os núcleos, favorecido pela similaridade estrutural, melhorando a resistência da ligação com a fase ligante. Em alguns casos, a borda é dividida em externa e interna, ambas com estrutura cristalina igual à do núcleo, porém com maior concentração de metais pesados. No entanto, essa variação composicional pode gerar tensões internas na interface núcleo-borda, resultantes da incompatibilidade de rede e das diferenças de propriedades físicas, como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica e parâmetros de difusão na interface (PENG; MIAO; PENG, 2013). Assim, a redução dessa incompatibilidade estrutural é um aspecto essencial para o desenvolvimento de metais duros baseados em Ti(C,N) mais resistentes e duráveis, seja através de soluções sólidas homogêneas ou por meio de estruturas multi-núcleo-borda.

Estudos conduzidos por LI *et al.*, (2012) analisaram a formação da estrutura núcleo-borda em metais duros à base de Ti(C,N), sintetizados a partir de pós compostos de Ti(C,N) \WC\Mo₂C\TaC\Ni\Co, por meio de sinterização a vácuo e baixa pressão. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura de sinterização está diretamente relacionado ao crescimento da espessura da borda externa, influenciando significativamente as propriedades mecânicas dos metais duros.

A Figura 2 apresenta um esquema ilustrando esse processo de formação: (a) ausência de estrutura núcleo-borda inicial; (b) pequena fração de composição dispersa ao redor das partículas de Ti(C,N); (c) dissolução significativa de Mo₂C e TaC na fase ligante Ni/Co a 1150 °C; (d) formação incompleta da borda, com grãos cerâmicos parcialmente circundados por uma fase de borda branca espessa; (e) dissolução parcial da fase branca na matriz metálica Ni/Co a 1350 °C, seguida de reprecipitação na superfície do núcleo preto, formando a borda externa; (f) estrutura núcleo-borda completamente formada, com eliminação da porosidade e definição clara da sequência núcleo preto – borda interna branca – borda externa cinza. Esse aumento da espessura da borda externa é atribuído à difusão de metais pesados da fase branca para o núcleo preto e da borda cinza para a fase metálica, além da contínua reprecipitação de metais pesados da solução sólida de Ni/Co, promovendo a consolidação estrutural da matriz (LI *et al.*, 2012).

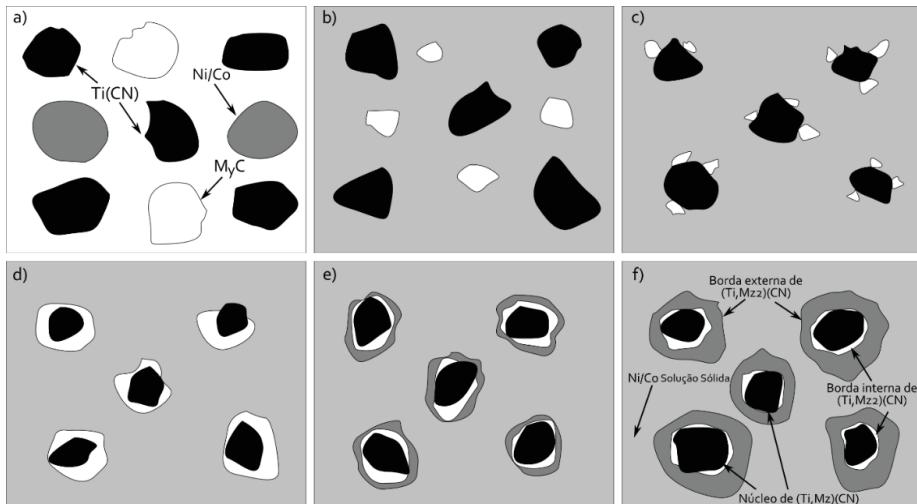


Figura 2. Ilustração das características da estrutura núcleo-borda no metal duro composto por Ti (C, N)-MxC (a) 20 °C (b) 950 °C (c) 1150 °C (d) 1300 °C (e) 1350 °C (f) 1450 °C. Adaptado de (LI *et al.*, 2012).

Um estudo feito por Useldinger *et al.* (2022), determinou a influência da temperatura em amostras de TiCN sinterizadas via HIP em diferentes temperaturas. A Figura 3 mostra imagens BSE da microestrutura das amostras em temperaturas de 1440 – 1520 °C, onde pode-se observar claramente a estrutura núcleo-borda formada.

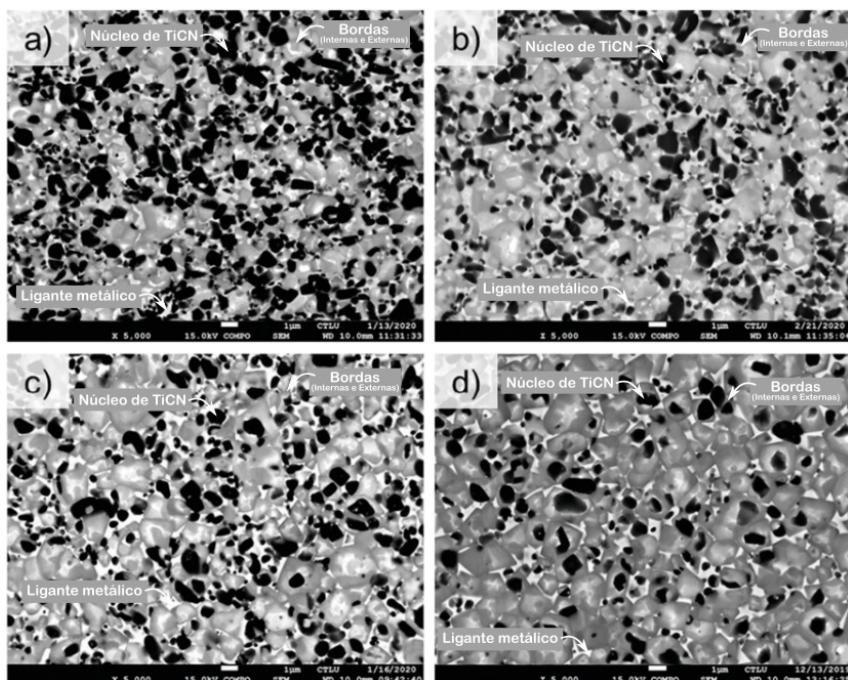


Figura 3. Microestruturas BSE de Grau A (a) temperatura de sinterização 1400 °C, b) 1440 °C, c) 1480 °C e d) 1520 °C Adaptado de (USELDINGER *et al.*, 2022).

Metais duros baseados em Carbonitreto de Titânio (TiCN)

Os metais duros com matriz de carbonitreto de titânio passaram a ser desenvolvidos a partir de matrizes de carboneto de titânio (TiC), com a adição de nitreto de titânio (TiN). No estudo de Voitovich e Pugach, (1972), foi descoberto que a adição de TiN ao metal duro TiC-Mo-Ni melhorava significativamente suas propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas. Além disso, essa modificação proporcionou maior resistência à erosão e à oxidação, eliminando a percepção negativa sobre a presença de nitrogênio em metais duros (PENG; MIAO; PENG, 2013; ZHANG, HOUAN *et al.*, 2006).

Os metais duros à base de TiCN têm sido amplamente estudados como potenciais substitutos dos carbonetos cementados WC-Co, tradicionalmente utilizados na fabricação de ferramentas de corte. Suas principais vantagens incluem alta dureza, excelente resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, resistência química em altas temperaturas, baixo custo e menor densidade em comparação aos materiais convencionais (ZHOU *et al.*, 2021) 0.3, 0.6, and 0.9 wt%. Essas características fazem com que esses compósitos apresentem um desempenho superior em diversas aplicações industriais, especialmente onde há necessidade de resistência ao desgaste e estabilidade térmica.

Outro fator que contribui para o crescente interesse industrial nos metais duros à base de TiCN é a versatilidade na sua formulação. Dependendo da composição da matriz e da fase ligante, diferentes propriedades podem ser ajustadas para atender a requisitos específicos. A escolha do material ligante, como níquel (Ni), cobalto (Co) ou ferro (Fe), influencia diretamente a tenacidade do compósito, enquanto a adição de carbonetos refratários pode modificar sua resistência mecânica e térmica (XU *et al.*, 2015). A otimização da sinterização, combinada com ajustes na proporção entre TiC e TiN, possibilita a obtenção de microestruturas mais homogêneas e com melhor controle do crescimento de grão, resultando em um desempenho mais eficiente em aplicações de alta exigência. O carbonitreto de titânio é a principal matéria-prima para a produção de metais duros à base de TiCN, sendo misturado com Ni/Co, carboneto de molibdênio (Mo₂C) e outros carbonetos refratários (MATSUDA, 2020) N. Em comparação com os carbonetos cementados tradicionais à base de carbeto de tungstênio (WC), amplamente utilizados, os metais duros com matriz de TiCN apresentam maior dureza, menor coeficiente de atrito e melhor resistência à oxidação (KANG *et al.*, 2020).

Atualmente, os metais duros à base de TiCN são amplamente empregados em usinagem, corte, conformação de ferramentas e peças resistentes ao desgaste. Graças à sua alta dureza, resistência mecânica e estabilidade térmica, esses materiais têm sido utilizados como revestimentos de proteção para pastilhas de metal duro, ferramentas e matrizes, prolongando sua vida útil e reduzindo custos operacionais (ZHENG *et al.*, 2020).

Os metais duros à base de TiCN são constituídos por grãos rígidos de TiCN unidos por uma fase ligante metálica, geralmente composta por cobalto (Co), níquel (Ni) ou ferro (Fe), formada durante a sinterização em fase líquida em temperaturas elevadas. A fase dura é responsável pela resistência ao desgaste, enquanto a fase ligante contribui para o aumento da tenacidade. A matriz pode ser reforçada com diferentes carbonetos de metais de transição para aprimorar determinadas propriedades. A adição de carbeto de nióbio (NbC) ou carbeto de tântalo (TaC) melhora o desempenho em cortes interrompidos, pois contribui para o aumento da dureza a quente e da resistência ao choque térmico. O carbeto de vanádio (VC) melhora a resistência à fadiga, enquanto a presença de carbeto de háfnio (HfC) ou carbeto de zircônio (ZrC) reduz as tensões entre diferentes fases microestruturais. Já o carbeto de tungstênio (WC) é adicionado para aumentar a tenacidade (KUMAR; KUMAR; BASU, 2007).

Os metais duros à base de Ti(C,N) apresentam alta dureza, boa estabilidade química e resistência ao desgaste, sendo amplamente empregados na fabricação de ferramentas de corte e peças resistentes à abrasão. No entanto, quando comparados às ferramentas baseadas em carbeto de tungstênio (WC), apresentam maior fragilidade e menor tenacidade à fratura (XIONG *et al.*, 2018). Assim, pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de composições e processos de sinterização que permitam melhorar a resistência e a tenacidade desses materiais, tornando-os mais competitivos para aplicações exigentes. O estudo da relação entre microestrutura e propriedades mecânicas segue sendo um dos principais desafios na evolução dos metais duros à base de TiCN, atraindo grande interesse na indústria e na pesquisa acadêmica (PARK; NAM; KANG, 2016).

A Tabela 1 apresenta as propriedades específicas do TiC e TiN, a partir das quais se pode julgar aproximadamente as propriedades do TiCN (PENG; MIAO; PENG, 2013). Desta forma, o TiCN possui as propriedades de TiC e TiN: alta dureza, alto ponto de fusão, boa resistência à corrosão, excelente resistência ao desgaste, boa estabilidade química, alta condutividade térmica e elétrica, etc. (LIU *et al.*, 2004; ZHANG; YAN; TANG, 2010).

| Propriedades | TiC | TiN |
|---|---------------|---------------|
| Peso molecular | 59,9 | 61,9 |
| Tipo de estrutura cristalina | NaCl | NaCl |
| Parâmetro de célula unitária (nm) | 0,4318-0,4328 | 0,4240-0,4249 |
| Ponto de fusão (K) | 3340-3530 | 3223 |
| Densidade (g/cm ³) | 4,90-4,93 | 5,39-5,44 |
| Condutividade Térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹) | 17-24 | 29 |
| Coeficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /K) | 7,40-7,95 | 9,35 |
| Micro dureza Vickers (GPa) | 30-32 | 20-20,5 |
| Módulo de Elasticidade (GPa) | 315-450 | 251 |

Tabela 1. Propriedades do TiC e TiN. Adaptado de (GUO, R. *et al.*, 2002).

Foi demonstrado por Zhang (1993) que as propriedades do Ti(C, N) são amplamente influenciadas pela razão (N / (C + N)). As propriedades físicas foram investigadas em função do teor de nitrogênio e demonstraram que as condutividades elétrica e térmica aumentam com o aumento do teor de nitrogênio, enquanto a micro dureza diminui. A variação do conteúdo de carbono influencia significativamente a morfologia final e as propriedades dos metais duros à base de Ti (C, N). O controle adequado do teor de carbono pode melhorar a molhabilidade entre os grãos cerâmicos e a fase ligante, reduzindo os óxidos nos pós crus (RAJABI; GHAZALI; DAUD, 2015). No entanto, o excesso de carbono pode causar a formação de grafite e diminuir as propriedades mecânicas, principalmente ao longo dos limites das partículas de cerâmica. Em materiais a base de Ti (C, N) esse excesso gera poros e segregação de carbono, o que resulta em diminuição da dureza e tenacidade à fratura. Além disso, a adição de carbono pode alterar o comportamento de dissolução dos carbonetos (SEO; KIM; KANG, 2011).

Cheng *et at.* (2011), estudaram a influência do teor de carbono nas propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos de TiCN depositados pela técnica de deposição de arco filtrado de grande área (LAFAD) e concluíram que o carbono influencia diretamente as propriedades do material. A dureza e módulo efetivos do TiCN em função do teor de C nos revestimentos são mostrados na Figura 4, onde a dureza e o módulo efetivos aumentam com o aumento do teor de C nos revestimentos, atingindo um máximo de 39,5 GPa a um teor de C de 2,8 at%. Acima do valor de 2,8 at% a dureza diminui linearmente com o aumento adicional do teor de C.

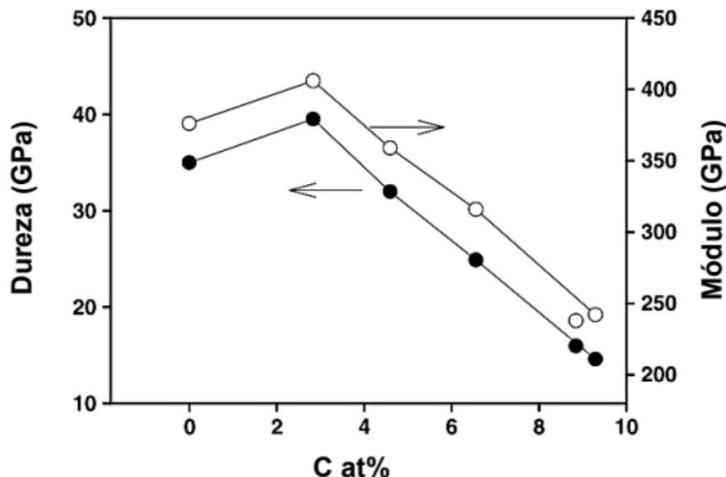


Figura 4. Dureza e módulo efetivos do TiCN em função do teor de C nos revestimentos. Adaptado de (CHENG *et at.*, 2011).

Na Figura 5, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos revestimentos TiCN no estado estacionário como uma função do teor de C são mostrados e afirmam que a taxa de desgaste dos revestimentos de TiCN é fortemente dependente do teor de C. Para revestimentos de TiN puros, a taxa de desgaste é de cerca de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. No entanto, após adicionar 2,8 at.% de C, a taxa de desgaste reduziu 62% para $9,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (CHENG *et al.*, 2011).

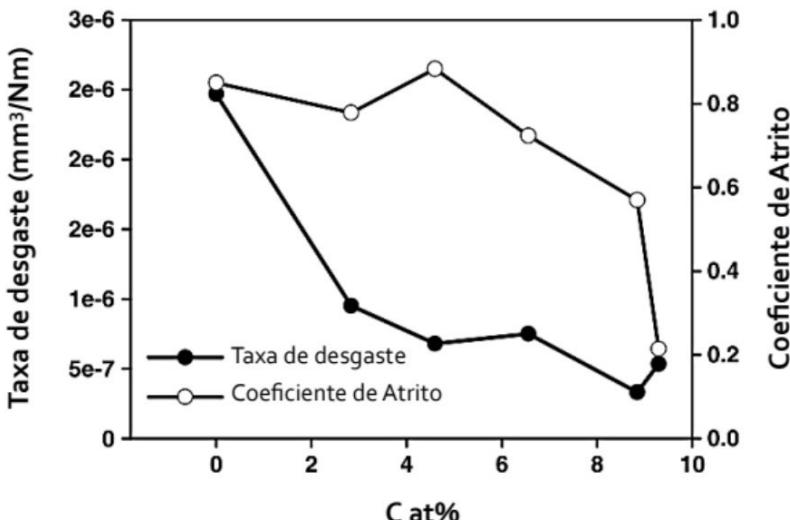


Figura 5. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de revestimentos TiCN em função do teor de C nos revestimentos. Adaptado de (CHENG *et al.*, 2011).

A inclusão de átomos de carbono na rede TiN aumenta substancialmente a dureza e reduz o coeficiente de atrito. O carbonitrito de Titânio (TiCN) tem alta estabilidade química e propriedades mecânicas superiores, como baixo coeficiente de atrito (0,21), alta dureza (HV 2500–3000), alto ponto de fusão (3050 °C), alta condutividade térmica ($35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) condutividade elétrica e excelente resistência ao desgaste. As melhores propriedades de desgaste do TiCN em relação ao TiN são atribuídas à sua maior dureza e a presença de carbono, que atua como um lubrificante, resultando em menor atrito e desgaste (AJIKUMAR *et al.*, 2012; MATSUDA, 2020; SIEW *et al.*, 2013).

Narasimhan *et al.*, (1995) descobriram que o revestimento de TiN tinha tamanhos de cristalito maiores e melhor propriedade de adesão do que o TiCN, mas o TiCN tinha uma microdureza maior do que o TiN. Os tamanhos de grão menores do TiCN produzem uma lubricidade de superfície mais suave e ligeiramente maior do que o TiN e, portanto, o coeficiente de atrito do TiCN é constantemente menor do que o do TiN e o revestimento de TiCN pode reduzir significativamente a força de corte melhor que o revestimento de TiN. Relatou também que as ferramentas de corte com revestimento TiCN têm melhor resistência ao desgaste e vida útil mais longa do que as ferramentas de corte com revestimento TiN no torneamento de aço AISI 4340. No entanto, TiCN torna-se mais grosso com o aumento do conteúdo de nitrogênio.

Apesar das propriedades interessantes do carbonitreto de Titânio, um corpo sinterizado de TiCN puro, dificilmente é usado devido à sua fragilidade e baixa tenacidade. Portanto, o TiCN é geralmente usado como uma fase dura em matrizes de metal duro ou como compostos para as aplicações mais exigentes, onde constitui a fase dura e é ligado com níquel e/ou cobalto, por exemplo, para formar um material duro e resistente ao desgaste (CARDINAL *et al.*, 2009).

Cardinal *et al.*, (2009), sintetizaram na Hot Press (HP) o TiCN puro, onde pós de TiC e TiN foram misturados por 24h e então prensados a quente em uma matriz de grafite sob argônio por 1h à 1850 °C, à uma pressão de 50 MPa. Obtiveram amostras de 37 mm de diâmetro e cerca de 5 mm de altura. Três composições de Ti (C, N) foram estudadas (70/30, 50/50 e 30/70 at%). A Tabela 2 apresenta as propriedades obtidas com as diferentes proporções. Como esperado, a dureza aumenta continuamente com o aumento da porcentagem de carbono, uma vez que a dureza do TiC (3000Hv) é superior à dureza TiN (1800Hv), resultados confirmados por Chen *et al.*, (2000) e Gibas *et al.*, (1997). No entanto, a tenacidade à fratura e a resistência à flexão atingem o valor máximo para a composição $\text{TiN}_{0,5}\text{C}_{0,5}$. Na verdade, a composição $\text{TiN}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ apresenta a melhor microestrutura em comparação com as outras composições, mostrada na Figura 6. Os módulos elásticos são bastante semelhantes, exceto para a composição $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, que mostra o melhor valor de 510 GPa.

| | ρ (%) | Parâmetro de rede (nm) | K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) | σ , (MPa) | $HV_{0,3}$ (kg/mm ²) | E (GPa) | Resistividade Elétrica ($\mu\Omega\text{cm}$) |
|----------------------------------|------------|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|---------|---|
| $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ | >98 | 0,4265 | $5,4 \pm 0,62$ | 360 ± 30 | 1740 ± 150 | 467 | 52,3 |
| $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ | >98 | 0,4280 | $6,3 \pm 0,03$ | 435 ± 10 | 2100 ± 165 | 473 | 76,6 |
| $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ | >98 | 0,4296 | $5,7 \pm 0,1$ | 330 ± 40 | 2120 ± 84 | 510 | 95,1 |

Tabela 2. Propriedades Mecânicas dos pós de TiC + TiN prensado a quente à 1850 °C. Adaptado de (CARDINAL *et al.*, 2009).

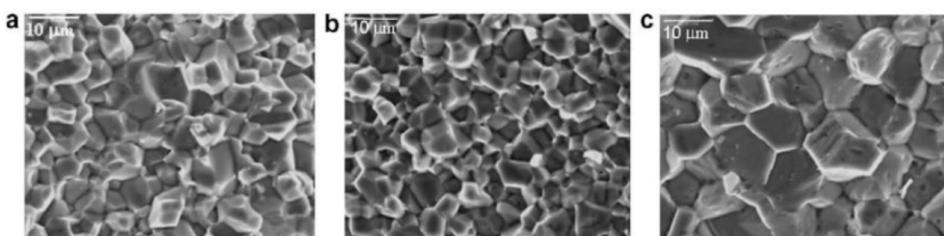


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de materiais baseados em TiCN: a) $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ b) $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ e c) $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. Adaptado de (CARDINAL *et al.*, 2009).

Zhang *et al.*, (2006) estudou algumas variações na composição do TiCN e constatou que as matrizes de metal duro com $\text{TiN}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ apresentaram maior dureza e resistência à ruptura transversal que os demais, o que se deve à microestrutura com fase dura mais fina e dispersiva e borda mais fina.

Kang *et at.*, (2020), sinterizaram amostras com o TiCN puro, e também outras amostras com combinações com carbonetos (WC, Mo₂C, TaC), e solução sólida pré-ligada (Ti, W, Mo, Ta) (C, N), em um forno de sinterização à vácuo. À medida que a temperatura atingiu 1150°, introduziu-se nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 L/min. Finalmente, a temperatura foi mantida em 1450 °C por um tempo de reação de 2h e posteriormente resfriado a vácuo. Relataram que as amostras de TiCN puro apresentam alta dureza e que a resistência ao desgaste depende da dureza e de outras propriedades mecânicas abrangentes dos materiais. A superfície relativamente áspera e o alto coeficiente de atrito trazem uma maior força de cisalhamento para as partículas. Por outro lado, a baixa resistência e tenacidade, não podem impedir efetivamente a geração de trincas e descamação das partículas, levando ao intenso desgaste abrasivo. A Tabela 3 apresenta as propriedades encontradas.

| | Tamanho (μm) | Pressão Sinterização (MPa) | p (%) | HV (kg/mm ²) | K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) | Resistência à Ruptura Transversal (MPa) |
|------|------------------------------|----------------------------------|---------|-----------------------------|--|---|
| TiCN | 3,0 | 35 | 96 | 1760 \pm 18,5 | 5,2 \pm 0,17 | 650 |

Tabela 3. Propriedade mecânicas dos materiais estudados por Kang *et at.* (2020). Adaptado de (KANG *et at.*, 2020).

Liu *et at.* (2017) sinterizaram o TiCN puro através da SPS, em temperatura entre 1600 °C – 2200 °C e alcançaram densidades relativas acima de 90% à partir da temperatura de 1750 °C. Relataram que com o aumento da densidade relativa de 90% para 96,43% a dureza Vickers também aumentou de 4326 HV para 6762 HV, respectivamente. A Figura 7 mostra uma micrografia da morfologia das amostras sinterizadas a 1600 °C e 1700 °C.

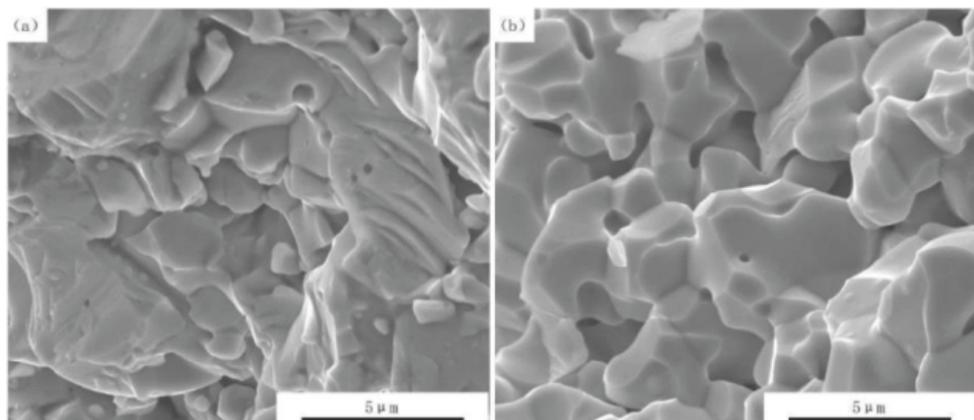


Figura 7. Imagens de MEV de morfologias de fratura em (a) 1600 °C e (b) 1700 °C (patamar isotérmico de 30 min, e pressão aplicada 50 MPa). Adaptado de (LIU *et al.*, 2017a).

Zgalat-Lozynskyy *et al.* (2011) sinterizaram o pó de TiCN puro nanoestruturado através da SPS, e apresentaram algumas propriedades do sinterizado, mostrado na Tabela 4. Foram sinterizadas amostras em regime linear e não linear e temperatura de até 1600 °C.

| Propriedades | TiCN | TiCN |
|--|------------|--------------------|
| Regime SPS | Não linear | 7 MPa – 200 °C/min |
| Temperatura Final | 1400 | 1600 |
| Densidade (g/cm ³) | 0,98 | 0,94 |
| Tamanho de grão (nm) | 150 | 320 |
| Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2}) | 3,2 | - |
| Dureza Vickers (GPa) | 21,6 ± 0,9 | 11,3 ± 2,4 |
| Nanodureza Vickers (GPa) | 33 ± 2,4 | - |
| Módulo de Elasticidade (GPa) | 378 | - |

Tabela 4. Propriedades do TiCN sinterizado via SPS. Adaptado de (ZGALAT-LOZYN SKYY; HERRMANN; RAGULYA, 2011).

Aplicações do TiCN e Tecnologias Relacionadas

Desde o desenvolvimento da técnica de sinterização em fase líquida para a fabricação de materiais compósitos à base de carbonetos e metais do grupo do ferro, foi possível alcançar uma combinação altamente eficaz de dureza e tenacidade. Essa inovação permitiu a aplicação desses materiais em uma ampla variedade de ferramentas de corte e perfuração, tornando-os essenciais para a indústria de metais duros (LENGAUER, 2000).

No desempenho de corte, a elevada entalpia de formação do TiCN confere maior resistência contra acúmulo de material na aresta da ferramenta, incrustações e formação de poros, resultando em uma vida útil mais longa. Além disso, o desgaste de flanco reduzido durante o corte de aços endurecidos em velocidades elevadas melhora a estabilidade operacional e aumenta a produtividade. Assim, ferramentas de corte à base de TiCN são amplamente utilizadas em fresamento de alta velocidade, desbaste e semiacabamento de ligas de carbono, aços inoxidáveis, aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), além de aços utilizados em próteses. Essas ferramentas garantem excelente acabamento superficial e tolerâncias estreitas, mesmo em materiais de difícil usinagem, como superligas, para os quais os metais duros convencionais à base de TiC não são adequados (ZHANG, 1993).

O carbonitreto de titânio possui um amplo espectro de aplicações em ambientes de alta exigência mecânica e térmica. Sendo um material cerâmico de temperatura ultra alta (UHTC), ele tem sido amplamente utilizado em ferramentas de corte, transistores semicondutores para eletrodos de porta, revestimentos de alta resistência ao desgaste em condições agressivas, dispositivos ópticos e cadiinhos refratários. Além disso, sua aplicação se estende a diodos Schottky de baixa barreira e fornos de alta temperatura, devido à sua

resistência térmica e estabilidade química. O TiCN vem progressivamente substituindo aços de alto carbono em processos de usinagem, pois mantém elevada resistência mecânica mesmo em temperaturas extremas. Sua durabilidade e tolerância a impactos mecânicos o tornam ideal para discos de freio com revestimento cerâmico, eixos extrudados submetidos a torneamento a frio, ranhuras de eixo em caixas de engrenagens e revestimentos para tornos verticais e ferramentas de alta velocidade (AKINRIBIDE *et al.*, 2020).

Além das aplicações em ferramentas de corte e revestimentos protetivos, o carbonitreto de titânio também desempenha um papel fundamental na indústria automotiva. O processo de carbonitretação é amplamente empregado como um tratamento termoquímico para melhorar a dureza superficial de componentes de aço, tornando-os mais resistentes ao desgaste. Esse tratamento consiste no enriquecimento da camada superficial dos componentes com carbono e nitrogênio, por meio do aquecimento em uma atmosfera controlada, dentro da faixa de temperatura de austenitização. Após esse processo, as peças são temperadas para induzir a transformação martensítica, o que aumenta sua resistência mecânica. Esse tratamento é amplamente aplicado em peças de transmissão de força, como engrenagens e componentes submetidos a altos esforços mecânicos, garantindo maior durabilidade e desempenho operacional (KAROLAK *et al.*, 2017).

Os revestimentos obtidos por deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) à base de carbonitreto de titânio (TiCN) foram desenvolvidos para aprimorar as propriedades mecânicas das ferramentas de corte, mantendo a interface do metal duro intacta. Esses revestimentos proporcionam melhoria na adesão, maior tenacidade e resistência ao desgaste, tornando as ferramentas mais duráveis. Já os revestimentos obtidos por deposição física de vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*) conferem maior resistência ao desgaste, principalmente devido à sua elevada dureza. Além disso, as tensões residuais de compressão geradas pelos revestimentos PVD aumentam a tenacidade da aresta de corte e a resistência contra trincas térmicas, melhorando o desempenho das ferramentas em condições severas (SANDVIK, 2020).

As camadas de carbonetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição do grupo IVB, produzidas por CVD e PVD, são amplamente utilizadas para prolongar a vida útil das ferramentas de metal duro empregadas em operações de corte e fresamento. Atualmente, cerca de 90% das ferramentas de corte são revestidas, pois a superfície dessas inserções deve ser altamente resistente à interação com a peça de trabalho (por exemplo, aço), além de apresentar resistência à oxidação e excelente aderência ao substrato sinterizado. O material em si também deve possuir alta dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura. Ao longo dos anos, diversos compostos binários, ternários e quaternários foram estudados e aplicados industrialmente, sendo que grande parte deles contém titânio (Ti) devido às suas propriedades benéficas nesses revestimentos (SENNA *et al.*, 1997).

Após o desenvolvimento das primeiras monocamadas de nitreto de titânio (TiN), surgiram os sistemas multicamadas, compostos por TiN, carboneto de titânio (TiC), TiCN e óxido de alumínio (Al_2O_3). Atualmente, os sistemas multicamadas mais utilizados são TiC/TiCN/TiN e TiN/TiCN/TiN, pois apresentam maior resistência ao desgaste e à formação de trincas térmicas em comparação às monocamadas de TiN. Embora o TiCN seja altamente eficiente na interação com a peça de trabalho, a camada superior é frequentemente composta por TiN, devido à sua característica coloração amarelo-dourada, que facilita a identificação do desgaste. Além disso, Al_2O_3 é amplamente utilizado para fornecer uma interface cerâmica resistente, podendo ser aplicado tanto diretamente em contato com a peça de trabalho quanto em sistemas multicamadas, como Al_2O_3/TiN . A maioria desses revestimentos é depositada por CVD devido à sua excelente adesão e estabilidade térmica (SU; KAO, 1998).

A cobertura do TiCN torna a ferramenta de corte rotativa com maior dureza e maior escolha para aplicações em materiais abrasivos onde é exigido maior resistência (SANDVIK, 2020). A Figura 8 apresenta inserts de metais duros com aplicação de camadas de TiCN.

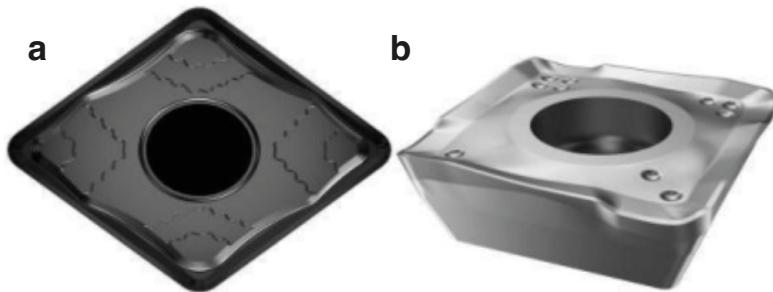


Figura 8. Inserts de metal duro com a) cobertura CVD b) cobertura PDV. Adaptado de (SANDVIK, 2020).

A Figura 9 destaca uma microestrutura de um revestimento de TiN / TiCN / Al_2O_3 / ZrCN produzido pela WIDIA (2020) para um tipo de metal duro usado para tornear aços. A Figura 10 apresenta uma microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas. A Figura 11 traz uma imagem real de uma dessas ferramentas em operação.

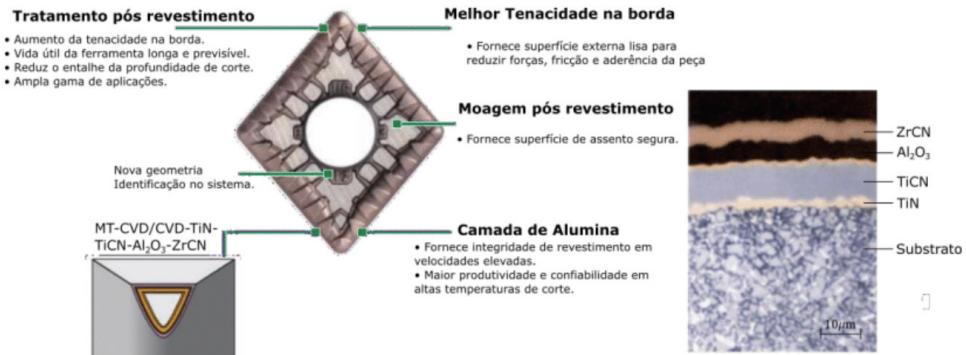


Figura 9. Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço. Adaptado de (WIDIA, 2020; LENGAUER, 2000).

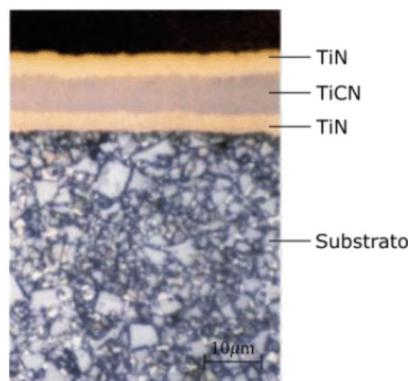


Figura 10. Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas. Adaptado de (LENGAUER, 2000).

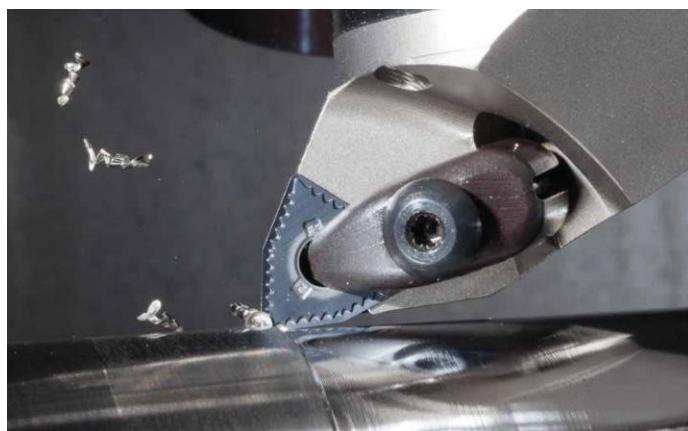


Figura 11. Imagem real de um insert de metal duro com cobertura de carbonitreto em operação de torneamento. Adaptado de (WIDEA, 2020).

Processamento e Modificação Estrutural do TiCN a partir da adição de Nb, Zr e Grafeno

Uma das maneiras mais comuns de preparar carbonitreto de Titânio é prensar a quente (*Hot Press* - HP) uma mistura de pós de TiC e TiN a vácuo ou atmosfera de argônio à 1700–2400 °C (CHEN *et al.*, 2000; ETTMAYER; KOLASKA, 1995). Uma das maneiras mais comuns de preparar carbonitreto de Titânio é prensar a quente (HP) uma mistura de pós de TiC e TiN a vácuo ou atmosfera de argônio à 1700–2400 °C. Nos últimos anos, o método de sinterização por plasma pulsado (SPS) tem sido usado para densificar pós de carbonitreto de Titânio a uma temperatura relativamente inferior, além de menor tempo de sinterização em comparação aos métodos convencionais de sinterização (ROMINIVI *et al.*, 2020). A seguir, são apresentadas algumas formas de sintetização do carbonitreto de Titânio (TiCN).

Wu *et al.* (2019) sintetizou carbonitreto de Titânio por um método de redução carbotérmica de duas etapas. Um precursor de fase única $\text{TiC}_n\text{O}_{1-n}$ foi inicialmente preparado a partir da reação entre o dióxido de Titânio e o negro de fumo em atmosfera de argônio. Em seguida, o precursor foi usado como matéria-prima para preparar $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$. Para a produção do $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, o precursor foi ainda mais carbotermicamente reduzido e nitretado em atmosfera de gás nitrogênio. O $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ foi obtido sob temperatura de 1773 K por 4 h na primeira etapa e 1873 K por 8 h na segunda etapa. A Figura 9 apresenta algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos produtos obtidos.

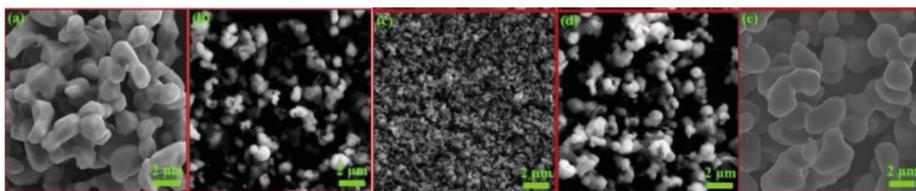


Figura 9. Imagens de MEV dos produtos obtidos à 1873 K por 8 h: a) TiN; b) TiC0,3N0,7; c) TiC0,5N0,5; d) TiC0,7N0,3; e) TiC. Adaptado de (WU *et al.*, 2019).

Em um estudo feito por Zhang *et al.* (2020b) foram identificados a formação de carbonitretos de Titânio e Nióbio. Onde foi utilizado um aço para dutos laminado a quente, o qual foi reforçado com a adição de elementos de microliga, como Nb e Ti. Corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 5 mm e comprimento de 10 mm foram usinados a partir do aço experimental. Um dilatômetro foi usado no processo de austenitização, que envolveu o aumento da temperatura para várias temperaturas de austenitização a uma taxa de 5° C/s por 600 s, seguido de resfriamento à temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 1° C/s. A Figura 10 apresenta uma microscopia feita nas amostras apontando os pontos onde se formaram os carbonitretos.

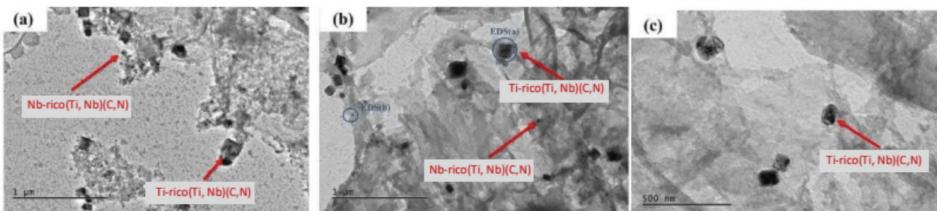


Figura 10. Os dois tipos de precipitados nas amostras após a manutenção nas diferentes temperaturas de austenitização por 600 s: (a) 950 °C, (b) 1050 °C e (c) 1150 °C. Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2020)

El Azhari *et al.* (2020) sintetizou amostras de metal duro (WC-6%Co), depositando sistemas de revestimento/substrato consistindo em camadas de carbonitreto de Titânio (TiCN) e carbonitreto de Zircônio (ZrCN). Os filmes foram depositados em um reator CVD de parede quente usando cloreto de metal, acetonitrila e reagente de hidrogênio a temperaturas entre 885 e 930 °C (processo CVD de temperatura moderada, MT-CVD). Também foram executados testes de pastilhas de fresamento industrial, e verificou-se que os sistemas revestidos com ZrCN exibem uma integridade mecânica mais elevada do que as contrapartes de TiCN, sendo as principais razões, tensões residuais térmicas relativamente diferentes geradas durante o resfriamento CVD, como resultado do coeficiente de expansão térmica dissimilar entre o revestimento e o substrato, bem como a resistência coesiva intrínseca dos revestimentos estudados. O modelo esquemático das amostras sintetizadas está demonstrado na Figura 11.

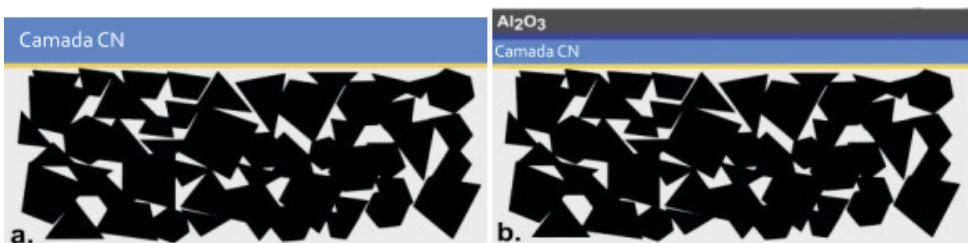


Figura 11. Esboço de montagem de camadas para os sistemas de revestimento / substrato estudados:
a) Carbonitreto de camada única [(C, N) -s] carboneto cimentado revestido, incluindo camada intermediária de TiN fina (amarela) depositada no substrato, antes da deposição do revestimento CN.
b) Carboneto cementado multicamada [(C, N) -m] revestido onde, além da referida camada de TiN, uma intercamada de Ti (C, N, O) (azul escuro) é depositada na camada de CN, antes da deposição de Al_2O_3 .
Adaptado de (EL AZHARI *et al.*, 2020)

Na Figura 12, é possível observar as partes separadas do metal duro e dos carbonitretos utilizados, além de mostrar trincas transversais, nucleando na superfície e propagando-se para o substrato, evidenciadas em ambos os casos, após indentaçāo.

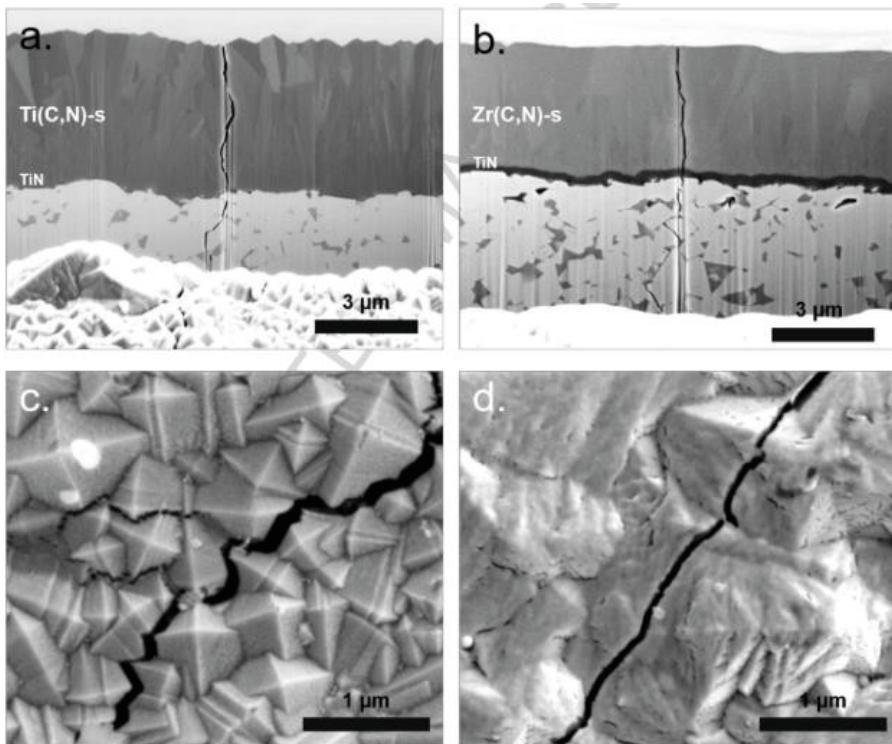


Figura 12. Imagens MEV: a, b) Seções transversais em trincas circunferenciais (localizadas na borda de impressões residuais) induzidas por indentação esférica sob uma carga aplicada de 2200N para amostras de TiCN-s e ZrCN-s, respectivamente. c, d) trincas circunferenciais referidas para espécimes de TiCN-s e ZrCN-s, respectivamente. Adaptado de (EL AZHARI *et al.*, 2020).

O Grafeno tem sido amplamente explorado para melhorar as propriedades funcionais e mecânicas dos compósitos de matriz de metal (MMCs) para uma ampla gama de aplicações devido às suas ótimas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (CHEN; JIANG, 2020; MADHANKUMAR; ANTHONY XAVIOR, 2024). Muitas tentativas de melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas, com a utilização de nanoestruturação de grãos e a adição de reforços, têm sido realizadas (GAVALDA-DIAZ *et al.*, 2025). Esses métodos têm o objetivo semelhante de fornecer limites de grão intrínsecos recém-formados ou interfaces extrínsecas que impendem o movimento de deslocamento e fazem um longo caminho para a propagação de trincas (CHENG CHEN, 2024; LIU, *et al.*, 2017).

Os mecanismos responsáveis pelo aumento da tenacidade à fratura em matrizes cerâmicas reforçadas com grafeno podem ser classificados em três categorias principais: (1) deflexão de trincas, (2) contenção e ponte de trincas e (3) arrancamento de grafeno de poucas camadas (SHI *et al.*, 2023). A deflexão de trincas ocorre quando a propagação natural da trinca é alterada ao encontrar uma placa de grafeno, desviando sua trajetória para um caminho de menor resistência. Isso acontece quando a energia da trinca não é

suficiente para atravessar diretamente a barreira imposta pelo grafeno, resultando no seu redirecionamento ao longo das superfícies do material. Esse efeito é particularmente eficaz quando as nanoplaças de grafeno estão bem distribuídas na matriz cerâmica, pois essas estruturas atuam como barreiras físicas altamente resistentes, impedindo a propagação direta da trinca e contribuindo significativamente para o aumento da resistência do compósito.

A maior eficácia dos mecanismos de enrijecimento das nanoplaças de grafeno sobre outras fibras ou reforços decorre de sua capacidade de envolver completamente os grãos devido à sua natureza 2D, o que leva a uma área interfacial maior com a matriz e reduz as vias de energia mais baixas disponíveis para a propagação de trincas. No entanto, as nanoplaças também têm mecanismos de dissipação de energia intrínsecos, ou seja, independentes da matriz, que os tornam reforços ideais para fornecer tenacidade (NIETO *et al.*, 2017).

Cui *et al.* (2020) investigaram o desempenho de corte e mecanismos de falha da ferramenta de corte de cerâmica reforçada ATG (abreviação de Al₂O₃ / Ti (C, N) / GNPs), em torneamento a seco contínuo de Inconel 718, até uma velocidade de corte de 500 m/min, e compararam os resultados com os da ferramenta comercial Sialon KY1540. Os autores concluíram que a adição de GNPs à ferramenta Al₂O₃ / Ti (C, N) não apenas aumenta a dureza e a tenacidade à fratura em altas temperaturas, mas também reduz o coeficiente de atrito entre as pastilhas e a peça de trabalho. Consequentemente, as ferramentas ATG mostraram maior resistência ao desgaste e à fratura e melhor desempenho de corte do que a pastilha KY1540 durante a usinagem do Inconel 718, especialmente em velocidade de corte ultra alta (> 300 m / min). Cui e colaboradores mostram que os principais mecanismos de reforço são o modo misto de fratura intergranular e transgranular, refino de grãos de matriz, deflexão de trinca, ponte de trinca e arrancamento de GNPs.

De um modo geral, foi provado que a condutividade térmica e as propriedades mecânicas dos materiais compósitos dependem em grande medida do teor de Grafeno, do grau de dispersão e da ligação da interface entre o Grafeno e a matriz metálica / cerâmica. O baixo teor de Grafeno levará a um melhor desempenho, enquanto um maior teor reduzirá o desempenho do material compósito, que se deve, principalmente, à formação de aglomerados de Grafeno (SABOORI *et al.*, 2018).

Muitos materiais estruturais operam a temperaturas elevadas, onde boas propriedades térmicas, como condutividade, são necessárias para transferir calor de forma eficiente e, assim, evitar o acúmulo de calor que poderia levar à deterioração da integridade estrutural. Vários estudos observaram indiretamente que a condutividade térmica é melhorada com GNPs em cerâmicas devido à melhorias na densificação (NIETO *et al.*, 2017).

Rutkowski *et al.*, (2015) verificaram diretamente uma variedade de propriedades térmicas do compósito Al₂O₃– GNP. O compósito foi sinterizado por HP e SPS com até 16,5 % em massa de GNP, para investigar os efeitos dos GNPs na estabilidade térmica, difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica. No caso de compósitos

obtidos por SPS, a condutividade é menor do que para o material de alumina pura e também menor do que os valores para o mesmo teor de Grafeno (exceto de 10% em massa) e a medição da condutividade térmica de compósitos sinterizados com plasma pulsado mostra que o tipo de Grafeno com baixo teor não tem influência significativa na condutividade térmica.

Li, *et al.*, 2014) investigaram o desempenho de desgaste de revestimentos de ZrO₂ – GNP preparado por uma técnica de pulverização de plasma, sob cargas normais de 10 – 100 N. Os autores constataram que a adição de 3,36% em volume de GNP levou a volumes de desgaste reduzidos em todos os carregamentos. Uma redução de aproximadamente 50% no volume de desgaste foi alcançada sob uma carga de 100 N.

Cui *et al.* (2018) sintetizaram por prensagem à quente Al₂O₃ / (W, Ti) C / Grafeno, e constataram que a tenacidade à fratura e a resistência à flexão do compósito adicionado com apenas 0,2% em peso de GNPs foram significativamente melhoradas em cerca de 35,3% (~ 7,78 MPam^{1/2}) e 49% (~608,54 MPa), respectivamente, em comparação com as amostras sem GNPs, enquanto a dureza foi mantida em torno de 24,22 GPa. Os GNPs uniformemente dispersos formam uma rede, o que ajuda a melhorar a condutividade térmica das ferramentas de materiais compósitos. Além disso, também pode ser observado que o Grafeno multicamadas (MLG) fornece autolubrificação suficiente e reduz a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito. Todos esses recursos contribuem para estender a vida útil da ferramenta (CUI *et al.*, 2018).

Cao, *et al.*, 2017) sintetizaram um compósito de matriz Ti6Al4V com adição 0,5% em peso de Grafeno por prensagem isostática à quente, com pressão de 150 MPa, a 700 °C, e então com forjamento isotérmico a uma taxa de forjamento de 3%, a 970 °C. Os resultados indicaram que os GNPs podem ser introduzidos homogeneousmente na matriz de Titânio. Foi visto nos exames de microestrutura que o Titânio e o Grafeno formaram estruturas TiC no compósito após 970°C. Os autores observaram que o Grafeno foi homogeneousmente distribuído nas partículas de TiC. Como resultados, a resistência à tração e ao escoamento foram notadamente melhoradas pelo reforço de 0,5% em peso de GNPs, com quase nenhuma perda de ductilidade.

Song *et al.*, (2016) sinterizaram pó de Titânio puro com Grafeno multicamadas (MLG) com 0,5% - 1,5% em peso de Grafeno, via sinterização por plasma pulsado (SPS), com temperatura de 1100 °C, pressão de 40 MPa, taxa de aquecimento de 150 °C/min e um patamar isotérmico de 6 min. Foi observado, com a adição de 0,5% em peso de Grafeno multicamadas, um aumento nas propriedades, como módulo de elasticidade, dureza e resistência ao escoamento do compósito produzido pela adição de Grafeno multicamadas em relação ao Ti puro. Neste estudo, o fato de compósitos com matriz de Titânio metálico reforçado com MLG apresentarem maior dureza e módulo de elasticidade foi atribuído à presença de carboneto de Titânio e óxidos de Titânio formados durante a sinterização e/ou processo de mistura do pó. Em contrapartida, a adição de 1,5% em peso de MLG causou

uma ligeira diminuição na dureza e no módulo de elasticidade nos compósitos. O Grafeno multicamadas pode ser usado não apenas como uma excelente fase de reforço, mas também como uma excelente fase de lubrificante. A melhoria significativa no desempenho tribológico é atribuída à autolubrificação do MLG e à camada de fricção facilmente formada na interface de contato.

Sadegh Moghanlou *et at.*, (2021) a monolithic TiN, and a graphene-added TiN ceramics were fabricated using spark plasma sintering technique at 1900 °C for 7 min under 40 MPa. The microstructure of the polished and fractured surfaces of both samples was analyzed by scanning electron microscopy. Adding graphene resulted in a 2% reduction in the relative density, but led to obtaining a fine-grained microstructure. The consumption of graphene nano-additive during the sintering, through the reduction of surface oxide layers of TiN matrix (TiO₂) investigaram a difusividade térmica e condutividade de cerâmicas à base de TiN, com a adição de nanoplaças de Grafeno, com 6% em peso. Os autores sinterizaram duas amostras através da sinterização por plasma pulsado, uma cerâmica TiN monolítica e uma cerâmica TiN com adição de Grafeno, a 1900 °C, por 7 min, sob pressão de 40 MPa. A adição de Grafeno resultou em uma redução de 2% na densidade relativa, entretanto, levou à obtenção de uma microestrutura de granulação fina. Um outro fato interessante foi que o Grafeno reagiu com a impureza de óxido de superfície (TiO₂) durante a sinterização e se converteu no TiC transiente, o que finalmente levou à formação de Carbonitreto de Titânio (TiN_{0,8}C_{0,2}). O TiN-6% em peso da amostra de Grafeno obteve menor condutividade térmica em comparação com o TiN monolítico, o que pode ser atribuído ao menor tamanho de grão da amostra adicionada de Grafeno.

Estudos também mostraram que a adição de Grafeno reduz o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste de substratos de TiAl, o que pode ser atribuído à autolubrividade do Grafeno e à melhoria da dureza dos materiais compósitos à base de Ti devido à adição de Grafeno (CHEN, JIANG, 2020) a new type of transition-metal carbonitride VWCN is proposed by introducing the fourth element W into the ternary V₂CN system. The value of valence electron concentration (VEC).

Materiais alótropos do carbono como Grafeno, nanotubos de carbono (CNTs), negro de carbono, fibra de carbono e grafite têm sido usados como fonte de carboneto, assim como reforço em compósitos de matriz de Titânio, com o intuito de aprimorar suas propriedades mecânicas (VASANTHAKUMAR *et at.*, 2019).

A dispersão do nanocarbono é sempre uma tarefa desafiadora devido à sua aglomeração durante o processamento. Existem diversas técnicas, como mistura, secagem por spray e adição de surfactante para a dispersão eficaz de fontes de carbono em matriz de metal e cerâmica. Dentre todas as técnicas utilizadas, o moinho de bolas tem se mostrado uma técnica adequada para dispersão uniforme de reforços de nanocarbono na matriz (AWOTUNDE *et at.*, 2019; TAPASZTÓ *et at.*, 2011).

A força de impacto e a força de cisalhamento introduzidas pela esfera de moagem podem quebrar a força de van der Waals na camada intermediária entre as folhas de Grafeno e quebrar os aglomerados. Ao mesmo tempo, a rotação de alta velocidade da jarra de moagem promove a dispersão uniforme e homogeneização do pó. Uma razão pela qual o moinho de bolas é um método popular de mistura de pós de cerâmica / metal e Grafeno é que a alta força de cisalhamento gerada pelo moinho de bolas pode ser usada para esfoliar o GNP das partículas de grafite (MICHÁLKOVÁ *et at.*, 2014)

Conforme Nieto *et at.* (2017), devido ao mecanismo de dissipação de energia inerente ao Grafeno, que inibe a nucleação e propagação de trincas, a adição de Grafeno continua a aumentar a tenacidade e a resistência à flexão em CMC. Devido ao refinamento do grão induzido pelo GNP, a incorporação da fase de Grafeno macio também levou a uma maior dureza em alguns estudos. As excelentes propriedades funcionais do Grafeno têm um efeito benéfico durante o processamento, como maior condutividade elétrica e térmica. Isso leva a uma maior transferência de calor e uniformidade da microestrutura resultante, especialmente em cerâmicas condutoras processadas por SPS.

As excelentes propriedades funcionais do Grafeno levam a uma melhor condutividade elétrica e térmica de metais e CMC. Devido à sua considerável condutividade elétrica e condutividade térmica, a utilização de Grafeno pode efetivamente facilitar o processo de sinterização e suprimir o crescimento do grão, aumentando a densificação. Os GNPs podem desempenhar um papel como placas condutoras de calor facilitando o processo de aquecimento, melhorando a distribuição da corrente e do calor durante o processo de aquecimento, ao passo que agem como placas dissipadoras de calor, dificultando o crescimento dos grãos por aumentar a taxa de resfriamento durante o processo de resfriamento (SUN; ZHAO, 2018). Relacionado a sua adição ao TiCN, ficará alocado nos contornos de grãos, evitando que haja a difusão atômica entre os contornos, impedindo assim o crescimento de grão, além de evitar a perda de carbono. Além disso, a estrutura única e as propriedades químicas do Grafeno são promissoras para melhorar a resistência à oxidação e a biocompatibilidade de compósitos de matriz de cerâmica (NIETO *et at.*, 2017).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo revisou o estado da arte do carbonitreto de titânio (TiCN), abordando suas propriedades, aplicações e técnicas de sinterização, com foco na sinterização por plasma pulsado (SPS). O TiCN apresenta alta dureza e resistência ao desgaste, mas sua baixa tenacidade à fratura limita sua aplicação em estado puro. A SPS mostrou-se uma técnica eficiente para promover alta densificação, minimizar defeitos estruturais e aprimorar suas propriedades mecânicas, tornando-se uma alternativa promissora para a fabricação de compósitos avançados.

A análise dos estudos indicou que a adição de Nb, Zr e Ta melhora a resistência térmica e mecânica do TiCN, enquanto o uso de grafeno contribui para o aumento da tenacidade, redução do coeficiente de atrito e aprimoramento da condutividade térmica e elétrica. O controle da microestrutura e da fase ligante é essencial para otimizar a resistência ao desgaste e a estabilidade térmica do material, permitindo sua aplicação em ambientes severos.

A estrutura núcleo-borda foi identificada como um fator determinante para a melhoria das propriedades mecânicas do TiCN. A SPS demonstrou eficácia na obtenção de microestruturas homogêneas, reduzindo a segregação de fases e garantindo maior desempenho mecânico. A adição de grafeno mostrou-se uma estratégia promissora para limitar o crescimento dos grãos, reduzir tensões internas e melhorar a resistência à propagação de trincas, aumentando a durabilidade do material.

O aprimoramento do TiCN é fundamental para expandir sua aplicabilidade em setores como a metalurgia, indústria automotiva e aeroespacial. Pesquisas futuras devem focar na otimização da sinterização, na incorporação de novos elementos de liga e no aperfeiçoamento do uso do grafeno, visando melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas para aplicações mais exigentes.