# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO A BASE DE DIAMANTE E CBN PARA APLICAÇÃO EM FERRAMENTAS DE CORTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS

SAMARA VENINA SIMEN DE AZEREDO SILVA

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ JANEIRO – 2016

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO A BASE DE DIAMANTE E CBN PARA APLICAÇÃO EM FERRAMENTAS PARA O CORTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS

### SAMARA VENINA SIMEN DE AZEREDO SILVA

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Ana Lúcia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ Janeiro – 2016

#### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF 09/2016

Silva, Samara Venina Simen de Azeredo Obtenção e caracterização de compósito a base de diamante e cBN para aplicação em ferramentas de corte de rochas ornamentais / Samara Venina Simen de Azeredo Silva. - Campos dos Goytacazes, 2016. xxi, 191 f. : il. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2016. Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury. Área de concentração: Materiais de alta dureza. Bibliografia: f. 172-192. 1. ROCHAS ORNAMENTAIS - CORTE 2. SINTERIZAÇÃO 3. FERRAMENTAS DE DIAMANTE cBN I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO A BASE DE DIAMANTE E CBN PARA APLICAÇÃO EM FERRAMENTAS PARA O CORTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS

### SAMARA VENINA SIMEN DE AZEREDO SILVA

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

Aprovada em 11 de Janeiro de 2016

Comissão Examinadora:

Dra. Simone Souto da Silva Oliveira (DSc) - IFF CAMPOS

Dra. Shirlene Chagas (DSc) - LAMAV/CCT/UENF

Dr. Cássio Santos de Carvalho (DSc) - IFES

Dra. Marcia G. de Azevedo (DSc) - Presidente da Banca - LAMAV/CCT/UENF

## DEDICATÓRIA

Aos meus avós, Nerio Azeredo (*In memoriam*) e Venina Simen, à minha mãe Elizabeth Simen e ao meu esposo Victor Chagas pelo amor, carinho e apoio incondicional.

#### AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, e a Virgem Maria por estarem sempre me guiando, acompanhando meus passos e dando-me forças necessárias para completar mais uma etapa da minha vida.

À minha mãe Elizabeth Simen, que sempre esteve ao meu lado em cada momento, me apoiando durante esta jornada que se encerra.

Ao meu esposo Victor Chagas, pelo carinho, dedicação, pelas valiosas orientações e pelo incentivo durante este período de estudo.

A minha Família, por estar presente em todos os momentos, em especial aos meus primos: Affonso Simen, Alice Simen, Eduardo Azeredo, Helena Simen, Nícolas Simen, Gustavo Azeredo e Lorena Azeredo, pelos momentos de alegria.

À professora e orientadora Ana Lucia Diegues Skury, pelos ensinamentos e pelo fato de acreditar no meu potencial de trabalho, dando-me atenção e orientação.

Aos professores do LAMAV, principalmente os que se tornaram além de mestres, amigos inesquecíveis, que muito contribuíram na minha formação.

Ao querido professor e amigo Marcello Filgueira por seus ensinamentos, sinceridade e amizade.

À professora Lioudimila Matlakhova pelo carinho e amizade.

Ao professor Guerold e a professora Márcia, por seus ensinamentos e ajuda durante o curso.

Ao professor Ângelus por sua ajuda nos momentos mais críticos.

Ao professor e coordenador José Nilson por toda ajuda e atenção prestada durante o curso.

Tenho muito a agradecer aos meus amigos, Emilene, Camila Romero, Cássio, Henrique, Shirlene, Simone e Valdenir. Em especial ao meu querido amigo Dogan Sahutoglu, da empresa Thyssenkrup elevator Toronto Canadá.

A todos os funcionários do LAMAV, especialmente a Gabriel, Michel, Renan e Silvio, pelos auxílios. Enfim a todos os companheiros, funcionários e amigos do LAMAV, que de alguma forma contribuíram para o sucesso do meu trabalho.

"A coisa mais bela que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte fundamental de toda verdadeira arte e de toda ciência. Aquele que não conhece e não se maravilha, paralisado em êxtase, é como se estivesse morto: seus olhos estão fechados."

(Albert Einstein, 1930)

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	Х
ÍNDICE DE TABELAS	XVIII
ÍNDICE DE QUADROS	XX
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 – Aspectos Gerais	1
1.2 – Objetivos	3
13 – Justificativas	4
1.4 – Ineditismo	4
CAPÍTÚLO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – Desenvolvimento e Produção da Indústria mundial e Brasileira de	6
Rochas Ornamentais	
2.2 – Aspectos Econômicos do Desenvolvimento da Produção de Rochas	9
Ornamentais	
2.3 – Características da indústria de rochas ornamentais	13
2.4 – Tipos de Rochas Ornamentais	14
2.4.1 – Rochas Ígneas ou magmáticas	14
2.4.2 – Rochas Sedimentares	15
2.4.3 – Rochas Metamórficas	16
2.4.3.1 – Gnaisse	17
2.5 – Classificação das Rochas Ornamentais	18
2.5.1 – Mármores	18
2.5.2 – Granitos	19
2.5.3 – Pedras Decorativas	19
2.6 – Propriedades Mecânicas das Rochas Ornamentais	20
2.7 – Processamento dos compósitos a Base de Materiais Superabrasivos	20
2.8 – Ligantes Metálicos para Ferramentas de Corte	22
2.8.1 – NEXT	24
2.8.2 – Diabase	26
2.8.3 – Cobalite HDR	27

2.8.4 – Cobalite CNF	29
2.8.5 – Liga a Base de Níquel	30
2.9 – Tipos de Matriz para a Produção dos Segmentos	31
2.9.1 – Matriz Cerâmica	31
2.9.2 – Matriz Metálica	32
2.9.3 – Matriz Polimérica	34
2.10 – Grãos Superabrasivos	35
2.10.1 – Consumo de Grãos Superabrasivos	35
2.10.2 – Tamanho dos Grãos Superabrasivos	36
2.10.3 – Concentração dos Grãos Superabrasivos	38
2.10.4 – Diamante	39
2.10.5 – Nitreto cúbico de Boro (cBN)	40
2.10.6 – Morfologia do Grafite e do Diamante	42
2.10.6.1 – Diagrama de Fases do Carbono	43
2.10.7 – Morfologia do Nitreto hexagonal de Boro (hBN) e do Nitreto	44
cúbico de Boro (cBN)	
2.10.7.1 – Diagrama de Fases do Nitreto cúbico de Boro	45
2.10.8 – Características e Propriedades do Diamante e do cBN	46
2.10.9 – Transformação Reversa	48
2.10.10 – Oxidação	53
2.11 – Síntese Mecânica ou Moagem de Alta Energia	56
2.11.1 – Variáveis do Processo	58
2.11.1.1 – Tipos de Moinho	59
2.11.1.1.1 – Moinho de Bolas Convencional e de Alta Energia	59
2.11.1.1.2 – Moinho Planetário	59
2.11.1.1.3 – Moinho Oscilatório	60
2.11.1.1.4 – Moinho Attritor	61
2.11.1.1.5 – Moinho de Alta Energia (SPEX)	62
2.11.1.2 – Velocidade de Agitação	63
2.11.1.3 – Tempo de Moagem	63
2.11.1.4 – Materiais Utilizados nas Ferramentas de Moagem	
	64
2.11.1.5 – Razão entre as Massas	64 64

2.11.1.7 – Atmosfera de Moagem	65
2.11.1.8 – Agente de Controle do Processo	65
2.11.1.9 – Temperatura de Moagem	66
2.11.1.10 – Contaminação	67
2.12 – Prensagem a Frio	67
2.13 – Prensagem a Quente	68
2.14 – Processo de sinterização	69
2.15 – Processo Industrial de Fabricação de Serras Circulares	71
2.15.1 – Soldagem dos Segmentos na Alma das Serras por Brasagem	73
2.15.2 – Limpeza e Rebarbação das Serras	73
2.15.3 – O corte de Rochas Ornamentais Utilizando Serra Circular	75
2.16 – Aspecto de Retenção dos Cristais na Matriz	76
2.17 – Estudo Tribológico	82
2.17.1 – Mecanismo de Desgaste das Ferramentas de Corte	83
2.17.2 – Desgaste Abrasivo	86
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	90
3.1 – Apresentação	90
3.2 – Escolha da Matriz	91
3.3 – Procedimento Experimental	91
3.3.1 – Definição da Mistura Reativa para Sinterização	91
3.3.2 – Processo de Moagem	93
3.3.3 – Montagem do Molde para Sinterização	93
3.3.4 – Processo de Sinterização	96
3.3.5 – Descrição dos Compactos	97
3.4 – Caracterização	98
3.4.1 – Determinação da Densidade e Porosidade	98
3.4.2 – Análise de Dureza	100
3.4.3 – Análise de Resistência a Flexão	101
3.4.4 – Difração de Raios-X	102
3.4.5 – Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e	102
Espectrometria por Dispersão de Energia	
3.4.6 – Análise Microscopia Confocal a Laser	103
3.4.7 – Análise de Desgaste	103

VII

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.1 – Caracterização dos Grãos Superabrasivos	106
4.2 – Caracterização do Pó após a Síntese Mecânica	107
4.3 – Descrição dos Compósitos Sinterizados	110
4.4 – Análises da Densidade e Porosidade dos Compósitos	111
4.5 – Análise de Dureza Vickers	116
4.6 – Análise de Resistência à Flexão	119
4.6.1 – Microscopia Confocal a Laser Após o Ensaio de Resistência à	125
Flexão	
4.7 – Difração de Raios-X	127
4.8 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e	131
Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	
4.8.1 – Grupo M0	131
4.8.2 – Grupo M5	136
4.8.3 – Grupo M10	140
4.8.4 – Grupo M15	145
4.8.5 – Grupo M20	148
4.9 – Ensaio de Desgaste Abrasivo	152
4.9.1 – Análise da Perda de Massa do Compósito	154
4.9.2 – Análise da Resistência a Abrasão	155
4.9.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura Após o Processo Abrasivo	157
4.9.3.1 – Grupo M0	158
4.9.3.2 – Grupo M5	159
4.9.3.3 – Grupo M10	162
4.9.3.4 – Grupo M15	164
4.9.3.5 – Grupo M20	166
4.9.4 – Microscopia Confocal a Laser Após o Processo Abrasivo	168
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	170
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação de dureza Knoop (kgf/mm <sup>2</sup> ) para diversos materiais	2
utilizados como ferramentas	
Figura 2 – Mapa de localização das explorações de rochas ornamentais no	7
Estado do Rio de Janeiro	
Figura 3 – Perfil da produção brasileira por tipos de rochas ornamentais	8
Figura 4 – Exportações mensais em milhões USD do setor de rochas	11
ornamentais no período de 2013 – 2015	
Figura 5 – Exportações mensais em toneladas do setor de rochas	11
ornamentais no período de 2013 – 2015	
Figura 6 – Evolução e projeções da produção e do intercâmbio mundial de	12
rochas ornamentais e de revestimento	
Figura 7 – Processo produtivo da indústria de rochas	13
Figura 8 – Distribuição das principais placas tectônicas	15
Figura 9 – Tipos de rochas ornamentais e os processos de formação	16
Figura 10 – Exemplos de gnaisses	17
Figura 11 – Rota industrial de fabricação de compósito diamantado impregnado	21
Figura 12 – Densificação das Ligas NEXT 100 e NEXT 200, obtidas por	25
prensagem a quente	
Figura 13 – Curva de dureza RB das Ligas NEXT 100 e NEXT 200, obtidas por	25
prensagem a quente	
Figura 14 – Resultado gráfico da dureza e da densidade em função da	26
temperatura de sinterização para uma liga DIABASE-V21	
Figura 15 – Tamanho e forma do pó de Next 300 e HDR, respectivamente	27
Figura 16 – Resultado gráfico da medição de densidade da liga Cobalite HDR,	28
após a prensagem a quente	
Figura 17 – Resultado gráfico da medição de dureza Rockwell B e Vickers da	28
liga Cobalite HDR, após prensagem a quente (700 e 800ºC)	
Figura 18 – Resultado gráfico da medição de densidade da liga Cobalite CNF	29
CNF após prensagem a quente (650 a 875°C)	
Figura 19 – Resultado gráfico da medição de dureza Rockwell B da liga Cobalite	30
CNF, após prensagem a quente (650 a 875ºC)	

Figura 20 – Comparação da matriz antes e depois do trabalho abrasivo	33
Figura 21 – Representação esquemática do mecanismo desgaste do compósito	35
com matriz polimérica	
Figura 22 – Evolução comparativa do consumo de diamante e cBN	36
Figura 23 – Concentração de materiais superabrasivos	39
Figura 24 – Micrografia dos cristais de diamante sem revestimento	40
Figura 25 – Grãos de cBN	41
Figura 26 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura do	42
grafite em diamante	
Figura 27 – Diagrama de fases do carbono	43
Figura 28 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura do	45
hBN em cBN	
Figura 29 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura de	46
grafite em diamante	
Figura 30 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura de	46
hBN em cBN	
Figura 31 – Comparação de dureza entre abrasivos	47
Figura 32 – Matriz homogênea com adição de diamantes	49
Figura 33 – Micrografia mostrando a forma dos sítios onde a grafitização é	52
iniciada após o tratamento térmico	
Figura 34 – Micrografia dos diamantes sem revestimento, apresentando danos	54
térmico após o tratamento de 60 minutos	
Figura 35 – Micrografia dos diamantes revestidos com TiC após o tratamento de	55
térmico de 60 minutos	
Figura 36 - Micrografia do diamante revestido com TiC após o tratamento	55
térmico de 60 minutos	
Figura 37 – Esquema do processo de moagem de alta energia para obtenção	56
da mistura reativa	
Figura 38 – Colisão entre duas bolas atuando sobre o material particulado	57
durante o processo de moagem de alta energia	
Figura 39 – (a) Moinho Planetário (b) Dinâmica de Moagem	60
Figura 40 - (a) Moinho Attritor, (Modelo 1 - S), (b) Montagem do vaso de	61
moagem, preenchido por bolas de aço	

Figura 41 – (a) Moinho SPEX 8000, (b) Conjunto de vaso de moagem	62
Figura 42 – Moldes de grafite projetados para prensagem a quente: (a) pó solto	68
e (b) segmentos verdes (prensados a frio)	
Figura 43 – Representação esquemática do processo de prensagem a quente	69
Figura 44 – Formação de pescoço, em consequência da ligação inicial entre as	71
partículas durante o processo de sinterização	
Figura 45 – Fluxograma do processo de fabricação de serras circulares diamantadas	71
Figura 46 – Processo de fabricação de serras diamantadas	72
Figura 47 – (a) equipamento utilizado na soldagem dos segmentos na alma da	74
serra circular (b) o processo de soldagem	
Figura 48 – Retífica usada no processo de limpeza e rebarbação das serras	74
circulares	
Figura 49 – Serra contendo segmentos diamantados	75
Figura 50 – (a) Gnaisse do tipo Pedra madeira Amarela e (b) Pedra Madeira	76
Rosa	
Figura 51 – Diagrama esquemático da distribuição das forças atuantes em um	77
cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de	
corte: serra diamantada	
Figura 52 – Tensão de ruptura transversal para espécies de diamantes com	79
diferentes revestimentos	
Figura 53 – Micrografia da matriz metálica mostrando os diamantes aderidos	80
Figura 54 – Micrografia do diamante sem revestimento aderido à matriz metálica	81
Figura 55 – Micrografia do diamante revestido fortemente aderido à matriz	81
Figura 56 – (a) Partícula abrasiva aderida em sua parte superior, abrasão a dois	82
corpos (b) Partícula abrasiva solta, em movimento, abrasão a três corpos	
Figura 57 – Relação entre o tamanho do abrasivo, tipo de desgaste e	83
rugosidade média	
Figura 58 – Condições de desgaste do diamante	85
Figura 59 – Fases pelas quais os cristais de diamante passam durante o corte	87
Figura 60 – Fluxograma das etapas experimentais	90
Figura 61 – Moinho Attritor (LAMAV/CCT/UENF)	93
Figura 62 – (a) mistura reativa após o processo de moagem preparada nas	94

XI

devidas proporções para receber os materiais superduros (b) diamante proveniente e (c) cBN da Trust Diamond 95 Figura 63 - (a) pesagem do diamante + cBN 0,78g (b) diamante (c) molde utilizado no processo de sinterização Figura 64 – Processo de sinterização (a) prensa hidráulica EKA da empresa 97 ABRASDI (b) início do processo de sinterização (c) molde incandescente durante o processo de sinterização Figura 65 – Ilustração do princípio de Arquimedes 98 Figura 66 – (a) amostra embutida em baquelite (b) marca de indentação obtida 101 no ensaio de dureza Vickers Figura 67 – (a) Politriz utilizada nos ensaios de desgaste abrasivo 105 (LAMAV/CCT/UENF) (b) ensaio de desgaste abrasivo (C) a amostra no ultrassom para limpeza, após o desgaste abrasivo. Figura 68 – Micrografia Confocal a Laser dos cristais de diamante antes do 106 processo de sinterização Figura 69 – Micrografia dos cristais de cBN antes do processo de sinterização 107 Figura 70 – Micrografia dos pós após moagem de alta energia 107 Figura 71 – Espectro de emissão característico de Raios-X do pó analisado 108 Figura 72 – Mapeamento do pó após moagem de alta energia por emissão 109 característica de Raios-X característico dos elementos C (a); O (b); Fe (c); Cu (d); Ni (e) e Sn (f) Figura 73 – Porosidade média de todos os grupos após sinterização 113 Figura 74 – Densificação média de todos os grupos após sinterização 114 Figura 75 – (a) Microscopia Confocal a Laser de três pontos de medição de 117 dureza (b) Microscopia Confocal a Laser com variação de cor mostrando a profundidade da indentação em um dos pontos. Figura 76 – Variação da Dureza Vickers média obtidas nos pontos horizontais 118 dos segmentos Figura 77 – Segmentos após o ensaio de flexão 119 Figura 78 – Gráfico Carga X Deformação de flexão para materiais compósitos 121 diamantados Figura 79 – Resultado do ensaio de flexão para um segmento comercial 122

Figura 80 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M0 com adição de 0,82g 122

de diamante

Figura 81 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M5 com adição de 0,4g	123
de cBN e 0,78g de diamante	
Figura 82 – Ensaio de Flexão para amostra 1 do grupo M10 com adição de 0,8g	123
de cBN e 0,74g de diamante	
Figura 83 – Ensaio de Flexão para amostra 1 do grupo M15 com adição de	124
0,12g de cBN e 0,70g de diamante	
Figura 84 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M20 com adição de	125
0,12g de cBN e 0,70g de diamante	
Figura 85 – Micrografia das trincas obtidas por MCL após ensaio de flexão dos	126
grupos M0, M5, M10, M15 e M20.	
Figura 86 – Difratograma da amostra 2 do grupo M0 após sinterização	127
Figura 87– Difratograma da amostra 3 do grupo M5 após sinterização	128
Figura 88 – Difratograma da amostra 2 do grupo M10 após sinterização	129
Figura 89 – Difratograma da amostra 2 do grupo M15 após sinterização	129
Figura 90 – Difratograma da amostra 3 do grupo M20 após sinterização	130
Figura 91 – Micrografia da superfície da amostra 1 do grupo M0	131
Figura 92 – Micrografia da amostra 1 do grupo M0 mostrando os orifícios	132
deixados pelos grãos de diamantes após o desprendimento da matriz	
Figura 93 – (a) Região analisada da amostra 1 do grupo M0 (b) distribuição	133
computacional mapa de cores dos elementos Fe, Cu, Ni, Sn, C e O	
Figura 94 – Mapeamento por emissão característica de Raios-X característicos	134
dos elementos C (a); Cu (b); Fe (c); Ni (d); O (e) e Sn (f) amostra 1 do	
grupo M0	
Figura 95 - Espectro de emissão característico de Raios-X da amostra 1 do	135
grupo M0.	
Figura 96 – Micrografia da seção de fratura amostra 2 do grupo M5	136
Figura 97 – Micrografia do orifício do grão de diamante na matriz, amostra 2	136
grupo M5	
Figura 98 – Micrografia da amostra 1 do grupo M5 apresentando poros	137
Figura 99 – (a) Região analisada (b) distribuição computacional e mapa de	137
cores dos elementos Ni, Sn, Fe, Cu e C, amostra 1 do grupo M5	
Figura 100 – Mapeamento por emissão característica de Raios-X característico	138

dos elementos, (a) área analisada, (b) Cu; (c) Fe; (d) Ni; (e) Cu e (f) Sn, amostra 1 grupo M5

- Figura 101– (a) Região analisada (b) EDS da amostra 1 do grupo M5 139
- Figura 102 Micrografia dos orifícios dos diamantes, amostra 1 do grupo M10 140
- Figura 103 Micrografia da forte ligação matriz/diamante amostra 1 grupo M10 140
- Figura 104 Mapa de cores dos elementos Cu, Sn, Ni e Fe da amostra 1 do 141 grupo M10
- Figura 105 Mapeamento por emissão característica de Raios–X 142 característicos dos elementos, (a) área analisada, (b) Cu; (c) Fe; (d) Ni e
  (e) Sn, amostra 1 do grupo M10
- Figura 106 Micrografia pontual da amostra 1 do grupo M10, ponto 1 grão de 143 cBN ponto 2 matriz do sistema Fe-Cu-Ni-Sn
- Figura 107 Espectro de emissão característico de Raios-X do ponto 1 da 143 micrografia apresentada na figura 106, amostra 1 do grupo M10
- Figura 108 Espectro de emissão característico de Raios-X do ponto 2 da 144 micrografia apresentada na figura 106, amostra 1 do grupo M10
- Figura 109 Micrografia dos orifícios dos diamantes amostra 1 do grupo M15 145
- Figura 110 Micrografia da ligação fraca matriz/diamantes amostra 1 do grupo 145 M15
- Figura 111 Mapeamento por emissão característica de Raios–X 146 característicos dos elementos, (a) área analisada, (b) C; (c) Fe e (d) Ni, amostra 1 do grupo M15
- Figura 112 Micrografia da amostra 1 do grupo M15, grão de diamante aderido 147 a matriz ligante
- Figura 113 Mapa de cores dos elementos presentes na amostra 1 do grupo 147 M15
- Figura 114 Mapeamento dos elementos presentes na tabela 22, amostra 1 do 148 grupo M15
- Figura 115 Micrografia da distribuição dos diamantes na matriz amostra 2 149 grupo M20
- Figura 116 Micrografia da adesão dos grãos à matriz, amostra 2 do grupo 149 M20
- Figura 117 Mapeamento por emissão característica de Raios–X 150

característicos dos elementos (a) B; (b) C; (c) Fe; (d) Ni; (e) O e (f) Sn, amostra 2 grupo M20

- Figura 118 (a) Região analisada (b) distribuição computacional e mapa de 151 cores dos elementos Ni, Fe, Sn, Cu, O e B, amostra 2 do grupo M20
- Figura 119 Espectro de emissão característico de Raios-X amostra 2 do grupo 151 M20
- Figura 120 Perda de massa dos compósitos nos ensaios abrasivos I e II 154
- Figura 121 Resistência à abrasão dos compósitos nos ensaios abrasivos I e II 156
- Figura 122 Micrografia da amostra 4 do grupo M0 após o ensaio abrasivo, 158 mostrando o desgaste da matriz
- Figura 123 Micrografia da amostra 4 do grupo M0, após o ensaio de abrasivo, 159 mostrando o diamante aderido à matriz desgastada prematuramente
- Figura 124 Micrografia da amostra 4 do grupo M5, após o ensaio de abrasivo, 160 mostrando o diamante ancorado na matriz
- Figura 125 Micrografia da amostra 4 do grupo M5 após o ensaio de abrasão, 160 mostrando o inicio do destacamento precoce do grão
- Figura 126 Micrografia da amostra 4 grupo M5 após a abrasão, mostrando o 161 pull out
- Figura 127 Micrografia da amostra 4 do grupo M10, após o ensaio de 162 abrasivo, mostrando a distribuição uniforme e diamantes com diferentes alturas de protusão
- Figura 128 Micrografia da amostra 4 do grupo M10, mostrando o cristal 163 emergente
- Figura 129 Micrografia da amostra 4 do grupo M10 após o ensaio de abrasivo, 164 mostrando cristais de diamantes inteiros
- Figura 130 Micrografia da amostra 4 do grupo M15 após o ensaio abrasivo, 165 mostrando o cristal de diamante polido
- Figura 131 Micrografia da amostra 4 do grupo M15 após o ensaio abrasivo, 165 cristais bem ancorados à matriz metálica
- Figura 132 Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo, 166 mostrando o cristal de diamante bem aderido à matriz
- Figura 133 Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo, 167 mostrando os cristais de cBN entorno dos cristais de diamantes bem

|--|

Figura 134 – Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo,					
mostrando o cristal de diamante emergente					
Figura 135 – Eventos abrasivos analisados através de MCL	169				

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Produtores e exportadores de rochas ornamentais	10							
Tabela 2 – Propriedades mecânicas das rochas ornamentais	20							
Tabela 3 – Composição de ligas comerciais								
Tabela 4 – Propriedades mecânicas das ligas NEXT 300 e HDR	29							
Tabela 5 – Granulometria dos grãos de diamante e cBN	37							
Tabela 6 – Concentração X Densidade de diamante e cBN nas ferramentas de	38							
corte								
Tabela 7 – Propriedades do diamante e do cBN	48							
Tabela 8 – Máxima altura protusiva para diamantes revestidos	78							
Tabela 9 – Tensão de ruptura transversal para diamantes revestidos	79							
Tabela 10 – Principais características dos pós utilizados	92							
Tabela 11 – Variáveis do processo de formação de composição da matriz e dos	92							
materiais superabrasivos								
Tabela 12 – Parâmetros utilizados no ensaio abrasivo	104							
Tabela 13 – Composição química do pó do sistema Fe-Cu-Ni-Sn após moagem	108							
de alta energia								
Tabela 14 – Descrição dos grupos e das amostras	110							
Tabela 15 – Composição X Parâmetros de sinterização para determinação da	111							
densidade								
Tabela 16 – Densificação e Porosidade das amostras sinterizadas	112							
Tabela 17 – Resultados de dureza Vickers e Rockwell B	116							
Tabela 18 – Tensão de ruptura das amostras sinterizadas	120							
Tabela 19 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1	135							
do grupo M0 apresentada na figura 93								
Tabela 20 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1	139							
do grupo M5 apresentada na figura 101								
Tabela 21 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do ponto 2 da	145							
amostra 1 do grupo M10 apresentada na figura 106								
Tabela 22 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1	148							
do grupo M15 apresentada na figura 112								
Tabela 23 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 2	152							

do grupo M20 apresentada na figura 118

Tabela 24 – Perda de massa e resistência à abrasão das amostras após os153ensaios I (10 minutos) e II (10 minutos)

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro	1–	Pesquisa	de	ineditismo	na	base	de	conhecimento	ProQuest –	5
Engineered Materials Abstracts										
Quadro 2 – Pesquisa de Ineditismo na base de conhecimento <i>Scopus</i>									5	

#### RESUMO

O setor de rochas ornamentais tem se tornado, ao longo dos anos cada vez mais preponderante na economia de diversos países, incluindo o Brasil que é um dos maiores produtores e exportadores mundiais de rochas ornamentais e de revestimento. O beneficiamento das rochas ornamentais consiste no processamento dos produtos extraídos nas pedreiras em formas de blocos e transformados em placas acabadas ou semiacabadas utilizando ferramentas de corte. A utilização das ferramentas diamantadas tem ocasionado um aumento significativo na extração dos blocos destas rochas, devido a uma série de resultados positivos como o aumento da produtividade, diminuição dos riscos ocupacionais.

As ferramentas superabrasivas são compósitos constituídos por partículas de diamantes e cBN dispersas em uma matriz metálica, a ligação entre a matriz e os cristais deve ser forte o bastante para o alto desempenho da ferramenta durante o corte.

Este trabalho estudou o compósito Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, a fim de serem aplicados como segmentos de corte em serras circulares para processamento de gnaisse que é um tipo de rocha ornamental, sendo o ferro e o cobre metais amplamente disponíveis no mercado nacional, visando tanto reduzir o custo final da ferramenta, quanto melhorar a dureza e a resistência à abrasão do compósito diamantado. O processo de fabricação dos compósitos inicia-se pela moagem dos pós metálicos em moinho de alta energia do tipo Attritor por 1 hora sob uma rotação de 460 rmp, os compactos foram sinterizados sob pressão de 34 MPa e temperatura de 800°C sendo estas condições mantidas por cerca de 9 minutos. Os compósitos foram caracterizados através dos ensaios de medidas de densificação, porosidade, dureza, resistência à flexão, difração de Raios-X, análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectrometria por dispersão de energia (EDS), análise por Microscopia Confocal a Laser e desgaste abrasivo.

Palavras-Chaves: Rochas ornamentais – Sinterização – Ferramenta cBN/diamante

#### ABSTRACT

The Ornamental stone sector has become, over the years increasingly important in the economy of several countries, including Brazil which is one of the largest producer and exporter of ornamental and coating. The processing of ornamental rocks consists in processing the product extracted in the form of blocks in quarries and transformed into finished or semi-finished boards using cutting tools. The use of diamond tools has caused a significant increase in the extraction of blocks of these rocks due to a number of positive results such as increased productivity, decreased occupational risks.

The superabrasive tools are composite particles made of diamond and cBN dispersed in a metal matrix, the connection between the matrix and the crystals must be strong enough for high performance tool during cutting.

This study investigated the Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-diamond composite, to be applied as cutting segments in circular saws for processing gneiss which is a type of ornamental rock, and the iron and copper metals widely available on the national market, targeting both reduce the final cost of the tool, as it improves the hardness and the abrasion resistance of the diamond composite. The manufacturing process of the composite starts by grinding the metal powder in high-energy mill type Attritor for 1 hour under a rotation of 460 rmp, the compacts were sintered under 34 MPa of pressure and temperature 800°C and these conditions maintained for about 9 minutes. The composites were characterized through measures tests densification, porosity, hardness, flexural strenght, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy Analysis (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), analysis by Confocal Laser Microscopy and Abrasive wear.

Key Words: Ornamental stone - Sintering – cBN/diamond tools

### CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

#### 1.1 Aspectos gerais

O desenvolvimento da indústria de rochas ornamentais, atrelado ao crescente desenvolvimento tecnológico mundial, tem sido relacionado principalmente ao desenvolvimento de estudos de materiais avançados e técnicas de processamento de ferramentas de corte.

As ferramentas diamantadas são aplicadas em todos os processos de exploração geológica dentre estes na transformação de rochas ornamentais, desde a extração do bloco da pedreira passando, pela serragem do bloco, corte, desbaste e acabando no polimento dos ladrilhos (Anjinho, 2004).

Estas ferramentas são compósitos constituídos por partículas de diamantes embebidas numa matriz metálica ligante, sendo produzidos em grande escala na indústria pela técnica de Metalurgia do pó. Atualmente, a maior parte das ferramentas são produzidas por prensagem a quente, mas também podem ser fabricadas por prensagem a frio e sinterização convencional. Durante a fabricação, os grãos de diamante são ligados a matriz metálica por uma combinação de interações químicas e físicas, e se faz necessário um rígido controle dos parâmetros de processamento para evitar desarranjos químicos, ausência de resistência, dissolução e/ou grafitização do diamante, podendo assim afetar o desempenho final do corte (Del Villar *et al.*, 2001; Oliveira e Filgueira, 2007; Sun *et al.*, 2011).

Nas diferentes áreas de aplicação, o uso e a substituição de alguns tipos de convencionais por ferramentas diamantadas é crescente. As ferramentas diamantadas são produzidas por Metalurgia do Pó, uma técnica de processamento que oferece facilidade da mistura de diferentes pós e, consequentemente a possibilidade de criar novos materiais compósitos com propriedades físicas e mecânicas especiais (Yamaguchi *et al.*, 1997).

A Síntese Mecânica ou moagem de alta energia é um dos métodos mais utilizados na produção de compósitos, este método baseia-se na redução do tamanho dos grãos para nanômetros, através de severas deformações mecânicas usando moinho de alta energia, as colisões das esferas com as partículas do material geram um pó onde ocorre a reação de estado sólido (Trichês, 2009).

. Geralmente as ferramentas diamantadas possuem o Cobalto (Co) como matriz ligante, utilizando temperaturas de processamento adequadas, o cobalto combina perfeita compatibilidade química com o diamante, adequada retenção dos cristais e boa resistência ao desgaste após algumas operações de corte. Entretanto, o cobalto está sujeito a grandes variações de preços no mercado, é um material estratégico, não sendo a melhor escolha em algumas aplicações (Del Villar *et al.*, 2001).

O progresso técnico e a efetividade da produção industrial estão intimamente ligados à aplicação de novos materiais para ferramentas, principalmente materiais superduros (Junior *et al.*, 2008). Entre os materiais mais utilizados para ferramentas de corte destacam-se o diamante e o Nitreto cúbico de Boro (cBN), sendo os materiais superduros aplicados em quase todos os setores da indústria.

Diamante e cBN são tidos como materiais mais duros, superabrasivos, são utilizados no corte de materiais que não podem ser trabalhados com abrasivos convencionais. Diamante e cBN quando comparados aos outros materiais, encontramse na faixa entre 4500 a 8000 kgf/mm<sup>2</sup> conforme observado na figura 1.



Figura 1– Comparação de dureza Knoop (kgf/mm<sup>2</sup>) para diversos materiais utilizados como ferramentas (CIMM, 2010).

De acordo com Vesprek (1999), os materiais superduros são materiais que possuem uma dureza acima de 40 GPa, o diamante e o cBN, já os ditos materiais de alta dureza são materiais que possuem dureza entre 10 a 40 GPa na escala Vickers (HV), são os carbetos (WC, SiC, BC e TiC), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o nitreto de titânio (TiN). As ligas de metal duro (WC-Co) tem sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa (de 10 a 20 GPa). A classe dos materiais superduros, engloba os materiais que geralmente são produzidos por altas pressões e altas temperaturas (diamante e cBN).

Neste contexto, fica evidente que novas linhas de pesquisas direcionadas a produção de ferramentas de corte com uma maior vida útil tem constituído um amplo campo de pesquisa. O presente trabalho, portanto dedica-se ao estudo do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante destinado a produção de segmentos para aplicação em serras circulares empregadas no corte de gnaisse.

#### 1.2 Objetivos

O principal objetivo da presente pesquisa é produzir e caracterizar segmentos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, a fim de serem aplicados em serras circulares empregadas no corte de rochas ornamentais do tipo gnaisse no Estado do Rio de Janeiro.

Para alcançar o objetivo principal têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a influência da adição de cBN, na produção dos segmentos para aplicação em serras circulares;
- Aumentar a eficiência de corte das serras circulares utilizando composições ainda não pesquisadas;
- Comparar as características dos segmentos obtidos com os segmentos industriais;
- 4. Estudar os mecanismos de desgaste dos segmentos produzidos.

#### **1.3 Justificativas**

De acordo com os dados reportados da literatura, atualmente não existe ramo industrial cujo desenvolvimento tecnológico não tenha sido promovido com aplicações de ferramentas ou outros produtos manufaturados com materiais superduros, como exemplos, a extração de petróleo e gás, indústria bélica, metal/mecânica, eletrônica, ótica, aeroespacial, rochas ornamentais e muitos outros. O setor de rochas ornamentais movimenta US\$ 40 bilhões/ano sendo US\$ 10 bilhões/ano em negócios de máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e prestação de serviços.

A situação atual do mercado brasileiro mostra um aumento significativo na utilização de ferramentas de corte. Deste modo, o conhecimento detalhado dos processos de fabricação dos compósitos a base de cBN e diamante a serem utilizados em serras circulares é de suma importância para a produção destes materiais no país a partir de tecnologia própria.

Portanto, do ponto de vista técnico/científico, justifica-se a execução do presente trabalho de pesquisa, uma vez que a partir dos resultados obtidos, podem atender as demandas por ferramentas de corte para o setor de rochas ornamentais.

#### 1.4 Ineditismo

Para fins de comprovação do ineditismo desta tese, foi efetuada uma busca na base de conhecimento *ProQuest – Engineered Materials Abstracts*, no dia 15 de Dezembro de 2015, por mostrar aguçado critério de qualidade. O resultado desta busca pode ser visualizado no Quadro 1 (PROQUEST, 2015).

Não existe na literatura informação sobre o uso de dois grãos superduros no sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, para aplicação em serras circulares para o corte de gnaisse. Como podem ser verificados nos Quadro e 2 as buscas realizadas nas bases de conhecimentos já citadas, obtiveram resultados nulos, o que garante o ineditismo requerido para o trabalho de doutoramento.

Expressão da pesquisa	Resultados encontrados
" Cutting segments in circular saws " AND "Processing gneiss" AND " Ornamental Stone " AND " Reduce the final cost" AND "Improves the hardness"	0
"Diamond tools " AND "Sintering" AND "Ornamental Stone" AND "Processing gneiss"	0
"Processing geneiss" AND "Sintering" AND "Reduce the final cost"	0
"Sintering" AND "Ornamental Stone" AND "Reduce the final cost"	0
" Diamond tools" AND " Cutting segments in circular saws" AND "Sintering"	0

Quadro 1 – Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento *ProQuest – Engineered Materials Abstracts.* 

Para uma busca ainda mais criteriosa, a base de conhecimento *Scopus* foi analisada na data citada anteriormente. O resultado desta busca pode ser observado no Quadro (ELSEVIER, 2015).

Expressão da pesquisa	Resultados encontrados
" Cutting segments in circular saws " AND "Processing gneiss" AND " Ornamental Stone " AND " Reduce the final cost" AND "Improves the hardness"	0
"Diamond tools " AND "Sintering" AND "Ornamental Stone" AND "Processing gneiss"	0
"Processing geneiss" AND "Sintering" AND "Reduce the final cost"	0
"Sintering" AND "Ornamental Stone" AND "Reduce the final cost"	0
" Diamond tools" AND " Cutting segments in circular saws" AND "Sintering"	0

Quadro 2 – Pesquisa de ineditismo na base de conhecimento Scopus.

#### CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Desenvolvimento e Produção da Indústria Mundial e Brasileira de Rochas Ornamentais

O emprego das rochas ornamentais remota desde antes de Cristo na região da Mesopotâmia e no Egito, onde as rochas calcárias, graníticas e basálticas eram usadas na construção de grandes esculturas. Foi na Idade Média que ocorreu o uso sistemático, principalmente do mármore, como material nobre na construção de grandes edificações, como catedrais, castelos e palácios nas mais importantes cidades europeias (Alencar *et al.*, 1996).

De acordo com Vidal (1995), o uso de rochas ornamentais no Brasil teve início no período colonial, quando os portugueses, mestres na arte de cantaria, construíram vários fortes em diversas cidades como Olinda (PE), Ouro Preto (MG) e Rio de Janeiro (RJ). Durante o final da colonização portuguesa e no período inicial da república, foram utilizadas no Brasil, em especial na cidade do Rio de Janeiro e vizinhanças, as rochas não polidas do tipo graníticas e gnáissicas talhadas (facoidal) na arte da cantaria. Certamente, a ausência de jazidas de mármores nas proximidades da cidade motivou e ampliou o uso do gnaisse facoidal, amplamente disponível na região (DRM, 2012).

A evolução geológica do Rio de Janeiro é formada por eventos tectônicos que envolveram abertura e fechamento de bacias em terrenos com embasamento paleoacumulação proterozóico, de sedimentos com geração de sequências metassedimentares e metavulcano-sedimentares no período neoproterozóico, granitogênse no paleozoico, e magmatismo alcalino no cretáceo e no (mesozóico). (DRM, 2012).

No Estado do Rio de Janeiro são conhecidas cerca de quarenta unidades geológicas e apesar, de algumas serem muito parecidas, existe particularidades que as diferenciam: granulometria, deformação, cor e migmatização, gerando texturas movimentadas e exóticas. Variam de cores amareladas pelo intemperismo a verdes escuras, pretas e cinzas. Apesar de algumas destas rochas apresentarem o nome granito na denominação comercial, são rochas gnáissicas a miloníticas, raramente

granitos. Além destas rochas existem ainda rochas carbonáticas representadas pelo mármore geralmente branco (DRM, 2012). A figura 2 apresenta o mapa de localização das explorações de rochas ornamentais e para revestimento no estado do Rio de Janeiro.



Figura 2 – Mapa de localização das explorações de rochas ornamentais no Estado do Rio de Janeiro (DRM, 2012).

A evolução tecnológica do último século contribuiu para a produção e utilização em larga escala das rochas ornamentais e de revestimento. A indústria de rochas ornamentais é influenciada de forma marcante pelos países mais desenvolvidos que, além de terem tradição no setor, apresentam o domínio das técnicas de extração, beneficiamento e produção de equipamentos. Apesar disso, o Brasil tem apresentado uma significativa melhoria em alguns aspectos, como exemplo na produção de equipamentos utilizados neste setor (Regadas, 2006). O grande crescimento e reconhecimento do Brasil no mercado internacional de rochas ornamentais estão vinculados à diversidade de seus materiais, tanto tradicionais como exóticos. Devido às formações geológicas e da extensão geográfica, o Brasil se destaca no cenário mundial pela variedade de rochas com diferentes composições, colorações, texturas e estrutura variadas que se traduzem em uma infinidade de padrões estéticos, com destaque, para seus materiais silicáticos (granitos e similares) e silicosos (quartzitos e similares), (Chiodi Filho, 2008; Centro Rochas, 2013). O perfil da produção brasileira de rochas ornamentais demostrando essa variedade é apresentado na figura 3.





Segundo o DRM, (2012) (Departamento de Recursos Minerais), o Estado do Espírito Santo se tornou referência mundial em mármore e granito e líder na produção nacional de rochas ornamentais. O estado representa 50% da produção de todo o mercado nacional e segundo o levantamento, que utiliza como base os números do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e comércio (MDIC), o Estado do Espírito Santo representava em 2012, 73,81% das exportações de rochas realizadas pelo Brasil, liderando o ranking na participação dos negócios. Em segundo lugar, em exportações vem o Estado de Minas Gerais com 18%, seguido pelo Estado do Rio de Janeiro com 5%.

O município de Santo Antônio de Pádua no Estado do Rio de Janeiro é o principal produtor de rocha para revestimento, sendo a "Olho-de-Pombo", "Pinta-Rosa", "Granito Fino" e "Pedra Madeira" seus principais minérios. Estes produtos são extraídos

de gnaisses miloníticos (rochas formadas a grandes profundidades na crosta terrestre) (Petemel e Mansur, 2002).

No campo do processamento de rochas ornamentais, dados reportados de 2009 indicam que somente no Estado do Rio de Janeiro eram encontradas cerca de 1500 empresas distribuídas entre a região metropolitana, Norte e Noroeste, e mais de 11 mil empregos formais distribuídos na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro (62%, em sua maioria marmorarias). No município de Santo Antônio de Pádua e cidades vizinhas do Noroeste Fluminense, como Miracema, São José de Ubá, Itaperuna, Laje do Muriaé, Natividade, Porciúncula, Varre-sai, Bom Jesus do Itabapoana, Cambuci e Italva, existiam em torno de 165 empresas, entre pedreiras e serrarias, das quais 99,9% eram de micro e pequeno porte. Estas empresas são dependentes da importação de ferramentas de corte, em particular das serras diamantadas, e da modernização de técnicas de extração de rochas (Zepeda, 2009).

### 2.2 Aspectos Econômicos do Desenvolvimento da Produção de Rochas Ornamentais

O setor de rochas ornamentais está entre uma das mais promissoras áreas no segmento mínero-industrial. Entretanto, representa um dos recursos naturais menos estudados da economia brasileira, bem como as ferramentas de corte, e drasticamente estão perdendo espaço no mercado internacional para a China, Índia e África do Sul. Portanto, é um setor que carece de estudos em todo setor produtivo, incluindo pesquisas geológicas, lavra, controle dos jazimentos, beneficiamento, previsão do comportamento tecnológico, marketing e comercialização (Carvalho, 2010; Frascá, 2003; Mendes *et al.*, 2007).

No cenário internacional, o Brasil se enquadra no grupo dos grandes produtores e exportadores de rochas ornamentais para revestimento, o Brasil saltou, no Ranking do mercado mundial de rochas ornamentais especiais, da 12<sup>a</sup> posição em 1999, para 4<sup>a</sup> em 2006, evoluindo de uma participação de apenas 1,4% em 1999 para mais de 6,1% em 2012. No ano de 2013, o Brasil se colocou como o 4<sup>o</sup> maior produtor com 7.500.000 t da produção e exportador mundial de rochas em volume físico como apresentado na tabela 1, com 2<sup>o</sup> maior exportador de granitos brutos, como 4<sup>o</sup> maior exportador de

rochas processadas especiais, e como 2º maior exportador de ardósias, além de ser o principal fornecedor de chapas de granito para os EUA (Chiodi Filho, 2013; Chiodi Filho, 2014).

Países	Volume Físico (1.000 t)	Participação Mundial (%)
1 China	38.000	30,8
2 índia	17.500	14,2
3 Turquia	11.500	9,3
4 Brasil	7.500	6,1
5 Itália	7.250	5,8
6 Irã	7.000	5,7
7 Espanha	5.250	4,3
8 Egito	3.000	2,4
9 Portugal	2.750	2,3
10 EUA	2.500	2,0
11 Grécia	1.400	1,1
12 França	1.100	0,9
Subtotal	104.750	84,8
Outros	18.750	15,2
Total Mundial	123.500	100

Tabela 1 – Produtores e exportadores de Rochas Ornamentais (Chiodi Filho, 2013; Chiodi Filho, 2014).

No Brasil no período de Janeiro-Outubro/2015, as exportações de rochas ultrapassaram USD 1 bilhão (USD 1.045 milhões) e quase atingiram 2 milhões de toneladas (1.969.062 t). As vendas de outubro (USD 104,1 milhões) foram bem

superiores às de setembro (USD 91,1 milhões) e maiores que as de outubro/2014 (USD 98,2 milhões), mantendo-se, no entanto, uma taxa negativa de faturamento (-3,81%) frente o período-outubro/2014 (Chiodi Filho, 2015). Esta variação negativa continua sendo à queda das vendas para a China, conforme apresentado nas figuras 4 e 5.



Figura 4 – Exportações mensais em milhões USD do setor de rochas ornamentais no período de 2013 – 2015 (Chiodi Filho 2015).



Figura 5 – Exportações mensais em toneladas do setor de rochas ornamentais no período de 2013 – 2015 (Chiodi Filho 2015).

As exportações de rochas processadas permaneceram em um patamar elevado no total exportado, tanto em faturamento (82,15%) quanto em volume físico (58,91%). Pela menor participação de rochas brutas, o preço médio dos produtos exportados elevou-se 5,82% passando de USD 501,5/tonelada em 2014 para USD 530,7/toneladas em 2015 (Chiodi Filho, 2015).

A variação individual de preço médio dos produtos, no entanto, permaneceu negativa, isto devido aos descontos proporcionados pelos exportadores em função do câmbio. Os destaques ficaram por conta das exportações de chapas de mármore (6802.91.00) e blocos de quartzito maciço (2506.20.00), para os quais temos que nos debruçar com atenção (Chiodi Filho, 2015).

A projeção de crescimento do segmento não residencial no 1º trimestre de 2015, também frente ao 4º trimestre de 2014, foi de 8%, com 16% de expansão especificamente para hotéis (*lodging*) e 11% para escritórios (*office*), a maior dos últimos 10 anos. No segmento de edificações não residenciais têm o maior consumo de rochas de revestimento. As projeções de consumo, produção e intercâmbio mundial das matérias-primas da construção civil, não apontaram mudanças de paradigmas, sugerindo a manutenção da tendência de crescimento da demanda dos materiais rochosos naturais e artificiais para revestimento, devendo-se ainda ter incremento de 35% no volume físico das atuais transações internacionais (Chiodi Filho, 2015), conforme apresentado na figura 6.



Figura 6 – Evolução e projeções da produção e do intercâmbio mundial de rochas ornamentais e de revestimento 2000–2020 (Montani, 2012).
# 2.3 Características da Indústria de Rochas Ornamentais

Pedras naturais ou rochas dimensionadas são outras denominações dadas às rochas ornamentais. Elas apresentam diversas litologias que são extraídas em blocos para posterior beneficiamento de diversas formas (Vidal, 2002). As atividades de lavra e beneficiamento primário têm, atualmente, demandas centradas em questões legais para obtenção de títulos minerários e licenciamento ambiental, bem como de regularização fiscal. A elaboração de produtos finais, tanto padronizados quanto cut-to-size, é convencionalmente remetida às marmorarias, que hoje constituem o segmento prioritário para qualificação tecnológica e gerencial no setor de rochas ornamentais e de revestimento (Chiodi Filho, 2015). Na figura 7, é apresentado todo o processo produtivo da indústria de rochas ornamentais e de revestimento.



Figura 7 – Processo produtivo da indústria de rochas (Villaschi Filho e Pinto 2000).

## 2.4 Tipos de Rochas Ornamentais

Segundo Selley *et al.*, (2005) rochas são por definição, produtos consolidados, resultantes da união natural e da forma de ligação dos seus grãos minerais, e são caracterizadas principalmente em função da sua estrutura, podendo ser maciças, com cavidades, apresentando planos cristalográficos orientados ou não, dos seus materiais e da sua textura que revela o tamanho, a forma e o relacionamento dos seus constituintes.

Os materiais ou grãos minerais, constituintes das rochas podem ser classificados em dois grandes grupos: os minerais essenciais são aqueles que sempre estão presentes e são os mais abundantes que geralmente determinam o nome da rocha e minerais acessórios aqueles que podem, ou não, estar presente, na rocha. As rochas, quando compostas em sua totalidade por minerais pertencentes a uma mesma espécie mineralógica, são denominadas rochas monomineralógicas. Já quando constituídas por diferentes minerais, são denominadas plurimineralógicas (Teixeira, 2003).

A classificação das rochas deve considerar critérios que permitam o agrupamento segundo suas características de similaridade. A principal é a genética, em que as rochas estão agrupadas conforme sua formação na natureza e, sob este prisma de acordo com Tyrrell (1956) e Williams *et al.*, (1976) as rochas são classificadas em três grandes grupos, baseados na sua origem em: ígneas ou magmáticas, sedimentares e metamórficas.

#### 2.4.1 Rochas Ígneas ou Magmáticas

De acordo com Popp (1998), as rochas ígneas ou magmáticas, resultantes da cristalização de um magma fundido que pode se dar a grandes profundidades ou na superfície da crosta terrestre. A textura dessas rochas depende das condições de cristalização. Granitos, gabros, basaltos e pórfiros são exemplos desse tipo de rocha.

Todos os processos que envolvem as rochas no estado líquido em ambiente plutônico, conhecido como magma, ou em ambiente tectônico, conhecido como lava, são considerados processos ígneos. Rochas ígneas são aquelas que se originam do resfriamento dos magmas e/ou lavas e constituem a base de formação da crosta terrestre. Processos ígneos estão intimamente relacionados com a tectônica de placas, identificando na maioria das vezes, seus limites, sejam eles convergentes e divergentes como apresentado na figura 8, as setas vermelhas indicam a direção dos deslocamentos. As setas em laranja apontam exemplos de limites e relações interplacas podendo ser transformantes, divergentes ou concordantes.

(Selley, 2005).



Figura 8 – Distribuição das principais placas tectônicas (Selley, 2005).

# 2.4.2 Rochas Sedimentares

Rochas sedimentares, formadas pela concentração de fragmentos de vários tamanhos e formas, depositadas por meios mecânicos, por precipitação ou pela acumulação de esqueletos e carapaças orgânicas. Ao longo do ciclo de transformações das rochas, o conjunto de fenômenos que ocorrem sob a influência dos agentes externos constitui o ciclo exógeno de transformações através do qual se formam as rochas sedimentares, o ciclo inicia pelo intemperismo, que decompõe quimicamente ou desintegra mecanicamente as rochas mais antigas, transformando-as em sedimentos e solos. Durante o intemperismo, os minerais sofrem transformações químicas

importantes. Conglomerados, brechas, arenitos, mármores calcíticos e dolomíticos, travertinos e ônix, são exemplos mais comuns desse tipo de rocha (Popp, 1998).

# 2.4.3 Rochas Metamórficas

Rochas metamórficas, derivadas das rochas ígneas ou sedimentares recristalizadas pela ação das altas pressões e temperaturas. Rochas importantes desse grupo são os gnaisses, mármores cristalinos e quartzitos. A figura 9 mostra os tipos de rochas e os processos de formação.



Figura 9 – Tipos de rochas ornamentais e os processos de formação (Adaptado de PRESS *et al.*, 2006).

## 2.4.3.1 Gnaisse

Gnaisse é uma rocha de origem metamórfica, resultante da deformação de sedimentos arcósicos ou de granitos. Algumas rochas mais antigas do mundo são gnaisses. Sua composição é de diversos minerais, mais 20% de feldspato potássico, plagioclásico, e ainda quartzo e biotita. É amplamente empregada como brita na construção civil e pavimentação além do uso ornamental. Um exemplo de formação rochosa em gnaisse é o pão de açúcar, localizado na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. Rocha metamórfica essencialmente quartzo-feldspática, granulação frequentemente média a grossa, a estrutura é muito variável desde maciça, granitoide, com foliação dada pelo achatamento dos grãos até bandada, com bandas, geralmente milimétrica a centimétricas, quartzo-feldspáticas alternadas com bandas mais máficas, derivadas do processo de segregação metamórfica que culminam em rochas migmatíticas (Petemel e Mansur, 2002).

Segundo Machado *et al.*, (2003) gnaisses são rochas geradas a partir de protólitos, ricos em quartzo e feldspato, através de processo metamórfico. Os minerais encontram-se todos recristalizados e dispostos segundo faixas mais ou menos paralelas, formando bandas alternadas, claras e escuras. Em regra geral, os grãos apresentam um forma arredondada ou lenticular, alguns dos gnaisses mais comercializados como rochas ornamentais são: Pedra Madeira, Floral Pádua Prata e Pedra Paduana Prata. A figura 10 (a) e (b) apresenta exemplos de gnaisses.



Figura 10 – Exemplos de gnaisses Machado et al., (2003).

## 2.5 Classificação das Rochas Ornamentais

Considera-se como rocha ornamental a que é produzida pela extração em forma de blocos e que é, na maioria dos casos, serrada em placas, visando aplicações na construção civil decoração e urbanismo (Almeida e Chaves, 2002).

Comercialmente as rochas ornamentais são classificadas em dois grupos: mármores e granitos. Os mármores e granitos. Os mármores são rochas carbonatadas em geral como os mármores (strictu sensu), os travertinos e os calcários. Já o grupo dos granitos ornamentais engloba rochas ígneas ou metamórficas silicatadas, como por exemplo, granito (strictu sensu), charquonito, sienito, gabro, diorito, basalto, gnaisse, entre outros. Observa-se que esta classificação não segue um critério petrográfico e que a diferença principal entre os dois grupos se relaciona a "dureza" das rochas (Frascá e Sartori, 1998; Frazão, 2002; Machado *et al.*, 2003).

Por outro lado, de acordo com o documento Diretrizes Públicas para uma mineração sustentável no Estado do Rio de Janeiro, elaborado pelo DRM-RJ, são consideradas rochas ornamentais aquelas que são retiradas em blocos com dimensões para desdobramento em teares e com ou sem polimento. As rochas de revestimento (pedras decorativas ou pedras naturais) são aquelas retiradas em blocos menores e que sofrem desdobramento e corte simples, para a produção de materiais rústicos, tais como lajotas e lajinhas, sem sofrerem polimento. Esta situação pode ser ilustrada pela legislação mineral, que aceita a classificação das rochas de revestimento no Regime de Licenciamento (opcional), ou seja, que pressupõe aproveitamento dos materiais "*in natura*" (DRM, 2012).

Num contexto geral, as rochas ornamentais e de revestimento são divididas comercialmente em três categorias: Mármores, Granitos e Pedras decorativas (DRM, 2012).

#### 2.5.1 Mármores

Os mármores têm feições texturais fortemente influenciadas por transformações metamórficas. Estas rochas, em função do grau metamórfico, apresentam granulação variando de fina até média. Com qualificação ornamental ou de revestimento destacam-

se os tipos de grão fino, com larga aplicação no setor estatutário (Costa *et al.*, 2002). As principais rochas carbonáticas abrangem calcário e dolomitos, as rochas carbonatadas metamórficas são os mármores propriamente ditos. Comercialmente o mármore é entendido como qualquer rocha carbonática passível de ser serrada em chapas e polida, com intuito de uso ornamental (DRM, 2012; Frascá, 2001).

## 2.5.2 Granitos

O granito é definido como uma rocha plutônica constituída essencialmente por quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, em quantidades variáveis, usualmente contendo hornblenda e/ou biotita. Os granitos englobam, comercialmente, rochas silicáticas utilizadas na indústria e no comércio da construção civil com fim ornamental. São classificados como rochas fenocristalinas, compactas, decorativas, constituídas predominantemente de quartzo, feldspatos e feldspatoides, com dureza entre 6 e 7 na escala de Mohs. São incluídos também nesta categoria os granitos propriamente ditos (rochas magmática intrusiva ácida, constituída principalmente por quartzo e feldspatos), além de rochas magmáticas plutônicas como dorito, granodiorito, sienito e gabro, bem como, rochas magmáticas efusivas com textura porfirítica e de composições análogas (Frascá, 2001).

Geralmente são as rochas mais utilizadas no Brasil para revestimentos, tanto para piso como em fachadas, devido à resistência em perder o brilho proveniente do polimento e, também, por causa da sua grande variedade de cores e padrões texturais e estruturais. Os granitos homogêneos de origem plutônica são identificados como clássicos, enquanto que os granitos movimentados e desenhados representam as rochas gnaisse migmatíticas (DRM, 2012).

# 2.5.3 Pedras Decorativas

São as rochas de processamento simples e de uso direto na construção civil em geral ou, ainda, como adornos e/ou peças decorativas *in natura*, trabalhadas em diversas formas. Estão inseridos nesta classificação os seguintes materiais: ardósias,

folhelhos, milonitos-gnaisse (Pedras madeira e Paduana), calcários (Pedra Cariri) e quartzitos foliados (Pedra São Tomé), dentre outros (DRM, 2012).

### 2.6 Propriedades Mecânicas das Rochas Ornamentais

Dentre os principais tipos de rochas ornamentais apresentados, os gnaisses destacam-se por possuírem elevado módulo de Elasticidade (E) e baixo coeficiente de Poisson (v) quando comparados aos outros. Essas características os tornam uma das rochas ornamentais mais duras e resistentes encontradas atualmente. A tabela 2 apresenta resumidamente essas propriedades.

Tipos	E (GPa)	ν
Mármores	28 – 72	0,1 - 0,4
Granitos	17 – 77	0,1 – 0,5
Pedras Decorativas	2,2 – 100	0,1 – 0,5
Gnaisses	28 – 100	0,08 – 0,24

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das rochas ornamentais (Vallejo, 2002).

## 2.7 Processamento dos Compósitos a Base de Materiais Superabrasivos

As ferramentas diamantadas comercialmente disponíveis são produzidas através de duas rotas de processamento, através da mistura dos metais com o diamante. Geralmente, esta mistura é realizada em misturadores industriais rotativos, logo após, prensados a quente ou a frio, necessitando de sinterização posteriormente.

Na rota de obtenção de compósitos diamantados via metalurgia do pó convencional (MP), após a mistura dos pós, procede-se com a prensagem procede-se a prensagem a quente então, com a sinterização. (Przyklenk, 1993; Filgueira e Pinatti, 2003).

A primeira etapa da produção consiste da mistura dos metais ligantes com o material superbrasivo, a mistura é realizada normalmente em misturadores industriais

rotativos (Oliveira, 2005). Depois de produzidos, os compósitos superabrasivos são comercializados, ou então, o que é mais comum, a própria produtora dos compósitos utilizar estes diretamente nos substratos, formando a ferramenta de corte desejada. A descrição da rota comercialmente disponível no mercado é apresentada no fluxograma da figura 11:



Figura 11 – Rota industrial de fabricação de compósito diamantado impregnado.

A produção via Metalurgia do Pó constitui-se numa técnica atrativa de processamento de metais, ligas e compósitos, por possibilitar a fabricação de peças e partes metálicas de formatos complexos de alta qualidade, com tolerâncias bem definidas e de maneira econômica. Sendo que a Metalurgia do Pó é um processo de fabricação de peças metálicas altamente flexíveis, pois permite a obtenção de materiais metálicos e compósitos com microestrutura e propriedades únicas.

## 2.8 Ligantes Metálicos para Ferramentas de Corte

A manutenção e fixação dos grãos abrasivos em um rebolo devem-se à ação de materiais ligantes. Estes compostos devem resistir às forças de retificação, às elevadas temperaturas, às forças centrífugas oriundas dos elevados níveis de rotação da ferramenta e ainda aos ataques químicos provocados por componentes dos fluidos de corte. Os ligantes são responsáveis por assegurar a rigidez do rebolo e manter as partículas abrasivas em posição (Malkin, 1989).

De acordo com Krar (1994), os superabrasivos utilizam fundamentalmente aglomerados resinoides, metálicos e vitrificados. Em alguns casos, confeccionam-se rebolos por eletrodeposição, sendo uma camada de abrasivos depositada sobre o material interno do rebolo, o que dispensa a utilização de aglomerantes (Malkin, 1989).

Devido às complexas condições de serragem nas quais as ferramentas diamantadas impregnadas são expostas, matrizes ligantes de diferentes composições são normalmente usadas. Ligantes a base de cobre, bronze, cobalto, tungstênio, carbeto de tungstênio, bem como outras combinações são largamente utilizados nas operações de serragem de rochas abrasivas. Pequenas adições de alguns elementos de liga como ferro e níquel, também podem ser feitas para ajudar o processo de fabricação, bem como melhorar a retenção do diamante ou as propriedades de desgaste da matriz ligante (Konstanty, 1991).

Comercialmente, foram encontradas quatro empresas que fornecem os pós metálicos, voltados exclusivamente para a fabricação das ferramentas de corte para rochas ornamentais, são: Umicore, Eurotungstene, OM Group e Sandvik (Konstanty, 2005). Esses fornecedores subdividem suas linhas de produtos com alto teor de cobalto e baixo teor de cobalto. Diante desses fornecedores, a Eurotungstene e Umicore, utilizam o sistema Fe-Cu-Co como ligas de baixo teor de cobalto, observa-se na tabela 3 algumas propriedades que as principais ligas comerciais de cobalto puro normalmente alcançam. As peças são fabricadas por compactação a quente, em temperaturas de sinterização de 750°C a 900°C com densidade relativa de 98%, tamanho de partícula entre 0,9 µm e 3,5 µm e a dureza destes materiais variando de 104 a 110 HRB.

Designação	Designação química nominal (%wt)			
	Fe	Cu	Со	outros
Next 100	29	46	25	
Next 200	15	60	25	
Next 300	72	3	25	
Next 400	-	35	15	
Next 900	80	20	-	
Diabase-V07	45 - 65	15	20 - 40	
Diabase-V18	35 - 55	25	15 - 35	<8 Sn
Diabase-V21	55 - 75	25	< 15	<8 Sn
Keen 10	58	17	25	
Keen 20	43	33	19	5Mo
Cobalaite 601	70	20	10	
Cobalaite HDR	66	7	27	
Cobalaite CNF	68,4	26	-	3Sn;2W; 0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cobalaite XH	43	10	47	
Cobalaite OLS	28	47	25	

Tabela 3 – Composição de ligas comerciais (Romanski e Konstanty, 2013).

Muitos fatores são envolvidos na seleção da matriz ligante e, no caso de segmentos diamantados impregnados, os seguintes fatores podem ser dominantes:

- Resistência ao desgaste: a resistência ao desgaste da matriz ligante deve estar em concordância com a abrasividade do material de corte, pois um ligante "mole" (pouco abrasivo) faz com que os grãos de diamante corram risco de serem perdidos prematuramente no início da operação de corte. Por outro lado, uma ligação extremante forte, pode causar um desgaste mais lento do que a quebra dos cristais, causando polimento (aplainamento) da superfície do segmento. .
- Capacidade de retenção do diamante: outra função igualmente importante da matriz ligante é segurar firmemente os diamantes durante a operação de serragem, pois uma retenção inadequada compromete a vida útil da ferramenta. A retenção dos

diamantes em ferramentas de corte impregnadas, normalmente é mecânica, mas, pode ser também química ou uma combinação destas (Chalkley e Thomas, 1969).

Parâmetros usados no processo de fabricação: o processo de fabricação do segmento impregnado determina o grau de degradação do diamante. As propriedades dos grãos de diamantes no segmento (produto final) dependem fortemente da composição química da matriz ligante e da temperatura de processamento do segmento diamantado, pois neste caso, deve-se levar em consideração a estabilidade térmica dos cristais durante a operação de corte (Zsolnay, 1977).

A seguir algumas ligas comerciais mais utilizadas são citadas, a fim de comparação com o presente trabalho.

## 2.8.1 NEXT

Segundo Del Villar *et al.*, (2001) são ligas à base de Fe-Cu-Co também obtidas pela rota da metalurgia do pó de prensagem quente entre 600°C e 700°C sob pressões de 30 a 35 MPa com duração de 3 minutos. De acordo com suas composições apresentadas na tabela 3, podem ser classificadas como Next 100 a 900. As ligas NEXT se tornaram atrativas devido à boa sinterabilidade, aos valores de dureza e resistência ao desgaste adequado, características necessárias para operações de corte, especialmente rochas ornamentais.

As figuras 12 e 13 apresentam os resultados densidade teórica e dureza X temperatura de sinterização, apresentados no trabalho de Del Villar *et al.*, (2001), foi alcançada uma densidade teórica de 97% sob temperaturas usualmente baixas entre 650°C e 750°C quando comparadas com outras ligas. Maiores teores de cobre exigem temperaturas menores para alcançar a densidade satisfatória nestes materiais. Para os resultados de dureza X temperatura apresentado na figura 13, conclui-se que a liga NEXT 200, tem dureza maior do que a liga NEXT 100, sob temperatura de sinterização entre 600°C e 650°C, inferindo que este resultado é um reflexo do efeito atribuído à diferença de densidade. Comparando as figuras 12 e 13, nota-se que a dureza final das ligas é inicialmente controlada pela porosidade até certo nível de densidade encontrada (95%).



Figura 12 – Densificação das ligas NEXT 100 e NEXT 200, obtidas por prensagem a quente (Del Villar *et al.*, 2001).



Figura 13 – Curva de dureza RB das ligas NEXT 100 e NEXT 200, obtidas por prensagem a quente (Del Villar *et al.*, 2001).

#### 2.8.2 Diabase

Diabase são ligas à base de Fe-Cu-Co-Sn desenvolvidas primeiramente por Weber e Weiss (2005), de acordo com as composições apresentadas na tabela 3 podem ser classificadas como Diabase-V07, Diabase-V18 e Diabase-V21. O Diabase-V07 mostrou excelentes resultados de corte, quando utilizado com diamantes cobertos com titânio e o Diabase-V18 normalmente usado para o corte de granito. A figura 14 mostra o gráfico de densidade relativa e dureza Rockwell B da liga Diabase-V21, notase um nível de densificação satisfatório e uniforme de cerca de 8,10 g/cm<sup>3</sup> (aproximadamente > 98,5%) para intervalo de temperaturas entre 700 e 900°C e, praticamente para o mesmo intervalo, dureza entre 94 e 97 HB.

Segundo Weber e Weiss, (2005) os campos de aplicação desta última são múltiplos e, em sua forma pura, podem ser usadas para corte de granito, juntas de concreto e outras estruturas. O uso de alguns aditivos conhecidos como bronze, carbeto de tungstênio e ferro, por exemplo, podem influenciar (alterar) as propriedades como densidade, dureza, resistência à abrasão e ao impacto, o que consequentemente aumenta o campo de aplicação.



Figura 14 – Resultado gráfico da dureza e densidade em função da temperatura de sinterização para uma liga DIABASE-V21 (Webber e Weiss, 2005).

# 2.8.3 Cobalite HDR

A Cobalite HDR foi desenvolvida para substituir as tradicionais ligas duras de Co e Wc, em aplicações na área da construção de exigem um elevado grau de qualidade e desempenho. São bastante duras e resistentes a oxidação e abrasão combinando ainda uma excelente retenção de cristais de diamante. (Clark e Kamphuis, 2002). A composição da liga Cobalite HDR é apresenta na tabela 3.

Anjinho e seus colaboradores, (2004) analisaram e fizeram uma comparação entre os pós metálicos e entre as duas matrizes de Next 300 e HDR figura 15, através do MEV, verificou-se que a ferramenta HDR tem maiores valores de tensão de ruptura, dureza Vickers e de extensão de ruptura do que a ferramenta NEXT 300, já que NEXT 300 é mais dúctil do que o HDR conforme apresentado na tabela 4.

Os resultados mostraram que a ferramenta HDR apresenta maiores desgastes, em contrapartida consegue menores consumos energéticos e menores forças resultantes. A ferramenta diamantada que tem a matriz metálica NEXT 300 tem maior valor de módulo de tenacidade. Este fato contribui para que a matriz consiga ter uma melhor adesão ao diamante e ao mesmo tempo ter maior resistência à deformação conseguindo absorver mais energia. Assim, ela é mais eficaz no desbaste da rocha desgastando-se menos.



Figura 15 – Tamanho e forma do pó de Next 300 e HDR, respectivamente (Anjinho *et. al*, 2004).

Clark e Kamphuis, (2002) analisaram o composto que foi sinterizado por prensagem a quente (700 e 850°C) sob pressão de 35 Mpa e tempo de 3 minutos. Observando as figuras 16 e 17, pode-se constatar que se alcançou, para as condições de sinterização mencionadas, 98% de densidade relativa e 108 HRB de dureza.



Figura 16 – Resultado gráfico da medição de densidade da liga Cobalite HDR, após prensagem a quente (750 e 850°C) (Clarck e Kamphuis, 2002).



Figura 17 – Resultado gráfico da medição de durezas Rockwell B e Vickers da liga Cobalite HDR, após prensagem a quente (700 e 850°C) (Clarck e Kamphuis, 2002).

Propriedades	NEXT 300	HDR
Tensão de ruptura (MPa)	612 ± 12	1000 ± 15
Extensão à ruptura (%)	19.3 ± 3,8	7.03 ± 0,8
Dureza Vickers (Kg/mm²)	233 ± 4	304 ± 5

Tabela 4 – Propriedades mecânicas das ligas NEXT 300 e HDR (Anjinho et al., 2007).

## 2.8.4 Cobalite CNF

A cobalite CNF é uma liga à base de Fe-Cu-Sn-W, possui propriedades parecidas com as do cobalto quando aplicadas a matrizes de ferramentas de corte. Entretanto, esta liga exige menor temperatura de sinterização quando comparada ao cobalto. Possui a característica de apresentar um alto desempenho, além da vantagem de não possuir cobalto em sua composição, um material tóxico e oneroso para o processo. Kamphuis e Serneels (2004) produziram uma liga de Cobalite CNF por prensagem a quente (650 a 875°C), o tempo de sinterização foi de 3 minutos sob pressão de 35 Mpa e a composição da liga (68,4%pFe-26%pFe-3%pSn-2%pW-0,6%pY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foram medidas a densidade e a dureza apresentadas pelas figuras 18 e 19.



Figura 18 – Resultado gráfico da medição de densidade da liga Cobalite CNF, após prensagem a quente (650 a 875 °C) (Kamphuis e Serneels, 2004).



Figura 19 – Resultado gráfico da medição de dureza Rockwell B da liga Cobalite CNF, após prensagem a quente (650 a 875°C) (Kamphuis e Serneels, 2004).

Os resultados foram bastante satisfatórios com os níveis de temperaturas de sinterização compatíveis com os comerciais. Kamphuis e Serneels (2004), ainda mostraram que, com o uso de alguns aditivos como W, WC, Mo, Ni e etc, pode-se ainda obter propriedades diferentes das obtidas e até melhores.

## 2.8.5 Liga a Base de Níquel

O elemento níquel puro, devido a sua estrutura CFC, possui grande ductilidade e tenacidade e com densidade de aproximadamente 8,9 g/cm<sup>3</sup>, é amplamente utilizado em ligas à base de ferro, como o aço inox, e em ligas não ferrosas como o monel (cobre-níquel) (Smith, 1993).

A aplicação de níquel puro em situações estruturais é dificultada pela sua grande ductilidade, por isso é necessária à introdução de outros elementos, para que a dureza e limite de escoamento do material sejam aumentados (ASM Internacional, 2000).

Uma forma de aumentar a dureza e o limite de escoamento do material é a adição de elementos que formam uma solução sólida com níquel (Machado, 2013).

A ótima solubilidade do ferro com o níquel proporciona uma grande possibilidade de ligas entre estes materiais (ASM Internacional, 2000).

A matriz metálica dos compósitos diamantados comerciais é essencialmente composta por cobalto puro ou ligada ao ferro e ao cobre. Com a falta de recursos, a instabilidade nos preços do cobalto no mercado internacional e a alta toxidade do mesmo, as indústrias produtoras de ferramentas diamantadas estão à procura de novas alternativas para substituir o cobalto, de forma parcial ou até mesmo de forma integral (Zak-Szwed *et al.*, 2009).

Segundo Machado (2013), o níquel apresenta propriedades similares ao cobalto, normalmente podendo ser utilizado como seu substituto. Em comparação entre as ligas desses elementos, a maior diferença é uma pequena perda de resistência aquente nas ligas de níquel, contudo, isto não é problema, pois não é requerida resistência a altas temperaturas no corte de rochas ornamentais.

## 2.9 Tipos de Matriz para Produção dos Segmentos

Os materiais compósitos podem ser classificados pela sua origem. Assim, são materiais compósitos naturais aqueles fabricados pela natureza ou, quando fabricados pelo homem, aqueles em que a fase reforçante é parte integral do material, como por exemplo, os chamados compósitos *in-situ*. Já os compósitos produzidos pela adição artificial dos constituintes são classificados como materiais compósitos sintéticos (Fogagnolo, 2000). Como por exemplo, os compósitos diamantados onde é adicionado o diamante sintético à matriz como reforço.

Em engenharia, a primeira classificação que se faz é quanto à matriz. Assim, as três principais categoriais são os materiais compósitos de matriz cerâmica, materiais compósitos de matriz metálica e materiais compósitos de matriz polimérica (Fogagnolo, 2000).

#### 2.9.1 Matriz Cerâmica

Os materiais cerâmicos apresentam alto ponto de fusão, alta dureza, alto módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão e baixa densidade. Estas qualidades fazem

esta classe de materiais interessantes para fins estruturais; Porém, sua inerente fragilidade e, consequentemente, sua baixa tenacidade e baixa confiabilidade em serviços constituem um sério obstáculo tecnológico. Neste sentido, um dos principais objetivos de se reforçar um material cerâmico, ou seja, fabricar um material compósito de matriz cerâmica é aumentar sua tenacidade e confiabilidade. No entanto, a maior barreira à utilização mais ampla desta classe de materiais compósitos é seu alto custo de fabricação (Fogagnolo, 2000).

#### 2.9.2 Matriz Metálica

Em comparação com os materiais cerâmicos, os materiais metálicos apresentam maior densidade e inferiores módulos de elasticidade, ponto de fusão e resistência à abrasão, enquanto que sua tenacidade é consideravelmente superior. Já em comparação com os materiais poliméricos, os metais apresentam resistência mecânica e ponto de fusão notavelmente superior. Estas características fazem que os metais apresentem grande importância para aplicações estruturais e também sejam susceptíveis para a otimização de suas propriedades mediante adição de reforços cerâmicos (Fogagnolo, 2000).

Desta forma, os materiais compósitos de matriz metálica (MMC – Metal Matrix Composites) reforçados com materiais cerâmicos são capazes de prover uma temperatura limite de operação mais alta, maiores resistência mecânica e tenacidade, maior resistência a fluência, maior resistência ao desgaste, maior estabilidade térmica, comparados aos mesmos metais utilizados como matriz sem reforço (Foltz, 1998).

O papel da matriz metálica nas ferramentas diamantadas é a retenção dos grãos de diamante pelo maior tempo possível. Com o uso crescente dos diamantes sintéticos na indústria de pedra natural, há uma grande demanda para o aumento da conservação dos grãos de diamante na matriz a fim de fazer um melhor uso do diamante (Xu and Li, 2004).

O ferro é elemento muito utilizado em ferramenta diamantadas devido as suas propriedades de resistência e seu baixo custo, apesar disso o mesmo apresenta um grande problema, pois o Fe é um forte agente catalítico da transformação reversa do diamante em grafite – grafitização, e durante a sinterização (convencional, ou, por

prensagem a quente) este fenômeno ocorre, de forma que a ferramenta sofre redução em desempenho e tempo de vida útil. Com a temperatura, o Fe reage com os átomos de carbono das superfícies dos diamantes, formando, principalmente, Fe<sub>3</sub>C – cementita, e difundindo-se entre a rede cúbica do diamante, a expande para um reticulado hexagonal – estrutura grafítica, promovendo a degradação parcial ou até total de alguns cristais de diamante. Assim sendo, se faz necessário o uso de diamantes química e fisicamente protegidos do ferro, onde emprega-se alguns revestimentos sobre os diamantes, seja cerâmico, metálico, ou um misto de ambos, o que forma uma barreira física ao ataque catalítico do ferro, bem como estes revestimentos reagem quimicamente com os átomos de carbono das superfícies dos cristais de diamantes e com o ferro da matriz ligante, aumentando, inclusive a adesão (Cabral, 2009).

Ao longo das últimas décadas, estudos foram realizados na tentativa de melhorar a retenção dos diamantes na matriz metálica das ferramentas diamantadas para corte (Evens, 1977; Su e Xu, 2003). Na figura 20 (a) pode ser observada a matriz antes do trabalho abrasivo sem mostrar os grãos de diamante revestidos, e na figura 20 (b), a matriz se desgasta depois do trabalho abrasivo e os grãos de diamante aparecem nitidamente.



Figura 20 – Comparação da matriz antes e depois do trabalho abrasivo (Xu and Li, 2004).

Em comparação com a adição dos elementos formadores de carbetos, revestimentos como o de Ti, Cr e W são encontrados em cristais de diamantes para

serem mais eficazes, a partir da ligação metalúrgica adequada que pode ser formado entre os grãos de diamante e a matriz metálica. No entanto, a maioria dos estudos anteriores relacionados a aplicação dos grãos de diamantes revestidos tem se concentrado principalmente na interface entre o diamante e a matriz (Xu e Li, 2004).

#### 2.9.3 Matriz Polimérica

Os materiais poliméricos apresentam ponto de fusão, dureza e módulo de elasticidade inferiores em comparação aos materiais cerâmicos e metálicos, o que dificulta o seu emprego como materiais estruturais. Porém, estas mesmas características tornam os polímeros uma classe de material potencial para a melhoria mediante a introdução de reforço. Sua baixa densidade e baixo ponto de fusão simplificam os processos de fabricação, baixam os custos de produção e tornam extensiva sua aplicação. As principais desvantagens desta classe de compósitos são a alta sensibilidade frente à radiação e umidade e a baixa estabilidade dimensional devido ao alto coeficiente de expansão térmica (Fogagnolo, 2000).

De acordo com as referências (Aigueira *et al.*, 2003; Filgueira e Pinatti, 2001), o desgaste da ferramenta abrasiva inicia-se através do desgaste da matriz seguida do desgaste das partículas abrasiva, causando o seu abaulamento ou planificação – embotamento do grão abrasivo. Com o aumento do desgaste da matriz gera a diminuição da área na qual a partícula abrasiva se sustenta sobre tal matriz, com o aumento do desgaste até um ponto crítico, a partícula abrasiva se desprende e uma nova camada de abrasivos começa a surgir.

Esse desprendimento das partículas, para o surgimento de uma nova camada é chamada de "*pull out*", apresentado na figura 21. Tal mecanismo tem como influência a quantidade de partículas abrasivas em relação à matriz, quanto maior este número menor será a área da matriz ligante para reter as partículas, consequentemente, maior será o número de abrasivos soltos (Luo *et al.*, 2001), podendo levar a danos no processo desbaste/polimento nas superfícies do material a ser trabalhado.



# Ferramenta abrasiva

Figura 21 – Representação esquemática do mecanismo de desgaste do compósito com matriz polimérica.

# 2.10 Grãos Superabrasivos

Alguns materiais possuem durezas tão altas, que exigem na operação de retificação o diamante ou o Nitreto cúbico de Boro (cBN). Estes por possuírem durezas elevadas, são chamados de superabrasivos. Portanto, a característica principal de um superabrasivo é a elevada dureza em relação aos abrasivos convencionais (Winter, 2003).

De acordo com Kopac & Krajnik (2006), os superabrasivos diamante e cBN, recebem este nome em razão de serem mais duros, mais resistentes ao desgaste e possuem uma vida longa quando aplicados adequadamente no que se refere ao sistema de ligante comparado com abrasivos convencionais.

## 2.10.1 Consumo dos Superabrasivos

Dompieri *et al.*, (2009) apresenta dados estatísticas com projeções exponenciais referentes à aplicação em ferramentas abrasivas de cBN e diamante até 2030, reunidos na figura 22, são tendências do mercado que demonstram um aumento crescente do consumo de cBN no mercado mundial.



Figura 22 – Evolução comparativa do consumo de diamante e cBN (Dompieri *et. al* 2009).

O maior avanço na tecnologia de retificação foi o desenvolvimento dos superabrasivos, eles são especialmente adequados para a retificação difícil dos seguintes materiais: metais de difícil retificação, superligas, metal duro, cerâmicas e materiais compósitos (Krar, 1994).

Atualmente, os abrasivos sintéticos dominam o mercado e tendem a deslocar cada vez mais os naturais em função do desenvolvimento contínuo de novas formulações. Os abrasivos sintéticos, além de possuírem qualidade superior, possuem uniformidade e suas características abrasivas podem ser ajustadas de acordo com a necessidade, o relatório técnico emitido pelo Ministério de Minas e Energia (MME), realizado em setembro de 2009, voltou à atenção para os superabrasivos. De acordo com o Sindicato das Indústrias de Abrasivos do Estado de São Paulo (Sinaesp) é difícil obter dados sobre o setor de ferramentas de materiais superduros no Brasil devido à indisponibilidade de informações (Dompieri *et. al,* 2009).

## 2.10.2 Tamanhos dos Grãos Superabrasivos

Segundo Stemmer (2005), classificam-se os grãos pela norma americana ANSI Standard B74. 12 12-1977 "*Specification for Size of Abrasive Grain*", a qual determina o

tamanho do grão em mesh, tabela 5, isto, é determina a quantidade de furos por polegada linear da peneira a qual os grãos ficam retidos durante o processo de seleção.

Tamanhos do grão	Dimensionamento do granulado (µm)		Mesh
-	Diamante	cBN	-
Microgranulado	D 15	-	-
	D 25	-	-
	D 46	B 46	325/400
	D 54	B 54	270/325
muito fino	D 64	B 64	230/270
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	D 76	B 76	200/230
0 0 0 0 0 0 0	D 91	B 91	170/200
2 es	D 107	B 107	140/170
anbac	D 126	B 126	120/140
9	D 151	B 151	100/120
nho c rão	D181	B 181	80/100
Tama	D 213	B 213	70/80
(a)	D 251	-	60/70
2 ag	-	B 252	60/80
$A^{\vee} \wedge$	D 301	B 301	50/60
	D 357	B 357	45/50
	D 427	B 427	40/50
muito grosso	D 502	-	35/45
	D 602	-	30/40
	D852	-	20/30

Tabela 5 – Granulometria dos grãos de diamante e cBN (PFERD, 2012).

Em ferramentas de diamante e cBN ocorre à definição do tamanho do grão usualmente de acordo com a ISSO 6106, seguindo o padrão da norma Europeia FEPA (Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs). A definição do tamanho do grão resulta da distância normal entre as malhas de vários crivos e define aproximadamente o diâmetro do grão medido em µm. Ou seja, um número elevado que indica um grão grosso, enquanto indica que um número baixo indica um grão fino.

# 2.10.3 Concentração dos Grãos Superabrasivos

Por concentração de grão entende-se o número de grãos por unidade de volume do revestimento abrasivo, usualmente utiliza-se a tabela de concentrações apresentada na tabela 6, é costume expressar a granulação de diamante e cBN na unidade de peso quilate [ct] (PFERD, 2012).

Tabela 6 – Concentração X Densidade de diamante e cBN nas ferramentas de cor	rte
(GE superabrasives, 1994).	

Concentração	Massa de Diamantes/cm <sup>3</sup> de volume abrasivo		Volume de
de Diamantes			diamante (cm <sup>3</sup> )/
	Quilates	Gramas	cm <sup>3</sup> da ferramenta
150	6,6	1,32	0,38 (38%)
125	5,5	1,10	0,32 (32%)
100 <sup>(*)</sup>	4,4	0,88	0,25 (25%)
75	3,3	0,66	0,19 (19%)
50	2,2	0,44	0,13 (13%)
42	1,85	0,37	0,11 (11%)
30	1,32	0,26	0,07 (7%)
25	1,10	0,22	0,06 (6%)

A concentração dos grãos abrasivos indica qual o percentual de grãos abrasivos que formam a camada abrasiva. A escolha de uma maior concentração implica maior quantidade de grãos atuando no trabalho abrasivo. Entretanto, os espaços entre os grãos tendem a ficar insuficientes podendo prejudicar o trabalho abrasivo.

Uma concentração elevada confere a ferramenta uma elevada resistência ao desgaste. As vantagens na vida útil, que resultam de uma concentração de grãos muito elevada, compensam de forma geral o custo elevado destas ferramentas (devido ao maior volume de grão diamante e cBN). Pode-se observar também que uma concentração elevada de grãos pode precisar de maiores forças de trabalho e a geração de temperaturas mais elevadas, o que significa que uma elevada concentração de grãos nem sempre é a melhor solução do ponto de vista econômico e técnico (PFERD, 2012). A figura 23 apresenta baixa e alta concentração respectivamente.



Figura 23 – Concentração de materiais superabrasivos (PFERD, 2012).

## 2.10.4 Diamante

Os diamantes sintéticos permitem hoje uma oferta comercial e custo relativamente baixo para muitas aplicações tecnológicas. A utilização de diamantes com fins industriais iniciou-se em meados de 1930, porém era utilizado somente o natural, que é obtido em jazidas ou encontrado sob a forma de aluvião na beira dos rios. Em 1955, com a descoberta do diamante sintético, obtido através de um processo industrial, o emprego deste produto aumentou consideravelmente, beneficiando

largamente a indústria (Winter, 2003). A figura 24 apresenta diamantes sintéticos sem revestimento.



Figura 24 – Micrografia dos cristais de diamante sem revestimento (Chagas, 2012).

A maior parte dos diamantes utilizados no setor industrial é sintético, pois o custo do diamante sintético é bem menor do que um diamante natural. Diamantes naturais utilizados na indústria são geralmente aqueles rejeitados pelo mercado de joalheria, ou seja, estes diamantes rejeitados que não atendem o padrão de cor, forma, tamanho e defeitos cristalinos exigidos pelo mercado de joias. A maioria destes diamantes rejeitados são utilizados em rebolos (grãos menores) ou utilizados para a fabricação de dressadores de ponta única ou discos dressadores (grãos maiores) (Marinescu *et a*l., 2007).

# 2.10.5 Nitreto cúbico de Boro (cBN)

Ao contrário do diamante, a estrutura alotrópica do Nitreto cúbico de Boro não existe em uma forma natural, apenas na forma sintética. Historicamente, a síntese do CBN se mantém a fatos paralelos a síntese de diamante.

O cBN surgiu da pesquisa de uma substância lúbrica branca com uma estrutura atômica laminada hexagonal chamada de Nitreto hexagonal de Boro (hBN) similar ao

grafite, mas com átomos de nitrogênio e boro alternados. Nitrogênio e o Boro situam-se ao lado do carbono na tabela periódica e foi postulado que em altas temperaturas e pressões poderia converter em hBN para uma estrutura cúbica similar ao diamante. Isto foi primeiro mostrado pelo grupo de cientistas de Wentdorf em 1957 (Marinescu *et al.*, 2007).

Este material é feito a temperatura e pressão comparáveis às requeridas na manufatura dos diamantes artificiais, porém sua estabilidade térmica é maior do que a apresentada pelo diamante, chegando à temperatura maior do que 1371°C. Sua dureza Knoop é de 7800, bem superior à dureza de outros abrasivos, porém é inferior à do diamante. É utilizado em aplicações industriais no molde de ferramentas, uma vez que suporta temperaturas superiores a 2000°C. Ferramentas de corte e componentes abrasivos têm sido desenvolvidos especialmente para uso com metais ferrosos com baixo teor de carbono, devido a sua baixa reatividade. Um grão de cBN, como mostra a figura 25, além de ser extremamente duro, possui alta condutividade térmica e portanto, uma vida-útil centenas de vezes maior do que um grão convencional (Kopac e Krajnik, 2006).



Figura 25 – Grãos de cBN (Jackson et al., 2001).

Embora não possua a mesma dureza que o diamante, o cBN é resistente a altas temperaturas que são geradas no processo de corte. O cBN é utilizado em operações onde normalmente seria utilizado o oxido de alumínio, ou seja, em materiais ferrosos, que possuem carbono, como aços temperados e aços sinterizados (Winter, 2003).

# 2.10.6 Morfologia do Grafite e do Diamante

É relevante lembrar que desde a virada do século XIX já se sabia que o diamante era uma forma alotrópica do carbono. Até então, tornou-se claro que pela aplicação de pressão e temperatura suficiente, seria possível converter a estrutura hexagonal do grafite para a estrutura cúbica o diamante. No entanto foi apenas em 1955 que o grupo de pesquisadores da General Electric (GE), nos Estados Unidos conseguiu pela primeira vez sintetizar o diamante (Bubdy *et al.*, 1955; Hall, 1961).

Na figura 26 são apresentadas as formas alotrópicas do carbono o grafite e o diamante, o grafite possui uma estrutura cristalina bem diferente do diamante é mais estável do que o diamante na pressão e temperatura ambiente. É composto por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal e, em camada o átomo de carbono se liga a outros três, estas camadas são mantidas juntas por forças de Van der Waals (Dresselhaus *et al.*, 1995).

O diamante é outra forma alotrópica do carbono, a célula unitária é cúbica e contém oito átomos de carbono, sendo um átomo de carbono em cada vértice, três no centro de cada face e quatro em posições adicionais no interior (Field, 1979).

O diamante é a substância mais dura conhecida, sendo constituído por átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>. As fortes ligações C-C e a simetria da estrutura cristalina que é formada no diamante são a causa da sua dureza, que o faz um material estratégico para diversos setores da indústria (Villanueva, 2003).



Figura 26 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura do grafite em diamante (Monteiro *et al.*, 2013).

# 2.10.6.1 Diagrama de Fases do Carbono

O diagrama de fases do carbono na figura 27 mostra a linha de fusão do grafite e do diamante, bem como as áreas de síntese dos vários métodos, propostos em 1969. Segundo Bundy (1995), as linhas sólidas presentes no diagrama representam o equilíbrio na interface entre as diferentes fases, pode-se notar que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), o grafite é a fase mais estável. Neste diagrama podem ser distinguidas três regiões termodinamicamente estáveis – grafite, diamante e carbono líquido. Estas regiões são separadas por três linhas limitantes das fases:

- (i) linha de equilíbrio grafite/diamante
- (ii) linha de fusão do grafite
- (iii) linha de fusão do diamante

Existem dois pontos triplos: grafite/líquido/vapor em 0,011 GPa e 5000 K e grafite/diamante/líquido a 12 GPa e 5000K (Bundy, 1955). A partir da análise do diagrama de fases, pode-se determinar quais as melhores condições (P, T) para receber diamantes desejados, ou seja, para determinar quais são os limites onde é possível a cristalização do diamante. Portanto, o diagrama de fases pode servir também como guia prático para o desenvolvimento da tecnologia de síntese (Skury, 2001).



Figura 27 – Diagrama de fases do carbono (Bundy et al., 1996).

A partir da análise do diagrama de fases, pode-se determinar quais são as melhores condições de pressão e temperatura para que ocorra a cristalização do diamante. Algumas regiões importantes são representadas por letras maiúsculas, listadas a seguir:

A – Síntese comercial do diamante a partir do grafite, na presença de catalisador;

B – Relação pressão/temperatura como limite para a transformação do grafite em diamante (transformação sólido/sólido);

C – Relação pressão e temperatura como limite para a ocorrência de uma transformação sólido/sólido de diamante em grafite;

D – Região onde um monocristal de grafite converte-se em diamante hexagonal;

B, E, F – Ciclo de conversão do grafite (ou do diamante hexagonal) em diamante cúbico;

G, H, I – Percurso no qual um monocristal de grafite é comprimido na direção do eixo c, à temperatura ambiente, visando sua conversão a diamante cúbico, sendo este caminho reversível após a diminuição da pressão (Bundy *et al.*, 1996).

Observando-se as linhas, pode-se concluir que a síntese de diamantes pode ser realizada em torno da região de P e T entre 4,4 GPa e 1150°C a 6,3 GPa e 1700°C (Vianna, 2006).

# 2.10.7 Morfologia do Nitreto hexagonal de Boro (hBN) e do Nitreto cúbico de Boro (cBN)

O Nitreto de Boro foi descoberto por V.H. Balmer em 1842, as similaridades apresentadas entre o hBN e o grafite, levaram Jaeger e Westenbrink a descrever a possibilidade da existência da modificação cúbica do Nitreto de Boro (cBN), com a estrutura blenda-de-zinco ou esfalerítica (Jaeger e Westenbrink, 1926).

Em 1956 (Wentorf, 1956), um ano após a primeira síntese de diamante (Bubdy *et al.*, 1955; Hall, 1961), Wentorf Jr., também pesquisador da GE no mesmo laboratório em Schenectady, estado de Nova York EUA, foi transformada pela primeira vez uma rede cristalina cúbica a partir de misturas com boro e nitrogênio no interior da cápsula de metal aquecido por uma resistência elétrica e submetida a um dispositivo de alta pressão do tipo "belt". O anúncio da descoberta do cBN em 1957 (Wentorf, 1957)

revelou uma menor pressão e temperatura, em seguida foram utilizadas 62.000 atmosferas (6,2 GPa) e 1350°C. O nome Borazon foi proposto e Wentorf relatou que era forte o suficiente para riscar o diamante (Wentorf, 1957).

Na sequência de descobertas, outros artigos foram publicados pelo grupo da GE (Wentorf, 1961; Bundy e Wentorf, 1963) informações adicionadas sobre a síntese, propriedades e características do cBN. Foi relatado que a alta pressão e alta temperatura (APAT), condições eficazes semelhantes à síntese de diamante, foram adequadas para a estrutura hexagonal do nitreto de boro, para ser convertida na estrutura cúbica (cBN), conforme apresentado na figura 28.

A razão fundamental por trás da estrutura de ligação do cBN é que o mesmo possui uma melhor estabilidade térmica e química, quando comparado ao diamante (Goel *et al.*, 2012). Enquanto, que o diamante tem ligações covalentes o cBN tem tanto ligações covalentes quanto ligações iônicas (Bello *et al.*, 2012).



Figura 28 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura do hBN em cBN (Monteiro *et al.*, 2013).

# 2.10.7.1 Diagrama de Fases do Nitreto cúbico de Boro

Os diagramas apresentados demonstram condições de pressão-temperatura para os diagramas do carbono figura 29 e do nitreto de boro figura 30, mostram que a coincidência não existe apenas na cristalografia, mas também nas condições da síntese

deve-se observar regiões comuns de estabilidade termodinâmica 1000°C e 4GPa para ambos cBN e diamante.



Figura 29 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura de grafite em diamante (Monteiro *et al.*, 2013).



Figura 30 – Transformação estrutural sob alta pressão e alta temperatura de hBN em cBN (Monteiro *et al.*, 2013).

# 2.10.8 Características e Propriedades do Diamante e do cBN

Tanto o diamante quanto o cBN são materiais superabrasivos, superduros e condutores de calor. Ambos têm excelente resistência ao desgaste abrasivo, alta

estabilidade e condutividade térmica, boa resistência ao impacto e baixo coeficiente de atrito quando em contato com uma com uma peça (Cerutti, 1998).

A característica fundamental dos superabrasivos é a dureza que mede a resistência ao desgaste da aresta de corte. Os grãos abrasivos têm que apresentar tenacidade para suportar os choques mecânicos da operação de corte interrompido sem se fraturar prematuramente, mas devem por outro lado apresentar friabilidade (Winter, 2008).

As excelentes propriedades mecânicas e a sua inércia química fazem com que o diamante seja utilizado como um abrasivo em determinadas aplicações de desgaste. Apesar das notáveis propriedades do diamante, o mesmo apresenta sérias limitações tecnológicas, as temperaturas de trabalho são restritas, reações de degradação ocorrem com importantes metais incluindo o ferro. Por exemplo, a oxidação do diamante inicia a 600°C, enquanto que sua transformação reversa em 900°C (Qian *et al.*, 2004). O contato do diamante com ligas ferrosas, tais como aço ou superliga de níquel deteriora suas propriedades, devido à tendência do carbono se difundir no ferro (Coelho *et al.*, 1995). Como consequências destas limitações, ferramentas diamantadas podem ser utilizadas a temperaturas moderadas e sua aplicação é restrita a materiais não metálicos, bem como uma gama de ligas de metais não ferrosos, já o cBN é a solução para as limitações do diamante (Monteiro *et al.*, 2013). O cBN é extremamente duro, tendo a dureza inferior apenas ao diamante, como apresentado na figura 31.



Figura 31 – Comparação de dureza entre abrasivos (Winter, 2008).

Propriedades	Diamante	cBN
Estrutura	cúbica	Cúbica
Célula unitária (A) (Parâmetros de rede)	a=3,567	a=3,615
Distância interatômica	d=1,54	d=1,57
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,52	3,48
Principais dopantes	B, N (Be)	B, S, Si, Al, P, Be
Ponto de Fusão (ºC)	≈3700	≈3700
Dureza Knoop (Kg/mm <sup>2</sup> )	8000	4700
Tenacidade à Fratura (MPa m <sup>1/2</sup> )	3,4	5
Coeficiente Expansão Térmica 10 <sup>-6</sup> (°C)	1,5-4,8	4,8
Condutividade Térmica (W/mk)	500-2000	200-1300
Módulo de Elasticidade 10 <sup>2</sup> (GPa)	820-1050 (8,4)	850 (6,8)
Estabilidade de Oxidação (ºC)	600-800	1200-1300
Resistividade elétrica (Ω cm)	10 <sup>16</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>
Grafitização (ºC)	1400	>1500
Gap de energia (eV)	5,47	6,1-6,6

Tabela 7 – Propriedades do diamante e do cBN (Paula, 2007; Barreto 2002).

# 2.10.9 Transformação reversa

O desempenho das ferramentas de corte produzidas pela técnica da metalurgia do pó está ligado a duas principais etapas que acontecem através da reação na interface matriz-grão superabrasivo. Uma reação química é normalmente desejada entre a superfície do diamante e a matriz ligante, produzindo adesão via ligação química, como também por ancoragem mecânica. A ocorrência desta reação de ligação depende da composição do pó metálico, do tamanho de partícula, da distribuição, da existência de oxidação, redução de gases, temperatura e da duração do processo (Zeren e Karagöz, 2006).

Na prensagem a quente, a sinterização tem que resultar em um projeto microestrutural apropriado sendo este satisfatório para a área de aplicação que vai ser
utilizado. Uma matriz heterogênea como pode ser observada na figura 32, depois do processo de sinterização, o problema é manter as dimensões das ferramentas de corte. Por isto, depois da sinterização, deve ser preservada a pressão constante durante o resfriamento, para controle dimensional. Para aumentar a resistência à abrasão das ferramentas de corte, são requeridos estágios severos de sinterização e matrizes mais homogêneas. Isto pode ser alcançado elevando a temperatura de sinterização. Porém, este pode se tornar um problema devido à dissolução em potencial dos diamantes a temperaturas altas. Por esta razão, a fim de não danificar o diamante em um esforço para atingir máxima dureza, deve fazer primeiramente sinterizações mais longas a pressão máxima, a baixas temperaturas (Zeren e Karagöz, 2006).





É conhecido que em ferramentas diamantadas para corte, que utilizam Fe ou Ni como ligante, o desgaste é mais rápido que com Al ou Cu, independentemente da dureza dos materiais. Este fenômeno é conhecido como catálise no desgaste dos diamantes, o que sugere uma transformação de fase do diamante no grafite, e a difusão do carbono no material (Zeren e Karagöz, 2006).

As superfícies do diamante são recobertas com uma camada amorfa de carbono durante toda a variação da temperatura de 650-1350°C, onde a presença da camada de carbono na superfície a baixas temperaturas, 650-750°C, não pode ser considerado para obter uma transformação de fase puramente física de diamante para grafite. Nenhum carbono na superfície é formado e nenhum ataque na superfície é encontrado para diamantes sem revestimento aquecidos a 1350°C em uma pressão superior de

1,06 Torr para longos períodos. Entretanto foi constatado que o carbono grafítico é formado com o deslocamento do hidrogênio para o interior do diamante quando este é aquecido a 1250°C em vácuo (Uemura, 2004).

Algumas pesquisas com hidrogênio têm revelado que a desorção química do hidrogênio na superfície do diamante é responsável pela grafitização. Se este for o mecanismo, então a desorientação deveria ser causada pela oxidação de hidrogênio, conduzindo a grafitização do diamante a temperaturas relativamente baixas, 650-750°C. No caso de metal ligante, é possível que os óxidos metálicos criados pela oxidação inicial na superfície do material ajam como agentes oxidantes e que a habilidade do óxido do metal para oxidar o hidrogênio, seja a origem da catálise de metal (Uemura, 2004). A chave para a catálise de metal é a difusão do oxigênio pela zona de corte para a ferramenta, isto ocorre com o tempo de corte da ferramenta que é consumida pela oxidação ou de alguma superfície inicial de metal criado durante o corte, ou o hidrogênio adsorvido na superfície do diamante (Uemura, 2004).

Para uma explicação sobre catálise de metal, cinco suposições são apresentadas:

1– O início da grafitização é a dissociação do hidrogênio quimicamente na superfície do diamante;

2 - A dissociação de hidrogênio foi causada através da oxidação;

3 – A oxidação de hidrogênio é controlada pela energia livre padrão, pela formação de óxido de metal e, consequentemente, pelas pressões de vapor de água ao redor do diamante;

4 – A grafitização macroscópica é o resultado da oxidação parcial contínua da superfície do diamante;

5 – A força atrativa do íon metálico positivo que difunde no filme de grafite promove a difusão do oxigênio.

A primeira suposição é sustentada pelos resultados experimentais em que a temperatura de desorção para o hidrogênio é constante com a temperatura de grafitização observada, e existindo ligação C-H na superfície de diamante reconstruída pelo recozimento em vácuo a temperaturas até aproximadamente 1000°C. A suposição (2) é apoiada pelo fato de que são formados filmes de carbono a temperaturas relativamente baixas de 650–750°C, onde a energia livre padrão para a formação de

H<sub>2</sub>O é mais baixa que a do CO. A terceira é apoiada pelos resultados experimentais em que o vapor de água reduz a taxa de ataque do oxigênio no diamante, para temperaturas abaixo de 750°C. Portanto, as suposições (4) e (5) parecem serem os problemas principais (Uemura, 2004).

Sabe-se que o diamante é um elemento metaestável e alotrópico do carbono. A estrutura do diamante permanece estável somente devido a uma dificuldade cinética na reconstrução de sua rede cristalina. Com o aumento da temperatura, essa dificuldade diminui. No vácuo, quando as temperaturas estão na faixa de 700-1400°C, a grafite na superfície da partícula do diamante ocorre (Uspenskaya *et al.*, 1982). Quando as temperaturas são mais elevadas que 1800°C, uma intensa camada de grafitização aparece no diamante (Fedoseev *et al.*, 1980). Se algumas partículas dos diamantes forem grafitizadas durante o processo de sinterização do compósito, o número de partículas de diamante é reduzido. Portanto, a estabilidade das partículas de diamante durante o processo de sinterização dos compósitos, pode afetar o desempenho do contato matriz diamante. Assim, é de grande significância examinar a tendência da grafitização dos compósitos de metal-diamante (Shao *et al.*, 2003). Segundo Shao e colaboradores (2003), a sinterização em alta temperatura de compósito cobre-diamante pode gerar grafitização de diamantes.

Com o estudo da grafitização de diamantes em partículas do compósito cobrediamante, fabricado por metalurgia do pó, as informações obtidas podem fornecer uma base para fazer a escolha de um diamante para constituir aos materiais dos compósitos de matriz com cobre. Acredita-se que a temperatura de início de grafitização está associada com a pureza do diamante em pó, pois as impurezas, como alguns elementos metálicos, reduzem a temperatura de início grafitização do diamante (Shao *et al.*, 2003).

A grafitização do diamante é facilmente encontrada, na presença de uma pequena quantidade residual de oxigênio na atmosfera circunvizinha ao diamante em pó. (Breusov *et al.*, 1987). Quando o diamante reage com o oxigênio ou, CO ou CO<sub>2</sub> são produzidos óxidos, levando à formação de pequenas imperfeições (buracos) na superfície da partícula do diamante. Estas pequenas imperfeições provocam um aumento na superfície específica da partícula do diamante, o que resulta em uma

aceleração na grafitização. A fim de diminuir o grau de grafitização, a sinterização de materiais compostos de cobre-diamante deve ser realizada no vácuo ou gás inerte.

Segundo Bródka *et al.* (2006), a grafitização de pequenos diamantes forma uma estrutura parecida com uma "cebola", constituído de grafite concêntrico em forma de conchas. Isto foi descoberto por Ugarte (1992), que observou que a fuligem de partículas de carbono e estruturas tubulares foi transformada em grafite com arranjo em formato de "cebola".

Na micrografia apresentada na figura 33 pode-se observar claramente estruturas triangulares que caracterizam sítios de grafitização, e estas também foram observadas no trabalho de Chagas (2012). Pode-se inferir que, mesmo não havendo picos de grafite no difratograma para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C, existem indícios de grafitização do material pelas estruturas observadas.

Segundo Evans *et al.* (1962), a grafitização pode ocorrer em direções e planos cristalográficos preferenciais (planos mais compactados), como pode ser observado na figura 61. De acordo com a ficha cristalográfica do diamante cúbico onde, o pico principal refere-se à família {111} de planos, que são planos supercompactos da estrutura cúbica, tal fenômeno também pode ser observado ao longo dos experimentos realizados, o que indica a presença de grafitização.



Figura 33 – Micrografia mostrando a forma dos sítios onde a grafitização é iniciada após o tratamento térmico (Chagas, 2012).

É conhecido que a superfície dos grãos de diamante grafitizados sob alta temperatura, reduzindo o seu desempenho, contudo a grafitização não ocorre a uma elevada temperatura quando é usado o cBN, devido às suas propriedades, tais como elevada estabilidade térmica e química (Wentorf *et al.*, 1980; Demazeau, 1995).

#### 2.10.10 Oxidação

Existe um grande interesse no estudo da oxidação dos diamantes para o desenvolvimento da aplicação dos mesmos em dispositivos eletrônicos (Howe *et al.*, 2001). Devido à grande variedade de condições de trabalho na indústria, inclusive a possibilidade de trabalho em altas temperaturas, a oxidação dos diamantes é prejudicial para suas aplicações (Lee *et al.*, 2006).

Como já é bem conhecido e bastante divulgado na literatura, a reação do carbono hibridizado em sp<sup>3</sup> com o oxigênio, formam os produtos gasosos CO e CO<sub>2</sub>. (Howe *et al.*, 2001). A oxidação do diamante promove mudanças em diversas propriedades, tais como: reatividade química, condutividade elétrica, entre outras (John, 2002).

Segundo Howe *et al.* (2001), a temperatura e quantidade de oxigênio que cobre a superfície do diamante, são os fatores mais influentes para oxidação dos mesmos. Através de experimentos e modelo computacional, Howe *et al.* (2001), a temperatura de exposição de amostras de diamante entre 700°C e 1500°C e 0% de oxigênio, o principal efeito foi mudança da natureza das ligações químicas de sp<sup>3</sup> para sp<sup>2</sup>, caracterizadas pela mudança de fase (grafitização).

Em temperaturas próximas a 700°C e baixa concentração de oxigênio – abaixo de 20%, o diamante se converte para carbono amorfo hibridizado em sp<sup>2</sup> primeiramente, entretanto, a oxidação do carbono ocorre, resultando nos produtos gasosos CO e CO<sub>2</sub>. Em temperaturas próximas a 500°C e alta concentração de oxigênio – acima de 50%, o diamante se converte para carbono amorfo hibridizado em sp<sup>3</sup> primeiramente, entretanto, a oxidação do carbono ocorre, resultando nos produtos gasosos CO e CO<sub>2</sub> (Howe *et al.*, 2001).

De acordo com o trabalho de Chagas (2012), pode-se observar a morfologia dos cristais de diamante sem revestimento e tratados termicamente por 60 minutos a

1200°C figura 34. Todos apresentando danos térmicos, sobretudo da porção central inferior da micrografia. Nota-se a degradação térmica, através da mudança de morfologia com o arredondamento das arestas cortantes, presença de fissuras e crateras.



Figura 34 – Micrografia dos diamantes sem revestimento, apresentando dano térmico após o tratamento de 60 minutos (Chagas, 2012).

É fato que a aplicação de revestimento tem como objetivo principal amenizar ou até mesmo evitar a grafitização e a oxidação dos diamantes (Cabral, 2009). Já, através do tratamento térmico pode-se avaliar o comportamento dos diamantes sob altas temperaturas, bem como a degradação da camada superficial e a transformação reversa de fase (Chagas, 2012).

A figura 35 mostra os cristais de diamante recobertos com TiC, tendo como propósito dificultar a degradação do diamante através da oxidação e grafitização. Apresentando como diferença em relação aos cristais do mesmo material não tratado termicamente com a presença de uma camada superficial sendo desprendida dos cristais, com a presença de carbeto de titânio, e de óxidos de titânio formados após o tratamento térmico.



Figura 35 – Micrografia dos diamantes revestidos com TiC após o tratamento térmico de 60 minutos (Chagas, 2012).

Na figura 36, pode-se notar a soltura da cobertura do diamante, isto pode ocorrer devido à provável reação o TiC da cobertura com o oxigênio presente na atmosfera, à morfologia cubo-octaédrica dos diamantes praticamente não sofreu alteração (Chagas, 2012).



Figura 36 – Micrografia do diamante revestido com TiC após o tratamento térmico de 60 minutos (Chagas, 2012).

# 2.11 Síntese Mecânica ou Moagem de Alta Energia

A síntese mecânica internacionalmente conhecida como *mechanical alloying* ou moagem de alta energia (MAE), é um método que envolve repetidas soldas a frio, fraturas e re-soldas das partículas de pó em um moinho de alta energia (Suryanarayana, 2001).

No início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis tornam-se achatadas por um processo de microforjamento. As partículas achatadas sofrem soldagem, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície do material mais macio (Nowosielski & Pilarczyk, 2005).

Segundo Campos (2005), tem-se como vantagem na moagem de alta energia o baixo custo e a possibilidade da produção de novas ligas, destacando-se o fato de que as limitações impostas pelos diagramas de fase são contornadas, pois os materiais permanecem todo o tempo em estado sólido. O processo de moagem para obtenção dos pós compósitos diamantados apresentados no esquema na figura 37 consiste nas seguintes etapas:



Figura 37 – Esquema do processo de moagem de alta energia para obtenção da mistura reativa (Silva, 2011).

A fim de evitar o excesso de soldagem a frio, particularmente para materiais macios, uma mistura de 1 a 2% em peso de agente de controle (em geral ácido esteárico) pode ser adicionada. O processo de moagem pode parecer em linhas gerais simples, porém são pelo menos dez variáveis do processo que são determinantes da qualidade do produto. São reportados problemas quanto à contaminação do pó com as ferramentas de moagem e ou agentes de controle, porém existem dificuldades quanto a saná-los, visto que existe uma interação entre as variáveis e a dificuldade de avaliar certos parâmetros *in situ* (Suryanarayana, 2001).

O princípio básico da moagem de alta energia consiste em sucessivos processos de deformação, soldagem e fratura que acontecem sempre que um determinado número de partículas de pó se situa entre duas bolas durante uma colisão, como está ilustrado na figura 38.



Figura 38 – Colisão entre duas bolas atuando sobre o material particulado durante o processo de moagem de alta energia (Koch, 1991).

Segundo Benjamim (1976), o sistema para ser processado por MAE deve conter necessariamente, pelo menos 15% de um componente dúctil para que a ligação seja atingida, pois a soldagem a frio não ocorre se as partículas não forem dúcteis. Pode-se esperar que a moagem desse sistema simplesmente reduza o tamanho dos pós que o compõe até o limite de cominuição. Entretanto, neste sistema o componente mais frágil é incorporado pelo menos frágil.

O processo de moagem depende fundamentalmente do comportamento mecânico das partículas dos pós envolvidos. Cabe, em primeiro lugar, mencionar que o processo de moagem de alta energia teve um desenvolvimento distinto dentro da área de materiais cerâmicos, na qual é mais conhecido por síntese mecânica. Quando se realiza a moagem em um sistema com componentes frágeis, predomina o fenômeno da fratura. Os pós sofrem diminuição de tamanho até o limite chamado limite de cominuição, a partir do qual não sofre mais redução de dimensões, o que possivelmente ocorre pelo fato de que as partículas, ao serem tão pequenas, apenas se deformam com o choque e não se fraturam, ou porque as partículas tendem a se aglomerar com o aumento da energia superficial, ou ainda, devido às mudanças estruturais nas suas camadas superficiais (Koch, 1991).

#### 2.11.1 Variáveis do Processo

Apesar da simplicidade na execução e da viabilidade, a síntese mecânica é um processo complexo e, portanto, envolve a otimização de um grande número de variáveis para atingir a fase e/ou microestrutura desejada para o produto final. Alguns parâmetros importantes têm efeito direto na constituição do produto final, como por exemplo: tipo de moinho, recipiente de moagem, velocidade, tempo, tipo e tamanho do meio de moagem, razão entre as massas das esferas e da amostra, preenchimento do recipiente, agentes de controle do processo, e temperatura (Campos, 2005). Devido à correlação existente entre essas variáveis a concepção de modelos teóricos que consigam prever de maneira precisa o produto final da moagem é uma tarefa árdua e que requer grande habilidade computacional além de profundos conhecimentos de física e química. Como consequência, a maioria dos modelos encontrados descreve somente partes dos mecanismos envolvidos durante a síntese mecânica (Maurice; Courtney, 1994; Lima *et al.*, 2000).

De acordo com dados reportados da literatura, a descrição das variáveis é fundamental para garantir a reprodutibilidade da síntese mecânica, bem como para

elucidar influências que estas podem exercer sobre a caracterização do produto final (Ersching, 2009).

#### 2.11.1.1 Tipos de Moinho

Existem diferentes tipos de moinhos que podem ser usados para realizar o processo MAE. Esses moinhos diferem na sua capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura de partida (Milheiro, 2006). A seguir, apresenta-se uma breve descrição de alguns modelos de moinhos disponíveis para o processo de moagem.

# 2.11.1.1.1 Moinho de Bolas Convencional e de Alta Energia

Esses moinhos giram em torno de seu eixo de revolução. Os pós e esferas de moagem são arrastados pela parede do recipiente e quando atingem certa altura caem devido à ação da gravidade. Além disso, as esferas deslizam umas sobre as outras. A combinação desses movimentos induz colisões frontais e de fricção nos pós. Os moinhos de bolas com diâmetro do recipiente de moagem pequeno são de baixa energia ou moinho de bolas convencional. Para esse tipo de moinho se tornar de alta energia, o diâmetro do recipiente de moagem tem que ser de no mínimo 4m, as bolas de moagem que caem de elevada altura atingem alta velocidade na queda e assim as colisões são de alta energia (Janot *et al.*, 2005).

#### 2.11.1.1.2 Moinho Planetário

O moinho planetário possui este nome devido ao movimento do vaso de moagem ser semelhante ao movimento de um planeta. Ele é arranjado em um disco suporte rotativo e um mecanismo especial faz com que ele gire ao redor de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida através da rotação do vaso de moagem ao redor de seu próprio eixo é aquela produzida pela rotação do disco, atuam ambas, no conteúdo do vaso de moagem (o material a ser moído e as bolas de moagem).

Adicionalmente, o vaso gira em translação a uma velocidade angular  $\omega$ , na direção oposta à rotação do vaso (Biondo, 2005). Como o vaso de moagem e o disco de suporte giram em sentidos opostos, as forças centrífugas atuam alternadamente no mesmo sentido e em sentidos opostos. Isso leva as bolas de moagem a se moverem na parede interna do vaso de moagem – causando um efeito de fricção, seguindo pelo efeito do material sendo moído e das bolas de moagem deslocando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna oposta, o moinho é observado na figura 39 (a) e o efeito do impacto pode ser observado na figura 39 (b). Em geral existe uma programação de tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, que são de extrema importância para o controle do aquecimento, pois não existe um sistema de refrigeração para o vaso (Biondo, 2005).



Figura 39 – (a) Moinho Planetário (b) Dinâmica de Moagem (Suryanarayana, 2001).

# 2.11.1.1.3 Moinho Oscilatório

Esse tipo de moinho se move nas três direções do espaço com uma alta frequência, de até 100 Hertz, impelindo os corpos de moagem durante a MAE. Esse tipo de moinho envolve principalmente choques de impacto frontal (Janot *et al.*, 2005).

#### 2.11.1.1.4 Moinho Attritor

O princípio do moinho Attritor é diferente dos outros, pois o seu recipiente permanece estático durante a moagem, o que movimenta as esferas e o pó durante a moagem é um eixo com vários agitadores girando com uma velocidade de rotação de 100 a 1000 rpm no interior do moinho, como pode ser visto na figura 40. Os choques cisalhantes e de fricção são preponderantes aos de impacto frontal (Janot *et al.*, 2005).

Segundo Sideris Jr. (2013), quanto menor a granulometria dos pós, maior a dureza do material sinterizado, assim devido à alta eficiência do moinho Attritor no processo de moagem, espera-se alcançar tamanhos manométricos e assim aumentar os níveis de qualidade das amostras sinterizadas. Para o controle da microestrutura e obtenção do material desejado, devem ser observados os parâmetros envolvidos no processo. O Atrritor possui um container que permanece estático durante a moagem. O que movimenta as esferas e o pó é um eixo com vários agitadores, girando sob uma velocidade de rotação ( $\omega$ ) de centenas de rpm no interior do moinho como pode ser observado na figura 40 (a) moinho Attritor e (b) o interior do vaso de moagem.



Figura 40 – (a) Moinho Attritor, (Modelo 1 - S), (b) Montagem do vaso de moagem, preenchido por bolas de aço (Suryanarayana, 2001).

# 2.11.1.1.5 Moinho de Alta Energia (SPEX)

O moinho do tipo SPEX produzido pela SPEX Cert Prep, Metuchen, New Jersey, como pode ser observado na figura 41 (a), é o de maior poder energético, porém de menor produção, em volume de material. Seu principio de funcionamento consiste em um recipiente, contendo bolas de moagem e o material a ser moído, vibrando simultaneamente em torno dos três eixos, gerando uma elevadíssima frequência de choques entre as bolas e as paredes do recipiente (Suryanarayana, 2001). O meio de moagem pode ser observado de forma nítida na figura 41 (b).

Devido à amplitude (5 cm) e velocidade (1200 rpm) do movimento empregado no recipiente, à velocidade das bolas no seu interior é alta (5 m/s) consequentemente, a força de impacto das bolas é alta (Voronin *et al.*, 2003). Portanto, apesar da velocidade linear das bolas neste tipo de moinho ser menor que as alcançadas no moinho do tipo planetário, a frequência de impacto é maior. Desse modo, o moinho SPEX é considerado de alta energia quando comparado com o moinho do tipo planetário.



Figura 41 – (a) Moinho SPEX 8000, (b) Conjunto de vaso de moagem.

O moinho de alta energia SPEX 8000 pode moer até 2g de uma só vez, este tipo moinho possui um recipiente de moagem onde são inseridas as ferramentas de moagem e a amostra. Este recipiente é preso a um suporte e colocado em movimento seguindo trajetórias repetitivas numa frequência de algumas centenas de vezes por minuto. O movimento de agitação descrito pelo recipiente é em forma de "8". A cada agitação as bolas colidem com a amostra e as paredes internas do recipiente, misturando e moendo a amostra. De acordo com dados reportados da literatura, pós nanométricos são muito utilizados para a fabricação de nanocompósitos a fim de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste (Silva *et al.*, 2008).

#### 2.11.1.2 Velocidade de Agitação

É fácil perceber que quanto maior for a frequência de vibração (velocidade de rotação), maior será a energia das ferramentas de moagem. Dependendo do tipo de moinho, altas frequências de vibração podem levar a temperatura do pote a valores altíssimos. Isso pode ser vantajoso em casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização e/ou a síntese, mas em outros pode ser uma desvantagem, pois acelera processos de transformação/decomposição de soluções sólidas supersaturadas e/ou fases metaestáveis e pode facilitar a contaminação dos pós. No caso particular de nanocristais, o aumento da temperatura com altas intensidades de moagem provoca a recristalização (tamanho médio de cristalitos aumenta e a microdeformação diminui) (Suryanarayana, 2001).

#### 2.11.1.3 Tempo de Moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes da moagem de alta energia. Normalmente o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre os mecanismos de fratura e solda a frio das partículas dos pós. O tempo requerido varia dependendo do tipo de moinho, da intensidade de moagem, do poder de microforjamento e da temperatura de moagem. A escolha do tempo é decidida de acordo com a combinação desses parâmetros e do sistema de pós. Entretanto o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis são formadas quando os pós são moídos por longo tempo. Portanto, estudos estruturais sistemáticos em função do tempo de moagem são muito importantes para obtenção de um material com percentual de pureza elevado (Suryanarayana, 2001; Ersching, 2009).

#### 2.11.1.4 Materiais Utilizados nas Ferramentas de Moagem

Os materiais mais utilizados como meio (ou ferramenta) de moagem são derivados do aço (inoxidável, temperado, dopado com Cr, etc.) e do carbeto cementado (WC-Co). A densidade do meio de moagem deve ser alta o suficiente para que as bolas criem forças de impacto nos pós. Entretanto, assim como no caso do recipiente, alguns materiais especiais são usados como meio de moagem, incluindo o Cu, Ti, Nb, Zirconia (ZrO<sub>2</sub>), ágata, safira, nitreto silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e Cu-Be (Campos, 2005). É desejável, sempre que possível, que o pote e as esferas sejam do mesmo tipo de material dos pós, a fim de evitar contaminações (Ersching, 2009).

Apesar da maioria das investigações sobre moagem de alta energia usar bolas do mesmo tamanho, existem casos onde bolas de diferentes tamanhos são usadas, ao mesmo tempo estudos indicam que a energia de colisão pode ser aumentada com o uso de bolas de tamanhos diferentes (Gavrilov *et al.*, 1995). No estágio inicial de moagem as partículas de pó moído fixam na superfície das ferramentas de moagem (bolas e recipientes). Esta é uma vantagem, pois, propicia o revestimento do meio de moagem e evita contaminação do pó. Entretanto, a espessura do revestimento do meio de moagem deve ser menor possível para evitar a formação de um produto final heterogêneo. Uma desvantagem desse revestimento é que se torna difícil desprender o pó das ferramentas de moagem e isso diminui o rendimento do processo (Campos, 2005).

#### 2.11.1.5 Razão entre as Massas

A razão entre as massas das bolas e da mistura de pós (internacionalmente conhecida pela sigla BPR) é uma das variáveis importantes do processo de moagem. Os valores usados desde 1:1 até 220:1, sendo 10:1 o mais usado em moinhos de alta energia (SPEX) e 50:1 nos moinhos de alta capacidade, como os de atrito. A BPR está diretamente ligada ao tempo de moagem, quanto maior BPR menor o tempo de moagem (Suryanarayana *et al.*, 1992). Com o aumento da BPR o número de bolas aumenta e o número de colisões entre elas também, consequentemente a energia de colisão disponível é muito maior, tornando o processo mais rápido, com mais energia

disponível, mais calor é gerado e deste modo mais fortes são as interações entre o meio de moagem e a amostra. Esses fatores podem modificar a constituição do produto final (Campos, 2005).

#### 2.11.1.6 Preenchimento do Recipiente

Uma vez que as interações entre as partículas do pó ocorrem quando as bolas exercem força de impacto sobre elas, o espaço livre, ou seja, o preenchimento do recipiente de moagem é fundamental para o sucesso do processo. As bolas e partículas de pó devem se movimentar livremente no interior do recipiente. Recomenda-se que aproximadamente 50% do espaço do recipiente de moagem fique vazio. Porém, se a quantidade de pó e bolas preenchendo o recipiente for pequena o rendimento será também pequeno e o risco de contaminação aumenta (Campos, 2005).

#### 2.11.1.7 Atmosfera de Moagem

A atmosfera de moagem é utilizada como proteção contra oxidação dos pós, um efeito prejudicial na não utilização da atmosfera protetora na moagem de alta energia é a contaminação dos pós.

A atmosfera de moagem tem efeito sobre a contaminação do produto obtido. A presença de ar no recipiente de moagem pode causar a formação de óxidos e nitretos, principalmente se tratando de pós reativos. Pode-se contornar este problema preenchendo ou evacuando o sistema com um gás inerte como o argônio de alta pureza e coletando as amostras dos recipientes de moagem em câmaras de atmosfera controlada (Suryanarayana, 2001).

#### 2.11.1.8 Agente de Controle do Processo

Os agentes de controle do processo (ACPs), chamados também de lubrificantes, são adicionados à mistura de pós para diminuir a soldagem a frio durante a moagem, com consequente diminuição do tamanho das partículas, e também evitar que o pó fique aderido nas esferas e nas paredes internas do recipiente de moagem (Suryanarayana, 2001; Koch, 1991).

Os lubrificantes são na maioria orgânicos, podendo estar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles atuam na superfície das partículas interferindo na soldagem a frio (especialmente se elas forem dúcteis) e na diminuição da tensão superficial do material. Na prática, uma ampla variedade de lubrificantes é usada numa escala de até 5% de carga de pós, entre eles: ácido esteárico, ciclo-hexano, metanol, etanol, tolueno anidro. Não existe um lubrificante universal e o mesmo influencia diretamente na moagem de alta energia.

O tipo e a quantidade de lubrificante utilizada na moagem de alta energia dependem das características de soldagem a frio das partículas, da estabilidade térmica e química do lubrificante, da natureza e da quantidade dos pós utilizados na moagem, do meio de moagem e da possibilidade de interação/reação entre os componentes do lubrificante e dos pós (Suryanarayana, 2001).

Os compostos orgânicos empregados como ACPs, podem ser incorporados aos pós durante a moagem de alta energia, constituindo uma fonte de contaminação séria (Koch, 1989).

#### 2.11.1.9 Temperatura de Moagem

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante na decisão da constituição do pó moído. Desde que processos de difusão são envolvidos na formação de ligas, mesmo que o produto final seja uma solução sólida, um intermetálico, uma nanoestrutura ou uma fase amorfa, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significante em qualquer sistema de liga (Silva, 2007).

Segundo Campos (2005), durante a formação de fases nanocristalinas as deformações do material são menores e os tamanhos de partículas maiores para moagens feitas a altas temperaturas.

O aumento da temperatura de moagem pode gerar transformação reversa do cBN em hBN e do diamante em grafite, bem como causar o aparecimento de outras fases prejudiciais.

### 2.11.1.10 Contaminação

Um conceito muito importante no processamento de materiais por moagem de alta energia é a natureza das impurezas incorporadas ao pó, contaminando-o. O pequeno tamanho das partículas, a grande área superficial disponível e a formação de novas superfícies durante a moagem são fatores que contribuem com o aumento da probabilidade de contaminação do pó. Logo, a contaminação parece ser um problema difícil de ser evitado em materiais produzidos por moagem de alta energia. Assim, algumas precauções devem de ser tomadas para minimizar este problema (Campos, 2005).

A contaminação dos pós pode ser investigada através das seguintes análises (Suryanarayana, 2001):

- 1- Pureza química dos pós da mistura de partida;
- 2- Atmosfera de moagem e agentes controladores de processo;
- 3- Recipiente de moagem e esferas de moagem;

A presença de certas quantidades de impurezas altera a formação das fases e a constituição das ligas, ocasionando diferenças nos resultados publicados na literatura. A extensão da contaminação é diretamente proporcional à velocidade de moagem, ao processo de moagem.

No trabalho de Silva *et al.*, (2006), devido à contaminação com o ferro, oriundos dos frascos e meios de moagem, tanto dos moinhos (SPEX) e do Planetário, os pós nanométricos foram submetidos a uma lixívia ácida, utilizando-se uma solução de 20% de ácido clorídrico visando minimizar tal contaminação.

#### 2.12 Prensagem a Frio

De acordo com Konstanty (2003), a prensagem a frio é uma rota opcional para produção de segmentos, funciona como uma operação anterior à prensagem a quente, apresentando a vantagem de reduzir o desgaste do molde de grafite durante a operação subsequente de prensagem a quente e aumentando a produtividade do processo de densificação, uma vez que o molde projetado de grafite comporta mais segmentos por ciclo de prensagem do que o convencional, preenchido somente com pó solto. Quando se trata de segmentos constituídos de multicamadas, a operação de prensagem a frio torna-se obrigatória. Operações de prensagem a frio típicas são realizadas em moldes de aço em baixas e médias pressões.

As prensas mais modernas utilizadas na fabricação dos segmentos são equipadas com dosador de pó e balanças de precisão a fim de fornecer uma quantidade precisa de material para preencher a matriz, o preenchimento volumétrico é o método utilizado nesses moldes. Apesar de apresentarem um alto custo de investimento inicial, esses equipamentos volumétricos oferecem maior flexibilidade para a fabricação de pequenas quantidades de segmentos além de permitir uma eficiente produção (rendimento superior de 3 a 4 vezes), maior vida útil e menor consumo do aço e outros combustíveis (Konstanty, 2003).

# 2.13 Prensagem a Quente

A técnica de prensagem a quente sob menor tempo de processamento tem alcançado grande importância dentro dos segmentos de produção de ferramentas diamantadas uma vez que os cristais de diamantes apresentam baixa resistência sob temperaturas elevadas (Konstanty, 2003). O produto obtido nesse processo é quase isento de porosidade interna. O processo utiliza modelos fabricados em aço ou grafite apresentados na figura 42.



Figura 42 – Moldes de grafite projetados para prensagem a quente: (a) pó solto e (b) segmentos verdes (prensados a frio) (Konstanty, 2003).

A prensagem a quente consiste na aplicação simultânea de calor e pressão. O intervalo de tempo usualmente utilizado em cada operação é de 2 a 3 minutos. A prensagem a quente é realizada com a passagem de uma corrente elétrica diariamente através do molde figura 43. Sob temperatura elevada, o molde de grafite protege toda a mistura contra a oxidação, a qual aquece as misturas por efeito joule. Uma elevada eficiência na produção dos segmentos é atingida por esse método.



Figura 43 – Representação esquemática do processo de prensagem a quente (Konstanty, 2003).

# 2.14 Processo de Sinterização

Levando-se em consideração os objetivos do presente trabalho, faz-se necessária uma breve revisão sobre o processo de sinterização do diamante.

A sinterização é uma técnica conhecida pelo homem desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos tenham sido tijolos aquecidos em buracos abertos para aumentar sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para sinterização de joias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 antes de Cristo (Chinelatto, 2002).

Segundo German (1994), a sinterização é definida como um processo termodinâmico no qual um sistema de partículas (agregado ou compactado de pó) adquire uma estrutura sólida coerente através da redução de área superficial. Isto resulta na formação e crescimento de pescoços interpartículas de grãos como pode ser observado na figura 44, o que leva normalmente o sistema a densificação e contração volumétrica.

Na técnica de Metalurgia do Pó a sinterização constitui-se como a etapa mais importante. Não existe, até o momento, uma teoria de sinterização que seja de aplicação universal. O processo de sinterização geralmente é dividido em seis estágios distintos, mas não necessariamente em sequência, conforme segue:

- 1- Ligação inicial entre as partículas na formação de um pescoço;
- 2- Crescimento dos pescoços interpartículas;
- 3- Fechamento dos canais que interligam os poros;
- 4- Arredondamento de poros;
- 5- Contração de poros ou densificação;
- 6- Crescimento eventual de poros.

A sinterização consiste no aquecimento dos compactos, a temperaturas elevadas sob condições controladas de tempo, temperatura e do meio em que os compactos estão inseridos. Como resultado, as partículas que constituem o compacto ligam-se entre si e o material adquire as características adequadas de densidade, dureza e resistência mecânica.

As etapas fundamentais existentes no processo de obtenção de um composto sinterizado a partir dos pós obtidos através de várias técnicas de fabricação, podem ser realizadas separadamente ou simultaneamente através de duas etapas.

A primeira etapa refere-se a moldagem ou a compactação pela aplicação de pressão nos pós à temperatura ambiente no interior de matrizes, cujas cavidades correspondem normalmente à forma e dimensões das peças finais.

A segunda refere-se ao aquecimento ou sinterização, sob condições controladas. Esta última etapa confere resistência mecânica e outras propriedades aos compactos obtidos na etapa anterior, os quais, apenas compactados, não possuem características físicas e mecânicas que permitam seu emprego imediato.



Figura 44 – Formação de pescoço, em consequência da ligação inicial entre as partículas durante o processo de sinterização (German, 1994).

# 2.15 Processo Industrial de Fabricação de Serras Circulares

Em conformidade com o trabalho apresentado por Konstanty (2003), a tecnologia de fabricação de serras segmentadas a base de superabrasivos inclui, no mínimo, oito etapas, que são descritas no fluxograma da figura 45.



Figura 45 – Fluxograma do processo de fabricação de serras circulares diamantadas (adaptado de Konstanty, 2003).

As serras diamantadas são fabricadas por um sistema composto por um conjunto de operações que são realizadas de forma integrada e sem qualquer tipo de armazenagem de longo prazo, que posso permitir a independência entre as operações do processo, como pode ser observado na figura 46.

A meta principal do sistema é a de manter sempre os menores tempos nas operações realizadas com o menor número de operadores alocados. Consequentemente, espera-se o menor tempo de processamento, proporcionando assim, uma maior agilidade na fabricação das serras.



Figura 46 – Processo de fabricação de serras diamantadas (Sá et al., 2010).

O processo de fabricação das serras diamantadas pode ser dividido nas seguintes etapas:

**Etapa 1 –** Acontece no laboratório pelo processo de mistura dos pós. Uma vez pronta a mistura é pesada em quantidade necessária à fabricação de cada segmento;

Etapa 2 - Montagem do Molde. Este procedimento é realizado na mesa de molde;

**Etapa 3 –** Ainda na mesa de molde o operador preencherá os moldes com a mistura da etapa anterior;

**Etapa 4 –** Os moldes, já preenchidos, seguem para a prensa sinterizadora. Nela, a mistura será compactada por meio de um tratamento termobárico, transformando-a em "segmentos sinterizados". Quando o molde sai da sinterizadora, um operador coloca sobre uma bancada de desmolde e resfriamento;

Etapa 5 - Após resfriados, realiza-se o desmolde de cada segmento;

**Etapa 6 –** Lubrificação dos moldes. Esta etapa é considerada uma inspeção, na qual consiste na passagem de um fluxo com um pincel em cada molde para verificar se existe alguma trinca ou não. Caso exista uma trinca, esse molde para verificar se existe uma trinca ou não. Caso exista uma trinca, esse molde será retirado do processo, caso contrário, esse molde retornará ao processo a partir da etapa de preenchimento de molde, intitulada como 3 etapa;

**Etapa 7 –** Realizada a limpeza dos segmentos para a retirada das rebarbas. Depois de realizada a limpeza, os mesmos são soldados por brasagem no disco circular fabricado em aço liga;

**Etapa 8 –** Com todos os segmentos soldados na alma do disco, esse já pode ser chamado de serra;

**Etapa 9 –** A serra é encaminhada a retífica e passa por um processo de alinhamento e retirada dos excessos;

**Etapa 10 –** Durante a soldagem dos segmentos no disco pode, eventualmente, ocorrer algum empeno, devido a gradientes de temperatura e por isso, logo ao saírem da retífica, as serras serão encaminhadas para uma tensionadora;

**Etapa 11 –** É realizada a pintura das serras, a pintura pode ser realizada por um operador ou por uma máquina automatizada;

Etapa 12 – Embalagem.

#### 2.15.1 Soldagem dos Segmentos na Alma da Serra por Brasagem

A soldagem, por brasagem dos segmentos é realizada em equipamento desenvolvido especialmente para a fabricação de serras circulares como apresentado na figura 47 (a) o equipamento utilizado na soldagem dos segmentos na alma da serra circular, (b) bem como o processo de soldagem da empresa ABRASDI.



Figura 47 – (a) equipamento utilizado na soldagem dos segmentos na alma da serra circular (b) o processo de soldagem da empresa ABRASDI.

# 2.15.2 Limpeza e Rebarbação das Serras

Neste processo as serras são instaladas em uma retífica com apresentado na figura 48, onde passaram por um processo de alinhamento e retirada de excessos.



Figura 48 – Retífica usada no processo de limpeza e rebarbação das serras circulares da empresa ABRASDI.

# 2.15.3 O Corte de Rochas Ornamentais Utilizando Serra Circular

A serra circular figura 49, a base de materiais superduros é constituída por um disco de aço com segmentos soldados por brasagem em sua periferia, os segmentos são constituídos por uma liga metálica e por partículas superabrasivas, usualmente diamante.



Figura 49 – Serra contendo segmentos diamantados (Robleda et al., 2010).

Segundo Luo (1997), as serras diamantadas cortam rápido, são econômicas e fáceis para operar possuem exatidão no corte de superfície.

Alguns dos principais fatores que afetam a qualidade do corte e a vida útil da serra são: diamantes e propriedades da matriz (tipo de grão superabrasivo), concentração dos grãos, dureza do metal de ligação, método de fabricação dos segmentos, condições de corte, velocidade periférica, velocidade de avanço, profundidade de corte, sentido do corte, propriedades físico-mecânicas e mineralógicas da rocha que será cortada, eficiência do fluido refrigerante (tipo de fluido e taxa de fluxo), condições da máquina de serragem e habilidade do operador (Ildemburgo, 2012).

A região localizada no noroeste do Estado do Rio de janeiro é considerada um dos principais polos de extração de rochas ornamentais do Estado, especificamente na extração de gnaisses (Mofati *et al.* 2012). Segundo Petemel e Mansur (2002), o gnaisse do tipo pedra madeira amarela é mais duro do que o tipo rosa. O amarelo possui dureza

5 enquanto o rosa 4, ambas na escala Mohs, como apresentado na figura 50, (a) gnaisse Pedra madeira amarela (b) Pedra madeira Rosa.



Figura 50 – (a) Gnaisse do tipo Pedra madeira Amarela e (b) Pedra Madeira Rosa (Petemel e Mansur, 2002).

# 2.16 Aspectos da Retenção dos Cristais na Matriz

Os diamantes de engenharia avançada fornecem atributos específicos de tamanho, forma, e resistência ao impacto, necessários para obter um ótimo desempenho para diferentes tipos de materiais, condições e operações. Um fator chave que assegura um desempenho superior e máxima vida útil da ferramenta diamantada é a retenção dos cristais individuais. Um desempenho satisfatório para estas ferramentas é determinado pelo grau de retenção do cristal na matriz metálica, no qual pode ser quantificado como a seguinte razão (Webb, 2000):

# R=<u>(área de contato) (tensão compressiva na matriz)</u> força de contato

Ou

R = <u>(força de atrito entre a matriz e o diamante)</u> força de contato A área de contato (entre o cristal de diamante e matriz ligante) multiplicada pela tensão compressiva na matriz é igual à força de fricção entre a matriz e o diamante.

Uma boa retenção com a matriz ligante é alcançada se R é maior que 1, e maiores valores para a retenção são alcançados com um ligante adequado que exibe elevada tensão compressiva de sinterização, bem como um enorme nível de fricção e adesão entre o diamante e a matriz (Webb, 1999). A figura 51 mostra as forças e a geometria de um cristal ligado em um segmento, considerando que área de contato é em relação à matriz e o diamante.



Figura 51 – Diagrama esquemático da distribuição das forças atuantes em um cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de corte: serra diamantada (Webb, 1999).

Na indústria de ferramentas diamantadas, as aplicações mais amplas são muito restritas. Tendo como base estudos anteriores, o *pull-out* do diamante é considerado um defeito para estes tipos de ferramentas (Ozcelik, 2004). No uso das ferramentas diamantadas, a matriz deve segurar com firmeza o grão de diamante, para que com uma altura protusiva adequada o diamante possa obter uma alta produtividade de corte.

Portanto, para melhorar a resistência de união entre os diamantes e a matriz de ligação, é de vital importância prolongar a conservação do diamante na ferramenta. O conhecimento teórico existente da exploração de diamantes revela que, se a matriz proporcionar um bom molhamento dos diamantes, uma elevada força de ligação é adquirida (Dai *et al.*, 2002). O revestimento de diamantes com metais de transição,

como Ti, W e etc, que são referidos como elementos formadores de carbetos e que podem reagir fortemente com o diamante, tem sido introduzido amplamente aos metais de base, a fim de garantir que o diamante possa ser quimicamente ligado aos componentes da matriz metálica (Xu e Li, 2004; Webb, 1999).

Pode ser visto na tabela 8 que o uso de diamantes revestidos pode, evidentemente, melhorar a altura protusiva do grão de diamante. Obviamente, pela técnica de revestimento, a condição de ligação entre os diamantes e a matriz é melhorada. Isso acontece porque no processo de prensagem a quente, algumas alterações químicas ocorrem na interface da camada de revestimento e a matriz de ligação, produzindo uma liga na camada de revestimento sobre o diamante, que atua como uma ponte de transição para que a matriz segure o diamante (Guo *et al.*, 2006).

Espécies	Camada de	Tamanho médio	Máxima altura	Percentagem
	revestimento	dos grãos de	protusiva dos	de
		diamante	diamantes	protusividade
N1	Não revestido		148 µm	36.7%
N2	Ti - revestido		167 µm	41.4%
N3	W - revestido	403 µm	192 µm	47.6%
N4	W+Co revestido		208 µm	51.6%

Tabela 8 – Máxima altura	protusiva para	a diamantes revestidos	(Guo <i>et al</i> ., 2006	).
--------------------------	----------------	------------------------	---------------------------	----

Segundo os dados da literatura, pode-se analisar na tabela 9 e na figura 52 que a utilização de diamantes com diferentes revestimentos pode melhorar a tensão de ruptura transversal, em relação aos diamantes não revestidos na matriz. Mostrando que revestimentos de W e (W+Co) apresentam as melhores condições de tensão de ruptura transversal. Depois de revestidos, tanto a resistência à compressão quanto resistência ao impacto de diamantes com revestimento de (W+Co) foram severamente diminuídas, em comparação com os diamantes revestidos com W. Isso porque tanto a temperatura e o tempo do processo de revestimento depositando por vaporização o revestimento de (W+Co), são superiores ao processo de revestimento de W, tornando as propriedades

dos diamantes revestidos com (W+Co) degradadas mais severamente. Portanto, diamantes com revestimento de W pode ser o ideal para melhorar as propriedades dos diamantes (Guo *et al.*, 2006).

Espécies	Camada de revestimento	Tensão	o de ruptura transver	sal
		Sem grãos de	Com grãos de	(σ-
		diamante	diamante	σ <sub>dia</sub> )/σx100
		σ (MPa)	σ <sub>dia</sub> (MPa)	(%)
N1	Não revestido		1016	17.9%
N2	Ti - revestido		1078	12.9%
N3	W - revestido	1238	1118	9.7%
N4	W+Co revestido		1123	9.3%

|--|



Figura 52 – Tensão de ruptura transversal para espécies de diamantes com diferentes revestimentos (Guo *et al.*, 2006).

A retenção do diamante na matriz ligante é um fator crítico para determinar o desempenho das ferramentas de aplicação. A adição de uma camada quimicamente ligada a partícula de diamante, resulta em uma melhoria significativa na retenção de diamante através da formação de uma ligação químico/ metalúrgica entre o revestimento e circundantes da matriz (Aumentando o número efetivo de cristais na superfície da ferramenta disponíveis para o corte). Como consequência da melhoria na retenção dos grãos de diamante, a altura média de protusão dos cristais efetivamente aumenta contribuindo com um incremento da taxa de corte máxima atingível. Além disso, o revestimento protege a superfície do cristal de diamante do ataque de catalisadores durante o processo de sinterização (Element Six, 2008).

As figuras 53, 54 e 55 mostram amostras que após o processo de sinterização sofreram testes de tensão de ruptura transversal, sendo apresentado o MEV das superfícies de fratura com (matriz impregnada com diamantes, a superfície dos cristais de diamante sem revestimento e a superfície dos cristais com revestimento), como visto os diamantes com revestimento estão mais aderidos a matriz do que o diamante sem revestimento.



Figura 53 – Micrografia da matriz metálica mostrando os diamantes aderidos (Yu *et al.*, 2006).



Figura 54 – Micrografia do diamante sem revestimento aderido à matriz metálica (Yu *et al.*, 2006).



Figura 55 – Micrografia do diamante revestido fortemente aderido a matriz (Yu *et al.*, 2006).

# 2.17 Estudo Tribológico

A Tribologia é um ramo da engenharia mecânica que se dedica ao estudo do desgaste de produtos oriundos da interação de elementos submetidos a um determinado tipo de atrito. O beneficiamento de rochas ornamentais compreende uma sucessão de etapas de desgaste que se inicia na extração de blocos até o final do polimento das placas. O desgaste, segundo tal enfoque, se insere no chamado tribossistema, cujo resultado final retrata a interação entre as propriedades intrínsecas da rocha, do abrasivo e das variáveis operacionais do processo (Ribeiro *et al.*, 2005).

Por se tratar de um tipo específico de desgaste, o corte com ferramenta diamantada, à luz da Tribologia, pode ser melhor entendida à medida que é possível estudar tal processo considerando um maior número de variáveis que se interagem.

De acordo com o autor, o desgaste abrasivo pode por sua vez, ser dividido em relação ao tipo de contato. Podem ser contatos a dois e três corpos. Por apresentar o elemento cortante fixo na liga metálica, a ferramenta diamantada se enquadra na classificação tribológica, o primeiro ocorre quando um abrasivo desliza ao longo de uma superfície, e o segundo quando um abrasivo desliza entre duas superfícies. (Ribeiro *et al.*, 2005). As figuras 56 (a) e (b) mostram a primeira grande subdivisão dos tipos de desgaste abrasivo.



Figura 56 – (a) Partícula abrasiva aderida em sua parte superior, abrasão a dois corpos (Gordon, 2005).



(b) Partícula abrasiva solta, em movimento, abrasão a três corpos (Gordon, 2005).

De acordo com trabalhos realizados na área de Ciências dos Materiais, o beneficiamento de uma peça com abrasivo preso ao rebolo (abrasão a dois corpos) é muito diferente se comparado ao processo que utiliza abrasivos soltos (abrasão a três corpos), o desgaste abrasivo a dois corpos se caracteriza por apresentar um melhor rendimento e uma superfície mais lisa se comparado ao processo que utiliza abrasivos soltos (abrasão a três corpos). Comparando com abrasivos livres, a rugosidade média (Ra) obtida por processos a dois corpos é de 1/5 a 1/10 (Tomita e EDA, 1996) como mostra a figura 57.



Figura 57 – Relação entre o tamanho do abrasivo, tipo de desgaste e rugosidade média (Tomita e EDA, 1996).

# 2.17.1 Mecanismo de Desgaste das Ferramentas de Corte

Uma definição para a engenharia sobre o desgaste seria uma mudança cumulativa e indesejável nas dimensões, motivada pela remoção gradual de partículas discretas de superfícies de contato e com movimento relativo devido à ação mecânica (Stoeterau, 2004).

Uma importante e complexa área de interesse no estudo do desgaste tem sido a identificação dos mecanismos de desgaste. O que tem sido descoberto é que os

mecanismos de desgaste são dependentes da tensão de contato, das velocidades relativas na interface de desgaste, da temperatura, e das propriedades físicas e químicas dos contatos entre esses materiais. Para um determinado grupo de materiais em contato, o desgaste tem sido analisado para determinar a pressão normal e a velocidade que resulta em um mecanismo de desgaste em particular (Lim e Ashby, 1987). Existem quatro subcategorias do mecanismo de desgaste que são aceitas. Sendo elas:

- i. Ataque (contato físico direto);
- ii. Oxidação/Difusão dominando o desgaste;
- iii. Desgaste por fusão;
- iv. Plasticidade dominando o desgaste.

Segundo Kendall (1999), as ferramentas cortantes se desgastam porque as cargas normais às superfícies de desgaste são altas, e porque o corte em cavacos do material trabalhado ocorre devido à aplicação de cargas causadas pela rápida movimentação sobre as superfícies de desgaste da ferramenta. A ação cortante e a fricção relacionada a este contato superficial aumentam a temperatura do material da ferramenta, o que acelera os processos físicos e químicos associados a tal desgaste.

As condições de corte normalmente controladas são baseadas no compromisso das interações entre a extremidade cortante e a superfície de trabalho, entre a velocidade relativa da extremidade cortante com relação à superfície de trabalho, e da velocidade de alimentação que mantém a ferramenta comprometida com o corte do material ainda não desgastado.

Durante a fase de planejamento, uma avaliação deve ser tomada com relação ao material apropriado a ser usado na ferramenta de corte, e também determinar o tipo de corte mais apropriado. Para fazer tais escolhas, deve-se entender todo o sistema de desgaste.

Deve ficar claro que o local e o tamanho da superfície de desgaste representam um importante papel na determinação da vida útil da ferramenta de corte. Tensões localizadas nas superfícies das ferramentas de corte é a principal influência na localização e no tamanho das superfícies de desgaste (Kendall, 1999).
O desgaste dos grãos pode ser dividido nos tipos ilustrados na figura 58, sendo a definição das condições de desgaste do diamante em 6 tipos baseada em técnicas de análise bem provadas já tem sido usada em muitos estudos.



Grão imerso



Início do fraturamento



Grão intacto



Grão micro fraturado





Grão macro fraturadoGrão destacadoFigura 58 – Condições de desgaste do diamante (Tönshoff *et al.*, 2001).

- (a) Novo e imerso Diamante na face inicial de afloramento linear à figura;
- (b) Novo e intacto Diamante sem dano, em sua condição original;
- (c) Abrasão ou inicio do faturamento Devido à fricção e impactos entre os grãos e o material a ser cortado, ocorre desgaste mecânico. O material é continuamente removido do grão e ocorre indesejável planificação da zona de corte;
- (d) Desgastado ou lascado (micro fraturamento) Devido ao carregamento térmico seguido por resfriamento rápido, mas também devido ao carregamento mecânico, se os grãos são friáveis (baixa tenacidade), os grãos são destacados, e novas zonas de corte são formadas. Este tipo de desgaste é favorável, desde que novas faces ou pontas de corte são formadas;
- (e) Macro faturamento Esta etapa é uma evolução do micro faturamento, sendo, portanto, o estágio final do grão de diamante;
- (f) Destacmento (*pull out*) Com este tipo de desgaste, ocorre destacamento completo dos grãos do material ligante. As forças de retenção no ligante são insuficientes para reter o grão na matriz. Neste caso, o ligante tem uma dureza imprópria ou as tensões mecânicas sobre os grãos são bastante elevadas, isso resulta em um volume excessivo de desgaste.

#### 2.17.2 Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo é o principal responsável pelo desgaste da serra. Abrasão pode ser definida como a operação de arrancar partículas superficiais de um material por atrito contra outro material, o qual será quase sempre de maior dureza que o primeiro. Na figura 59 pode-se observar o desgaste abrasivo, a figura mostra como os diamantes são desgastados à medida que são utilizados no corte de rochas ornamentais com a serra girando em um único sentido em 5 fases:

- 1- Incluídos na matriz;
- 2- Início da atividade;
- 3- Começo do desgaste;
- 4- Fratura;
- 5- Pull out.



Figura 59 – Fases pelas quais os cristais de diamante passam durante o corte (Rodríguez-Rey *et al.*, 1998).

Tipicamente, os abrasivos são encontrados na forma de pequenas partículas (frequentemente chamadas de "grits"). Nos ressaltos, devido à irregularidade das superfícies moldadas, é que se encontram as extremidades afiadas e pontas destas partículas abrasivas. Para abrasivos comerciais, o formato das partículas, abrasivas com pontas e extremidades são de fundamental importância. O diâmetro das partículas abrasivas podem penetrar apenas uma pequena fração de seus diâmetros, ao produzir cada ranhura. Assim, apenas as pontas e extremidades das partículas abrasivas são atuantes na contribuição dos processos abrasivos, sendo, então, as pontas e extremidades os fatores determinantes deste processo. A função principal do resto das partículas individuais é de sustentar as regiões de contato, do mesmo modo, por exemplo, que o torno mecânico suporta a ferramenta de corte. Contudo, as dimensões das partículas podem ter uma influência secundária, se ocorrer um acúmulo de partículas junto a uma determinada área, e obviamente apresentar uma menor quantidade em outra região (Samuels, 1999).

A tenacidade é necessária para que a extremidade de corte não se frature e/ou não forme cavacos, principalmente quando for submetida a cargas de impacto. Como regra geral, um aumento da dureza, sendo esta relacionada com capacidade de penetração do material, gera uma diminuição da ductilidade. A dureza a quente é a habilidade que o material possui, de manter a sua dureza mesmo a temperaturas relativamente altas (Nussbaum, 1988; Kendall, 1999).

Os valores de dureza são indicadores válidos de propriedades relativas à abrasão e resposta ao trabalho superficial, respectivamente, e uma amostra analisada teoricamente segundo Tabor (1951), indica que sua dureza abrasiva deve ser duas ou três vezes maior que a do material a ser trabalhado. Porém, mesmo no caso do abrasivo ser um pouco deformado no processo, ele ainda é capaz de remover material, só que em menor grau de efetividade. Contudo, algumas análises experimentais têm sugerido que um abrasivo necessita apenas ser um pouco mais duro que o material a ser trabalhado, para proporcionar algum efeito de desgaste abrasivo. A eficiência na remoção de material aumenta rapidamente com o aumento na relação de dureza para valores maiores que 1,5 vezes da dureza da ferramenta.

A fabricação de materiais para ferramentas tem sido desenvolvida em sistemas elaborados para classificações mais específicas. No entanto, estes sistemas são frequentemente baseados na relação entre a resistência ao desgaste e a ductilidade por diferentes níveis de carregamento da ferramenta causada por diferentes tipos de extremidade de corte, taxas de alimentação e velocidades de corte (Azeredo, 2002).

Um abrasivo pode facilmente satisfazer o critério da relação de dureza citada anteriormente e ainda não pode ser aplicado para um sistema de desgaste, por causa da sua fratura frágil, por ser facilmente fraturado por compressão ou por fraturar em tensão (devido às forças impostas em um único ponto de contato). Fraturas devido a forças impostas em um único ponto são as mais prováveis causas de fratura, porque os abrasivos geralmente têm baixa ductilidade. Os abrasivos são propensos a fraturas frágeis quando se têm concentradores de tensão. Os concentradores de tensão na forma de entalhes ou trincas, inevitavelmente estão presentes nos abrasivos (Samuels, 1999).

Segundo Samuels (1999), a fratura dúctil pode ser quantificada até para materiais frágeis. O diamante, por exemplo, é o mais duro de todos os abrasivos e, portanto é o menos dúctil. Todos os abrasivos comuns são geralmente menos dúcteis que os materiais que serão trabalhados mecanicamente, implicando no fato de que um abrasivo comum pode fraturar antes da superfície a ser trabalhada, quando os dois

estão tencionados pelo contato. Um fator de moderação, contudo, é que partículas pequenas de fases frágeis são mais dúcteis quando são imersas em uma matriz dúctil.

O desgaste abrasivo pode ser também dividido em relação ao carregamento (tensão) em que o sistema apresenta como:

- Abrasão por riscamento Também conhecido como abrasão em baixas tensões, este tipo se dá por contato da superfície com partículas abrasivas, em que, devido à baixa tensão envolvida, não ocorre fragmentação do abrasivo. As tensões causadas são devidas, principalmente, à velocidade relativa entre os corpos (velocidade de corte). Este é o tipo em que melhor se enquadra a abrasão verificada no corte de rocha com ferramenta diamantada;
- Abrasão por goivamento devido às altas tensões envolvidas neste processo, o goivamento envolve a remoção de partículas relativamente grosseiras da superfície do corpo. Este tipo de desgaste envolve a fragmentação das partículas abrasivas e remoção de grande quantidade de material da peça de trabalho (Rabinowicz, 1966).

# **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

# 3.1 Apresentação

Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento tecnológico dos compósitos à base de materiais superduros, os quais foram manufaturados via prensagem a quente. Este capítulo descreve os materiais utilizados, bem como os métodos de processamento para a confecção e testes dos compósitos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, a figura 60 apresenta o fluxograma experimental realizado.



- Materiais superduros (Diamante e cBN);
- Ferro (Fe);
- Cobre (Cu);
- Níquel (Ni);
- Estanho (Sn).

#### Preparação dos Compósitos

- Moagem de alta energia;
- Compactação e montagem do molde para sinterização;
- Sinterização.

## **Testes Realizados**

- Análises da Densidade e Porosidade;
- Análise de Dureza;
- Análise de Resistência à flexão;
- Difração de Raios-X;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e (EDS);
- Microscopia Confocal a Laser (MCL);
- Análise de Desgaste.

Figura 60 – Fluxograma das etapas experimentais.

A produção dos compósitos foi realizada na empresa de Comércio e Indústria de Ferramentas e Abrasivos – ABRASDI localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ. Apenas a pesagem, a moagem dos pós e os métodos de análise empregados foram realizados no SMSD/LAMAV/CCT/UENF.

#### 3.2 Escolha da Matriz

Segundo dados reportados da literatura e conforme mencionado na revisão bibliográfica (Wensheng *et al.*, 2012; Clark *et al.*, 2002; Weber *et al.*, 2005; Nitkiewicz *et al.*, 2006), várias matrizes tem sido desenvolvidas nos sistemas Fe-Cu-Co e Fe-Ni-Cu-Sn-Co. Geralmente o cobalto é utilizado em grandes quantidades na maioria das ferramentas diamantadas produzidas, e nos últimos anos, grupos de pesquisa têm estudado diferentes proporções para a liga metálica (Clarck e Kamphuis, 2002; Webber e Weiss, 2005). Além de melhorar as propriedades das matrizes estes estudos almejam a redução do uso de cobalto. Na presente tese foram estudados sistemas sem adição de cobalto, que é de suma importância para a questão ambiental.

#### 3.3 Procedimento Experimental

#### 3.3.1 Definição da Mistura Reativa para Sinterização

A preparação da mistura reativa foi realizada da seguinte forma: inicialmente foi realizada a pesagem dos pós (Fe-Cu-Ni-Sn), as principais características dos pós podem ser observadas na tabela 10. Os pós foram pesados em uma balança analítica SCALTEC modelo SBC 31-2220g com resolução de 0,0001g, após a pesagem os pós passaram pelo processo de moagem de alta energia e foram acrescentados à mistura os materiais superduros (cBN e Diamante) nas devidas proporções de acordo com a empresa ABRASDI, as composições de todas as amostras produzidas foram preparadas conforme apresentadas na tabela 11, foram selecionadas com base na natureza exploratória do presente trabalho de pesquisa e em algumas composições de ligas comerciais, usadas pela empresa.

A ABRASDI toma como referência a escolha da quantidade de diamantes apresentadas na tabela 6, presente no capítulo 2, o conhecimento e a experiência industrial mostra que a concentração 30 (1,32 ct/cm<sup>3</sup>) é a ideal para fabricação de serras diamantadas. Os cálculos foram feitos com base no volume a ser produzido, sua densidade e densidade do diamante ( $\rho$ = 3,48 g/cm<sup>3</sup>).

Material	Pureza (%)	Granulometria	Proveniente
Fe	99,8	0,98 µm	Aldrich
Cu	99,8	1,2 µm	Vetec
Ni	99,7	2,0 µm	Vetec
Sn	99,9	2,0 µm	Aldrich
cBN	91%	14/40 µm	Trust Diamond
Diamante	91%	40/50 µm	Trust Diamond

Tabela 10 – Principais características dos pós utilizados.

Tabela 11 – Variáveis do processo de formação de composição da matriz e dos materiais superabrasivos.

Variáveis	Тіро	Amostras	Composições Superabrasivos
Matéria Prima		MO	0,82g de diamante
Fe (50–60%)		M5	0,04g de cBN + 0,78g de diamante
Cu (30–20%)	Mistura	M10	0,08g de cBN + 0,74g de diamante
Ni (15–10%)		M15	0,12g de cBN + 0,70g de diamante
Sn (5–10%)		M20	0,16g de cBN + 0,66g de diamante
Pressão	Fixa		34 MPa
Temperatura	Fixa	800°C	
Тетро	Fixa		9 minutos

# 3.3.2 Processo de Moagem

Após o processo de preparação, a mistura foi submetida ao processo de moagem de alta energia com o intuito de obter uma mistura homogênea.

Os procedimentos experimentais voltados à moagem de alta energia adotados nesta pesquisa foram os seguintes:

 Cálculo da razão entre a massa foi 3:1, reagentes e a massa das esferas (poder de forjamento);

- Preparação e limpeza do recipiente de moagem;

- Adição da mistura dos pós no recipiente de moagem;

- Adição das ferramentas de moagem (esferas maciças);

 Montagem do recipiente carregado em um moinho de alta energia do tipo Atrritor figura 61 e início da moagem de alta energia;

- Programação do tempo foi de 1 hora, este tempo foi necessário para se obter uma mistura homogênea.



Figura 61 – Moinho Attritor (LAMAV/CCT/UENF).

Após a moagem em moinho do tipo Attritor, as misturas foram destinadas à preparação, os materiais superduros (diamante e cBN) foram acrescentados a mistura reativa nas devidas proporções de acordo com a tabela 11.

A escolha da concentração dos materiais superduros foi baseada na produção industrial da empresa ABRASDI. A figura 62 apresenta a mistura reativa após o processo de moagem de alta energia no minho attritor, antes dos materiais superduros serem inseridos (diamante e cBN) provenientes da Diamond Trust figura 62 (b) e (c).





Figura 62 – (a) mistura reativa após o processo de moagem preparada nas devidas proporções para receber os materiais superduros (b) cristais de diamante e (c) cristais cBN, ambos provenientes da Diamond Trust.

# 3.3.3 Montagem do Molde para Sinterização

Após a homogeneização, a mistura reativa foi pesada e os materiais superduros foram pesados e acrescidos a mistura, logo após matriz de grafite composta por blocos,

prensadores de grafite e por placas isolante, foi montada em uma abraçadeira de aço, e em seguida, a mistura foi manualmente compactada entre os prensadores, com este conjunto foram produzidos 20 segmentos por batelada. É de suma importância mencionar que todo o processo de confecção dos segmentos, foi realizado de forma industrial. A figura 63 apresenta a mistura reativa (a), os materiais superduros (b) e a matriz de compactação (c).



Figura 63 – (a) pesagem do diamante + cBN 0,78g (b) diamante (c) molde utilizado no processo de sinterização.

#### 3.3.4 Processo de Sinterização

Esta etapa é importante para o processamento dos segmentos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, é onde se garante a forma e a tolerância dimensional, bem como a densificação da mistura dos metais ligantes, pelos mecanismos de prensagem e sinterização.

Para execução do processo de sinterização a quente foi utilizada a prensa hidráulica, marca EKA, instalada nas dependências da empresa ABRASDI, conforme apresentada na figura 64 (a), o processo inicia com a instalação do molde/matriz no interior da prensa e com o aumento da pressão e da temperatura, figura 64 (b), o molde incandescente durante o processo de sinterização pode ser visualizado na figura 64 (c). A pressão foi aumentada até a pressão de trabalho (34 MPa), ao se atingir a pressão requerida acionou-se o sistema de aquecimento para atingir o primeiro patamar de temperatura 750°C, esta temperatura foi mantida por 3 minutos e a temperatura foi aumentada até atingir o segundo patamar 800°C, a qual foi mantida por mais seis minutos. Os parâmetros de sinterização foram escolhidos de acordo com a bibliografia. No trabalho de Durmuş *et al.*, (2012) foi observado que o aumento de temperatura influenciou de forma significativa para uma melhor densificação, dureza e resistência a ruptura dos segmentos a base de cBN e diamante. Sideres Jr. (2013), após avaliações químicas, estruturais e microestruturais e ensaios mecânicos, também decidiu amentar o tempo de 6 minutos para 9 minutos.

Ao final, o sistema de aquecimento foi desligado, iniciando-se então o período de resfriamento do molde (ainda sob pressão), cuja duração foi de cerca de 4 minutos. A pressão só foi aliviada quando a temperatura chegou por volta de 300°C. A etapa seguinte consistiu na desmontagem do molde e retirada dos segmentos para posterior caracterização.

Cabe ressaltar que tais parâmetros citados são responsáveis pelas melhores propriedades dos compósitos em relação aos utilizados na indústria, sendo que a pressão utilizada mostrou ser a pressão ideal para a prensagem à quente de compósitos a base de materiais superabrasivos justificando ser esta a pressão mundialmente utilizada.



Figura 64 – Processo de sinterização (a) prensa hidráulica EKA da empresa ABRASDI
(b) início do processo de sinterização (c) molde incandescente durante o processo de sinterização.

## 3.3.5 Descrição dos Compactos

Foram produzidos 24 compactos, 20 contendo materiais superabrasivos e 4 apenas a liga para o ensaio de dureza. Os 20 compactos principais foram divididos em grupos para facilitar o estudo, são cinco grupos cada um contendo 4 amostras. Foi avaliado o processo de sinterização utilizando pressão de 34 MPA, tempo de 9 minutos e temperatura entre 750 – 800°C. Os parâmetros de sinterização foram escolhidos com base na linha de fabricação da empresa ABRASDI e na literatura. O objetivo de manter o mesmo parâmetro de sinterização para todas as amostras variando apenas a

quantidade de materiais superabrasivos foi para verificar se os mesmos influenciam consideravelmente na qualidade do produto sinterizado, para desta forma otimizar o processo. As amostras de número 4 de cada grupo passaram pelo processo abrasivo.

## 3.4 Caracterização

A caracterização em especial das propriedades mecânicas e do desgaste dos compósitos a base de superabrasivos, mostram-se de extrema importância para a determinação de campos, limites de aplicação bem como na determinação da vida útil da ferramenta de corte.

# 3.4.1 Determinação da Densidade e Porosidade

A densidade dos compósitos é importante, pois através da densidade, pode-se calcular a densificação, a porosidade, bem como avaliar a efetividade da sinterização. A determinação da densidade aparente se enquadra às situações reais, nas quais a amostra é composta por poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas etc. O método de Arquimedes utilizado na presente tese está ilustrado na figura 65.



Figura 65 – Ilustração do princípio de Arquimedes.

O método de Arquimedes permite medições bastantes rigorosas mesmo quando a forma da amostra é muito irregular, além de considerar todos os tipos de poros presentes nos segmentos. Este método baseia-se numa combinação da pesagem das amostras em ar (seca e úmida) com uma pesagem da amostra imersa em água (Frade e Paiva, 2006).

Por este método, a densidade aparente de cada segmento foi calculada com base na equação 1.

$$\rho a = \frac{Ms}{(Mu - Mi)} \tag{eq. 1}$$

Onde:

 $\rho a$  – densidade aparente;

*Ms* – massa seca;

Mu – massa úmida;

Mi – massa imersa.

A densidade teórica foi calculada através da regra da mistura, ou seja, pelo quociente entre a soma das massas de cada elemento do composto e a soma do quociente da massa de cada elemento pela sua massa específica (Frade e Paiva, 2006). Para as amostras a base de diamante e cBN, foram acrescentadas à equação 2, as massas e as densidades das quantidades de materiais superduros envolvidos.

$$\rho = \frac{m_{Fe} + m_{Cu} + m_{Ni} + m_{Sn}}{\frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{m_{Sn}}{\rho_{Sn}}}$$
(eq. 2)

Com base nas medições da densidade aparente e teórica, foi possível obter a densidade relativa ( $\rho$ R) ou densificação das amostras, cujo cálculo (equação 3), baseiase na razão entre a densidade aparente e a densidade teórica das amostras (Frade e Paiva, 2006).

$$\rho_R = \frac{\rho_a}{\rho t} \tag{eq. 3}$$

Onde:  $\rho R$ – densidade relativa;

 $\rho a$  – densidade aparente;

 $\rho t$  – densidade teórica.

A porosidade aparente das amostras pode ser calculada pela equação 4 (Frade e Paiva, 2006).

$$Pa = \frac{Mu - Ms}{(Mu - Mi)}$$
(eq. 4)

Onde:

Pa – porosidade aparente;

Mu – massa úmida;

*Ms* – massa seca;

*Mi* – massa imersa.

#### 3.4.2 Análise de Dureza

A dureza é uma propriedade dos materiais sólidos relativa à resistência e a deformações permanentes quando submetidos a uma força externa. Existem diversos métodos para a medição da dureza de um material, por exemplo, Mohs, Rockwell, Brinnell, Vickers e Knoop (Warren, 1992).

A dureza de um sólido pode ser explicada como sendo a capacidade que o mesmo tem de resistir à penetração de outro corpo sem sofrer deformação constante, ou seja, 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 (Sasso, 2008).

No presente trabalho as amostras foram fraturadas transversalmente e depois embutidas em baquelite como mostra a figura 66 (a), com a secção externa exposta na face, foram lixadas em ângulo de 90 graus até a lixa de 600 mesh. As medidas de dureza Vickers foram realizadas utilizando microdurômetro Shimadzu Type M com carga de 500 kgf e tempo de 10 minutos, foram feitas 13 indentações seguindo a norma ASTM E92 de espaçamento, a figura 66(b) mostra uma das 13 indentações.



Figura 66 – (a) amostra embutida em baquelite (b) marca de indentação obtida no ensaio de dureza Vickers.

## 3.4.3 Análise de Resistência a Flexão

No ensaio de flexão, cada corpo de prova foi flexionado até a sua fratura através do carregamento de três pontos. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocada em estado de compressão enquanto a superfície inferior encontra-se em tração (Callister, 2002).

Os corpos de prova após o processo de sinterização foram submetidos ao teste de resistência à flexão por três pontos, utilizando o equipamento Universal de Ensaios Mecânicos INSTRON, modelo 5582 – 100KN de capacidade, usando uma velocidade de descida de 1 mm/min, sendo a distância entre os apoios foi de 32 mm, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Os corpos de prova foram testados em temperatura ambiente.

#### 3.4.4 Difração de Raios-X

A análise por Difração de Raios-X (DRX) teve como objetivo a caracterização qualitativa do material sinterizado. Esta análise foi utilizada com o intuito de investigar a formação dos compostos durante a sinterização e ainda fases prejudiciais ou se ocorreu transformação reversa de cBN em hBN e diamante em grafite.

As amostras foram inicialmente preparadas e posteriormente analisadas utilizando o Difratômetro modelo URD65 da marca Seifert. Os difratogramas obtidos foram analisados comparando os valores observados com os padrões (fichas) PDF, segundo o sistema JCPDS – Joint Coomitee of Power Diffraction Standards, a fim de identificar as fases presentes em cada amostra.

# 3.4.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura teve como objetivo analisar, identificar as camadas de ligante formada e associar o aspecto dessas camadas com as propriedades apresentadas pelos compósitos, bem como identificar a adesão matriz/diamante, buscando estabelecer uma relação entre o aspecto apresentado e as propriedades obtidas após o processo de sinterização. Foi utilizado microscópio eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu, operado com voltagem de 10 kV. As imagens foram obtidas através de elétrons secundários.

Algumas amostras foram fraturadas no ensaio de flexão, logo após foram fixadas em um suporte específico utilizando fita de carbono e foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Não foi necessária a metalização da amostras, pois as mesmas são condutoras. A técnica de microanálise por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X), também realizada no microscópio eletrônico de varredura, foi utilizada na definição dos elementos contidos no compósito Fe-cu-Ni-Sn-cBN-Diamante após sinterização.

#### 3.4.6 Microscopia Confocal a Laser

A Microscopia Confocal a Laser (MCL) consiste em uma técnica desenvolvida primariamente por Marvin Minsky, em 1955 e posteriormente, patenteado pelo mesmo inventor em 1961. Apesar do princípio de funcionamento do microscópio confocal ser semelhante ao do microscópio de fluorescência, o primeiro é utilizado para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, pinhole, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal (Claxton *et al.*, 2012).

A Microscópia Confocal a Laser obtém imagens planas tendo como fonte de luz de varredura o laser de alta velocidade na direção XY. Este tipo de microscopia adquire informações de cor através da observação de campo claro. A imagem 3D é criada com a movimentação da lente objetiva na direção Z. O eixo Z é fornecido por uma unidade de peso em coordenação com uma escala linear. O microscópio OLS LEXT 4000 está equipado com um sistema de óptica confocal que só capta a imagem em foco, ao mesmo tempo elimina reflexos. Além disso, a tecnologia confocal pode ser usada como um sensor de altura. Neste trabalho a Microscopia Confocal a Laser teve como objetivo avaliar a superfície do compósito bem como fornecer informações sobre as trincas geradas no ensaio de flexão. Foi utilizado o microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000, o microscópio a laser obtém uma resolução mais alta diminuindo o comprimento de onda de uma fonte de luz, este microscópio possui uma boa resolução devido ao emprego de um laser de 405nm.

#### 3.4.7 Análise de Desgaste

Esta etapa teve como objetivo determinar a efetividade da sinterização através de testes de desgaste, sendo este teste laboratorial o que mais se aproxima das

condições reais de campo. Os segmentos foram submetidos ao ensaio de abrasão, utilizando uma politriz do fabricante Arotec apresentada na figura 67, com um adaptador para fixação das amostras, os segmentos a base de materiais superduros foram submetidos ao teste de desgaste que também é conhecido como "pino contra disco". O material do disco utilizado foi o granito cinza, com estrutura orientada e granulometria entre 4 e 20 mm, as dimensões do disco foram 70 cm de diâmetro externo, 40 cm interno e espessura de 5 cm. A tabela 12 apresenta os parâmetros do ensaio abrasivo, após o ensaio, as amostras passaram por uma limpeza no ultrassom e logo após foram pesadas em balança de precisão (10-4 g fabricante Gehaka). A equação 5 foi utilizada para o cálculo de desgaste.

Tabela 12 – Parâmetros utilizados no ensaio abrasivo.

Ensaio abrasivo	Tempo (min)	Velocidade de Corte	Carga Aplicada
I	10	300 rpm	200g
II	10	300 rpm	200g

Foram realizados dois tempos de 10 minutos para cada ensaio, totalizando 20 minutos para a aquisição de dados, onde as amostras passaram por uma limpeza no ultrassom e logo após foram pesadas em balança de precisão (10-4 g fabricante Gehaka). A equação 5 foi utilizada para o cálculo de desgaste.

$$\Delta M(\%) = \frac{m_I - m_F}{m_I} X100$$
 (eq. 5)

Onde:

 $\Delta M$  – perda percentual de massa;

 $m_{I}$  – massa antes do ensaio;

 $m_F$  – massa após o ensaio.

A fim de identificar as amostras mais resistentes, foi realizado o cálculo de resistência a abrasão (equação 6).

$$RA(\%) = \frac{1}{\Delta M}$$
 (eq. 6)

Onde:

RA – Resistência a abrasão ou ao desgaste.

Observando, que nestes ensaios as amostras foram submetidas a condições mais severas que a apresentada na operação de corte nas lavras de rochas ornamentais, pois existe uma carga vertical aplicada e as irregularidades do disco de granito geram grandes impactos na zona de corte.



Figura 67 – (a) Politriz utilizada nos ensaios de desgaste abrasivo (LAMAV/CCT/UENF) (b) ensaio de desgaste abrasivo (c) amostra no ultrassom, após o desgaste abrasivo.

# **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 4.1 Caracterização dos Grãos Superabrasivos

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa, bem como a discussão dos mesmos.

De acordo com as imagens obtidas através de Microscopia Confocal a Laser e Microscopia Eletrônica de Varredura, os cristais superabrasivos diamante e cBN utilizados neste trabalho antes do processo de sinterização são apresentados nas figuras 68 e 69, respectivamente, observam-se alguns defeitos nos cristais de diamante, porém ocorre a uniformidade no tamanho dos diamantes, a granulometria entre 40-50 mesh é ideal para o uso em serras diamantadas.



Figura 68 – Micrografia Confocal a Laser dos cristais de diamante antes do processo de sinterização.

Os cristais de cBN mostram-se como blocos angulosos de superfície lisa, apresentam morfologia irregular e formato indefinido. Já os diamantes possuem formato definido e apresenta também superfície lisa.



Figura 69 – Micrografia dos cristais de cBN antes do processo de sinterização.

# 4.2 Caracterização do Pó após a Síntese Mecânica

A morfologia dos pós do sistema Fe-Cu-Ni-Sn é apresentada na figura 70. A matéria prima original foi transformada utilizando o processo de moagem de alta energia em moinho Attritor, homogeneizando a mistura que é constituída por partículas de diferentes morfologias, formando aglomerados esféricos.



Figura 70 – Micrografia dos pós após moagem de alta energia.

Segundo Clark e Kamphuis (2002), a forma quase esférica do aglomerado resulta em excelentes propriedades e bons resultados de sinterização.

Foi realizado o EDS do pó do sistema Fe-Cu-Ni-Sn como pode ser observado na figura71. Visando avaliar a distribuição dos elementos. Os resultados da análise quantitativa são apresentados na tabela 13, do mapeamento da distribuição dos elementos na figura 72.

Tabela 13 – Composição química do pó do sistema Fe-Cu-Ni-Sn após moagem de alta energia.

Elementos	Composição (%)
С	4,23
0	5,23
Fe	29,95
Ni	15,77
Cu	42,20
Sn	10,42



Figura 71 – Espectro de emissão característico de Raios-X do pó analisado.



Figura 72 – Mapeamento do pó após moagem de alta energia por emissão característica de Raios–X característico dos elementos C (a); O (b); Fe (c); Cu (d); Ni (e) e Sn (f).

Diante dos resultados apresentados pelas figuras 71 e 72, nota-se uma boa distribuição do pó. Foram identificados os elementos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn, introduzidos inicialmente no processo de moagem de alta energia, também foram identificados C e O, observar-se que houve a oxidação do pó devido à presença de oxigênio, sendo justificada devido ao fato da análise não ter sido realizada logo após o processo de moagem. Já o carbono é proveniente da fita utilizada para fixar o pó e fazer as análises, já que a mistura inicial não contém diamante. Não houve a formação de fase prejudicial ou contaminação durante o processo de moagem de alta energia.

#### 4.3 Descrição dos Compósitos Sinterizados

A tabela 14 apresenta a descrição dos compósitos à base de materiais superduros estudados na presente tese.

Grupos	Amostras	Composição de materiais superduros
МО	(M1 – M2 – M3 – M4)	0,82g de diamante
M5	(M1 – M2 – M3 – M4)	0,04g de cBN + 0,78g de diamante
M10	(M1 – M2 – M3 – M4)	0,08g de cBN + 0,74g de diamante
M15	(M1 – M2 – M3 – M4)	0,12g de cBN + 0,70g de diamante
M20	(M1 – M2 – M3 – M4)	0,16g de cBN + 0,66g de diamante

Tabela 14 – Descrição dos grupos e das amostras.

#### 4.4 Análises da Densidade e Porosidade dos Compósitos

De acordo com o processamento do material, conforme condições estabelecidas na tabela 11, apresentada no capítulo 3, foram produzidos compactos sinterizados a base de materiais superduros, cujas medidas de densificação foram realizadas de acordo com a comparação entre a densidade aparente e teórica, bem como foi calculada a porosidade e a densificação dos compósitos, apresentado na tabela 16.

As amostras dos grupos M5, M10, M15 e M20 contendo adições de cristais cBN, apresentaram uma pequena redução na densidade aparente, quando comparadas às amostras do grupo M0, que possuem apenas adição de cristais de diamante, o que pode ter influenciado na diferença da densidade aparente entre os grupos.

No trabalho de Ping Hang *et al.* (2013), foram testadas três matrizes com diferentes concentrações e parâmetros de sinterização do sistema Cu-Sn-Fe-Ni, pelo princípio de Arquimedes como pode ser observado na tabela 15. A densidade das Matrizes A, B e C, foram 7,4 g/cm<sup>3</sup>, 7,5 g/cm<sup>3</sup> e 7,7 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. O aumento da densidade levou a redução da porosidade, quando a Matriz A é comparada com a matriz B observa-se a melhoria da densidade com o aumento da temperatura de 625°C para 700°C no mesmo tempo de retenção de 1 minuto. Quando a matriz B foi comparada com a matriz C teve um aumento significativo devido ao aumento do tempo de sinterização de 1 para 4 minutos para a temperatura de sinterização de 700°C. Os resultados indicam uma melhor densificação devido ao aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Neste contexto, pode-se inferir que os compósitos produzidos no presente trabalho apresentaram valores compatíveis com os dados reportados na literatura e alcançaram níveis adequados de densificação.

Tabela 15 – Composição X Parâmetros de sinterização para a determinação da
densidade (Ping Hang, 2013).

Matriz	Composição	Parâmetros de Sinterização
A	52%Cu–13%Sn–20%Fe–15%Ni (peso)	625ºC – 1 min
В	60%Cu–15%Sn–5%Fe–20%Ni (peso)	700ºC – 1 min
С	60%Cu–15%Sn–15%Fe–10%Ni (peso)	700°C – 4 min

Grupos	Amostras	ρa <b>(g/cm3)</b>	ρt <b>(g/cm3)</b>	Porosidade	Densificação
				(%)	(%)
	M1	6,9	7,53	4,9	91,6
	M2	7,2	7,53	4,6	95,2
MO	M3	7,1	7,53	3,6	94,5
	Média	7,21	7,53	4,4	93,8
	Desvio	0,31	0	0,68	1,91
	M1	7,0	7,53	3,6	93,3
	M2	6,9	7,53	4,3	92,8
M5	M3	7,1	7,53	3,7	93,7
	Média	7,0	7,53	3,9	93,3
	Desvio	0,1	0	0,39	0,45
	M1	6,9	7,53	4,1	92,6
	M2	7,0	7,53	3,9	93,4
M10	M3	7,0	7,53	4,3	93,1
	Média	6,9	7,53	4,1	93,0
	Desvio	0,05	0	0,2	0,40
	M1	7,0	7,53	3,9	93,1
	M2	7,0	7,53	3,9	93,3
M15	M3	7,1	7,53	3,2	94,1
	Média	7,0	7,53	3,7	93,5
	Desvio	0,05	0	0,40	0,53
	M1	6,9	7,53	4,4	92,8
	M2	7,0	7,53	4,4	93,2
M20	M3	7,0	7,53	3,7	93,5
	Média	6,9	7,53	4,2	93,2
	Desvio	0,58	0	0,40	0,35

Tabela 16 – Densificação e Porosidade das amostras sinterizadas.

Os valores de densidade teórica foram iguais para todas as amostras 7,53 g/cm<sup>3</sup>, isto ocorre devido à semelhança de concentração entre todos os grupos.

A figura 73 apresenta a porosidade média de cada grupo, o grupo M15 apresentou uma pequena redução da porcentagem de porosidade quando comparado aos outros grupos, à presença dos cristais de cBN nas devidas proporções pode ter influenciado positivamente na sinterização, diminuindo a quantidade de poros das amostras. Os segmentos a base de materiais superabrasivos do grupo M15, poderão responder melhor aos processos de corte do que os dos grupos M0, M5, M10 e M20, uma vez que quanto menor a presença de porosidade do material, maior é a resistência.

A variação de porosidade entre os grupos M10 e M20, não foi muito pronunciada, os valores foram 4,1 e 4,2% respectivamente, a qual se apresentou muito pequena, podendo ser considerada desprezível. Já o grupo M0 apresentou um valor médio de porosidade de 4,4%.



Figura 73 – Porosidade média de todos os grupos após sinterização.

De acordo com Del Villar *et al.* (2001) e Oliveira (2010), o principal fenômeno de transporte de massa para a densificação é basicamente limitado pela fase rica em Cu.

Este processo de densificação tem duas importantes contribuições. Primeiro, durante a etapa de compactação, onde, devido ao baixo campo de tensões das partículas de Cu e o efeito da concentração de tensão produzido pela presença da segunda fase dura de Fe, o Cu pode alcançar importante deformação plástica e consequentemente uma densidade a verde relativamente alta. Segundo, durante a alta temperatura de consolidação, o fluxo plástico para estas partículas de Cu altamente tensionadas é visto como um importante papel para a ativação de mecanismos de transporte de um material baseado em difusão.

A figura 74 apresenta os níveis de densificação das amostras dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20. Os resultados mostram que, para as condições estudadas a densificação média dos grupos não teve uma variação significativa entre os mesmos. As amostras do grupo M0 apresentaram a maior densificação média de 93,8% para uma concentração de 0,82g de diamante somente, entretanto tiveram a maior porosidade média de poros conectados. Sendo a densificação do grupo M0 justificada pelo fato da porosidade total ser inferiores aos demais grupos. A porosidade pode ser descrita como a fração volumétrica de poros presentes, seu tamanho, forma e distribuição comparadas com outras fases presentes (Kingery, 1976).



Figura 74 – Densificação média de todos os grupos após sinterização.

A porosidade total inclui os poros conectados com a superfície, poros abertos, e os poros não conectados com a superfície, poros fechados. Já as amostras do grupo M15 que apresentaram uma densificação média de 93,5% tiveram a melhor porosidade média de 3,7%, a diferença na densificação entre os grupos foi desprezível.

A porosidade pode ser descrita como a fração volumétrica de poros presentes, seu tamanho, forma e distribuição comparadas com outras fases presentes (Kingery, 1976).

As amostras dos grupos M5, M20 e M10 apresentaram um nível de densificação intermediário de 93,3%, 93,2% e 93,0% respectivamente, em relação às amostras dos grupos M0 e M15. Os níveis de densificação não variaram significativamente devido à concentração semelhante de materiais superduros.

Pode-se observar claramente que, os valores de densificação estão entre 93,0% e 93,8% para todos os grupos, isso indica que houve um nível de densificação satisfatório e que as concentrações não influenciaram fortemente na densidade dos compósitos estudados.

A adição de cBN, não alterou significativamente a densidade dos segmentos a base de cBN em relação aos segmentos diamantados que apresentaram melhores valores de densificação, devido ao fato do diamante e cBN possuírem valores de densidade próximos. A densidade do diamante é 3,52 g/cm<sup>3</sup> enquanto que a densidade do cBN é 3,48 g/cm<sup>3</sup> (Demazeau, 1995).

De acordo com German (1996), com o aumento da temperatura de sinterização as duas partículas adjacentes começam a formar uma boa ligação por difusão no estado sólido, então a densidade relativa aumenta.

No trabalho de Durmuş Kır *et al.*, (2012), foi estudada uma liga de bronze (85% Cu + 15% de Sn) como matriz ligante para a fabricação de ferramentas a base de diamante e cBN. Os compósitos foram sinterizados em diferentes temperaturas (600°C, 650°C e 700°C), a densificação dos compósitos em relação às respectivas temperaturas de sinterização foi de (85%, 86,5% e 88,5%), infere-se que a temperatura de sinterização utilizada na presente tese 800°C foi adequada ao processo de sinterização, os compósitos apresentaram uma boa densificação.

## 4.5 Análise de Dureza Vickers

O estudo da dureza é de suma importância para a avaliação de alterações subsuperficiais, ou seja, a medição da dureza acompanha as mudanças na microestrutura e, neste caso, o método permite avaliar a condição subsuperficial do compósito a base de materiais superabrasivos. Os valores de dureza podem variar devido não ter ocorrido uma completa homogeneização da liga.

Na tabela 17, são expressos os valores de dureza Vickers e Rockwell B obtidos para a liga de metal do sistema Fe-Ni-Cu-Sn. Foram feitas 13 medições de dureza em cada amostra sem adição de materiais superduros. Os resultados de dureza obtidos em cada região foram determinados automaticamente pelo equipamento.

Grupo/Amostra	Pontos	Dureza HV (média)	Dureza RB (média)
	1	171	86,6
	2	181	89,2
	3	178	88,5
	4	172	87,0
	5	233	98,8
Amostras sem	6	185	90,0
adição (cBN/Diamante)	7	325	-
	8	180	89,0
	9	183	89,6
	10	162	84,0
	11	166	85,2
	12	202	93,4
	13	179	89,7
	Média	193,61	89,25
	Desvio	43,40	3,88

Tabela 17 – Resultados de dureza Vickers e Rockwell B.

Os valores apresentados para cada região ensaiada ficaram bem próximos, sendo a média HV de 193,61 e a média RB de 89,25, porém, em alguns pontos, ocorreu uma discrepância de valores, devido à segregação, ou seja, em regiões as quais tenham formado fases com valor de dureza diferentes do resto da matriz. As fases podem ter surgido em cada região, provavelmente originaram-se devido ao gradiente de pressão e temperatura na amostra durante a sinterização. Na figura 75 (a) pode-se observar pontos de medição de dureza no compósito, bem como a profundidade dos mesmos na figura 75 (b).



Figura 75 – (a) Microscopia Confocal a Laser de três pontos de medição de dureza Vickers (b) Microscopia Confocal a Laser com variação de cor mostrando a profundidade da indentação em um dos pontos.

De acordo com Sideres Jr (2013), os parâmetros de sinterização (800°C/ 9 min), os mesmos usados na presente tese, causaram um aumento considerável na dureza do compósito, provavelmente, devido ao maior tempo de sinterização ter possibilitado uma maior consolidação dos pós ligantes da matriz, além de ter contribuído para a formação de novas fases mais duras. A dureza das partículas aumenta significativamente com o processo de moagem de alta energia, devido ao refinamento produzido na microestrutura Fogagnolo (2000).

Os valores de Dureza Vickers são apresentados no gráfico presente na figura 76, os resultados ficaram entre 162 - 325 HV, em geral ficaram abaixo das ligas comerciais,

como Cobalite HDR, a qual apresenta dureza de 322 HV para sinterizações entre 750 e 800°C (Clarck e Kamphuis, 2002). Entretanto, os resultados de dureza mostraram-se superiores quando comparados a ligas com a mesma composição para diferentes parâmetros e concentrações.

No trabalho de Ping Han *et al.*, (2013), os resultados indicam que a densificação do sistema Cu-Sn-Fe-Ni melhorou devido ao aumento da temperatura no processo de sinterização a quente e consequentemente a dureza das três matrizes aumentou com a densificação. Foram comparadas três matrizes, A, B e C, e os valores de dureza foram 62, 71 e 80 RB, respectivamente, os parâmetros e composições podem ser observados na tabela 14. Os resultados de dureza RB do presente trabalho apresentaram uma média 89,5 RB, superando os valores do trabalho supracitado.

Se a estrutura do segmento desvia substancialmente em qualquer aspecto, ou se a densificação é incompleta, a dureza não se enquadra dentro do intervalo especificado, o que compromete as propriedades mecânicas do segmento, tal como baixa tenacidade, o que pode resultar em resistência ao desgaste e capacidade de retenção de diamantes na matriz (Baert, 1995).



Figura 76 – Variação da Dureza Vickers média obtidas nos pontos horizontais dos segmentos.

Quando os grãos de cBN são adicionados à matriz, provoca uma diminuição na dureza dos segmentos. É uma consequência esperada, que a ferramenta diamantada tenha uma dureza maior do que a ferramenta a base de cBN, porque o diamante apresenta uma dureza mais elevada do que o cBN. Com o aumento da temperatura de sinterização a dureza da ferramenta de corte também aumenta devido à formação de uma estrutura densa (Durmuş Kır *et al.*, 2012). A dureza é um parâmetro fundamental no controle de qualidade da ferramenta, uma matriz compactada adquire uma boa faixa de dureza, na qual é afetada pela composição e pelos parâmetros de sinterização, no caso de densificação inadequada ou processamento deficiente, os valores de dureza não ficariam nos limites apropriados.

# 4.6 Análise de Resistência à Flexão

A figura 77 apresenta os segmentos à base diamante e cBN após o ensaio de flexão e a tabela 18 os valores de tensão máxima de ruptura dos melhores compósitos.



Figura 77 – Segmentos após o ensaio de flexão.

Grupos	Amostras	Tensão de Ruptura (N)
	M1	746,875
	M2	1244,955
MO	M3	1373,562
	Média	1121,797
	Desvio	330,99847
	M1	1230,928
	M2	1373,493
M5	M3	1578,528
	Média	1394,316
	Desvio	174,73298
	M1	1581,860
	M2	1581,594
M10	M3	1329,758
	Média	1497,737
	Desvio	145,47492
	M1	1535,669
	M2	1405,029
M15	M3	1501,942
	Média	1480,880
	Desvio	67,81871
	M1	1485,564
	M2	1485,564
M20	M3	1523,618
	Média	1498,249
	Desvio	21,97049

Tabela 18 – Tensão de ruptura das amostras sinterizadas.

Para análise das curvas de tensão X deformação Josén *et al.*, (2007) apresentaram a curva carga X deformação de flexão que descreve o comportamento
mecânico dos compósitos diamantados figura 78. O gráfico desenvolvido apresenta quatro regiões distintas:

- 1- Relação entre o suporte e a máquina de ensaio (acomodação);
- 2- Comportamento elástico do material até seu patamar de escoamento (B);
- 3- Deformação plástica até o valor de resistência do material (C);
- 4- Propagação rápida da trinca até a fratura (D).



Deformação de Flexão

Figura 78 – Gráfico Carga X Deformação de flexão para materiais compósitos diamantados (Josén *et al.*, 2007).

De acordo com Sideris Jr. (2013) durante o corte, as ferramentas a base de materiais superabrasivos necessitam de uma boa tenacidade. Deformações elásticas são mais toleráveis, entretanto, deformações plásticas podem causar a inutilização das ferramentas levando a perda precoce dos cristais de diamantes da matriz (pull out). Assim, espera-se que os resultados produzidos pelos ensaios de flexão apresentem baixa ou praticamente nenhuma deformação plástica.

A figura 79 apresenta o resultado de flexão para um segmento comercial (Almeida, 2012). É possível observar uma deformação elástica inicial não linear. A nível atômico, essa não linearidade pode ser interpretada como uma deformação plástica (Souza, 1982).



Figura 79 – Resultado do ensaio de flexão para um segmento comercial (Almeida, 2012).

A figura 80, apresenta o resultado do ensaio de flexão para amostra 3 do grupo M0 com composição de 0,82g de diamante. A amostra com presença apenas de cristais diamantes fraturou com deformação de 0,36 mm, a maior entre as amostras do grupo M0, com tensão máxima de flexão de 1373 N. Porém, apresentou a menor deformação quando comparada com os melhores resultados de cada grupo. Pode-se concluir que a quantidade de cristais de diamantes tornou o compósito mais frágil.

Flex Test



Figura 80 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M0 com adição de 0,82g de diamante.

As figuras 81 e 82 apresentam os resultados do ensaio de flexão para os compósitos dos grupos M5 e M10 com composição (0,04g de cBN e 0,78g de diamante), (0,08g de cBN e 0,74g de diamante), respectivamente.



Figura 81 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M5 com adição de 0,4g de cBN e 0,78g de diamante.



Figura 82 – Ensaio de Flexão para amostra 1 do grupo M10 com adição de 0,8g de cBN e 0,74g de diamante.

Comparando os gráficos apresentados nas figuras 80, 81 e 82, pode-se observar que a presença dos cristais de diamante e cBN, nas amostras 3 do grupo M5 e 2 do grupo M10 resultaram em um pequeno aumento na resistência a ruptura do material quando comparado com a amostra 3 do grupo M0 apresentado na figura 80, contendo apenas diamantes. Este entendimento deve-se ao corpo de prova 3 do grupo M0 ter se partido com deformação menor do que quando adicionado cBN e apresentado tensão máxima de ruptura inferior aos segmentos à base de cBN, indicando uma redução na resistência do material. Comparando os resultados apresentados na análise dos gráficos tensão X deformação das amostras 3 do grupo M5 e 1 do grupo M10, observase que a deformação da amostra do grupo M10 foi de 0,39 mm sendo menor do que a do grupo M5 que foi de 0,41. A tensão máxima de ruptura alcançada na amostra grupo M5 foi menor do que a do grupo M10, justificando o uso do cBN para melhorar as propriedades tensão X deformação.

São apresentados nas figuras 83 e 84 os resultados para as amostras dos grupos M15 e M20 com composição de (0,8g de cBN e 0,74g de diamante) e (0,12 de cBN e 0,70 de diamante, respectivamente.



Figura 83 – Ensaio de Flexão para amostra 1 do grupo M15 com adição de 0,12g de cBN e 0,70g de diamante.

Os valores de tensão de flexão do material para as amostras 1 do grupo M15 e 3 do grupo M20 foram bem próximas, entretanto a amostra do grupo M20 fraturou com deformação de 0,40mm menor do que a amostra do grupo M15 que foi de 0,45 mm, a maior comparada entre todos os grupos. Infere-se que a composição de 0,12g de cBN e 0,70g de diamante da amostra do grupo M15, favoreceu uma boa resistência. Pode-se concluir que um compósito mais duro, pode ter uma fragilidade maior.



Figura 84 – Ensaio de Flexão para amostra 3 do grupo M20 com adição de 0,12g de cBN e 0,70g de diamante.

No trabalho de Durmuş Kır *et al.*, (2012), foi observado que a resistência de ruptura dos segmentos contendo cBN foi mais elevada em comparação aos segmentos com adição apenas de diamante. A resistência a ruptura dos segmentos com 100% de cBN foi de aproximadamente de 30% a mais do que os segmentos contendo 100% de diamante, a possível razão por trás disso segundo os autores, é que o Nitreto cúbico de Boro forma uma melhor ligação mecânica com a matriz quando comparado ao diamante. Foi observado que com o incremento da temperatura de sinterização os valores de tensão de ruptura dos segmentos aumentaram isso por causa da boa ligação da matriz a base de bronze com as partículas de diamante e cBN.

#### 4.6.1 Microscopia Confocal a Laser Após o Ensaio de Resistência à Flexão

As fraturas dos compósitos a base de materiais superabrasivos são fortemente influenciadas pela presença dos cristais de cBN e diamante. A região do cristal forma um estado de tensão crítico e estes desviam as direções de propagação da trinca como também causam ramificações. De acordo com o trabalho de Sideris Jr. (2013), segmentos sem presença de diamantes apresentaram uma trinca sem interferência na trajetória. A figura 85 apresenta a micrografia confocal a laser das amostras dos grupos M0 (a), M5 (b), M10 (c), M15 (d) e M20 (e), onde é possível observar que a presença dos cristais desvia a direção de propagação da trinca, interferindo na trajetória.



Figura 85 – Micrografia das trincas obtidas por MCL após ensaio de flexão dos grupos M0 (a), M5 (b), M10 (c), M15 (d) e M20 (e).

Os cristais de materiais superabrasivos presentes nas amostras apresentadas na figura 85 são cristais muito duros em relação à matriz e desviam a direção de propagação da trinca, diamantes e cBN geram um estado crítico de tensão criando ramificações das trincas formadas.

É importante notar que o aspecto das trincas não possibilitou a determinação quantitativa dos valores de tenacidade à fratura, uma vez que não foi possível medir o ângulo de abertura da mesma. Sendo assim, somente foi possível avaliar qualitativamente os resultados.

## 4.7 Difração de Raios-X

A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi realizada através da análise por difração de Raios-X, com o objetivo de identificar as fases presentes no material produzido, tais como: Diamante no plano 111, cBN, Fe, Cu, Ni, Sn e soluções sólidas desses elementos. A figura 86 apresenta o difratograma da amostra 2 do grupo M0, foram identificadas fases iniciais como Sn, Cu e Diamante no plano (111) e soluções sólidas, ou seja, ocorreu a formação de fases que não eram iniciais.



Figura 86 – Difratograma da amostra 2 do grupo M0 após sinterização.

Analisando os difratogramas dos grupos M5, M10, M15 e M20 referentes às figuras 87, 88, 89 e 90 respectivamente, observa-se que as amostras apresentaram resultados semelhantes, pois possuem a mesma composição de matriz alterando apenas a quantidade dos materiais superabrasivos (cBN e Diamante). Nota-se que foi identificado o cBN em todos os difratogramas analisados, entretanto não ocorreu transformação reversa de cBN em hBN, ou do diamante em grafite.

De acordo com o processo de sinterização, a temperatura entre 750°C e 800°C é um dos fatores correspondentes para a solubilidade e formação de solução sólida. Os difratogramas obtidos evidenciam a presença predominante de soluções sólidas a base de Fe, sendo que este é o elemento em maior quantidade (em peso %) na matriz do compósito. Os compostos formados foram FeSn2, Fe3Sn2, FeNi, Ni3Sn4, Cu6Sn5 e Cu40Fe60.

A adição de Sn e Ni ao Cu forma solução sólida sob nível de temperatura de sinterização (800°C), adicionalmente, devido os compostos Cu-Sn e Cu-Ni apresentarem temperaturas de fusão superior à utilizada na sinterização.



Figura 87 – Difratograma da amostra 3 do grupo M5 após sinterização.



Figura 88 – Difratograma da amostra 2 do grupo M10 após sinterização.



Figura 89 – Difratograma da amostra 2 do grupo M15 após sinterização.

O difratograma do grupo M20 exibiu resultados semelhantes às amostras dos outros grupos, entretanto, apresentou a formação de mais picos e a formação de Fe4Cu3.



Figura 90 – Difratograma da amostra 3 do grupo M20 após sinterização.

Para todos os resultados (figuras 86, 87, 88, 89 e 90) não foram encontrados compostos à base de carbono, levando à conclusão de que durante o processo de sinterização não ocorreu grafitização dos cristais de diamantes. De acordo com Wensheng *et al.* (2012), a constatação de não ocorrência de grafitização do diamante é de grande valor para a pesquisa realizada, uma vez que a vida útil e eficiência de corte das ferramentas são bastante afetadas por sua presença. Também não ocorreu transformação reversa de cBN em hBN.

De acordo com Lu *et al.*, (2011), o pico de cobre é reduzido quando a temperatura de sinterização aumenta, pois há formação de quantidades mais elevadas de soluções sólidas de Cu-Sn.

# 4.8 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

A análise microestrutural através de MEV e EDS dos compactos sinterizados avalia a eficiência e a homogeneidade estrutural da sinterização realizada. As análises têm como objetivo estudar a efetividade dos compostos metálicos na aderência dos cristais superabrasivos à matriz. Além disso, a avaliação de uma sinterização efetiva pode ser confirmada de acordo com o aspecto de fratura, formação de novas estruturas entre outras observações. As microestruturas das amostras dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20 são apresentadas e analisadas a seguir.

# 4.8.1 Grupo M0

A micrografia superficial da amostra 1 do grupo M0 é apresentada na figura 91, no aumento de 1000x, três pontos foram investigados por EDS, observa-se uma fase cinza mais claro no ponto (A) o mesmo representa uma fase Cu-Ni-Sn, no ponto (B) em totalidade de cinza intermediário apresenta uma fase Cu-Sn, o ponto (C) a fase mais escura representa o Fe puro e (D) diamante.



Figura 91 – Micrografia da superfície da amostra 1 do grupo M0.

De acordo com Del Villar *et al.*, (2001) as partículas de Cu sofrem deformação plástica proveniente da tensão aplicada durante a prensagem a quente, gerando concentrações de tensões nas soluções sólidas que induzem um aumento da força motriz para uma melhor densificação. É provável que este comportamento esteja acontecendo para esta liga, devido à presença de soluções sólidas.

A micrografia da seção de fratura da amostra 1 do grupo M0 é apresentada na figura 92, ocorre à formação de uma fase matriz contínua, cisalhamento uniforme e com alguns cristais de diamantes distribuídos ao longo da matriz, nota-se uma profundidade acentuada no orifício deixado pelo grão de diamante (lacuna clara) que estava aderido a matriz, o que significa que a retenção do diamante é pobre.



Figura 92 – Micrografia da amostra 1 do grupo M0 mostrando os orifícios deixados pelos grãos de diamantes após o desprendimento da matriz.

Foi realizada a análise de EDS pelo método de mapeamento por emissão de raios-X característico aos elementos da amostra 1 do grupo M0, sendo que a figura 93 apresenta a imagem da microestrutura (a) e o mapa de cores dos elementos (b) contidos na região selecionada para análise da distribuição de elementos (mapeamento), apresentando uma região analisada bastante homogênea.



Figura 93 – (a) Região analisada da amostra 1 do grupo M0 (b) distribuição computacional mapa de cores dos elementos Fe, Cu, Ni, Sn, C e O.

Através do mapeamento por emissão característica de raios-X apresentado na figura 94 atribui-se a intensidade de maior contraste a região rica em um determinado elemento.

Pode-se notar uma boa distribuição dos elementos C (a), Cu (b), Fe (c), Ni (d), O (e) e Sn (f), a presença do elemento contaminante oxigênio, é oriundo do processo de produção dos compósitos.

O oxigênio presente na amostra apresentou porcentagem significativa, devido o processo de moagem não ter ocorrido em ambiente inerte e devido ao aumento de temperatura no processo de sinterização, o que favorece a oxidação dos elementos, já a presença de carbono revela os diamantes na amostra.

Na tabela 19, estão relacionadas às porcentagens dos elementos presentes na amostra 1 do grupo M0, bem como a presença de oxigênio que indica a contaminação. A presença de carbono em proporção de (4,916%), é justificada pelo fato da mistura possuir diamante, já a presença de oxigênio em proporção elevada (8,630%) ocorre devido à oxidação dos pós e dos compactos durante o processo de sinterização.

A figura 95 apresenta o EDS da amostra 1 do grupo M0, com os picos característicos dos elementos presentes no compósito, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos presentes na amostra.



Figura 94 – Mapeamento por emissão característica de Raios–X característicos dos elementos C (a); Cu (b); Fe (c); Ni (d); O (e) e Sn (f) amostra 1 do grupo M0.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
C	10,929	4,916
0	20,908	8,630
Fe	59,006	41,629
Ni	24,955	22,864
Cu	8,520	15,888
Sn	11,292	6,073

Tabela 19 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1 do grupo M0 apresentada na figura 93.

Os elementos são C, O, Fe, Ni, Cu e Sn conforme apresentados na tabela 19, já eram esperados aparecerem na amostra, com exceção do oxigênio. O elemento que apresentou maior pico de intensidade foi o ferro, devido à quantidade de ferro entre 50-60%, utilizado no processo de sinterização dos compósitos a base de materiais superabrasivos.



Figura 95 – Espectro de emissão característico de Raios-X da amostra 1 do grupo M0.

#### 4.8.2 Grupo M5

A micrografia da amostra 2 do grupo M5, no aumento de 4800x figura 96, uma estrutura uniforme ao longo da seção da fratura que revela eficácia no processo de mistura, compactação e sinterização, entretanto, na figura 97 ocorre a formação de um orifício pronunciado após o desprendimento do diamante, mesmo a liga tendo adições de cBN, a retenção do diamante na matriz ainda é insuficiente.



Figura 96 – Micrografia da seção de fratura amostra 2 do grupo M5.



Figura 97 – Micrografia do orifício do grão de diamante na matriz, amostra 2 grupo M5.

Na figura 98 nota-se uma boa molhabilidade da matriz nos grãos abrasivos e a presença de poros esféricos que segundo Oliveira (2005), representa a efetividade do estágio final do processo de sinterização no estado sólido. A figura 99 apresenta a imagem da microestrutura (a) e o mapa de cores dos elementos (b) contidos na região selecionada para análise da distribuição de elementos que estão distribuídos de forma bem homogênea. Na figura 100 observa-se o mapeamento dos elementos do sistema.



Figura 98 – Micrografia da amostra 1 do grupo M5 apresentando poros.



Figura 99 – (a) Região analisada (b) distribuição computacional mapa de cores dos elementos Ni, Sn, Fe, Cu e C, amostra 1 do grupo M5.



Figura 100 – Mapeamento por emissão característica de Raios–X característico dos elementos (a) área analisada, (b) Cu; (c) Fe; (d) Ni; (e) Cu e (f) Sn, amostra 1 grupo M5.

Diante dos resultados apresentados no mapeamento figura 100 e na tabela 20, observam-se os elementos presentes na amostra 1 do grupo M5 foram (C, Fe, Ni, Cu e Sn). A presença de carbono é justificada pelo fato do compacto conter diamante, todos os outros elementos fazem parte do sistema de partida. Não foi detectada a presença de elementos contaminantes ou de oxigênio.

Tabela 20 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1 do grupo M5 apresentada na figura 101.

Elementos	Intensidade	Peso (%)	
С	10.223	10.172	
Fe	19.435	31.450	
Ni	11.292	21.326	
Cu	17.715	22.593	
Sn	11.760	14.459	

A figura 101 (a) apresenta a área de fratura da amostra bem homogênea e a figura (b) o mapeamento de EDS, foram detectados picos de todos os elementos presentes nos pós de partida, em especial, o pico de alta intensidade do ferro, cujo, o percentual da mistura foi de 50-60% em peso do total da composição da matriz ligante.



Figura 101 – (a) Região analisada (b) EDS da amostra 1 do grupo M5.

# 4.8.3 Grupo M10

A figura 102 apresenta a micrografia da seção de fratura do segmento 1 do grupo M10, permitindo identificar os diamantes e cBN bem distribuídos na matriz, bem como cavidades das quais os diamantes foram extraídos no ato da fratura, agora com uma menor profundidade. A figura 104 mostra uma boa ligação grãos de diamante/matriz.



Figura 102 – Micrografia dos orifícios dos diamantes, amostra 1 do grupo M10.



Figura 103 – Micrografia da forte ligação matriz/diamante amostra 1 grupo M10.

Além disso, esta análise permitiu observar que os diamantes permaneceram visualmente em boas condições após o processo de sinterização figura 103, com arestas afiadas e sem indícios de reações do diamante com a matriz, nota-se também os grãos de cBN recobertos pela matriz entorno dos diamantes.

A figura 104 apresenta o mapa de cores dos elementos contidos na região selecionada para análise da distribuição dos elementos, verificado que estão distribuídos de forma bem homogênea. Na figura 105 observa-se o mapeamento dos elementos do sistema. Observa-se que não foi detectada a presença de oxigênio.





Diante dos resultados apresentados no mapeamento figura 105, observa-se uma boa distribuição dos elementos, foram identificados apenas os elementos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn introduzidos inicialmente no processo de moagem de alta energia.

A presença de hBN causa uma porosidade eventual nos compósitos, localizando-se na superfície interna dos poros, onde surgem condições propícias para a ocorrência da transformação reversa (Silva, 2011). Entretanto, não foram identificados picos de hBN ou de grafite formados durante o processo de moagem de alta energia ou de sinterização, comprovando que não ocorreu transformação reversa de cBN em hBN e diamante em grafite.



Figura 105 – Mapeamento por emissão característica de Raios–X característicos dos elementos, (a) área analisada, (b) Cu; (c) Fe; (d) Ni e (e) Sn, amostra 1 do grupo M10.

Através dos resultados da microanálise pontual apresentados na figura 106, infere-se que o ponto 1 apresenta um grão anguloso de superfície lisa ancorado na matriz, observa-se uma camada espessa de matriz ligante preenchendo as interfaces do grão de cBN de uma forma eficaz, o ponto 2 representa a composição da matriz no sistema Fe-Cu-Ni-Sn.



Figura 106 – Micrografia pontual da amostra 1 do grupo M10, ponto 1 grão de cBN, ponto 2 matriz do sistema Fe-Cu-Ni-Sn.



Figura 107 – Espectro de emissão característico de Raios-X do ponto 1 da micrografia apresentada na figura 106, amostra 1 do grupo M10.



Figura 108 – Espectro de emissão característico de raios-X do ponto 2 da micrografia apresentada na figura 106, amostra 1 do grupo M10.

A tabela 21 apresenta o resultado da análise quantitativa do ponto 2, os elementos encontrados foram Fe, Ni, Cu e Sn os resultados estão coerentes com a composição da liga Fe-Cu-Ni-Sn. Não ocorreu a formação de fases prejudiciais ou transformação reversa de cBN em hBN e diamante em grafite.

No ponto 1 foi identificado o grão de cBN que justifica a boa ligação matriz/diamante, já que o cBN é responsável para que ocorra uma boa distribuição do diamante na matriz facilitando a molhabilidade da matriz ligante com o grão de diamante, o cBN atua também como um concentrador de tensão.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
Fe	8.962	15.660
Ni	39.143	45.956
Cu	5.259	15.058
Sn	25.027	23.326

Tabela 21 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do ponto 2 da amostra 1 do grupo M10 apresentada na figura 106.

# 4.8.4 Grupo M15

Nas micrografias da amostra 1 do grupo M15, figura 109 nota-se uma matriz homogênea bem como a distribuição dos grãos abrasivos, os orifícios (lacunas claras) deixados pelos diamantes apresentam uma menor profundidade devido a uma maior adição de cBN, e na figura 110 ocorre uma ligação fraca matriz/diamante.



Figura 109 – Micrografia dos orifícios dos diamantes amostra 1 do grupo M15.



Figura 110 – Micrografia da ligação fraca matriz/diamantes amostra 1 do grupo M15.

A ligação fraca entre a matriz/diamante ocasiona a perda prematura dos grãos de diamantes, causando o pull out e afetando de forma negativa a vida útil da ferramenta. Entretanto, quando a perda é natural no processo de desgaste, é visto como um fator positivo, sendo uma etapa natural do processo de renovação da ferramenta diamantada, isso favorece a refrigeração na matriz durante o trabalho abrasivo, sendo de suma importância para a vida útil da ferramenta.

No mapeamento da amostra 1 do grupo M15, presente na figura 111, não foi possível observar todos os elementos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante. De acordo com o resultado da análise houve formação de composto Fe-Ni, foi identificada a presença de diamantes devido a presença de carbono.



Figura 111 – Mapeamento por emissão característica de Raios–X característicos dos elementos, (a) área analisada, (b) C; (c) Fe e (d) Ni, amostra 1 do grupo M15.

As figuras 112 e 113 mostram a micrografia e o mapa de cores dos elementos contidos na região selecionada na figura 112. Observa-se um mapa de cores rico na fase Fe-Ni e escasso na presença dos outros elementos da liga Fe-Cu-Ni-Sn, que foram visualizados nos demais grupos. Os resultados da análise quantitativa presentes na tabela 22 e no mapeamento na figura 114 comprovam este fato.



Figura 112 – Micrografia da amostra 1 do grupo M15, grão de diamante aderido a matriz ligante.



Figura 113 – Mapa de cores dos elementos presentes na amostra 1 do grupo M15.

M15 apresentada na figura 112.		
Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	2,682	19,746
Fe	4,563	60,887
Ni	0,961	19,367

Tabela 22 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 1 do grupo M15 apresentada na figura 112.



Figura 114 – Mapeamento dos elementos presentes na tabela 22, amostra 1 do grupo M15.

# 4.8.5 Grupo M20

Nas micrografias da amostra 2 do grupo 20 nas figuras 115 e 116, pode-se observar a área de fratura após o ensaio de flexão e a distribuição homogênea dos grãos de diamante e cBN na matriz ligante. Os orifícios deixados pelos diamantes foram menos pronunciados do que nos outros grupos devido à quantidade de cBN utilizada.

Em ferramentas diamantadas, o aumento da concentração de diamantes aumenta a vida da ferramenta, no entanto, o arrancamento prematuro dos diamantes também aumenta, sendo proporcional à concentração de diamantes e inversamente proporcional ao tamanho médio das partículas. Uma baixa concentração de diamantes também pode ocasionar o arrancamento prematuro, sendo necessário adequar a concentração de diamantes para minimizar este fato (Konstanty, 2005). A figura 117 mostra o mapeamento e a figura 118 à área analisada e o mapa de cores com a distribuição dos elementos.



Figura 115 – Micrografia da distribuição dos diamantes na matriz amostra 2 grupo M20.



Figura 116 – Micrografia da adesão dos grãos à matriz, amostra 2 do grupo M20.



Figura 117 – Mapeamento por emissão característica de Raios–X característicos dos elementos (a) B; (b) C; (c) Fe; (d) Ni; (e) O e (f) Sn, amostra 2 grupo M20.

No mapeamento presente na figura 117 foram encontrados os elementos (B, C, Fe, Ni, O e Sn), todos os elementos do sistema de partida, além da presença de oxigênio. A figura 118 (a) apresenta a microestrutura do grão de cBN e 118 (b) o mapa de cores dos elementos (b) da região da matriz entorno do grão abrasivo. A presença do boro confirma a presença do cristal de cBN, bem como uma boa distribuição dos elementos presentes na matriz. A figura 119 apresenta o EDS da área analisada.



Figura 118 – (a) Região analisada (b) distribuição computacional e mapa de cores dos elementos Ni, Fe, Sn, Cu, O e B, amostra 2 do grupo M20.



Figura 119 – Espectro de emissão característico de Raios-X amostra 2 do grupo M20.

De acordo com o resultado da análise por EDS presente na figura 119, observase que houve formação de compostos Fe-Cu e Fe-Ni. A tabela 23 apresenta o resultado da análise quantitativa da amostra 2 do grupo M20, figura 118 (b) os elementos encontrados foram B, C, O, Fe, Ni, Cu e Sn, ocorreu à presença de oxigênio, sendo justificada, pois o trabalho não foi realizado em atmosfera inerte. Outro ponto importante, é que o elemento boro foi identificado devido à presença de cBN em maior quantidade em relação aos outros grupos, porém os valores de intensidade e peso foram nulos.

Figura 23 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS da amostra 2 do grupo M20 apresentada na figura 118.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
В	0.000	0.000
С	13.832	8.276
0	11.194	7.697
Fe	35.171	34.280
Ni	6.807	11.840
Cu	10.680	25.963
Sn	16.176	11.944

#### 4.9 Ensaio de Desgaste Abrasivo

Foram realizados dois ensaios devido ao fato de que após o processo de sinterização, os diamantes cortantes da camada elementar, ou seja, da superfície mais externa do "bulk" e os quais iniciarão o processo de corte, ainda estarem encobertos pela matriz ligante, sendo necessário ocorrer o primeiro desgaste da matriz para que as primeiras faces cortantes surjam na superfície da amostra.

As amostras de número 4 dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20, foram submetidas ao ensaio de abrasão. Os resultados do ensaio de abrasão são apresentados através da tabela 24 e dos gráficos 121 e 122 que revelam a perda de massa dos compósitos e à resistência a abrasão.

Tabela 24 – Perda de massa e resistência à abrasão das amostras após os ensaios
I (10 minutos) e II (10 minutos).

Grupos Amostra	Tempo de Desgaste	Perda de Massa (%)	Resistência a Abrasão (%)
	I	0,6	1,6
МО	11	0,5	2
(M4)	Desgaste total	1,1	0,9
		1,1	0,9
M5		0,6	1,7
(M4)	Desgaste total	1,7	0,6
	<u> </u>	0,5	2
M10		0,3	3,3
(M4)	Desgaste total	0,8	1,2
<b>M15</b> (M4)	I	0,8	1,2
	П	0,3	3,3
	Desgaste total	1,1	0,9
<b>M20</b> (M4)		0,8	1,2
	П	0,2	5
	Desgaste total	1	1
Amostra Comercial		0,28	3,57

#### 4.9.1 Análise da Perda de Massa do Compósito

As amostras de número 4 dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20 passaram pelos ensaios de desgaste abrasivo I e II sendo 10 minutos cada um, a figura 120 apresenta os valores de perda de massa médio para todos os grupos.

O valor médio de perda de massa foi de 1,1% do peso das amostras, já na amostra comercial a perda de massa ficou entorno de 0,28%.

A amostra 4 do grupo M10 apresentou perda de massa total para os dois ensaios de 0,8% sendo menor aos demais grupos, além de ter realizado a operação de desbaste com acabamento superficial relativamente bom, possivelmente por não ter sido detectada a presença de oxigênio nos ensaios anteriores, o que indica que a concentração de cBN utilizada na amostra 4 do grupo minimizou o processo de oxidação, gerando um aumento de resistência, que foi verificado no ensaio abrasivo. A propriedade mais significativa do cBN é a capacidade de resistir à ação do calor durante o processo de corte. A oxidação notável do cBN, sob aquecimento durante uma hora, começa somente a partir de 1200°C (Nikitina e Michina, 1970).



Figura 120 – Perda de massa dos compósitos nos ensaios abrasivos I e II.

As amostras de número 4 dos grupos M15 e M20 apresentaram uma perda de massa maior no ensaio de desgaste I do que no ensaio II. A perda de massa da amostra do grupo M15 foi de 0,8% no ensaio I e 0,3 no ensaio II, sendo a perda de massa total do grupo 1,1%. A amostra do grupo M20 apresentou 0,8% no ensaio de desgaste I e 0,2% no ensaio II e a perda de massa total 1%. Este fato ocorre porque no início do processo abrasivo os grãos superduros estão encobertos pela matriz mais dúctil do que os mesmos, um desgaste inicial acentuado é benéfico, pois faz surgir os grãos que atuam no processo de desgaste abrasivo, ou seja, a região passa a ter uma taxa de corte constante, ou seja, com uma quantidade considerável de diamantes que já estão completamente expostos e com uma altura de protusão suficiente e necessária para um bom desgaste abrasivo.

Já as amostras de número 4 dos grupos M0 e M5, tiveram uma maior perda de massa nos ensaios I e II quando comparadas aos outros grupos. A perda de massa da amostra do grupo M0 foi de 0,6% e 0,5% nos ensaios I e II respectivamente, com um desgaste total de 1,1%, já a amostra 4 do grupo M5 apresentou perda de massa de 1,1% no ensaio de desgaste I, 0,6% no ensaio II e um desgaste total de 1,7, sendo a maior perda de massa entre todos os grupos. Uma quantidade insuficiente de cBN pode ter levado a uma distribuição não uniforme dos cristais superduros na matriz, gerando um desgaste irregular e acentuado nos segmentos M0 e M5.

#### 4.9.2 Análise da Resistência a Abrasão

A figura 121 mostra os resultados de resistência à abrasão dos diferentes segmentos estudados, os compósitos de número 4 dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20, no ensaio I e II de 10 minutos cada.

A amostra 4 do grupo M20 apresentou uma resistência a abrasão de 1,2% no ensaio I, 5% no ensaio II, e uma resistência total de 1%, nota-se que a amostra obteve a maior resistência a abrasão em relação os outros grupos no ensaio II, devido a quantidade de cBN presente na mesma. A diferença na resistência a abrasão em relação ao ensaio I e II ocorre devido a maior presença de materiais superabrasivos na superfície do segmento no ensaio II, ou seja, a dureza da liga utilizada nos segmentos para serra circular a base de materiais superduros está diretamente ligada a um

desgaste uniforme da matriz metálica, sendo o desgaste da liga necessário. À medida que os cristais de diamante e cBN são destacados, são substituídos por outros das camadas inferiores no ligante, a matriz não pode ter uma dureza muito elevada, pois a substituição dos superabrasivos é fundamental para a manutenção da vida útil da serra circular.



Figura 121 – Resistência à abrasão dos compósitos nos ensaios abrasivos I e II.

As amostras de número 4 dos grupos M15 e 10 apresentaram uma resistência à abrasão 3,3% no ensaio II sendo maior do que no ensaio I. A resistência à abrasão da amostra 4 do grupo M15 foi de 1,2% no ensaio I e de 0,9% a resistência acumulada, já a resistência ao desgaste da amostra 4 do grupo M10 no ensaio I foi de 2% e a acumulada de 1,2%.

As amostras dos grupos M20, M15 e M10 apresentaram os melhores valores de resistência à abrasão no ensaio II respectivamente, verificando que o incremento da quantidade de cBN nos segmentos é proporcional ao aumento na resistência ao desgaste.

A amostra de número 4 do grupo M0 contendo apenas diamante apresentou uma resistência à abrasão de 1,6% no ensaio I, 2% no ensaio II e 0,9% a resistência acumulada, enquanto que a amostra 4 do grupo M5 apresentou a menor resistência à
abrasão quando comparada aos outros grupos, 0,9% no ensaio I, 1,7% no ensaio II e 0,6 a resistência acumulada.

Nota-se uma queda na resistência à abrasão nos grupos M0 e M5, o que indica uma maior perda de massa das ferramentas durante o corte. Isto ocorreu porque os materiais superabrasivos expostos na superfície da matriz deram continuidade à operação de corte, o que resultou na perda da matriz e dos materiais superabrasivos.

Infere-se que a resistência à abrasão do ensaio II foi superior em todos os grupos em relação ao ensaio I, devido aos grãos superabrasivos estarem expostos na camada superficial durante o trabalho abrasivo no ensaio II.

De acordo com os resultados de resistência à abrasão foi verificado que a quantidade de cBN influenciou de maneira significativa a resistência ao desgaste dos segmentos, nota-se que as maiores quantidades de cBN utilizadas no presente trabalho elevaram a propriedade de resistência ao desgaste dos segmentos. Porém baixas quantidades de cBN influenciaram de modo negativo na resistência, quando comparada a segmentos contendo apenas diamante e segmentos contendo maiores proporções de cBN.

#### 4.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura Após o Processo Abrasivo

As amostras de número 4 dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20, foram submetidas a iguais condições desgaste, logo após foram observadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura e apresentaram diferentes tipos de desgastes.

Ao longo do uso da ferramenta diamantada, o diamante sofre desgaste por diversos mecanismos. Os estágios de desgaste do diamante podem ser divididos em três tipos básicos: o desgaste por lascamento, por abrasão e por pull out (Tönshoff, Friemuth, Hillmann-Apmann, 2001).

De acordo com Sideres Jr. (2013), durante o trabalho de corte, o atrito mecânico, os choques com o material de corte (peça), a vibração do equipamento e os efeitos térmicos locais, causam alterações na matriz do segmento de corte que podem prejudicar ou contribuir para a vida útil da ferramenta. Alguns desses eventos são: pull out, microfraturas e macrofraturas, efeito cometa, cristais polidos, cristais inteiros, cristais emergentes e aderência dos cristais à matriz.

Uma boa ferramenta de corte deve apresentar todos os eventos citados ocorrendo ao mesmo tempo, para dar continuidade ao processo de corte, tendo força de retenção suficiente para manter os diamantes com alto poder de corte e sem danos aderidos à matriz.

### 4.9.3.1 Grupo M0

A micrografia da amostra 4 do grupo M0 apresentada na figura 122 mostra o desgaste prematuro da matriz, evidenciando uma pontual redução na resistência ao desgaste, conforme indicado na figura 122 e ampliado na micrografia apresentada na figura 123.



Figura 122 – Micrografia da amostra 4 do grupo M0 após o ensaio abrasivo, mostrando o desgaste da matriz.

De acordo com Konstanty (2005), o desgaste prematuro da matriz metálica também é um mecanismo de desgaste importante nas ferramentas diamantadas. Para controlar este mecanismo, a matriz metálica precisa proporcionar um bom ancoramento dos diamantes na matriz e ter uma boa resistência ao desgaste, suficiente para promover a protusão controlada. Pode-se observar claramente que de uma forma em geral, os diamantes presentes na matriz apresentaram uma boa ancoragem, inclusive os diamantes próximos à região pontual de desgaste prematuro da matriz, mesmo com o desgaste os diamantes continuaram aderidos à matriz.





#### 4.9.3.2 Grupo M5

A micrografia da amostra 4 do grupo M5 apresentada na figura 124 mostra o cristal de diamante bem aderido à matriz, além da ancoragem evidenciada pela deformação plástica da matriz sobre o grão de diamante, "molhando" este, e sendo responsável pela sustentação do grão de diamante na matriz. O cristal apresentou microfratura. Este evento pode ocorrer devido ao impacto da ferramenta com o material cortado, as microfraturas são benéficas para a ferramenta uma vez que a sua ocorrência produz novas arestas de corte, embora a profundidade seja reduzida, já a macrofratura causa a redução acelerada da vida útil da ferramenta, uma vez que o cristal macrofraturado perde por completo sua capacidade de corte.



Figura 124 – Micrografia da amostra 4 do grupo M5, após o ensaio de abrasivo, mostrando o diamante ancorado na matriz.

Já micrografia da amostra 4 do grupo M5 apresentada na figura 125, mostra o inicio do processo de destacamento do grão de diamante na matriz ligante, devido à falta de material ligante na sustentação do grão.



Figura 125 – Micrografia da amostra 4 do grupo M5 após o ensaio de abrasão, mostrando o inicio do destacamento precoce do grão.

A fraca retenção do grão de diamante pela matriz ligante antecede o processo de destacamento o pull out, ou seja, não ocorreu a molhabilidade adequada do ligante na face do diamante, mostrando a existência de um gap de separação entre a matriz ligante e o cristal, não há uma acomodação satisfatória do cristal, o que resulta em uma aderência deficiente ligante/diamante. Pode-se avaliar de maneira qualitativa no que tange a aderência da matriz/ligante como observado na figura 125, e de maneira quantitativa já que esta amostra apresentou maior perda de massa e menor resistência ao desgaste em relação às amostras dos outros grupos, conforme apresentado na tabela 24.

O processo de desgaste por remoção de partícula também é denominado pull out, ocorre quando grãos inteiros de diamantes são arrancados da matriz (Tönshoff, Friemuth, Hillmann-Apmann, 2001). Geralmente esse processo de desgaste advém de excessivo carregamento mecânico, elevadas temperaturas e do fraco ancoramento provido pela matriz.

Na análise realizada na amostra 4 do grupo M5, na micrografia apresentada na figura 126, foi observada a presença de pull out e ao lado o surgimento de um grão de diamante emergente ainda encoberto pela matriz ligante, contribuindo para uma menor vida útil da ferramenta.



Figura 126 – Micrografia da amostra 4 grupo M5 após a abrasão, mostrando o pull out.

O desgaste por pull out é proporcional à concentração de diamantes e inversamente proporcional ao tamanho das partículas de diamante. Segundo Oliveira (2007), é importante observar que a ocorrência de pull out moderado, durante o trabalho de corte é benéfico para a eficiência do segmento, uma vez que cristais de diamantes fraturados, que não participam do processo de corte, devem ser descartados para que surjam novas faces cortantes no segmento e assim, a eficiência de corte seja mantida. Uma boa ferramenta é aquela que possui a capacidade de reter os cristais aptos para o trabalho de corte e eliminar os defeituosos.

## 4.9.3.3 Grupo M10

Na micrografia da amostra 4 do grupo M10 apresentada na figura 127, nota-se a ocorrência de uma ótima distribuição dos cristais de diamante na matriz de Fe-Cu-Ni-Sn, bem como os diamantes com diferentes alturas de protusão (altura exposta do diamante), sendo que esta característica ficou evidenciada à medida que o tempo de ensaio de resistência à abrasão aumentava.



Figura 127 – Micrografia da amostra 4 do grupo M10, após o ensaio de abrasivo, mostrando a distribuição uniforme e diamantes com diferentes alturas de protusão.

Observa-se uma distância média entre os grãos, mostrando uma distribuição uniforme, o que é um aspecto positivo para a retenção dos diamantes e do trabalho de corte da ferramenta. Os cristais se apresentam com pouco ou nenhum dano, o que é adequado para o processo de corte, uma vez que o desgaste do compósito a base de diamante e cBN acontecerá de maneira gradativa, visto que o desgaste abrasivo da matriz elimina os cristais inaptos ao processo de corte e descobre novas faces cortantes. Os diamantes recém expostos na superfície da matriz, durante o trabalho de corte, são chamados de cristais emergentes.

Na micrografia apresentada na figura 128, o cristal emergente é notório, esse evento ocorre quando a matriz do compósito é desgastada contribuindo para a exposição do novo cristal, o qual irá realizar o processo de corte. O diamante presente na micrografia da figura 128 está bem ancorado na matriz, a aderência dos cristais à matriz é de suma importância para a vida útil da ferramenta, a retenção inadequada é um fator negativo, pois, reduz o tempo de uso da ferramenta. Infere-se que a matriz ligante não pode ser rígida de modo a impedir o seu desgaste e a exposição dos novos cristais, e muito dúctil também, de maneira que não consiga reter os diamantes sobre a mesma. Quando comparado com os grupos M0 sem a presença de cBN e M5 com uma menor quantidade de cBN, percebe-se que o cBN ajuda na molhabilidade,



Figura 128 – Micrografia da amostra 4 do grupo M10, mostrando o cristal emergente.

Na micrografia da amostra 4 do grupo M10 apresentada na figura 129, mesmo após os ensaios abrasivos I e II nota-se a ocorrência de cristais de diamantes inteiros e bem facetados, este tipo de cristal apresentam a melhor distribuição para o corte de material. Cristais deste tipo estiveram muito presentes nos segmentos M10, M15 e M20.



Figura 129 – Micrografia da amostra 4 do grupo M10 após o ensaio de abrasivo, mostrando cristais de diamantes inteiros.

## 4.9.3.4 Grupo M15

Pode-se observar na micrografia da amostra 4 do grupo M15 apresentada na figura 130, o cristal de diamante polido, apresentando face lisa e plana, além de arrestas arredondadas, este tipo de morfologia causa uma diminuição na eficiência de corte da ferramenta. Fica evidente, pois a amostra 4 do grupo M15 apresentou uma menor resistência acumulada à abrasão do que as amostras M10 e M20 conforme apresentado na tabela 24, porém superior às amostras dos grupos M0 que não contem cBN e M5 com menor quantidade de cBN entre os grupos estudados.

A micrografia da amostra 4 do grupo M15 apresentada na figura 131 mostra cristais de diamantes bem aderidos a matriz, a formação de microfratura, nota-se uma degradação do cristal na parte inferior da figura, essa degradação tende a planificar o

cristal, a diferença na altura de protusão dos diamantes é benéfica para o desempenho da ferramenta, bem como para a vida útil da mesma.



Figura 130 – Micrografia da amostra 4 do grupo M15 após o ensaio abrasivo, mostrando o cristal de diamante polido.



Figura 131 – Micrografia da amostra 4 do grupo M15 após o ensaio abrasivo, cristais bem ancorados à matriz metálica.

### 4.9.3.5 Grupo M20

Cristais de diamantes inteiros bem facetados são os que apresentam a melhor contribuição para o processo de corte, são observados nas micrografias da amostra M20 apresentadas nas figuras 132, 133 e 134. O segmento 4 do grupo M20 apresentou melhores resultados o que define os objetivos da pesquisa, resultados significativos de perda de massa e de resistência à abrasão. Observa-se também uma forte aderência diamante/matriz. Maiores concentrações de cBN favorecem uma maior resistência à abrasão, menor perda de massa, bem como uma melhor ancoragem do grão na matriz, ou seja, o cBN ajuda na distribuição dos diamantes na matriz e na molhabilidade.



Figura 132 – Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo, mostrando o cristal de diamante bem aderido à matriz.

As figuras 133 e 134 apresentam as micrografias da amostra 4 do grupo M20 após o ensaio abrasivo. É notável que o processo de desgaste dos segmentos de corte para serras circulares a base de materiais superduros é continuo, ou seja, ocorre até o final da vida útil dos mesmos, onde o desgaste da matriz ligante pela constante abrasão com a rocha a ser cortada, descobre os cristais superabrasivos mais externos na matriz aptos ao trabalho abrasivo, ou seja, fazendo surgir os cristais emergentes à medida que

o trabalho abrasivo vai sendo realizado, ocorrendo à eliminação dos cristais muito desgastados que não apresentam mais capacidade de corte.



Figura 133 – Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo,

mostrando os cristais de cBN entorno dos cristais de diamantes bem aderido à matriz.



Figura 134 – Micrografia da amostra 4 do grupo M20, após o ensaio abrasivo, mostrando o cristal de diamante emergente.

#### 4.9.4 Microscopia Confocal a Laser Após o Processo Abrasivo

Pelo fato dos segmentos possuírem um tamanho relativamente pequeno, a análise visual não é suficiente para estabelecer comparações de desempenho entre as ferramentas, após terem sido submetidas a iguais condições de desgaste, sendo que só foi possível através das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Confocal a Laser. Foi realizada a Microscopia Confocal a Laser, onde, pode-se observar o efeito cometa em todos os grupos, em alguns mais pronunciados do que em outros, bem como alguns eventos de desgaste.

Na figura 135 são apresentadas micrografias das amostras de número 4 dos grupos M0, M5, M10, M15 e M20 após o ensaio abrasivo.

As diferentes durezas presentes ao longo da matriz, conforme verificado nos resultados de ensaio de dureza Vickers, podem gerar um desgaste excessivo da matriz, em uma direção longitudinal ao corte, com aparência de uma calda de cometa, derivando o nome efeito cometa.

O efeito cometa causa uma profundidade localizada na matriz que pode descobrir novas arestas cortantes dos diamantes que estavam encobertos pela matriz e assim aumentar a eficiência de corte, é importante que ocorra uma transição gradual no processo de corte. Contudo, se o efeito calda de cometa for acentuado, pode contribuir para o Pull out dos diamantes ou até influenciar na quebra dos mesmos conforme observado na figura 136 (b) do grupo M5, a mesma figura ainda evidencia o diamante emergente surgindo na cauda, devido ao trabalho abrasivo na matriz. Na figura 136 (a) do grupo M0 os diamantes inteiros bem facetados são notados, bem como a planificação do diamante devido o desgaste dos segmentos, o desgaste pode ser observado devido ao efeito cometa pronunciado, mostrando a cauda já formada.

Na figura 136 (c) referente à amostra 4 do grupo M10, nota-se o diamante bem ancorado na matriz, o efeito cometa não está acentuado, bem como na figura (d) do grupo M15 apresentando diamantes ancorados na matriz, entretanto os mesmos apresentam microfraturas nas faces. Já a figura 136 (e) amostra 4 do grupo M20 apresenta o efeito cometa mais intenso, entretanto ocorre o surgimento de grãos emergentes facetados que atuam no processo abrasivo.



Figura 135 – Eventos abrasivos analisados através de MCL.

# **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**

Este trabalho apresenta a produção e caracterização dos compósitos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, o qual é de grande importância científica e tecnológica para a indústria de rochas ornamentais, a fim de serem utilizados como segmentos de serras circulares para o corte de rochas ornamentais do tipo gnaisse. Diante dos resultados apresentados destacam-se as seguintes conclusões:

- Os segmentos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante, foram obtidos em condições de viabilidade tecnológica, tanto de fabricação quanto de fabricação para posterior aplicação em serras circulares para o corte de gnaisse.
- 2- Os segmentos foram fabricados com sucesso pela técnica de prensagem a quente, utilizando em diferentes quantidades de materiais superabrasivos diamante e cBN.
- 3- As cinco composições estudadas apresentaram aspectos micrográficos muito semelhantes, mesmo contendo cBN e diamantes em proporções distintas.
- 4- Através de todas as análises realizadas foram identificados aspectos condizentes com a literatura em relação aos parâmetros de sinterização tempo de 9 minutos, pressão de 34 MPa e temperatura de 800°C o que proporcionou a obtenção adequada dos segmentos.
- 5- A densidade não variou de maneira significativa devido à proximidade na quantidade de materiais superduros utilizados na composição de cada grupo estudado, a semelhança entre a densidade do densidade do diamante e cBN. Os segmentos apresentaram uma porosidade próxima também.
- 6- Dureza dos segmentos foi adequada, entretanto só foram testados segmentos do sistema Fe-Cu-Ni-Sn, sem adições dos materiais superduros, os quais elevariam a dureza dos segmentos.

- 7- O teor de cBN influenciou de maneira positiva na resistência à flexão dos segmentos, foi observado que os compósitos contendo uma quantidade maior de cBN apresentaram uma maior resistência à flexão.
- 8- As análises micrográficas por microscopia Confocal a Laser, após a fratura dos corpos dos segmentos, permitiram constatar a influência dos cristais superabrasivos na propagação da trinca, atuando como concentradores de tensão.
- 9- A análise por difração raios-X revelou que foram formadas soluções sólidas pelas reações químicas ocorridas durante a sinterização, este fato revela a interação química entre os elementos presentes nos segmentos, à análise não detectou a presença de Nitreto hexagonal de Boro (hBN), ou grafite evidenciando que não ocorreu transformação reversa.
- 10- Os resultados obtidos estão em níveis satisfatórios em relação à perda de massa e a resistência à abrasão, bem como a aderência entre a matriz ligante e o diamante, devido à molhabilidade proporcionada pelo cBN, Portanto, é notória a importância de estudar a aplicação do cBN juntamente com o diamante na a fabricação de ferramentas utilizadas na indústria de rochas ornamentais.
- 11- Não foram encontrados indícios de degradação térmica dos materiais superabrasivos diamante e cBN, nas temperaturas utilizadas, os cristais de diamantes utilizados em maior quantidade permaneceram com as arestas afiadas e faces lisas. O que significa que a temperatura de sinterização não causou a oxidação e a formação sítios de gratifização.
- 12- Ao final deste trabalho com os resultados obtidos, conclui-se que é possível utilizar ligas do sistema Fe-Cu-Ni-Sn na fabricação de serras circulares a base de materiais superduros, sendo necessários ainda alguns ajustes finais para adequar as propriedades da serra aos parâmetros de corte de cada material.

## **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES**

Diante das conclusões apresentadas, e com objetivo de aperfeiçoamento de ferramentas destinadas ao corte de rochas ornamentais, propõe-se:

- 1- A continuação deste trabalho, através da fabricação dos compósitos estudados, e realização de testes de desgaste a nível industrial, com objetivo de levantar dados de tempo de vida útil dos compósitos produzidos frente aos compósitos diamantados comerciais;
- Aplicar os compósitos superabrasivos a base de cBN e Diamante no corte de diferentes tipos de rochas ornamentais, além, do gnaisse;
- Utilizar diamantes e cBN revestidos no preparo de compósitos e testar o desempenho dos mesmos a condições similares de corte.
- 4- Realizar um estudo de viabilidade econômica, fazendo uma comparação mais eficiente entre os compósitos diamantados comerciais versus o compósito do sistema Fe-Cu-Ni-Sn-cBN-Diamante. Com finalidade de se obter mais informações sobre a aceitação destes compósitos a base de materiais superabrasivos no setor de rochas ornamentais.
- 5- Produzir e caracterizar compósitos utilizando diferentes granulometrias de cBN e diamante.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Aigueira, R. B *et al.*, (2003). Um novo Compósito Diamantado Aplicado ao Polimento de Pedras Ornamentais. In: 58° Congresso Internacional da ABM. Rio de Janeiro/RJ. p.2022-2031.

Alencar, C. R. Caranassios, A. Carvalho, D., (1996). Tecnologias de Lavra e Beneficiamento de Rochas Ornamentais. IEL/FIEC. Fortaleza, Ceará.

Almeida, S. L. M., Chaves, A. P., (2002). Aproveitamento de rejeito de pedreiras de Santo Antônio de Pádua – RJ. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. p.35.

Almeida, L. L. P., (2012). Desenvolvimento de matrizes metálicas no sistema Ni-Fe-Cu-Sn com aditivos para aplicação em serras de corte de rochas ornamentais. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF – Campos dos Goytacazes – RJ, p.151.

Anjinho, C. A., (2004). Analysis of diamond tools used for cutting and grinding marbles and granites, M.Sc. Thesis, Technical University of Lisbon.

ASM International, (2000). ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their alloys.

Azeredo, S.R., (2002). Processamento de Corôas Abrasivas do Sistema Sílica-Poliéster para Aplicação no Desbaste de Pedras Ornamentais. (Monografia de Fim de Curso em Engenharia e Ciência dos Materiais). Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 32, p. 72.

Baert, M., Metlushko, V. V., Jonckheere, R., Moshchalkov, V.V., Bruynseraede, Y., (1995). Europhys Rev. Lett. 29, p.157

Barreto, R. P., (2002). Desenvolvimento de mecanismo cinético para o crescimento de nitreto de boro. Projeto de Pesquisa Submetido ao CENAPAD-SP. Ministério de Ciência e Tecnologia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos – SP. p.76.

Bello, I., Chong, Y. M., Ye, Q., Yang, Y., He, B., Kutsay, O., Wang, H. E., Wang, C., Yan, S. K., Jha, J. A., Zapien, W. J., Zhang (2011). Vacuum in press.

Benjamin, J. S., (1976). "Mechanical Alloying". Sci. Am., vol. 234, n.5, p.40-48.

Biondo, V., (2005). Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema  $Fe_x$  (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Submetido à Moagem de Alta Energia. (Dissertação de Mestrado em Física). Departamento de Física – Universidade Estadual de Maringá-PR.

Breusov, O. N., Drobishev V. N., Ivanchihina G. E., *et al.*, (1987). Effect of high temperature vacuum annealing on properties of detonation synthetic diamond, Proceedings of International Symposium on Physico-chemical Properties of Ultra-hard Materials, Academy of Science, Kiev, p.48–53.

Bródka, A., Zerda, T.W., Burian, A., (2006). Graphitization of small diamond cluster Molecular dynamics simulation, Diamond & Related Materials 15, p.1818–1821.

Bubdy, F. P., Hall, T. H., Strong, H. M, Wentorf, R., (1955). Man-Made diamonds. Nature. 176. p.51-54.

Bundy, F. P., (1995). The pressure – temperature phase and reaction diagram for carbon. Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 383. P.3.

Bundy, P. P., Bassett, W. A., Weathers M. S., Hemley, R. J., Mao, H. K., Goncharov, A. F. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. Carbon, v. 34, n.2, p. 141-153.

Cabral, C. S., (2009). Influência do uso de revestimento em diamantes nas propriedades de compósitos diamantados obtidos via metalurgia do pó. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Callister Jr., W. D., (2002). Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução. Editora LTC. Quinta edição, p.359.

Campos, C. E. M., (2005). Estudo das Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica. (Tese de doutorado em física). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianopolis – SC.

Carvalho, C. S., (2010). Estudo do comportamento Tecnológico das Rochas Ornamentais Verde Amazonas, Preto Cajugram e Bege Ipanema no ES. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). Universidade Estadual do Júlio de Mesquita Filho. UNESP. Rio Claro – SP

Centro Brasileiro de Exprotadores de Rochas Ornamentais, (2013). Informações das Exportações de Rochas – 04/2014. Disponível em:<http://www.centrorochas.org.br>. Acessado em: 25/06/2014.

Cerutti, D. B., (1998). Ceramic bonded cubic boron nitride compact. European Patent Application. General Eletric Company. Patente USEP0816304A2.

Chagas, V. M., (2012). Influência do Revestimento de TiC Sobre a Resistência a Danos térmicos em Diamantes. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF – Campos dos Goytacazes – RJ.

Chalkley, J. R. e Thomas, D. M., (1969). The tribological aspects of metal-bonded diamond grinding wheels. Powder Metallurgy. n.12. pp. 582-597.

Chinelatto, A. S. A., (2002). Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina. (Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Carlos (USP) – SP.

Chiod Filho (2008). Situação e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais. Revista ABIROCHAS, informe 02/2008, p.04-13. Disponível em: <a href="http://www.abirochas.com.br">http://www.abirochas.com.br</a>. Acessado em: 05/10/2015.

Chiod Filho, (2013). O desempenho do Mercado Internacional de Rochas Ornamentais: Principais Produtores, Exportadores e Importadores. Revista ABIROCHAS, informe 18/2013. Disponível em <a href="http://www.abirochas.com.br">http://www.abirochas.com.br</a>. Acessado em: 26/04/2015.

Chiod Filho, (2014). Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º Quadrimestre de 2014. Revista ABIROCHAS, informe 07/2014. Disponível em <a href="http://www.abirochas.com.br">http://www.abirochas.com.br</a>. Acessado em: 25/04/2015.

Chiodi Filho, (2015). Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas de Janeiro a Outubro de 2015. Revista ABIROCHAS, informe 10/2015. Disponível em <a href="http://www.abirochas.com.br">http://www.abirochas.com.br</a>. Acessado em: 20/11/2015.

CIMM (2010). Uma introdução às novas regras das ferramentas de corte. Centro de Informação Metal Mecânica. Acesso em: 14/072015. Disponível em <a href="http://www.cimm.com.br/portal/notícia/exibir\_noticias/6966-uma-introduo-s-novas-regras-das-ferramentas-de-corte">http://www.cimm.com.br/portal/notícia/exibir\_noticias/6966-uma-introduo-s-novas-regras-das-ferramentas-de-corte</a>.

Clark, I. E., Kamphuis, B., (2002). Cobalite HDR – A new prealloyed Matrix poder for diamond construction tools. Industrial Diamond Review. N3. p.177-182.

Claxton, N. S., Fellers, T., J., Davidson, M. W., (2012). Laser scanning confocal microscopy. Department of Optical Microscopy and Digital Imaging, National High Magnetic Field Laboratory, The Florida State University, Tallahassee, vol.1, pp. 1-37.

Coelho, R. T. Yamada, S., Aspinwall, D.K., Wise, M. L. H., (1995). The application of ploycrystalline Diamond (PCD) tool materials when drilling and reaming aluminum-based alloys including MMC. Int J Match tools Manufact. 35:761-1.

Costa, A. G., Campelo, M. S., Maciel, S. L., Calixto, C., Bezerra, J. E., (2002). Rochas Ornamentais e de Revestimento: Proposta de classificação com base na caracterização tecnológica. III Simpósio de Rochas Ornamentais do Noroeste. Anais. Recife, pp.55-59.

Dai, Q. L., Xu, X. P., and Wang, Y. C., (2002). Materials Science and Engineering. Vol. 20. N°3. p.465-468.

Del Villar, M., *et al.*, (2001). Consolidation of diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders. Powder Metallurgy. n1. v.44, pp. 82-90.

Demazeau, G., (1995). Diamond Relat. Materials. 4, 284.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C., (1995). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press.

Dompieri, M., Sznelwar, J. J., Scalabrin, R. (2009). Relatório técnico 73: Perfil de abrasivos. Projeto ESTAL. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. Ministério de Minas e Energia – MME. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM.

DRM, (2012). Panorama Mineral do Estado do Rio de Janeiro. Situação e Perspectiva. Disponível em <a href="http://www.drm.rj.gov.br">http://www.drm.rj.gov.br</a>. Acessado em: 03 de maio de 2015.

Element Six (2008). SDB Active Coated Series. Product Sheet. Disponível em <a href="http://www.e6.com">http://www.e6.com</a>. Acessado em: 27/07/2015.

Durmuş, K. Serkan, I., Halis, Ç., Ertuğrul, Ç., (2012). Effect of the cBN Content and Sintering Temperature on the Transverse Rupture Strength and Hardness of cBN/Diamond Cutting Tools. Since of Sintering, 44 p.235-244.

ELSEVIER, B. V. Scopus. Disponível em: http://www-scopuscom.ez24.periodicos.capes.gov.br/. Acesso: 15/12/2015.

Ersching, K., (2009). Produção Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas. (Dissertação de Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Evans T., Phaal C. (1962), Proceedings of the 5th Biennial Conferenceon Carbon, 1, Pergamon Press, New York.

Evens, D., (1977). Industrial Diamond Review Vol. 37. p.306.

Fedoseev D. V., Buhovets V.L., Vnukov S. P., *et al.*, (1980) Surfacial graphitization of diamond at high temperatures, Surface 1. p.92–99 (in Russian).

Field, J. E., (1979). "Properties of Diamond". Akad. Press. Londres, p.674.

Filgueira, M., Pinatti, D. G., (2001). Processing of Diamond Composites for Cutting Tools by Powder Metallurgy and Rotary Forging. In: 3<sup>rd</sup> International Latin-American Conference on Powder Technology. Florianópolis/SC. p. 266-272.

Filgueira, M. and Pinatti, D. G., (2003). "In Situ" Diamond Wires – Part II: The Bronze 4%weight Diamond Cutting Rope. Journal of Materials Processing Technology. v.133. pp.132-137.

Fogagnolo, J. B., (2000). Estudo do Processo de Fabricação de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metalurgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusão.

(Tese de Doutorado Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas – SP.

Volts, J. V., (1998). "Metal Matrix Compósitas." Advanced Materials & Process. vol. 154. n°6. p.19-23.

Frade, J. R., Paiva, A. T., (2006). Diferenciação de matreiais baseada em medições de densidade. Dep. Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidade de Aveiro, vol.1, pp. 1-8.

Frascá, M. H. B. O., Sartori, P. L. P., (1998). Minerais e rochas. In: Oliveira, M. A. S., Brito, S. N. A. eds. Geologia de Engenharia. São Paulo. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. Cap.2, p.15-38.

Frascá, M., H., B., O., (2001). Qualificação de Rochas Ornamentais e para revestimento de edificações: caracterização tecnológica e ensaios de alterabilidade. II Seminário de Rochas Ornamentais do Noroeste – Anais, Salvador, p.128-134.

Frascá, M., H., B., O., (2003). Estudos Experimentais de Alteração Acelerada em Rochas Graníticas para Revestimento. (Tese de doutorado), IG-USP, São Paulo – SP. p.264.

Frazão, E. B., (2002). Tecnologia de rochas na construção civil. São Paulo. Ed. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. p.132.

Gavrilov, D., Vinogradov, O., Shaw, W. J. D., (1995). Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing. p.11.

German, R. M., (1994). An Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation, MPIF 2<sup>nd</sup> ed. Princeton, New Jersey.

German, R. M., (1996). Sintering Theory and Practice. Wiley, New York.

GE Superabrasives (1994). Catálago Anexo I do programa de Alto Desempenho – Projeto 2 – Tecnologia das Ferramentas Diamantadas.

Goel, S., Luo, X., Reuben, R. L., Reuben, W. B., (2012). Matter, Lett., 68, 507.

Gordon, (2005). Gordon England Thermal Spray Coating Consultant Site: <a href="http://www.gordonengland.co.uk/wear.htm">http://www.gordonengland.co.uk/wear.htm</a>. Acessado em: 15 de Março de 2015.

Guo H., Huang, G., Huang, H., and Xu, X., (2006). Comparison of Different Diamond Coatings in Co-based Bond Matrix for Wire Saws. Materials Science Forum. Vols.532-533. p.385-388.

Hall H. T., (1961). The synthesis of diamond . J. Chem Educ. 38:484-8.

Howe, S. Y., Joles L. E., Cormack A. N. (2001). The oxidation of diamond. School of Ceramic Engineering and Materials Science Alfred University, Alfred, NY 14802.

Jackson, M. J., Davis, C. J., Hitchiner, M. P., Mills, B., (2001). High-speed grinding with cBN grinding wheels – applications and future technology. Journal of Materials Processing Technology. Vol.110, pp.78-88.

Idemburgo, K., (2012). Estudo do Corte de Rochas Ornamentais Utilizando o Disco Diamantado. Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte–MG.

Jaeger, F. M., Westenbrink, H. G. K., (1926). Some remarks on the crystal from of boron nitride and eventual ambiguity in the analysis of X-ray spestrograms. Proceedings of Royal Academy, Amsterdam, Vol. 29, N<sup>o</sup> 9, p. 1218-1222.

Janot, R., Guérard, D., (2005). "Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries". Progress in Materials Science. Vol. 50. p.1-92.

John, P., Polwarta, N., Troupea, C.E., Wilson, J.I.B., (2002). The oxidation of (100) textured diamond. Diamond and Related Materials 11. p.861-866.

Josén, P., Haggblad, H. A., Sommer, K., (2007). Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test. Powder Technology, n.176, pp.148-155.

Junior, J. S., Ramalho, A. M., Bobrovnitchii, G. S., (2008). Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio. Revista Matéria, v. 13, n. 2, p. 258-266.

Kamphuis, B., Serneels, A., (2004). Cobalt and nikel free bond poder for diamond tools: Cobalite CNF. Industrial Diamond Review, n.1, pp.26-32.

Kendall, L. A., (1999). Department of Industrial Engineering, University of Minnesota, Duluth. ASM v. 18.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlman, D. R., (1976). Introduction to ceramics. New York: John willey & Sons, p.1032.

Koch, C. C., (1989). "Materials Synthesis by Mechanical Alloying." Annual.Rev. Mater. Science. Vol. 19. p.121-143.

Koch, C. C., (1991). "Mechanical milling and Alloying" in materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment. ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, vol. 15. Processing of Metals and Alloys, VCH Publishers Inc., New York, USA, p. 193-245. Kopak, J. e Krajnik, P., (2006). High-performance grinding – A review. Journal of Materials Processing Technology,175:278-284.

Konstanty, J., (1991). The Materials Science of Stone Sawing. Industrial Diamond Review, n.1, pp. 28-31.

Konstanty, J., (2003). Production of Diamond Sawblades for Stone Sawing Applications. University of Mining Metallurgy, Vol.30, pp.30-59.

Konstanty, J., (2005). Powder Metallurgy Diamond Tools. Krakow:ed. Elsevier.

Krar, S. F., (1994). "Grinding technology". Delmar Publisher Inc., Second Edition, USA, p.165-319, ISBM 0-8273-6390-7.

Lee, J. K., Michael, W., Anderson, F., Gray, A., John, P., (2006). Explosive oxidation of HPHT diamond particles. Diamond & Related Materials 15 p.1206 – 1209.

Lim, S. C. and Ashby, M. F., (1987). Overview N.55. Wear-Mechanims Maps, Acta Mental., Vol 35 (No.1), pp. 1-24.

Lima, J. C., Santos, V. H. F., Grandin, T. A., D' Ajello, Dmitriev, A., (2000). Phys. Ver. B. 62. p.8871.

Luo, S. Y., (1997). Investigation of the worn surfaces of diamond sawblades in sawing granite. Journal of Materials Processing Technology, v.70, p.1-8.

Luo, S. Y., *et al.*, (2001). Performance of Powder Filled Resin-Bonded Diamond Whells in the vertical dry Grinding of Tungsten carbide. p.329-336.

Machado, F. B., Moreira, C. A., Zanardo, A., Andre, A. C., Godoy, A. M., Ferreira, J. A., Galembeck, T., Nardy, A. J. R., Artur, A. C., Oliveira, M. A. F., (2003). Enciclopédia

multimidia de minerais e atlas de rochas. Disponível em: <a href="htt://www.unesp.br/museudpm">htt://www.unesp.br/museudpm</a>>. Acessado em: 22/05/2015.

Machado, D. S., (2013). Desenvolvimento de um compósito diamantado com matriz metálica à base de níquel. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, Santa Catarina.

Malkin, S., (1989). Grinding Mechanisms e Grinding Temperatures and Thermal Damage. In: MALKIN, S. Grinding Technology: theory and applications of machining with abrasives. 1. ed. Chichester, Ellis Horwood Limited.

Marinescu, I. D., Hitchiner, M., Uhlmann, E., Rowe, W. B., Inasaki, I. (2007). Handbook of Machining with Grinding Wheels. Chapter 5: The nature of the abrasive. Taylor & Francis Group. New York, p.632.

Maurice, D. R., Courteny, T. H., (1994). Metall. Mater. Trans. A.25 A. p.147.

Mendes, V. A., Souza, J. C., Santana, O. J., (2007). Nova sistemática de avaliação estrutural de jazimentos de rochas ornamentais. Congresso Brasileiro de Rochas Ornamentais do Noroeste 3, e Simpósio Rochas Ornamentais do Noroeste, 6. Livro de Resumos. Sociedade Brasileira de Geologia. Natal-RN, trabalho n.2.

Milheiro, F. A. C., (2006). Produção e Caracterização de Pós Compósitos Nanoestruturados do Metal Duro WC-10Co por Moagem de Alta Energia. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Campos dos Goytacazes – RJ.

Mofati, L. M., (2012). Estudo do aproveitamento de resíduos na cadeia produtiva de rochas ornamentais. In: IV Congresso Brasileiro de Rochas Ornamentais e VIII Simpósio de Rochas Ornamentais do Noroeste. Novembro, Campina Grande – PB.

Montani, (2012). O desempenho do Mercado Internacional de Rochas Ornamentais em 2012: Principais Produtores, Exportadores e Importadores. Revista ABIROCHAS, informe 18/2013. Disponível em <a href="http://www.abirochas.com.br">http://www.abirochas.com.br</a>. Acessado em: 22/04/2015.

Monteiro, S. N., Skury, A. L. D., Azevedo, M. G., Bobrovnitchii, G. S., (2013). Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard material engineering material – an view. Journal of Materials Research and Technology. 2 (1): p. 68-74.

Nitkiewicz, Z. Swierzy, M. (2006). Journal Materials Process Technology. 175:306.

Nowosielski, R. & Pilarczyk, W., (2005). Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying. Journal of Materials Processing Technology. Vol.162-163, p.373-378.

Nussbaum, G. C., (1988). Rebolos & Abrasivos Tecnologia Básica – Coleção Ciência e Tecnologia ao Alcance de Todos. Ícone Editora Ltda, São Paulo - SP.

Oliveira, L. J., (2005). Processamento e Caracterização Do Sistema Fe-Cu-Diamante Para Uso em Pérolas de Fios Diamantados. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Oliveira, L. J., Filgueira, M., (2007). Aplicação de ligas de Fe-Cu-SiC como matriz ligante em ferramentas diamantadas. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. n.1, v.26. p.15-20.

Oliveira, H. C. P. (2010) Influência de adições de Nióbio no sistema Ferro-Cobre para atuar como matriz ligante em ferramentas diamantadas. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 205p. Ozcelik, Y., (2004). IDR, vol. 64. N°4. p.60-65.

Paula, W. C., (2007). Análise de superfícies de peças retificadas com o uso de redes neurais artificiais. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Bauru-SP, p.151.

Petemel, R., Mansur, K., (2002). Caminhos Geológicos. Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro, vol.1, pp. 1-5.

PFERD, (2012). Ferramentas Diamantadas e de cBN. Disponível em: http:/<www.pferd.com>. Acesso em: 07/08/2015.

Ping, H., Fu-ren, X., Wen-Jun., Bo, L., (2013). Influence of matrix hardness on honing engine cylinder liner with Cu-Sn-Fe-Ni diamond stones. Int J Adv Manuf Technol. 69: p.1619–1623.

Popp, J. H., (2010). Geologia Geral. Editora: LTC, 6.ed, Rio de Janeiro – RJ.

Press, F., Siever, R., Grotzinger, J., Jordan, T. H., (2006). Para entender a terra. Bookman, 4ed. Porto Alegre – RS.

PROQUEST, L. ProQuest:Engineered Materials Abstracts. Disponível em: <a href="htt://search.proquest.ez24.periodicos.capes.gov.br/engineeringmaterialsabstracts/">htt://search.proquest.ez24.periodicos.capes.gov.br/engineeringmaterialsabstracts/</a>>. Acessado em: 15/12/2015

Przyklenk, K., (1993). Diamond Impregnated Tools – Uses and Production. Toolmaking. IDR. n.4.

Qian, J., Pantea, G., Huang, J., Zerda T. W., Zhao, Y., (2004). Graphitization of Diamond powders of diferente sizes at high pressure-high temperature. Carbon. 42:2691-7.

Rabinowicz, E., (1966). Friction and Wear of materials. Cambridge, Massachussets, John Wiley. p. 243.

Regadas, C. M. C., (2006). Aspectos Relacionados às Lavras de Granitos Ornamentais com Fio Diamantado no Norte do Estado do Espírito Santo, Brasil. Dissertação de Mestrado em Geotecnia. Departamento de Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. São Paulo.

Ribeiro, R. P., (2005). Influência das Características Petrográficas de Granitos no Processo Industrial de Desdobramento de Blocos. Tese de Doutorado em Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. São Paulo. 120p.

Robleda, A. S., Vilán, J. A., Lago, M. L., Castro, J. T., (2010). The rock processing sector: Part I: Cutting Technology Tools, a new diamond segment band saw Part II: Study of cutting forces. Medellín. Dyan, ano 77, n.161, p.77- 87.

Rodríguez-Rey, A., Suarez del Rio, L. M., Calleja, L., Ruiz, A. V. G., (1998). El corte de rocas ornamentales com discos diamantados: Influencia de las características petrográficas de la roca. Materiales de Construcción , vol.48, n.25, p.49-55.

Romanski, A., Konstanty, J., (2013). A novel look at the metal matrix used in diamond impregnated tools for cutting stones. Faculty of Metal Engineering and Industrial Computer Science. Krakow, Poland.

Sá, A. C., Moreira, E. C. G., Rangel, J. J., Guimarães, E. R. S., Skury, A. L. D., (2010). Modelo de Simulação para Análise do Sistema de Fabricação de Serras Diamantadas. EMEPRO – MG, pp.1-9.

Samuel, Leonardo E. Samuels Consultants., (1999). ASM v.18.

Sasso, M. (2008). Sinterização Reativa no sistema Boro – Titânio em Alta Pressão. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.

Selley, R. C., Cocks, L. R., Plimer, I. R., (2005). Encyclopedia of Geology. London: Elsevier Academic Press. V.5.

Shao, W. Z., Ivanov, V. V., Zen, L., Cui, Y.S., (2003). A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials. Letters 58. p.146-149.

Sideris Jr., A. J., (2013). Obtenção e Caracterização de Compósitos Diamantados para Aplicação em Serras de Corte de Gnaisses. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – (LAMAV) – Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ.

Silva, K. L. Moro, J. R., Correa, W. L. A., Cairo, C. C., Pallone, E. M. J. A., (2006). Obtenção de Nanocompósitos de Alumina-Diamante. 17° CBECIMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Foz do Iguaçu /PR, Brasil.

Silva, L. k., (2007). Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear UO<sub>2</sub>-Gd-O<sub>3</sub> preparado por Moagem de Alta Energia. (Dissertação de Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá - Paraná/PR.

Silva, K. L., Yokoyama, M. Bernardi, L. O., Melo, F. C.L., Tedesco, N., Tomasi, R., Pallone, E. M. J. A., (2008). Obtenção de Nanocompósitos de Alumina-Diamante Usando pós Nanométricos Obtidos por Moagem de Alta Energia. 18° CBECIMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Porto de Galinhas /Pe, Brasil.

Silva, S. V. S. A., (2011). Obetenção e Caracterização de Material Compósito Nanoestruturado no Sistema cBN-Al-TiB<sub>2</sub>. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Skury, A. L. D., (2001). Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafite Nacionais no Sistema Mn-Ni-C. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. p.1.

Smith, W. F., (1993). Structure and properties of engineering alloys. Second edition, ed. Mc Graw-Hill.

Souza, S. A., (1982). Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos teóricos e práticos. Edgard Blucher, 5 ed.São Paulo, p.286.

Stemmer, C. E., (2005). Ferramentas de corte II: brocas, alargadores, ferramentas de roscar, fresas, brochas, rebolos, abrasivos. Editora da UFSC, Florianópolis, p.314.

Su, H. F., and Xu, H. J., (2003). Diamond and Abrasives Engineering. N° 4. p.19.

Sun, Z., Jiang, Z. A., Lin, Q. C., Yu Tao, (2011). School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, China p.218-220.

Suryanarayana, C., Chen, G. H., Froes , F. H., (1992). Scripta Metall. Mater 26. p. 1727-1732.

Suryanarayana, C., (2001). Mechanical alloying and milling, Progress in Materials. Science., v.46, p. 1-184.

Stoeterau, R. L., (2004). Apostila de Tribologia, UFSC, p.172.

Tabor, D., (1951). The Hardness of Metals. Clarendon, Oxford.

Teixeira, W., (2003). Decifrando a Terra. Oficina de Textos. Org. São Paulo - SP.

Trichês, D. M., (2009). Caracterização de Ligas Binárias Nanoestruturadas dos Sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb Produzidas por Síntese Mecânica (Tese de Doutourado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Tomita, Y., Eda, H., (1996). A study of the ultra precision grinding process on a magnetic disk substrate – development of new bonding materials for fixed abrasives of grinding stone. Wear 195. p. 74-80.

Tonshoff, H. K., Hillmann-Apmann, H., (2002). Diamond for wire sawing metal components. Diamond and Related Materials, v,11, p.742-748.

Tyrrell, G. W., (1956). The Principles of Petrology. Londres: Methuen & Co. Ltda. p.349.

Uemura, M., (2004). An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds Tribology International 37 p.887–892.

Ugarte, D., (1992). Onion-like grafitic particles Carbon, Volume 33, Issue 7, Pages 989-993.

Uspenskaya, K. C., Tormashev, U. N., Fedoseev D.V., (1982). Oxidization and graphitization of diamond in condition of low pressure atmosphere, Journal of Physics and Chemistry 56 (2) 495–496 (in Russian).

Vallejo, L., I., G., Ferrer, M., Ortuño, L., Oteo, C., (2002). Ingeniería Geológica. Prentice Hall, Madrid, pp.374-390.

Vesprek, S., (1999). "The Search for Novel, Superhard Materials". Journal Vacuum Science Technology, A 17 5. p. 2401-2420.

Vianna, W. S., (2006). Estudo da Influência dos Parâmetros Diretos e Indiretos Sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes Usando Sistema de Automação Desenvolvido. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Vidal, F. W., (1995). A indústria Extrativa de Rochas Ornamentais no Ceará. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, p.12-13.

Vidal, F., W., H., (2002). Rochas Ornamentais do Noroeste – Brasil. III Simpósio de Rochas Ornamentais do Noroeste. Anais. Recife, pp. 146-153.

Villanueva, A. E. L., (2003). Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões. (Dissertação de Mestrado em Física). Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Villaschi Filho., Pinto, A., Magdala, M., (2000). Arranjos produtivos e inovação localizada: o caso do segmento de rochas ornamentais no noroeste do Estado do Rio de Janeiro: nota técnica 16. Rio de Janeiro, Estudos Empíricos SECEX.

Voronin, G. A., Zerda, T. W., Qian, J., Zhao, Y., He, H., Dub, S. N., (2003). Diamond-Sic nanocomposites sintered from a mixture of diamond and silicon nanopowders. Diamond and Related Materials. p. 1477-1481.

Xu, X. P, Li, Y., (2004). Quantitative Study of Coated Diamonds Sawing. Key Engineering Materials. Vols. 259-260. pp.225-232.

Yamaguchi, K., Takakura, N., Imatani, S., (1997). Journal of Materials Processing Technology. 63. p. 364-369.

Yu, Yiqing, Tie, Xiaorui, Xu, Xipeng (2006). Comparison of Bending Strength for Metal-Diamond Composites of Two Bond Matrices. Materials Science Forum. Vol. 523- 533. pp. 285-288.

Warren, B., (1992). Sense Developments: A contrastive study of the development of slang sense and novel standard senses. Acta Universitatis Stockholmiensis, Stockholm: Almqvist & Wiksell.

Webb, S. W., (1999). Diamond retention in sintered cobalt bonds for stone cutting and drilling. Diamond and related Materials, v.8. pp. 2043-2052.

Webb, S. W., (2000). Crystal Retention Improves ROI and Performance of Diamond Tools. Proceeding of the Intertech 2000. July, 17-21. Vancover/Canada.

Weber, G., Weiss, C., (2005). Diamix – A family of Bonds Based on Diabase – V21. Industrial Diamond Review. N.2. p.28-32.

Wensheng, L., Zhang, J., Wang, S., Dong, H., Yaming, L., Liu, Y., (2012). Characterization and mechanical properties of impregnated diamond segment using Cu-Fe-Co. Metal matrix. Rare Metals, vol.31, p.81.

Wentorf, R. H., (1956). The information of Gore Mountain [New York] garnet and hornblende at high temperature and pressure. American Journal Science, 254:413-9.

Wentorf, R. H., (1957). Cubic form of boron nitrite. J'chem Phys.; v. 26 pp.956.

Wentorf, R. H., (1961). Synthesis of the cubic form of boron nitrite. J'chem Phys.; v. 34 pp.809-12.

Wentorf, R. H., De Vries, R. C., Bundy, F. P., (1980). Science, 208, 873.

Williams, H., Turner, F. J., Gilbert, C. M., (1976). Petrografia. São Paulo: Editora Poligono. p.441.

Winter, (2003). O que é um superabrasivo? Informativo Técnico Engenharia de Aplicação. n°1.

Winter, (2008). Produtos padronizados. Catálogo de produtos abrasivos. P.4.

Xu, X. P, Li, Y., (2004). Quantitative Study of Coated Diamonds Sawing. Key Engineering Materials. Vols. 259-260. pp.225-232.

Zak-Szwed, M., Konstanty, J., Ratuszek, W., (2009). Properties of Fe-Cu matrices for diamond impregnated tools. Cobalt News, n.January, p.3-6.

Zepeda, V., (2009). Novos produtos deverão impulsionar o setor de rochas ornamentais no estado no estado. Disponível em:<http://www.faperj.br/boletiminterna>. Acesso em: 03/05/2015.

Zeren M., Karagöz S., (2006) Defect characterization in the diamond cutting tools. Materials Characterization 57 111–114.

Zsolnay, L.M., (1977). Selection of diamonds for segmental saws. IDR. n.37. pp. 382-384.