OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SUPERDUROS A PARTIR DE SINTERIZAÇÃO DE wBN E ADITIVOS EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA MONTEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

SETEMBRO – 2012

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SUPERDUROS A PARTIR DE SINTERIZAÇÃO DE wBN E ADITIVOS EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA MONTEIRO

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: Profª. Drª. Ana Lúcia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

SETEMBRO – 2012

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SUPERDUROS A PARTIR DE SINTERIZAÇÃO DE wBN E ADITIVOS EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA MONTEIRO

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.

Aprovado em 20 de setembro de 2012

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Sérgio Neves Monteiro (PhD) - IME

_____

Prof. Dr. Alan Monteiro Ramalho (DSc) – IFF

_____

Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior (DSc) – UENF

_____

Profª. Drª. Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc) - UENF

_____

Profª. Drª. Ana Lucia Diegues Skury (DSc) - UENF (Orientadora)

Dedicatória

A meu pai, Amilcar Monteiro (*in memorian*), pelo exemplo de tenacidade e coragem que perdura em todos nós.

A minha esposa, Martha Maria Vieira, na qual encontro, sempre, apoio, companheirismo e amor em todas as suas atitudes.

A meus filhos, Carlos Arthur, Carlos Heitor e Isabella, e a meu neto Bernardo, pela certeza, a mais, que me dão de que a vida vale a pena ser vivida.

Agradecimentos

A minha mãe e a toda minha família, pelo incentivo e orações recebidas.

À Profª. Martha Maria Vieira, pelas revisões referentes à língua portuguesa.

À Profª. Drª. Ana Lúcia Diegues Skury, orientadora ímpar, profissionalmente e pessoalmente, pela competência em sua orientação.

Aos (às) professores (as) doutores (as) que ministraram suas aulas: Ana Lúcia Diegues Skury, Anatoly Matlakhov *(in memorian)*, Eduardo Atem de Carvalho, Luis Augusto H. Terrones , Marcello Filgueira, Sérgio Neves Monteiro, Rubén J. Sánchez Rodríguez.

Aos componentes das bancas pelas quais fui avaliado: Projeto de Tese, Qualificação e Tese. Muito obrigado pelas críticas e elogios.

A todos os professores do LAMAV que, quando procurados para quaisquer esclarecimentos, sempre se mostraram solícitos e competentes.

À Profª. Drª. Lioudmila Matlakhova que, mesmo não tendo ministrado aulas a mim, com sua discrição peculiar, sempre me acompanhou nesta trajetória.

Aos colegas de curso desta caminhada, que compartilharam com espontaneidade os seus conhecimentos.

A todos os funcionários técnicos, administrativos e terceirizados do LAMAV, sempre atentos em dar suporte adequado aos nossos experimentos, em especial a Renan da Silva Guimarães e Elaine Cristina Pereira e Oliveira.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para o êxito desta tese, o meu agradecimento.

Resumo da tese apresentada ao CCT/UENF como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SUPERDUROS A PARTIR DE SINTERIZAÇÃO DE wBN E ADITIVOS EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA MONTEIRO

Orientadora: Profª. Drª. Ana Lúcia Diegues Skury

Este trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de materiais superduros, a partir de sinterização de wBN e aditivos –Al_2O_3, La_2O_3, TiB_2 e Si_3N_4, em altas pressões e altas temperaturas.

O cBN só é considerado com dureza menor que o diamante, mas, em altas temperaturas, mantém a dureza; já o diamante perde a dureza em torno de 750ºC.

A sinterização foi realizada na prensa de 630 toneladas, com dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna, com concavidade toroidal existente no LAMAV. Os parâmetros utilizados foram: a) compósito I, pressão de 7,7 GPA, temperatura de 2000º, tempo de cada ciclo, 180 segundos, números de ciclos-1, 2, 3, 4 e 5; b) compósito II, com temperatura alterada para 1700ºC.

A caracterização foi feita por microdureza, tenacidade à fratura, densificação dos compósitos, DRX (difração de raios X), MEV (microscopia eletrônica de varredura), EDS (espectrometria por dispersão de energia), microscopia confocal a laser, ensaio de desgaste e rugosidade.

O compósito I, com 5 ciclos, obteve um valor médio de 0,659 µm(Ra_I). Porém, o compósito II, obtido com cinco ciclos, exibiu melhor performance, obteve um valor médio de 0,553 µm (Ra_{II}) propiciando uma melhor qualidade de superfície.

Palavras-chave: sinterização, nitreto wurtzita de boro, nitreto cúbico de boro, aditivos.

Abstract of the thesis presented to the CCT / UENF as part of the requirements to obtain the degree of Doctor of Engineering and Materials Science.

OBTAINING AND CHARACTERIZING SUPER HARDS MATERIALS FROM THE SINTERING OF wBN AND ADDITIVES IN HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES.

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA MONTEIRO

Mentor: Phd. Ana Lúcia Diegues Skury

This work aims to obtain and characterize super hards materials, cBN, from the sintering of wBN and additives - Al_2O_3, La_2O_3, TiB_2 and Si_3N_4, in high pressures and high temperatures.

The cBN is considered to have its hardness only lower than diamonds, but at high temperatures maintain hardness; while the diamond loses around 750ºC.

Sintering was performed on a press with 630 ton, with a high pressure gadget (DAP) anvil type with existing toroidal concavity in the LAMAV. The parameters used were: a) material I, pressure of 7,7 GPA , temperature of 2000ºC, time of each cycle – 180 seconds, number of cycles - 1, 2, 3, 4 and 5; b) material II, with temperature changed to 1700ºC.

The characterization was done by microhardness, fracture toughness, densification of the composites, XRD (X ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), EDS (energy dispersive spectrometry), confocal laser microscopy, rugosity and wear test.

The composite I, with 5 cycles, had an average value of 0,659 µm (Ra_I). However, the composite II, obtained with five cycles, presented better performance with an average value of 0,553 µm (Ra_I) providing a better surface quality.

Keywords: sintering, nitride wurtzite boron, cubic boron nitride, additives.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS, IV

ÍNDICE DE TABELAS, VII

LISTA DE ABREVIATURAS, VIII

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO, 1
1.1 - Justificativas, 5
1.2 - Objetivos, 5
1.3 - Organização do corpo do trabalho, 6

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, 7
2.1 - Nitreto de Boro, 7
2.2 - Diagrama de Fases do Nitreto de Boro, 9
2.3 - Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas, 15
2.3.1 - Nitreto de Boro Hexagonal (hBN), 16
2.3.2 - Nitreto de Boro Romboédrico (rBN), 17
2.3.3 - Nitreto de Boro Amorfo (aBN),17
2.3.4 - Nitreto de Boro Pirolítico (pBN),18
2.3.5 - Nitreto Cúbico de Boro semelhante à Wurtzita (wBN), 18
2.3.6 - Nitreto Cúbico de Boro semelhante à Esfalerita (cBN),19
2.4 - Particularidades da síntese do wBN / cBN, 20
2.5 – Catalisadores, 24
2.6 - Características do cBN em Relação a Outros Abrasivos, 26
2.7 - Materiais de ferramentas,28
2.8 - Processamento do wBN para aplicação em ferramenta de corte,30
2.8.1 - Síntese em larga escala de wBN, 30
2.8.2 - Estabilidade da wBN em altas temperaturas,31
2.9 - Fabricação de ferramentas baseadas no wBN, 31
2.10 - Propriedades dos compósitos wBN- cBN, 35

2.11 – Aplicação, 38
2.11.1 - Desempenho das ferramentas compostas, 38
2.11.2 - Testes de usinagem e resultados, 39
2.11.3 - Características do desgaste, 41
2.12 - Proposta técnica, 44

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA, 45
3.1 - Procedimento de calibração, 45
3.1.1 - Calibração da pressão, 45
3.1.2 - Calibração da temperatura, 45
3.2 - Matéria Prima e Parâmetros, 47
3.3 - Moagem de Alta Energia (MAE), 48
3.4 - Preparação do Compacto e da Célula de Reação, 49
3.5 - Execução do processo de sinterização, 50
3.6 – Caracterização, 51
3.6.1 - Determinação da densidade da mistura, 51
3.6.2 - Determinação da densidade e da porosidade, 51
3.6.3 - Densificação do compósito, 51
3.6.4 - Difração de Raios X, 52
3.6.5 - Transformação de α-Si_3N_4 em β-Si_3N_4, 52
3.6.6 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), 52
3.6.7 - Mapeamento por EDS, 53
3.7 – Propriedades mecânicas, 53
3.7.1 - Ensaio de dureza da peça, 53
3.7.2 - Ensaio de microdureza do compósito, 53
3.7.3 - Tenacidade à Fratura, 54
3.7.4 - Ensaio de compressão, 56
3.7.5 - Análise de Desgaste por Torneamento, 56
3.7.5.1 - Condições de usinagem, 57
3.7.6 - Rugosidade superficial, 58

CAPÍTULO 4
RESULTADOS e DISCUSSÕES, 60
4.1 –Aspectos Gerais, 60
4.2 – Comportamento dos parâmetros de sinterização, 61
4.3 – Caracterização, 63
4.3.1 – Compósito I, 63
4.3.1.1 – Densidade, 63
4.3.1.2 – Estrutura e Microestrutura, 64
4.3.1.3 – Análise da Região de Fratura, 67
4.3.1.4 – Propriedades Mecânicas, 72
4.3.1.4.1 –Microdureza, 72
4.3.1.4.2 – Tenacidade à Fratura (K_{IC}), 74
4.3.1.4.3 – Análise de desgaste do compósito por torneamento, 77
4.3.2 – Compósito II, 82
4.3.2.1 – Densidade, 82
4.3.2.2 – Estrutura e Microestrutura, 83
4.3.2.3 – Análise da região de fratura, 86
4.3.2.4 – Propriedades Mecânicas, 89
4.3.2.4.1 – Microdureza, 89
4.3.2.4.2 – Tenacidade à Fratura ($K_{Ic)}$, 91
4.3.2.4.3 – Resistência à compressão, 92
4.3.2.4.4 – Análise de desgaste do compósito por torneamento, 94

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES, 98

CAPÍTULO 6
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS, 101

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 102

Índice de figuras

Figura 2.1- Estruturas: (a) diamante, (b) cBN, 7
Figura 2.2- Diagrama de Fase do Nitreto de Boro, 9
Figura 2.3- Diagrama de Fase em “Pressão-Temperatura” para o BN, 10
Figura 2.4- Linhas de equilíbrio do Nitreto de Boro, 11
Figura 2.5- Diagrama pressão x temperatura, 12
Figura 2.6- Linhas de equilíbrio entre hBN e cBN, 13
Figura 2.7- Transformação de hBN para cBN com diferentes catalisadores, 14
Figura 2.8- Transição calculada entre o hBN e o cBN, 15
Figura 2.9- Estrutura estratiforme do hBN, 16
Figura 2.10- Estrutura do rBN, 17
Figura 2.11- Estrutura de wBN, 18
Figura 2.12- Estrutura do cBN, 19
Figura 2.13- Algumas possíveis morfologias de grãos abrasivos de CBN, 21
Figura 2.14- Transformação do hBN → cBN, 23
Figura 2.15- Esquema de obtenção do cBN com wAlN, 25
Figura 2.16- Micrografia obtida pelo MEV dos cristais de cBN, 25
Figura 2.17- Dureza Knoop dos abrasivos, 27
Figura 2.18- Dureza dos abrasivos, com o aumento da temperatura, 27
Figura 2.19- Desenvolvimento histórico de materiais de ferramentas, 28
Figura 2.20- Diagrama de fluxo para fabricação de ferramenta baseada em wBN, 32
Figura 2.21- Matriz tipo Toroid de alta pressão - alta temperatura, 33
Figura 2.22- Difratograma de raios X do pó de wBN, 34
Figura 2.23- Variação do desgaste do flanco com ferramenta compósito, 41
Figura 2.24- Diagrama esquemático do desgaste em uma ferramenta de tornear, 42
Figura 3.1- Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar, 46
Figura 3.2- Moinho de alta energia, 48
Figura 3.3- Componentes da montagem da célula reativa, 49
Figura 3.4- Prensa hidráulica especial de 630 toneladas de força, 50
Figura 3.5- Pontos de indentação do ensaio de microdureza Vickers, 54
Figura 3.6 – Desenho esquemático de uma indentação de ensaio de microdureza Vickers com as trincas formadas durante a aplicação da carga, 55

Figura 3.7- Porta-ferramenta, 57
Figura 3.8- Torno mecânico ROMI –TORMAX 20A, 57
Figura 3.9- Perfil de acabamento superficial, 58
Figura 4.1 – Difratograma de raios X da mistura dos pós, após moagem, 60
Figura 4.2 – Compósitos obtidos e ferramenta equipada com um dos compósitos, 61
Figura 4.3 – Variação dos parâmetros indiretos durante sinterização em 2000°C do compósito I, 62
Figura 4.4 – Difratogramas de raios X das amostras do compósito I, 65
Figura 4.5 – Aspecto da região de fratura dos compósitos observado em microscópio confocal a laser, aumento de 2100X, 68
Figura 4.6 – Mev da região de fratura dos compósitos I, 69
Figura 4.7 – Mapeamento por EDS do compósito I, obtido a partir de 1 ciclo de sinterização, 70
Figura 4.8 - Mapeamento por EDS do compósito I, obtido a partir de 5 ciclos de sinterização, 71
Figura 4.9 – Variação da microdureza em função do número de ciclos, 73
Figura 4.10 – Modelo do mecanismo de sinterização via fase líquida, 74
Figura 4.11 – Tenacidade à fratura em função do nº de ciclos do compósito I, 75
Figura 4.12 – Marcas de identação. (a) x 260; (b) x 1000, 75
Figura 4.13 – Esquema de deflexão de trincas em forma de agulha, 76
Figura 4.14 – Comportamento de propagação de trinca, 77
Figura 4.15 – Região de fratura – morfologia das partículas, 77
Figura 4.16 – Disco de aço submetido ao ensaio de usinagem, 78
Figura 4.17 – Fotografia do disco exibindo as temperaturas durante usinagem, 80
Figura 4.18 – Visão em 3D da superfície do disco após usinagem do compósito I, 80
Figura 4.19 – Vista em 2D da superfície do disco com a marcação das medições do compósito I, 80
Figura 4.20 – Perfil de rugosidade da superfície do disco do compósito I, 81
Figura 4.21 – Parâmetros de rugosidade calculados a partir do perfil rugosidade do compósito I, 82
Figura 4.22 – Difratograma das amostras do compósito II, 85
Figura 4.23 – Região de fratura das amostras do compósito II, observada em microscópio confocal a laser, 87

Figura 4.24 – Região de mapeamento por EDS – compósito II, amostra obtida com 3 ciclos, 88
Figura 4.25 – Região de análise por EDS, 89
Figura 4.26 – Variação da microdureza em função do número de ciclos, 90
Figura 4.27 – Comparação dos valores de microdureza dos dois compósitos, 91
Figura 4.28 – Tenacidade à fratura em função do nº de ciclos do compósito I, 91
Figura 4.29 – Micrografia da região de fratura compósito II – 4 ciclos, 92
Figura 4.30 – Gráfico tensão x deformação, 93
Figura 4.31 – Geometria das característica das amostras sinterizadas, 94
Figura 4.32 – Compósito II, 3c após ensaio de torneamento obtida em MEV, 95
Figura 4.33 – Aresta de corte do compósito II, 5c, 96
Figura 4.34 – Superfície usinada com linhas de análise, 96
Figura 4.35 – Perfil de rugosidade, 97
Figura 4.36 – Resultado da determinação da rugosidade, 97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Características básicas do Grafite e do hBN, 8
Tabela 2.2 - Características cristaloquímicas das várias modificações do BN, 29
Tabela 2.3 - Dados cristalográficos do pó de várias modificações de BN, 35
Tabela 2.4 - Propriedades fisicas e mecânicas de materiais duros, 37
Tabela 2.5 - Performance de ferramenta compósito, 40

Tabela 3.1 - Pós e parâmetros de sinterização, 47
Tabela 3.2 - Característica dos pós-utilizados, 47
Tabela 3.3 - Adaptação da tabela ISO 1302, 59

Tabela 4.1 – Densidade e porosidade / compósito I, 64
Tabela 4.2– Densificação dos compósitos I, 64
Tabela 4.3 – Grau de transformação α-Si3N4 → β-Si3N4 versus do nº de ciclos, 66
Tabela 4.4 – Quantidade de material removido do disco no ensaio de usinagem, 79
Tabela 4.5 – Desgaste dos insertos no ensaio de usinagem – compósito I, 79
Tabela 4.6 – Densificação e porosidade das amostras – compósitos I e II, 83
Tabela 4.7 – Grau de transformação α-Si3N4 → β-Si3N4, versus do nº de ciclos, 86
Tabela 4.8 – Tensão de tração das amostras do compósito II, 92
Tabela 4.9 – Quantidade de material removido do disco no ensaio de usinagem, 94
Tabela 4.10 – Desgaste dos insertos no ensaio de usinagem – compósito II, 94

Listas de Abreviaturas

APAT- Altas pressões e altas temperaturas

CCT - Centro de Ciência e Tecnologia

DAP - Dispositivo de Alta Pressão

DRX - Difração de Raios X

EDS - Energy Dispersive Scanning (Análise por Energia Dispersiva)

LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados, CCT / UENF

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Ótica

MAE - Moagem de alta energia

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com a evolução e modernização da indústria metal-mecânica, tem-se observado a grande necessidade de produzir ferramentas especiais que atendam às expectativas do mercado. A alta velocidade de corte ou a taxa de remoção de metal está associada com a geração de altas temperaturas na interface ferramenta de corte/peça a ser usinada. Portanto, a ferramenta de corte utilizada deve ser resistente à fratura e deformação plástica.

Além disso, a resistência ao desgaste da ferramenta (em função das combinações ferramenta de corte e temperatura gerada durante a usinagem), também é importante. Os materiais de ferramenta comumente usados, como carbonetos cimentados, cermets, carboneto de titânio e alumina, são ferramentas baseadas em cerâmica e têm uma vida útil muito curta. Às vezes, são incapazes de cortar aços temperados, ferro fundido coquilhado, ligas de titânio e ligas de superduros (de difícil corte de materiais), por causa da fratura ou deformação plástica (RONG, et al., 2002).

As ferramentas de carboneto de tungstênio, também utilizadas na usinagem de aço e outras ligas, falham em altas velocidades de corte devido à deformação plástica. Já as ferramentas de cerâmica, que têm baixa resistência à fratura, precisam de máquinas rígidas e estáveis.

Portanto, uma ferramenta de corte, que irá trabalhar sob condições de usinagem severas, deve ter tenacidade à fratura, alta dureza a quente, resistência ao choque térmico, e ser quimicamente estável e inerte em temperaturas de trabalho (EVANS, CHARLES, 1977).

O avanço da tecnologia de alta pressão tornou possível desenvolver uma nova geração de materiais superduros com base em diamante e nitreto cúbico de boro. O diamante é o material mais duro conhecido, mas o uso da ferramenta de diamante é limitado a materiais não ferrosos e materiais cerâmicos, por causa de sua reação com materiais ferrosos. Apesar da dureza do nitreto de boro ser menor

que a do diamante, as ferramentas baseadas em nitreto de boro possuem melhor estabilidade térmica e inércia química com relação ao ferro. As ferramentas de diamante e de nitreto de boro são complementares entre si em aplicações, visto que as ferramentas de diamante podem cortar as ligas não ferrosas e ferramentas de nitreto de boro podem cortar as ligas ferrosas (EVELYN, TANIGUCHI, 1998).

As ferramentas de nitreto cúbico de boro policristalino têm mostrado um bom desempenho, ao longo dos anos, na usinagem de aços endurecidos e ligas resistentes à fluência. Entretanto, a baixa tenacidade à fratura dessas ferramentas impõe uma séria limitação na sua utilização, em condições de corte interrompido/intermitente.

Uma ferramenta com base na wurtzita, modificação cúbica de nitreto de boro, possui uma melhor tenacidade à fratura do que as ferramentas de PcBN com base no hBN e um bom desempenho em condição de corte interrompido. Ela também pode tolerar alto nível de vibração nas máquinas (EVANS, CHARLES, 1977).

O progresso técnico e a efetividade da indústria metal-mecânica estão diretamente relacionados com a aplicação de novos tipos de materiais para superabrasivos e ferramentas de corte. O nitreto cúbico de boro (cBN) é superado somente pelo diamante em termos de dureza, como material comercialmente aplicado na indústria. Também, comparado ao diamante, o cBN apresenta uma resistência elevada à temperatura. Enquanto que no diamante a grafitização se inicia a partir de 900°C, o nitreto cúbico de boro, à pressão atmosférica, apresenta estabilidade até 2000°C. Paralelamente a isso, a queda da dureza do diamante com o aumento de temperatura é acentuada a partir de 500°C e, em 800°C, ela é inferior à do cBN na mesma temperatura (BERTALAN,1997).

O principal uso do cBN está relacionado com a usinagem sob altas velocidades de metais ferrosos de difícil usinagem, como aços de elevada dureza (acima de 50HRc) e ferros fundidos não maleáveis, atuando no campo em que as ferramentas de diamantes não atuam (CHOU, EVANS e BARASH, 2002).

As exigências crescentes de desempenho, de restrições dimensionais e de longevidade de elementos de máquinas e mecanismos levaram à aplicação de materiais de alta resistência mecânica e ao desgaste, que são difíceis de tratar por usinagem comum. Até pouco tempo, a quase totalidade dos processos de acabamento superficial na indústria metal-mecânica era realizada por operações de retífica. Para promover a qualidade de superfície das peças produzidas pela

indústria acima citada, são empregadas, no momento, as ferramentas abrasivas, tais como: rebolos de óxidos de silício, aluminas e diamantes. Entretanto, não é racional, em todos os casos, a utilização desse tipo de operação, tanto em termos econômicos quanto tecnológicos (baixa produtividade, presença de mudança estrutural em camadas superficiais, geração de tensões residuais, custo elevado de usinagem). Torna-se, em alguns casos, interessante substituir essas ferramentas abrasivas por insertos feitos de materiais policristalinos à base de cBN, devido, principalmente, às características singulares alcançadas com seu uso (FLEMING, WICKMAN, 2006).

A primeira suposição teórica sobre a possibilidade de obtenção de cristais de nitreto cúbico de boro foi feita, em 1956, por R. Wentorf. Essa suposição foi baseada nas semelhanças existentes entre as estruturas do nitreto hexagonal de boro (hBN) e o grafite, que é a matéria prima básica para a obtenção de cristais de diamante via altas pressões e altas temperaturas. Desse modo, em 12 de fevereiro de 1957, no centro de pesquisa da General Electric, uma equipe de cientistas norte-americanos, liderada por Wentorf, realizou a síntese do cBN, aplicando, sobre uma amostra de hBN, parâmetros de pressão e temperatura semelhantes ao utilizado na síntese dos diamantes.

É interessante notar que, nos primeiros anos, após a primeira síntese do cBN, não houve quem especificasse a aplicabilidade prática desse material. Somente nos anos 1970, é que se observou que a dureza do cBN quase não é afetada pelas altas temperaturas ocasionadas por processos de corte, abrasividade e usinagem. Isso tornou o cBN um promissor material para a usinagem de materiais ferrosos, como aços e ferros fundidos, ou qualquer outra liga em que a usinabilidade é difícil, ou onde as ferramentas de diamante não podem ser empregadas. O diamante, como é sabido, é o material comercial de dureza excepcional, contudo reage rapidamente com os materiais ferrosos sob condições normais de usinagem.

Os altos índices técnico-econômicos da aplicação dos policristais de cBN, durante a usinagem de aços de alta liga e de elevada dureza e, também, de metal duro, condicionaram o elevado crescimento da produção mundial, em razão do consumo nos mais diversos ramos da indústria metal-mecânica. Como exemplo, pode-se citar que a década de 1990 foi marcada pela redução de custos de produção. O objetivo era reduzir os tempos do processo de fabricação. Cada segundo economizado significa um aumento da produtividade e, portanto, uma

redução de custo. Dessa forma, aumentou o interesse por novas tecnologias de ferramentas de corte, que permitem maiores avanços de usinagem e com a mesma vida útil, representando uma redução no custo de produção com otimização do processo e melhoria da qualidade do produto.

Ressalta-se que o Brasil não detém a tecnologia industrial baseada nas técnicas de alta pressão que possibilitem o desenvolvimento da produção de policristais à base de cBN. Entretanto, é importante ressaltar que já foram realizadas sinterizações de compósitos de cBN por pesquisadores do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo Casanova et al. (1999), e por pesquisadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), segundo Nascimento (2003), Andrade et al. (2005), Ramalho A. M. (2003), Bobrovnitchii G. S (2005), Souza et al. (2007) e Silva (2011). Porém, a presente situação comercial do Brasil nesse mercado é de completa dependência da importação de ferramentas equipadas com os insertos de cBN. Cabe mencionar que em nenhum dos estudos citados foi utilizado o wBN como material de partida para a sinterização do cBN.

Sabendo-se que grandes empresas da indústria brasileira utilizam ferramentas à base de pastilhas de cBN, constitui de interesse prático continuar os estudos em relação à síntese e sinterização desse material, objetivando a produção de materiais superabrasivos com novas propriedades, principalmente de alta condutividade térmica e resistência ao desgaste.

Assim, diante do exposto, na presente tese de doutorado foram realizados estudos direcionados para a obtenção de compósitos abrasivos a partir do wBN e aditivos, com propriedades físicas e mecânicas capazes de atender às exigências impostas às ferramentas de usinagem em altas velocidades.

Cabe mencionar que não foram encontrados dados na literatura referentes ao estudo do processo de sinterização do wBN, via aplicação cíclica dos parâmetros de pressão e temperatura. Outra característica importante deste estudo é a obtenção dos compósitos a partir de matéria-prima nanoestruturada. Dessa forma, fica, assim, demonstrado o ineditismo do presente estudo.

1.1- Justificativas

Conforme já mencionado, o nitreto cúbico de boro é um material imprescindível para usinagem de alta precisão e alta velocidade de materiais ferrosos como aço, o ferro fundido cinzento e nodular. Diferentemente do diamante, o cBN não reage com o ferro em um amplo intervalo de temperaturas, conservando sua integridade física e estabilidade química durante o processo de corte e usinagem. Isso se traduz na capacidade de manter o gume de corte afiado e dimensões constantes na mecanização (corte, usinagem e polimento) do principal material utilizado na indústria, que é o aço (TANIGUCHI et al., 1997).

De mais a mais, o uso de insertos à base de cBN como ferramenta de usinagem pode eliminar a necessidade de retífica das peças, o que economiza máquinas, mão de obra especializada e tempo de processo. As ferramentas de cBN são recomendadas para trabalhar sob condições severas, em que a dureza deve estar associada com tenacidade para evitar a quebra. Esse material apresenta boas perspectivas de emprego na indústria metal-mecânica, na qual a produtividade, aliada ao nível de precisão, é imprescindível na busca pela competitividade (CHOU, EVANS e BARASH, 2002).

Assim, nesta tese, pretendeu-se contribuir para elevar o nível de informações referentes ao processo de sinterização do nitreto cúbico de boro a partir do wBN e para o desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação de insertos à base desse material, principalmente com a manipulação dos parâmetros aplicados no regime de sinterização.

1.2- Objetivos

Diante do contexto apresentado, esta tese teve como objetivo principal o estudo do processo de sinterização cíclica do wBN, utilizando ligantes e aditivos à base de óxidos, boretos e nitretos.

Constituíram-se objetivos secundários:

- Avaliar o efeito do número de ciclos sobre a efetividade do processo de sinterização, bem como seu efeito sobre as propriedades dos compósitos;
- Analisar o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades dos compósitos obtidos.

1.3- Organização do trabalho

Esta tese está estruturada em 6 capítulos, incluindo-se a introdução. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a produção dos materiais à base de wBN, são abordadas as características do processo de sinterização e os conceitos básicos envolvidos no processamento de materiais sob altas pressões e altas temperaturas.

No capítulo 3, é abordada a metodologia de processamento em altas pressões e altas temperaturas e de preparação das amostras, assim como as técnicas de caracterização utilizadas durante o trabalho. No capítulo 4, é feita a análise e discussão dos resultados obtidos. Já no capítulo 5, expõem-se as conclusões desta tese. Em seguida, no capítulo 6, são propostas algumas sugestões para futuros trabalhos.

Por fim, são listadas as referências bibliográficas.

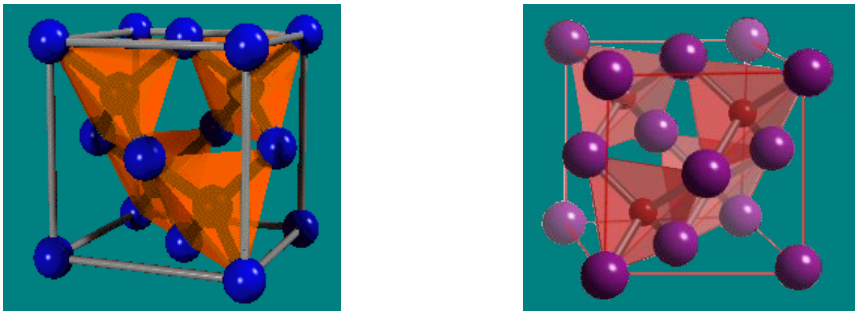
CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Nitreto de Boro

O nitreto de boro tem sido produzido em várias formas cristalinas. A forma cristalina mais estável é a hexagonal, também chamada de hBN, BN-α, ou gBN (BN grafite). Apresenta uma estrutura em camadas semelhante à grafite. Dentro de cada camada, átomos de boro e nitrogênio estão vinculados por fortes ligações covalentes, enquanto que as camadas são unidas por fracas forças de Van der Waals.

Assim como o diamante é menos estável do que o grafite, cBN é menos estável que hBN, mas a taxa de conversão entre essas formas é desprezível à temperatura ambiente.



(a) (b)

Figura 2.1- Estruturas: (a) diamante, (b) cBN (KURDIUMOV et al., 1994)

O nitreto de boro não é encontrado na natureza, portanto é produzido sinteticamente. As matérias-primas mais comuns para a síntese do BN, ácido bórico e trióxido de boro (o trióxido de boro é obtido por aquecimento de ácido bórico), são produzidas em escala industrial, por tratamento de minerais, borato de sódio e colemanita, ácido sulfúrico ou ácido clorídrico.

A preparação e reatividade do BN hexagonal são obtidas pela reação de trióxido de boro ($B_2 O_3$), ou ácido bórico (H_3BO_3), com amônia (NH_3), ou uréia ($CO(NH_2)_2$), em atmosfera de nitrogênio:

$B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2\,BN + H_2O_3$ (T = 900 °C)

$B(OH)_3 + NH_3 \rightarrow 2BN_3 + 3H_2O$ (T = 900 °C)

$B_2O_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2BN + CO_2 + 2H_2O$ (T> 1000 °C)

$B_2O_3 + 10CaB_6N_2 \rightarrow 20BN + 3CaO$ (T> 1500 °C)

O nitreto de boro (NB) foi descoberto por V.H. Balmer em 1842, apresentando-se na forma hexagonal (hBN) ou semelhante ao grafite (WENTORF,1957). As similaridades apresentadas entre o hBN e o grafite, conforme a tabela 2.1, levaram Jaeger e Westenbrink a descrever a possibilidade da existência da modificação cúbica do NB (cBN), com a estrutura blenda-de-zinco ou esfalerítica (JAEGER, WESTENBRINK, 1926).

Diante disso, a comprovação da suposição feita por Jaeger e Westenbrink somente foi obtida durante a primeira síntese de cBN, realizada por Wentorf em 1957, através da aplicação de alta pressão e alta temperatura. De acordo com as pesquisas de Wentorf, a transformação de fase para a forma cúbica do nitreto de boro (com os parâmetros de rede 3,615 ± 0,001Å) foi obtida de uma mistura especial de BN com catalisador, por meio de aquecimento em cápsula metálica, sob temperaturas de 1350 – 1800 °C e pressões maiores que 6,0 GPa (WENTORF, 1957).

Os desenvolvimentos alcançados na área da física de altas pressões e o desenvolvimento de dispositivos especiais permitiram aos cientistas sintetizar industrialmente o cBN (SCHULZHENKO et al., 1987).

Tabela 2.1- Características básicas do grafite e do nitreto de boro hexagonal (hBN) (Adaptada de JAEGER, WESTENBRINK, 1926)

Propriedade	**Grafite**	**Nitreto de Boro Hexagonal**
Tipo de Rede Cristalina	Hexagonal	Hexagonal
Parâmetros de Rede (Å)	6,69	6,66
Menor Distância Interplanar (Å)	1,42	1,45
Densidade Teórica (Kg/m^3)	2,26 x 10^3	2,28 x 10^3
Densidade Real (Kg/m^3)	(2,25 – 2,35) x 10^3	(2,2 - 2,25) x 10^3
Temperatura de Fusão (ºC)	3850	3000
Compressibilidade na transformação	1,55	1,53

2.2 - Diagrama de Fases do Nitreto de Boro

O diagrama de fases do BN foi proposto pela primeira vez por Wentorf em 1960, o qual considerava o cBN como a fase estável na condição ambiente, conforme apresentado na figura 2.2. Nessa figura, a área situada acima da linha tracejada compreende a área na qual o cBN é a forma estável do BN. O hBN encontra-se estável na região situada abaixo dessa linha (Patente EUA, 1960). Essa primeira descoberta possibilitou uma melhor compreensão sobre o processo de cristalização do cBN.

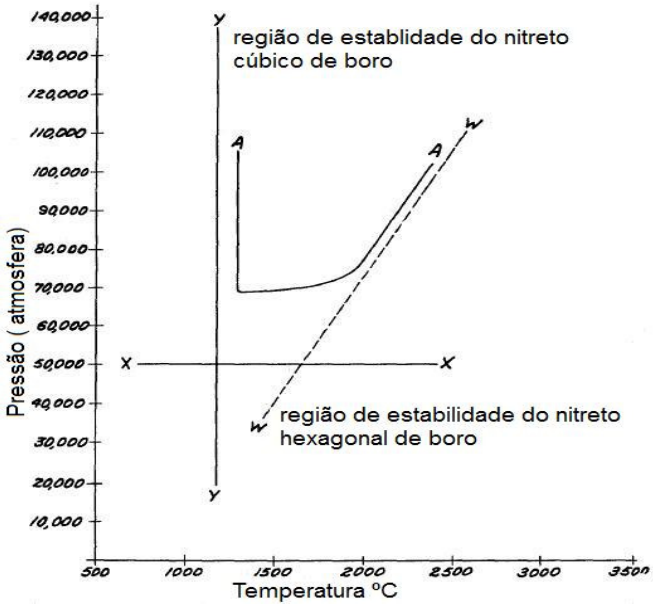


Figura 2.2- Diagrama de fase do nitreto de boro proposto por Wentorf (Patente EUA, 1960)

Posteriormente, uma versão mais moderna do diagrama foi proposta por Bundy e Wentorf em 1963, conforme mostrado na figura 2.3. Nesse diagrama, uma das linhas mais escuras identifica a linha de equilíbrio entre as formas cúbica e hexagonal do BN, de acordo com valores obtidos pelo processo, utilizando um catalisador, enquanto a outra representa a linha de fusão do hBN. As localizações do ponto triplo cBN, hBN- líquido e da linha de fusão do cBN foram determinadas a partir de extrapolações e estimativas calculadas em analogia ao comportamento do carbono, em virtude das limitações dos dados obtidos pelo processo (BUNDY, WENTORF, 1963).

Entretanto, esse diagrama foi alterado na publicação seguinte de Corrigan e Bundy, em 1975, no qual apresentavam uma linha de equilíbrio semelhante à do grafite/ diamante (BUNDY, CORRIGAN, 1975). Dessa forma, essa linha revelava, à temperatura ambiente, o cBN como uma fase metaestável. Por muitos anos, adotou-se o diagrama de Bundy e Corrigan como prático, até que os cálculos realizados por Maki et al. e por Solozhenko apresentaram o cBN como fase estável, no ano de 1991. Além disso, Solozhenko apresentou outro texto em 1995, no qual confirmava seus cálculos realizados quanto a sua linha de equilíbrio (WILL, NOVER, GONNA, 2000).

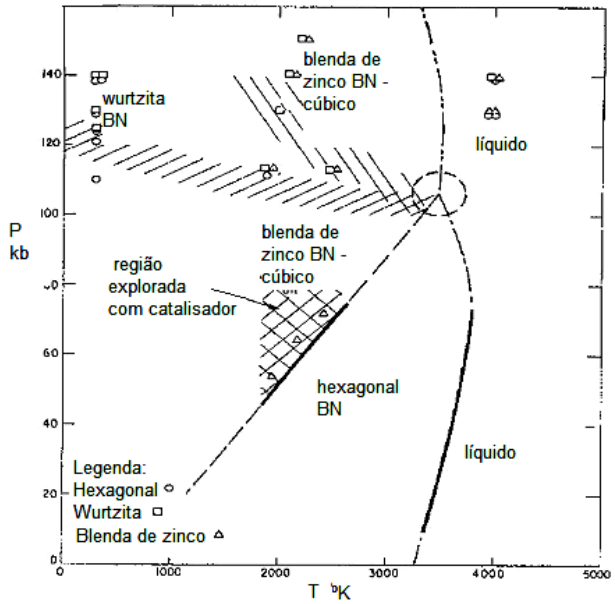


Figura 2.3- Diagrama de fase em “Pressão-Temperatura” para o BN, proposto por Bundy e Wentorf, 1963

Estudos mais recentes sobre a transição hBN ↔ cBN demonstraram que é incorreto considerar o cBN como uma fase metaestável na condição ambiente. Conclui-se que a fase mais estável, sob altas pressões e temperaturas, é sem dúvida a de estrutura esfalerítica (cBN). A fase com estrutura wurtzítica (wBN) é metaestável nessas condições (WILL, NOVER, GONNA, 2000). Essa nova análise revelou que as linhas de equilíbrio apresentadas por Solozhenko, e também por Maki et al., não consideraram as incertezas experimentais. Esses erros são elevados para valores de entalpia e entropia termodinâmicos e influenciaram

significativamente nos resultados. Uma comparação entre as linhas de equilíbrio dos autores mencionados é apresentada na figura 2.4 (WILL, NOVER, GONNA, 2000).

A reformulação dos cálculos apresentados por Solozhenko, incluindo suas incertezas, revelou, à pressão ambiente, uma temperatura de transformação de cBN → hBN, em torno de 1320 ± 380°C, confirmando ser o cBN a fase estável (WILL, NOVER, GONNA, 2000).

Diante dos dados apresentados pelo estudo citado no parágrafo anterior, conclui-se que o diagrama do nitreto de boro não é comparável ao do carbono, como foi assumido por Wentorf em 1963. Além disso, reportou ser a cinética um fator decisivo. Assim, a temperatura de transformação do cBN → hBN não apresenta valores bem definidos, resultando em uma faixa de transição, como apresentado na figura 2.5. A transformação depende fortemente de parâmetros como tamanho de grão, defeitos, pureza do material inicial e tipo de catalisador/solvente utilizado (WILL, NOVER, GONNA, 2000).

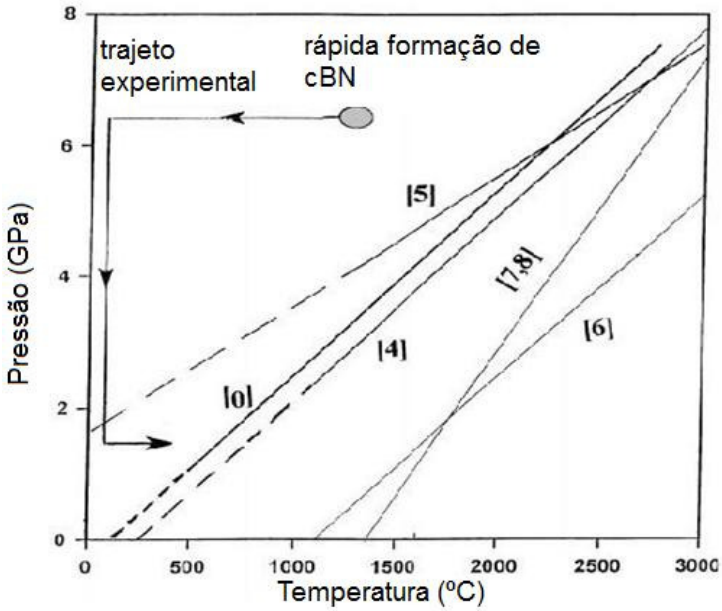


Figura 2.4 - Linhas de equilíbrio do nitreto de boro. Nelas estão representadas as linhas de equilíbrio publicadas por Bundy e Wentorf (4), Corrigan e Bundy (5) e as linhas de equilíbrio calculadas por Solozhenko (7, 8), Maki et al. (6) e Will, Nover e Gonna (0) (WILL, NOVER, GONNA, 2000)

As regiões de pressão e temperatura para transformação do cBN, a partir do hBN na presença de catalisadores como o Mg, Li, nitreto e diboreto de Mg, foram determinadas experimentalmente por Kudaka (KUDAKA, KONNO, MATUCA, 1966) e mais tarde por Feldgun e Krylov (FELDGUN, KRYLOV, 1968). Essas regiões são apresentadas na figura 2.7. Nela observa-se que a utilização do catalisador de Nitreto de Mg permite a transformação hBN → cBN em valores de P-T, inferiores ao proporcionado somente pelo catalisador Mg.

A figura 2.5 mostra o resultado do estudo feito por Fukunaga (FUKUNAGA, 2000), em que a linha de transição de fases entre o hBN e o cBN foi determinada no intervalo de pressão 3,0-6,0 GPa e no intervalo de temperatura 1200-2200°C. A pressão e a temperatura absolutas foram estimadas com base no ponto mínimo (HPHT) de formação do diamante, no sistema com metal catalisador convencional, usando a linha de equilíbrio de Kennedy-Kennedy entre grafite e diamante.

Acima de 3,8 GPa, a linha de transição foi determinada pela detecção da formação do cBN no sistema contendo catalisador e pela transformação reversa do cBN para hBN. Abaixo de 3,8 GPa, a transição foi determinada pela observação do comportamento da transformação do pó de cBN em hBN.

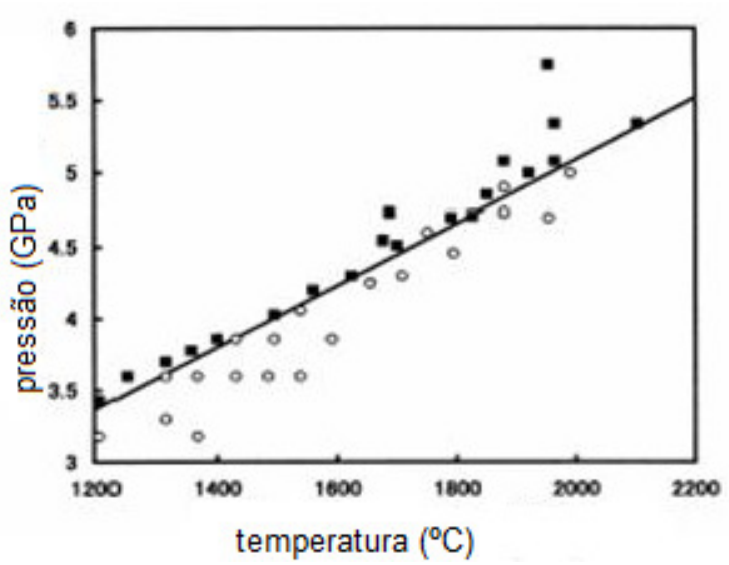


Figura 2.5- Diagrama pressão x temperatura, em que os quadrados representam os pontos de estabilidade do cBN e os círculos representam os pontos de estabilidade do hBN (FUKUNAGA, 2000)

Foram propostas por Vereschaginn et al. (1979) duas linhas de equilíbrio entre as fases, dadas pelas equações P(kbar)=0.0326T(K)-18 e P(kbar)=0.0316T(K)-5, respectivamente, que estão mostradas na figura 2.6. A primeira linha foi baseada na região de síntese do cBN, no sistema BN–LiH ou BN–$LiNH_2$. A segunda linha foi baseada em resultados do sistema BN–Li ou BN–Li_3N.

A linha de equilíbrio dada por Bundy e Wentorf (1963), também mostrada na figura 2.6, foi baseada em dados reportados por Wentorf (1961). Bundy e Corrigan (1975) relataram outra linha de equilíbrio determinada pela transformação do cBN em hBN, na região de altas pressões e altas temperaturas. Solozhenko (1994) realizou um cálculo do equilíbrio usando dados recentes da termodinâmica e propôs uma nova linha, que é diferente das linhas obtidas experimentalmente com HPHT; Maki, Ikawa e Fukunaga (1991) determinaram uma linha pela observação da transformação de fase no estado sólido do cBN para o hBN, sob 4,8 GPa, 4,3 GPa e 3,5 GPa.

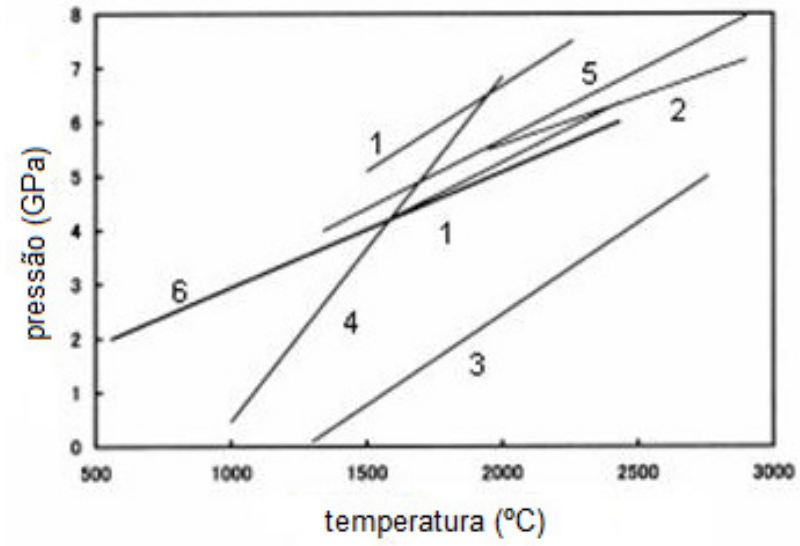


Figura 2.6- Linhas de equilíbrio entre hBN e cBN reportadas por (1) Verechaginn et al., (2) Bundy e Corrigan, (3) Solozhenko, (4) Maki et al., (5) Bundy e Wentorf e (6) Fukunaga (FUKUNAGA, 2000)

No trabalho de Will, Nover e Gonna (2000), foi feita uma tentativa de solucionar a discrepância de resultados mostrada nas figuras anteriores. Seus esforços se concentraram em diferentes objetivos: estabelecer sem ambiguidade o diagrama de fases com a linha de transição de fases; estudar o processo de

transformação direta e inversa de hBN↔cBN; determinar se a linha de transição depende dos catalisadores usados na síntese; determinar se a transição é realizada no estado sólido.

Foram realizados experimentos com vários catalisadores que, de acordo com os resultados apresentados na figura 2.7, mostraram que o uso de diferentes catalisadores não infere, significativamente, na linha de transformação.

As linhas de equilíbrio mostradas por Solozhenko e Maki et al. não consideram incertezas experimentais. Esses erros são especialmente altos para os valores de entalpia e entropia e eles influenciaram bastante a linha de transformação. K. D. Grevel, Ruhr University Bochum, repetiu o cálculo usando os mesmos dados que Solozhenko, mas incluindo as incertezas. O resultado está mostrado na figura 2.8. Em vez de uma linha de equilíbrio, foi obtida agora uma faixa de equilíbrio.

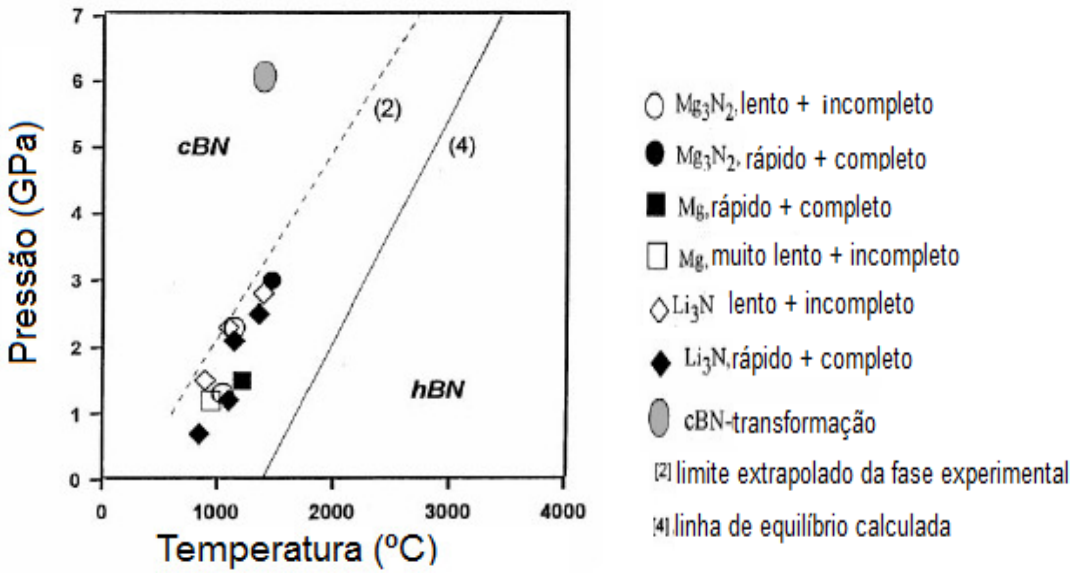


Figura 2.7- Transformação de hBN para cBN com diferentes catalisadores (WILL et al., 2000)

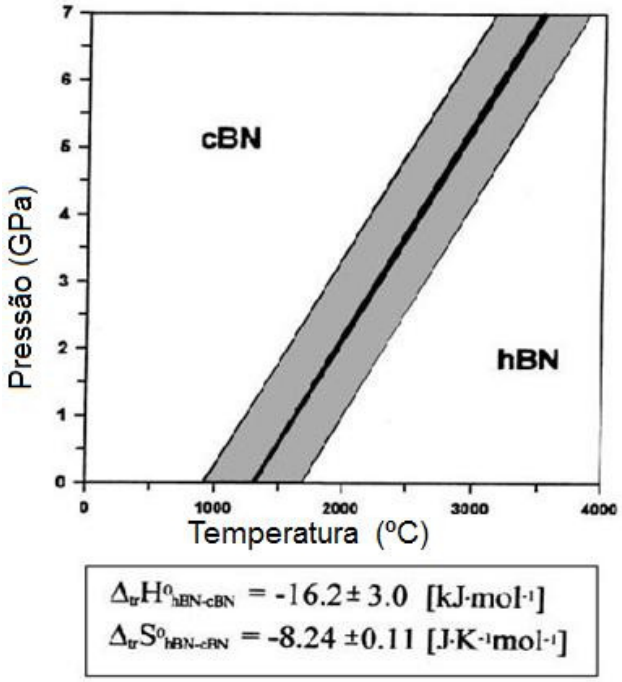


Figura 2.8 - Transição calculada entre o hBN e o cBN baseada nos parâmetros termodinâmicos apresentados por Solozhenko, estando agora inclusos os valores das incertezas de entalpia e entropia. O resultado é uma banda de transição para a linha de equilíbrio (WILL et al., 2000)

Assim, os parâmetros da síntese do cBN dependem de inúmeros fatores e as informações apresentadas servem como indicadores iniciais para a realização de estudos científicos.

2.3 - Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas

Em seus estudos, Wentorf apresentou o NB como uma estrutura termodinamicamente estável na forma cúbica e hexagonal (WENTORF, 1961). Atualmente, são conhecidas seis modificações alotrópicas do NB: a forma hexagonal semelhante ao grafite (hBN); a forma romboédrica (rBN); a forma amorfa (aBN); a forma pirolítica (pBN); a forma cúbica semelhante à wurtzita (wBN) e a forma cúbica semelhante à esfalerita ou blenda-de-zinco (cBN) (BOCHCO, BOBROVNITCHII, 2001), (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995).

2.3.1 - Nitreto de Boro Hexagonal (hBN)

Com um aspecto branco e macio, o hBN apresenta como característica a movimentação dos seus planos basais sob cisalhamento (JUNIOR, 2007). Esse composto sintético serve de matéria-prima para a obtenção das modificações do nitreto de boro com maiores densidades, como a esfalerítica (cBN) e wurtzítica (wBN). No hBN, cada átomo de boro (B) encontra-se rodeado por três átomos de nitrogênio (N) e vice-versa, ou seja, o número de coordenação é três. O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é igual a 1,446Å, e são todos os ângulos entre as ligações correspondentes a 120º (Figura 2.9).

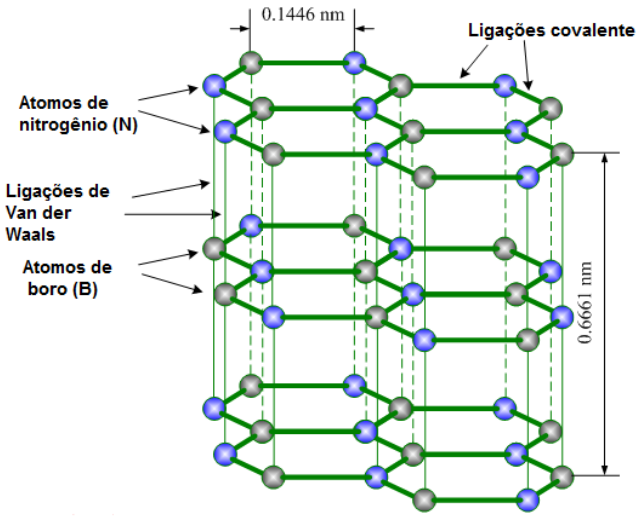


Figura 2.9 - Estrutura estratiforme do hBN. As esferas azuis são os átomos de nitrogênio e as cinzas indicam os átomos de boro (KREBS, 1971)

A ligação entre os átomos de N e B é covalente (forte, orientada e localizada) e entre as camadas é do tipo Wan der Waals (BREGER, JDANOV, 1940). Cada camada de hBN consiste de anéis planos regulares hexagonais semelhantes aos anéis grafíticos. O retículo cristalino do hBN é descrito por camadas sequenciais de AA'AA', e as camadas estão localizadas precisamente umas sobre as outras, juntamente com uma alternância dos átomos (KURDYUMOV et al., 1994).

Entretanto, o hBN difere da estrutura grafítica devido ao fato dos átomos de N e B, que formam as camadas de hBN, alternarem entre si e estarem localizados um

acima do outro. O hBN é normalmente empregado na produção de materiais refratários.

2.3.2 - Nitreto de Boro Romboédrico (rBN)

A estrutura do rBN difere do hBN quanto à sequência das camadas atômicas. O rBN apresenta sequência de empacotamento do tipo ABCABC, enquanto o hBN apresenta a sequência AA'AA'. O rBN pode ser preparado quimicamente pelo aquecimento de uma mistura de KBH_4 e NH_4Cl, a uma temperatura de 1470°C em atmosfera de nitrogênio, por aproximadamente duas horas (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995). O trabalho realizado por Singh, Solozhenko e Will apresenta o rBN como estrutura mais adequada para a síntese do cBN. A estrutura do rBN está ilustrada na figura 2.10.

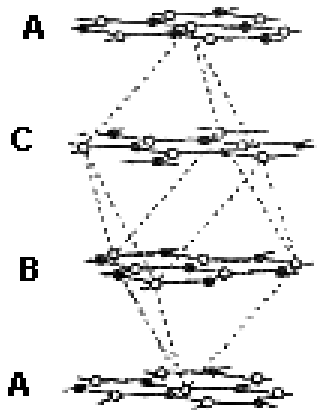


Figura 2.10 - Estrutura do rBN (TANIGUCHI et al., 1997)

2.3.3 - Nitreto de Boro Amorfo (aBN)

A partir do aBN (material que não têm ordenação espacial de longa distância), pode-se obter o cBN mediante a aplicação de altas pressões e altas temperaturas, na presença do nitreto de boro-magnésio. A pressão mínima que permitiu a formação de cBN foi de 2.5 GPa e 2373°C (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995). Mas, devido aos poucos trabalhos realizados sobre a utilização dessa modificação do NB no processo de síntese do cBN, características mais detalhadas dessa estrutura não foram encontradas.

2.3.4 - Nitreto de Boro Pirolítico (pBN)

Estudos relatam a utilização do pBN (produto obtido pela ação de calor, possui alta resistência ao choque térmico e baixa expansão térmica) como material inicial para a síntese de compactos de cBN, através de um processo de conversão direta, realizado em pressões inferiores a 6.9 GPa e temperaturas entre 1800 e 1900ºC (WAKATSUKI et al., 1974). O resultado obtido foi caracterizado como uma massa leve apresentando grande quantidade de hBN. Mas não foram encontradas muito mais informações sobre essa variação do NB.

2.3.5 - Nitreto Cúbico de Boro semelhante a Wurtzita (wBN)

O wBN apresenta número de coordenação igual a quatro, com a localização dos átomos da sub-rede de B e N adquirindo uma configuração hexagonal. Ocorre a formação de camadas de átomos de B (ou de N), alternando-se na direção [111] com sequência ABAB. A distância entre átomos em modificações cúbica e wurtzítica e espectros energéticos de suas estruturas é praticamente igual (KURDYUMOV et al., 1994), conforme apresentado na figura 2.11.

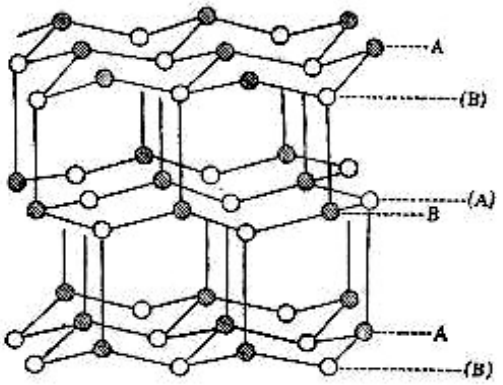


Figura 2.11 - Estrutura de wBN. As esferas claras e escuras representam átomos dos diferentes elementos (KURDYUMOV et al., 1994)

Esse tipo de estrutura assume uma posição intermediária entre as formas hBN e cBN, estando mais próxima ao cBN quanto ao aspecto energético. A técnica

mais difundida de obtenção do wBN se faz através da aplicação de ondas de choque sobre o hBN (VERESCHAGINN, 1968).

2.3.6 - Nitreto Cúbico de Boro semelhante à Esfalerita (cBN)

A última modificação alotrópica a ser apresentada consiste no cBN, que apresenta uma estrutura semelhante à do diamante. Esse material representa um sistema multiatômico, no qual cada átomo, estando no estado de hibridização sp3, apresenta número de coordenação igual a quatro. As ligações entre os átomos são predominantemente covalentes (resistentes, dirigidas e localizadas), porém apresentam um caráter iônico (*CI*) em até 22% (GIELISSE, GRIFITS, PASCOE, 1965). Esse percentual pode ser calculado a partir da equação 2.1:

$$\% \, CI = \{1 - \exp[-(0{,}25)(XA - XB)^2]\} \times 100 \qquad \text{(eq. 2.1)}$$

onde XA e XB são as eletronegatividades dos respectivos elementos, sendo A o elemento mais eletronegativo (CALLISTER, 2002). Entretanto, o cBN pertence ao tipo AIVBIV de ligações. Sua estrutura diferencia-se, então, do diamante pelo fato de que seus átomos de boro (B) e nitrogênio (N) alternam-se, naturalmente, entre si: cada átomo de B está rodeado tetraedricamente por átomos de N, e vive-versa, como pode ser visto na figura 2.12 (GIELISSE, GRIFITS, PASCOE, 1965).

(a) (**b**)

Figura 2.12.- Estrutura do cBN. (a) As esferas claras representam os átomos do elemento boro e as esferas escuras do elemento nitrogênio; (b) Estrutura estratiforme do cBN (ANDRADE et al., 2005)

Na condição ambiente, o parâmetro de rede do cBN é 3,6158 ± 0,002Å (SOLOZHENKO, GREGORYANZ, 2005). O espaçamento entre os átomos se dá em três camadas dentro da simetria cúbica, ou melhor, a repetição total das posições da primeira camada ocorre na quarta camada (direção do eixo hexagonal *c* coincide com a diagonal do cubo [111]) (KURDYUMOV et al., 1994).

2.4 - Particularidades da síntese do wBN / cBN

Conforme apresentado, o BN pode ser obtido a partir de reações entre o boro (B) e o nitrogênio (N). A reação típica ocorre através das seguintes equações químicas:

$$BCl_3 + NH_3 \leftrightarrow BN + 3HCl$$

$$2H_3BO_3 + (NH_2)2CO \rightarrow 2BN + 5H_2O + CO_2$$

O composto de BN obtido por essas reações apresenta a forma hexagonal (hBN), com um número de átomos de B e N alternados entre si, aproximadamente iguais. Esse composto sintético serve como matéria-prima para a obtenção da forma esfalerítica (denominada de nitreto cúbico de boro - cBN) e a forma semelhante à wurtzita (wBN), conhecidas como as fases densas do BN. A aplicação de altas pressões (em torno de 8,0 GPa) e altas temperaturas (da ordem de 1200 - 1400ºC) leva à formação de ambas as fases a partir do hBN, e a quantidade relativa de wBN, durante o desenvolvimento da transformação isotérmica, diminui em consequência do aumento da fração de cBN (TANI, SOMO, SAVAOKO, 1975). Esse fato confirma os resultados apresentados por Will et al., apontando para a metaestabilidade do wBN nessas condições (WILL, NOVER, GONNA, 2000).

Consequentemente, as propriedades das modificações do BN e as condições da transformação para cBN são determinadas pela natureza da ligação química e pelas estruturas dessas modificações (WENTORF, 1961).

Os cristais de cBN podem apresentar diferentes colorações: branca, amarela, marrom, escura e preta. As colorações são derivadas da introdução de boro residual, devido às reações que ocorrem durante a síntese, e são mais escuros os cristais que apresentam maior quantidade desse elemento. O tamanho dos cristais de cBN depende das condições de síntese, ou seja, temperatura, tempo, pressão e, ainda, da qualidade e tipo da matéria prima utilizada (hBN e catalisadores). Quanto mais

próximo da linha de equilíbrio, menor é a taxa de nucleação, portanto maiores são os cristais. Porém, quanto mais afastados da linha de equilíbrio, ou seja, maiores temperaturas e pressões para um mesmo tempo de síntese, menores cristais são obtidos (WENTORF, 1961).

Denomina-se catalisador o elemento utilizado em operações de síntese com o intuito de reduzir os parâmetros do processo (pressão e temperatura) em comparação com a síntese direta (sem catalisador). As modificações do BN, obtidas com a utilização de catalisadores, contêm inevitavelmente as suas inclusões que, na maioria dos casos, diminuem a sua resistência (BUNDY, WENTORF, 1963).

A morfologia dos grãos de cBN revela uma grande faixa de variabilidade, desde um tipo cubo-octaédrico a um tetraédrico. Essas variedades de morfologia estão apresentadas na figura 2.13.

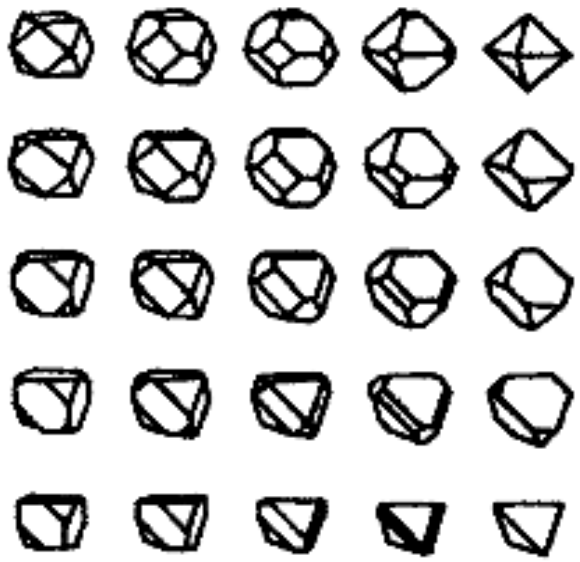


Figura 2.13 - Algumas possíveis morfologias de grãos abrasivos de cBN (FUKUNAGA, 2002)

Fato interessante foi que Wentorf, em seus primeiros experimentos para a obtenção do cBN, utilizou os mesmos catalisadores empregados na síntese do diamante (alguns metais de transição, como o Co, Fe, Ni), mas não obteve êxito com eles. Somente a utilização do Mg como catalisador permitiu alcançar resultados positivos. Para tanto, o pesquisador utilizou uma quantidade de catalisador entre 10 e 30% do volume do vaso de reação (WENTORF, 1957). Outros materiais foram encontrados para atuarem como catalisadores para a transformação do BN, entre

eles se incluem: as terras raras, ligas de alumínio, ácido bórico, ureia e fluoreto de amônio (WENTORF, 1991).

Atualmente, são empregados alguns métodos de obtenção do cBN, os quais podem ser divididos em grupos:

- transformação espontânea do hBN em cBN e wBN sob pressão estática (BUNDY, WENTORF, 1963);
- transformação alotrópica do hBN em cBN sob alta pressão e alta temperatura na presença de catalisador (Patente UK nº 1316045);
- transformação direta hBN→ cBN sob altas pressões, a aproximadamente 9,0 GPa sob pressão dinâmica;
- deposição química a vapor (CVD) – formação de filmes finos.

De acordo com o processo de aplicação de pressão, temperatura e da forma da estrutura inicial do BN, realiza-se o mecanismo de transformação que determina a formação de cBN ou de wBN (NOVIKOV, 1993). Os estudos realizados sobre essas transformações supõem a ocorrência do mecanismo martensítico ou mecanismo difusivo de crescimento da nova fase.

Para as transformações que ocorrem sem o aquecimento suficiente da célula reativa sob altas pressões, o mecanismo característico é o martensítico. A utilização desses parâmetros no processo permite que as ligações em camadas do hBN se deformem, não apenas por cisalhamento puro dos planos de maior empacotamento, mas também através do cisalhamento das ligações entre os átomos, na direção perpendicular às camadas. Esse processo acarreta a desagregação dessas camadas, garantindo a formação da estrutura de coordenação tetraédrica, formando a fase wurtzítica (wBN). O processo de transformação direta de hBN para o wBN foi reportado, pela primeira vez, no final da década de 1960 (DREMIN et al., 1967).

A transformação para a forma cúbica (cBN) pode ser atingida apenas pelo mecanismo difusivo. Esse processo só pode ser alcançado a temperaturas muito elevadas. Isso permite a possibilidade de transformação tanto de hBN→cBN quanto de wBN→cBN. Diante disso, como apresentado anteriormente, fica claro que o cBN é a fase estável sob altas temperaturas.

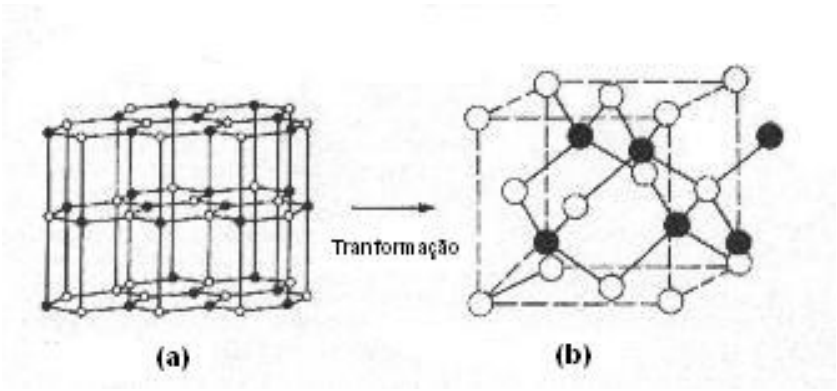


Figura 2.14.- Transformação do hBN→cBN: (a) Estrutura do hBN e (b) Estrutura do cBN (ANDRADE, 2005. In: 60º ASM HANDBOOK, 1989)

Quanto aos valores de pressão e temperatura utilizados na síntese do cBN, Bundy e Wentorf utilizaram pressões acima de 10 GPa na transformação direta do cBN (BUNDY, WENTORF, 1963). Mesmo com a utilização de catalisadores, a pressão mínima para a síntese do cBN a partir do hBN apresentou-se maior que 4 GPa (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995). Estudos mais recentes reportaram à obtenção de cristais de cBN, sujeitando o hBN às condições de pelo menos 5 GPa de pressão e 1200ºC de temperatura, utilizando ainda um material que atuará como solvente/catalisador, geralmente metais alcalinos e alcalinos ferrosos, tanto quanto seu compostos (Patente EUA, 1966).

Porém, estudos desenvolvidos por Solozhenko apresentaram a possibilidade de cristalização do cBN em pressões inferiores a 2 GPa nos sistemas hBN-Li_3N, hBN-Mg_3N_2, hBN-MgB_2 e hBN-AlN, na presença de fluidos supercríticos como amônia, hidrazina e água. Deve-se salientar que foi utilizado o hBN como material inicial (SOLOZHENKO, 1988/1992).

Outras pesquisas apontaram a formação de cBN em pressões inferiores a 2.5 GPa, tendo como material inicial o nitreto de boro amorfo (aBN). Os experimentos, que resultam na síntese do cBN a baixas pressões, não podem ser explicados pelo diagrama de fase convencional do nitreto de boro (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995).

Atualmente, também se utiliza o método do choque explosivo, que consiste em um aparato cilíndrico, desenvolvido para a transformação direta do hBN→cBN. Esse tipo de dispositivo utiliza-se dos efeitos da explosão proporcionada por uma dinamite, para realizar a transformação desejada. A vantagem desse método se

deve ao fato de apresentar uma maior taxa de transformação (KUROYAMA et al., 1999).

Entre os pós-comerciais de cBN, disponíveis no mercado, destacam-se:

- Elbor (São Petersburgo, Rússia);
- Kubonit (Ucrânia);
- Kibor (Ucrânia);
- Borazon (General Electric, EUA);
- Ambor (Element Six);
- SBN e BBN (Japão).

Cada produto apresenta inúmeras variações que estão de acordo com valores de granulometria, dureza e densidade. De maneira geral, os cristais de cBN apresentam uma faixa de granulometria de 400/500 até 10/20 µm, densidade entre 3 e 5,3 g/cm^3 e dureza acima de 47 GPa.

A análise de pós de cBN, produzida por essas empresas, revela que o desenvolvimento dos produtos se divide pela criação e produção de cBN para áreas restritas de aplicação, em alguns casos somente para um único processo tecnológico.

2.5- Catalizadores

Os estudos com diferentes catalisadores permitiram estabelecer que, em dependência dos parâmetros de pressão e temperatura, composição e concentração dos componentes na mistura reativa, a formação e crescimento de cristais de cBN ocorrem por três mecanismos (NASEGAVA, 1979):

- através da cristalização a partir do nitreto hexagonal de boro supersaturado pelo catalisador/solvente no estado líquido, na forma de cristais com morfologia isométrica e plana. A cor muda em conformidade com as condições termodinâmicas e mudança de componentes;

- através da cristalização por fase gasosa. Nesse caso, os cristais aparecem em forma de placas e se apresentam como cristais duplos de cor marrom clara;

- através de recristalização em fase sólida na presença de pequena quantidade de fusão básica. A forma dos grãos é policristalina e fina, com cores que vão do marrom claro ao claro ametístico.

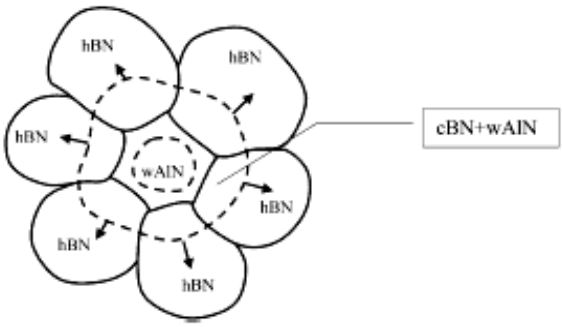


Figura 2.15- Esquema de obtenção de cBN na presença de AlN de estrutura wurtizítica (wAlN) (TURKEVICH et al., 2004)

De forma geral, os cristais de cBN não têm uma morfologia definitiva em comparação com os diamantes e possuem microrrelevo na interface de crescimento.

Próximo aos limites mínimos de temperaturas de formação do cBN, os cristais nucleiam e crescem lentamente; e podem ser formados cristais com morfologia quase que perfeitamente octaédrica (HE, AKAISHI, TANAKA, 2001). Por exemplo, os cristais de cBN com morfologia octaédrica foram produzidos por síntese, sob 1350ºC e pressão de 6,5 GPa, em 120 minutos no sistema hBN-Si. Podem ser vistos na figura 2.16.

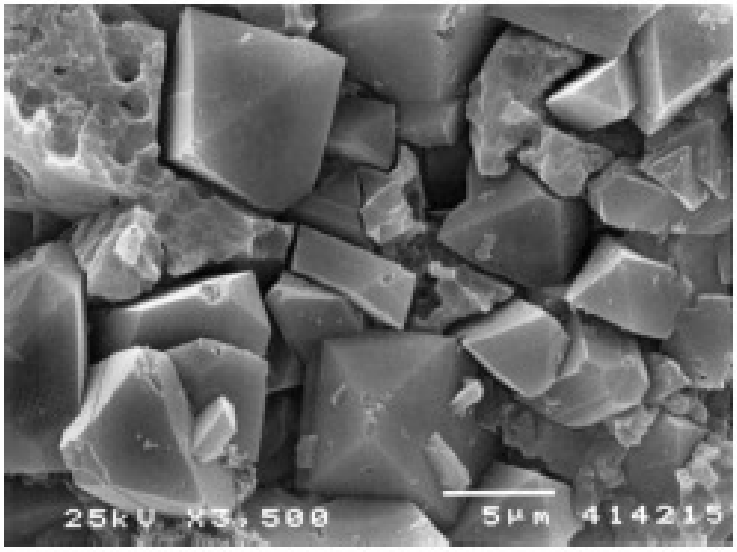


Figura 2.16 - Micrografia obtida pelo MEV dos cristais de cBN sintetizados sob 6,5GPa e 1350ºC, em 120 minutos (HE, AKAISHI, TANAKA, 2001)

Alguns cristais octaédricos e tetraédricos com tamanho de aproximadamente 5µm foram observados na região entre o hBN e o silício. O cBN não apresentou estrutura esfalerítica e nenhum centro de simetria como o diamante (CLAUSING, 1991).

2.6- Características do cBN em Relação a Outros Abrasivos

Existem cinco tipos de materiais abrasivos naturais: quartzo, granada (pode incorporar diversos elementos químicos na sua estrutura, principalmente cálcio, magnésio, alumínio, ferro^{2+}, ferro^{3+}, cromo, manganês e titânio), esmeril (é composto de vários minerais duros, o coríndon, é o mineral mais abundante no esmeril) , coríndon (composto de óxido de alumínio cristalino) e diamante.

Com exceção do diamante, os materiais abrasivos naturais não dispõem de resistência mecânica suficiente. Além disso, nesses materiais, a qualidade não pode ser controlada de uma forma tão eficiente e reprodutível como nos produtos sintéticos. Em virtude disso, esses materiais abrasivos, com exceção do diamante, têm atualmente uma importância apenas secundária (ZEILMANN, 2004).

Como exemplo de materiais abrasivos sintéticos, têm-se coríndon, carbeto de silício, diamante e nitreto cúbico de boro. O carboneto de boro, embora mais duro que o carboneto de silício, devido a sua baixa resistência a elevadas temperaturas, só é empregado como abrasivo na lapidação e no jateamento abrasivo.

Em comparação aos abrasivos tradicionais, como o carbeto de silício e o óxido de alumínio, o cBN possui melhores propriedades para a maioria das exigências. Suas propriedades de alta estabilidade térmica e resistência ao ataque químico o fazem apropriado para a usinagem de materiais ferrosos, uma área em que o diamante normalmente não é aplicado.

Entre várias propriedades, a dureza é a mais importante propriedade física para um abrasivo. Na figura 2.17, podem ser vistos os valores de dureza para diferentes abrasivos na temperatura ambiente.

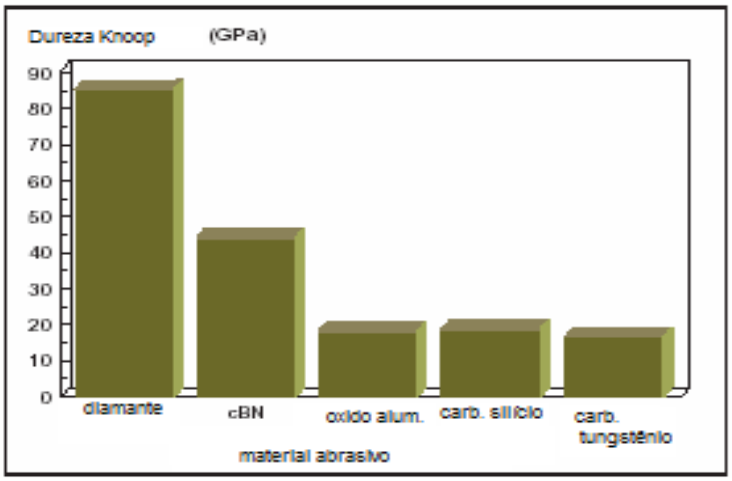


Figura 2.17- Dureza Knoop dos abrasivos, sob temperatura ambiente (Element Six, 2001)

A maioria dos materiais abrasivos perde a dureza em temperaturas elevadas. Uma das vantagens do cBN, em comparação com os abrasivos convencionais, é que ele mantém sua elevada dureza em uma larga escala de temperatura (figura 2.18).

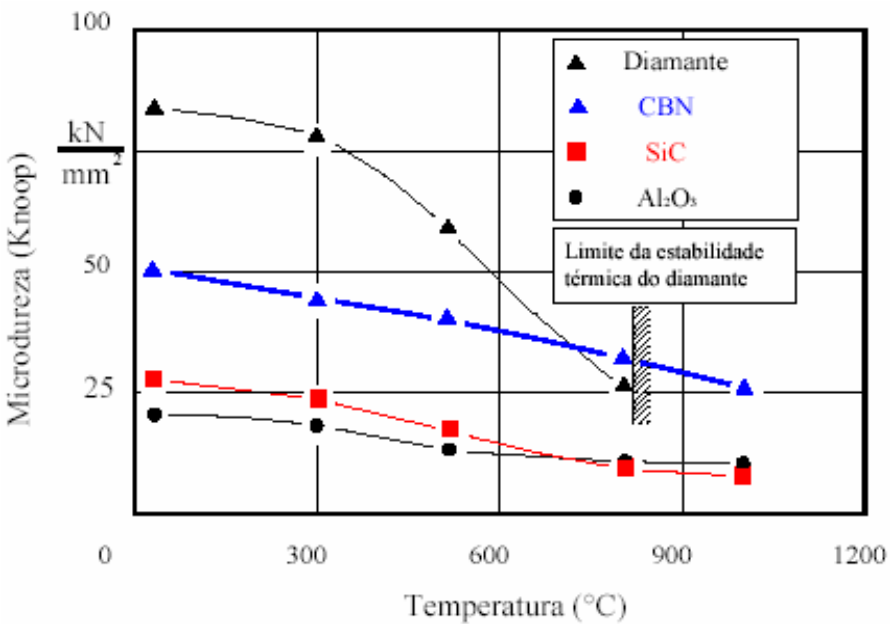


Figura 2.18- Dureza dos abrasivos com o aumento da temperatura (ZEILMANN, 2004)

O cBN geralmente fornece uma produtividade mais elevada comparado aos abrasivos convencionais na usinagem de metais ferrosos de elevada dureza. Incluem-se, por exemplo: aço carbono endurecido, aço liga para ferramenta, ferro fundido, superligas e aço inoxidável. Historicamente, o principal uso do cBN foi em ferramentas e na retificação de aço rápido.

Enquanto essa área permanece como uma importante aplicação, o cBN também se estabeleceu firmemente na engenharia e nas indústrias automotiva e aeroespacial.

2.7 - Materiais de ferramentas

A crescente demanda por alta produtividade e menores custos de fabricação de componentes usinados levaram ao desenvolvimento de novos materiais para ferramentas de corte, capazes de operar em maiores velocidades de corte (Figura 2.19). O aumento da produtividade requer um compromisso com: a) taxas de remoção maiores e mais rápidas do metal usinado, b) vida útil longa, e c) melhor acabamento superficial.

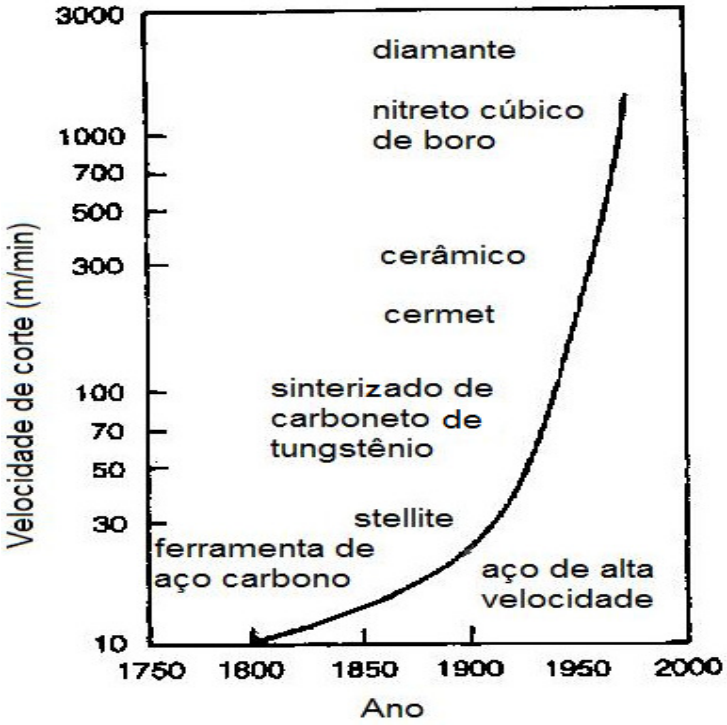


Figura: 2.19.- Desenvolvimento histórico de materiais de ferramentas - datas aproximadas (Materials Sci. And Eng. 1990)

O nitreto de boro apresenta-se em três principais formas polimórficas: a) hexagonal (hBN ou gBN), b) wurtzita (wBN) , c) cúbica (cBN). Sob condições ambiente, a fase gBN é estável e as fases wBN e cBN são metaestáveis. As características cristaloquímicas das várias fases são fornecidas na tabela 2.2.

Tabela 2.2- Características cristaloquímicas das várias modificações do nitreto de boro (KURDYUMOV, PILYANKEVICH, FRANTSEVICH, 1973)

Estrutura	Nº de coordenação	Nº de átomos / célula unitária	a (Aº)	c (Aº)	densidade g/cm^3
gBN	3	4	2,504	6,661	2,29
wBN	4	4	2,550	4,23	3,50
cBN	4	8	3,615	-	3,51

A estrutura gBN é composta de redes de plano hexagonal, em que cada átomo de nitrogênio é ligado a três átomos de boro e vice-versa. As células de wBN e cBN são caracterizadas por arranjos tetragonais de átomos. As células cBN são obtidas por combinação de duas células cubo de face centrada (CFC), e as células wBN por combinação de duas células prisma hexagonal compacta (PHC) (VERMA, KRISHNA, 1966). A estrutura do cristal do wBN e cBN possui propriedades mecânicas similares.

A transformação do gBN para wBN e cBN ocorre sob aplicação de alta pressão e alta temperatura. O gBN transforma-se, para modificações mais densas, em pressões acima de 10GPa, temperatura acima da ambiente sem ajuda de catalizadores (BUNDY, WENTORF, CHEM, 1963). O diagrama de fase do nitreto de boro é mostrado na figura 2.3.

O wBN não se forma do gBN pelo processo direto ou indireto até 7 GPa. Em torno de 8,5 GPa, o wBN é formado marginalmente do gBN, dependendo do material inicial e da célula de reação. Em torno de 13 GPa, o gBN transforma-se em wBN, mesmo em temperatura ambiente (BUNDY, WENTORF, CHEM, 1975). O wBN transforma-se completamente para cBN, aproximadamente a 2100ºC, em altas pressões, o suficiente para manter a estabilidade do cBN. O wBN também pode ser obtido por compressão estática do gBN e um catalisador, na presença de tensões de

cisalhamento, e por choque (explosão) do gbn (VERESCHAGINN, 1968). A conversão do gBN para cBN, sob pressão estática na presença de catalisadores, é bem conhecida.

2.8 - Processamento do wBN para aplicação em ferramenta de corte

2.8.1 - Síntese em larga escala de wBN

Como mencionado anteriormente, o wBN pode ser produzido a partir do hBN por três métodos: a) a compressão estática do gBN a pressões muito altas; b) a compressão estática do hBN e um catalisador, na presença de tensões de cisalhamento; c) explosão do hBN. O wBN é produzido em grandes quantidades pelo processo de ondas de choque (síntese dinâmica) a partir do hBN.

Para a execução do processo de síntese dinâmica, o pó de hBN é misturado com pó metálico (Fe,Cu) e a mistura é colocada em uma ampola de aço inoxidável. Os pós-metálicos são utilizados para catalisar o processo de transformação do hBN em wBN.

As ondas de choque podem ser geradas por: a) uma carga explosiva em torno da amostra; b) um impacto de uma placa de metal, ou projétil acelerado por uma explosão de carga, ou de gás, em alta pressão. O choque e a relação de volume e pressão do nitreto de boro indicaram uma transformação de fase em torno de 12,2 GPa e 230 ºC e este foi identificado como associado com a transformação gBN→Wbn (AL'TSHULER, PAVLOVSKI, DRAKIN, 1967), (ADADUROV, et al., 1967), (DE CARLI, 1967).

A fração de wBN obtida ao final do processo depende do estado cristalino do material inicial, sendo maior para material melhor cristalizado (DE CARLI, 1967), (SAITO, SAWAOKA, 1979). O aumento de temperatura durante a explosão pode levar a uma parcial transformação do wBN→hBN. Assim, a amostra pode conter fase hBN residual (~3%). Os estudos de microscopia eletrônica, nessas amostras gBN, têm demonstrado que as relações de orientação (001)gBN//(001)wBN e (110)gBN//(110)wBN existem, e sugeriram gBN→wBN (BALAN et al., 1976).

O gBN e wBN depois da explosão apresentam estrutura altamente defeituosa. A alta concentração de defeitos resulta no enfraquecimento das ligações interatômicas e facilita o processo de difusão, na transformação wBN→cBN, durante

a sinterização (KURDYUMOV, 1975). A quantidade de wBN obtida depende das condições em que os experimentos de choque são realizados, mas não excede 80-87% na ausência de um catalisador. Sob choque, a transformação gBN→wBN é dificultada pela cominuição das partículas de gBN.

O aumento da concentração de defeitos destrói a correlação cristalográfica entre gBN e wBN. Também, dependendo da temperatura durante a explosão, algum wBN é convertido em gBN. Durante a explosão do gBN com uma certa quantidade de água, a ação de choque sobre a estrutura inicial é enfraquecida e a transformação gBN-wBN é promovida (KURDYUMOV, 1978).

2.8.2 - Estabilidade da wBN em altas temperaturas

O wBN é uma fase metaestável, sob condições ambiente, e transforma-se em fase estável de grafite, em temperaturas elevadas. A força motriz para a transformação aumenta com o aumento da temperatura. A alta mobilidade dos átomos, em elevadas temperaturas, auxilia a transformação. No estudo da cinética, a transformação wBN→gBN no vácuo, sob condições isotérmicas a temperaturas de 700, 825 e 950°C, mostra que a quantidade de gBN transformada aumenta, inicialmente, com o tempo de recozimento e, em seguida, atinge um valor de saturação (KURDYUMOV, et al., 1976).

A transformação é controlada pelo crescimento da fase estável. A taxa de transformação depende do número de centros de nucleação capazes de sofrer a transformação a uma dada temperatura. Se a fase de transformação é para prosseguir, a temperatura deve ser aumentada, a fim de ativar novos centros. Uma conversão completa do wBN a gBN ocorre em ~1350 °C, em torno de 30 minutos.

2.9 - Fabricação de ferramentas baseadas em wBN

O diagama de fluxo para a fabricação de ferramenta, baseada no nitreto de boro policristalino, é mostrado na figura 2.20. O wBN em pó, obtido por tratamento de choque do hBN, é sinterizado em altas pressões e altas temperaturas, para obter o composto policristalino.

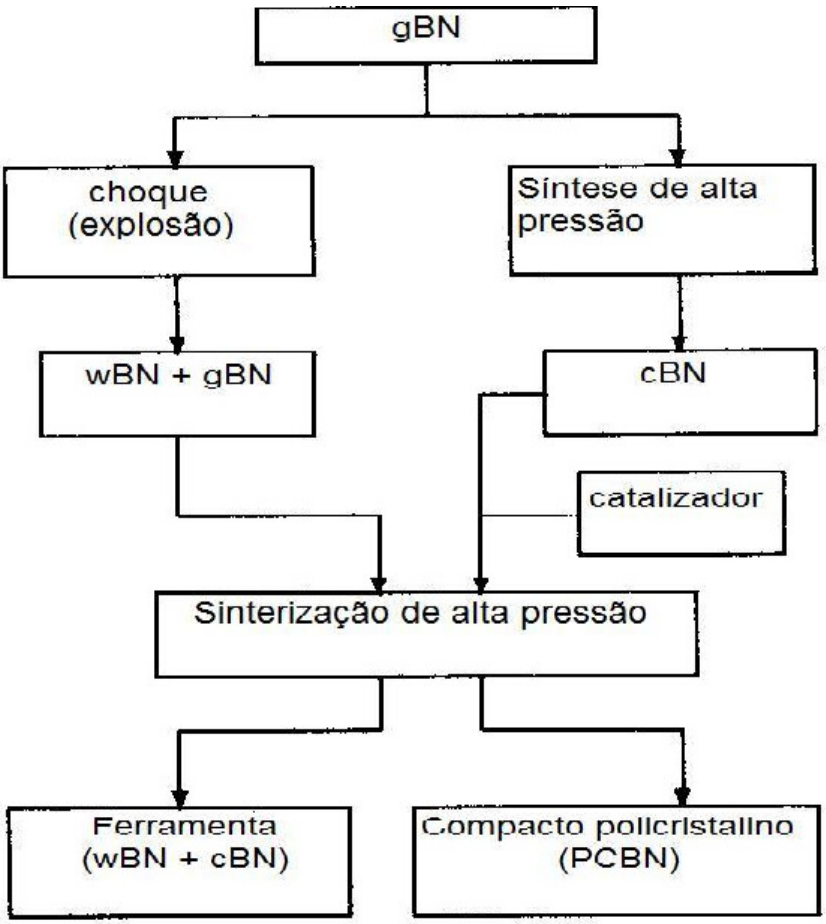


Figura 2.20- Diagrama de fluxo para a fabricação de ferramentas baseadas em wBN (KURDYUMOV, et al., 1976)

A sinterização do wBN em pó, em altas pressões, é conduzida usando várias matrizes, tipo Toroid (VERESCHAGINN, et al., 1960), Belt (HALL, 1960), Tetrahedral (HALL, 1958) e Cubic anvil (ZEITLIN, 1961), (HALL, 1962). Essas matrizes são capazes de gerar altas pressões e temperaturas, e sustentar, se requeridos por longo tempo. A matriz tipo toroidal é econômica em sinterizar compactos de 3-8 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento, que podem ser facilmente usados como ferramentas de corte.

A câmara de alta pressão do tipo toroidal é mostrada na figura 2.21. É composta de duas matrizes idênticas coaxialmente (feitas de carboneto de tungstênio), colocadas uma contra a outra. As matrizes têm um centro e sulcos concêntricos em sua superfície de trabalho. As amostras em pó a serem pressionadas são colocadas na parte central das matrizes. As amostras são

pressurizadas por uma prensa de alta tonelagem. A matriz Toroid é capaz de gerar pressões até 10 GPA em 2300°C, com volume útil de ~0,5 cc.

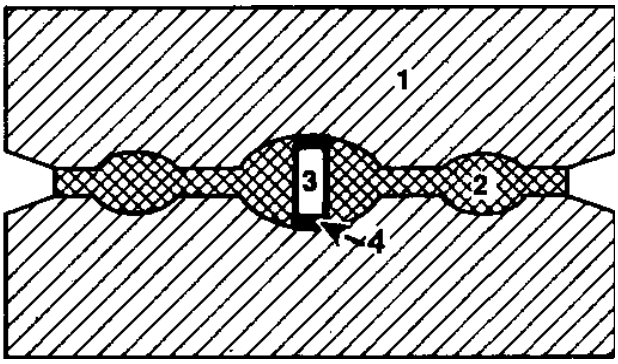


Figura 2.21- Câmara do tipo toroidal de alta pressão - alta temperatura (VERESCHAGINN, 1977). 1) matriz de carboneto de tungstênio, 2) cápsula 3) espaço da amostra, 4) aquecedor de grafite

Para a produção da ferramenta, o pó wBN é carregado em um tubo de grafite (aquecedor), em uma cápsula. A amostra é aquecida pela passagem de corrente em baixa tensão, no tubo aquecedor de grafite. A calibração de pressão do conjunto de alta pressão é feita usando as resistências em Bi I-II (2,54 GPa), Ba (5,8 GPa) e Bi III-V (7,7 GPa). A calibração de temperatura é feita medindo a temperatura dentro da célula de alta pressão, utilizando um termopar Pt- Pt 10% Rh.

Os experimentos de sinterização são realizados na faixa de pressão de 5,5 a 7,7 GPA e faixa de temperatura de 1500 a 1800ºC, por 30 a 180s. Durante o experimento, foi aplicada carga correspondente à pressão desejada e a potência necessária foi conduzida para o sistema.

Após o tempo de sinterização, a potência foi reduzida para zero e, em seguida, a pressão foi liberada. As condições de pressão-temperatura-tempo foram variadas, para obter os compósitos wBN-cBN com diferente fração de volume da fase. Os compactos sinterizados podem ser obtidos em vários tamanhos e formas.

A composição da fase dos compactos sinterizados foi determinada por difração de raios X. O difratograma de raios X do pó inicial do wBN é mostrado na figura 2.22, e as distâncias interplanares das diferentes modificações do nitreto de boro são dadas na tabela 2.3 (BUNDY, WENTORF, CHEM, 1975).

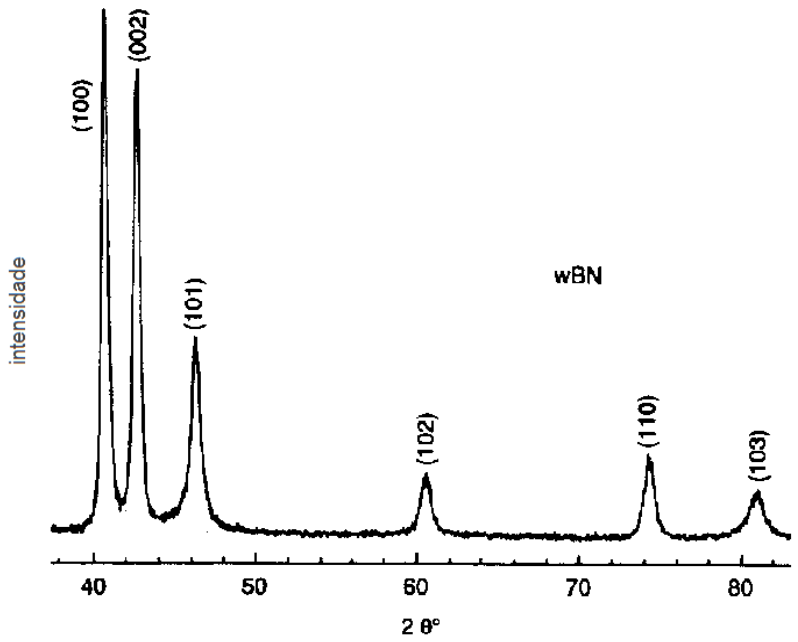


Figura 2.22- Difratograma de raios X do pó de wBN (BUNDY, WENTORF, CHEM, 1975)

Durante a pressurização, as partículas de wBN sofrem cominuição intensa devido à ação de alta pressão estática (DZHAMAROV, 1982), (KOVALCHENKO, DZHAMAROV,1984). A intensidade da cominuição aumenta com o aumento do tamanho inicial das partículas. A realização isotérmica na temperatura de sinterização, a uma pressão particular, mostra que também ocorre cominuição durante a sinterização. O aumento do tempo da isotérmica traz recristalização, que leva à transformação wBN-cBN.

A formação de cBN a partir do wBN é determinada pela ação combinada da deformação plástica a quente e o processo de relaxamento dinâmico, através de fragmentação e recristalização coletiva (FRANTSEVICH, BALAN, 1984), (KURDYUMOV, 1986). Durante a síntese, após a liberação da pressão, uma certa fração de wBN, instantaneamente, se transforma em gBN. Portanto, o compacto sinterizado final é um corpo denso, com uma estrutura composta de wBN e cBN, com a fase gBN finamente dispersa (2-7% vol).

Tabela 2.3- Dados cristalográficos do pó de várias modificações de nitreto de boro (BUNDY, WENTORF, CHEM, 1975)

Fase	hkl	d(A°)	I	2θ°
gBN	002	3.331	S	26.76
wBN	100	2.21	S	40.80
wBN	002	2.115	M	42.74
cBN	111	2.09	S	43.40
wBN	101	1.96	M	46.30
cBN	200	1.81	W	50.40
wBN	102	1.52	W	60.90
cBN	220	1.28	M	74.00
wBN	110	1.276	M	74.30
wBN	103	1.183	M	81.30
wBN	112	1.09	W	89.90
cBN	311	1.09	W	89.90

Uma comparação entre as diferentes etapas envolvidas na produção das ferramentas compostas e PCBN (Fig. 2.20) mostra que o custo das ferramentas de PCBN será maior do que o das compostas. Isso porque a produção de ferramentas de PCBN requer cBN em pó como matéria-prima, que tem que ser sintetizado, também, a altas pressões e temperaturas.

2.10 - Propriedades dos compósitos wBN- cBN

As propriedades mecânicas dos compósitos wBN-cBN dependem da fração de volume de cada elemento presente. Vários estudos sobre a dureza, tensão de compressão, tensão interna máxima, energia de fratura e resistência ao desgaste da ferramenta têm mostrado que o compósito com 45 a 55% vol cBN tem propriedades ideais (BOCHKO et al., 1977), (TREFILOV, MILMAN, GRIGORIEV, 1998). A dureza dos compósitos varia de 30 a 70 GPa, dependendo da fração de volume de cBN presente neles. A dureza a quente do compósito ideal varia de 70 GPa, à

temperatura ambiente, para 20 GPa em 1400K. Os valores da resistência à fratura dos compactos estão na faixa 13 – 16,5 $MPam^{1/2}$ (EVANS, CHARLES, 1977).

Os estudos de difração de raios X do compacto sinterizado têm mostrado que as duas fases policristalinas apresentam tensões residuais até 2GPa, considerando que os compactos de fase única são quase livres desse estresse (GRIGORIEV et al., 1981). A dureza Vickers, determinada com uma carga de 50 N, também mostrou um máximo (40GPa) para um composto ótimo. A energia eficaz de fratura do composto ($60Jm^{-2}$) é de magnitude maior que o valor teórico da energia de superfície ($2Jm^{-2}$).

A alta tenacidade do compósito wBN-cBN pode ser explicada em termos de:

a) estrutura de grão pequeno de compósito;

b) macro e microtensão, que são criadas devido às diferenças em módulos de Young, módulos compressão, coeficiente de expansão térmica, à anisotropia nas propriedades elásticas da estrutura wBN e à diferença nos volumes específicos das fases cBN e wBN;

c) endurecimento em razão da transformação wBN-cBN.

Materiais superduros, em geral, apresentam falhas pré-existentes na microestrutura do material de grão pequeno, em que o tamanho da falha crítica (Cf)>tamanho do grão (d). O processo de fratura é controlado pela energia adicional que está sendo gasta na fase de formação e de crescimento subcrítico da fissura. Em material de granulação média, em que Cf <d, não há fase de crescimento subcrítico de fissura, portanto o trabalho feito durante a formação de trincas e crescimento é insignificante. Em razão disso, materiais superduros de granulação fina apresentam maior tenacidade à fratura do que as de granulação grosseira.

Sobre a aplicação da carga externa, microfissuras iniciadas pelas tensões residuais promovem relaxamento da tensão na ponta da trinca, conferindo, assim, alta tenacidade à fratura do material. O mecanismo de endurecimento adicional no compósito wBN-cBN é semelhante ao mecanismo de endurecimento na metaestável cerâmica de zircônia (PILAYANKEVICH, CLAUSSEN, 1978), (CLAUSSEN, 1978). A grafitização, que ocorre durante a liberação da pressão após a sinterização, resulta em um aumento de volume específico que cria tensões de compressão em torno das partículas de gBN. Isso leva ao arredondamento das pontas das fissuras e microfissuras que impede a propagação das mesmas (BOCHKO et al., 1977).

Uma comparação de várias propriedades dos compósitos wBN-cBN com carboneto de tungstênio (K-20), PCD-10, amborite (partículas de boro âmbar com nitreto catalizador metálico), DBC-50 (partículas finas de cBN dispersas em TiC com nitreto e diboreto de alumínio) é mostrada na tabela 2.4. Pode ser visto que a tenacidade à fratura de compósitos é muito alta, em comparação com a do diamante e compósitos baseados em cBN e similar ao do metal duro WC-10.

Tabela 2.4.- Propriedades físicas e mecânicas de materiais duros *(KURDIUMOV, PILYANKEVICH, 1979), *(KARIUK, 1989), *(PRIMACHUK, BOCHKO, AVETISYAN, 1993), **(BOSSOM, 1990), ***(HOOPER et al., 1989).

Propriedades	K-20 *	PCD-10 *	Amborite *	DBC-50 **	Compósito cBN comercial***
Densidade ($g.cm^{-3}$)	14,70	4,12	3,42	-	3,39-3,44
Resistência à compressão (GPa)	4,50	7,60	2,73	-	3,00-4,00
Resistência à flexão (GPa)	2,07	1,26	0,57	-	1,20
Tenacidade à fratura ($Mpam^{1/2}$)	10,80	7,30	6,30	3,70	13,00-16,00
Dureza Knoop (GPa)	13	50	32	28	30-70
Módulo de Young (GPa)	620	776	680	587	760
Coeficiente de expansão térmica ($10^{-6}K^{-1}$)	5,40	4,20	4,90	4,70	2,70-3,70
Condutividade térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$)	100	560	100	44	40-50

2.11 – Aplicação

A principal aplicação da ferramenta composta é na usinagem de aços endurecidos, ferro fundido, ligas de superduros e outros materiais de difícil corte. A principal característica da ferramenta composta é a capacidade de operar sob cargas de impacto durante a operação de usinagem.

O aproveitamento econômico das ferramentas de nitreto de boro policristalino, na usinagem de ligas ferrosas duras (mais de 45 HRC), é baseado numa usinagem quente. Em materiais de ferramenta convencional, é prática padrão empregar ângulo de ataque positivo e velocidades de corte baixas para reduzir as forças e temperaturas de corte. Em contraste, ferramentas de materiais superduros exigem ângulo de saída negativo e velocidades de corte relativamente mais elevadas. O ângulo de inclinação negativa, juntamente com alta velocidade de corte, que continuamente gera calor, amolece a peça de trabalho na zona de corte.

As temperaturas geradas na zona de corte são altas o suficiente para a aresta de corte e os cavacos se tornarem brasa. O amolecimento do material de trabalho, graças ao calor gerado pelo atrito e tensão de cisalhamento intenso, torna possível a usinagem de alta velocidade em peças com dureza maior do que 60 HRC, continuamente, por longos períodos. O calor gerado é levado pelo cavaco ou por uma ferramenta que tem alta condutividade térmica (40-50 $Wm^{-1}K^{-1}$). A peça de trabalho, portanto, permanece em baixa temperatura e sua dureza não é afetada.

2.11.1 - Desempenho das ferramentas compostas

O desempenho das ferramentas compostas, em usinagem de componentes de aço endurecido, foi realizado em função do teor de cBN (GRIGORIEV, 1981), (KARIUK, 1989). Tem sido relatado que as ferramentas com grande quantidade de cBN funcionam muito bem na usinagem contínua, enquanto que o compósito com 45-55% cBN apresenta melhor desempenho em condições de usinagem interrompida.

Um estudo comparativo sobre a composição e uma variedade de ferramentas de PCBN (amborite, niborite, sumiboron, etc) indicou que a vida da ferramenta é maior no caso da ferramenta composta, em comparação com a de ferramentas de PCBN, como aços de usinagem de alta dureza (KARYUK, 1989).

Testes de usinagem foram realizados nas ferramentas de estudo compostas de materiais de trabalhos diferentes. Os métodos experimentais adotados e os resultados obtidos encontram-se descritos no item 2.11.2.

2.11.2 - Testes de usinagem e resultados

Os compósitos wBN- cBN obtidos por sinterização, em alta pressão e alta temperatura, foram metalizados e soldados nos aços. As pontas das ferramentas foram moídas para a geometria necessária com o uso de discos de diamante. A geometria da ferramenta, utilizada no presente estudo, é a seguinte: ângulo de incidência = 12 º, ângulo de inclinação = -11 º, ângulo de alívio final = 15 º, ângulo de abordagem plano = 45 º e raio de ponta = 0,3 - 0,4 milímetros.

Os materiais de trabalho usados para testes de usinagem foram de aço ferramenta endurecido (60-63 HRC), ligas de aço endurecido (40-43 HRC), ferro fundido alto níquel (120-160 HB) e Ti-6Al-4V liga (310 HV).

Os testes de usinagem foram realizados para avaliar a vida útil da ferramenta e acabamento superficial da peça. A peça de trabalho foi centrada em uma extremidade e montada numa placa de castanha. A camada superficial do tratamento térmico foi removida antes do início do teste. As ferramentas foram montadas em um porta-ferramentas, com o cuidado de garantir que o comprimento fosse idêntico para todas as ferramentas em teste.

As condições de usinagem empregadas são apresentadas na tabela 2.5. A vida da ferramenta foi determinada pela medição da largura de desgaste de flanco (Vb) da ferramenta. O critério de vida da ferramenta foi fixado para Vb = 0,40 mm. A largura de desgaste do flanco foi obtida pela determinação da distância média entre a aresta de corte inicial e a frente da parte usada da ferramenta. O porta-ferramenta foi removido da máquina após intervalos de tempo pré-determinados, e o desgaste da ferramenta foi medido com a ajuda de um microscópio equipado com retículas (de 0,047 mm). Testes também foram realizados sob condições de corte interrompido, proporcionando um entalhe de 5 milímetros de largura axial na peça de trabalho.

Testes de usinagem foram realizados com ferramentas disponíveis no mercado de metal duro, para um estudo comparativo. WIDIA P30, classes de ferramentas de metal duro foram utilizadas para usinagem EN24 endurecido. Um

fluido de corte sintético foi usado durante o teste. Usinagem a seco de ferro fundido foi realizada com o uso de WIDIA K20, classe de ferramentas de metal duro. Usinagem da liga de titânio foi realizada utilizando ferramentas de WIDIA K20, classe de metal duro. As condições de corte são mostradas na tabela 2.5.

Tabela 2.5.- Performance de ferramenta compósito (BHAUMIK, DIVAKAR, SINGH)

Condições de usinagem, vida da ferramenta e acabamento superficial	Peça / ferramenta			
	Ferramenta de aço / compósito	EN24 compósito / P30	Ferro fundido compósito / K20	Liga titânio compósito / K20
Velocidade (m/min)	80	80/60	340 / 80	75
Passo (mm / rotação)	0,075	0,075	0,1	0,1
Profundidade (mm)	0,2	0,2	0,5	0,5
Fluido refrigerante à base de água	não	não / sim	não	sim
Vida contínua (min)	138	108	-	80 / 12
Vida interrompida (min)	135	-	-	-
Acabamento superficial Ra (µm)	1,25	0,85	0,45 / 2,65	1,08 / 1,52
Acabamento superficial Rt (µm)	2,43	7,39	4,82 / 15,74	7,83 / 10,60

A variação do desgaste de flanco com o tempo, como ferramenta de usinagem de aço em corte interrompido, é mostrada na figura 2.23. Ela mostra três regiões distintas no desgaste de flanco, VB, em função do tempo: a) desgaste inicial

rápido seguido de (b) desgaste constante e lento e, finalmente, (c) aumento íngreme em taxa de desgaste. A qualidade da superfície usinada (Ra e Rt), obtida como usinada com ferramentas de compósitos e de metal duro, tabela 2.5, mostra que o acabamento de superfície com ferramentas de compósitos é sempre melhor do que com ferramentas de metal duro.

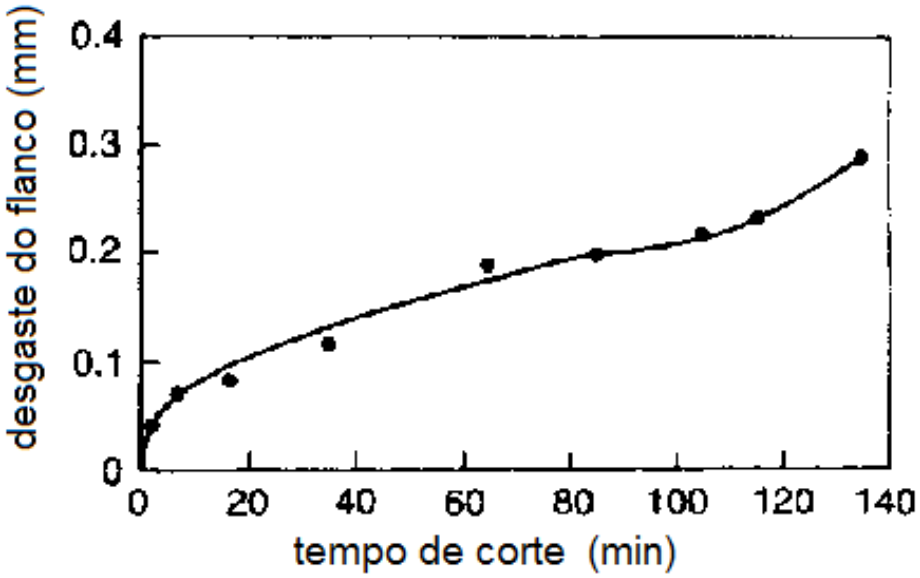


Figura 2.23.- Variação do desgaste do flanco com o tempo de corte, usinagem interrompida de aço ferramenta endurecido com ferramenta compósito. Condições de usinagem: velocidade = 70-80m/min, passo = 0,075mm/rotação, profundidade de corte = 0,2mm (BHAUMIK, DIVAKAR, SINGH)

2.11.3 - Características do desgaste

Os vários tipos de desgaste, que podem ocorrer em uma ferramenta de tornear, são mostrados esquematicamente na figura 2.24. Na ponta de corte, o desgaste é normalmente observado na inclinação da face e flanco da superfície. O desgaste da inclinação caracteriza-se pela formação da cratera, que resulta por causa do fluxo de cavaco ao longo da face. O desgaste no flanco é causado pelo desgaste da superfície recém-cortada. Em velocidade de corte baixa, a taxa de desgaste de flanco é mais rápida que o desgaste da cratera.

A resistência à abrasão de uma ferramenta relaciona-se, muitas vezes, com a sua dureza. O desgaste abrasivo é minimizado, se a dureza a quente da ferramenta,

na faixa de temperatura de corte, é maior do que a dureza das partículas duras presentes na peça de trabalho. Em velocidades de corte mais altas, o desgaste da cratera ocorre, principalmente, em razão da instabilidade química da combinação do material da ferramenta-peça de trabalho a temperaturas elevadas.

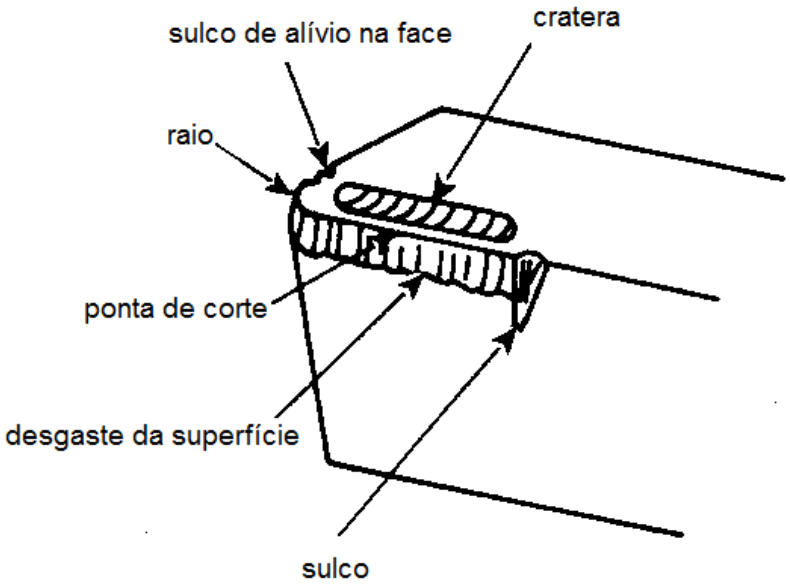


Figura 2.24.- Diagrama esquemático das diferentes zonas de desgaste em uma ferramenta de tornear (BHAUMIK, DIVAKAR, SINGH).

Os estudos anteriores referem-se às características do desgaste das ferramentas de compósitos, enquanto as ligas ferrosas de usinagem mostraram que o desgaste da ferramenta ocorre em vários estágios (BHAUMIK, DIVAKAR, SINGH). Nos poucos segundos iniciais de usinagem, microfragmentação ocorre, resultando no arredondamento da aresta de corte. Uma vez que o contato adequado entre a ferramenta e a peça de trabalho é estabelecido, uma banda de desgaste é formada no flanco.

No corte continuado, a cratera que se desenvolve na inclinação, e se aprofunda, aumenta o ângulo de inclinação na direção positiva. Essas faixas de desgaste desaparecem durante a fragmentação da microformação de cavacos. Sob condições favoráveis, as faixas de desgaste desaparecem durante a micro-fragmentação e o ciclo de desgaste é repetido.

No corte interrompido, o desgaste da ferramenta ocorre pela formação de fissuras, que são geradas em razão da fadiga térmica e mecânica. As fissuras

térmicas são formadas por causa do gradiente de temperatura e grandes flutuações de temperatura, durante os períodos de corte e não corte. Elas se formam, seja na inclinação, ou no flanco, ou em ambos, na direção perpendicular à aresta de corte. Essas fissuras não são observadas em ferramentas de compósitos. A resistência ao choque térmico por alta de temperatura das ferramentas de compósitos pode ser atribuída a sua alta condutividade térmica e resistência à fratura. No entanto, as fissuras no flanco, paralelas à borda de corte, são normalmente associadas à fadiga mecânica.

Na usinagem de ferro fundido, o desgaste da ferramenta ocorre graças à formação de sulcos perto da aresta de corte principal. Na usinagem de aço, há uma formação de cavacos contínuos e a temperatura máxima é gerada na face, longe da ponta de corte, considerando-se que, na usinagem de ferro fundido, o cavaco é segmentado e a temperatura mais alta é gerada mais perto da ponta. Além disso, a temperatura na face lado pode ser igual, ou até mais, do que a temperatura na face. Essa distribuição de temperatura desfavorável e a alta abrasividade do ferro fundido levam à formação de sulco na inclinação do flanco e na face.

A usinagem em ligas de titânio é difícil em razão da afinidade química elevada entre o titânio, o boro e nitrogênio, presentes no material da ferramenta, e da alta temperatura local gerada por causa de sua baixa condutividade térmica ($8Wm^{-1}K^{-1}$). Quando a camada de reação é separada como cavaco, partículas duras da ferramenta podem ser arrancadas, causando ranhura e aprofundamento da cratera.

Durante esse processo, a resistência à deformação plástica do material, a temperaturas elevadas da ferramenta, entra em cena. A tenacidade à fratura do material da ferramenta desempenha um papel importante, durante esse período, ao retardar a fratura da ferramenta. Assim, a alta dureza a quente e tenacidade à fratura do compósito contribuem para o sucesso dessa ferramenta.

O compósito wBN-cBN apresenta uma excelente combinação de tenacidade, dureza e estabilidade química. As ferramentas compostas podem ser usadas economicamente na usinagem de aços endurecidos, ferro fundido e ligas de titânio. O desgaste das ferramentas de usinagem em liga de titânio pode ser associado às interações químicas entre a ferramenta e a peça de trabalho. A tenacidade à fratura elevada dessas ferramentas permite que elas sejam usadas em máquinas não rígidas.

2.12 – Proposta Técnica

Diante dos comentários e considerações apresentados, fica evidente a importância do desenvolvimento do tema proposto nesta tese. Então, é primordial que se aumentem os esforços para ampliar o conhecimento referente aos processos de sinterização do wBN. Particularmente, é necessário desenvolver a tecnologia de sinterização nacional, visando à minimização da dependência ao mercado externo.

Nesse contexto, nesta tese foram realizados estudos referentes ao processo de sinterização de compósitos à base de wBN, em que os ligantes e aditivos constituem-se em óxidos, nitretos e boretos. A utilização desses compostos teve como objetivo a obtenção de compósitos bem consolidados e com propriedades mecânicas adequadas, para sua utilização em operações de usinagem em alta velocidade.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

No presente trabalho, os experimentos realizados tiveram por objetivo o estudo da tecnologia e o desenvolvimento de compósitos, à base de nitreto wurtzita de boro (wBN), por meio de sinterização cíclica.

3.1- Procedimento de Calibração

3.1.1- Calibração da Pressão

A calibração da pressão foi efetuada com auxílio de metais, que apresentam transições de fase em pressões bem definidas. São os chamados calibrantes. Como calibrantes, podem ser utilizados o Bismuto, que apresenta transições de fase em 2,55 e 7,70 GPa, e o Seleneto de Chumbo (PbSe), o qual apresenta transição em 4,30 GPa (VIANNA, 2004).

Inicialmente, a mistura reativa foi compactada no interior da cápsula deformável. No topo da mistura, isolado por um disco de papelão, o calibrante foi inserido. A seguir, o conjunto conectado a um sistema elétrico em que é registrada a variação da resistência elétrica, em função da força aplicada no cilindro principal da prensa. Com esse procedimento, foram obtidos os pontos para a construção da curva de calibração da pressão, através da relação:

$$P_2 = f(P_1)$$

em que P_2 é a pressão no interior da câmara de alta pressão e P_1 é a pressão no cilindro principal da prensa.

3.1.2- Calibração da Temperatura

A calibração da temperatura foi efetuada através de termopar, do tipo cromel-alumel, inserido diametralmente na cápsula deformável, de forma que a junta

quente do mesmo se posicione no centro da mistura reativa. Dessa forma, é feita a correlação entre a voltagem, aplicada durante o aquecimento, e a temperatura no interior da câmara de alta pressão, indicada pelo termopar. A calibração da temperatura foi aplicada de acordo com o trabalho desenvolvido por Junior (JUNIOR, 2007). O conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar está apresentado na figura 3.1.

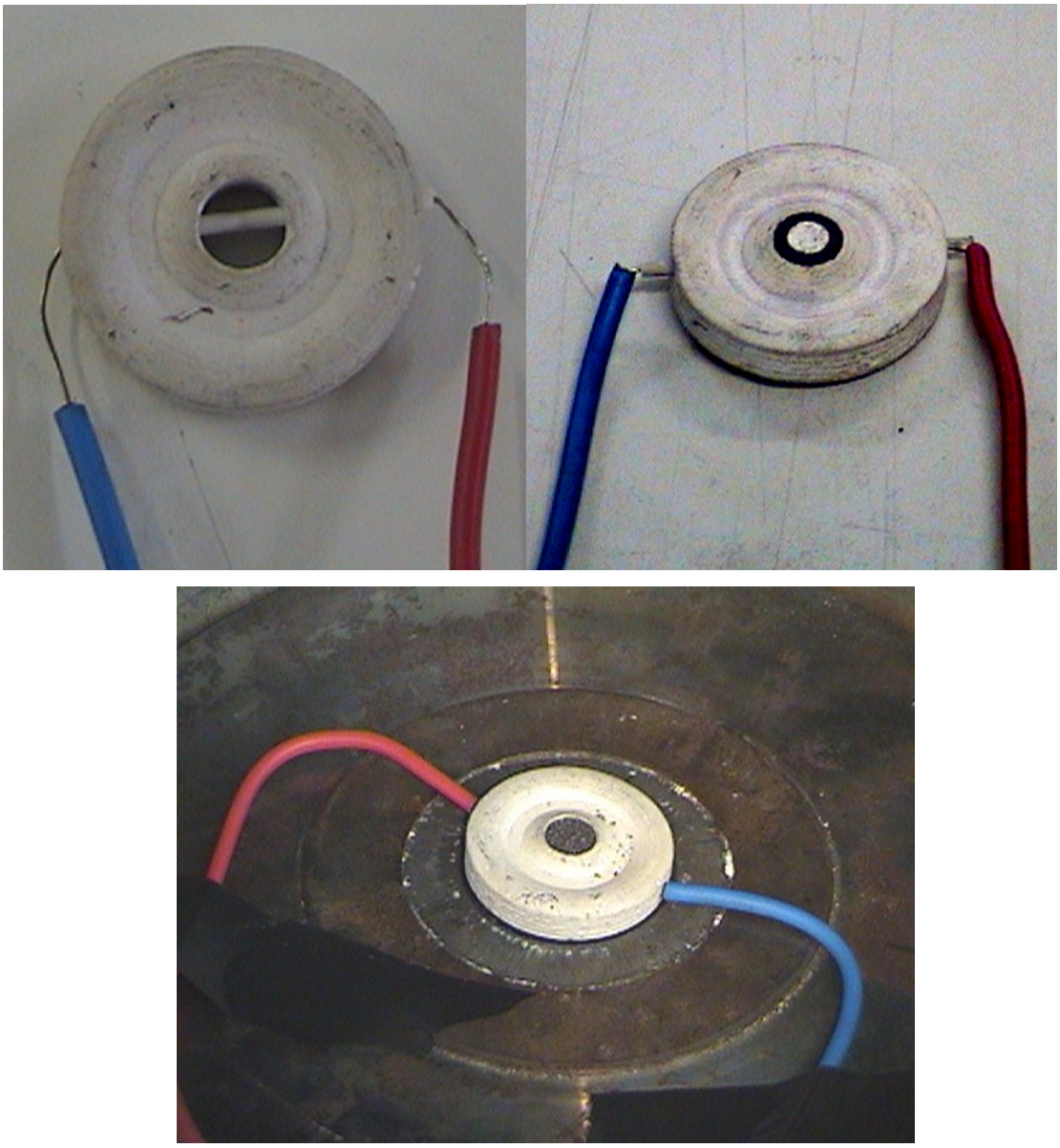


Figura 3.1 - Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar pronto para a execução da calibração da temperatura

3.2- Matéria-prima e Parâmetros

Na tabela 3.1, são apresentados os pós, com seus valores em grama e percentuais, como também os parâmetros, pressão, temperatura e tempo utilizados na sinterização.

Tabela 3.1 – Pós e parâmetros de sinterização

compósito	wNB		Al_2O_3		TiB_2		Si_3N_4		La_2O_3		P	T	t
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	GPa	ºC	s
I	2,1	42	0,9	18	0,9	18	0,6	12	0,5	10	7,7	2000	180
II	2,1	42	0,9	18	0,9	18	0,6	12	0,5	10	7,7	1700	180

Os compósitos sinterizados foram codificados: ex.: CA3c-II (CA3c→número de ciclo; II→mistura).

A preparação das misturas reativas foi realizada em duas etapas distintas, em função da tabela 3.1; as características ponto de fusão e densidade dos pós podem ser observadas na tabela 3.2. Os pós foram pesados em uma balança analítica SCALTEC, modelo SBC 31-2220g, com resolução de 0,0001g. Após a pesagem, a mistura foi submetida ao processo de moagem de alta energia.

Tabela 3.2 - Característica dos pós utilizados

Material	Ponto de Fusão (ºC)	Densidade Aparente a 20ºC (g/cm^3)
wNB	2967	3,50
Al_2O_3	2072	4,10
TiB_2	3230	4,52
Si_3N_4	1900	3,44
La_2O_3	2315	6,51

3.3 - Moagem de Alta Energia (MAE)

Após o processo de preparação, a mistura foi submetida ao processo de moagem de alta energia com o objetivo de obter uma mistura nanométrica dos pós.

Os procedimentos experimentais na moagem de alta energia, adotados nesta pesquisa, foram os seguintes:

– razão entre a massa das esferas e a massa total dos reagentes 10%;

– preparação e limpeza do recipiente (jarra) de moagem e introdução do anel de vedação em sua tampa;

– adição das esferas de moagem;

– fechamento da jarra, com a tampa já contendo o anel de vedação. O procedimento de fechamento foi feito em condições normais de pressão e temperatura. Não foram considerados procedimentos para minimizar a presença de ar no interior do recipiente;

– montagem da jarra carregada, em um moinho de alta energia (SPEX 8000), e início da moagem de alta energia;

– programação do tempo de moagem e de descanso durante o processo de moagem de alta energia; nesse caso, foram 2 horas de moagem e 1 hora de descanso. Assim, o temporizador do moinho foi programado para períodos de 20 minutos de moagem e 10 minutos de descanso. Esse tempo foi necessário para se obterem misturas de pós em escala nanométrica;

.– interrupção da moagem de alta energia, após o tempo programado, para a coleta das amostras.

Figura 3.2- Moinho de alta energia. À esquerda, recipiente (jarra)

3.4 - Preparação do Compacto e da Célula de Reação

Após o término da moagem, a mistura obtida foi levada à estufa para secagem, permanecendo por 2 horas, a 180ºC. A seguir, o tubo aquecedor foi inserido na cápsula deformável e a mistura foi colocada, cuidadosamente, no interior do tubo aquecedor, que foi compactado e selado, com os discos de grafite/calcita diretamente nas cápsulas deformáveis apropriadas para a execução do processo de sinterização. Após esse processo, a cápsula montada foi levada à estufa por 30min, a 100ºC. Os componentes da célula reativa podem ser observados na figura 3.3.

Além da mistura, a célula reativa é constituída pelos seguintes componentes:

1 – meio comprimível, constituído por uma cápsula de calcita;

2 – tubo aquecedor de grafite com 7mm de altura, 7mm de diâmetro externo e espessura de 1mm;

3 – discos constituídos de 50%p de grafite e 50%p de calcita de 1,0mm de espessura e diâmetro de 5 mm;

4 – compacto da mistura reativa.

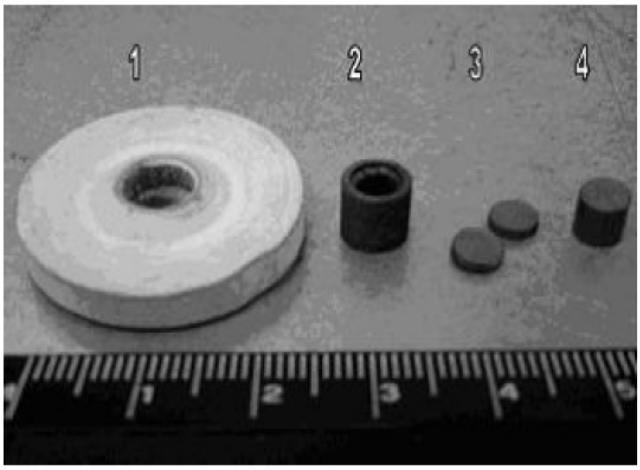


Figura 3.3 - Componentes da montagem da célula reativa: (1) cápsula de calcita deformável; (2) tubo aquecedor; (3) tampa de grafite; (4) compacto da mistura reativa

3.5 – Execução do Processo de Sinterização

Para essa etapa, foi utilizada a prensa hidráulica especial de 630 toneladas de força, figura 3.4, equipada com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade central.

Figura 3.4 – Prensa hidráulica especial, 630 toneladas de força

Para a execução do processo de sinterização, foi utilizado o regime de aplicação cíclica dos parâmetros de pressão, temperatura e tempo. Cada ciclo de sinterização consiste no aumento da pressão até o valor de 7,7GPa. Ao se atingir o patamar de pressão, o sistema de aquecimento é acionado e ocorre o aumento da temperatura até atingir o patamar de 2.000ºC, no caso do compósito I, e 1.700ºC, no caso do compósito II, e essas condições são mantidas por 3 minutos. Ao final dessa etapa, o aquecimento é desligado e a pressão é abaixada até o patamar de 6,5GPa, e essas condições mantidas por cerca de um minuto. Ao final desse intervalo, inicia-se um novo ciclo. No presente estudo, foram executados experimentos com o número de ciclos variando de 1 até 5 ciclos.

3.6- Caracterização dos compósitos

3.6.1 - Determinação da Densidade da Mistura

A densidade de uma substância composta, ou de uma mistura, é o coeficiente entre a soma das massas da mistura e a soma dos coeficientes das massas da mistura e a massa específica de cada elemento da mistura, respectivamente.

De acordo com as tabelas 3.1 e 3.2, tem-se a densidade (ρ) da mistura do compósito I e II, agora denominadas ρ. Calcula-se pela fórmula abaixo (eq. 3.1):

$$\rho = \frac{M_{(wBN)} + M_{(Al2O3)} + M_{(TiB2)} + M_{(Si3N4)} + M_{(La2O3)}}{\frac{M_{(wBN)}}{\rho_{(wBN)}} + \frac{M_{(Al2O3)}}{\rho_{(Al2O3)}} + \frac{M_{(TiB2)}}{\rho_{(TiB2)}} + \frac{M_{(Si3N4)}}{\rho_{(Si3N4)}} + \frac{M_{(La2O3)}}{\rho_{(La2O3)}}} \qquad \text{(eq. 3.1)}$$

3.6.2- Determinação da Densidade e da Porosidade do compacto

A medida da densidade é um aspecto importante a ser avaliado, pois, com a densificação, consegue-se avaliar a efetividade da sinterização.

A densidade foi calculada por meio do método de Arquimedes, pelo qual pesam-se a massa seca, massa úmida e massa imersa e, com as fórmulas abaixo, calculam-se a densidade (eq. 3.2) e a porosidade (eq. 3.3), respectivamente.

$$\rho_a = \frac{M_S}{(M_u - M_i)} \qquad \text{(eq. 3.2)}$$

$$P_a = \frac{M_u - M_S}{(M_u - M_i)} \qquad \text{(eq. 3.3)}$$

3.6.3- Densificação do Compósito

A densificação do compósito é o resultado do coeficiente entre a densidade medida e a densidade teórica.

3.6.4 - Difração de raios X

A análise por Difração de raios X (DRX) teve como objetivo a caracterização de fases do material sinterizado. Essa análise foi utilizada com o intuito de investigar a formação dos compostos durante a sinterização, como nitretos de titânio e alumínio, e, ainda, fases prejudiciais como hBN, carbeto de titânio e contaminações como grafite e ferro.

As amostras foram inicialmente preparadas e posteriormente analisadas com o uso do difratômetro modelo URD65, da Shimadzu DRX 7000. Os difratogramas obtidos foram analisados e compararam-se 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.

3.6.5 - Transformação de α-Si_3N_4 em β-Si_3N_4

Para as duas fases de Si_3N_4, a fração de volume de transformação em β-Si_3N_4 pode ser, grosseiramente, estimada pela equação a seguir (YI ZHONG ZU, JING-YOU TANG, CUI-XIA TANG, 2009):

$$W\beta = 1 / [1+ (R\beta / R\alpha) (I\alpha / I\beta)] \qquad \text{(eq. 3.4)}$$

onde, Rα é o valor RIR de α-Si_3N_4; Rβ é o valor RIR de β-Si_3N_4; Iα refere-se à maior intensidade de pico de α-Si_3N_4; Iβ refere-se à maior intensidade de pico de β-Si_3N_4. A RIR é a relação entre as intensidades integradas do pico de interesse e de um padrão conhecido (Si_3N_4, nesse caso), Rβ / Rα = 0,6812; a partir da análise de DRX e a fórmula, pode-se estimar a composição do Si_3N_4.

3.6.6 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura teve como objetivo analisar as camadas de ligante e associar o aspecto dessas camadas com as propriedades apresentadas pelos compósitos, 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, modelo Supercan - SSX – 550, com EDS acoplado.

Os compósitos foram fraturados, a temperatura ambiente; logo após, foram fixados em um suporte específico, utilizando-se fita condutora de carbono e foram analisados por microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de microanálise por EDS (espectrometria por dispersão de energia), também realizada no microscópio eletrônico de varredura, foi utilizada na definição dos elementos contidos no compósito, obtido após sinterização.

3.6.7 - Mapeamento por EDS

O mapeamento por EDS está relacionado à distribuição dos elementos presentes na amostra por EDS, em raios X característicos.

3.7 – Propriedades mecânicas

3.7.1 - Ensaio de Dureza da Peça

A dureza Rockwell C (HRc) do material da peça a ser usinado - aço rápido - foi medida no durômetro PANTEC, modelo RBS, e aplicada uma pré carga de 10 Kg para acomodação do penetrador; logo após, uma carga de 150 Kg.

3.7.2 - Ensaio de Microdureza do Compósito

Esse ensaio consiste na impressão de uma pequena marca, feita na superfície do corpo de prova pela aplicação de uma força em um penetrador, geralmente com ponte de diamante. A microdureza caracteriza-se pelo uso de cargas baixas, que irão produzir impressões com dimensões da ordem de micrômetros (WARREN, 2007).

A dureza de um sólido consiste na capacidade que ele 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, podendo essa pressão média ser correlacionada diretamente com sua dureza. Existe uma

relação entre os valores de dureza e a curva de tensão *versus* deformação do material (SASSO, 2008).

A microdureza é importante porque está relacionada a propriedades do material em estudo ou aspecto de desempenho deste, incluindo abrasão, usinabilidade, entre outros.

A conversão de dureza Vickers (Hv) →GPa é feita da seguinte forma: GPa = Hv x 0,009807.

Os compósitos foram submetidos ao teste de microdureza Vickers, utilizando microdurômetro Shimadzu Type M, com carga de 19,614 N, pelo tempo de 10 segundos. Foram realizadas medições em nove pontos diferentes da superfície das amostras, conforme figura 3.5.

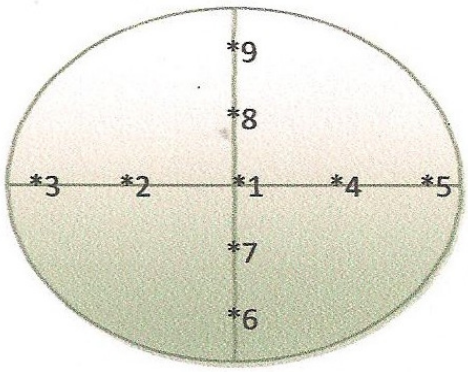


Figura 3.5 - Desenho esquemático dos pontos de indentação do ensaio de microdureza Vickers

3.7.3 - Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura de um material é a resistência do material à propagação de trincas e se caracteriza por um fator crítico de intensidade de tensão (K_{1C}) como o valor limite de intensidade de tensão, que pode ser aplicado a um material, em que ocorrerá a propagação de trincas (McKIE, 2009).

Segundo a Teoria de Griffith, pode ser definido como um fator de intensidade de tensão (K) que estabelece a magnitude do campo de tensão, causado por uma trinca. Ou seja, depende da geometria e tamanho da trinca e da intensidade da carga aplicada. Existem várias funções que definem esse fator K, como pode ser visto na equação 3.5 (GARCIA et al., 2000):

$$K = f(\sigma, a) \qquad \text{(eq. 3.5)}$$

Onde:

a = dimensões da trinca;

σ = tensão

A fratura frágil é especificada através do valor crítico do fator de intensidade de tensão, que é chamado de tenacidade à fratura (K_{1C}). Geralmente o fator K_{1C} é utilizado no que se refere a um modo específico de fratura – plana.

Como citado anteriormente, existem várias maneiras de se obter o valor de K_{1C}. Para isso, são utilizadas as indentações e trincas que se formam nas amostras durante as medidas de microdureza e a carga aplicada, como pode ser observado na figura 3.6. A medida de K_{1C} é obtida através da equação 3.6 (HANYALOGLU et al., 2001):

$$K_{1C} = 1{,}705 * (W * HV)^{0{,}16} \qquad \text{(eq. 3.6)}$$

e

$$W = \frac{P}{L} \qquad \text{(eq. 3.7)}$$

Onde:

K_{1C} = tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$);

HV = dureza Vickers (kgf/mm^2);

P = carga aplicada (kgf);

L = somatório das trincas superficiais formadas (mm);

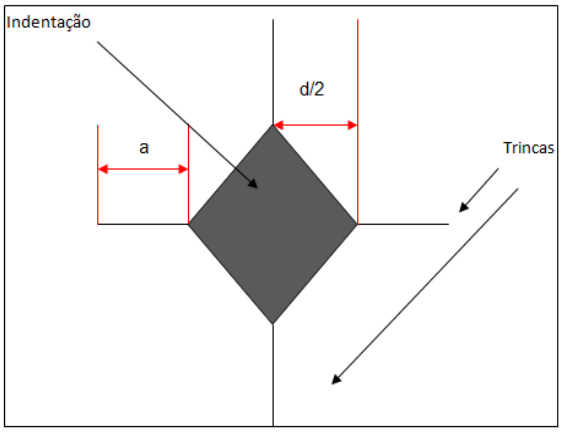


Figura 3.6 – Desenho esquemático de uma indentação de ensaio de microdureza Vickers com as trincas formadas durante a aplicação da carga

3.7.4 - Ensaio de Compressão

Para a realização do ensaio de compressão, foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos Instron, modelo 5582.

Nesse ensaio, é registrada a relação entre a força compressiva aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova até a sua destruição. Foram realizados testes de compressão diametral para determinar a tensão de tração. O valor da tensão é calculado pela fórmula:

$$\sigma tr = \frac{2F}{dh} \qquad \text{(eq. 3.8)}$$

Onde:

σ – Tensão de tração, N/m^2;

F – Força aplicada, N;

d – diâmetro da amostra, m

h – Altura da amostra, m.

3.7.5 - Análise de Desgaste por Torneamento

Essa etapa teve como objetivo determinar a efetividade da sinterização, através de testes reais de usinagem. O compósito à base de wBN foi fixado no porta-ferramentas e este, por sua vez, fixado ao torno mecânico ROMI – TORMAX 20A, como pode ser observado na figura 3.8. O compósito à base de wBN foi submetido ao ensaio de desgaste, através da usinagem de um disco de aço rápido, de diâmetros internos e externos de 45mm e 90mm, respectivamente. A condição de desgaste foi avaliada em função da perda de massa do compósito e da peça usinada, em operações de torneamento (faceamento) realizadas no torno mecânico mostrado na figura 3.8, utilizando-se o porta-ferramentas ilustrado na figura 3.7.

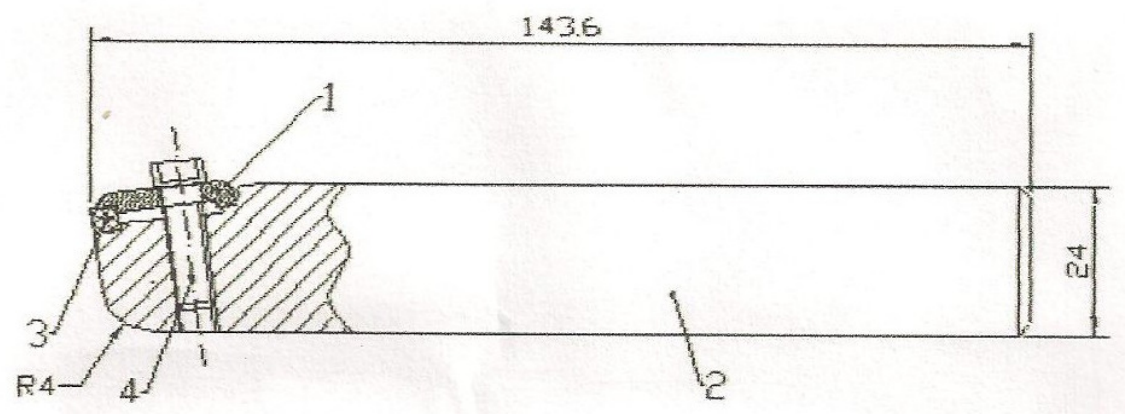


Figura 3.7 - Porta-ferramenta utilizado nos ensaios de torneamento: 1– arruela de fixação; 2 – suporte; 3 – compósito de wBN; 4 – parafuso de fixação

Figura 3.8 - Torno mecânico ROMI –TORMAX 20A

3.7.5.1 - Condições de Usinagem

Condições de usinagem utilizadas nos dois tipos de compósitos I, II:

- avanço → 0,019mm / rotação (CFGJM);
- profundidade → 0,1mm;
- rotação → 1000 RPM;

- ângulo da ferramenta → 45º;
- tempo de usinagem → 1 minuto e 20 segundos (1`20``);
- sem refrigerante

3.7.6 - Rugosidade Superficial

A Microscopia Confocal a Laser tem como objetivo fornecer informações sobre a textura da superfície horizontal e rugosidade e, também, avaliar a superfície do compósito.

Foi utilizado o microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000. Esse microscópio a laser obtém melhor resolução em relação ao MEV, diminuindo o comprimento de onda da fonte de luz. Ele permite observar a rugosidade em linha e plano, podendo ser feita a rugosidade de toda a superfície. A tecnologia confocal pode também ser usada como um sensor de altura.

A forma mais comum de referência à rugosidade de uma superfície é através da rugosidade média ou R_a. Essa grandeza é definida como a média aritmética do desvio de altura da superfície, a partir de uma linha média através do perfil. A linha média é definida de forma que áreas iguais do perfil ficam acima e abaixo dessa linha (figura 3.9).

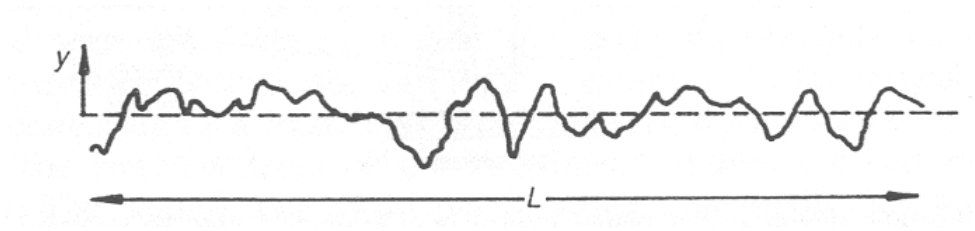


Figura 3.9 - Perfil de acabamento superficial é um gráfico da altura da superfície y, relativa à linha média, contra a distância L

Tabela 3.3 - Adaptação da tabela ISO 1302

ACABAMENTOS SUPERFICIAIS **(ISO 1302)**

SÍMBOLOS DE RUGOSIDADE

TIPOS DE USINAGEM

Tipo de usinagem	Médio			Fino			Finíssimo		
Símbolo	N9, (▽▽)	N8, ▽	N7	N6, (▽▽▽)	N5, ▽	N4	N3, (▽▽▽▽)	N2, ▽	N1
Grupos de rugosidade	N9	N8	N7	N6	N5	N4	N3	N2	N1
R_a em mícron	6,3	3,2	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025
Serragem, corte									
Limagem									
Aplainamento									
Torneamento									
Broqueamento									
Escareação									
Perfuração									
Fresagem									
Brocagem									
Raspagem									
Retífica vertical									
Retífica tangencial									
Brunidura									
Super retífica									
Esmerilhamento									
Polimento									

Rugosidade para esboço — *SINAL ANTIGO* ( )

Rugosidade obtida prática normal — *SINAL ATUAL* ▽

Rugosidade obtida com cuidados especiais

R_a = Valor médio aritmético da rugosidade, dando a diferença média do perfil da superfície da linha mediana.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 –Aspectos Gerais

O objetivo central dos experimentos realizados nesta tese foi desenvolver compósitos superduros, a partir de wBN, para aplicação em ferramentas de usinagem, em particular na usinagem de alta velocidade. Foram utilizadas as composições, quantidade de ciclos de sinterização e efeito da temperatura de sinterização para pesquisas em relação às propriedades dos compósitos.

Conforme mencionado na metodologia, a preparação da mistura dos pós iniciou-se com a moagem em moinho de alta energia. A composição da mistura de partida é constituída por 42% de wBN, 18% de Al_2O_3, 18% de TiB_2, 12% de Si_3N_4 e 10% de La_2O_3. Essa composição foi escolhida visando à obtenção de compósitos bem densificados, com elevada dureza e alta tenacidade à fratura. Segundo dados reportados na literatura (HOTTA et al., 2008), compósitos obtidos a partir de cerâmicos e nitreto de boro são materiais promissores para aplicação em ferramentas de corte e usinagem de alta velocidade devido a sua inércia em relação ao ferro. Na figura 4.1, está apresentado o difratograma do pó obtido após a moagem de alta energia. Observa-se a formação de novas fases em relação à mistura inicial, tais como o SiAlON, AlN, hBN e B_2O. Também é notada a fase β-Si_3N_4.

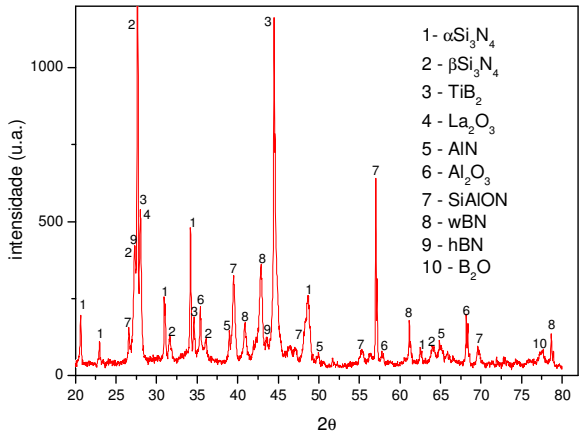


Figura 4.1 – Difratograma de raios X da mistura dos pós, após a moagem.

A função do Si_3N_4 é atuar como reforço, evitando a propagação de trincas, por meio do chamado mecanismo “crack deflection” (KLIMCZYK et al, 2011). O La_2O_3 foi escolhido como aditivo, uma vez que, segundo Cuiwei e seus colaboradores (2003), esse óxido melhora as propriedades dos compósitos à base de cBN-Si_3N_4. O TiB_2 e o Al_2O_3 são amplamente utilizados como ligantes na sinterização do cBN e, portanto, dispensam maiores justificativas.

Para a obtenção dos dados necessários à elaboração desta tese, foram sinterizados 6 compactos para cada ciclo de sinterização, num total de 60 corpos de prova. Na figura 4.2, estão apresentadas amostras dos compactos, bem como a ferramenta de usinagem equipada com um dos compósitos.

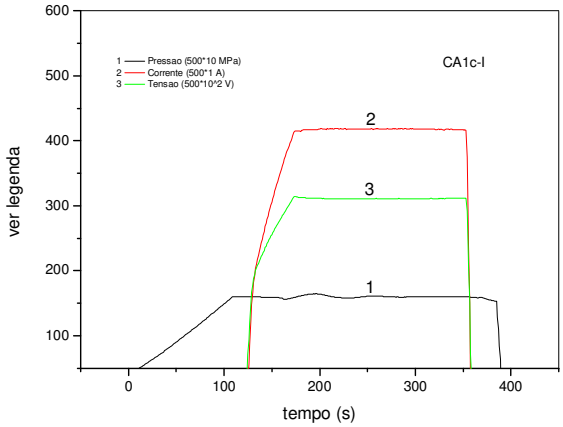
Figura 4.2 – Compósitos obtidos e ferramenta equipada com um dos compósitos

4.2 – Comportamento dos parâmetros de sinterização

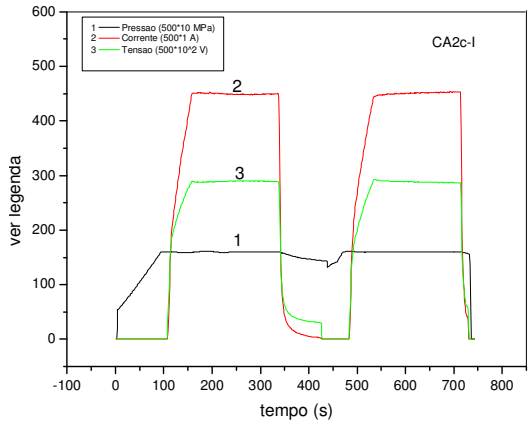
Como descrito na metodologia, cada ciclo de sinterização foi automaticamente monitorado via registro dos parâmetros indiretos do processo, ou seja, corrente elétrica, tensão e pressão hidráulica. Na figura 4.3, estão apresentados os gráficos alcançados com a sinterização dos compactos obtidos com a mistura I.

A observação da figura 4.3 mostra que, no compósito CA1c-I, ocorreu uma variação de pressão. Provavelmente esse comportamento pode ser originado em função de alguma transformação de fases, ou formação de compostos oriundos da interação entre os componentes da mistura. Pode indicar também uma alta porosidade e baixa densidade da mistura inicial. Em CA2c-I, CA4c-I e CA5c-I houve uma pequena variação na pressão no 1º ciclo, se estabilizando nos ciclos seguintes; em CA3c-I, a variação de pressão foi um pouco maior, mas também se

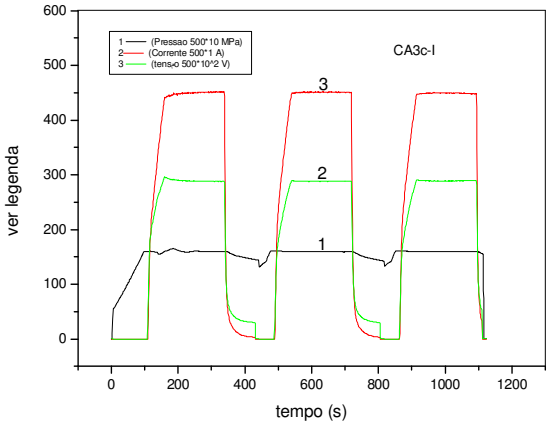
estabilizou nos ciclos seguintes. Isso pode ser um indicativo de que o nível de densificação dos compactos aumenta com o aumento do número de ciclos.



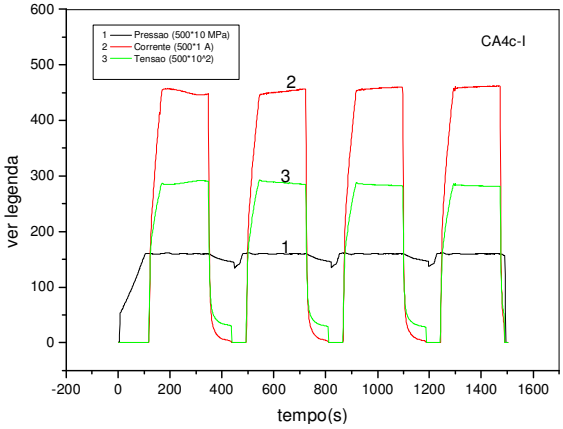
(a) 1 ciclo



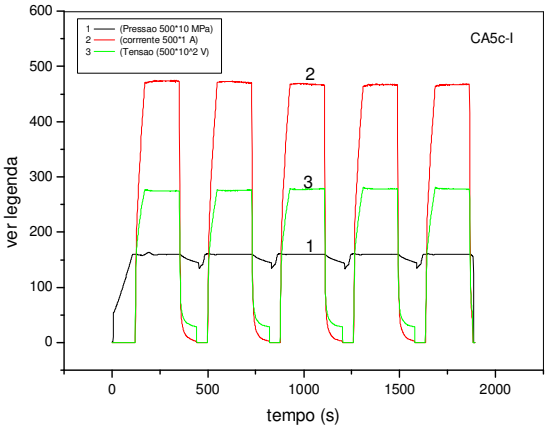
(b) 2 ciclos



(c) 3 ciclos



(d) 4 ciclos



(e) 5 ciclos

Figura 4.3 – Variação dos parâmetros indiretos durante a sinterização em 2000°C do compósito I.

A corrente elétrica em CA1c-I, CA2c-I, CA3c-I, teve um pequeno aumento. Na amostra CA4c-I, houve uma queda de corrente no 1º ciclo e manteve tendência de alta nos ciclos seguintes. Já na amostra CA5c-I, observa-se um pequeno aumento no 1º ciclo, uma leve queda no 2º ciclo e manteve a corrente em alta nos ciclos seguintes. Essa tendência do aumento de corrente nos compósitos, provavelmente, indica que está ocorrendo a transformação do wBN em cBN. Por outro lado, essas mudanças podem ser também atribuídas à transformação do α-Si_3N_4 em β-Si_3N_4.

Para as amostras sinterizadas com temperatura mais baixa, 1700°C, compósito II, não foram observadas diferenças significativas em relação aos parâmetros de sinterização. De forma geral, o comportamento dos parâmetros indiretos, durante a sinterização dos compósitos II, foi o mesmo daquele apresentado na figura 4.3.

4.3 – Caracterização

4.3.1 – Compósito I

4.3.1.1 – Densidade

Os compósitos comerciais conhecidos como o Belbor e o Kirobit possuem, respectivamente, densidade de 3,42 - 3,50 g/cm^3 e 3,20 - 3,34 g/cm^3; (BARRY, 2005). No trabalho reportado por McKie (2009), a quantidade de Al varia entre 15% e 25% e a densidade dos compósitos ficou entre 3,38 g/cm^3 – 3,41 g/cm^3. Conforme pode ser observado nas tabelas 4.1 e 4.2, os compósitos I apresentam melhores resultados.

Segundo dados da literatura, para o cBN, os melhores valores para a densificação são obtidos com tempo de sinterização variando entre 3 - 7 minutos (BEZHENAR et al., 2010).Neste trabalho, o tempo de sinterização em todos os ciclos foi de 3 minutos, sendo observados bons níveis de densificação. Ressalta-se que o melhor nível de densificação, 98,88%, foi alcançado para a amostra obtida a partir de cinco ciclos. Isso demonstra que sinterização, via aplicação cíclica da pressão e da temperatura, permite a obtenção de compósitos bem consolidados. Conforme já demonstrado por Skury e colaboradores (2012), existe uma clara tendência para a elevação dos níveis de densificação em função do aumento do número de ciclos. Por outro lado, os resultados mostram que os parâmetros de pressão e temperatura

aplicados não foram adequados para a obtenção de compósitos completamente consolidados (100% de densificação).

A queda observada na porosidade pode ser atribuída ou ao crescimento dos grãos, ou ao rearranjo da estrutura. Esse mesmo comportamento foi notado por Park e seus colaboradores (2007) ao sinterizar nitreto de silício com alumina e óxido de lantânio. Ainda segundo esses mesmos autores, o óxido de lantânio atua como uma espécie de catalisador da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do nitreto de silício.

Tabela 4.1 – Densidade e porosidade / compósito I

N° de ciclos	Densidade (g/cm^3)	Porosidade(%)
1	3,60 ± 0.05	10,5
2	3,61 ± 0.05	9,6
3	3,66 ± 0.05	7,1
4	3,81 ± 0.11	6,6
5	3,88 ± 0.12	5,7

Tabela 4.2– Densificação dos compósitos I

N° de ciclos	Densidade medida (g/cm^3)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densificação (%)
1	3,60	3,93	91,60
2	3,61	3,93	91,86
3	3,66	3,93	93,13
4	3,81	3,93	96,94
5	3,88	3,93	98,72

4.3.1.2 – Estrutura e Microestrutura

As análises de fase foram realizadas por difração de raios X, usando radiação de Cu-Kα e comprimento de onda de 1,5406 Å. O objetivo é identificar as fases presentes nos compósitos, tais como: wBN, cBN, TiB2, Al_2O_3, La_2O_3, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, AlN, SiAlON, TiN. Os difratogramas obtidos são apresentados na figura 4.4. Em todos os difratogramas, foram feitas identificações de picos de difração significativos das fases iniciais e das fases resultantes de reações ocorridas. Existe a possibilidade de ocorrência de outras fases, em que a quantidade relativa foi baixa e não houve picos significativos.

No trabalho de Rono et al., (2002), a partir da sinterização do cBN-TiN-Al foram identificados picos de cBN, TiB_2, AlN, nos quais foi mostrado que, durante a

sinterização, o Al reagiu com grãos de cBN e TiN, formando novos compostos AlN eTiB_2. A formação de TiB_2, TiN e AlN eleva a microdureza e reforça a matriz.

No trabalho de Shaojieet et al. (2011) foram identificados picos de cBN, Al_2O_3, α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, AlN, SiAlON. A transformação de α-Si_3N_4→β-Si_3N_4 e a formação de AlN, SiAlON também elevam a microdureza e reforçam a matriz.

Conforme pode ser observado na figura 4.4, além das fases iniciais, da transformação do α-Si_3N_4→β-Si_3N_4, de parte do wBN→cBN e da reação que resultou no SiAlON, em CA3c-I, CA4c-I e CA5c-I ocorreu a formação do TiN.

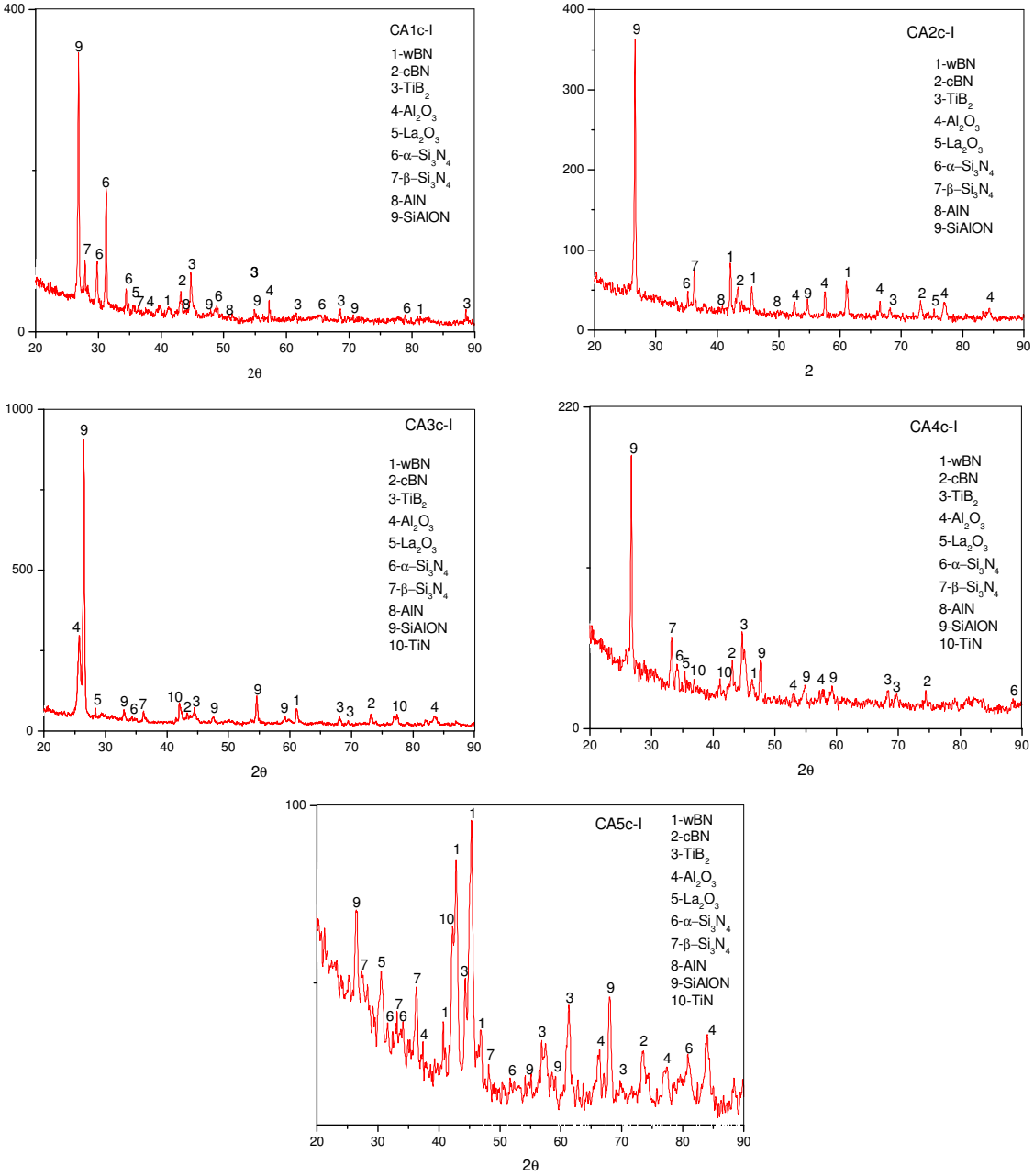


Figura 4.4 – Difratogramas de raios X das amostras do compósito I.

O TiN possui coeficiente de expansão térmico com valor intermediário entre o wBN e a alumina. Portanto, a presença de TiN na estrutura, além de contribuir para o aumento da dureza, também tem efeito benéfico, uma vez que ele pode prevenir a formação de trincas na microestrutura. Esse mesmo efeito foi observado por Eremets e seus colaboradores (1998).

A formação do SiAlON é atribuída à reação entre o nitreto de sílicio e a alumina (SOUZA et al,. 2010). Em termos de propriedades mecânicas, a presença do SiAlON na microestrutura é desejável. Segundo Warren (1992), o SiAlON, em virtude da morfologia alongada de suas partículas, pode servir como obstáculo para propagação de trincas, podendo ativar o mecanismo de tenacificação conhecido como deflexão de trinca, considerado como mais importante e significativo para o aumento da tenacidade à fratura (WARREN, 1992; SOUZA et al., 2010).

A formação do AlN é desejável, uma vez que ele atua como inibidor da transformação reversa wBN→hBN, melhora a condutividade térmica e contribui para o aumento da dureza dos compactos (LIN et al., 2011).

Outro aspecto relevante, quanto à análise da microestrutura dos compósitos, refere-se ao grau de transformação de fase α-Si_3N_4 → β-Si_3N_4. Em termos gerais, quanto maior é o grau de transformação, melhores são as condições de densificação dos compósitos (SKURY et al., 2012; YI ZHONG et al., 2009).

Conforme descrito na metodologia, item 3.7.1, o grau de transformação das fases (G_T) do Si_3N_4 pode ser estimado a partir dos difratogramas de raios X. Na tabela 4.3, estão apresentados os resultados obtidos para o comportamento do grau de transformação, em função do número de ciclos para o compósito I.

Tabela 4.3 – Grau de transformação α-Si_3N_4 → β-Si_3N_4 versus nº de ciclos

Número de ciclos	G_T (%)
1	42,31
2	65,97
3	66,61
4	67,21
5	67,24

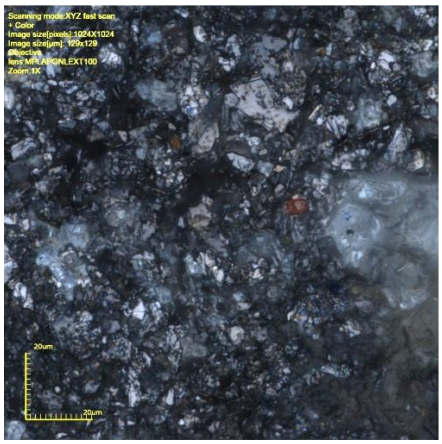
Os resultados apresentados na tabela 4.3 deixam claro a influência do número de ciclos sobre o G_T. Entretanto, as condições de sinterização não foram suficientes para a obtenção de 100% de transformação. Esse fato pode ainda estar

associado às grandes dificuldades encontradas na sinterização do Si_3N_4 observadas em outros trabalhos (HIRATA et al., 2000; Yang et al., 2001).A elevação do G_T também pode, eventualmente, ser atribuída à interação entre o Si_3N_4 e o La_2O_3.

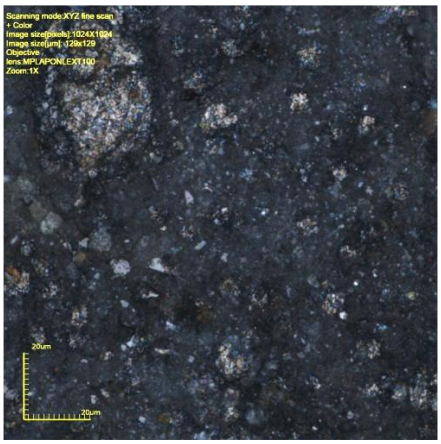
Observa-se que a relação das fases α e β-Si_3N_4 se altera com o aumento do número de ciclos. Normalmente, o transporte de massa e a transformação α→β-Si_3N_4 ocorrem entre 1550°C e 1700°C, em consequência do processo de solução reprecipitação (HIRATA et al., 2000; YANG et al., 2001). Entretanto, mesmo com 5 ciclos, ainda existe uma quantidade apreciável, acima de 30%, da fase α-Si_3N_4. Nesse ponto, é possível admitir que um maior grau de transformação pode ser obtido, alterando-se os parâmetros de sinterização. Comparando-se os dados das tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, pode-se inferir que, além da influência do número de ciclos, existe uma forte evidência de que as novas fases, formadas durante o processo de sinterização, são as responsáveis pelos níveis de densificação alcançados para o compósito I.

4.3.1.3 – Análise da Região de Fratura

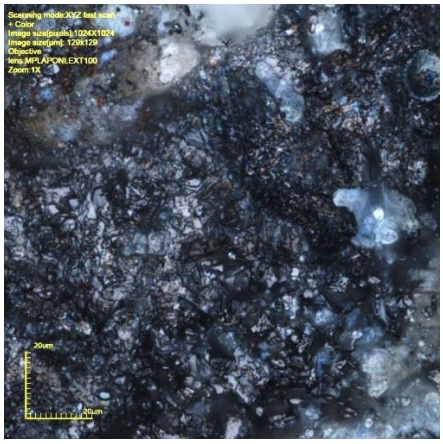
O aspecto da região de fratura dos compósitos está apresentado na figura 4.5. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura, consistindo, basicamente, de grãos de wBN, cBN, TiB_2 e Si_3N_4 distribuídos em uma matriz vítrea contendo Si, Al, La, O e N.



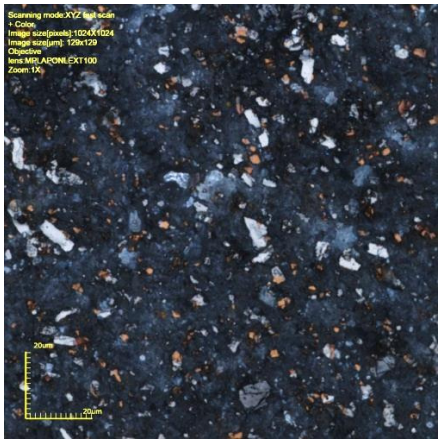
(a) 1 ciclo



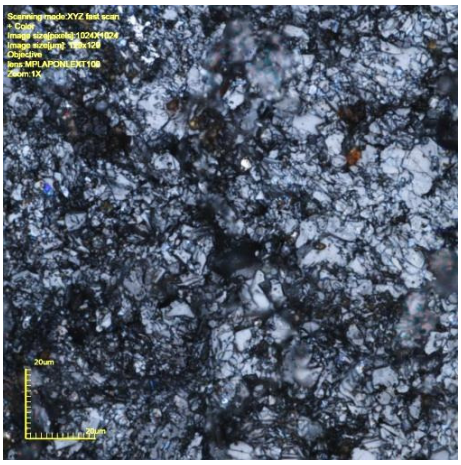
(b) 2 ciclos



(c) 3 ciclos



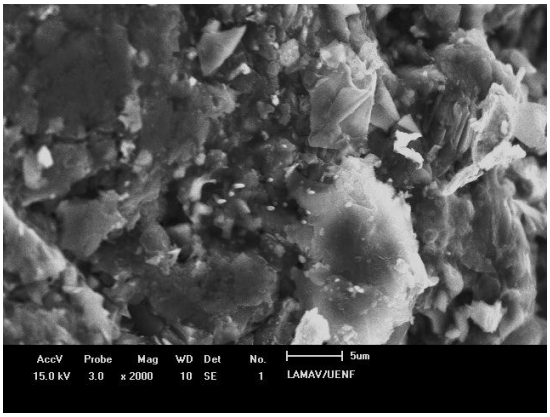
(d) 4 ciclos



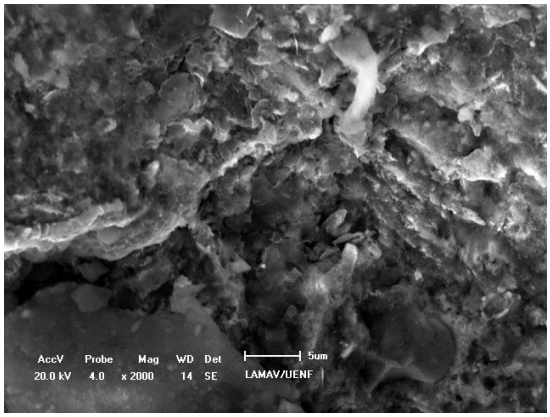
(e) 5 ciclos

Figura 4.5 – Aspecto da região de fratura dos compósitos I observado em microscópio confocal a laser, aumento de 2100X.

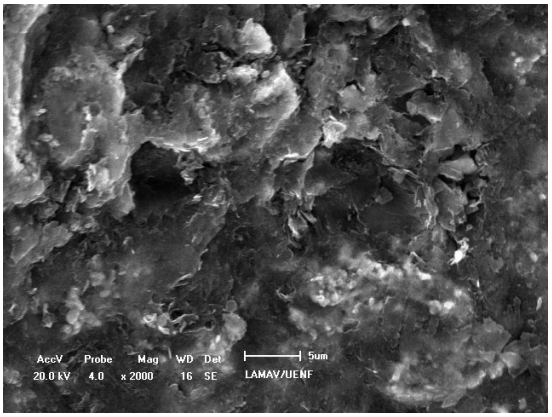
Observa-se que, com o aumento do número de ciclos, a microestrutura vai ficando cada vez mais refinada, ou seja, diminuição do tamanho dos grãos. Essa constatação pode ser melhor visualizada a partir da MEV, apresentadas na figura 4.6.



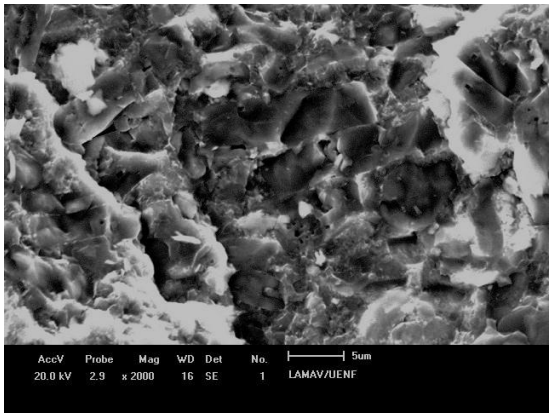
(a) 1 ciclo



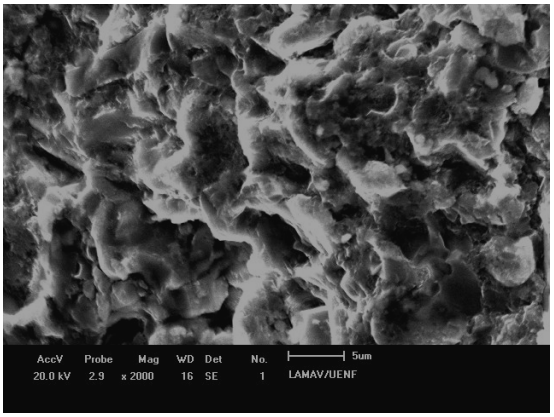
(b) 2 ciclos



(c) 3 ciclos



(d) 4 ciclos



(e) 5 ciclos

Figura 4.6 – MEV da região de fratura dos compósitos I

Para identificar a distribuição dos elementos nos compósitos, nas figuras 4.7 e 4.8, estão apresentados os resultados da análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS) para as amostras sinterizadas com 1 e 5 ciclos.

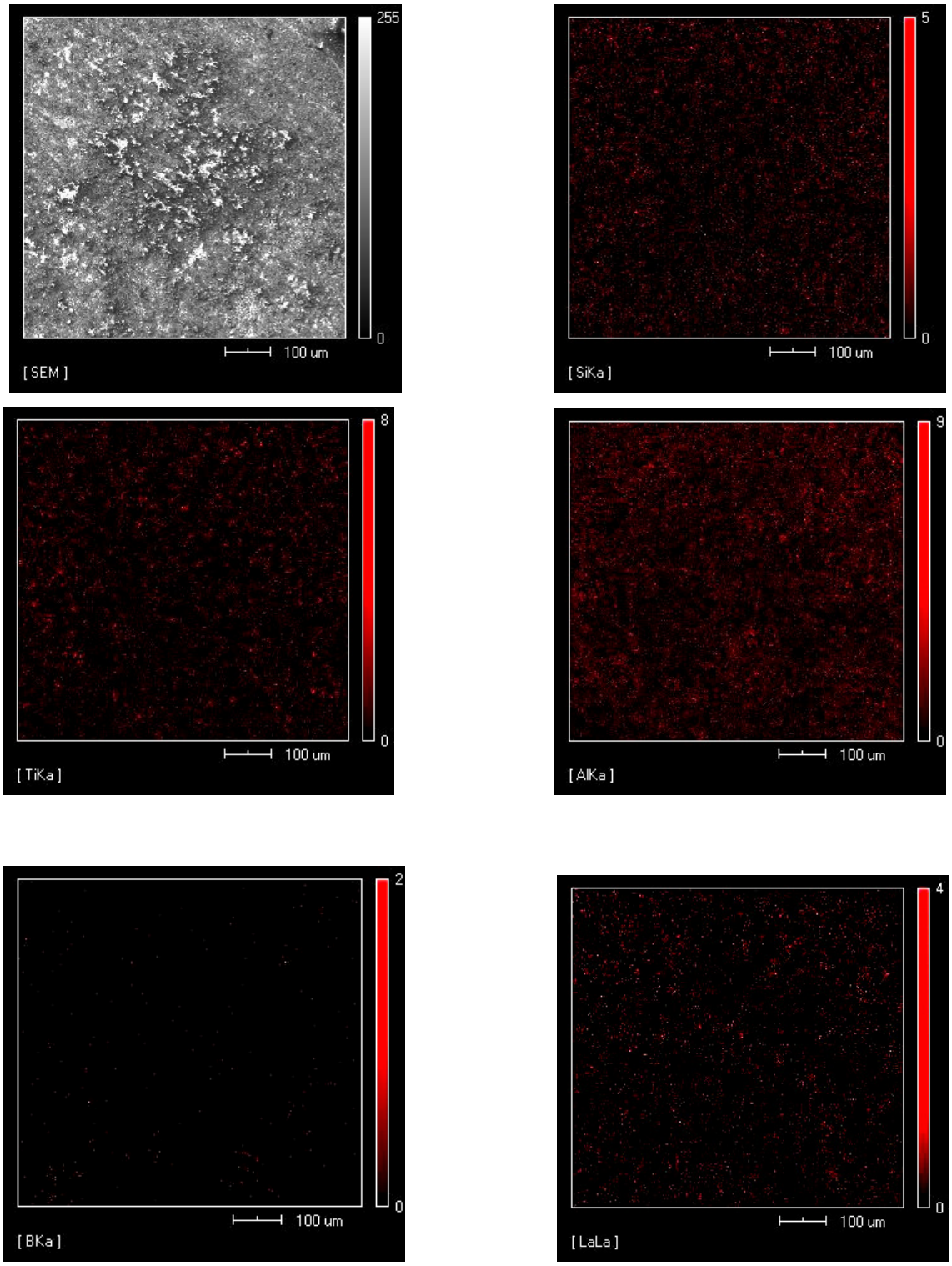


Figura 4.7 – Mapeamento por EDS do compósito I, obtido a partir de 1 ciclo de sinterização

Observando-se a figura 4.7, nota-se que a distribuição dos elementos exibe uma boa dispersão. Cabe mencionar que o boro, por ser um elemento leve, apresenta baixa contagem e, por isso, é difícil de ser detectado.

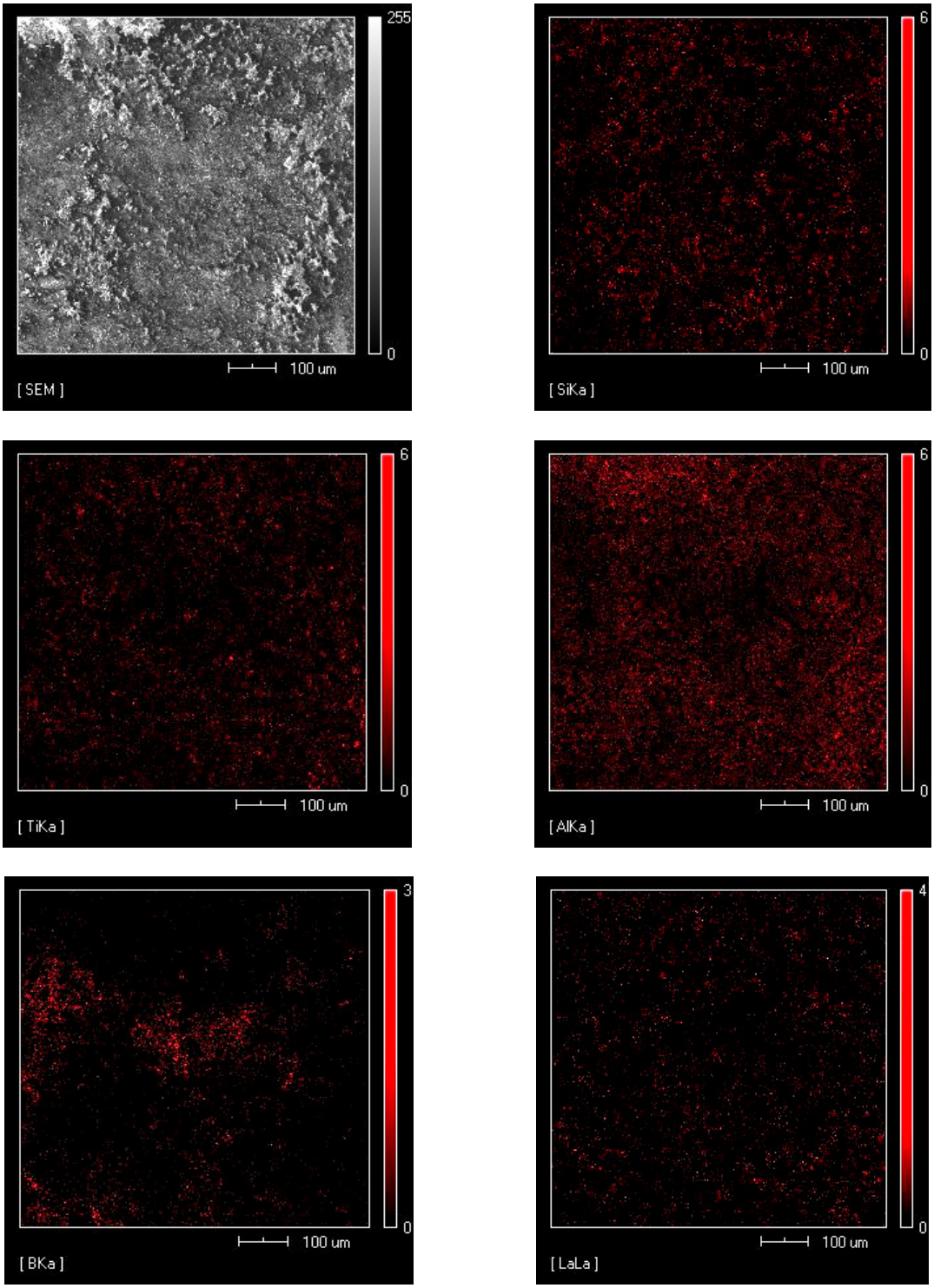


Figura 4.8 - Mapeamento por EDS do compósito I, obtido a partir de 5 ciclos de sinterização.

Como pode ser visto na figuras 4.6(d) e 4.6(e), existe uma quantidade apreciável de *pull-outs* e pouca porosidade. O comportamento de fratura dominante é do tipo transgranular. Isso se traduz no melhoramento das propriedades mecânicas, em particular da tenacidade à fratura. Essas constatações serão melhor discutidas no item 4.3.1.4.

Associando-se os resultados de densificação, porosidade e análise microestrutural, pode-se dizer que a quantidade de ciclos, aplicada no processo de sinterização no sistema em estudo, é fundamental para a obtenção de compactos densos. Conforme observado por Skury e colaboradores (2012), com o aumento do número de ciclos, observa-se o contínuo processo de recristalização das fases. Isso sugere que a variação cíclica da aplicação da pressão e da temperatura é um processo efetivo para melhorar a densificação dos compactos. Por outro lado, os parâmetros de sinterização aplicados não permitiram a produção de compactos completamente consolidados.

4.3.1.4 – Propriedades Mecânicas

4.3.1.4.1 –Microdureza

Considerando a aplicação de cerâmicas à base de nitreto de silício e nitreto de boro, em diversas áreas que exigem elevada resistência ao desgaste, como, por exemplo, em ferramentas de usinagem de alta velocidade, a microdureza torna-se uma das propriedades mais importantes desse material.

Dados reportados na literatura (LIANG et al., 1990; MCCOLM, 1990), mostram que os valores da microdureza dependem de diversos fatores, entre os quais podem ser citados as fases presentes, a porosidade e o tamanho de grão. Além disso, o estudo da microdureza pode revelar as alterações microestruturais ocorridas em função das condições de processamento das amostras (RONG et al., 2002).

Conforme mencionado na metodologia, as medidas da microdureza foram realizadas em nove diferentes pontos da amostra. Foi observado que a microdureza é maior na região central da amostra do que na periferia. Segundo Skury et al. (2012) e Rono et al. (2002), este já é um comportamento esperado em virtude da presença dos gradientes de temperatura dentro da câmara de compressão. Assim,

durante o processamento cíclico do material, associado com o gradiente de temperatura, ocorrem invariavelmente alterações nas propriedades do material. Pode-se, então, inferir que o interior do compósito está sendo repetidamente exposto às condições ideais de pressão e temperatura, ocasionando o aparecimento do fenômeno conhecido como "*oversintering*" (SHAOJIE et al., 2011; SKURY et al., 2012). Dessa forma, a variação das propriedades tecnológicas dos compósitos como ferramentas de corte é também afetada pela distribuição heterogênea da temperatura no interior do compósito durante a sinterização.

Levando-se em consideração que o aquecimento da amostra dentro da câmara de compressão ocorre da lateral para o centro da amostra, pode-se supor que a manipulação dos parâmetros de sinterização, principalmente da temperatura, pode resultar na obtenção de compósitos com melhores propriedades.

Na figura 4.9, está apresentado o gráfico da variação da microdureza em função da quantidade de ciclos.

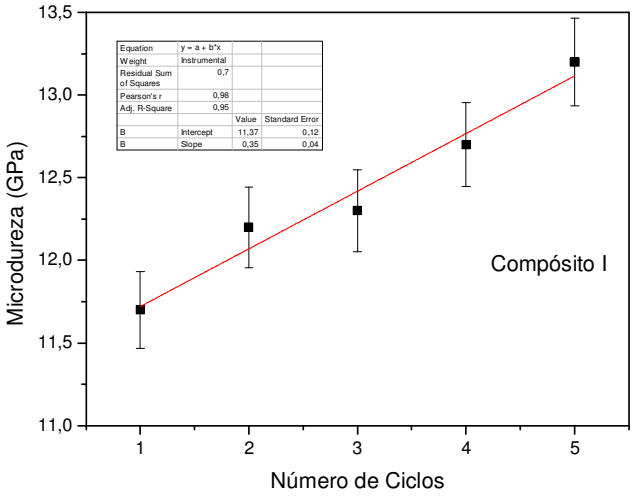


Figura 4.9 – Variação da microdureza em função do número de ciclos

Relacionando-se os resultados apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 com o gráfico da figura 4.9, nota-se de forma relativamente clara, a dependência da microdureza com a porosidade e com o grau de transformação α-Si_3N_4→ β-Si_3N_4. Comparando-se a porosidade das amostras obtidas com 1 e 5 ciclos, observa-se uma diminuição de mais de 45%, conforme mostrado na tabela 4.1, resultando em aumentos de até 12,8% sobre a microdureza dos compósitos.

O efeito da composição da fase intergranular (matriz) pode também ser observado. Conforme mostrado na tabela 4.3, o teor da fase βSi_3N_4 aumenta de

acordo com o aumento do número de ciclos. De 1 a 5 ciclos, ocorre um aumento de 59% no teor da fase β. Portanto, os níveis de porosidade da amostra, eventualmente, estão associados ao grau de transformação do nitreto de silício.

Esses fatos são perfeitamente explicados, quando se avalia isoladamente o processo de sinterização do nitreto de silício com aditivos de terras raras (ZIEGLER et al., 1987; SANDERS et al., 1985). A figura 4.10 ilustra o mecanismo de dissolução reprecipitação, durante a sinterização do nitreto de silício, no qual a microestrutura final, após o resfriamento, é caracterizada por grãos de β-Si_3N_4 alongados e uma fase amorfa secundária residual, ou parcialmente cristalina, localizada nos contornos de grão e nos pontos triplos, resultando em uma estrutura densa e praticamente livre de porosidade.

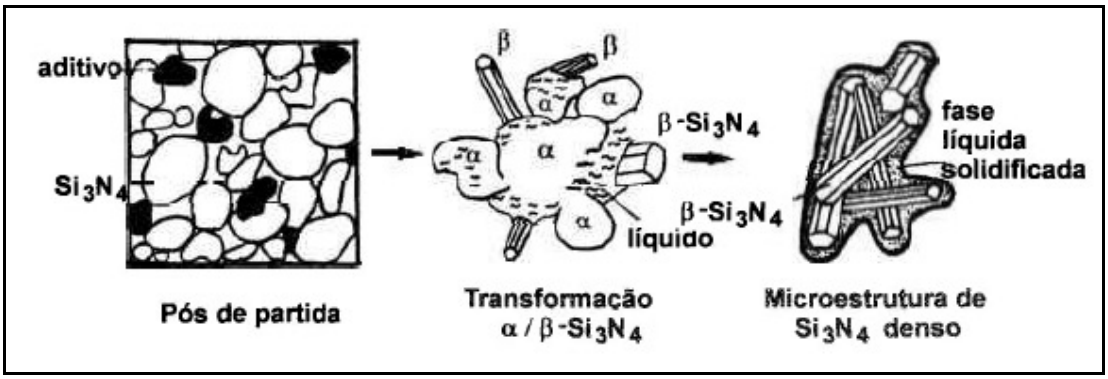


Figura 4.10 – Modelo do mecanismo de sinterização via fase líquida (adaptado de ZIEGLER et al., 1987).

Dessa forma, é evidente o efeito da composição da matriz na microdureza, a qual, por sua vez, é afetada pelo número de ciclos aplicados na sinterização. A variação observada para a microdureza fica em torno de 13%. Isso indica que, provavelmente, o aumento do teor da fase β-Si_3N_4 pode elevar ainda mais o valor da microdureza. Isso pode ser conseguido, ou pela alteração da composição inicial da mistura, ou considerando-se a variação da microdureza no centro e nas bordas dos compósitos, através da diminuição da temperatura.

4.3.1.4.2 – Tenacidade à Fratura (K_{IC})

Os valores encontrados para o K_{IC} estão apresentados na figura 4.11. Observa-se que a tenacidade é também influenciada pelo processo de aplicação cíclica dos parâmetros, uma vez que a mesma foi calculada a partir dos ensaios de

microdureza. Na figura 4.12, está mostrada a micrografia obtida por microcospia confocal da marca de identação após o ensaio de microdureza.

Sabe-se que, para materiais convencionais, a tenacidade à fratura diminui enquanto a sua dureza aumenta. Porém, para materiais nanoestruturados pode-se conseguir uma maior tenacidade à fratura do que o esperado para um determinado nível de dureza (JIA et al., 1998). Materiais com grãos nanoestruturados possuem maior área superficial e, consequentemente, mais espaço livre para a fase ligante percolar.

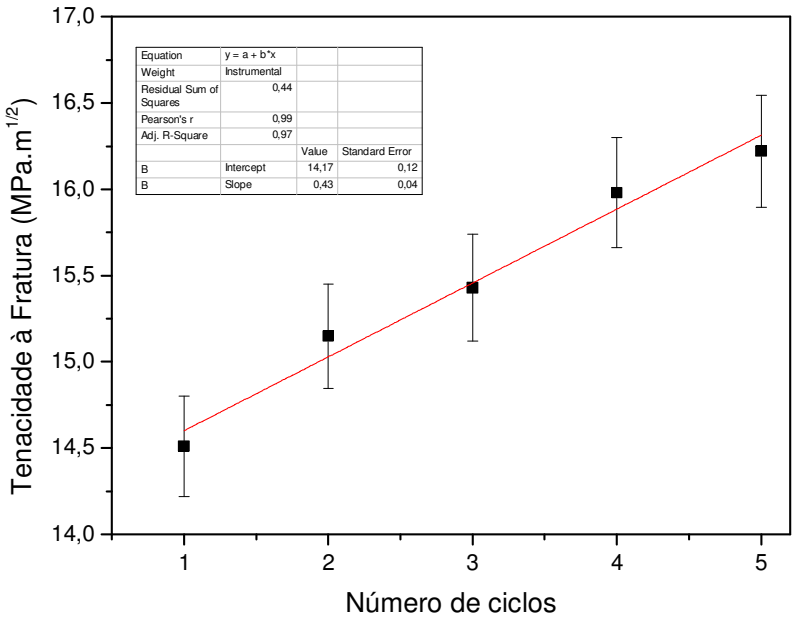
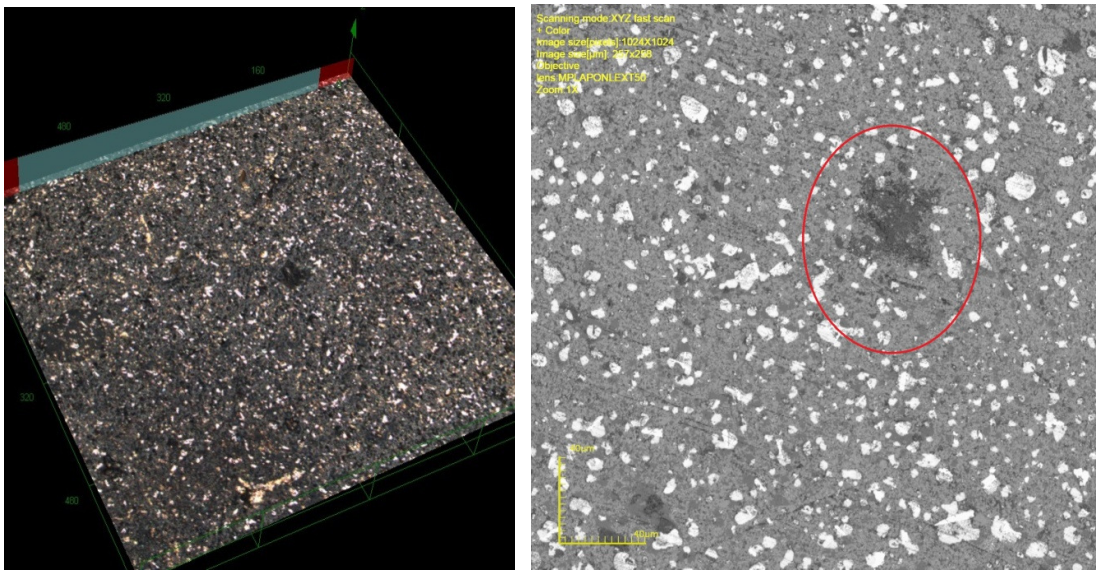


Figura 4.11 – Tenacidade à fratura em função do número de ciclos do compósito I



(a) (b)

Figura 4.12 – Marcas de identação. (a) x 260; (b) x1000

Comparando-se os gráficos das figuras 4.9 e 4.11, observa-se que ao maior valor de microdureza corresponde o maior valor da tenacidade. Isso justifica que, em materiais nanoestruturados, o K_{IC} não diminui com o aumento da microdureza.

Becher e seus colaboradores (1998) demonstraram que o modo de fratura intergranular aumenta a energia necessária para a propagação da trinca, resultando em valores elevados de K_{IC}. Existem vários fatores que podem induzir à ocorrência desse tipo de fratura. Esse mecanismo é observado quando uma microestrutura composta por grãos alongados é formada, sendo essa morfologia característica para o nitreto de silício e o SiAlON. Os grãos alongados conduzem a um significativo aumento do $K_{IC,}$ por elevarem a amplitude da deflexão da trinca. Na figura 4.13, está mostrado um esquema ilustrando esse mecanismo e, na figura 4.14, pode-se observar o comportamento de propagação da trinca observada no microscópio confocal.

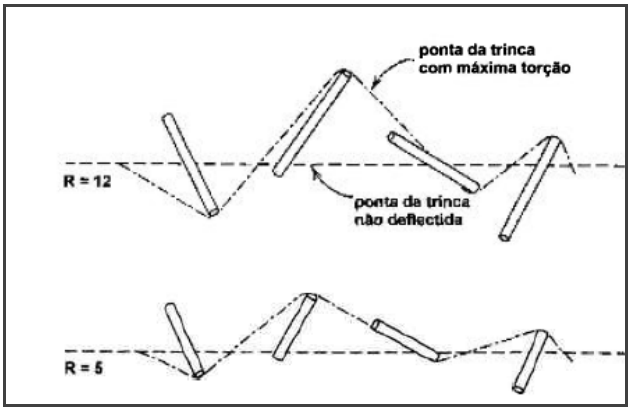


Figura 4.13 – Esquema de deflexão de trincas em forma de agulha (adaptado de FABER et al., 1983).

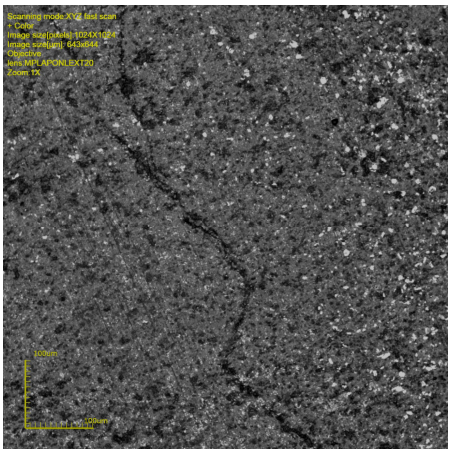
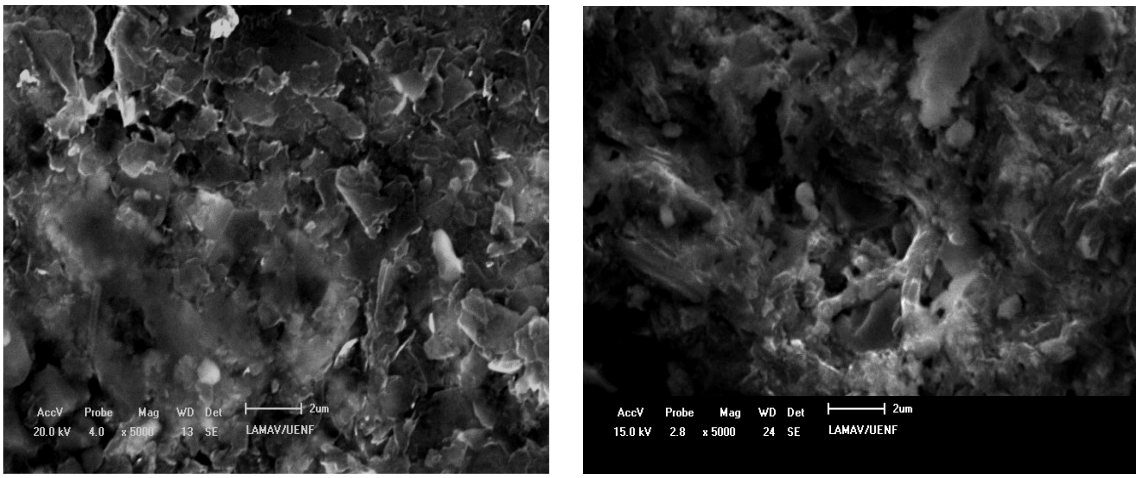


Figura 4.14 – Comportamento de propagação de trinca, observada em microscópio confocal a laser.

Associando-se os valores de tenacidade com a morfologia da região de fratura dos compósitos sinterizados com 1 e 5 ciclos, esse mecanismo fica claramente demonstrado. Na figura 4.15, estão apresentadas as micrografias onde pode-se observar o aspecto das partículas. Observa-se que, na amostra obtida a partir de 5 ciclos de sinterização, as partículas têm aspecto mais alongado quando comparadas com a morfologia das partículas que compõem o compósito obtido a partir de 1 ciclo.



(a) 1ciclo (b) 5 ciclos

Figura 4.15 – Região de fratura – morfologia das partículas

De acordo com os dados reportados por Springs et al. (2002), Novikov et al. (2005), Bezhear et al. (2008; 2009) e Bobrovnitchii et al. (2005), compósitos comerciais, como o Kiborit-1; Kiborit-2, K20, Amborite e AMB, apresentam valores de K_{IC} entre 6,25 e 10,8Mpa.m$^{1/2}$. Os compósitos produzidos no presente estudo apresentaram valores superiores de tenacidade à fratura. Cabe ressaltar que esses compósitos comerciais são produzidos a partir de cBN e não de wBN.

4.3.1.4.3 – Análise de desgaste do compósito por torneamento

Conforme descrito no item 3.11 da metodologia, a avaliação da performance dos compósitos foi realizada por ensaio de torneamento (faceamento) de um disco de aço rápido. O início da operação pode ser visto na figura 4.16. Os critérios utilizados para a avaliação foram perda de massa dos insertos, massa removida da peça e a qualidade da superfície usinada.

Na tabela 4.4, estão apresentados os resultados para a quantidade de material removido pelos diferentes insertos. Cabe mencionar que os insertos, obtidos

a partir de 1 e 2 ciclos, ao serem submetidos ao ensaio, não foram capazes de usinar a peça, “cegando” logo no primeiro passe, exibindo desgaste excessivo.

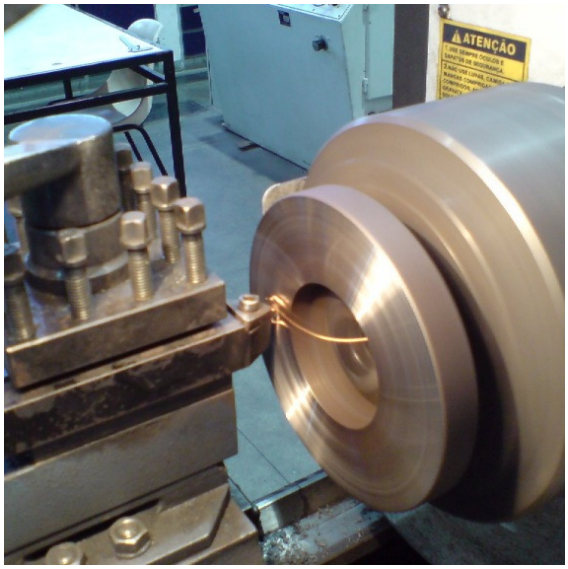


Figura 4.16 – Disco de aço submetido ao ensaio de usinagem.

Tabela 4.4 – Quantidade de material removido do disco no ensaio de usinagem

Inserto (compósito I)	Massa removida (g)	Massa removida (%)
CA1c-I	-	-
CA2c-I	-	-
CA3c-I	36	2,13
CA4c-I	41	2,49
CA5c-I	48	2,96

Em termos de desgaste do inserto, pode-se observar na tabela 4.5, que o compósito CA5c-I foi o que exibiu menor perda de massa. Lembrando que os compósitos obtidos a partir de 5 ciclos foram os que exibiram maior densificação (98,8%), maior dureza (acima de 13GPa), justifica-se o resultado obtido. Além disso, esse comportamento também pode ser justificado pelo elevado teor da fase β-Si_3N_4, em comparação com os compósitos obtidos a partir de 1 ciclo,e presença do SiAlON e do TiN. Esse mesmo comportamento foi observado por Skury et al. (2012) e Hotta (2008).

Tabela 4.5 – Desgaste dos insertos no ensaio de usinagem – compósito I

N° de ciclos	Perda de massa (%)
1	-
2	-
3	4,31
4	3,30
5	2,96

Cabe mencionar ainda que todos os ensaios foram realizados sem utilização de refrigeração. O calor gerado na zona de corte pode ocasionar a deterioração da ferramenta. Na figura 4.17, está apresentada a fotografia obtida com uma termocâmera onde foram registradas temperaturas acima de 90°C. Eventualmente, o calor excessivo pode ter contribuído na falha dos insertos, obtidos a partir de 1 e 2 ciclos.

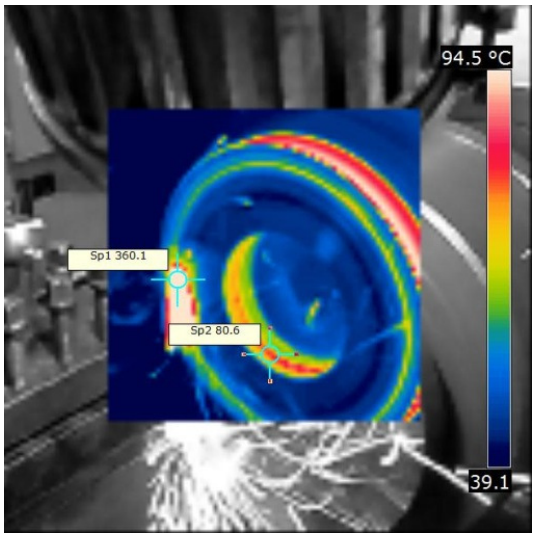


Figura 4.17 – Fotografia do disco exibindo as temperaturas durante usinagem.

Outra forma de avaliação dos compósitos é a qualidade da superfície usinada, a qual pode ser determinada a partir da medição da rugosidade da peça. A rugosidade superficial foi definida pelos parâmetros de rugosidade Ra, Rz, Rq, Rt e Ry que foram medidos utilizando o microscópio confocal. Na figura 4.18, está apresentado o perfil do disco usinado utilizando o inserto de 5 ciclos. Foi avaliado o desempenho somente desse inserto, uma vez que foi o que apresentou os melhores

resultados. As medições foram realizadas em sete diferentes regiões do disco (linhas de referência), conforme pode ser visto na figura 4.19.

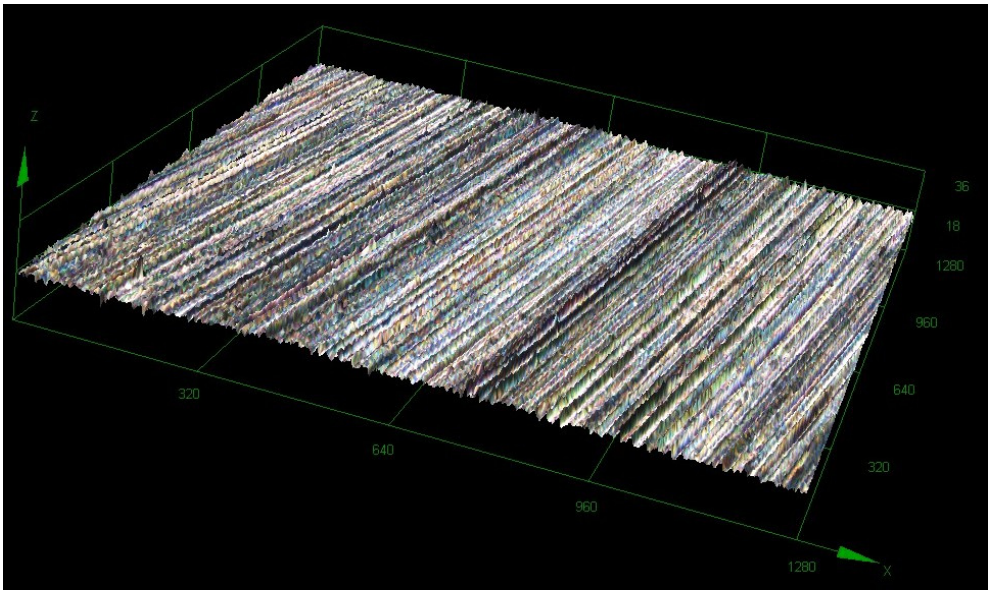


Figura 4.18- Visão em 3D da superfície do disco após usinagem – compósito I.

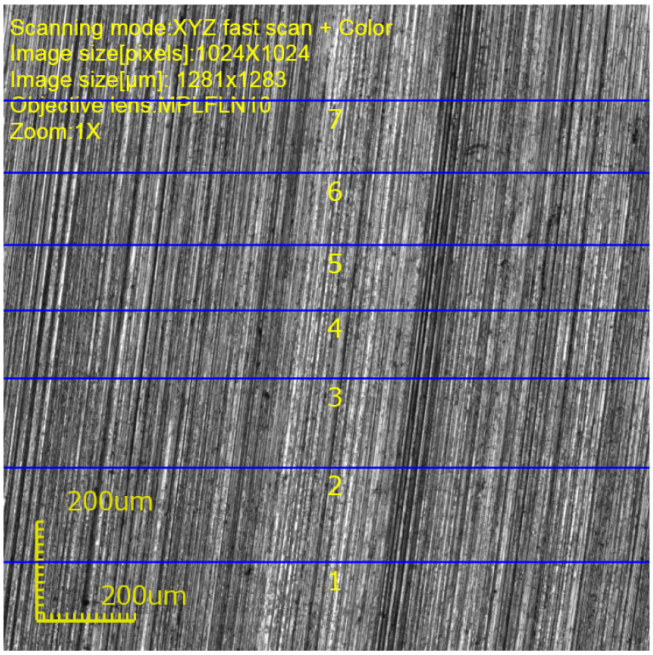


Figura 4.19 – Vista em 2D da superfície do disco com a marcação das medições – compósito I

A partir da varredura das diversas linhas de referência, é então obtido o perfil de rugosidade da superfície, figura 4.20. De posse do perfil, são então determinados os parâmetros de rugosidade. Existem muitos e variados parâmetros de rugosidade, mas o da rugosidade média (Ra) é mais utilizado. Outros parâmetros comuns são a

profundidade média de rugosidade (Rz), rugosidade total (Rt) (WHITEHOUSE, 1994).

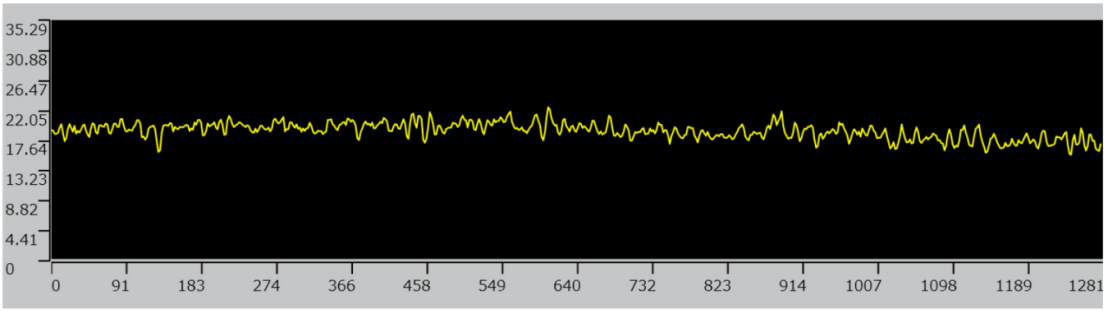


Figura 4.20 – Perfil de rugosidade da superfície do disco - compósito I.

Na figura 4.21, estão apresentados os valores fornecidos pelo software para os parâmetros de rugosidade. Observa-se que o valor médio do Ra foi de 0,659µm.

	No.	Result	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]	Rq[µm]
☑	1		1.852	1.921	3.772	2.445	6.485	0.682	0.858
☑	2		1.873	1.876	3.749	2.286	6.348	0.667	0.833
☑	3		1.897	2.056	3.953	2.319	5.890	0.678	0.858
☑	4		1.851	2.125	3.977	2.082	5.927	0.673	0.867
☑	5		1.804	2.068	3.872	2.161	6.599	0.665	0.843
☑	6		1.828	1.661	3.490	2.020	5.360	0.626	0.787
☑	7		1.756	1.812	3.568	2.036	6.001	0.624	0.784
Count			7	7	7	7	7	7	7
Average			1.837	1.931	3.769	2.193	6.087	0.659	0.833
Min.			1.756	1.661	3.490	2.020	5.360	0.624	0.784
Max.			1.897	2.125	3.977	2.445	6.599	0.682	0.867
Range			0.141	0.464	0.487	0.425	1.239	0.058	0.083

Figura 4.21 – Parâmetros de rugosidade calculados a partir do perfil de rugosidade - compósito I.

A utilização do Ra como parâmetro de avaliação da rugosidade apresenta como vantagem o fato de ser o parâmetro de medição mais utilizado, sendo aplicável na maioria dos processos de fabricação. Praticamente todos os equipamentos do gênero apresentam esse parâmetro (analógicos e digitais). Os riscos superficiais inerentes ao processo não alteram muito o seu valor para a maioria das superfícies. As desvantagens são que o valor de Ra indica, num comprimento de amostragem, a média da rugosidade. Por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração,

ocultando o defeito. O valor de Ra não define a forma das irregularidades do perfil, nenhuma distinção é estabelecida entre picos e vales. Para alguns processos de fabricação, com uma frequência muito alta de vales ou picos, o parâmetro não é adequado, já que a distorção provocada pelo filtro eleva o erro a níveis mais elevados.

De acordo com a ABNT, tabela ISO 1302, apresentada na metodologia, o acabamento superficial é classificado de acordo com os valores de Ra. Considerando-se o valor de Ra obtido, constata-se que a classificação mais adequada é a N5/N6, que corresponde ao "acabamento fino" obtido com cuidados especiais em operações de torneamento. Nota-se que o valor de Ra alcançado também pode ser classificado como "retífica vertical". Dessa forma, pode-se dizer que o compósito I obtido com cinco ciclos pode, ao ser aplicado na usinagem, proporcionar a obtenção de superfícies retificadas. Isso já demonstra a potencialidade dos compósitos desenvolvidos nesta tese.

4.3.2 – Compósito II

Os resultados obtidos com o compósito I, em especial aqueles relacionados com microdureza (item 4.3.1.4.1), demonstraram que melhores propriedades podem ser alcançadas em função da diminuição da temperatura. Dessa forma, foram produzidos novos insertos aplicando-se a mesma metodologia, porém com temperatura mais baixa (1700°C).

4.3.2.1 – Densidade

Os resultados relativos à densificação e porosidade das amostras do compósito II estão apresentados na tabela 4.6. Para efeitos de comparação nessa tabela, são também apresentados os valores obtidos para as amostras do compósito I.

Tabela 4.6 – Densificação e porosidade das amostras – compósitos I e II

Compósito II				Compósito I			
Nº de ciclos	Densidade (g/cm^3)	Densificação (%)	Porosidade (%)	Nº de ciclos	Densidade (g/cm^3)	Densificação (%)	Porosidade (%)
1	3,33 ± 0,03	84,73	11,1	1	3,60 ± 0.05	91,60	10,5
2	3,44 ± 0,01	87,53	9,3	2	3,61 ± 0.05	91,86	9,6
3	3,54 ± 0,09	90,08	7,8	3	3,66 ± 0.05	93,13	7,1
4	3,63 ± 0,02	92,37	5,3	4	3,81 ± 0.11	96,94	6,6
5	3,91 ± 0,03	99,49	4,4	5	3,88 ± 0.12	98,72	5,7

A análise da tabela 4.6 deixa evidente o efeito da diminuição da temperatura. Para as amostras do compósito II sinterizadas até 4 ciclos, os níveis de densificação foram menores e, consequentemente, exibiram maior porosidade do que os observados para as amostras do compósito I. Entretanto, observa-se que as amostras obtidas com 5 ciclos de sinterização exibiram uma queda média em torno de 23% na porosidade e um pequeno incremento na densificação. A queda na porosidade, conforme já discutido no item 4.3.1.1, pode ser atribuída ao crescimento dos grãos ou ao rearranjo da estrutura. Esses resultados comprovam, ainda, a hipótese de que o aumento do número de ciclos resulta no melhoramento das propriedades dos compósitos.

4.3.2.2 – Estrutura e Microestrutura

Em termos de estrutura e microestrutura, foram observadas diferenças marcantes, confirmando o efeito benéfico da diminuição da temperatura de sinterização. Na figura 4.22, estão apresentados os difratogramas das amostras do compósito II, em função do número de ciclos. Em todas as amostras, independente do número de ciclos, foi observada a presença de TiN, AlN e, aparentemente, maior quantidade de cBN formado. Por outro lado, observou-se a diminuição de intensidade dos picos relativos ao SiAlON, em função do número de ciclos aplicados, exceto para as amostras obtidas a partir de 5 ciclos.

Em relação ao grau de transformação do Si_3N_4, não foram encontradas diferenças significativas para amostras sinterizadas de 5 ciclos. Entretanto, quando se comparam os valores obtidos, para as amostras com menor número de ciclos entre os dois compósitos, as diferenças são marcantes. Esse aspecto será melhor

discutido mais adiante.

Não foram encontradas evidências que demonstrem a ocorrência da transformação reversa do wBN em hBN. Supõe-se que, durante a sinterização cíclica, a quantidade de hBN que, eventualmente, possa ter sido formada tenha sofrido o processo de recristalização dando origem à formação do cBN.

Porém, deve ser ressaltado que, em função da quantidade de fases presentes, os picos das diferentes fases (iniciais ou formadas) podem ter se sobreposto, o que de certa forma dificulta em muito a sua identificação. Esse é o caso, por exemplo, do AlN e do cBN que apresentam esse tipo de sobreposição (ANGSERYD et al., 2009).

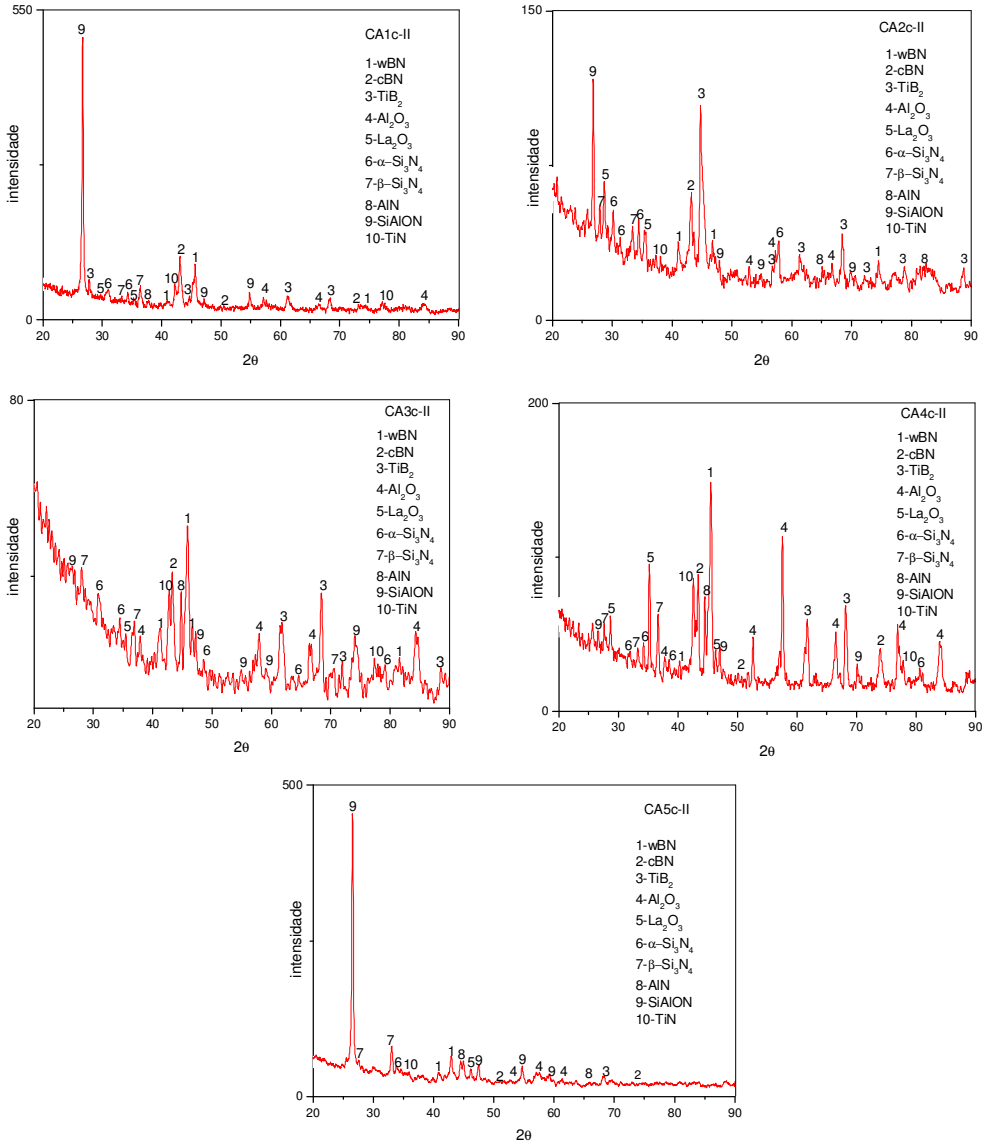


Figura 4.22 – Difratograma das amostras do compósito II.

De forma geral, como também observado para as amostras do compósito I, a formação do β-Si_3N_4, AlN, TiN e do SiAlON é benéfica e desejável, uma vez que esses compostos, segundo dados da literatura (SHAOJIE et al., 2011), aumentam a energia interfacial dos compósitos. Porém, é necessário ressaltar que o mecanismo que rege a formação desses compostos necessita de maiores investigações para o seu entendimento.

O grau de transformação das fases (G_T) do Si_3N_4 do compósito II, em função do número de ciclos, está apresentado na tabela 4.7. Para efeitos de comparação, são também colocados nessa tabela os resultados obtidos para o compósito I.

Tabela 4.7 – Grau de transformação α-Si_3N_4 → β-Si_3N_4, *versus* o nº de ciclos

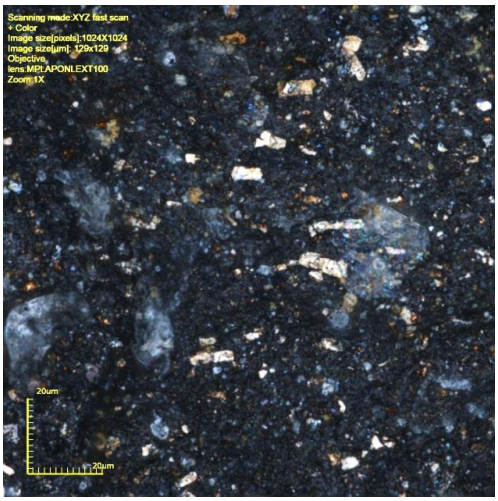
Número de ciclos	Compósito II	Compósito I
	G_T (%)	G_T (%)
1	60,27	42,31
2	61,54	65,97
3	62,75	66,61
4	66,10	67,21
5	68,55	67,24

Da mesma forma que ocorreu com o compósito I, o G_T aumenta com o aumento do número de ciclos. Porém, quando comparado com o compósito II, considerando-se as incertezas inerentes ao processo de determinação do G_T, pode-se inferir que, exceto para amostras sinterizadas com 1 ciclo, não foram encontradas diferenças significativas entre os dois compósitos com relação à formação do β-Si_3N_4. Portanto, conforme apontado na discussão dos resultados relativos ao compósito I, a diminuição da temperatura não apresentou efeito tangível sobre o G_T.

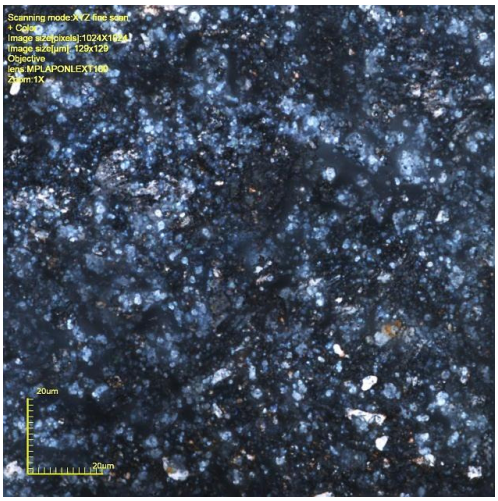
Por outro lado, os resultados relativos ao estudo da densificação dos compósitos mostram claramente que a diminuição da temperatura promoveu a obtenção de compósitos com níveis de densificação bem próximos da densidade teórica. Isso reforça a hipótese levantada anteriormente com relação à densificação, ou seja, as novas fases formadas e, eventualmente fases amorfas, são os principais responsáveis pela densificação dos compósitos.

4.3.2.3 – Análise da região de fratura

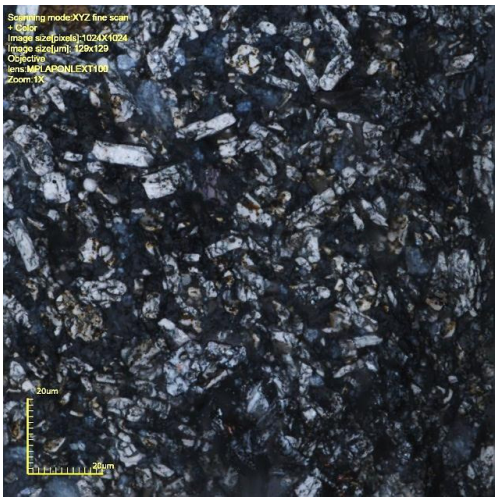
O aspecto da região de fratura das amostras do compósito II está apresentado na figura 4.23. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura, consistindo basicamente de grãos de wBN, cBN, TiB_2 e Si_3N_4 distribuídos em uma matriz vítrea, contendo Si, Al, La, O e N, figura 4.24. Para essas amostras, os grãos de Si_3N_4 são visíveis na escala apresentada. Isso não tinha sido observado nas amostras do compósito I.



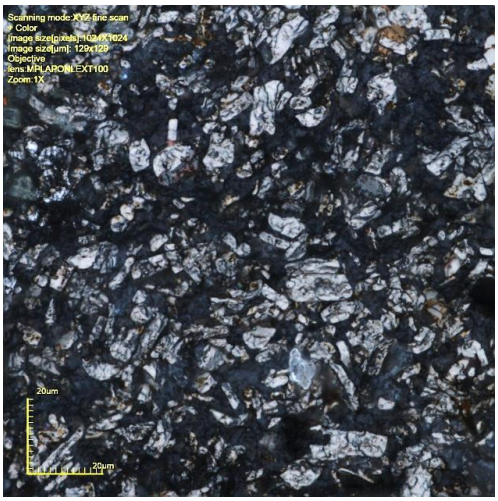
(a) 1 ciclo



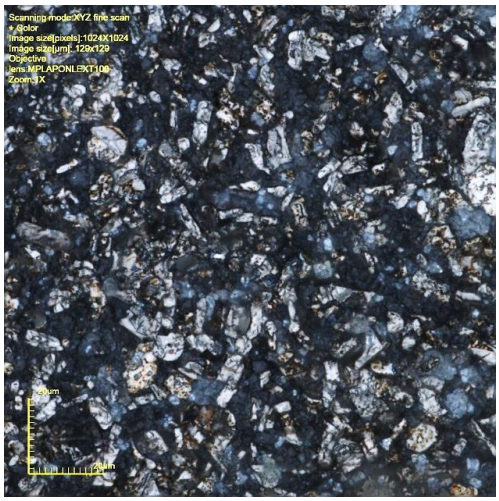
(b) 2 ciclos



(c) 3 ciclos

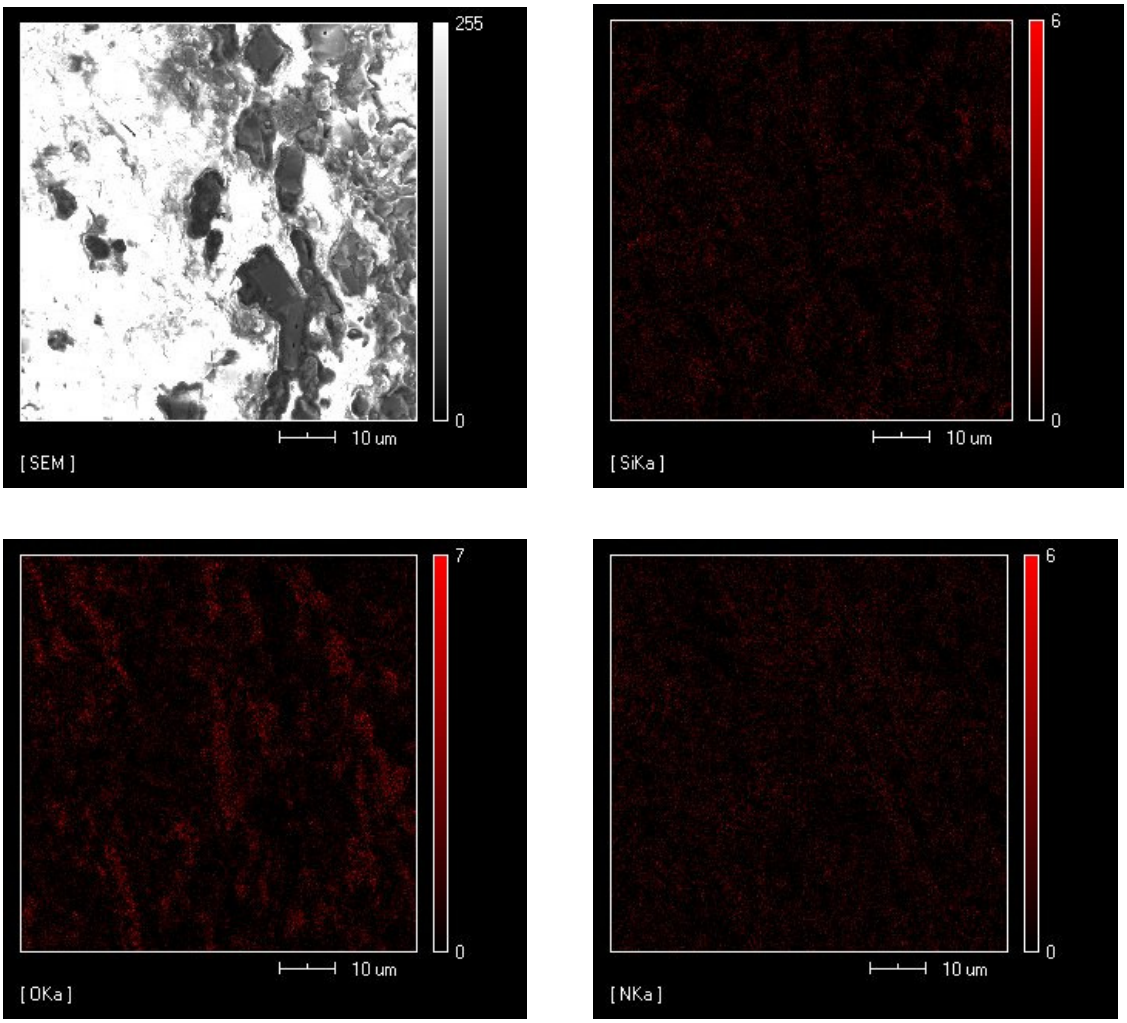


(d) 4 ciclos



(e) 5 ciclos

Figura 4.23 – Região de fratura das amostras do compósito II, observada em microscópio confocal a laser.



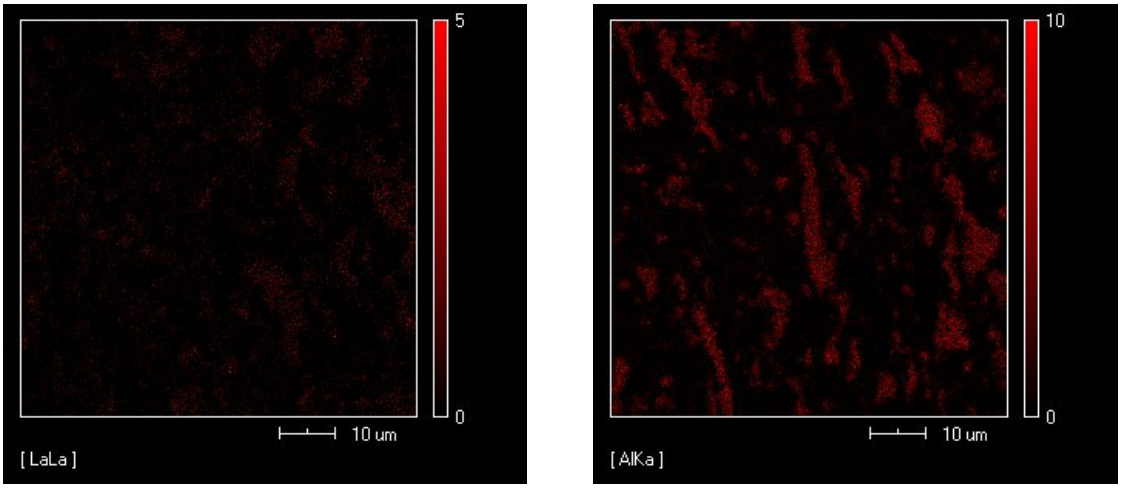
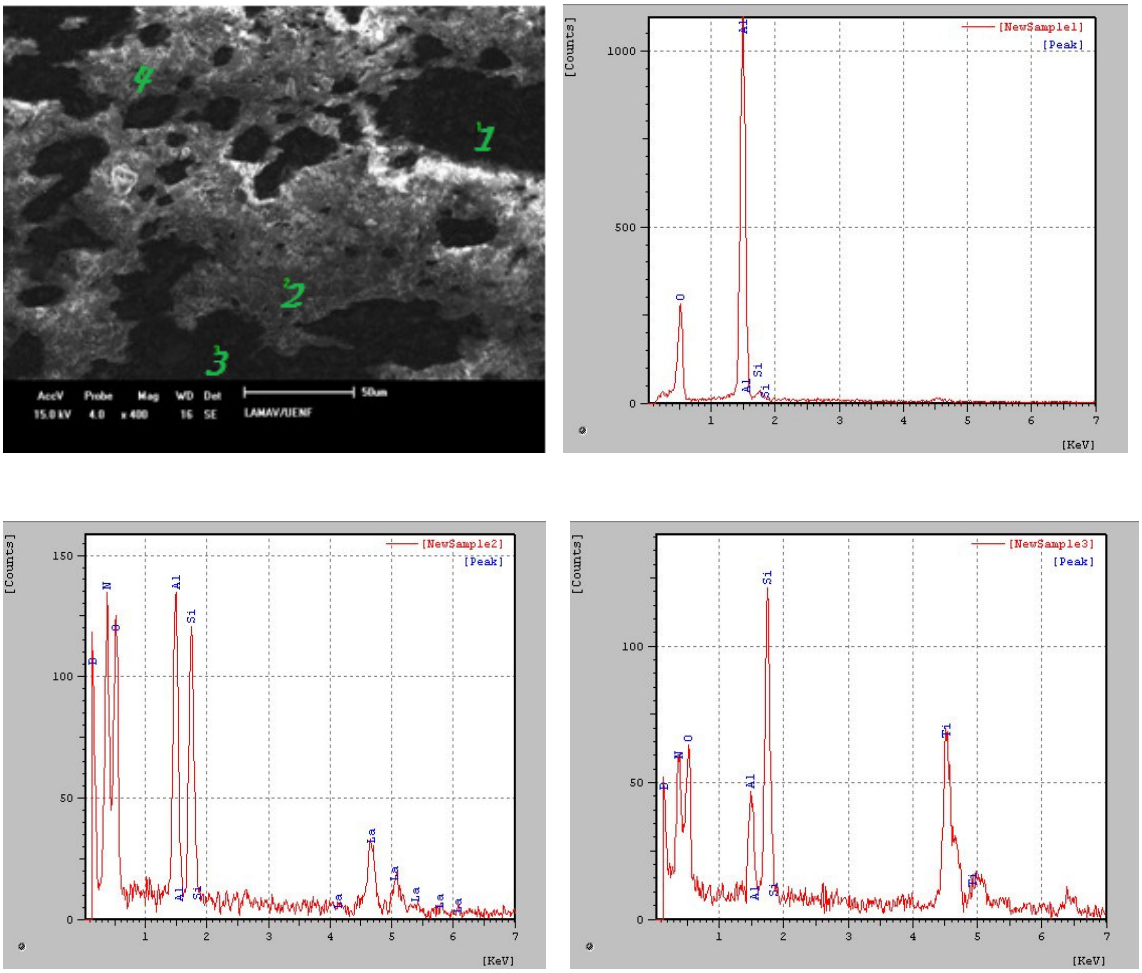


Figura 4.24 – Região de mapeamento por EDS – compósito II, amostra obtida com 5 ciclos



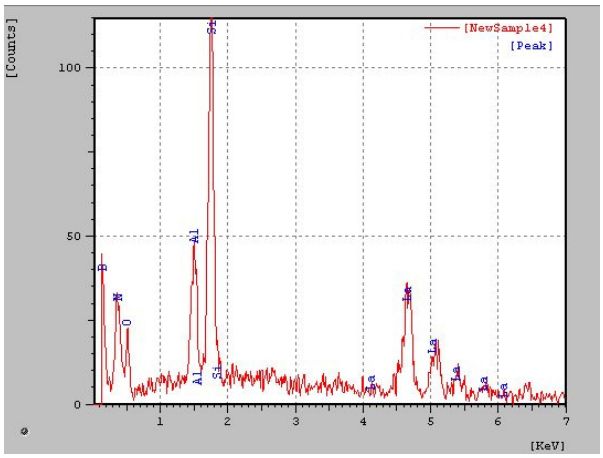


Figura 4.25 – Região de análise por EDS

A observação da região de fratura das amostras deixa evidente o efeito da temperatura, principalmente daquelas obtidas com 3, 4 e 5 ciclos. Nota-se nessas amostras uma distribuição homogênea dos grãos. Fica também evidente o processo de crescimento de grãos do Si_3N_4, os quais exibem morfologia de placas alongadas, e que não tinham sido observadas, de forma clara, nas amostras do compósito I.

4.3.2.4 – Propriedades Mecânicas

4.3.2.4.1 – Microdureza

O comportamento da microdureza das amostras, em função do número de ciclos de sinterização, está apresentado na figura 4.26. O maior valor de microdureza encontrado foi de 11,6 GPa, para as amostras sinterizadas com cinco ciclos de sinterização. De forma similar ao ocorrido com as amostras do compósito I, houve também diferença da microdureza entre as medidas do centro e na periferia das amostras. Entretanto, essa diferença, considerando-se a acurácia das medidas, não foi significativa (em torno de 10%). Isso mostra que o processo de sinterização foi mais efetivo, em comparação com o compósito I, e que a pequena diferença encontrada entre as medições do centro e da periferia é, na verdade, devido à presença do gradiente de temperatura, característico do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade.

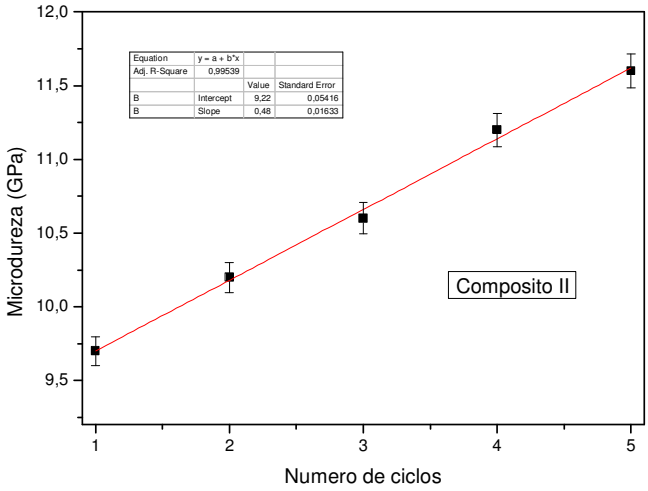


Figura 4.26 – Variação da microdureza, em função do número de ciclos

Para efeitos de comparação, na figura 4.27 estão apresentados os resultados referentes à microdureza dos dois tipos de compósitos. O valor máximo obtido para o compósito II, 11,6 GPa, contra os 13,2 GPa alcançados para o compósito I, aparentemente, contradiz o efeito benéfico da diminuição da temperatura. Porém, comparando-se a microestrutura dos dois tipos de compósitos, notou-se uma maior homogeneidade na distribuição tanto dos elementos quanto dos grãos formados. Isso, eventualmente, irá influenciar de forma positiva sobre a performance dos compósitos nos testes de usinagem.

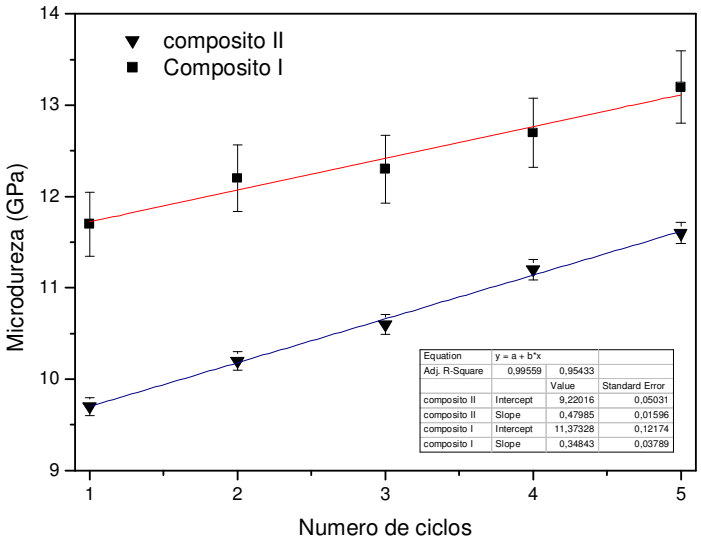


Figura 4.27 – Comparação dos valores de microdureza dos dois compósitos

4.3.2.4.2 – Tenacidade à Fratura (K_{Ic})

Os valores encontrados para o K_{Ic} das amostras do compósito II estão apresentados na figura 4.28. Em comparação com o compósito I, as amostras do compósito II sofreram uma pequena diminuição (em torno de 10%) no valor da tenacidade à fratura. Entretanto, conforme já mencionado anteriormente (pg 76), compósitos comerciais como o Kiborit-1, Kiborit-2, K20, Amborite e AMB apresentam valores de K_{IC} entre 6,25 e 10,8MPa.m$^{1/2}$.

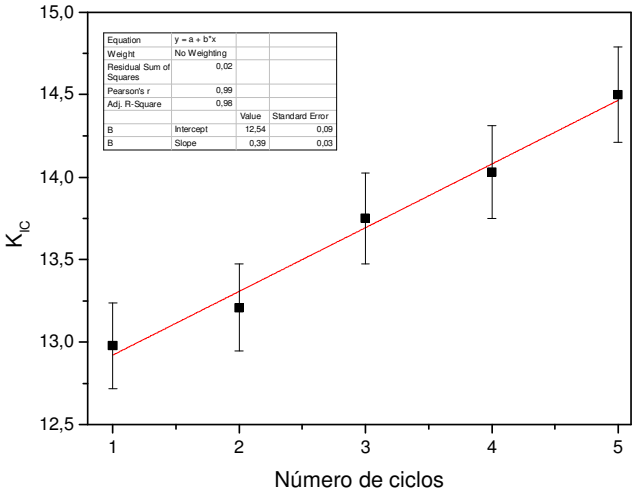


Figura 4.28 – Tenacidade à fratura, em função do número de ciclos – compósito II

Atentando-se para a figura 4.29, observa-se o mesmo comportamento exibido, indicado pelas setas, para as amostras do compósito I, ou seja, o mecanismo de deflexão das trincas.

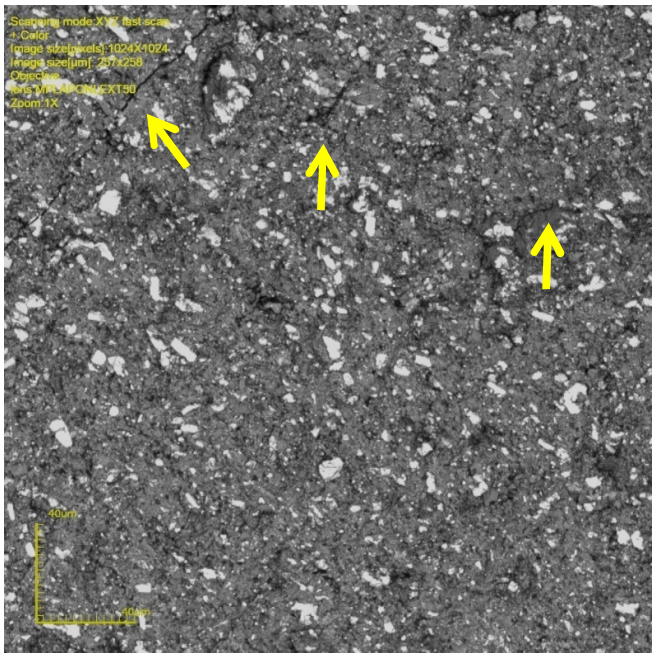


Figura 4.29 – Micrografia da região de fratura compósito II – 4 ciclos, obtida pelo microscópico confocal.

4.3.2.4.3 – Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram efetivados nas amostras produzidas a partir de 3, 4 e 5 ciclos do compósito II. Conforme descrito na metodologia, foi realizado o teste de compressão diametral. Porém ressalta-se aqui que, em função da geometria das amostras, o ensaio não foi feito conforme recomendações da norma ASTM E21/09, na qual é estabelecido que a altura da amostra (h) deve estar no intervalo $2d \leq h \leq 3d$, em que d é o diâmetro da amostra. Portanto os dados não podem ser comparados com os da literatura, mas podem ser comparados entre si. Na tabela 4.8, estão apresentados os dados das amostras, bem como os valores calculados da tensão de tração.

Tabela 4.8 – Tensão de tração das amostras do compósito II

Amostra	F (N)	d(m)	h (m)	σ_{tr}(MPa)
CA3c-II	964,09	0,00450	0,00368	116
CA4c-II	891,05	0,00362	0,00420	117
CA5c-II	963,76	0,00364	0,00367	144

Na figura 4.30, está apresentado o gráfico *tensão x deformação*, para a amostra obtida a partir de cinco ciclos (CA5c-II). Observa-se que, no decorrer do ensaio, são registradas fraturas localizadas (destacadas pela seta). Porém, não há variação no módulo de elasticidade (não há mudança na inclinação das retas pontilhadas). Portanto, os valores apresentados na tabela 4.8 estão subestimados. A geometria das amostras, conforme mostrado na figura 4.31, apresenta um formato do tipo "hiperbolóide circular" na meia altura, o qual é significativamente diferente de um cilindro. Além disso, a relação h/*d*, como já mencionado, não está dentro das exigências. Essa geometria, naturalmente, irá gerar concentradores de tensão que irão forçosamente interferir sobre os valores da resistência, induzindo à obtenção de resultados abaixo do real.

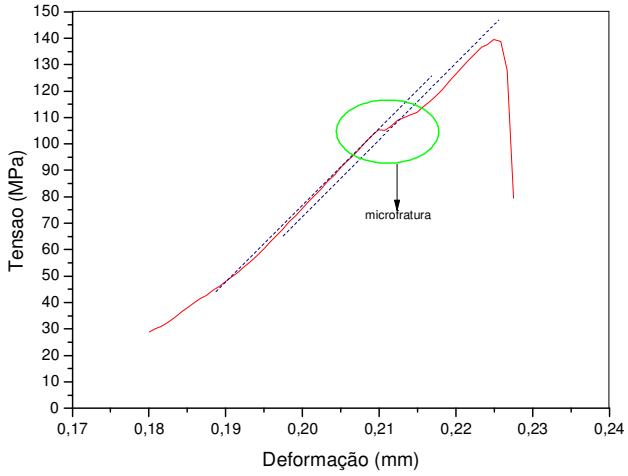


Figura 4.30 – Gráfico tensão x deformação – compósito II

Figura 4.31 – Geometria das características das amostras sinterizadas

A comparação desses resultados com dados reportados na literatura não é válida, devido às razões já expostas. Mas, para avaliar o comportamento em função do número de ciclos de processamento, ela é válida. Nota-se que o aumento do

número de ciclos não apresenta efeito significativo até 4 ciclos. Porém, comparando-se os valores de 3 e 5 ciclos, observa-se um aumento em torno de 25%.

4.3.2.4.4 – Análise de desgaste do compósito por torneamento

Na tabela 4.9, estão apresentados os resultados para a quantidade de material removido pelos diferentes insertos. Cabe mencionar que os insertos obtidos a partir de 1 e 2 ciclos, ao serem submetidos ao ensaio, não foram capazes de usinar a peça, "cegando" logo no primeiro passe, exibindo desgaste excessivo. Esse mesmo comportamento foi também observado nas amostras do compósito I.

Tabela 4.9 – Quantidade de material removido do disco no ensaio de usinagem

Inserto (compósito)	Massa removida (g)	Massa removida (%)
CA1c-II	-	-
CA2c-II	-	-
CA3c-II	49	3,10
CA4c-II	55	3,65
CA5c-II	56	3,83

Comparando-se os dados das tabelas 4.4 e 4.9, para as mesmas condições de ensaio, as amostras do compósito II apresentaram maior eficiência na remoção de massa do que as do compósito I. Em termos de desgaste das amostras, tabela 4.10, houve um maior desgaste das pastilhas, em relação às amostras do compósito II. Porém, a qualidade da superfície da peça foi melhor.

Tabela 4.10 – Desgaste dos insertos no ensaio de usinagem – compósito II

Nº de ciclos	Perda de massa (%)
1	-
2	-
3	3,78
4	3,62
5	3,40

Observou-se que o desgaste das amostras durante a usinagem ocorre tanto por abrasão, quanto por crateramento e adesão. A figura 4.32 mostra a micrografia da amostra obtida com 3 ciclos, após ensaio de torneamento. Na figura 4.33, está apresentada micrografia da região de corte da amostra, obtida com 5 ciclos.

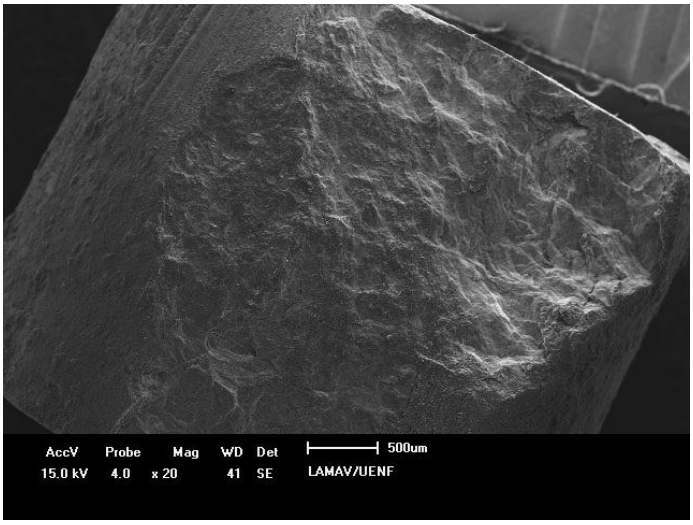


Figura 4.32 – Compósito II, 3c, após ensaio de torneamento, micrografia obtida em MEV

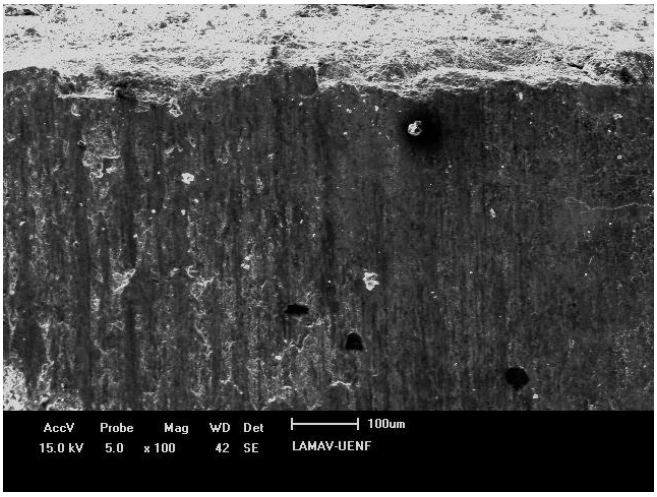


Figura 4.33 – Aresta de corte do compósito II, 5c

A figura 4.34 mostra a micrografia da superfície do disco de aço rápido, após ensaio de torneamento, obtida por microscopia confocal a laser, com a marcação das linhas de medição. Na figura 4.35, pode ser visto o perfil de rugosidade e, na figura 4.36, são apresentados os parâmetros de rugosidade.

Quanto à rugosidade da superfície usinada, obteve-se um valor médio de 0,553 µm (Ra_{II}). Na usinagem com compósito I, foi encontrado um valor médio de 0,659 µm(Ra_{I}). Comparando os resultados do Ra entre os compósitos I e II, pode-se dizer que a superfície do disco usinada com o compósito II é cerca de 15% menos "rugosa" do que aquela usinada com o compósito I.

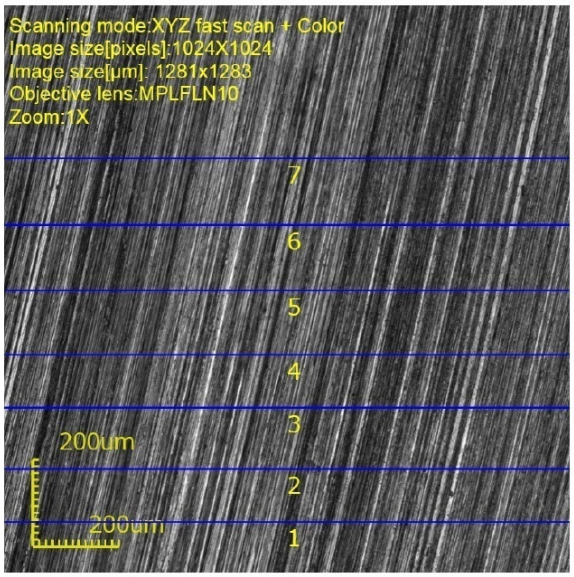


Figura 4.34 – Superfície usinada com linhas de análise

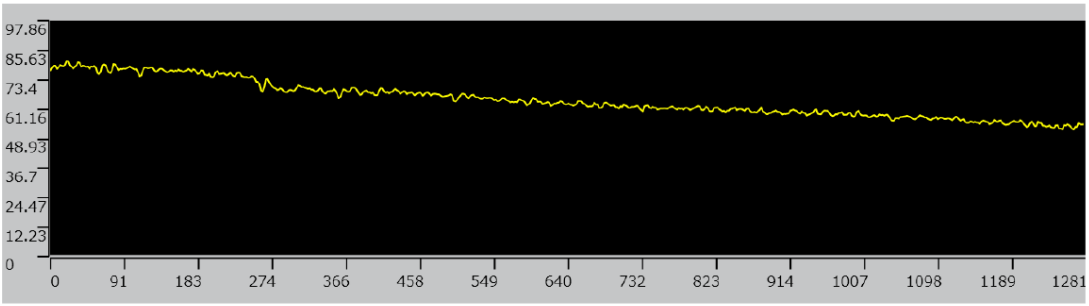


Figura 4.35 – Perfil de rugosidade

	No.	Result	Rp[µm]	Rv[µm]	Rz[µm]	Rc[µm]	Rt[µm]	Ra[µm]
☑	1		1.504	1.483	2.987	1.721	4.594	0.518
☑	2		1.664	1.489	3.153	1.707	4.960	0.531
☑	3		1.651	1.498	3.149	1.681	5.047	0.557
☑	4		1.653	1.466	3.119	1.640	4.677	0.550
☑	5		1.692	1.388	3.081	1.781	6.003	0.547
☑	6		1.826	1.627	3.454	1.831	5.700	0.592
☑	7		1.518	1.783	3.301	2.065	5.938	0.573
Count			7	7	7	7	7	7
Average			1.644	1.533	3.178	1.775	5.274	0.553
Min.			1.504	1.388	2.987	1.640	4.594	0.518
Max.			1.826	1.783	3.454	2.065	6.003	0.592
Range			0.322	0.395	0.467	0.425	1.409	0.074
σ			0.109	0.131	0.154	0.143	0.595	0.025
3σ			0.327	0.392	0.462	0.428	1.784	0.074

Figura 4.36 – Resultado da determinação da rugosidade

Considerando-se a classificação ISO 1320, esse compósito proporcionou a obtenção de superfície com acabamento superficial com qualidade N6/N5, o mesmo encontrado para o compósito I. Conforme já observado para o compósito I, a utilização dos compósitos obtidos com 5 ciclos pode ser aplicada na usinagem com acabamento de retífica. Fica assim demonstrado o potencial dos compósitos desenvolvidos nesta tese.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A mistura de partida foi constituída por 42% de wBN, 18% de Al_2O_3, 18% de TiB_2, 12% de Si_3N_4 e 10% de La_2O_3. Pesquisou-se a influência da quantidade de ciclos de sinterização, assim como o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades dos compósitos.

A uma menor temperatura (1700ºC), a sinterização ocorreu de forma mais efetiva, implicando maior densificação, microestrutura mais homogênea e propriedades mecânicas, como dureza e tenacidade à fratura mais consistente.

Após a moagem dos pós de partida, observou-se a formação de novas fases em relação à mistura inicial, como o SiAlON, AlN, hBN e B_2O. Também foi notada a fase β-Si_3N_4.

Com o aumento do número de ciclos, constataram-se uma queda acentuada na porosidade e uma melhora na densidade. Consequentemente, uma melhor densificação, a qual chegou a seu melhor resultado no compósito I de 5 ciclos, com 98,88%, e no compósito II de 5 ciclos, com 99,56%.

Nos difratogramas de raios X, foram feitas identificações de picos de difração significativas das fases iniciais e das fases resultantes de reações ocorridas. Existe a possibilidade de ocorrência de outras fases, nas quais a quantidade relativa é baixa e não formam picos significativos.

A presença de TiN na estrutura, identificada nos compósitos I e II, além de contribuir para o aumento da dureza, também teve efeito benéfico, uma vez que ele pôde inibir a formação de trincas na microestrutura.

A formação do SiAlON é atribuída à reação entre o nitreto de sílicio e a alumina. Em termos de propriedades mecânicas, a presença do SiAlON na microestrutura é desejável. Em virtude da morfologia alongada de suas partículas, pode servir como obstáculo para propagação de trincas, podendo ativar o mecanismo de tenacificação, conhecido como deflexão de trinca, considerado como mais importante e significativo para o aumento da tenacidade à fratura.

A formação do AlN é desejável, uma vez que ele atua como inibidor da transformação reversa wBN→hBN, melhora a condutividade térmica e contribui para o aumento da dureza dos compactos.

Em termos gerais, quanto maior o grau de transformação, melhores são as condições de densificação dos compósitos. Quanto maior o número de ciclos, maior é o grau de transformação. No compósito I e no compósito II em 5 ciclos, foi de 67,24% e 68,55%, respectivamente.

Todas as amostras apresentaram uma microestrutura que consistia, basicamente, de grãos de wBN, cBN, TiB_2 e Si_3N_4, distribuídos em uma matriz vítrea, contendo Si, Al, La, O e N. No compósito II, os grãos de Si_3N_4 são visíveis na escala apresentada e isso não ocorreu nas amostras do compósito I.

Observou-se, nos compósitos, que, com o aumento do número de ciclos, a microestrutura vai ficando cada vez mais refinada, ou seja, diminuição do tamanho dos grãos.

Notou-se que a distribuição dos elementos exibiu uma boa dispersão. Na amostra sinterizada de 1 ciclo, o boro, por ser um elemento leve, apresentou baixa contagem e, por isso, foi difícil de ser detectado.

Associando-se os resultados de densificação, porosidade e análise microestrutural, pode-se dizer que a quantidade de ciclos, aplicada no processo de sinterização no sistema em estudo, é fundamental para a obtenção de compactos densos.

Foi observado que a microdureza é maior na região central da amostra do que na periferia. A variação das propriedades tecnológicas dos compósitos como ferramentas de corte foi também afetada pela distribuição heterogênea da temperatura, no interior do compósito, durante a sinterização. É possível que a manipulação dos parâmetros de sinterização, principalmente da temperatura, pode resultar na obtenção de compósitos com melhores propriedades.

Nos dois compósitos, foi notada a dependência da microdureza com a porosidade e com o grau de transformação α-$Si_3N_4 \rightarrow \beta$-$Si_3N_4$. A microdureza foi mais expressiva para o compósito I.

O teor da fase β-Si_3N_4 aumenta de acordo com o aumento do número de ciclos. Isso indica que, provavelmente, o aumento do teor da fase β-Si_3N_4 pode elevar ainda mais o valor da microdureza. Portanto, infere-se que as propriedades alcançadas podem ainda ser melhoradas pela manipulação dos parâmetros de pressão e temperatura e aumento do número de ciclos.

Considerando-se o valor de Ra obtido, constata-se que a classificação mais adequada é a N5/N6, que corresponde ao “acabamento fino” obtido com cuidados

especiais, em operações de torneamento. No compósito I, com 5 ciclos, obteve-se um valor médio de 0,659 µm (Ra_I). Porém, o compósito II, obtido com cinco ciclos, exibiu melhor performance, pois obteve-se um valor médio de 0,553 µm (Ra_{II}) propiciando uma melhor qualidade de superfície.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Levando-se em consideração a abrangência do tema desenvolvido nesta tese e tendo em vista os resultados obtidos, alguns aspectos concernentes tanto à mistura reativa quanto à tecnologia de sinterização podem representar outros temas de pesquisa.

A seguir, algumas sugestões a serem desenvolvidas em futuros trabalhos:

- Utilizar pesos diferentes do elemento base, assim como dos aditivos;
- Avaliar a influência da alteração da pressão, temperatura e tempo na eficácia da sinterização;
- Investigar se o aumento de pressão, na compactação da mistura reativa, influi no resultado da sinterização;
- Analisar o comportamento do desgaste do compósito, em relação ao tempo de sinterização;
- Avaliar o aumento do número de ciclos, na eficácia da sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADADUROV, G.A. et al. (1967) *Dokl. Akad*. Nauk SSSR, p. 1066.

AL'TSHULER, L.V.; PAVLOVSKI, M.N.; DRAKIN. (1967) *Teor.Fiz*. v. 52, p. 400.

ANDRADE, G. R. et al. (2005), Sinterização do nitreto cúbico de boro. In: ASM (60º) HANDBOOK Machining (1989). *ASM International.* USA. v.16, p. 218-243.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT Tabela ISO 1302:2002. Disponível em: <http: //www.abnt.gov.br>

BALAN,T. R. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1, 64.

BARRY, J.; AKDOGAU, G.; SMYTH, P. (2005) Application areas for cBN materials. In: *International Industrial Diamond Conference*. Barcelona.

BECHER, P. F et al. (1998) Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness; I. Effects of grain shape and size. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 81, nº 11, p. 2821-2830.

BERTALAN, C. (1997) *Retificação com rebolos de nitreto de boro cúbico em máquinas-ferramentas convencionais*. Florianópolis. p. 209.

Bezhenar, N. P. et al. (2008) Physico-mechanical properties of composites of the cBN-Al system depending on the density, phase composition, and structure (Rock Destruction and Meta-Working Tools – Techniques and technology of the tools production and applications). *Collect. Sci. Papers.* Kiev, Bakul' ISM, issue 11. p. 164-171.

Bezhenar, N. P. et al. (2009) Reaction Interaction in the cBN-Al System at High Pressure. *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davlenii*. vol. 19. nº 2. p. 41-47.

BEZHENAR, N. P. et. al. (2010) *Physico-Mechanical Properties of cBN Composites Produced by a High-Pressure Reaction Sintering of Cubic.*

BHAUMIK, S.K.; DIVAKAR, C.; SINGH, A.K. *Metals, Materials and Processes* (in press). p. 44-45.

BOBROVNITCHII, G. S. (2005) Os materiais superduros policristalinos para ferramentas de corte: uma análise do desenvolvimento da produção. In: 60º CONGRESSO DA ABM, 2005, Belo Horizonte, jul. 25-28.

BOCHKO, A. V. et al. (1977) *Poroshkovaya Metallurgiya*. 6; 4.

BOCHKO, A. V.; BOBROVNITCHII, G. (2001) Superhard composites based on cubic boron. In: *Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT).* Auburn, Alabama, USA, v. 1, p. 590-594.

BOSSOM, P. K. (1990) *Ind. Dia. Rev*. nº 50, p. 228.

BREGER, A. K.; JDANOV, G. S. (1940) Sobre a ligação química em grafite e nitreto de boro. *DAN URSS*. v. 28, nº 7, p. 16.

BUNDY, F. P.; CORRIGAN, F. R. (1975) *The Journal of Chemistry Physics*. v. 63, p. 3812.

BUNDY, F. P.; WENTORF, Jr. (1963) Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Dense Forms. *The Journal of Chemical Physics*. v. 38, nº 5, p. 1144-1149.

BUNDY, F. P.; WENTORF, R. H.; CHEM, J. (1963) *Phys.* 38. ed., p. 1144.

BUNDY, F. P.; WENTORF, R. H.; CHEM, J. (1975) *Phys*. p. 3812.

CALLISTER, W. D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais*: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 589.

CASANOVA, C. A. M. et al. (1999) Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts. *Diamond and Related Materials*. v. 8, p. 1451-1454.

CHOU, Y. K., EVANS, C. J.; BARASH, M. M. (2002) Experimental investigation on cBN turning of Hardened AISI 52100 steel. *Journal of Materials Processing Technology*. nº 124, p. 274-283.

CLAUSING, R. E. (1991) Diamond and diamond-like films and coatings. *Plenum Press*. New York, p. 28.

CLAUSSEN, N. (1978) *Ceram. Soc*. nº 61, p. 85.

DE CARLI, P.S. (1967) *Phys.Soc.* nº 12, p.1127.

DREMIN et al. (1967) The formation of wurtzite-like modification of boron nitride at shock compression. *Dok 1, Acad*. Nauk SSSR, v. 172, 1066 p.

DZHAMAROV, S. S. (1982) *Poroshkovaya Metallurgiya*. v. 6, p. 238.

Element Six. (2001) *ABN-Cubic boron nitride abrasives*. Disponível em: <http://www.e6.com>.

EVANS, A.G.; CHARLES, E. A. (1977) *J. Am. Ceram. Soc.* nº 59, p. 371.

EVELYN, M. P. D., TANIGUCHI, T. (1998) Elastic Properties of Translucent Polycrystalline Cubic Boron Nitride as Characterized by the Dynamic Resonance Method. National Institute for Research i Inorganic Materials. Ibaraki-Japan. p. 1.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. (1983) *Crack Deflections Process – I. Theory. Acta Metall*. v. 31, nº 4, p. 565-576.

FELDGUM, L.I.; KRYLOV, V.N. (1968) Estudo da curva de equilíbrio do nitreto de boro hexagonal - nitreto cúbico de boro. In: *Coletânea das obras de Vniiach*. Leningrado, nº7, p.13-15.

FLEMING, M.; WICKMAN, A. (2006) PCBN in the automotive industry. *Industrial Diamond Review*. England, v. 2-6, p. 26-32.

FRANTSEVICH, I. N.; BALAN, T. R. (1984) Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 218; 591.

FUKUNAGA, O. (2000) The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride. *Diamond and Related Materials.* 9, Japan, p. 7-12.

FUKUNAGA, O. (2002) Science and Technology in the recent development of Boron Nitride Materials. *Journal of Physics Condensed Matter*. nº 14, p. 10979-10982.

GARCIA, A. et al. (2000) *Ensaios de materiais*. LTC, p.165-176.

GIELISSE, P. J.; GRIFITS, R. D.; PASCOE, E. A. (1965) Properties of the cubic form of boron nitride. Pt. I. General Eletric Co., Metallurgical Products Dep. Detroit Mich, USA, *American Ceramic Society Bulletin*. v. 22, nº 08, 630 p.

GRIGORIEV, O. N. et al. (1981) *Diamond Superhard Material*. 7; 4.

GRIGORIEV, O. N. et al. (1981) *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1; 53.

HALL, H. T. (1958) *Rev.Sci.Instrum*. nº 29, p. 267.

HALL, H. T. (1962) *Rev.Sci.Instrum*. nº 33, p. 1278.

HALL, H.T. (1960) *Rev.Sci.Instrum*. nº 31, p.125.

HANYALOGLU, C. et al. (2001) Production and Indentation Analysis of WC/Fe-Mn as an Alternative to Cobalt Bonded Hardmetals. *Materials Characterization*. v. 47, p.315-322.

HE, D. W.; AKAISHI, M.; TANAKA, T. (2001) *High pressure synthesis of cubic*.

HOOPER, R.MET et al. (1989) *Ind. Dia. Rev.* nº 49, p. 170.

HOTTA, M.; GOTO, T. (2008) Densification and microstructure of Al_2O_3-cBN composites prepared by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 116, p. 744-748.

JAEGER, F.M.; WESTENBRINK, H.G.K. (1926) Some remarks on the crystal form of boron nitride and eventual ambiguity in the analysis of X-Ray spectrograms. *Proceedings of Royal Academ. Amsterdam,* v.29, nº 9, p.1218-1222.

JIA, K.; FISCHER, T. E; GALLOIS, B. (1998) Microestructure, Hardness and Toughness of Nanostructured and Conventional WC-Co Composites. *Nanostructured Materials*. v. 10, p. 875-891.

JUNIOR, D. N. R. (2007) *Sinterização de nitreto cúbico de boro nas novas condições de aplicação de altas pressões e altas temperaturas.* 70 p. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos dos Goytacazes.

KARYUK, G. G. (1989) *Proc. XI AIRAPT Conf*. v. 2, p. 128.

KILMCZYK P.; FIGIEL P.; PETRUSHA I.; OLSZYNA A. (2011) Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. vol. 44, issue 2.

KOVALCHENKO, M. S.; DZHAMAROV, S. S. (1984) *Poroshkovaya Metallurgiya*. p. 2; 31.

KREBS, G. (1971) *Fundamentos da cristaloquímica de composição não orgânica*. Moscou: ed MIR, p. 304.

KUDAKA, K.; KONNO, H.; MATUCA, T. (1966) Some factors affecting crystal growth of cubic boron nitride. *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect.* v. 89, nº 3, p. 365-369.

KURDYUMOV, V. A. (1975) *As transformações de fase em carbono e nitreto de boro*. KIEV: Naukova Dumka, p. 380.

KURDYUMOV, V. A. (1978) *Poroshkovaya Metellurgiya*. nº 16, p. 76.

KURDYUMOV, V. A. (1986) *Poroshkovaya Metallurgiya*. nº 4, p. 96.

KURDYUMOV, V. A. et al. (1973) *Poroshkovaya Metallurgiya*. nº 10, p.57.

KURDYUMOV, V. A. et al. (1976) *Poroshkovaya Metallurgiya*. nº 15, p. 64.

KURDYUMOV, V. A. et al. (1994) As modificações polimórficas do carbono e nitreto de boro. Moscou: Metallurgic, 320 p.

KURDYUMOV, V. A.; PILYANKEVICH A. N. (1979) *Phase transformations is carbon and boron nitride.* Kiev: Naukova Dumka, p. 198.

KUROYAMA, Y. et al. (1999) On direct transformation from hBN to cBN. *Journal of Materials Processing Technology.* nº 85, p. 97-99.

LIANG, K. M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. (1990) Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *J. Mater. Sci*. v. 25, p. 207-214.

LIN SHAOJIE et al. (2011) *The investigation of ultrahigh pressuer sintering of cubic boron nitride with the binding agent of Si_3N_4.*

MAKI, J.; IKAWA, H.; FUKUNAGA, O. (1991) In: R. Messeir, J. T. Glass, J. E. Butler, Mater. 5, p. 1440.

Materials Sci. And Engg. (1990) NATIONAL RESEARCH COUNCIL. p. 25.

MCCOLM, I. J. (1990) *Ceramic Hardness*. New York, London. Plenum Press.

McKIE, A. L. (2009) *Mechanical Properties of cBN-Al Composite Materials Dependence on Grain Size of cBN and Binder Content.* (Master degree of Science in Engineering). University of the Witwatersrand, Johannesburg.

NASCIMENTO, E. A. (2003) *Síntese do Nitreto cúbico de Boro no sistema Nitreto Hexagonal de Boro — Magnésio.* Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes.

NASEGAVA, K. (1979) Formation of cubic boron nitride using calcium oxide and lithium nitride as catalysts. *Rpts Govt. Ind. Res. Inst..* Nagoya, v. 28, nº 12, p. 338-393.

NOVIKOV, N. V. et al. (2005) Cubic Boron Nitride-Based Polycrystalline Materials, in sintez, spekanie i sovoista sverkhtverdykh materialov. In: Synthesis Sintering, and Properties of Superhard Materials. COLLECTION OF SCIENTIFIC PAPERS. Kiev: ISM NAU. p. 122-128.

Novikov, N. V. et al. (2005) Cubic boron nitride-based polycrystalline materials, in sintez, spekanie i sovoista sverkhtverdykh materialov. (Synthesis Sintering, and Properties of Superhard Materials). *Collection of Scientific Papers.* Kiev, ISM NAU Ukrainy. p. 122-128.

NOVIKOV, N.V. (1993) *Synthesis and Sintherization and properties of boron cubic nitride.* Kiev: By N. V. Novikov; Naukova Dumka, 258 p.

Patente EUA, (1960), Nº 2947617.

Patente EUA, (1966), Nº 3233988.

Patente UK nº 1316045.

PILAYANKEVICH, A. N.; CLAUSSEN, N. (1978) *Mat. Res. Bull*. 13; 413.

PRIMACHUK, V. L.; BOCHKO, A. V.; AVETISYAN, A. O. (1993) *Poroshkovaya Metallurgiya*. 8. ed., p. 80.

RAMALHO, A. M. (2003) *Elaboração da Metodologia e Tecnologia de Seleção de Materiais e Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas nos Processos de Síntese / Sinterização dos Materiais Superduros*. 233 p. Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes.

RONO, X. Z. et al. (2002) High Pressure Sintering of cBN-TiN-Al composite for Cutting Tool Application. *Diamond and Related Materials.* v. 11, p. 280-286.

SAITO, S.; SAWAOKA, A. (1979) *High Pressure Sci. and Tech*. p. 968.

SANDERS, W. A.; MIESKOWSKI, D. M. (1985) Strength and microstructure of sintered with rare-earth oxide additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 64, p. 304-309.

SASSO, M. (2008) *Sinterização Reativa no sistema Boro- Titânio em Alta Pressão*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SCHULZHENKO, A. H. et al. (1987) The news superhard materials. *Journal of Superhard Materials*. nº 01, p. 25-28.

SILVA, Samara Venina Simen de Azeredo. (2011) *Obtenção e caracterização de material compósito nanoestruturado no sistema cBN-tiB_2-Al*. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes.

SINGH, B. P.; SOLOZHENKO, V. L.; WILL, G. (1995) On the low-pressure synthesis of cubic boron nitride. *Diamond and Related Materials*. 13, p. 1193-1195.

SKURY A. L. D., et al. (2012) *Superhard composite containing boron nitride and silicon nitride.*

SOLOZHENKO, V. L. (1992) *High Pressure Res*. v. 9, 140 p.

SOLOZHENKO, V. L. (1994) *Diamond Related Materials*. 4, p. 1.

SOLOZHENKO, V. L.; GREGORYANZ, E. (2005) *Synthesis of superhard materials*.

SOUZA, R. M. et al. (2007) Análise do desgaste das pastilhas de usinagem à base de nitreto cúbico de boro. 62º CONGRESSO ANUAL DA ABM. Vitória, 9 p.

Spriggs, G. E. (2002) Hard Materials in Powder Metallurgy Data. *Refractory, Hard and Intermetallic Materials*, Berlin, Springer-Verlag. p. 168-174.

TANI, E.; SOMO, T.; SAVAOKO, A. (1975) A stabillity of wurtzite boron nitride under high pressure. *Journal of Applied Physics*. v.14, nº 10, p. 1605-1606.

TANIGUCHI, T. et al. (1997) In-situ X-ray observation of phase transformation of rhombohedral boron nitride under static high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*. 6, p. 1806-1815.

TREFILOV, O. N.; MILMAN, Yu. V.; GRIGORIEV, O. N. (1998) *Prog.Crystal Growth and Charact*. 16; 225.

TURKEVICH, V. et al. (2004) Kinetics and mechanism of cubic boron nitride formation in the AlN–BN system at 6GPa. *Diamond and Related Materials.* 13, Kiev, p. 26-27.

VERESCHAGINN, L. F. (1968) *Dokl. Akad*. Nauk SSSR, p. 178.

VERESCHAGINN, L. F. (1968) Obtenção das modificações densas do nitreto cúbico de boro sob altas pressões e tensões de cisalhamento. *DAN URSS*. v. 178, nº 1, p. 72-73.

VERESCHAGINN, L. F. et al. (1960) *Dokl.Akad*. Nauk SSSR, p.1059 .

VERESCHAGINN, L. F. et al. (1979) Izv. Akad. Nauk SSSR *Neorg. Mater*. 15, p. 256.

VERESHCHAGIN, L. F. et al. (1977) *High temp high press*. p.36.

VERMA, A., KRISHNA, P. (1966) *Polymorphism and Polytypism in Crystal*.

VIANA, F. H. (2004) *Influência do tratamento termobárico e da célula de reação sobre o processo de síntese catalítica de diamantes no sistema Ni-Mn-C*. 51 p. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes.

WAKATSUKI et al. (1974) Synthesis of polycrystalline cubic boron nitride. 4º INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH PRESSURE. Kyoto, p. 441-445.

WARREN, R. (2007) *Ceramic-Matrix Composites*. Chapman Hall. New York, p.4-7; 66-69.

WENTORF, R. H. (1957) Cubic form of boron nirtide. *Journal of Chemistry Physics*. v. 26, n° 4, p. 956-957.

WENTORF, R. H. (1961) Synthesis of boron cubic form of boron nitride. *Journal of Chemistry Physics*. v. 34, nº 3, p. 809-812.

WENTORF, R. H. (1991) Cubic boron nitride: synthesis e applications. New Diamond Science and Tchnology. In: MRS INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS. New York, p. 1029-1037.

WILL, G.; NOVER, G.; GONNA, von der J. (2000) New Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*. Bonn, v. 154, p. 280- 285.

YI ZHONG ZU ; JING-YOU TANG; CUI-XIA TANG. (2009) *Journal* of University of *Science and Technology Beijing*. 31, p. 215-219.

ZEILMANN, R. P. (2004) *Usinagem e retificação*. In: LMP, Konig. p. 11-12.

ZEITLIN, A. (1961) *Mech.Engg*. nº 83, p. 37.

ZIEGER, G.; HEINRICH, J.; WOTTING, G.; (1987) Review-relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.* v. 22, p. 3041-3085.