

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE NITRETO
CÚBICO DE BORO COM MATRIZ DE NITRETO DE SILÍCIO PARA
PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS**

SHIRLENE CHAGAS

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO- UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO DE 2012**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE NITRETO
CÚBICO DE BORO COM MATRIZ DE NITRETO DE SILÍCIO PARA
PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS**

SHIRLENE CHAGAS

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do 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: Ana Lucia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

20/2013

Chagas, Shirlene

Desenvolvimento de compósitos a base de nitreto cúbico de boro com matriz de nitreto de silício para produção de ferramentas / Shirlene Chagas. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xiv, 227 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 209-227.

1. NITRETO CÚBICO DE BORO 2. NITRETO DE SILÍCIO 3. SINTERIZAÇÃO 4. FERRAMENTA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 671.373

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A BASE DE NITRETO CÚBICO DE BORO
COM MATRIZ DE NITRETO DE SILÍCIO PARA PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS

SHIRLENE CHAGAS

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 20 de dezembro de 2012.

Comissão Examinadora:

Prof. Sergio Neves Monteiro (PhD. IME)

Prof. Guerold Sergeevitch Bobrovnitchii (PhD. LAMAV/CCT/UENF)

Prof^a. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD. LAMAV/CCT/UENF)

Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury – (DSc. LAMAV/ CCT/UENF)
(orientadora)

DEDICATÓRIA

As minhas irmãs Súzie e Shirley que me deram força nos momentos difíceis de conciliação dos estudos, trabalho e vida pessoal. Foram importantes demais para que este trabalho chegasse ao fim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Ana Lucia Diegues Skury, por quem tenho grande admiração e carinho. Por sua amizade, dedicação e paciência, por acreditar na minha capacidade de levar adiante este desafio e chegar ao fim, diante de tantas barreiras a serem vencidas, dedico esta vitória. Ao prof. Guerold e Lioudmila, que tive o prazer de ter como membro da minha banca, uma honra e privilégio.

Aos meus colegas de trabalho, professores e técnicos, que especialmente a Ivanilda que me acompanhou de perto esta batalha e ao Renan que muito se dedicou para que esta pesquisa se tornasse realidade. Aos estagiários e aos bolsistas de Apoio Acadêmico que estiveram ao meu lado ajudando nas atividades relacionadas à secretaria do LAMAV. Aos meus antigos chefes Rubén Sánchez e Terrones pelo total apoio. Todos os amigos da UENF pelas palavras de carinho e incentivo.

Finalmente, um agradecimento especial para minhas irmãs pelo incondicional apoio e carinho em todos os momentos da minha vida, por compreenderem a minha constante ausência durante a execução desta pesquisa.

Eu poderia ter deixado de mencionar alguém, por isso não citarei mais nomes, mas sintam, todos aqueles que conviveram comigo durante estes períodos, abraçados e por mim agradecidos, pois sem o apoio de vocês esta jornada seria muito mais difícil.

Mas acima de tudo agradeço a *Deus* por ter me concedido saúde, força de vontade, disposição e capacidade para superar todos os desafios durante este percurso.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
INDICE DE TABELAS	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPITULO I	1
1 - INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2	4
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - SETOR METAL-MECÂNICO E O CBN	4
2.2 – ASPECTOS GERAIS SOBRE O NITRETO CÚBICO DE BORO	11
2.2.1 – Mecanismo de Formação do cBN	11
2.2.2 - O Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas	19
2.2.3 – Propriedades físico-mecânicas do cBN.....	25
2.3 – SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE cBN PARA DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS.....	31
2.3.1 - Aspecto Teórico sobre sinterização	31
2.3.2 – Aspectos gerais sobre sinterização de compósitos de cBN.....	37
2.3.2.1 - A mudança de pressão dentro da câmara de compressão do DAP tipo bigorna toroidal de sinterização do sistema cBN-Si ₃ N ₄	40
2.3.2.2 - Estabilidade da pressão dentro da câmara de compressão durante a sinterização.	43
2.3.3 – Sinterização de cBN em condições de HTHP: convencional e cíclicas .	45
2.3.4 – Aspectos tecnológicos da sinterização do cBN.....	49
2.3.4.1 - Tipo Belt	51
2.3.4.2 - Tipo Multi-pistões	53
2.3.4.3 - Tipo Bigorna com concavidade	55
2.4 – VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CBN	57
2.4.1 - A influência do teor de cBN.....	58
2.4.1.1 – Propriedades de compósitos com alto teor de cBN	59
2.4.1.2 - Propriedades de compósitos com baixo teor de cBN	60
2.4.2 – A Influência da granulometria e morfologia dos grãos de cBN.....	61

2.4.3 – A Influência dos Ligantes na sinterização de cBN	63
2.5 - ESTRUTURA CRISTALINA DO Si_3N_4	67
2.6 – ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO DE Si_3N_4	70
2.7 - SINTERIZAÇÃO DO CBN COM LIGANTE Si_3N_4	75
2.8 - CARACTERÍSTICAS DAS FERRAMENTAS DE cBN	79
2.9 – A USINAGEM	81
2.9.1 – Operações de usinagem por torneamento	81
2.9.2 – Parâmetros de torneamento para ferramentas de cBN	85
2.9.3 - Mecanismos de desgastes.....	91
CAPÍTULO III	97
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	97
3.1 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	97
3.1.1 – Equipamentos.....	97
3.1.2 - Matérias.....	98
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	98
3.3 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS POR NÚMERO DE CICLOS	99
3.4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	99
3.4.1 - Preparação da mistura de cBN- Si_3N_4 :	100
3.4.2 - Montagem da célula de reativa - CR.....	101
3.4.3 – Calibração da pressão e temperatura	102
3.4.4 - Sinterização dos compósitos	105
3.5 – PROCEDIMENTOS DE SINTERIZAÇÃO.....	105
3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS	108
3.6.1. – Determinação da densidade	108
3.6.2 - Densidade teórica da mistura	108
3.6.2.1 - <i>Densidade aparente</i>	109
3.6.2.2 - <i>Densidade relativa</i>	110
3.6.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia a laser Confocal (MLC)	110
3.6.4 - Difração de raios X(DRX).....	111
3.6.5 - Valores de microdureza Vickers (HV)	112
3.6.6 - Calculo de tenacidade a fratura – K_{1c}	112
3.6.7 - Ensaio de torneamento	113
3.6.7.1 - Determinação dos parâmetros	114

CAPITULO IV	116
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA.....	116
4.2 - CARACTERÍSTICAS GEOMÉTICAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS..	117
4.3 – ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO	120
4.3.1 - Gráficos de sinterização: amostras AM30Si60s.....	121
4.3.2 - Gráficos de sinterização: amostra AM30SiLa60s.	123
4.3.3 - Gráficos de sinterização: amostras AM10Si60s.....	124
4.3.4 - Gráficos de sinterização: amostras AM10Si3min.....	126
4.4 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	128
4.4.1 – Determinação da densidade aparente e relativa dos compósitos	128
4.4.2 - Difração de raios X – amostras de 1 a 5 ciclos de sinterização	132
4.4.2.1 – Amostras AM30Si60s	132
4.4.2.2 - Amostras AM30SiLa60s	135
4.4.2.3 - Amostras AM10Si60s	138
4.4.2.4 - Amostras AM10Si3min	139
4.4.3. – Efeito do grau de transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ -Si ₃ N ₄	141
4.4.4 – Caracterização Microestutural por microscopia eletrônica	142
4.4.4.1 – Amostra AM30Si60s.....	143
4.4.4.2 – Amostra AM30SiLa60s.....	152
4.4.4.3 – Amostra AM10Si60s	162
4.4.4.4 – Amostra AM10Si3min	174
4.5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS	180
4.5.1 – Microdureza e tenacidade à fratura (K _{IC}).....	180
4.6 – ANÁLISE DE DESGASTE DA FERRAMENTA.....	184
4.6.1 - Amostras de AM30Si60s.....	187
4.6.2 - Amostras de AM30SiLa60s.....	191
4.6.3 - Amostras AM10Si60s.....	195
4.6.4 - Amostras AM10Si3min.....	200
CAPÍTULO V	207
5 - CONCLUSÃO	207
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	209

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução comparativa do consumo de diamantes e cBN	9
Figura 2 - Preços de diamantes e cBN de acordo com pesquisas dos EUA e BR....	10
Figura 3 - Diagrama de fases do BN e carbono. (I) regiões de estabilidade para Carbono e hBN; (II) região para o diamante e o cBN; (III) região de fases líquida....	14
Figura 4 - Linhas de equilíbrio do NB publicadas por diferentes pesquisadores.....	15
Figura 5 – Diagrama p,T - Faixa de equilíbrio entre cBN e hBN.....	16
Figura 6 – Diagrama p,T de equilíbrio de fases de BN.....	17
Figura 7 - Esquema de energia livre de Gibbs.	18
Figura 8 - Estrutura cristalina das diferentes formas polimorfas do BN com a sequência de empilhamento das camadas.	20
Figura 9 - Estrutura do hBN: empilhamento sequencial das camadas.....	21
Figura 10 - Estrutura celular do rBN.....	22
Figura 11 - Estrutura celular wBN: empilhamento sequenciadas das camadas.....	23
Figura 12 - Estrutura celular do cBN	24
Figura 13 - Estrutura cristalina do cBN: (a) célula unitária do cBN com plano (111); (b) ligações tetraédicas.	25
Figura 14 - Escala de dureza de materiais utilizados como ferramenta	26
Figura 15 - Propriedades do cBN e diamante: a) resistência ao desgaste b) resistência a compressão c) condutividade térmica d) dureza.....	28
Figura 16 – Esquema dos principais mecanismos de tenacificação em cerâmicas estruturais.....	29
Figura 17 - Tipos de fraturas.	30
Figura 18 - Representação esquemática de fechamento de poros durante o processo de sinterização	33
Figura 19 - Esquema dos estágios de sinterização via fase líquida (Marchi, 1999) ..	34
Figura 20 – Sessão vertical esquemática da parte do DAP responsável sobre geração de pressão e temperatura: a) antes da compressão; b) durante a compressão. (1 e 2) bigornas; (3) cintamento; (4) cápsula deformável de calcita; (5) mistura reativa; (6) discos de grafite, (7) gaxeta compressiva (7)	42
Figura 21 - Três etapas de um processo de sinterização: 1 - carga, 2 - sinterização, 3 - descarga	46
Figura 22 – Esquema de diagrama de sinterização: a) simples e b) cíclica	47

Figura 23 – Calibração da pressão: Comportamento da tensão (mV) em função da força aplicada.....	48
Figura 24– Esquema elétrico para medição do valor da pressão dentro da câmara de compressão.....	49
Figura 25– Esquema da Instalação para sinterização em alta pressão. 1 – Estrutura de força; 2 – Corpo de cilindro; 3 – Êmbolo; 4 –Trave Móvel 5 –Bomba; 6 – Recipiente; 7 – Isolante; 8 – Bloco; 9 – Pistão; 10 – Forno interno; 11 – Mistura reativa; 12 - Transformador do aquecimento; 13 – Meio comprimível.....	50
Figura 26 – Sistema de DAP tipo “Belt: a) Prensa, b) detalhe da câmara de alta pressão.	52
Figura 27 – Esquema de configuração do DAP tipo “Belt”: 1 – pistão ou bigorna; 2 – anel de aço; 3, 5 – tubo aquecedor em mistura reativa; 4 – cápsula deformável; 6 – disco de molibdênio; 7 câmara de compressão de WC, - 8, 9, 10 – anéis de cintamento.....	53
Figura 28–Sistema Multi-pistões: a) Prensa, b) montagem do DAP (Frost, 2004)....	54
Figura 29– Esquema de montagem do DAP tipo Multi-pistões com bigornas deslizantes	54
Figura 30– Esquema ilustrativo de 2 células tipo toroidal hidrostática: (1) corpo, (2) o parafuso, (3) bigornas toróoidal, (4), placas de mola (5) de rolamento (Petrova et al. 2005)	56
Figura 31- Montagem do Dispositivo de Alta pressão com concavidade central tipo a) cônica; b) toroidal; 1 – bigorna de WC; 2 – célula reativa; 3 – cápsula deformável; 4 – anel de material polimérico; 5,6,7 – anéis de cintamento aço especial.....	57
Figura 32- Variação da dureza de acordo com a porcentagem de cBN.....	60
Figura 33– Estruturas cristalinas dos polimorfos do nitreto de silício	68
Figura 34– Estrutura cristalina:(a) α - Si_3N_4 ; (b) β - Si_3N_4	68
Figura 35 – Esquema de propagação da trinca e mecanismo de tenacificação	69
Figura 36- Diagrama de critérios para análise dos aditivos de sinterização em relação a temperaturas de fusão e a energia de ativação (Genova, 2003).....	71
Figura 37– Etapas do processo de sinterização via fase líquida de nitreto de silício	72
Figura 38– Fases relacionadas com o sistema Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 a 1700°C	74
Figura 39– Temperatura de solidus em sistemas de tres componentes em função do raio do ions de terras raras	75

Figura 40– Micrografia obtida por MEV: formação de fibras de Si_3N_4 (<i>Whiskers</i>) no interior dos poros nas amostras com adição de BN.	77
Figura 41 – Simulação de torneamento com posicionamento da pastilha abrasiva e superfície da peça	82
Figura 42– Porta-ferramenta: Construção básica: 1) inserto; 2) suporte; 3) disco de meta duro; 4) parafuso; 5) apertador.....	83
Figura 43– Exemplificação de corte tipo contínuo e interrompido (Neopaq, 2007) ...	86
Figura 44– Nomenclatura dos parâmetros de torneamento	87
Figura 45– Esquema da geometria da ferramenta com regiões de interesse	89
Figura 46– Tipos de cavacos produzidos durante a operação de usinagem	90
Figura 47 - Mecanismos de desgaste de ferramentas de corte.....	91
Figura 48- Mecanismos de desgastes em ferramentas de corte.....	92
Figura 49- Ranhuras paralelas na direção de rotação.	94
Figura 50- Desgaste de flanco e desgaste de cratera.....	95
Figura 51- Geração e distribuição de calor entre ferramenta-peça-cavaco.....	96
Figura 52– Detalhe da cápsula montada para execução do processo de sinterização.	101
Figura 53– Cápsula deformável montada (sem a tampa de grafite).....	102
Figura 54– Esquema de calibração da pressão: Celula reativa.	103
Figura 55 – Calibração da Temperatura: a) Instalação do Termopar; b) posicionamento no DAP; c) cápsula após sinterização; d) remoção da cápsula.....	103
Figura 56– Grafico com registros computacionais das curvas de parâmetros de sinterização: (a) 1 ciclo e (b) 3 ciclos.	104
Figura 57– Painel de comando da prensa de 630ton (SMSD/UENF)	104
Figura 58– Prensa hidráulica especial de 630 toneladas de força.	106
Figura 59– Câmara de Compressão da pensa de 630 toneladas: a) apparatus da câmara de compressão; b) DAP; c) montagem na mesa rotativa com colocação do DAP superior	106
Figura 60- Esquema do dispositivo de alta pressão tipo Bigorna com concavidade toroidal.	107
Figura 61– Torno mecânico universal Romi Tormax 20A	114
Figura 62– a) Morfologia dos grãos de cBN-MEV, b) análise por EDS do ponto 1 .	116
Figura 63 - a) Morfologia do pó de Si_3N_4 .MEV; b) análise ponto 1 por EDS.....	117
Figura 64 – a) Morfologia do pó de La_2O_3 - MEV; b) análise ponto 1 por EDS	117

Figura 65– Formação das superfícies externas da amostra sinterizada: a) esquema da forma da amostra; b) foto da amostra sinterizada.	117
Figura 66 - Esquemas do estado de tensão do cubo da mistura reativa que é sujeito ao carregamento por pressão gerada na câmara de compressão do DAP durante o processo da sinterização: a) Início da compressão; b) compressão final a frio; c) aplicação do aquecimento; d) desligamento do aquecimento; e) estado de carregamento somente da pressão; f) estado da amostra obtida sem carregamento.	119
Figura 67– Registro dos parâmetros de Sinterização da composição AM30Si60s .	122
Figura 68- Registro dos parâmetros de Sinterização da composição AM30SiLa	124
Figura 69– Gráfico de Sinterização da composição AM10Si60s de 1 a 5 ciclos.....	126
Figura 70– Gráfico de Sinterização da composição AM10Si3min de 1 a 5 ciclos ...	127
Figura 71– Densidade Relativa das 4 composições sinterizadas.....	129
Figura 72- Difratoograma de RX das amostras sinterizadas AM30Si60s.....	134
Figura 73- Difratoograma de RX das amostras sinterizadas AM30SiLa60s.....	137
Figura 74- Difratoograma de RX das amostras sinterizadas AM10Si60s.....	138
Figura 75- Difratoograma de Rx das amostras sinterizadas AM10Si3min	140
Figura 76– Grau de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si ₃ N ₄ em função do número de ciclos ...	141
Figura 77- Micrografias das Amostras AM30Si60S obtidas no MEV: (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos, (c) 4ciclos, (d) 5 ciclos.....	144
Figura 78– Microestrutura da Amostra AM30Si60s-1ci - lote 2: (a)(b) MCL; (c)(d) MEV	145
Figura 79- Microestrutura da Amostra AM30Si60s-2ci: (a)(b) MCL (c)(d) MEV	146
Figura 80 – Microestrutura da Amostra AM30Si60s-3ci: (a)(b) MLC - concentração de fibras na região de poros; (c)(d) MEV - surgimento da fibra no interior do poro.....	148
Figura 81– (a) Microestrutura da amostra (MEV) e (b) análise química por EDS da fibra (<i>Whisker</i>).....	148
Figura 82- Microestrutura da amostra AM30Si60s-4ci: (a)(b)(c) MLC (d) MEV.....	150
Figura 83- Microestrutura da amostra AM30Si60s-5ci: (a)(b) MCL, (c)(d) MRV.....	151
Figura 84– Microestrutura da superfície das amostras AMSi30La60s obtidas por MCL: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos e (c) 3 ciclos.....	152
Figura 85- Microestrutura da amostra AM30SiLa60s obtidas por MEV: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos) e (d) 5 ciclos.....	154

Figura 86 - Microestrutura da amostra AM30SiLa60s obtida por MCL: (a) 2ciclos e (b) imagem em 3D da amostra com 3 ciclos de sinterização.	155
Figura 87- Microestrutura da amostra AM30SiLa60s-4ci obtida por MEV: (a) distribuição homogenia dos grãos, (b) trincas transgranular e intergranular.....	156
Figura 88- Análise de superfície das amostra AM30SiLa60s-1ci obtida por MEV e EDS. (a) MEV 1 ciclo; (b) mapeamento por ponto: (c) ponto 1 e (d) ponto 2; (e) mapeamento por área.	157
Figura 89- Analise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-2ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c)(d) análise pontual - EDS.....	158
Figura 90 - Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-3ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c)(d) análise pontual – EDS (e) análise química.....	159
Figura 91- Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-4ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c) análise química da superfície -EDS.....	160
Figura 92– Microestrutura da amostraAM30SiLa60s-5ci: (a)(b) (c) MEV da Amostra	161
Figura 93- Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-5ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c) análise química da superfície -EDS.....	162
Figura 94 – Microestruturtra as AM10Si60s obtidas por MEV: (a)1ciclo, (b)2 ciclos, (c)3 ciclos e (d) 5 ciclos.....	163
Figura 95–Microestrutura da amostra AM10Si60s-1ci obtida por MEV.....	164
Figura 96 - Análise de superfície de ruptura da AM10Si60s-1ci: (a) MEV, (b) mapeamento por EDS.....	165
Figura 97 - Análise pontual da amostra AM10Si60s-1ci obtida por EDS: (a) MEV; (b) ponto 1; (c) ponto 2, (d) ponto 3.....	165
Figura 98- Análise microestrutural da amostra AM10Si60S-2ci: (a) MCL (b) MEV .	166
Figura 99 – Microestrutura da região de fratura da Amostra AM10Si60s-2ci obtida por MEV	167
Figura 100 – Microestrutura AmostrasAM10Si60s-2ci: (a) MEV, (b) analise EDS ponto 2 com presença de Mg.....	167
Figura 101 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-2ci obtida por MEV: região de ruptura transversal	168
Figura 102 - Análise por EDS da microestrutura da Amostras AM10Si60s-2ci.....	168
Figura 103 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci: (a) MCL (b) MEV -	169
Figura 104 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci obtida por MEV.....	170

Figura 105 – Microestrutura da AmostraAM10Si60s-3ci obtida por MEV e análise por EDS.....	170
Figura 106 - Microestrutura da AmostraAM10Si60s-3ci obtida por MEV e mapeamento por EDS.....	171
Figura 107 – Microestrutural da amostra AM10Si60s-4ci obtida por MEV.	172
Figura 108 – Microestrutura das amostras AM10Si90s-5ci: (a) MLC e (b)MEV	173
Figura 109 - Microestrutura da amostra AM10Si60s-5ciobtida por MEV.....	173
Figura 110 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-5ci. (a) MEV; Análise por EDS: (b) ponto 1, (c) ponto 2 (d) ponto 3.....	174
Figura 111 - Microestrutura da amostra AM10Si3min obtida por MEV: (a) 2ciclos; (b) 3ciclos; (c) 4 ciclos; (d) 5 ciclos.	176
Figura 112- Microestrutura da amostra AM10Si3min: MCL (a) 1 ciclo e (b) 2 ciclos; MEV (c) 1 ciclo e (d) 2 ciclos.....	177
Figura 113 – Microestrutura das amostras AM10Si3min: MLC (a) 3 ciclos; MEV (b) 3 ciclos; MLC (c) (d) 4 ciclos	178
Figura 114 - Análise de superfície de fratura das amostras AM10Si3min obdidas por MEV: (a) 4 ciclos e (b) 5 ciclos	179
Figura 115– Microestrutura da amostra AM10Si3min–5ci obtida por MCL	179
Figura 116 - Variação média da microdureza em função do número de ciclos	182
Figura 117 - Tenacidade à fratura em função do número de ciclos	183
Figura 118 - Textura das superfícies das amostras: (a) AM30Si60s; (b) Kiborit; (c) AM30Si60s3min.	184
Figura 119 - Cilindro de aço 4140 submetido ao ensaio de torneamento: (a) Foto, (b) dimensões.....	185
Figura 120 - Porcentagem de perda de Massa das amostras durante o ensaio de torneamento	186
Figura 121- Amostra AM3ci0Si60s-2ci. (a) Porta-ferramenta; (b) superfície final do cilindro.....	188
Figura 122- Superfície final do cilindro das amostras AM3ci0SI60s: (a) 1 ciclos; (b) 2 ciclos; (c) 3 ciclos; (d) 5 ciclos.	189
Figura 123- Desgaste da ferramenta de corte obtida por MCL: AM30Si60s4-ci	190
Figura 124 - Desgaste de flanco e de cratera: amostra AM30Si60s-5ci obtida por MCL: a) Desgaste de flanco ; (b) detalhe	190

Figura 125 – Imagem do desgaste da ferramenta AM30Si60s-3ci obtidas por MLC: (a) desgaste de flanco com adesão de material; (b) microtrincas.	191
Figura 126 - Superfície final dos cilindros das amostras AM30SiLa60s após torneamento: (a) 5 ciclos , (b) 4 ciclos c) 3 ciclos e d) 2 ciclos do grupo.....	193
Figura 127 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM30SiLa60s-2ci obtidas por MCL: (a) Falsa aresta; (b) detalhe do desgaste de flanco.....	193
Figura 128 - Desgaste da ferramenta AM30SiLa60s-3ci obtidas por MCL: (a) adesão região de flanco; (b) topo da ferramenta adesão de material da peça	194
Figura 129 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM30SiLa60s-5ci obtidas por MCL: (a) adesão e oxidação; (b) desgaste de flanco	194
Figura 130 – Micrografia da região de desgaste da amostra AM30SiLa60s-4ci: (a) MEV; (b) mapeamento por EDS.....	195
Figura 131 - Superfície final dos cilindros após torneamento das amostras AM10Si60s: a) 1 ciclos , b) 2 ciclos c) 3 ciclos e d) cavaco 3 ciclos.....	197
Figura 132 - Desgaste de ferramenta AM10Si60s-2ci: (a) lote 1; (b) lote 2 (amostras deitadas).....	197
Figura 133 - Detalhe da região de corte com aderência de material da peça na AmostraM10Si60s-2ci.	197
Figura 134 - Desgaste da ferramenta: (a) AM10Si60s-3-ci (b) Kiboriti 2.....	198
Figura 135 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si60s-5ci obtidas por MCL: (a) desgaste de flanco; (b) detalhe do desgaste e 3D.	199
Figura 136– Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci - Lote 1: (a) MEV, (b) mapeamento por EDS.....	199
Figura 137 - Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci - Lote 2: (a) MEV e análise obtidas por EDS: (b) ponto 1, (c) ponto 2 e (d) ponto 3.....	200
Figura 138 – Desgaste da ferramenta AM10Si3min-3ci no primeiro passo.	201
Figura 139 - Superfície final dos cilindros após torneamento amostra a) 1 ciclos , b) 2 ciclos c) 4 ciclos e d) detalhe da AM10Si3min-4ci.....	202
Figura 140 - Desgaste da aresta de corte: amostra AM10Si3min-2ci obtida por MCL: (a) desgaste de flanco e cratera; (b) detalhe – AM10Si3min.	202
Figura 141 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si3min-3ci: (a) desgaste de flanco, (b) detalhe do desgaste de flanco.....	203
Figura 142 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si3min-4ci: imagem em 3D obtida por MCL.	204

Figura 143 - Micrografia obtida por ESD da região de desgaste da amostra AM303min-3ci: (a) imagem de MEV, (b) ponto; (c) ponto; (d) ponto 3	204
Figura 144 - Aresta de corte: (a) pastilha comercial de Kiborit 2; (b) amostra AM30SiLa-4ci; (c) AM10Si3min-2ci; (d) AM30Si60s-3ci	206

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características do diamante e cBN.	26
Tabela 2 - Coeficientes de compressibilidade e expansão linear térmico dos materiais dos componentes de CR.	44
Tabela 3 – Variáveis de cBN em relação ao tipo de operação de usinagem.	58
Tabela 4 – Classificação do tamanho de grãos por tipo de trabalho.	63
Tabela 5 - Propriedades do Si ₃ N ₄ em relação a diferentes cerâmicas.	69
Tabela 6 - Reações obtidas durante o aquecimento da mistura Si ₃ N ₄ -La ₂ O ₃ identificadas por DRX.	75
Tabela 7 - Propriedades físicas e mecânicas do sistema cBN-Si ₃ N ₄	78
Tabela 8 - Aplicação de ferramentas de corte por material e tipo de operação.	84
Tabela 9 - Parâmetros de corte para torneamento com ferramentas cerâmicas e de PcBN (NN, 2001-1; NN, 2000).	88
Tabela 10 - Parâmetros de torneamento para cBN e metal-duro.	89
Tabela 11– Principais características dos pós utilizados de partida.	98
Tabela 12 – Composição química do aço AISI 4140.	99
Tabela 13 – Nomenclatura dos grupos em relação à composição.	99
Tabela 14 – Dados referentes a preparação da mistura.	100
Tabela 15 - Parâmetros de Sinterização.	105
Tabela 16 – Parâmetros de torneamento.	115
Tabela 17 - Densidade aparente das amostras sinterizada (g/cm ³).	128
Tabela 18 - Densidade relativa das amostras sinterizada (%).	128
Tabela 19 – Grau de transformação α-Si ₃ N ₄ →β-Si ₃ N ₄ (%).	141
Tabela 20 - Valores de microdureza Vickers para amostras sinterizadas (GPa). ...	182
Tabela 21 – Valores Médios da Tenacidade a Fratura (MPa.m ^{1/2}) das amostrassinterizadas em relação ao número de ciclos.	183
Tabela 22 - Taxa de desgaste das amostras no ensaio de tornemanento (%).	186
Tabela 23 – Perda de massa da ferramenta e perda de diâmetro do cilindro durante o torneamento - amostras AM30Si60s.	188
Tabela 24 - Valores obtidos no ensaio de torneamento AM30SiLa60s.	191
Tabela 25 - Valores obtidos nos testes de torneamento - amostras AM10Si60s. ...	195
Tabela 26 - Valores obtidos no ensaio de torneamento - amostras AM10Si3min. ...	200
Tabela 27 - Torneamento da pastilha comercial Kiborit 2.	205

RESUMO

Recentemente os materiais compósitos à base de nitreto cúbico de Boro (cBN) utilizando cerâmicas como ligante visando a sua aplicação em operações de usinagem e retífica têm despertado grande interesse da comunidade científica. Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se carbetos e nitretos. A sinterização do cBN tem sido objeto de extensivos estudos, devido às excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Por outro lado, os cristais alongados de nitreto de silício formam uma estrutura molecular muito forte de tenacidade excepcional. A união destes dois materiais em um compósito pode resultar no desenvolvimento de ferramentas de alto desempenho em operações de usinagem. Nessa ótica na presente tese foram desenvolvidos compósitos via aplicação cíclica dos parâmetros de alta pressão (7,7GPa) e alta temperatura (>1700°C). Foram produzidos compósitos bem consolidados, com valores de microdureza em torno de 20GPa. Os testes de usinagem demonstraram que, em relação às pastilhas comerciais, os compósitos de melhor performance exibiram um nível de desgaste seis vezes menor. Os resultados obtidos demonstram a efetividade da produção de compósitos a base de cBN e nitreto de silício via aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização.

ABSTRACT

Composite materials based on cubic boron nitride (cBN) using ceramics as a binder seeking their application in machining and grinding operations have attracted great interest from the scientific community. Among the advanced ceramics stand out carbides and nitrides. The sintering of cBN has been the subject of extensive studies due to excellent chemical, physical and mechanical. On the other hand, the silicon nitride elongated crystals form a very strong molecular structure resulting in high material toughness. The union of these two materials in a composite can result in the development of high performance tools in machining operations. From this perspective, in this thesis, well consolidated composite were developed by cyclic high pressure and high temperature parameters application. The microhardness values around 20GPa was attained. The machining tests have shown that, compared to commercial inserts, composites with improved performance exhibited a wear rate six times smaller. The results demonstrate the effectiveness of producing composite base cBN and silicon nitride applied via cyclic parameters sintering.

CAPITULO I

1 - INTRODUÇÃO

Em decorrência das grandes transformações sofridas pelo setor metal-mecânico nos últimos anos, aumenta-se a busca por qualidade e produtividade com redução de níveis de poluição ao meio ambiente. O parque industrial brasileiro em expansão tem necessidade de nacionalizar a produção das ferramentas de corte, em carácter de urgência, impulsionada pelo mercado emergente altamente consumido, pois a verdade que emerge neste cenário é o atraso do País em relação aos países mais desenvolvidos.

Para satisfazer essas necessidades, busca-se o desenvolvimento de novas tecnologias de processo com inovações em ferramentas de corte. Os requisitos a serem cumpridos envolvem a produção de abrasivos com características elevadas em relação à dureza, resistência à ruptura, resistência térmica, resistência química, resistência ao impacto e resistência à compressão.

As operações de usinagem destacam-se em importância dentro dos atuais processos de fabricação. Devido à demanda por aumento de produtividade procura-se obter nas operações de corte, altas taxas de remoção, e para este tipo de trabalho o torneamento e fresamento estão se tornando uma opção. As Indústrias buscam alcançar maiores benefícios na produção com a introdução de novos materiais, reduzindo a troca de ferramenta e, conseqüentemente, o tempo de máquinas paradas.

No momento atual o desenvolvimento de materiais compósitos superduros a base de nitreto cúbico de boro (cBN) tem considerável destaque, por apresentarem alta dureza e condutividade térmica próxima à do diamante, tendo maior estabilidade térmica e baixa reatividade aos materiais ferrosos tornando-se a única ferramenta de corte que pode substituir os métodos de retificação tradicionalmente usados (Wang et al. 2004; Hotta e Goto, 2009). As ferramentas de corte de cBN abrem nova oportunidade de se obter superfícies usinadas com perfeito acabamento e aspecto dimensional (Braghini Jr. e Coelho, 2001).

O uso de compósitos contendo dois tipos de cerâmicas como ferramenta de corte vem sendo bastante explorado no campo científico e tecnológico. Com a combinação de nitreto de silício (Si_3N_4) e cBN pode se obter materiais para

ferramentas com excelentes propriedades, com alta dureza e mais resistência. A maioria dos pesquisadores que desenvolveu ferramenta a base de cBN utilizando uma fase secundária dura incluindo um composto contendo nitreto, carbonitreto ou carbeto de um metal (TiN, TiC, AlN, Wc, Al, etc.), poucos ousaram a desenvolver compósitos contendo apenas com cBN e Si_3N_4 .

Grãos de cBN tem alta dureza e capacidade de corte, atribuídos aos cantos pontiagudos enquanto que a cerâmica de nitreto de silício (Si_3N_4) possui elevadas propriedades de tenacidade à fratura e resistência à flexão tornando-se uma excelente combinação principalmente por causa de sua temperatura de fusão, dureza e resistência à abrasão, pelo baixo coeficiente de dilatação térmica e pela falta de reatividade ou solubilidade com cBN (Angseryd et al. 2009). Estas propriedades dos grãos de cBN permitem reduzir o calor gerado durante a moagem dissipando-o através da ferramenta. Porém, uma desvantagem do cBN é a sua baixa resistência de flexão e tenacidade à fratura. Visando solucionar este problema, diferentes pesquisadores veem direcionando esforços em experimentar novos aglutinantes cerâmicos para agregar as qualidades de alta dureza, resistência à abrasão e a fratura do cBN às propriedades finais dos compósitos (Lin et al. 2010), sendo os mais utilizados a base de alumínio e titânio. O cBN e Si_3N_4 se destacam em função de suas propriedades tribológicas, principalmente quando se requer, simultaneamente, resistência ao desgaste, ao ataque químico e ao impacto em elevadas temperaturas.

O procedimento de aplicação cíclica automatizada que envolve pressão, temperatura e tempo de sinterização, reduz significativamente o tempo e a temperatura dos processos de sinterização. A pressão constante é a responsável pela maior força de adesão e a combinação de HPHT facilita a densificação. (Bobrovitchii et al. 2010).

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de compósitos a base de cBN com matriz aglutinante de Si_3N_4 , obtidos via HPHT utilizando operação cíclica de sinterização, para aplicação como ferramenta de corte, com as propriedades exigidas para uma ferramenta de corte. Busca-se reduzir os custos e difundir a produção da ferramenta de cBN no Brasil.

Portanto, foram preparadas quatro diferentes tipos de composições contendo alto teor de cBN, com a finalidade de obter uma microestrutura a partir dos grãos alongados, constituída das fases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com alto valor de dureza e tenacidade a

fratura capaz de resistir aos esforços durante o processo de corte sem a perda de eficiência de corte. Foi avaliada a influência do ligante de Si_3N_4 e do aditivo de La_2O_3 no processo de sinterização cíclica o comportamento microestrutural e as propriedades mecânicas dos compósitos, comparando-as com as amostras, deste trabalho, que não utilizaram o aditivo, considerando o tempo de sinterização e teor de cBN.

As vantagens proporcionadas pelo torneamento são bastante atrativas para o setor metal-mecânico. Com o intuito de avaliar os efeitos dos parâmetros de torneamentos, o presente trabalho apresentará os resultados e discussões relativas ao desgaste das ferramentas desenvolvidas e a análise visual do comportamento destas durante todo o processo de torneamento em relação ao acabamento final da superfície da peça visando a otimizar os parâmetros.

A dificuldade de se obter uma analogia com os resultados encontrados na literatura se justifica e razão da diferença de composição, no uso dos aditivos (encontra-se frequentemente $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e quanto à técnica de sinterização.

O grande desafio deste trabalho foi conseguir uma boa adesão dos grãos de cBN à matriz de Si_3N_4 para desenvolver ferramentas com propriedades superiores aos produzidos comercialmente. Esta meta foi alcançada com aplicação da nova técnica de sinterização cíclica dos parâmetros de pressão e temperatura com um sistema automatizado que permitiu o obter uma estrutura mais uniforme para os compósitos melhorando a adesão entre as fases e contribuindo para diminuir as tensões residuais e os defeitos interfaciais. Esta técnica inibiu a transformação de fase de cBN para hBN com a diminuição do tempo da ação da pressão e da temperatura sobre a amostra.

Esta pesquisa é mais uma contribuição para do processo de inovação industrial e para a difusão da tecnologia de produção de ferramentas de cBN utilizando do sistema ciclico de sinterização via HPHT desenvolvido por pesquisadores do Setor de Materiais Superduros da UENF.

CAPITULO 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados temas relevantes para o desenvolvimento deste trabalho com base em livros, periódicos e artigos, procurando obter informações atuais com suporte teórico e experimental dos trabalhos já publicados referente às pesquisas realizadas nos últimos anos que envolvem a sinterização de cBN e Si_3N_4 .

2.1 - SETOR METAL-MECÂNICO E O cBN

O mercado mundial é impulsionado pela globalização e, com acesso às informações, o consumidor ficou mais exigente e com poder para negociar. Muitas empresas internacionais investem alto em pesquisas tecnológicas visando a melhorar o processo de fabricação e aumentar a produtividade. Não seria diferente para indústria de abrasivos onde existe uma demanda crescente por novos produtos advindos de técnicas avançadas. A competitividade da indústria de produção requer componentes com dimensões cada vez mais reduzidas com elevada precisão e rigorosa qualidade da superfície (Marin, 2010). As aplicações industriais buscam tecnologias que possam atender a essas necessidades do mercado reduzindo os custos sem prejuízo da qualidade e da produtividade, combinando rapidez de processamento e flexibilidade da produção a nível industrial com aumento no tempo de vida útil das ferramentas abrasivas, ou seja, tempo em que a mesma trabalha efetivamente (Bobrovnitchii et al. 2010).

Na primeira década do século XXI os requisitos da indústria metal-mecânica começaram a se estreitar impondo novos desafios à engenharia. A indústria começa a sofrer grandes transformações que incluem a preocupação com a melhoria do desempenho dos produtos industrializados e pensamentos voltados para redução do nível de ruídos e de poluição do meio ambiente causada, principalmente, por líquidos utilizados durante o corte para produção de peças em série (Hou et al. 2010). A tendência mundial passa a apontar para uma usinagem ecologicamente correta, sem utilizar fluido de corte (seco) o que também é economicamente importante, pois a manutenção e o descarte de lubrificantes geram custos elevados,

muitas vezes, superiores ao custo da própria ferramenta (Marin, 2010). Porém, este método exige a adaptação de todos os fatores que influenciam cada processo de usinagem, pois desaparecendo as funções básicas dos fluídos de corte, o calor por ele transportado passa a ser absorvido pelo cavaco, pela peça e pela ferramenta. É claro que, atualmente, nem todo processo de usinagem pode dispensar o fluído de corte, como na furação, mas pode utilizar métodos com mínima quantidade de lubrificante a ser utilizada reduzindo os efeitos negativos para o meio ambiente (Zeilmann, 2008). A usinagem a seco requer o emprego de novos métodos para controle da produção e, conseqüentemente, o desenvolvimento de máquinas e ferramentas que suportem essas novas condições de trabalho que demandam aumento contínuo da velocidade de corte e geram calor excessivo na região de contato entre a peça e a ferramenta (Kane, 2002; Cruz, 2009).

As novas tecnologias não podem se omitir ao fato de que toda a indústria de transformação metal-mecânica tende a usar sem refrigeração. Para atender a essa necessidade, a indústria de transformação de materiais busca desenvolver novas máquinas-ferramentas e ferramentas de corte para usinagem de alta velocidade e precisão, capazes de alcançar altos níveis de acabamento e dimensional em condições severas de processamento (Severiano, 2002).

Visto que o aumento de produtividade imposto pelo mercado mundial está diretamente relacionado às taxas de remoção do material durante processo de usinagem, o torneamento está se tornando uma opção, oferecendo alternativas econômicas e técnicas mais vantajosas para a usinagem, sendo a operação de desbaste e o processo de acabamento realizados na mesma máquina e ao mesmo tempo, além de dispensar o uso de fluído. De acordo com Santos (2011), existem casos em que o custo por peça chega a ser 60% menor com a utilização do torneamento de materiais endurecidos em vez de métodos convencionais de retificação. Tradicionalmente, o processo de fabricação de uma peça de aço endurecido consiste em usiná-la obtendo uma forma próxima à desejada, temperada e revenida para atingir a dureza e, assim, novamente usinada para obter as dimensões e tolerâncias finais desejáveis através de operações subsequentes de retífica.

Para que tenha aplicação comercial, as ferramentas abrasivas necessitam desenvolver um corte com alta eficiência o que requer elevada condutibilidade térmica. Além disso, é necessário apresentar alta dureza a frio e a quente,

resistência à ruptura, resistência à compressão, resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, baixo coeficiente de dilatação térmica e baixa afinidade química com material a ser usinado (Ding et al. 2010). Pode-se perceber que o material da ferramenta de corte é um dos fatores-chave para a qualidade, funcionalidade e custo, requisitos cada vez mais rigorosos nos últimos anos (Zhang et al.2008).

A indústria metal-mecânica vem buscando, desde a década de 70, soluções para aumentar a vida útil das ferramentas de corte e minimizar os efeitos causados pela elevada temperatura gerada devido o emprego de alta velocidade (Osorio et al. 2002), além de restrições dimensionais que dificultam a usinagem em operações de acabamento com incertezas de retorno econômico (Bobrovnitchii et al. 2010). Sendo assim, o desenvolvimento de ferramentas em cBN contribuiu para um grande avanço da tecnologia de usinagem de aços endurecidos.

Foi de grande agitação a introdução das ferramentas de cBN no mercado mundial com índices favoráveis que revolucionou a forma de usinagem abrasiva criando um novo conceito na retificação (Nikkon, 2011; Habeeb *et al.* 2010) com um grande potencial para a indústria automobilística, aeroespacial marítima, química, petroquímica (Xavier, 2003).As ferramentas de cBN são utilizadas para a usinagem de ligas duras e também de materiais metálicos e não metálicos tais como granito, vidro, cerâmica, etc. (Garshin, 2009), particularmente em trabalhos nos quais ferramentas de diamante não podem ser aplicadas devido às limitações térmicas e reatividade com o ferro (Uhlmann et al. 2009). Sua principal aplicação industrial está voltada para fabricação de ferramentas que incluem perfuração, serralha e corte de diferentes materiais, mantendo excelente resistência mecânica (Silva et al. 2004).

A dificuldade de usinagem do ferro fundido vermicular denominado CGI (Compacted Graphite Iron) acelerou as pesquisas tecnológicas relacionadas à utilização de ferramentas de cBN para atender as necessidades das empresas e coloca-las para competir no mercado mundial, agregando valor ao seu produto (Xavier, 2003). Uma série de novas gerações de máquinas e ferramentas para aplicações especiais foram desenvolvidas para utilizar o alto desempenho do cBN (Carius, 2000). É importante destacar que nos primeiros anos após a síntese do cBN o setor industrial não conseguiu perceber seu potencial prático. Com aplicações cada vez maiores do aço temperado, aço inoxidável, ferro fundido não maleável e uma grande variedade de superligas, reforça a conscientização da

importância que a dureza do cBN tem para usinagem desses materiais que despontavam no mercado, em especial pela sua estabilidade química em altas temperaturas geradas durante o processo de desgaste.

Uma das vantagens do cBN é poder trabalhar sem fluido de corte optando pela usinagem a seco, mesmo porque em altas temperaturas reage com a água. O vapor da água dissolve a camada protetora de óxido de boro (B_2O_3) existente na superfície dos grãos deixando-os desprotegidos. A lubrificação promovida por fluido a base de óleo não reage com o oxigênio, porém não facilita a refrigeração durante o processo de torneamento, além de ser um dos maiores agentes poluentes (Kane, 2002;Pereira, 2006).

Até o surgimento do cBN, a ferramenta de corte recomendada para usinagem de aços endurecidos recaía quase que, exclusivamente, sobre o óxido de alumínio (Al_2O_3) conhecido como coríndon, cuja condutividade térmica é 18 vezes menor que do cBN e sua dureza bem inferior, o que não o classificava para usinagem com altas temperaturas de materiais muito duros (Severiano, 2002). Além disso, a vida útil de um grão de cBN é aproximadamente 100 vezes maior que da cerâmica de Al_2O_3 (Kane, 2002). Para condições severas de operação, a ferramenta de cBN atende às exigências em termos de tolerância dimensional,obtendo um perfeito acabamento na superfície (Braghini Jr e Coelho, 2001)

O custo das pastilhas de cBN é alto, 3 a 4 vezes maior do que pastilhas de metal duro, mas a relação custo-benefício justifica facilmente seu emprego na indústria metal-mecânica (Kane, 2002), ou seja, o custo operacional com o uso de uma ferramenta de cBN, onde não se pode utilizar o diamante, supera outros materiais (Tamizharasan et al. 2006).

A unidade fabril do Chile, chamada de Vulco/Weir Minerals, fabricação, armazenamento, distribuição e comercialização de Equipamentos e Peças de reposição para a área da mineração e indústria utiliza grande quantidade de insertos de cBN na fabricação de peças para os trabalhos de mineração visando a redução dos custos em cada operação de usinagem. Segundo Vulco/Weir uma redução de 10% do tempo de máquinas paradas significa 3 ou 4 horas a menos na fabricação de uma peça o que influi positivamente em toda a cadeia produtiva. Esta redução de custos “faz a diferença e torna a indústria competitiva, uma referência de mercado” (Natale, 2008).

A indústria metal-mecânica gasta grande parte do tempo da produção de peças em operações de acabamento, o que não é conveniente quanto aos aspectos técnicos e financeiro, devido à questão associada à baixa produtividade. A necessidade de retífica traz um custo relativamente alto se comparada às demais operações de usinagem, o que representa uma desvantagem econômica considerável (Bobrovnitchii et al. 2010). A qualidade do cBN o classifica como um material de usinagem de alto rendimento, proporcionando uma melhor efetividade de corte com alta qualidade superficial, podendo eliminar operações de retífica responsáveis por 65% do custo total de usinagem (Valpassos, 2007; Sandvik Coromac, 2012), sendo a única ferramenta capaz de substituir os métodos tradicionais de retificação em materiais com dureza acima de 55 HRc (Bobrovnitchii et al. 2010). Sua utilização pode acarretar uma economia de 50% do tempo e 30-40% nos custos de usinagem se comparada a outros materiais. Por exemplo, uma retificação comum só pode processar 100 engrenagens pequenas e as novas tecnologias utilizando cBN podem processar 400 engrenagens pequenas (Hou et al. 2010). Sabe-se que o custo inicial do produto sintético de cBN é sensivelmente maior do que abrasivos convencionais, tais como óxido de alumínio, carboneto de silício ou metal-duro (Xavier, 2003), porém este custo é mais que compensado pelo seu rentável desempenho, pela qualidade da superfície trabalhada e pelo maior número de peças usinadas por aresta de corte em decorrência da redução do tempo em que a máquina permanece parada para troca da ferramenta em razão do menor desgaste (Campos, 2004).

A qualidade do produto não pode ser negligenciada, mas o mercado não abre mão da redução de custo. Um método para obter esta redução, resguardando a qualidade do produto ao trabalhar com CBN, é investir na pesquisa para a produção de materiais compósitos, ou seja, métodos tecnológicos que envolvam reduzir o teor de cBN da composição aumentando a quantidade da fase ligante (aglomerante) sem prejuízo da qualidade do abrasivo (Zhang et al.2008).

Dompieri et al. (2009) apresenta dados estatísticos com projeção exponencial referente à aplicação em ferramentas abrasivas de cBN e diamante até 2030, reunidos na figura 1. São tendências do mercado que demonstram um aumento crescente do consumo de cBN no mercado mundial (Dompieri et al. 2009).

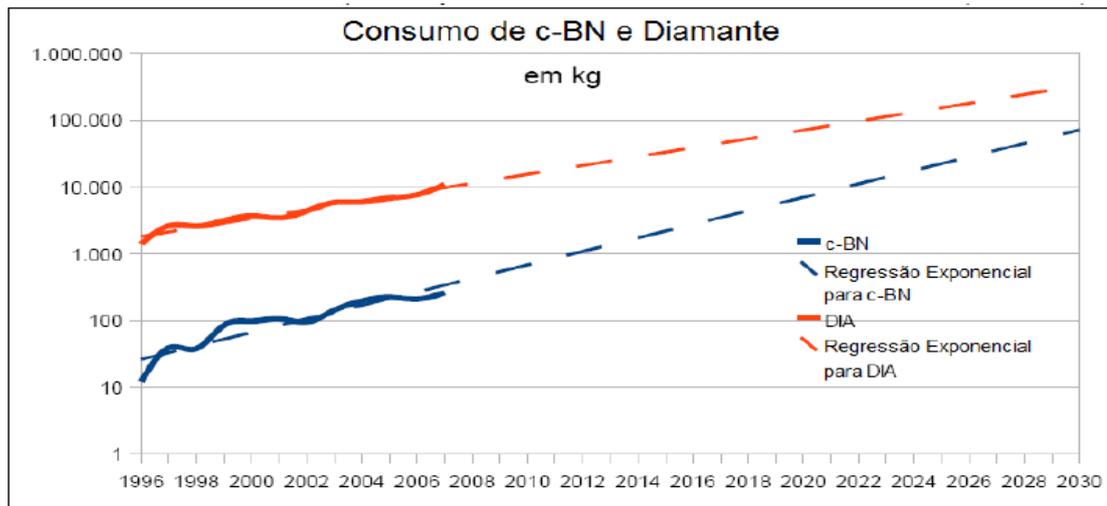


Figura 1 - Evolução comparativa do consumo de diamantes e cBN (Dompieri et al.2009).

A “Global Industry Analysis” publicou um relatório em 2009 que previa até 2012 uma demanda nos EUA por abrasivos de CBN que atingia a casa dos 194 milhões de dólares, com previsão de um aumento de 4% anualmente até 2014 (Sourcejuice, 2009). Este relatório de negócio estratégico global mostra que em algumas grandes indústrias, o uso de abrasivo de cBN vem aumentando tornando-se preferido para operações de desbaste, porque é capaz de atender as exigências dimensionais e a obter de forma precisa a geometria pretendida. Diante da variedade dos moldes, proporciona um melhor acabamento superficial das peças e a integridade da superfície, reduzindo o tempo de processamento sendo adequado para o uso de máquinas de última geração que vem utilizando comandos numéricos computadorizados que permite trabalho de grande precisão aumentando o tempo de funcionamento da máquina e reduzindo operações de retificação (Sourcejuice, 2009).

A competição externa está forçando a indústria nacional a atender aos padrões internacionais de qualidade do produto e desempenho (Bianchi et al. 2000). Na década de 90 a utilização do cBN e seus compósitos já havia crescido quase 20 vezes. No entanto, a atual tecnologia industrial nacional para a produção de compósitos de cBN não permite uma fabricação em série de compactos de corte pelo processo de sinterização (Bobrovnitchii et al. 2010).

O Relatório Técnico emitido pelo Ministério de Minas e Energia (MME), realizado em setembro de 2009, voltou às atenções para grãos abrasivos economicamente viáveis como o cBN. De acordo com as expectativas do Sindicato das Indústrias de Abrasivos do Estado de São Paulo (Sinaesp), em 2011 o setor de abrasivos no Brasil deveria ter alcançado um aumento no faturamento, mas ainda sentia os reflexos da crise dos países europeus. Segundo o sindicato é difícil obter dados estatísticos sobre o setor de ferramentas de materiais superduros no Brasil devido à indisponibilidade de informações pelas indústrias e também pela deficiência no controle da importação e comercialização de produtos acabados. Mas difícil ainda seria encontrar dados específicos sobre a produção de ferramentas de cBN.

Existe uma projeção de aumento contínuo de consumo de cBN no mercado mundial, conforme apresentado na figura 2. Estes dados são de 2009 e foram obtidos de duas fontes distintas vindas dos Estados Unidos (USGS) e do Brasil (Alice Web) (Dompieri et al. 2009). O aumento do consumo de cBN aquece o mercado brasileiro de importação em razão da ausência de uma produção nacional. Grande parte dos materiais comerciais para ferramentas de corte são importados: Borazon (General Electric Company), Amborite (Element Six) e Kiborit (ISM, Ucrânia), entre outros.

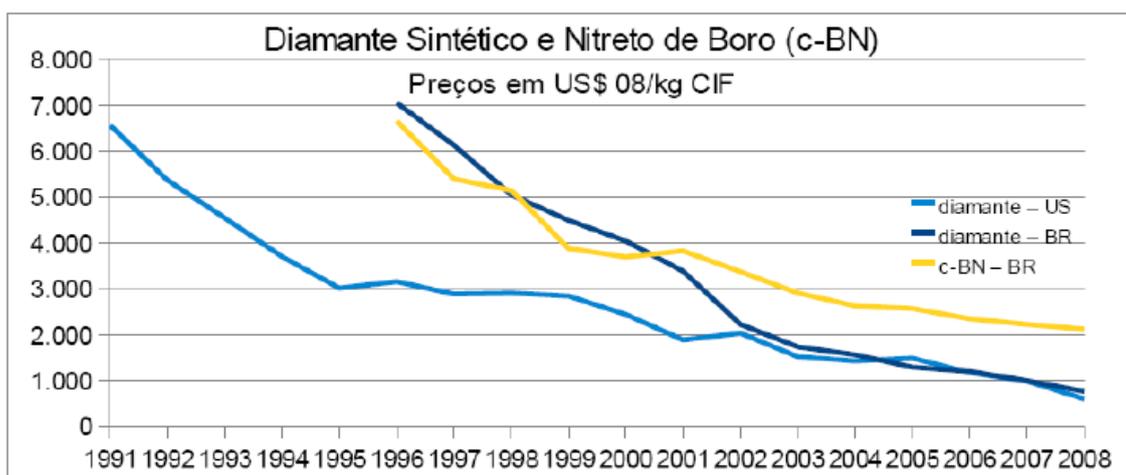


Figura 2 - Preços de diamantes e cBN de acordo com pesquisas dos EUA e BR (Dompieri et al. 2009).

A indústria brasileira apresenta-se bem estruturada e qualificada para atender às demandas internas de ferramentas, porém se depara com problemas recorrentes nas indústrias emergentes, ou seja, o consumo excessivo de energia elétrica na produção de matéria prima das ferramentas e a falta de incentivos fiscais. Isto gera preocupações a respeito do preço final do produto e tem provocado questionamentos sobre investimentos em todo setor metal-mecânico (Dompieri et al. 2009). O governo precisa empreender esforços para investimentos em incentivo à Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, criação de centros de formação e capacitação técnica, elevando o Brasil à liderança e excelência tecnológica na área de superabrasivos, numa posição mais competitiva frente às ofertas do mercado mundial. Deve-se direcionar a atenção para as empresas e instituições que já dominam a tecnologia de fabricação de cBN capacitando-as para iniciar a produção em escala industrial. Apesar de o Brasil estar despontando com grande sucesso na produção experimental, como nos trabalhos realizados no Setor de Materiais Superduros da UENF, cuja competência científica é vasta e diversificada, ainda não existe uma produção em escala industrial de diamantes sintéticos ou de cBN (Dompieri et al. 2009). A atual tendência da indústria no Brasil está se especializando na montagem de componentes importados agrega pouco valor ao produto nacional. O País tem nas mãos grande parte das soluções para vencer os desafios. Espera-se um futuro promissor para a indústria metal-mecânica com a inserção do país entre os maiores produtores de ferramentas abrasivas, o que beneficiará inúmeros segmentos da indústria e elevará a competitividade brasileira no mercado internacional, além de atender as demandas internas abrindo novas perspectivas para a indústria nacional.

2.2 – ASPECTOS GERAIS SOBRE O NITRETO CÚBICO DE BORO

2.2.1 – Mecanismo de Formação do cBN

Nas últimas décadas, em busca de novos materiais superduros, vários cientistas focaram-se na exploração de compostos com capacidade de formar ligações covalentes tridimensionais curtas e fortes (Sp^3), constituídos por elementos leves como o boro (B), o carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O), com

condições necessárias para o desenvolvimento de materiais superduros. Muitos destes compostos foram então sintetizados com sucesso, tais como, nitretos de metais de transição, carbonetos, e boretos. (Wang et al. 2004). Todos com características comuns, ou seja, ligações covalentes direcionais e com módulo de cisalhamento muito alto, cuja síntese requer condições extremas de altas temperaturas e pressões (Moya et al. 2007). Porém, o boro e nitrogênio não ocorrem na natureza. Quando combinados e em condições especiais de pressão e temperatura (p-T), formam polimorfos semelhantes aos do carbono. O empacotamento atômico dos dois elementos é muito parecido. A rede cristalina do BN é composta por elétrons de boro ligados firmemente à de nitrogênio formando ligações tetraédricas, covalentes, fortes de orbitais hibridizados. A intensidade da força de ligação entre os átomos tem como consequência uma altíssima dureza (Barreto, 2002). Estas similaridades na estrutura cristalina fazem com que ambostenham em comum uma variedade de propriedades físicas, tais como elevada temperaturas de fusão (>2700°C), alta condutividade térmica e inércia química, características responsáveis pelas excelentes propriedades mecânicas e térmicas.

A primeira síntese do BN na forma hexagonal ou semelhante ao grafite foi feita em 1842 por W.H. Balmain utilizando a adição do ácido bórico derretido em cianeto de potássio como catalizador, mas, infelizmente, o novo composto era instável (Marinescu et al. 2007). Em 1950 a General Electric Company (GE), seguindo interesses comerciais, acelerou as pesquisas por busca de novos materiais que pudessem ser mais duros que o diamante. A Union Carbide Carborundum preparava, pela primeira vez, o BN em larga escala (Rudaph, 2010). Em 1957 Wentorf e Delai realizaram com sucesso a síntese do BN com estrutura blenda-de-zinco em condições de alta temperatura e alta pressão (1800-2200°C e >6,0GPa) substituindo o grafite pelo BN hexagonal, utilizando-se dos mesmos processos para síntese de diamante empregando catalizadores como magnésio, elementos do grupo de metais alcalinos ou de Terras Raras, seus nitretos, chumbo estanho entre outros (Silva Junior, 2008; Garshin, 2009; Wentorf et al. 1980). Em 1961 avançaram com um segundo estudo mais pormenorizado. A estrutura cristalográfica isoeletrônicos e analogia entre as modificações polimórficas de carbono e BN resulta em semelhante diagrama de fase, o que norteou para a utilização dos parâmetros para a produção do cBN empregando as mesmas

técnicas (Sekaly et al. 1998; Kurdyumov, 1995). As descobertas a respeito da produção de cBN atribuídas aos resultados destas pesquisas experimentais, permitiram que em 1963 Bundy e Wentorf elaborassem o primeiro Diagrama de Fases do BN a partir das experiências obtidas com a produção de diamantes (Wentorf et al., 1980; Will et al. 2000).

A compreensão do diagrama de fases é de suma importância, pois o desenvolvimento da microestrutura está diretamente relacionado às características do diagrama. Ele permite identificar as diferentes regiões de fases, as linhas de equilíbrio e solubilidade e determinar os parâmetros de síntese estabelecendo um controle sobre os procedimentos experimentais, (Callister, 2008). Segundo os estudos de Wentorf, DeVries e Bundy (1980), tanto o diamante como o cBN são termodinamicamente estáveis apenas sob altas pressões, porém o cBN é caracterizado por uma ampla região de estabilidade termodinâmica em altas pressões. O Diagrama elaborado por estes pesquisadores está representado na figura 3, com sobreposição do diagrama do Carbono e inserções de informações dos apontamentos de F.R. Corrigan (1980). Para melhor compreensão da análise do diagrama a seguir, deve-se destacar que o BN quando submetido à determinada P-T pode se modificar em quatro diferentes alotrópicos, que serão melhores detalhados no item 2.2.2. Sendo estes de estrutura hexagonal (hBN), cúbica (cBN), wurtzita (wBN) e romboédrica (rBN). O hBN serve como matéria-prima para a síntese destas modificações. No esquema exposto, a linha pontilhada pertence ao Diagrama de Fase do BN, conforme figura 3. O segmento AB é o limite de equilíbrio de fases cBN e hBN. Nas pressões ocorridas acima da hachura EB dentro da região EBC, pode ocorrer a conversão espontânea $hBN \rightarrow wBN$ ou $hBN \rightarrow cBN$. Nas temperaturas mais baixas, a esquerda da hachura FB da região BFE, predomina a conversão para wBN. Nas temperaturas elevadas a direita de BF, na região FBC, predomina a conversão para cBN. A linha pontilhada DB estabelece o limite de fusão do hBN, enquanto que a linha BC foi estipulada como sendo o ponto de fusão do cBN. O retângulo "M" é uma região de exploração catalítica de menor pressão, limite de conversão direta e reconversão de $hBN \leftrightarrow cBN$. Esta região destacada no diagrama foi analisada por Corrigan em 1980 em seus estudos sobre o processo de conversão direta do nitreto hexagonal de boro (hBN) em cBN sem a ajuda de um catalisador para produção de compactos abrasivos (Corrigan, 1980).

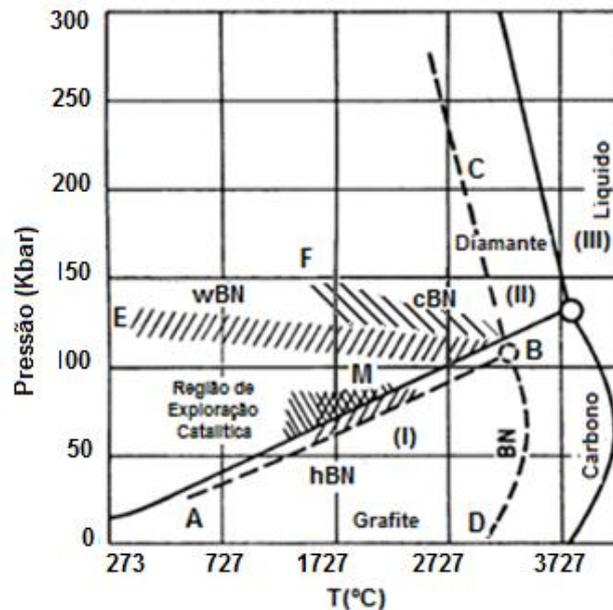


Figura 3 - Diagrama de fases do BN e carbono. (I) regiões de estabilidade para carbono e hBN; (II) região para o diamante e o cBN; (III) região de fases líquida (Wentorf et al. 1980; Kurdyumov, 1995).

No Diagrama de fases do BN proposto por Bundy e Wentorf considera que a fase estável de cBN é obtida em condições ambientes de p.T. Em 1975 Corrigan e Bundy publicam uma nova versão para o Diagrama extrapolando a fronteira $hBN \leftrightarrow cBN$ para a região de baixa temperatura, apresentando uma linha de transição de fase paralela à do grafite-carbono. De acordo com este diagrama a fase hBN é estável à baixa pressão (1,3 GPa) e temperatura ambiente e a fase cBN meta estável. (Will et al. 2000; Solozhenko, 1999).

Até final da década de 80 a maioria dos pesquisadores considerava que o diagrama Bundy-Wentorf estava correto. A análise de várias publicações sobre a conversão $hBN \leftrightarrow cBN$, tanto direta ou com auxílio de catalisadores apontavam uma grande discordância entre os dados experimentais para diferentes sistemas, devido a importância dos fatores cinéticos para a formação da fase BN em altas pressões e temperaturas. Concluiu-se que apenas no âmbito de uma abordagem termodinâmica poderia se estabelecer a correta posição da linha de equilíbrio (Solozhenko et al. 1999).

Solozhenko em 1988 propôs um novo diagrama de equilíbrio de fases (p,T) com base em novos dados experimentais sobre as propriedades termodinâmicas da BN (calores específicos, entalpias, expansão térmica dos polimorfos), cujo resultado foi uma linha de equilíbrio diferente do diagrama do carbono, contrário ao

diagrama proposto por Bundy e Wentorf. Em 1991 cálculos realizados por Maki et al. e por Solozhenko demonstraram que a estrutura estável do BN à pressão atmosférica e temperatura de até 1600°K é a cúbica e não a metamorfose à hexagonal, como sugerido anteriormente. O paralelismo entre diagramas de fase do carbono e BN proposto por Corrigan e Bundy, previamente aceito, foi definitivamente rejeitado. Todos os dados tiveram que ser extrapolados para a região de alta temperatura. Em 1995 os cálculos foram refeitos e refeiro por Solozhenko (Solozhenko et al. 1999; Kurdymnov, 1995; Singh et al. 1995).

Will et al. (2000), em seus novos estudos contesta o diagrama proposto por Solozhenko por não considerar as incertezas experimentais. A fim de esclarecer as diferenças encontradas no diagrama de fases do BN, publicam em 2000 no *Journal of Solid State Chemistry* o artigo “Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride” onde apresentam os resultados das investigações e experimentos que envolvem o Diagrama de fases do BN com a transformação da $hBN \leftrightarrow cBN$ e confirmam que, contrário ao diamante, a fase cúbica é definitivamente a fase estável a baixas pressões. Em seus experimentos, repetiu os cálculos utilizando os dados obtidos por Solozhenko para linha de equilíbrio, porém, adicionando valores das incertezas e concluiu que a transformação do $cBN \rightarrow hBN$ não apresenta valores definidos de temperatura. O que pode ser observado no diagrama da figura 4 elaborado por Will et.al, reunindo as linhas de equilíbrio propostas por diferentes pesquisadores (Will et al. 2000).

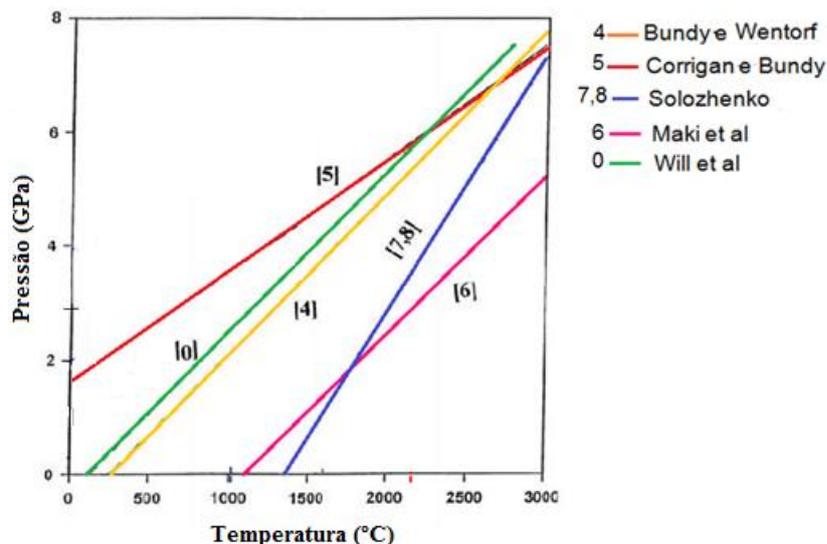
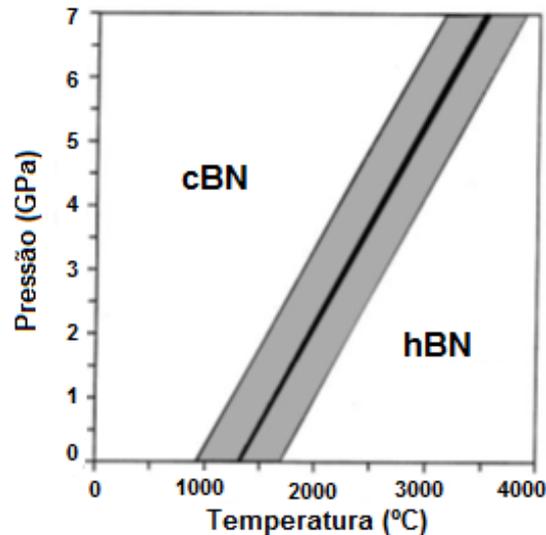


Figura 4 - Linhas de equilíbrio do NB publicadas por diferentes pesquisadores (Will et al. 2000).

Segundo Will et al. (2000) o processo de transição hBN-cBN depende fortemente de parâmetros como tamanho de grão, a concentração de defeitos, catalizadores e pureza das matérias-primas. Como resultado Will et al. apresenta um diagrama em que, em vez de uma linha de equilíbrio, obtém-se uma faixa de transição, conforme mostrado na figura 5.



$$\Delta_{Tr}H^\circ \text{ hBN} \leftrightarrow \text{cBN} = -16,2 \pm 3,0 \text{ [KJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_{Tr}S^\circ \text{ hBN} \leftrightarrow \text{cBN} = -8,24 \pm 0,11 \text{ [KJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Figura 5 – Diagrama p,T - Faixa de equilíbrio entre cBN e hBN (Will et al. 2000).

Esta faixa de transição decorre da cinética de reação, sendo um fator decisivo e demonstra a dificuldade em definir parâmetros precisos de pressão e temperatura para a transformação $\text{hBN} \leftrightarrow \text{cBN}$. Nota-se que o processo de nucleação e crescimento dos cristais de cBN ainda não está totalmente esclarecido. Para garantir que o processo de cristalização ocorra de forma satisfatória, os pesquisadores escolheram parâmetros p,T afastados da linha de equilíbrio, ou seja de transição de fase $\text{cBN} \leftrightarrow \text{hBN}$. Assim, se as condições de pressão e temperatura são mantidas nas regiões de estabilidade do cBN, não haverá qualquer possibilidade de cBN se converterem em hBN (Bindal et al. 1986; Turkevich, 2002).

A mudança de hexagonal para a fase cúbica foi considerada por vários autores como uma transformação sólido-sólido em altas temperaturas, o que só pode ser alcançada por meio de difusão. Dados indicam um processo de fusão, antes da formação da fase cúbica, o que evidencia uma transformação através da massa fundida, processo sugerido por em Wentorf em 1957. Os estados de

mudanças de fases do BN estão relacionados aos mecanismos de crescimento de novas fases do tipo martensítico e de difusão (Will et al. 2000; Bobrovinichii, 1998). Todos os diagramas de fase BN apresentados têm uma propriedade em comum: indicam a temperatura e pressão em que a fase cúbica estável aparece, ou seja, a cristalização de cBN a partir da fusão torna-se uma possibilidade em termos de termodinâmica. Como regra geral, a aplicação de alta pressão aumenta a temperatura de fusão dos compostos químicos e também a solubilidade do BN (Turkevich, 2002). À medida que novas tecnologias são implementadas, esquemas são aperfeiçoados com bases em novos dados experimentais em relação à fusão de BN.

Petrescu e Madalina (2007) fez um mapeamento do diagrama de equilíbrio de fase de BN contendo as linhas cinéticas para as transformações diretas entre os diferentes polimorfos BN com efeito de fatores externos (temperatura e pressão), sem participação de catalisadores, com base no diagrama proposto por Solozhenko em 1995 e reproduzidos a partir dos trabalhos de J.H.Edgard “*Propriedades de Grupo III Nitretos*” publicado em 1994, representado na figura 6.

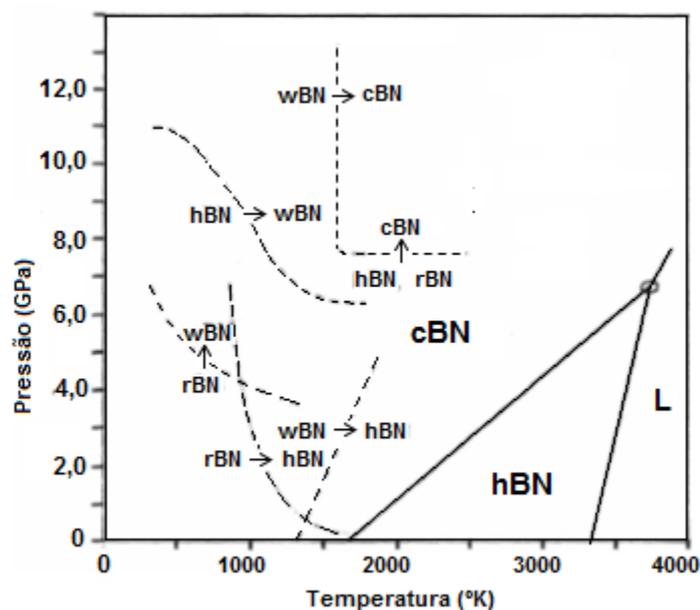


Figura 6 – Diagrama p,T de equilíbrio de fases de BN (Petrescu e Madalina, 2007).

Termodinamicamente, a transformação de fase é promovida pela diferença da energia livre. Em certa condição termodinâmica, tanto a fase cBN quanto hBN podem coexistir, mas apenas uma delas é estável, com mínima energia livre, e a outra se mantém metaestável. Termodinamicamente, a transformação de fase é

promovida pela diferença de energia livre. Esta transição é determinada, quantitativamente, pela probabilidade de moléculas de hBN atravessarem a potente fronteira da fase intermediária referida no diagrama p,T do BN.

Wang et al. (2004) desenvolveu um modelo termodinâmico em escala nanométrica para entender a transformação de fase de hBN para cBN, em sistemas de fluido supercrítico (amoníaco, hidrazina, água, etc.), para nucleação de cBN sob HPHT. Os sistemas de fluidos supercríticos têm densidades como líquido (liquid-like), mas propriedades de gás (gás-like). Como resultado, confirmaram a nucleação de cBN na região estável de cBN no diagrama de fases de BN desenvolvido por Corrigan e Bundy em sistemas de fluido supercrítico.

A energia livre de Gibbs ($G_{T,P}$) pode ser expressa em função da pressão e temperatura. A probabilidade de transformação de fase a partir da metaestável para a fase estável está relacionada não só à energia livre de Gibbs ($\Delta G_{T,P}$), mas também com energia de ativação (E_a), sendo esta diferença ($E_a - \Delta G_{T,P}$) necessária para a transição. A figura 7 apresenta um esquema de energia livre de transição hBN→cBN. A equação geral de probabilidade de transformação de fase f a partir de um estado inicial para um estado final está transcrita na equação 1 (Wang et al. 2004):

$$f = \exp \left[- \left(\frac{E_a - \Delta G_{T,P}}{RT} \right) \right] - \exp \left[- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (1)$$

Sendo R a constante de gases e, segundo Wang et al.(2004),segundo a teoria dos dados experimentais de Bundy e Solozhenko o valor de $E_a=207$ (kJ.mol⁻¹). Sob a condição de fluido supercrítico, para a transformação de fase hBN para cBN, f é a energia de ativação para esta transição. De acordo com a termodinâmica, tem-se então:

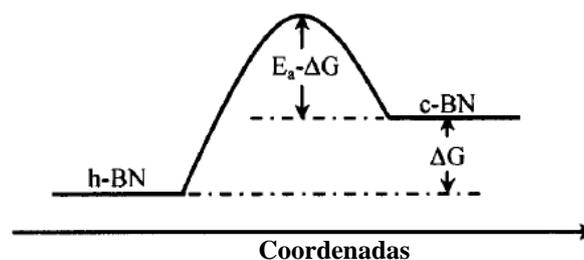


Figura 7 - Esquema de energia livre de Gibbs (Wang et al. 2004).

De acordo com o modelo de transição simples de crescimento de grãos, o movimento de um átomo é impulsionado pela energia de Gibbs. Assim, esta energia de ativação deve ser suficiente para um átomo transpor o outro lado da fronteira, ou seja, a energia de ativação para a difusão de fronteira (Liao et al. 1998).

2.2.2 - O Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas

Apesar da diferença da eletronegatividade entre boro e nitrogênio (B-N) a ligação entre estes dois elementos despertou o interesse de muitos pesquisadores, assim como a ligação carbono-carbono (C-C), uma vez que esses elementos têm a capacidade de formar ligações covalentes, tridimensionais, curtas e fortes (por exemplo, ligações Sp^3), condições necessárias para materiais superduros (Li et al. 2010).

Da mesma forma que o carbono (C) e com estruturas cristalográficas análogas, o Nitrogênio (N) e o Boro (B), em condições de altas pressões e temperaturas, podem converter-se em diferentes polimorfos. Sendo assim, o sistema binário de BN divide-se em três estruturas básicas que bifurcam em diferentes alotrópicos: amorfa, tetraédrica e estratiforme, conforme representado no diagrama da figura 8. A estrutura amorfa (aBN) é caracterizada por arranjos atômicos aleatórios, sem simetria, sem ordenação atômica de longo alcance e difícil de ser detectada. As estruturas tetraédrica e estratiforme constituem os quatro principais polimorfos cristalinos de BN, que incluem as estruturas tetraédricas de características densas e superduras na forma cúbica, semelhante à spharelite ou blenda-de-zinco (cBN_{sp}) e na forma wurtzita (wBN); as estruturas estratiformes, consideradas macias, estão presentes nas formas hexagonais (hBN) ou tipo gráfitica romboédrica (rBN) (Will e Perkins, 2001). As propriedades dos materiais são predominantemente governadas por sua estrutura. Essas diferenças irão determinar os campos de aplicação de cada um desses elementos.

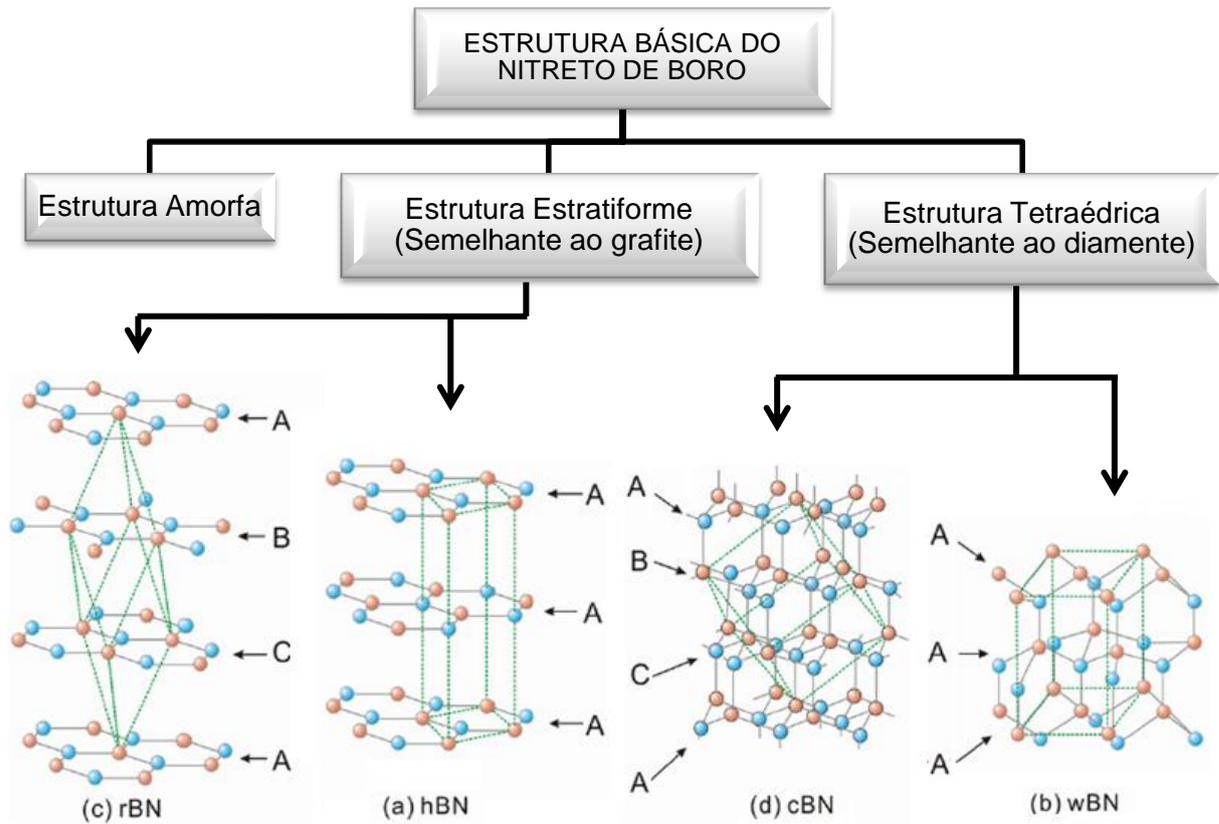


Figura 8 - Estrutura cristalina das diferentes formas polimórficas do BN com a sequência de empilhamento das camadas (Zhang *et al.* 2007).

A estrutura cristalina Hexagonal (hBN) pertence ao grupo espacial $P6m2e$ com estado de hibridação sp^2 . Entre os polimorfos do BN é o mais utilizado devido à facilidade de síntese por causa das fracas ligações de Van der Waals entre camadas (Zhang *et al.* 2007; Kurdyumov *et al.* 1973). A forma hexagonal apresenta formação cristalina semelhante ao grafite e é utilizada como matéria prima para obtenção das modificações densas do BN (Garshin, 2009). É uma substância branca e macia, composta por uma estrutura atômica de camadas laminadas hexagonais planas e sobreposta ao longo do eixo c , similares aos anéis de grafite hexágonos, (Ming, 2009). Os parâmetros de rede da estrutura hexagonal são $a = 2,504$ (Å) e $c = 6,661$ (Å), o comprimento da ligação covalente entre os átomos de B e N é $1,446$ (Å), com um ângulo entre ligações de 120° , distância interplanar é $3,330$ (Å) e número de coordenação 3. A sequência de empilhamento dessas camadas são AA'AA'..., com cada plano basal sobreposto ao longo da direção [001], significando que o eixo "c" cristalográfico é perpendicular às camadas

(Garshin, 2009; Petrescu e Mădălina, 2007; Corrigan, 1980). A sobreposição contribui para uma menor ou maior difusão para a transformação da estrutura. Os átomos de nitrogênio e boro estão ligados, alternadamente, por fortes ligações covalentes nas camadas bidimensionais. A ligação interatômica entre duas camadas sucessivas é do tipo de Van der Waals (extremamente fraca) que permite que se movimentem sob a ação de cisalhamento, o que justifica a distância das ligações entre camadas ter um comprimento bem maior que à ligação covalente entre os átomos dentro das camadas hexagonais. Esta capacidade de deslizarem confere ao hBN características de excelente lubrificante sólido de alta resistência térmica, responsável pelo baixo coeficiente de fricção em temperaturas muito mais elevadas (PetrescuMădălina, 2007). Outra vantagem do hBN em relação ao grafite é apresentar boa condutividade térmica e ser um excelente isolante elétrico, tanto em sua forma pura ou como compósitos cerâmicos (Corrigan, 1980; Ming, 2009; Garshin, 2009). A estrutura do hBN pode ser analisada no esquema da figura 9.

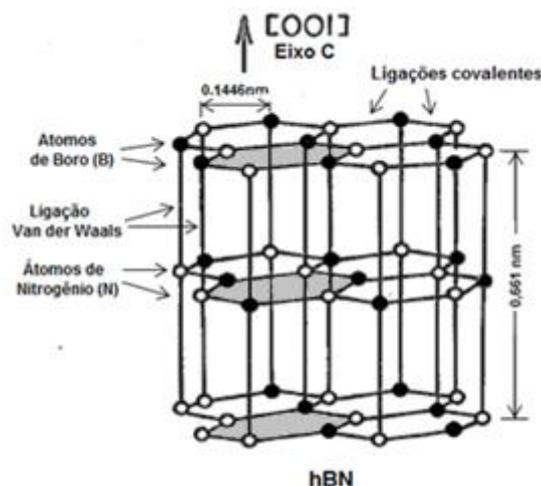


Figura 9- Estrutura do hBN: empilhamento sequencial das camadas (Corrigan, 1980).

A estrutura *Romboédrica* (rBN) é uma fase gráfitica semelhante ao nitreto de boro hexagonal, com uma forma macia, amorfa (mais desordenada) e de simetria hexagonal muito pouco encontrada (figura 10). Pertence ao grupo espacial R_3m , com estado de hibridação sp^2 . Os parâmetros de rede da estrutura são $a = 2,504$ (Å°) e $c = 10,010$ (Å°), o comprimento da ligação covalente entre os átomos de B e N é $1,4500$ (Å°), distância interplanar é $3,34$ (Å°) e número de coordenação 3 (Kurdyumov et al. 1973).

A diferença entre a estrutura rBN e hBN está no comprimento das ligações que são menores e na sequência de empilhamento das triplas camadas hexagonais atômicas ABCABC...e não são coincidentes, mas encontram-se deslocadas de forma que a cada 4 camadas repete a posição da primeira (Petrescu e Mădălina, 2007; Garshin, 2009). O rBN é formado durante a conversão do BN à forma hexagonal. A região de formação do rBN no Diagrama de fases BN (p,T) encontra-se em baixas pressões e temperaturas inferiores a 1700°C ($\approx 1470^\circ\text{C}$) em atmosfera de nitrogênio (Kurdyumov, 1995; Solozhenko et al. 1999).

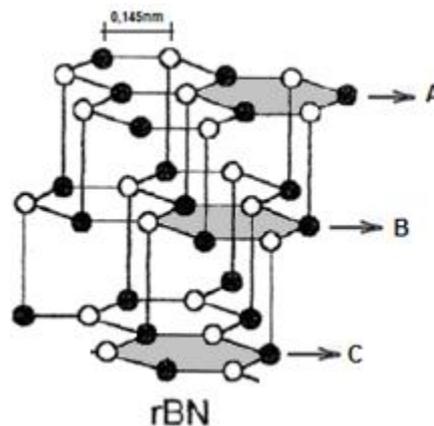


Figura 10 - Estrutura celular do rBN (Petrescu, 2007).

O NB com estrutura Wurtzita (wBN) é formado, predominantemente, na região de baixa temperatura. É uma fase metaestável de alta pressão, semelhante ao cBN em estrutura e inúmeras propriedades. Pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ em que cada átomo está em um estado de hibridação sp^3 . Forma-se durante a transformação de fase estável de baixa pressão hBN em fase estável de alta pressão cBN, sendo uma fase intermediária na transição $hBN \rightarrow wBN + BN_{sp}$ (Garshin, 2009). Há uma pressão crítica onde o BN se transforma em wBN. Para a obtenção do cBN é necessário elevar a temperatura e superar a barreira energética que separa a estrutura wurtzita da cúbica (Bobrovitchii, 1998). Os parâmetros de rede da estrutura wBN são $a = 2,550 \text{ (Å)}$ e $c = 4,230 \text{ (Å)}$, o comprimento da ligação covalente entre os átomos de boro e nitrogênio é $0,15760 \text{ (Å)}$ e espaçamento entre camadas de $2,20 \text{ (Å)}$ (Petrescu e Madalina, 2007; Kurdyumov et al. 1973). Apresenta número de coordenação 4 com estrutura intermediária entre a hexagonal e cúbica com formação de camadas tridimensionais de átomos de B e N empilhadas ao longo da direção [001] alternando-se em [111] com sequência

ABAB... conservando a coordenação tetraédrica, conforme pode ser observado. O comprimento da ligação entre os átomos da estrutura cBN e wBN é praticamente igual, assim como as características energéticas. (Kurdyumov et al. 1994, Garshin, 2009). A transformação martensítica do hBN→wBN pode ser considerada a primeira etapa da formação da fase esfalerite estável sob altas pressões (Bobrovichii, 1998). O wBN tem dureza próxima ao cBN distinguindo-se do cBN por apresentar uma estrutura do tipo hexagonal e sua rede pode ser vista como uma distorção da fase cúbica e pode retornar a forma de hBN com mais facilidade (Barreto, 2002). Estrutura celular Wurtzita do BN pode ser vista na figura 11.

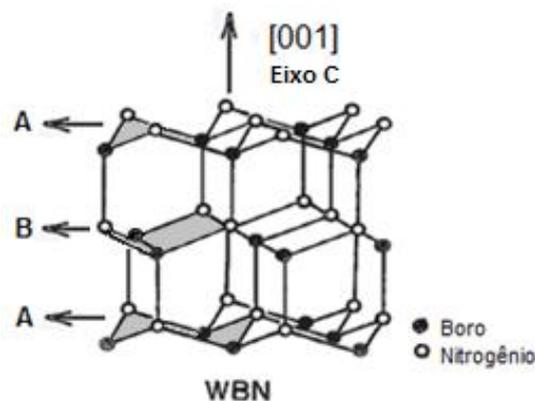


Figura 11 - Estrutura celular wBN: empilhamento sequência das das camadas (Corrigan, 1980).

A modificação cúbica do BN (cBN) consiste em uma estrutura cristalina tridimensional “Zinc-Blend”, sendo isoestrutural e isoeletrônico em relação ao diamante, o que lhe confere excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Pertence ao grupo espacial F43m com número de coordenação de átomos de B e N é igual a 4 e cada átomo está em um estado de hibridação sp^3 . O parâmetro de rede, em condições ambientes é $a=3,62$ (Å) (Kurdyumov et al. 1973), mas segundo Bogdanov (2008) estes valores podem variar dependendo da técnica utilizada para preparação do cBN e pode ser afetado pela estequiometria. Por exemplo, átomos de boro incorporados em excesso à estrutura do cBN provoca um aumento no parâmetro de rede “a”, assim como, a incorporação de átomos de impureza em estruturas wurtzita pode resultar numa distorção acompanhada por uma mudança no parâmetro “c” e até mesmo no tipo de rede cristalina. O comprimento da ligação

covalente entre os átomos de B e N é 0,15670 (Å^0) (Bogdanov, 2008). Na estrutura do cBN as camadas estão empilhadas ao longo da direção [111] (direção do eixo hexagonal c coincide com a diagonal do cubo) e sequência de camadas ABCA..., conforme figura 12 (Corrigan, 1980). A disposição dos átomos de N e B está distribuída em duas redes cristalinas cúbicas de face centrada do tipo de estruturas spharelite, cujas ligações químicas entre os átomos não são apenas covalentes, mas parte iônica. Embora a estrutura cristalina do diamante e do cBN sejam muito semelhantes, se diferenciam pelo fato de que cada átomo de B está ligado tetraedricamente a átomos de N que, por sua vez, está ligado da mesma forma a átomos de B, resultando no rompimento dos cristais ao longo do plano de cisalhamento, ou seja, quebrar esta ligação atômica é muito difícil (Ming, 2009) (Barreto, 2002).

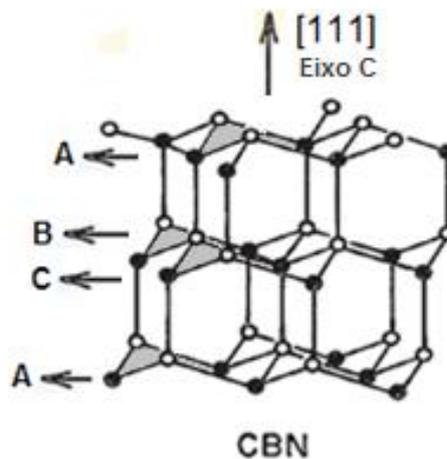


Figura 12 - Estrutura celular do cBN (Corrigan, 1980).

O cBN é um material sintético produzido através da transformação catalítica do hBN, mediante alta pressão estática e elevada temperatura, transformando a estrutura hexagonal em uma estrutura cúbica altamente ordenada com dureza e propriedades térmicas melhoradas (Clark, 1994; Nistor, 2008). Cristais de cBN podem variar a cor, do âmbar ao marrom escuro e preto, dependendo da natureza do catalizador-solvente, porém a natureza intrínseca do cristal de cBN indica que deve ser incolor, mesmo porque a cor do cristal é atribuída a alguma imperfeição. Sua estrutura cristalina é similar ao diamante, exceto por constituir ligações covalentes entre B-N em substituição ao C-C o que faz do cBN menos reativo em altas temperaturas. Átomos de N no cristal de cBN têm cinco elétrons de valência, dois deles formam par estável na superfície, deixando os outros livres para

realizarem ligações com os três únicos elétrons de valência do B. A quantidade reduzida de elétrons livres na superfície do cBN o torna menos reativo em altas temperaturas. No diamante um ou dois elétrons de cada átomo de C da superfície têm tendência a reagir com o ferro, cobalto, níquel ou oxigênio a altas temperaturas (Brazda, 2010; Garshin, 2009). O sistema de deslizamento de discordâncias no cBN é $\langle 110 \rangle \{111\}$, igual do diamante (Nistor, 2010), conforme figura 13(a).

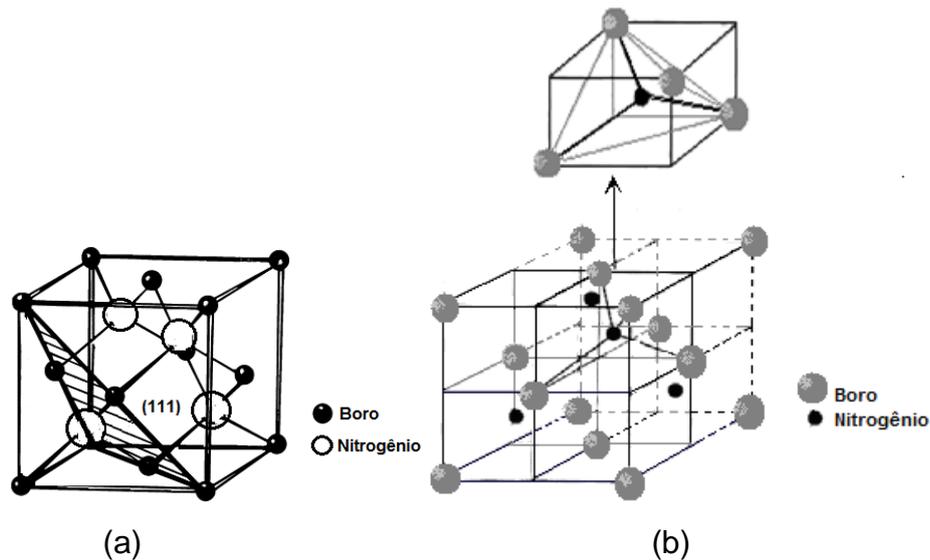


Figura 13 - Estrutura cristalina do cBN: (a) célula unitária do cBN com plano (111); (b) ligações tetraédicas (Dong et al. 2004).

As duas estruturas polimorfas do BN mais comuns, hexagonal e cúbica são caracterizadas por uma combinação única de propriedades físico-mecânicas e químicas antagônicas.

2.2.3 – Propriedades físico-mecânicas do cBN

As propriedades de todos os materiais são decorrentes da sua estrutura, ou seja, a maneira hierárquica em que seus átomos estão posicionados. Dos quatro tipos de polimorfos do BN (Hexagonal, Cúbico, Romboédrico e Wurtzita), a estrutura cúbica é a mais importante comercialmente pela capacidade de resistir às altas temperaturas sendo um excelente material abrasivo (Damaceno, 2010).

Tanto o diamante quanto o cBN são materiais superabrasivos, superduros e condutores de calor. Ambos têm excelente resistência ao desgaste abrasivo, alta estabilidade e condutividade térmica, boa resistência a impacto e baixo coeficiente

de atrito quando em contato com uma peça (Cerutti, 1998). As propriedades do cBN e do Diamante podem ser conferidas na tabela 1.

Tabela 1 – Características do diamante e cBN (Paula, 2007, Barreto, 2002).

Propriedade	cBN	Diamante (C)
Estrutura	Cúbica ($F43m$)	Cúbica ($Fd3m$)
Célula unitária (A) (Parâmetros de rede)	$a=3,615$	$a=3,567$
Distancia interatômica (A)	$d=1,57$	$d=1,54$
Densidade (g/cm^3)	3,48	3,52
Principais dopantes (doping elements)	B,S,Si,Al,P,Be	B,N, (Be)
Ponto de Fusão ($^{\circ}C$)	≈ 3.700	≈ 3700
Dureza Knoop (Kg/mm^2)	4700	8000
Tenacidade à Fratura ($MPa m^{1/2}$)	5	3,4
Coef. Expansão Térmica 10^{-6} ($^{\circ}C$)	4,8	1,5-4,8
Conduvidade Térmica (W/mk)	200-1300	500-2000
Módulo de Elasticidade 10^2 (GPa)	850 (6,8)	820-1050 (8,4)
Estabilidade a oxidação ($^{\circ}C$)	1200-1300	600-800
Resistividade elétrica (Ωcm)	10^8-10^{10}	10^{16}
Grafitização ($^{\circ}C$)	>1500	1400
Gap de energia (eV)	6,1-6,6	5,47

O cristal de cBN é um material extremamente duro ($4500 Kg/mm^2$) inferior apenas ao diamante ($6000 Kg/mm^2$), mas significativamente superior à dureza do óxido de alumínio, carbetos de silício e carbetos de metais. O gráfico da figura 14 apresenta uma escala de dureza para os principais materiais.

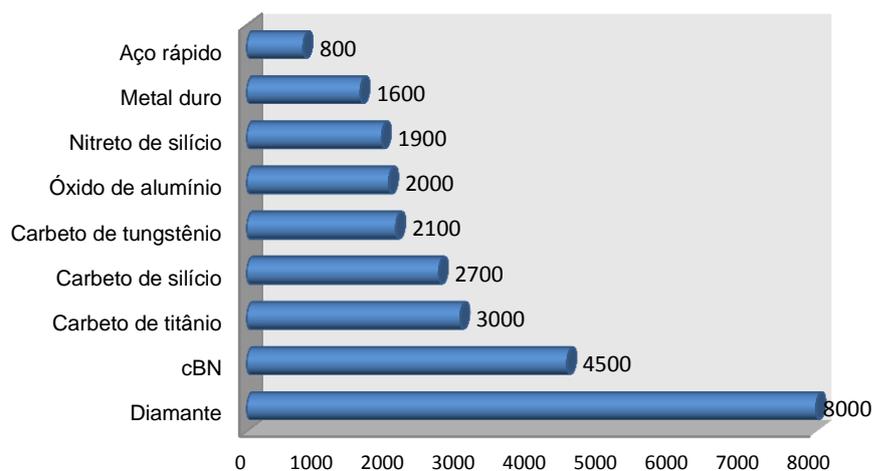
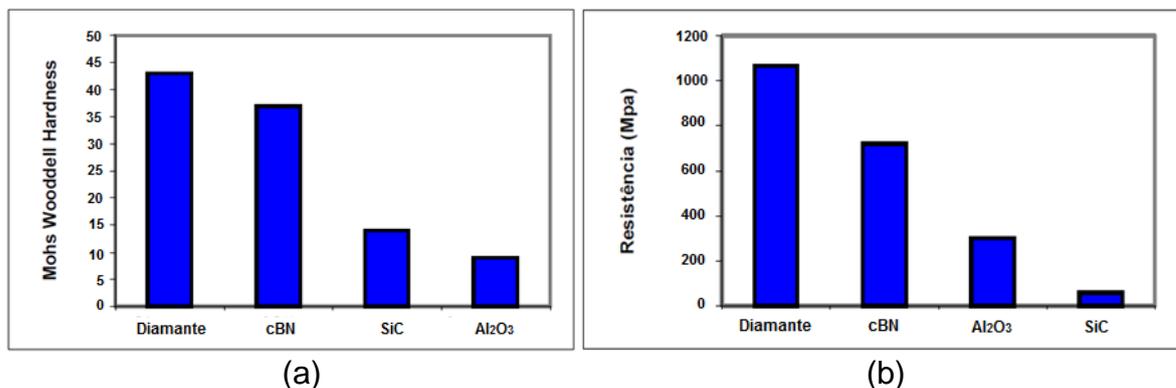


Figura 14 - Escala de dureza de materiais utilizados como ferramenta (Cimm, 2010).

Se comparadas as propriedades, o cBN tem características únicas que o colocam em vantagem frente ao diamante. Pode se afirmar que uma de suas características mais importantes é ser um excelente condutor de calor, se destacando como a segunda maior condutividade térmica (200 a 1300W/mK) em temperatura ambiente, superior ao hBN e aos insertos cerâmicos e expansão térmica aproximadamente 20% maior que o diamante (Damaceno, 2010). É estável no ar até 1200°C resistindo a trincas, quebras e à oxidação, só a partir desta temperatura começa a reagir com o oxigênio. A estabilidade térmica confere ao cBN a capacidade de resistir a temperaturas de 2000°C sem grandes perdas da dureza. O calor gerado durante o processo de usinagem se dissipa para longe da região de corte, assim a ferramenta não se aquece de modo excessivo, portanto não se desgasta tão rapidamente podendo continuar a operação de corte por tempos mais prolongados (Kane, 2002; Severiano, 2002; Klimczyk et al. 2011).

Tanto o cBN quanto o diamante são termicamente estáveis em altas temperaturas e suas propriedades são bem parecidas em relação aos valores, conforme figura 15 (Kane, 2002). Porém, devido à tendência do carbono de se difundir no ferro (cobalto, ferro, níquel e suas ligas solúveis em carbono), o diamante tem limitações térmicas que interferem substancialmente nas suas características, não apresentando um bom desempenho na usinagem de materiais ferrosos. Em razão da não-solubilidade no ferro, se grafitiza a partir de 800°C, decompondo-se, além de apresentar uma acentuada queda da dureza em temperaturas acima de 500°C (Brazda, 2010; Lelonis, 2007; Harris et al. 2004). O cBN, ao contrário, é quimicamente mais estável a temperaturas elevadas, possuindo alta resistência a materiais ferrosos. A inércia química lhe confere uma tendência bem reduzida de reagir com o ferro podendo usinar algumas ligas ferrosas sem o problema de difusão (Pereira, 2006).



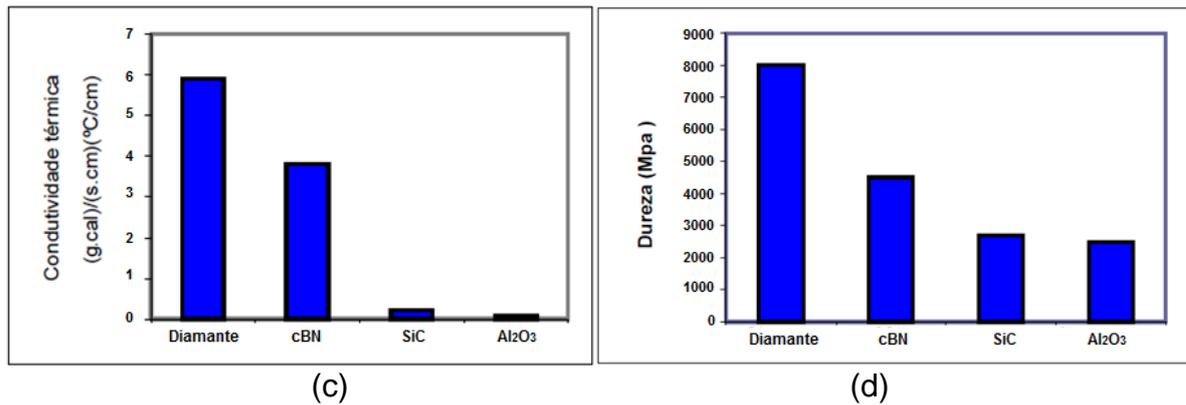


Figura 15 - Propriedades do cBN e diamante: a) resistência ao desgaste b) resistência a compressão c) condutividade térmica d) dureza (Kane, 2002).

Além das propriedades mencionadas, o cBN possui a segunda maior densidade atômica ($1,68 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) (Ming, 2009), 54,7% superior ao hBN e apenas 4,3% menor que do diamante. A densidade do cBN é $3,48 \text{ g/cm}^3$, relativamente próxima às cerâmicas de Al₂O₃ e Si₃N₄, porém possui baixa tenacidade à fratura (Paula, 2007; Zhang et al. 2008). Quando se fala em abrasivos, tenacidade significa capacidade para suportar tensões provocadas por impacto, sem que haja quebra do grão (Kane, 2002).

Assim como o diamante, o cBN é um isolante elétrico, potencialmente a um material semicondutor com qualidades superiores. Devido sua característica de condutor de calor, também é utilizado como material eletrônico. Por apresentar alta estabilidade térmica e química é capaz de suportar as altas potências e temperaturas geradas pelos dispositivos eletrônicos que operam em ambientes agressivos. Pode ser útil para formação de uma camada protetora de alta dureza em ambientes oxidantes sob alta radiação e em meios quimicamente agressivos. As propriedades elétricas do cBN são difíceis de caracterizar, devido ao pequeno tamanho dos cristais disponíveis (Barreto, 2002; Zhang et al. 2007).

Todos alotrópicos de BN tem uma banda larga inerte (Zhang et al. 2007) Alguns materiais semicondutores, com aumento da temperatura, absorvem uma quantidade de energia chamada “gap” suficiente para efetuar a transição para a “banda de condução”. O cBN é o composto de ligações covalente com maior banda de gap de energia ($6,3 \pm 0,1 \text{ eV}$) entre os semicondutores conhecidos e superior ao diamante (Barreto, 2002; Ming, 2009).

Geralmente o desempenho de uma ferramenta de corte é reconhecido e julgado pela sua dureza, tenacidade, resistência mecânica e resistência ao desgaste. A tenacidade pode ser usada como referência para medir o grau de fragilidade de um material, sendo uma das propriedades mais importantes para a retenção dos grãos de cBN à matriz o suficiente para manter a integridade da aresta de corte (Pereira, 2006).

A tenacidade à fratura do cBN é próxima à das cerâmicas à base de nitretos e cerca de duas vezes maior que a tenacidade da alumina (Pereira, 2006). Normalmente um material com alta dureza e resistência apresenta menores valores de tenacidade, mas há resistências química e térmica excelentes, características encontradas mais frequentemente nas cerâmicas. Por isso a atenção tem sido direcionada para a produção de cerâmicas fortes com melhoramento da tenacidade à fratura (Shonhiwa, 2008).

Melhorias na tenacidade à fratura podem ser promovidas por mecanismos microestruturais. A figura 16 apresenta dois tipos de tenacificação que ocorrem frequentemente em materiais compósitos: a deflexão e ramificação de trinca. São mecanismos que reduzem a força motriz de propagação da trinca, tornando seu crescimento lento até a completa extinção, aumentando a tenacidade do material. A figura 16(a) representa uma deflexão, ou seja, o desvio do percurso da trinca ao se deparar com uma barreira. A presença de uma segunda fase em forma de particulado ou fibra reforça a estrutura e atua como um obstáculo no percurso da trinca. Além destes mecanismos tenacificadores, outros fatores influenciam na tenacidade tais como: expansão térmica, propriedades elásticas e mecânicas dos constituintes da fase matriz (Coutinho, 2005).

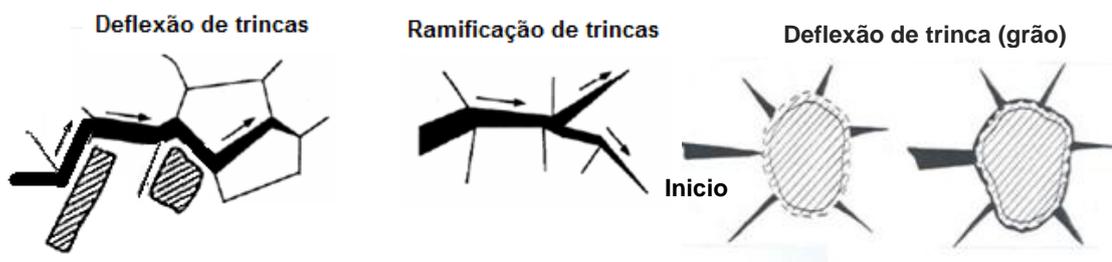


Figura 16 – Esquema dos principais mecanismos de tenacificação em cerâmicas estruturais (Mesquita, 2009; Alves, 2005).

Algumas formas de aumentar a tenacidade é a presença de fibras, partículas ou aglomerados, a ocorrência de transformação martensítica, multicamadas, tensões de compressão à superfície, etc. Quando uma trinca atinge uma partícula que impede a trajetória obrigando a dividir-se em várias fissuras pequenas (microfissuração) ocorre uma perda significativa da energia da trinca, atrapalhando a sua progressão.

Em um compósito, a ruptura do grão ocorre, principalmente, na interface matriz/grão. Na fratura do tipo intergranular a trinca se propaga através da fase secundária, contornando os grãos evitando que fraturem. É um forte indício do aumento da tenacidade do material, e o mecanismo tenacificador atuante é a deflexão de trinca. A presença de uma interface amorfa favorece a fratura intergranular, isto significa que a força de adesão é relativamente fraca. Porém a presença de uma fase secundária cristalina tornaria a propagação mais difícil (Coutinho, 2000). A fratura intergranular demonstra a fragilidade da matriz ligante devido à fraca adesão dos grãos que provocam trincas na interface grãos/matriz e, dependendo da gravidade, pode levar ao desprendimento dos grãos.

Quando um material apresenta alta resistência mecânica em razão de uma matriz rígida, a fratura predominante é do tipo transgranular, pois a propagação da trinca exigirá muita energia que acarreta na transposição do grão, ou seja, na sua fratura. Esta é uma indicação de uma adesão mais efetiva entre as partículas de cBN e o ligante (Bobrovitchii et al.2010; Rocha, 1995).

A figura 17 apresenta um esquema de propagação de trincas do tipo transgranular e intergranular.

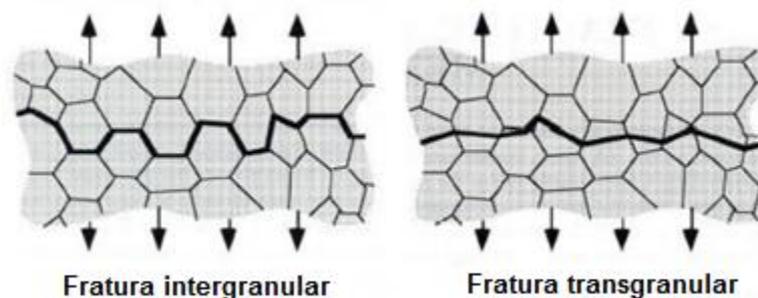


Figura 17 - Tipos de fraturas (Amorim, 2003).

As ferramentas de cBN têm maior tenacidade à fratura e dureza que os materiais cerâmicos em relação à usinagem de aços. As ferramentas de cerâmica, por sua vez, apresentam melhor estabilidade química e térmica. Combinando as

características das duas fases (cBN e cerâmica), as propriedades finais podem ser consideravelmente melhoradas.

2.3 – SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE cBN PARA DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS

2.3.1 - Aspecto Teórico sobre sinterização

O termo sinterização é resumido por Brito et al.(2007) como um processo físico, termodinamicamente ativado, fazendo com que partículas de um determinado material em contato, a uma temperatura específica, adquiram resistência mecânica. Para Cosentino (2006) sinterização é um processo de transformação de pós compactados em um sólido denso através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômico, utilizando altas temperaturas onde predominam os processos difusivos. Para que ocorra a densificação, o material deve ser deslocado para ocupar os espaços vazios. A porosidade da estrutura é fechada, conferindo à massa de pó aglomerada as propriedades físicas e mecânicas desejadas (Brito et al., 2007; Silva, 2000). A combinação de calor e pressão facilita a densificação de materiais de difícil sinterização (Hall Jr e Cerceau, 1987). Cada material pode responder de diferentes maneiras ao grau de sinterização utilizado, devido a suas características intrínsecas, mas de um modo geral, as propriedades melhoram com o aumento da densificação (Silva, 2000). A sinterização ocorre sempre abaixo do ponto de fusão do material base da mistura, em condições controladas de velocidade de aquecimento e resfriamento, tempo e temperatura envolvendo a metalurgia do pó. A sinterização reativa é uma técnica com utilização de pressão. A ação da pressão auxilia no processo de sinterização promovendo a aproximação interatômica das partículas que atuam sobre o equilíbrio das fases (Sasso, 2008).

Assim, a principal razão para a sinterização é a obtenção de produtos com alta densidade e boas propriedades mecânicas, tais como dureza, tenacidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, entre outras. De forma geral a sinterização tem como propósito reduzir ao mínimo as perdas de matéria prima,

facilitar o controle da composição química desejada promovendo as mudanças das propriedades (Sasso, 2008).

O tamanho e a morfologia dos grãos, a estrutura e composição do material, a temperatura e o tempo de sinterização são fatores que influenciam o processo de produção de compósitos, já que os mesmos podem afetar consideravelmente as propriedades desses materiais. A dureza e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento (Silva e Alves Junior, 1998). Sendo assim, a densidade de um material depende, prioritariamente, da distância entre as partículas e do mecanismo de sinterização em que, tanto a superfície dos pós como as fronteiras dos grãos são de grande importância para a qualidade do produto final. A temperatura e a pressão têm um papel fundamental no processo de sinterização. A temperatura promove o aumento de transporte de material por deslizamento ou deformação plástica das partículas e a pressão intensifica ainda mais este transporte. (Cosentino, 2006). O uso de aditivos metálicos ou cerâmicos tem um papel importante no processo de sinterização, pois permitem a redução dos parâmetros de temperatura promovendo a formação de uma fase líquida (Klimczyk et al. 2011).

Segundo Sasso (2008) e Alves (2005), o processo de sinterização pode ser resumido pela ocorrência dos seguintes estágios:

- ✓ No primeiro estágio ocorre a formação e crescimento do pescoço ocasionado pela ligação inicial entre as partículas que se tocam, resultando no crescimento do contorno do grão através de difusão atômica.
- ✓ O segundo estágio ou intermediário caracteriza-se pelo arredondamento dos poros como consequência natural do crescimento do pescoço formando uma rede contínua interconectada de poros e fase sólida, há uma contração dos poros ou densificação que provoca um decréscimo no volume da massa sinterizada;
- ✓ No estágio final, o crescimento dos poros gera uma contração e eliminação de poros pequenos e isolados e os grãos próximos entre si se fundem em apenas um grão, os poros não são mais irregulares e contínuos, sendo divididos em poros esféricos isolados.

A figura 18 é uma representação esquemática do que ocorre nos 3 estágios de fechamento de poros durante o processo de sinterização.

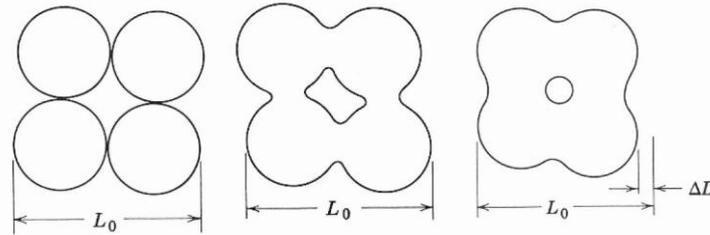


Figura 18 - Representação esquemática de fechamento de poros durante o processo de sinterização (Cosentino, 2006).

Para a maioria dos materiais, a fusão tem como finalidade o aumento do volume, porém quando o volume aumenta a pressão tende a diminuir. Com base na Lei de Chatelier, pode-se dizer que o aumento de pressão irá dificultar a fusão, ou seja, aumentará a temperatura de fusão. Existem algumas exceções como ferro (Fe), bismuto (Bi) e antimônio (Sb), para os quais a fusão diminui o volume, portanto quando a pressão aumenta consequentemente o volume tende a diminuir. Neste caso, o aumento da pressão irá favorecer a fusão.

Existem duas categorias básicas de sinterização: sinterização assistida por fase líquida, sinterização em estado sólido (Silva, 2000). A cinética de sinterização difere consideravelmente na presença ou não de um líquido na estrutura. Em materiais cujas ligações são predominantemente covalentes é muito difícil ocorrer sinterização em estado sólido em razão da baixa mobilidade e auto-difusão através do sólido. A densificação, nesses casos, é realizada via fase líquida (Marchi, 1999). A sinterização assistida por fase líquida em altas pressões e temperaturas é o processo de densificação em que existe a formação de uma fase líquida na estrutura (molhabilidade, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Esta fase líquida pode ocorrer da fusão entre um componente ou como resultado de uma reação entre pelo menos dois elementos integrantes do sistema (Brito et al. 2007; Cosentino, 2006). As características da fase líquida, considerando a quantidade e a composição, são de fundamental importância para que se tenha um líquido com viscosidade necessária ao transporte de material, com consequente densificação. Para que esse processo ocorra, é preciso que haja solubilidade do sólido no líquido e molhabilidade do líquido nos grãos sólidos. Para favorecer a densificação usam-se aditivos/ligantes para formar uma fase líquida intergranular, promovendo a

densificação e reduzindo a temperatura de processamento. A liga fundida entra nos interstícios entre os cristais do material superduro para uni-los; para isso o ligante/aditivo utilizado deverá preencher os critérios necessários de expansão térmica e ponto de fusão. Segundo Marchi (1999), a sinterização por fase líquida pode ser explicada de acordo com uma sequência de três estágios: 1) rearranjo e acomodação entre as partículas; 2) solução-reprecipitação; 3) coalescência. A figura 19 é uma representa esquemática dos estágios de sinterização por fase líquida.

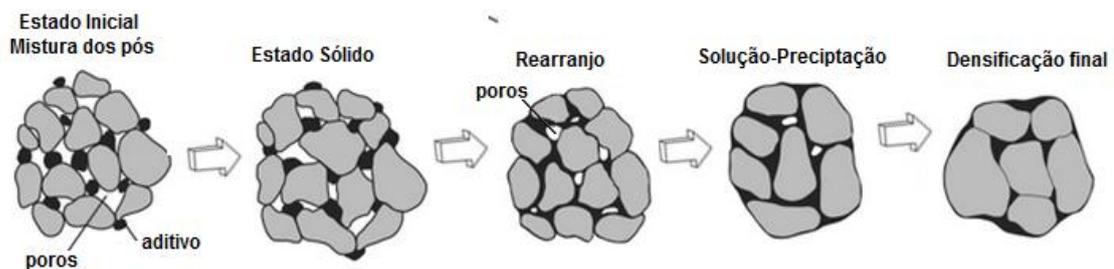


Figura 19 - Esquema dos estágios de sinterização via fase líquida (Marchi, 1999).

A sinterização em estado sólido é obtida na ausência de líquido e normalmente realizada a 2/3 da temperatura absoluta de fusão (Sasso, 2008). O material é transportado por fluxo viscoso, por difusão atômica ou transporte de vapor para região de contato entre partículas vizinhas (Brito et al. 2007). A composição e a temperatura de sinterização não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão (Silva, 2000). Este processo de sinterização requer o uso de pós muito finos e altas temperaturas para promover suficiente difusão atômica.

Segundo Cosentino (2006), a difusão é um mecanismo atômico de transporte de massa que envolve caminhos distintos quando associado à sinterização e pode ser divididos em diferentes estágios como: 1) Difusão no contorno de grão; 2) Difusão na rede que ocorre inicialmente na superfície; 3) Difusão superficial; 4) Evaporação/condensação; 5) Difusão pelo volume.

Teoricamente, quando há sinterização em estado sólido, observa-se a presença de quatro estágios de sinterização: 1) Adesão: formação do contato entre os grãos; 2) Inicial: crescimento do pescoço durante o aquecimento, densificação pequena que irão determinar as propriedades; 3) Intermediário: arredondamento

dos poros, perda da porosidade aberta, formação da microestrutura e 4) Final: fechamento dos poros, presença de poros isolados que contribui para a densificação final (Marchi, 1999).

Can (2011) considerou, que geralmente as condições de pressão e temperatura HPHT (High Pressure and High temperature) utilizadas são na ordem de 2 GPa ou superiores a 1100°C, de preferência superior a 4 GPa. Porém o termo “alta pressão” é normalmente empregado em condições acima de 1 GPa. Quanto a geração de alta pressão, pode ser estática ou dinâmica. A pressão dinâmica (>12 GPa) é gerada por meio de ondas de choque produzidas por explosões em um curto período de tempo, realizando uma transformação direta, ou seja, sem difusão. A pressão sofre aumentos súbitos e sucessivos e a temperatura é controlada pela quantidade de catalizador (Britun et.al, 2007). A pressão estática é obtida através da aplicação direta de força mecânica sobre uma determinada superfície utilizando uma prensa. Em geral, altas pressões estáticas são geradas dentro do espaço de trabalho das prensas pela aplicação de forças uniaxiais a um meio transmissor de pressão contendo no interior o material a ser processado. A força é aplicada pelos pistões ou bigornas em prensa hidráulica (Sasso, 2008).

O meio transmissor de pressão pode ser de forma hidrostática ou não hidrostática. A pressão hidrostática pode ser definida como aquela em que a pressão atua uniformemente sobre o material minimizando a concentração de tensões residuais na amostra processada. A pressão não hidrostática, geralmente transmitida por um sólido, transfere a pressão uniaxialmente para amostra, o que gera intensas tensões residuais. Quanto mais hidrostático o processo, melhor é a distribuição de tensões dentro da célula reativa. Para geração de altas pressões estáticas são usados diferentes dispositivos conhecidos como Câmaras de Alta Pressão, dependendo da quantidade de pressão a ser utilizada. Desta forma, quanto mais hidrostático o processo de sinterização, melhor a distribuição de tensões na amostra (Sasso, 2008).

A utilização de altas pressões no estudo de materiais tem se tornado primordial nos últimos anos, e o intervalo de pressão e temperatura acessível vem constantemente sendo ampliado, revelando um caminho bastante promissor para melhoraria das condições de sinterabilidade dos materiais. Além de promover uma maior compactação dos pós de partida, uma tensão extrema aplicada irá somar-se à tensão superficial como força motriz para o processo de sinterização. Pressões

muito elevadas permitem a de formação plástica, promovendo um maior contato entre as partículas reduzindo o tempo e/ou a temperatura de sinterização, inibindo o crescimento excessivo de grãos, sem o uso de aditivos (Sasso, 2008). Kraemer (2003) explica sobre os efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada. Esta compressão leva a um empacotamento atômico mais denso, frequentemente acompanhado de mudança no número de coordenação. Quando se utiliza condições extremas de pressão, os materiais podem apresentar propriedades físico-mecânicas completamente diferentes adquiridas à pressão ambiente. Para o autor, isto não é surpreendente, visto que dentro das técnicas atuais disponíveis a variação energética provocada pela compressão da matéria é da mesma ordem da energia de ligação química. Assim, a aplicação de altas pressões permite alterar a estabilidade relativa entre diferentes fases de um material, deixando a temperatura como parâmetro auxiliar de controle da cinética do processo de transição. A forma mais simples de promover a compactação do material de partida com aplicação de tensão externa é a prensagem. Uma das vantagens da prensagem é a alta precisão dimensional dos compactos, resultado de uma densificação com contração mínima durante a sinterização.

A técnica de sinterização mais comum é a que ocorre simultaneamente a aplicação de pressão e temperatura. Em uma única etapa obtém-se a compactação e sinterização, o que torna a deformação plástica das partículas de suma importância (Sasso, 2008). A aplicação de alta pressão e o surgimento de áreas de contato aumenta a força motriz que pode, discretamente, ser considerada como a razão entre a energia superficial e o volume da partícula (Cosentino, 2006). Segundo Brobovinichii (1998), a aplicação de alta pressão e alta temperatura criam condições para ocorrência de transformação de fases (síntese) e de consolidação das partículas (sinterização).

Uma técnica de prensagem usada é a isostática a frio (*Cold Isostatic Pressing*) onde a pressão (entre 35-200MPa) é transmitida por um meio líquido resultando em compactação multidirecional e peças isentas de tensões internas. A prensagem isostática a quente (*Hot Isostatic Pressing*) tem a vantagem de distribuição da pressão uniforme em todas as direções, conferindo aos materiais processados uma microestrutura homogênea e controlada. A maioria dos materiais pode apresentar-se completamente densificados e com excelentes propriedades mecânicas. O principal mecanismo de densificação é difusão pelo contorno de grão.

A força motriz para difusão é a energia livre. A sinterização reativa e a compactação isostática a quente buscam obter sinterização com alta densidade (Sasso, 2008; Rocha, 1995).

2.3.2 – Aspectos gerais sobre sinterização de compósitos de cBN

A obtenção de materiais superduros não é uma tarefa muito fácil de ser realizada devido à baixa sinterabilidade do cBN em razão da natureza covalente de suas ligações atômicas. Pode-se dizer que a tecnologia para obtenção dos materiais desenvolvidos à base de cBN, via de regra, requer processos de sinterização reativa que envolve condições severas de pressão que variam de 5 a 8GPa e temperatura até 2000°C em dispositivo de alta pressão (DAP). Não só a determinação dos parâmetros é importante, mas também o esquema de aplicação desses parâmetros, ou seja, o regime a ser obedecido para a pressão, temperatura e tempo de sinterização. Estes detalhes permitiram avançar em busca de compósitos novos com estrutura homogênea de grãos de cBN e propriedades físico-mecânicas elevadas (Shulzhenko, 1993).

Os métodos de sinterização para a produção de compósitos de cBN são bem conhecidos e têm sido frequentemente relatados. Os métodos envolvem tanto a conversão direta de hBN para cBN (com ou sem suporte catalítico ou meio de ligação) quanto à sinterização direta do pó de cBN com pressões maiores que 77 Kb e temperaturas entre 2000-2500°C, pois o cBN é termodinamicamente metaestável à pressão normal podendo voltar à forma hexagonal (fase grafítica) se aquecido aproximadamente a 1300°C, ou seja, durante o processo de sinterização do cBN, toda a massa do produto deve estar contida dentro da fase cúbica do respectivo diagrama de equilíbrio (Shonhiwa, 2008). Além disso, aplicação de altas pressões é uma técnica efetiva de controle do grau de interação entre as fases (Singhal e Singh, 2005). Neste caso, é importante trabalhar distante de temperaturas que promovam a reversão indesejada para hBN (próximas a 1400°C) (Shonhiwa, 2008) o que na prática é alcançado com a adição de um segundo componente auxiliar na formação de uma fase líquida. A adição de alguns metais ou cerâmicas permite diminuir os parâmetros de sinterização (Klimczyk et al. 2011).

Na sinterização de materiais compósitos obtidos em altas pressões e temperaturas, fatores como gradientes de pressão e temperatura na câmara de

compressão do DAP, diferença entre o coeficiente de expansão térmica do cBN e do ligante, mudança de volume devido à formação de novas fases e à redução rápida da pressão e temperatura durante o processo, são responsáveis pela dispersão da tenacidade pela estrutura (Bobrovnitchii e Filgueira, 2006). Em razão da diferença entre o coeficiente de expansão térmica da fase β - Si_3N_4 ($\sim 3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e de cBN ($\sim 5,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gera-se um certo stress no compósito durante refrigeração após processo de sinterização na interface entre as partículas menos dura de Si_3N_4 ($E = 320 \text{ GPa}$) e a matriz superdura de cBN ($E = 909 \text{ GPa}$).

Durante a sinterização de compósitos de cBN são usadas pressões e temperaturas elevadas, dentro da região de estabilidade cristalográfica, com patamar suficiente para causar o derretimento do material e realizar a ligação entre partículas do pó e a matriz ligante. Nestas condições, inicialmente ocorre o rearranjo dos grãos seguido por uma deformação plástica e fratura aumentando a área de contato entre as partículas e posterior fusão do ligante ocupando os vazios existentes entre os grãos, promovendo a densificação do compacto e contribuindo para a formação de novas fases. Como pressão é uma variável termodinâmica sua variação afetará o equilíbrio do sistema, possibilitando eventual transição de fases para novos estados de equilíbrio. Quando a sinterização não é realizada adequadamente, a contração, própria da densificação, pode resultar em distorções, trincas, densificação incompleta ou nas combinações destes problemas (Sasso, 2008).

A fase dura tem um papel passivo, uma vez que suas partículas não sinterizam entre si, mas são movidas pelo ligante. Na sinterização de materiais superduros, a fase ligante desempenha o papel mais importante sendo responsável direta pela densificação, molhabilidade, espalhamento e formação de aglomerados. Esta fase deve ser fundida e reagir, parcialmente, com cBN formando ligações através da reação durante aplicação de alta pressão e alta temperatura de sinterização. Durante a sinterização pelo menos uma parte do material ligante deve ser líquido ou parcialmente líquido para promover uma molhabilidade substancial para aderir aos grãos de cBN a fim de conseguir uma efetiva retenção (Can et al. 2009). O ponto de fusão desejavelmente baixo da fase ligante, típico de qualquer sistema miscível em fase líquida, na ausência de interação química forte promove a formação da fase líquida e o mecanismo de recristalização catalítico.

Estes materiais superduros são sinterizados em um "ambiente de fase líquida", mas a contração significativa ocorre no estado sólido. Sendo assim, a sinterização de cBN ou compostos refratários, na ausência de fase líquida ocorre por meio de recristalização e, portanto, uma porosidade residual geralmente é observada no compacto resultante (Hall Jr e Cerceau, 1987). Além disso, o pó de cBN absorve uma quantidade considerável de água e oxigênio que, em alta pressão, resulta na formação de uma camada de B_2O_3 na superfície das partículas que, apesar de ser uma proteção dificulta a difusão de oxigênio. Neste sentido, torna-se uma fase prejudicial à resistência mecânica e, conseqüentemente, à resistência ao desgaste do compacto (Kane, 2002, Corrigan, 1980). Se a sinterização é feita em uma atmosfera oxidante ($\approx 1000^\circ C$) evidencia uma perda de peso do material compósito a uma temperatura superior a $1300^\circ C$ devido à significativa oxidação do cBN em consequência da formação de compostos voláteis (Golovko et al. 1992).

Segundo Shipilo et al. (1986) o aumento da temperatura de sinterização pode gerar um acréscimo no grau de deformação plástica da estrutura cBN e na quantidade de discordâncias. Os poros diminuem e o tamanho dos grãos aumenta promovendo um maior contato entre as partículas o que resulta, por exemplo, em coalescência, diminuindo a energia livre de superfície do sistema e reduzindo as microdistorções da rede.

A interação do cBN com os componentes da mistura sob altas temperaturas de aquecimento podem levar a formação de fases indesejáveis como, por exemplo, a formação de boretos, que muitas vezes independem dos métodos de sinterização utilizados. Também, alguns materiais não possuem boa molhabilidade com as partículas de cBN resultando em uma má adesão entre a matriz e os grãos após o resfriamento do compósito prejudicando a resistência mecânica do produto final. (Bobrovnitchii, 2008)

Durante a sinterização não só elementos da nova fase são importantes para constituição das propriedades finais dos compósitos de cBN como, também, os átomos de impurezas existentes nos pós de partida ou originados por contaminação em pequenas quantidades são muitas vezes desejáveis. Os átomos de B e N formam ligações covalentes, duras e altamente direcionais, porém no cristal existem diferentes planos em que o número de ligações por unidade de área é mínimo. Os átomos de impureza preferem se acomodar, nestas posições onde a

tensão de desajuste é menor, em planos onde ocorre mais facilmente a separação dos cristais devido às ligações serem mais fracas, ou seja, planos de menor resistência à tração. Esses planos de clivagem estão aleatoriamente distribuídos ficando em posições opostas, assim, resultando em resistência à propagação de trincas (Wentorf et al. 1980).

A distância das ligações entre B-B ou N-N são de $4 \text{ e } 5 \text{ \AA}$ e, portanto, uma gama de átomos ou íons poderia ser incorporada dentro da estrutura. Os raios atômicos do B e N são $0,88 \text{ e } 0,70 \text{ \AA}$, respectivamente, assim pode incorporar átomos com raios de até aproximadamente $1,4 \text{ \AA}$. Sem que haja distorções, a estrutura spherulite permite, no interstício, apenas átomos ou íons com raios inferiores a $0,7 \text{ \AA}$ (Wille Perkins, 2001). Entretanto os átomos de impureza podem ser benéficos formando fases que melhoram as propriedades do compósito. Por exemplo, o cálcio (Ca) pode estabilizar um pouco a estrutura celular do cBN e contribuir para aumento da dureza, lantanídeos conhecidos como “Terras Raras” que se apresentam na forma de óxidos ou actinídeos (Y_2O_3 , La_2O_3) favorecendo a sinterização (Malik, 2010, Chagase *Bobrovnitchii*, 2012). Os óxidos destes materiais facilitam a redução de defeitos no empilhamento da estrutura, a formação de líquido e reduzem os parâmetros de sinterização do cBN (Turkevich, 2002). Porém se as impurezas variam muito em quantidade, torna difícil a reprodução experimental do compósito (Will e Perkins, 2001).

Um problema que também pode interferir negativamente nas propriedades do compósito de cBN é utilizar, na mesma composição, elementos com diferentes estruturas cristalinas, pois introduzem tensões residuais geradas pela anisotropia da expansão térmica, diminuindo a resistência à fratura e ao lascamento dos grãos. Isto leva a um enfraquecimento da interface entre o cBN e a fase secundária dura, resultando em uma perda de força de ligação e, portanto, uma perda significativa do desempenho da ferramenta em aplicações onde a resistência à fratura e lascamento são características obrigatórias (Can e Andersin, 2006).

2.3.2.1 - A mudança de pressão dentro da câmara de compressão do DAP tipo bigorna toroidal de sinterização do sistema cBN-Si₃N₄

O problema da estabilidade da pressão dentro da câmara de compressão da sinterização dos compósitos à base de cBN + Si₃N₄.

É conhecido que as propriedades dos compósitos de materiais superduros determinavam-se pelas suas microestruturas, e o estado microestrutural pela influência dos fatores tecnológicos: valores de pressão, temperatura, tempo da sinterização, teor de granulometria, material de adição, etc. É possível obter materiais com as propriedades requeridas através do controle da formação da microestrutura adquirido pela manipulação dos parâmetros tecnológicos, principalmente o controle da temperatura e pressão de sinterização. Por esse motivo, conhecer a pressão real durante a sinterização é muito importante.

A pressão real em um DAP tipo bigorna com concavidade durante o processo da sinterização, é possível apresentar na formada equação 2 (Bochechka et al. 1996):

$$P_R = P_0 + \Delta P_t + \Delta P_f - \Delta \rho_g \pm \Delta \rho_{tf} \quad (2)$$

Onde:

P_R = pressão real no centro da câmara de compressão;

P_0 = a pressão registrada durante a prensagem sob temperatura ambiente;

ΔP_t = mudança da pressão por causa da dilatação térmica da mistura relativa;

ΔP_f = mudança da pressão devido às transformações fásicas em material de cápsula deformável (meio de transição da pressão - calcita → aragonita);

ΔP_g = mudança da pressão por conta da saída de gases da câmara;

ΔP_{tf} = mudança da pressão por conta de transformações fásica da mistura relativa.

Atualizando a equação apresentada, pode-se chegar a seguinte conclusão:

- ✓ os gases nunca sairão da região de mistura relativa R; também sob alta pressão qualquer gás pode entrar em região com componentes de processo (calcita, grafite, pós compactados, etc.);
- ✓ a transformação fásica dos pós tratados depende das condições da sinterização e pode levar ao HBN ↔ CBN.

Considerando o descrito, a equação (3) deve ser:

$$P_R = P_0 + \Delta P_t + \Delta P_{f1} \pm \Delta \rho_g \pm \Delta \rho_{f2} \quad (3)$$

Durante a sinterização dos compósitos com presença cBN em pó, o processo, como regra, tem as seguintes etapas: a mistura de cBN e Si_3N_4 é sujeita à ação da pressão alta ($>4,5\text{GPa}$) sob a temperatura ambiental. No fim da compressão a mistura aquece-se até a temperatura necessária durante algum tempo. Depois do desligamento da corrente elétrica, o DAP descarrega-se.

A figura 20 apresenta um esquema do DAP com a célula antes de depois da compressão. Este trabalho propõe avaliar a mudança do valor da pressão na câmara de compressão do DAP tipo toroidal, com base nos estudos do estado e da determinação da densidade de componentes da célula relativa durante a ação sobre ela de altas pressões e temperatura.

Foi feita a medida da mudança de volume (V) de cada componente da célula relativa nas etapas variáveis de sinterização do material estudado.

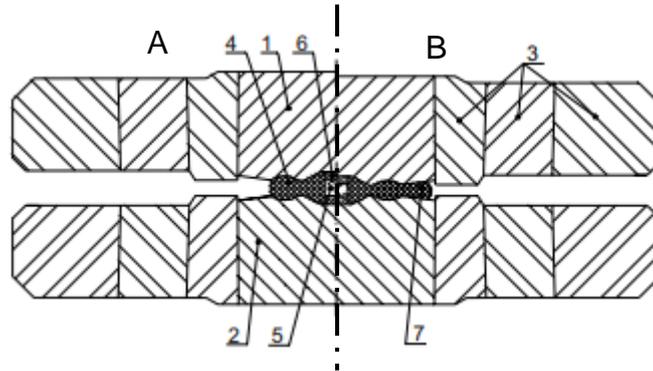


Figura 20 – Sessão vertical esquemática da parte do DAP responsável sobre geração de pressão e temperatura: a) antes da compressão; b) durante a compressão. (1 e 2) bigornas;(3) cintamento; (4) cápsula deformável de calcita; (5) mistura reativa; (6) discos de grafite, (7) gaxeta compressiva (7)(Osipov et al. 2003).

O valor e estabilidade da pressão e temperatura, criadas pelo dispositivo de alta pressão tipo bigorna toroidal (DAP-TOR), determina-se pelas características técnicas da prensa hidráulica e estabilidade das propriedades dos materiais dos elementos que compõem a célula reativa (CR). A ação de altas pressões e aquecimento leva ao aumento da densidade material das peças de CR, em geral, por conta da diminuição das suas densidades e transformações físicas nelas.

As mudanças da densidade e o teor físico levam a constantes alterações elásticas, condutividade térmica, electrocondutividade e outras propriedades físicas

dos materiais (skorokhod, 1995). Todos esses fatores podem promover uma mudança da pressão.

A ação de altas pressões e temperaturas durante a obtenção do compósito, como é conhecido realiza-se em três etapas:

1º – Geração de altas pressões e temperaturas ambiente. A força da prensa determina-se experimentalmente em conformidade com a curva de calibração da pressão que é a pressão ($\approx 8\text{GPa}$) gerada no DAP-TOR.

2º - Geração de alta temperatura em volume de câmara de compressão do DAP. Ao ligar o aquecimento e alcançar a temperatura de trabalho (patamar da I), se inicia os processos de diminuição do volume e transformação de fase levando a mudanças de densidade, compressibilidade e coeficiente de expansão térmica. Com o decorrer do tempo de sinterização esses processos irão sofrendo mudanças com transformações físicas do material alcançando um volume próximo ao da CR.

3º - desligamento do aquecimento, diminuição da temperatura em volume CR até ambiental. Durante a sinterização a pressão gerada se mantém constante e o volume geral da CR praticamente não se altera. Então, se dizer em relação ao volume de CR que a pressão é praticamente igual em todos componentes da CR.

2.3.2.2 - Estabilidade da pressão dentro da câmara de compressão durante a sinterização.

Como já é conhecido, a sintetização dos materiais superduro tem alguns fenômenos ainda não bem estudados, tais como mudança da pressão na câmara de compressão das DAP formulada pela concavidade das bigornas. Estes fenômenos aparecem em cada etapa da sintetização. Deve-se considerar a influência da densidade dos materiais um fator importante durante com ação de p, T .

Na sintetização revelam-se três etapas significativas a serem, destacadas a seguir resumidamente:

1ª etapa - compactação a frio:

Conhecida a pressão, a temperatura (30°C) e a densidade do compósito a ser sinterizado ($\text{cBN-Si}_3\text{N}_4$), utilizando-se de dados experimentais em relação à densidade dos materiais que compõem a CR, depois da compactação a frio e com

base nos dados literários para determinação compressibilidade dos materiais CR (Bobrovnichii e Vianna, 2005), é possível determinar os volumes dos componentes do CR.

2ª etapa - Aquecimento sob alta pressão:

Se conhecida a temperatura no centro do volume da câmara de compressão do DAP, a densidade dos componentes da CR e a distribuição da temperatura no DAP (Abreu, 2001), pode-se determinar os volumes dos componentes da CR, considerando os coeficientes da expansão térmica para materiais dos componentes de CR (Tonkov e Ponyatovsky, 2005) e também em razão do volume experimental da calcita fundida através da comparação com as características de materiais parecidos já utilizado em outros experimentos (Bundy, 1963; Bundy, 1976).

3ª etapa - Refrigeração do DAP carregado.

Os componentes da CR são mistura de cBN-Si₃N₄ (com e sem aditivo La₂O₃) duas tampas termoisolantes e condutoras de corrente elétrica, aquecedor de grafite, e gaxeta (a peça de pó de calcita compactada com baquelite). O volume de CR sob o aquecimento e refrigeração, segundo Bobrovnichii (1998), o volume de concavidade central da bigorna é constante, ou seja, a expansão térmica das bigornas não existe. Na tabela 2 tem-se o coeficiente de compressibilidade e de expansão dos elementos componentes da CR.

Tabela 2 - Coeficientes de compressibilidade e expansão linear térmico dos materiais dos componentes de CR.

Material	Compressibilidade (10 ³ GPa)	Coef. Expansão Térmica (10 ⁻⁵ K ⁻¹)
cBN	2,6	1,9
Grafite	2,4	5,8
Pirofitita	15,5	3,2
Calcita mineral	3,9	4,6
Calcita prensada	23,1	7,4

No aquecimento a pressão na câmara de compressão aumenta e na gaxeta diminui. Isto pode causar explosões. Depois da refrigeração acontece uma redistribuição da pressão na câmara e no local da gaxeta: na câmara diminui em 20% e na gaxeta aumenta. Durante o aquecimento sob alta pressão ocorre à transformação de 50% da calcita em aragonita, material de cápsula, cujo

coeficiente de expansão térmica influi nos cálculos do volume de CR. Esta transformação leva a diminuição significativa do volume. Na câmara de compressão a temperatura varia de 30°C até 2000°C. Isto provoca a mudança da densidade e teor de fase dos componentes da cápsula.

2.3.3– Sinterização de cBN em condições de HTHP: convencional e cíclicas

Um método conhecido para a fabricação de materiais compactos consiste em submeter uma mistura formada por pós de partículas de cBN com o material da segunda fase e submetê-los a altas temperaturas e altas pressões, por um período de tempo adequado, nas condições em que o cBN é cristal graficamente estável (Corrigan, 1980).

Os longos períodos de aplicação de temperaturas elevadas durante o processo de sinterização são os fatores que limitam a aplicação comercial de compósitos superduros. Além disso, condições severas não servem a um propósito prático, pois quanto mais severos os parâmetros de temperatura e pressão, mais rápido é o desgaste e os danos causados aos dispositivos de alta pressão. Devido ao alto custo gerado pelo processo convencional de sinterização, muitos pesquisadores têm se ocupado em investigar métodos alternativos que minimizem os parâmetros de sinterização tornando viável a produção destes materiais abrasivos superduros.

As condições normais de temperatura e pressão são aquelas obtidas na região de 1100°C ou superior e pressões da ordem dos 2GPa ou superior. Os tempos para a manutenção dessas condições são, normalmente, de 3 a 120 minutos (Can e Andersin, 2006). Os modelos convencionais de sinterização exigem tempos prolongados em altas temperaturas e pressão. Observa-se na literatura sinterização de compósitos de cBN que atingem períodos de 30 min a 1 hora ininterrupta (Fukunaga et al. 2000; Rong, 2002; Kenzo Susa et al. 1977).

A figura 21 apresenta um modelo de diagrama de aplicação dos parâmetros p,T de sinterização realizada em um tempo de $\approx 360s$ sob alta pressão. Este processo consiste basicamente em elevar a pressão a um determinado patamar, ligar o aquecimento, manter constante os parâmetros p,T., aliviar a pressão reduzindo a temperatura na câmara.

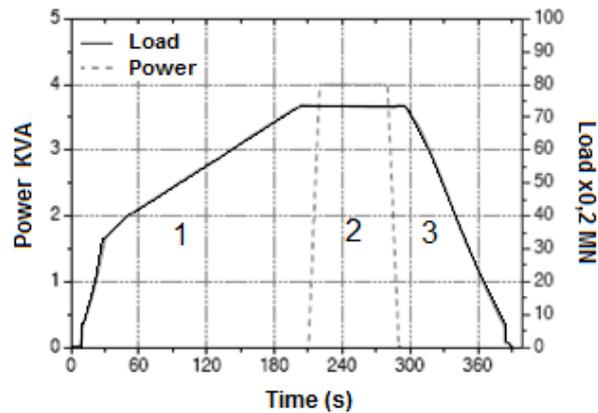


Figura 21 - Três etapas de um processo de sinterização: 1 - carga, 2 - sinterização, 3 - descarga (Klimczyk et al. 2011).

Como a produção de materiais compósitos superduros realiza-se em altas pressões, os fabricantes são obrigados a buscar alternativas para economia de tempo do processamento e redução de custo sem prejuízo à vida útil do compósito de cBN durante os trabalhos de usinagem.

Pesquisadores da Universidade Estadual do Rio de Janeiro desenvolveram em 2004 uma nova tecnologia de sinterização com regime de ciclos, visando prolongar o tempo operacional da prensa sem causar danos ao equipamento em virtude dos esforços excessivos em razão do volume de trabalho requeridos. O sistema cíclico permitiu prolongar o tempo de sinterização, sem perdas das propriedades, assim obteve-se uma produção de compósitos até 40% mais duros dos que sinterizados convencionalmente. Essa técnica permitiu diminuir as tensões residuais e defeitos interfaciais com a formação de novas fases responsáveis por esta forte adesão (Bobrovinichii, 2010).

De forma simplificada, o processo de sinterização cíclica é um método de aplicação e manutenção dos parâmetros de acordo com uma programação preestabelecida em diagramas de controle de variáveis como pressão, temperatura, corrente, tempo e potência. É feita aplicação dos parâmetros a pressão máxima de 8,5GPa e temperaturas de 2500°C de forma cíclica, em período de tempo pre-determinado (Bobrovinichii, 2010). A figura 22 é uma adaptação do gráfico apresentado por Bobrovinichii (1998) com a sequência dos parâmetros estabelecidos durante a calibração e serão instalados no regime de trabalho automático para execução de sinterização simples.

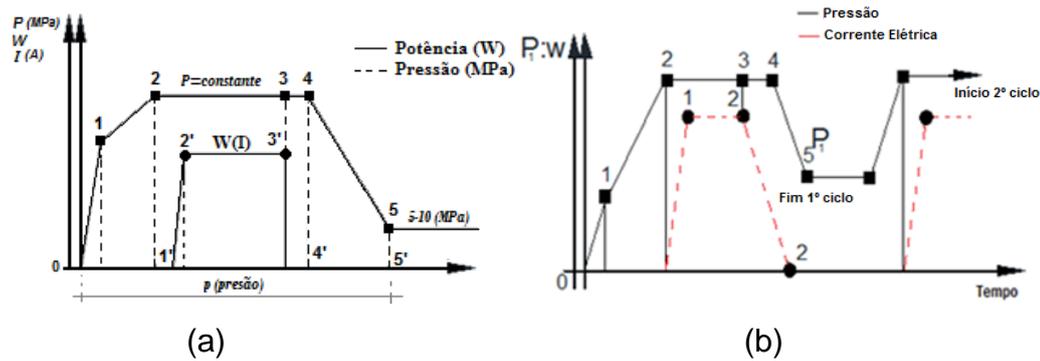


Figura 22 – Esquema de diagrama de sinterização: a) simples e b) cíclica.

Para atender às necessidades científicas foi desenvolvido um sistema automatizado que permitiu o controle e aquisição de dados durante a sinterização cíclica possibilitando o aumento da produtividade e da vida útil do Dispositivo de Alta Pressão (DAP) e, principalmente, fornecer dados para análise científica do processo de sinterização sob altas pressões. De acordo com Bobrovnitchii (1998) o comando controlado por computador deve apresentar a possibilidade de trabalhar com regime automático e manual. O regime manual exige a calibração da pressão e temperatura dentro da câmara de compressão e a manipulação de comandos como: aumento, manutenção e redução da pressão, potência ou a corrente elétrica e retorno à posição inicial de todos os elementos da prensa e DAP.

A automatização possibilitou o monitoramento, em tempo real a variação, dos parâmetros aplicados e o processo de sinterização que a amostra foi submetida. Assim, é possível estimar a temperatura no interior do DAP utilizando a curva de calibração. O programa computadorizado oferece a possibilidade de utilização de quatro diagramas de manutenção de p, T (A, B, C, D). Cada diagrama atende as informações requeridas para os parâmetros estabelecidos, tempo de manutenção e taxas de crescimento e diminuição dos parâmetros (Bobrovnitchii e Filgueira, 2006).

Os trabalhos realizados por pesquisadores da UENF utilizando tecnologia cíclica elevaram a produção de compósitos de cBN de alta qualidade, confirmando a eficiência deste processo de sinterização e com vantagens tecnológicas em comparação com o método convencional. 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 (Chagas et al., 2012, Skury et al. 2012).

A medida de pressão no interior da célula reativa é de extrema importância, pois servirá de parâmetros nos processamentos dos pós a serem trabalhados. Neste caso, é necessário que se faça a calibração da pressão correspondente à amostra utilizada no experimento (Sasso, 2008).

Por ser difícil instalar um medidor de pressão no interior da câmara de compressão sem causar algum dano ao material, recorre-se à utilização de metais específicos, cuja condutividade elétrica muda subitamente quando ocorre uma transformação de fase. Esta mudança é representada por um pico da resistência elétrica indicando que foi atingida uma pressão determinada (Bobrovnichii, 1998). Registrando o valor da força em que ocorreu a transição de fase, obtém-se a correspondência entre força aplicada e a pressão gerada.

Como calibrantes podem ser utilizados o bismuto, que apresenta transições de fase em 2,55 e 7,7 GPa, o bário (Ba) em 5,9 GPa, o itérbio 4,0GPa e o seleneto de chumbo (PbSe) que apresenta transição em 4,2 e 6,8 GPa. A pressão no interior da cápsula é calibrada em função da tensão uniaxial aplicada, pelo registro de duas transições de fase do calibrante. Estas transições de fase se manifestam pela variação repentina da resistividade elétrica do calibrante que ocorrem em pressões características prefixadas em tabela internacional para diferentes metais (Bobrovnichii, 1998; Hall Jr e Cerceau, 1987). A figura 23 representa uma curva de calibração típica para bismuto e bário (Sasso, 2008). Os valores de pressão quando ocorre à mudança foram estabelecidos em escala internacional em 1968.

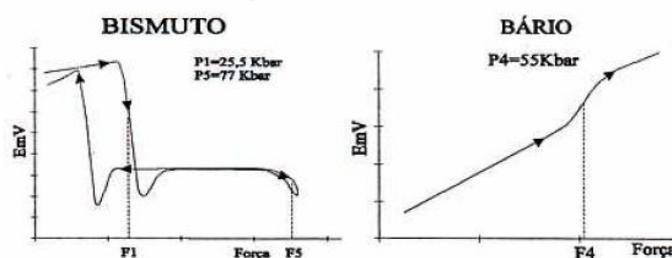


Figura 23 – Calibração da pressão: Comportamento da tensão (mV) em função da força aplicada (Sasso, 2008).

O sistema de aquecimento também necessita de um controle eficaz. A determinação da curva de calibração da temperatura é realizada com auxílio de um termopar e um transformador com um resistor na saída. É estabelecida a correlação entre a potência elétrica de aquecimento e a temperatura gerada dentro da mistura

reativa onde se encontra a junta quente do termopar. Lê-se o sinal de tensão, proporcional à corrente que circula e monta o gráfico com a curva de calibração que permitirá estimar a temperatura utilizada durante o processo de sinterização em relação ao tipo da amostra processada.

O esquema elétrico usado normalmente consiste em uma fonte universal de corrente contínua que envia a voltagem ao sensor de pressão em forma de fio curto ($\varnothing 0,2$ a $0,3\text{mm}$) no caso de metais, conforme esquematizado na figura 24.

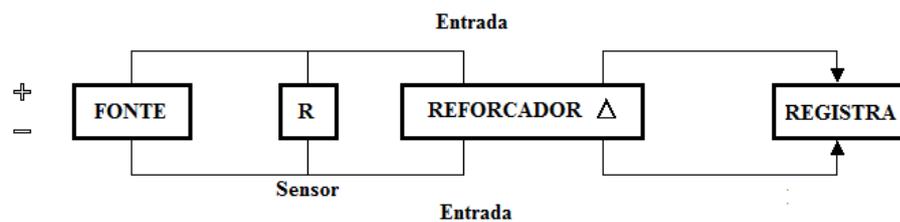


Figura 24– Esquema elétrico para medição do valor da pressão dentro da câmara de compressão (Bobrovnichii, 1998).

2.3.4 – Aspectos tecnológicos da sinterização do cBN

Recentemente, o desenvolvimento e a maior facilidade de acesso a equipamentos para geração de altas pressões têm levado a um número crescente de aplicações desta técnica na síntese de novos materiais e sinterização de compósitos. Altas pressões também são comumente utilizadas no estudo de rotas de síntese para a produção de materiais de alta dureza, tal como o diamante e nitreto cúbico de boro (cBN).

Para produção de cBN são necessários HPHT. Em geral, para a geração de altas pressões estáticas utiliza-se um dispositivo conhecido como dispositivos de alta pressão (DAP) e um meio com remível (cápsula deformável) com algumas propriedades plásticas e resistência térmica. A pressão estática é gerada pela aplicação de uma força mecânica. Os DAPs precisam resistir a grandes esforços não hidrostáticos. A pressão máxima é limitada pela capacidade da sua estrutura de resistir à força gerada.

A fabricação do DAP é a parte técnica mais importante em relação às câmaras de alta pressão, pois precisa ter alta durabilidade. Os materiais das

matrizes, pistões e bigornas precisam satisfazer algumas exigências como alta resistência à compressão e elevada temperatura. Utilizam-se os metais duros, pois possuem maior resistência ao impacto que os aços. Os gastos com DAPs atingem de 30-50% do total do consumo da produção de materiais superduros (Bobrovichii, 1998). Assim, para geração e manutenção de alta pressão no interior do DAP, exige-se a fabricação de bigornas de metal duro e acintamento com aços de alta resistência, o que eleva o custo da produção.

A escolha da cápsula deformável deve estar associada ao tipo de DAP. Ela é um invólucro da mistura reativa. O material das cápsulas influi sobre as propriedades do produto final, por isso devem apresentar características específicas como: baixa condutividade térmica, baixa tensão de cisalhamento, baixa compressibilidade, propriedades elasto-plástica e elevado ponto de fusão. A alta pressão cria um processo de deformações plásticas da cápsula com formação da gaxeta vedando a câmara de compressão.

O sistema pistão-cilindro é a forma mais comum de se obter altas pressões e a principal vantagem deste tipo de configuração é a facilidade de estimar a pressão, pois sua seção define a área em que a força será aplicada. São capazes de gerar altas pressões internas (4-8GPa) necessárias à realização da sinterização de materiais superduros. Este sistema está representado esquematicamente na figura 25(Sasso, 2008; Bobrovitchii 2008).

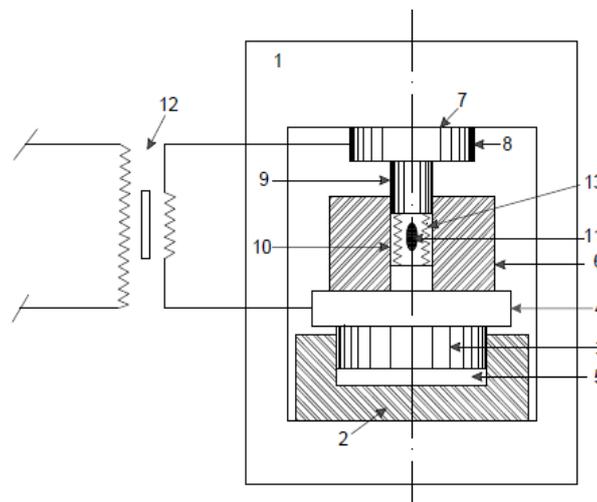


Figura 25 – Esquema da Instalação para sinterização em alta pressão. 1 – Estrutura de força; 2 – Corpo de cilindro; 3 – Êmbolo; 4 –Trave Móvel 5 –Bomba; 6 –Recipiente; 7 – Isolante; 8 – Bloco; 9 – Pistão; 10 – Forno interno; 11 – Mistura reativa; 12 - Transformador do aquecimento; 13 – Meio comprimível (Bobrovichii, 1998).

Os processos de síntese e sinterização de compósitos de cBN realizam-se em diferentes tipos de DAPs, mas em nível de produção industrial, são utilizados três tipos principais de DAPs com diferentes mecanismos de geração de pressão. São eles: tipo Belt, Multi-pistões e Bigorna com concavidade. Estes dispositivos ficam no interior de uma prensa especial capaz de produzir força e corrente elétrica para geração de alta pressão e temperatura. O dispositivo de alta pressão capaz de produzir pressões de mais de 5 GPa a altas temperaturas em um grande volume de trabalho é uma parte importante da tecnologia de alta pressão (Bobrovnitchii, 1998).

O Dispositivo tipo “Belt” foi o primeiro a gerar altas pressões e temperaturas por longos períodos de tempo de síntese e sinterização. O tipo multi-pistões, é mais eficiente em relação a pressões hidrostáticas no interior da câmara de compressão, porém o processo de sinterização é bem mais complexo. Já o DAP tipo Bigorna com concavidade, é de operação mais simples e com menor custo no processo de sinterização. O que difere um dispositivo do outro é o volume da câmara de compressão, os esforços e condições de apoio (suporte) dos elementos mais carregados, o curso dos pistões ou outros elementos dos DAP que geram e suportam pressão e a características geométricas do formato da câmara. As características dos principais DAPs serão brevemente descritas nos itens a seguir. Quanto às prensas hidráulicas se diferenciam pelo valor da pressão de trabalho, pela forma da estrutura, o tipo de mecanismo de carregamento, a forma de transmissão hidráulica e elétrica pelos métodos e aparelhos de regulação da pressão e refrigeração (Bobrovnitchii, 1998).

2.3.4.1 - Tipo Belt

O Dispositivo tipo “Belt” e “Girdle” têm capacidade de 1000-5000 ton, pressão de 10 GPa e temperatura de até 2000°C, são específicos para trabalhar com prensas de grande capacidade (Ramalho, 2003). Apresentam grande eficiência em relação a pressões hidrostáticas na interior da mistura reativa, assim como o tipo multi-pistões, porém com um processo de sinterização bem menos complexo. É caracterizada pela capacidade de produzir grande volume de trabalho dentro da câmara de compressão, possibilitando um espaço mais amplo para crescimento dos cristais. (Sasso, 2008, Bobrovinichii, 1998).

A figura 26 apresenta alguns componentes de um dispositivo do DAPs descritos. A geração de altas pressões estáticas no dispositivo Belt é feito através

da aplicação de força nos blocos de apoio aproximando as bigornas de forma a comprimir a cápsula deformável ou componentes chamados de gaxetas mantendo a amostra, contendo a mistura reativa, encapsulada no centro vedando completamente o interior da câmara para manutenção da pressão durante o tempo preestabelecido. Apresentam um disco de cilindro metálico para conduzir a corrente elétrica.

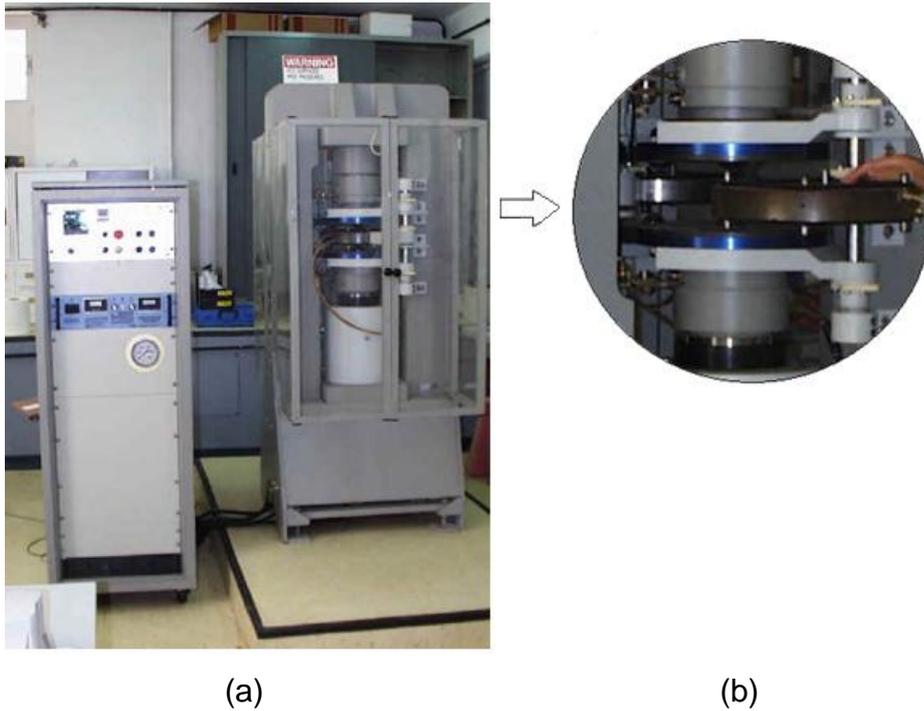


Figura 26 – Sistema de DAP tipo “Belt”: a) Prensa, b) vista da câmara de alta pressão.

Os pistões do tipo “Girdle” são em formato de cones truncados com cantos vivos cuja pressão pode chegar até 6 GPa. O tipo “Belt” apresenta um perfil curvo que permite uma melhor distribuição da pressão podendo chegar a valores superiores a 8 GPa (Sasso, 2008). O esquema da configuração do DAP está representado na figura 27.

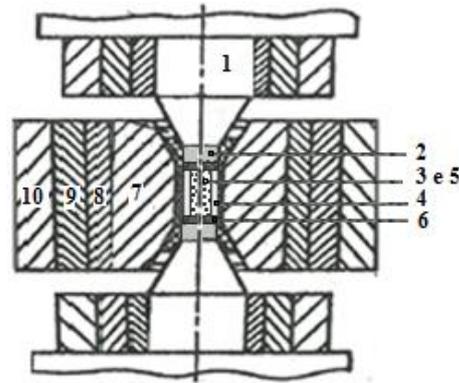


Figura 27 – Esquema de configuração do DAP tipo “Belt”: 1 – pistão ou bigorna; 2 – anel de aço; 3, 5 – tubo aquecedor em mistura reativa; 4 – cápsula deformável; 6 – disco de molibdênio; 7 câmara de compressão de WC, - 8, 9, 10 – anéis de cintamento (Broboninichii, 1998).

2.3.4.2 - Tipo Multi-pistões

O dispositivo Multi-pistões pode ter diferentes configurações em função da transmissão hidráulica, do formato da câmara de compressão e da quantidade de pistões. Foi desenvolvido para operar em faixas de pressão e temperatura semelhante aos sistemas convencionais, mas com volumes de amostras significativamente maiores. Requer uma prensa hidráulica para gerar a força que impulsiona os pistões em sincronia. Têm sido usados, durante muitos anos, para gerar pressões na faixa de 3-28 GPa aquecendo simultaneamente a temperaturas de até 2727°C. O sistema de cilindro com multi-pistões pode ser usado com uma prensa hidráulica gerando cargas de até 5000 ton.

Este sistema possui um “módulo Multi-pistões” constituído por um dispositivo cilíndrico formado por seis pistões de aço externos onde se encaixam oito cubos de WC truncados nas bordas internas formando a câmara de pressão contendo, em seu interior, o dispositivo de cerâmica em formato octaédrico envolvendo a mistura reativa. O módulo cilíndrico é conectado a um sistema hidráulico. De acordo com variação do tamanho das bordas truncadas dos pistões internos, o volume da amostra altera. Em tais condições, vários intervalos de pressão podem ser alcançados, porém é difícil um controle preciso sobre a temperatura na câmara de compressão, devido aos elevados gradientes térmicos (Frost, 2004). Este sistema utiliza um cilindro hidráulico (700 bar) para gerar alta pressão isostática (80 kbar) via

ação mecânica. Na figura 28 está esquematizada uma prensa hidráulica de 5000ton com a montagem do DAP Multi-pistões (módulo tipo “Walker”).

Os DAPs Multi-pistões são mais complicados tanto na fabricação, manutenção quanto montagem, certa dificuldade de sincronismo dos movimentos dos pistões, menor produtividade e a vida útil dos seus principais elementos costuma ser reduzida, mas vantagens como melhor distribuição de pressão e temperatura no interior da câmara (com uma região quase isostática) fazem com que a utilização deste tipo de dispositivo venha crescendo. A figura 29 representa a configuração do DAP Multi-pistões.

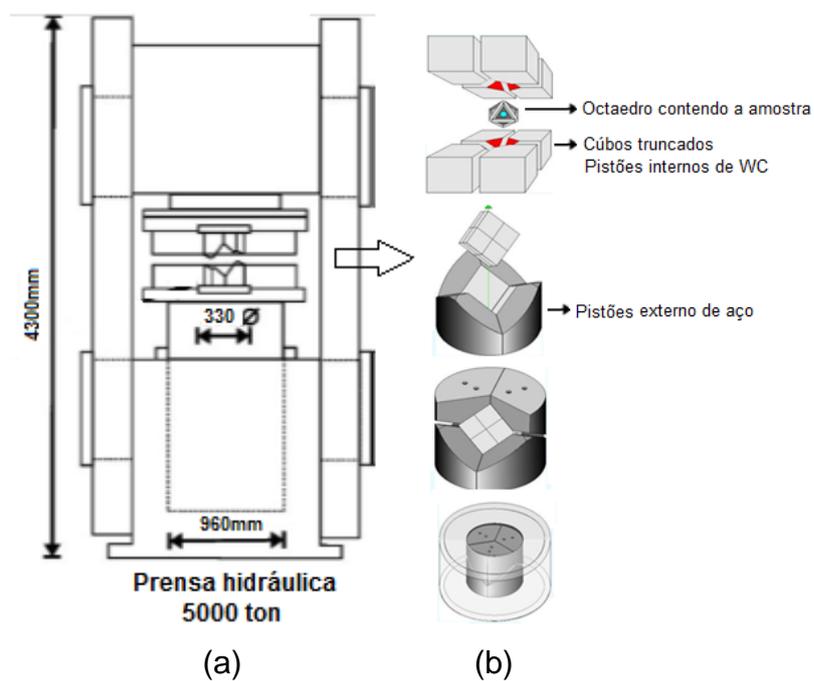


Figura 28 – Sistema Multi-pistões: a) Prensa, b) montagem do DAP (Frost, 2004).

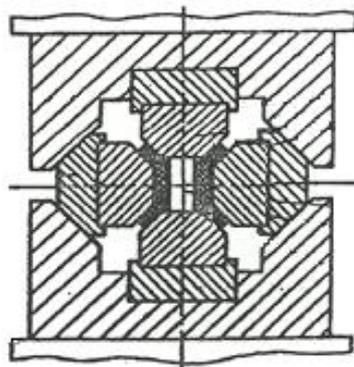


Figura 29 – Esquema de montagem do DAP tipo Multi-pistões com bigornas deslizantes (Bobrovinichii, 1998).

2.3.4.3 –Tipo Bigorna com concavidade

De particular interesse deste trabalho é o DAP tipo Bigorna com concavidade. Entre os dispositivos citados, tem uma concepção e operação bem simples e o menor custo no processo de sinterização e pode ser instalado em qualquer prensa hidráulica. Segundo Sasso (2008) este tipo de DAP pode ser considerado uma evolução da bigorna de Bridgman. A técnica para geração de altas pressões e altas temperaturas em dispositivo do tipo toroidal consiste de dois pistões/bigornade metal duro, cada pistão é dividido simetricamente por uma concavidade central que permite distribuir mais homogeneamente a pressão no interior da câmara, cuja reentrância determina o volume útil, ou seja, o volume de material processado. Estes DAPs apresentam diferentes formas de concavidade central podendo ser, geralmente de tipo esférica, cônica ou da combinação das duas.

A superfície de trabalho das bigornas tem relevos com características de cone, toroidal entre outras. O DAP tipo bigorna com concavidade tem um volume menor que o tipo Belt, por ser constituído de metal duro que trabalha menos à tração. As bigornas são apoiadas pelos anéis encaixados firmemente um ao outro. A alta pressão na câmara de compressão é resultado do fluxo plástico do material da cápsula deformável. Depois de atingir a pressão desejada, pode ser aumentada ainda mais através da compressão do volume aumentando a força da prensa (Bobrovinichii, 1998, Sasso, 2008).

O DAP tipo bigorna com concavidade permite gerar uma pressão na faixa de 8-10GPa com um volume de trabalho de 1-0,3 cm³. As vantagens deste aparato estão na sua dimensão reduzida, nas grandes possibilidades de automação do processo e por apresentar um sistema hidráulico mais simples. É possível realizar com facilidade medições de energia elétrica, térmica, propriedades magnéticas dos experimentos. Recentemente foi desenvolvido um projeto de uma nova geração de dispositivos de alta pressão toroidal que estende os limites de pressão a 15 GPa em 0,3 cm³ de volume de trabalho (Toroid1, 2011).

A produtividade do dispositivo tipo bigorna, em geral, pode ser menor ou iguala Belt e Multi-pistões, o inconveniente é a dificuldade de regulação da pressão dentro da câmara, que não apresenta uniformidade, o que leva ao crescimento dos cristais com propriedades e dimensões diferentes (Bobrovnitchii, 1998).

DAP tipo bigorna com Concavidade é o mais simples de operação e uso, constituído basicamente de duas bigornas de metal duro com concavidade toroidal onde são instaladas as células reativas para a realização da sinterização. É um dispositivo tipo bigorna consistindo de duas partes de tamanho relativamente pequeno e peso que pode ser instalado em qualquer prensa hidráulica, além de ser fácil a montagem da cápsula reativa para realização dos experimentos. A amostra pode ser tratada em temperatura de até 2000°C com o controle de temperatura por um termopar WW (Re) (Toroid1, 2011).

Os anéis de cintamento fornecem apoio lateral para as bigornas, a concavidade toroidal ao redor da concavidade esférica influi diretamente na eficiência e eficácia da pressão gerada no dispositivo por formar uma gaxeta que é deformada sob ação de uma força axial aplicada pela prensa hidráulica. A gaxeta de material cerâmico está posicionada na parte central e tem, entre outras, a função de sustentação lateral da bigorna de metal duro. Além de atuar como um meio transmissor de pressão, isolante térmico e também contribui para uma melhor distribuição de tensões (Sasso, 2008). Ver figura 30.

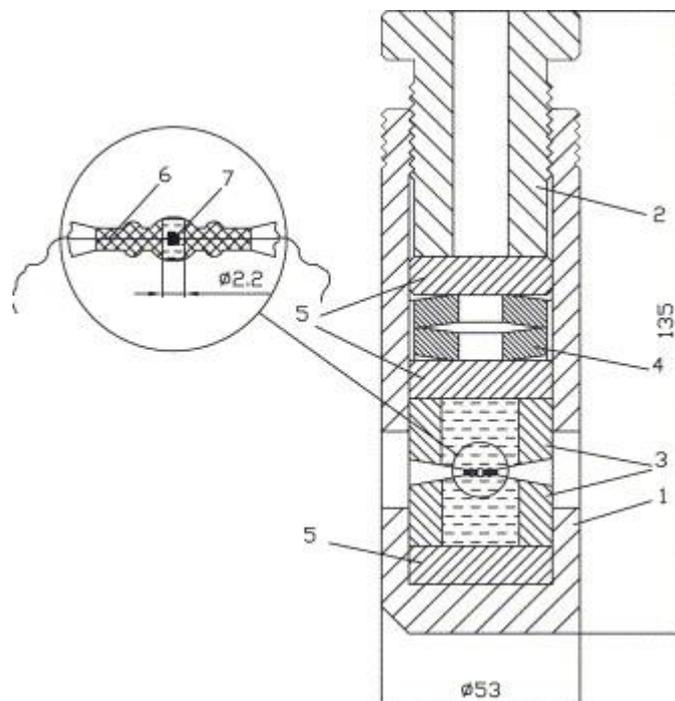


Figura 30 – Esquema ilustrativo de 2 células tipo toroidal hidrostática: (1) corpo, (2) o parafuso, (3) bigornas toróidais, (4), placas de mola (5) de rolamento (Petrova et al. 2005).

Quanto à concavidade cônica, tem capacidade de pressão de 6GPa, seu funcionamento é semelhante ao de concavidade toroidal, sendo que as principais diferenças estão no uso do anel polimérico ao redor da cápsula, bigornas de aço rápido, maior volume da câmara de compressão.

A configuração do DAP do tipo bigorna com concavidade toroidal e cônica estão representados na figura 31.

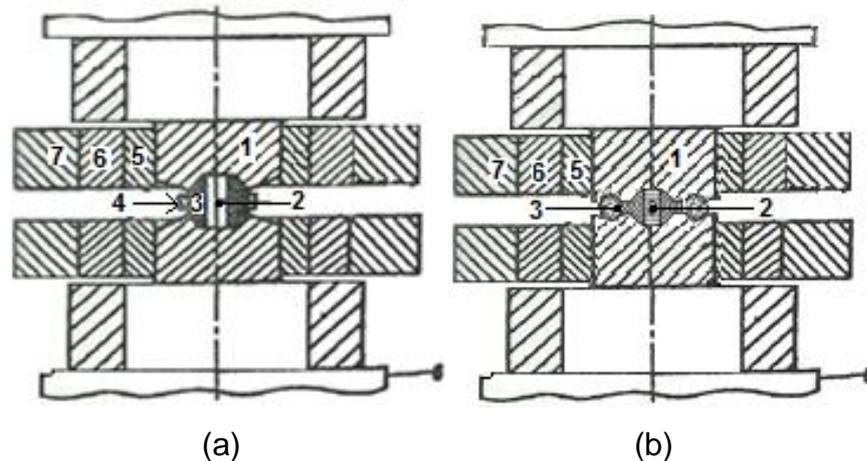


Figura 31 - Montagem do Dispositivo de Alta pressão com concavidade central tipo a) cônica; b) toroidal; 1 – bigorna de WC; 2 – célula reativa; 3 – cápsula deformável; 4 – anel de material polimérico; 5,6,7 – anéis de cintamento aço especial (Bobrovnichii, 1998).

2.4 – VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE cBN

As principais variáveis do processo de sinterização de compósitos de cBN são: composição química, distribuição granulométrica do pó inicial, atmosfera de sinterização, tempo, temperatura e taxa de aquecimento; tais variáveis têm influência direta nas propriedades mecânicas, físicas e térmicas do material (Dogra et al. 2010). Enquanto ferramentas, o teor de cBN, o tipo de ligante e o tamanho de grãos são fatores importantes que devem ser levados em consideração na comparação entre ferramentas de corte determinando o seu desempenho e tipo de operação a ser realizada, conforme exemplificado na tabela 3.

Tabela 3 – Variáveis de cBN em relação ao tipo de operação de usinagem.

Teor de cBN	Conteúdo de cBN (vol%)	Tamanho de grãos (μm)	Condutividade Térmica (W/mK)	Tipo de liga	Operações
Baixo teor cBN (cBN-L)	50-60	0,5-1,0	-	Cerâmica (TiN, TiC, etc)	Acabamento
Alto Teor cBN (cBN-H)	85-90	3-6	100-130	Metálica	Desbaste (Torneamento de aço endurecido)

2.4.1 - A influência do teor de cBN

Os materiais resistentes ao desgaste abrasivo são, normalmente, do tipo polifásico, contendo uma fase dura dispersa, geralmente, numa matriz metálica ou cerâmica. A fase dura é a responsável direta pela resistência ao desgaste, variando de acordo com o conteúdo (Berns, 1997). O cBN é o componente mais crítico, pois fornece dureza, força, resistência, alta condutividade térmica, alta resistência à abrasão e baixo coeficiente de atrito. O aumento da dureza é diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de cBN na mistura reativa. A principal função da fase ligante é “cimentar” os grãos cBN na estrutura e adicionar propriedades complementares ao compósito (Can et al. 2009; Pereira, 2006). É bem conhecido na arte que as características dos compósitos com alto e baixo teor de cBN são fundamentalmente diferentes um do outro pela sua utilização em aplicações divergentes: corte e acabamento. O teor de cBN afeta as condições de sinterização e está relacionado às propriedades como estabilidade química, condutividade térmica, resistência mecânica e ao choque que direciona sua aplicação como ferramenta de corte (Rong, 2004).

Atualmente, têm-se disponíveis no mercado diversos tipos de cBN, agrupados em duas classes: com alto teor (cBN-H), com percentual de cBN acima 60% em peso, o ideal é a utilização de um ligante metálico, seja cobalto, titânio ou alumínio e composição com baixos teores de cBN (cBN-L) considerando-se volumes entre 30% a 60%, podendo se trabalhar com ligantes metálicos ou cerâmicos (Bobrovnitchii, 2010; Dogra et al. 2010). Neste caso, a matriz irá conter uma fase secundária dura dominante e uma fase aglutinante. Para esses compactos, a fase de matriz (particularmente a fase secundária dura) desempenha um papel significativo para o desempenho do compósito (Can et al. 2009). Quando o conteúdo do compacto de cBN é inferior a 70% em volume geralmente apresentam uma outra fase dura, uma

fase secundária que pode ser de natureza cerâmica. Exemplos de cerâmicas adequados são carbonetos, nitretos, carbonitretos do grupo de IV, Vou VI, de metais de transição, óxido de alumínio, e carbonetos, tais como carboneto de tungstênio e suas misturas (Can et al. 2011).

Quanto ao ligante, não é aconselhável que o teor seja superior a 70% resultando em uma menor resistência ao desgaste do material suprimindo as características de dureza do cBN (Ordanian et al. 1980). Desta forma, pode-se associar a resistência mecânica ao teor de cBN e ao tamanho das partículas contidas na mistura. Normalmente um material com maior dureza e maior resistência, apresenta menores valores de tenacidade (Pereira, 2006). A tenacidade de um material é a sua capacidade para absorver energia na região plástica e pode ser definida como sendo a habilidade do material em resistir à propagação instável (catastrófica) de uma trinca, quando submetido à aplicação de uma carga estática (Ruiz, 2000).

2.4.1.1 – Propriedades de compósitos com alto teor de cBN

Os compósitos com alto teor de cBN possuem maior condutividade térmica, pois nas operações de desbaste há uma produção excessiva de calor e esta propriedade permite que o calor seja retirado da zona de corte sem causar o amolecimento, tornando-se mais resistentes ao choque térmico. Paralelamente, o alto teor de cBN faz com que estes materiais apresentem uma maior dureza (Santos, 2011). Esta composição é normalmente recomendada para a operação de torneamento de aço endurecido com superfícies interrompidas e usinagem de alta velocidade de ferro fundido, próprios para desbaste (Pereira, 2006).

Quando a ferramenta é direcionada para desbaste, onde o modo de trabalho é predominantemente corte, deve possuir uma maior concentração de cBN (cerca de 90% em volume) o que aumenta a ligação cristal-cristal promovendo o aumento da tenacidade (Campos, 2004; Pereira, 2006), pois este tipo de operação utiliza parâmetros severos de usinagem, reduzindo a vida útil da ferramenta.

A fase cerâmica deve ser adicionada em quantidade controlada, pois pode interferir nas propriedades finais do compósito. Um alto teor da fase cerâmica reduz os valores de tenacidade e dureza podendo apresentar defeitos devido à fragilidade deste material. Outro fator importante é que o alto teor de cBN permite manter o

módulo de elasticidade e dureza próximos dos teóricos para PcBN puro (Klimczyk et al. 2011).

A opção por ferramenta com maior concentração de cBN implica em maior quantidade de grãos atuando sobre a peça, o que resulta em um melhor acabamento, ou seja, trabalhando em altas velocidades de corte, tendem a reduzir a rugosidade da superfície da peça usinada. Porém, devido à grande concentração de grãos, os espaços vazios que atuam favoravelmente para a remoção do cavaco ficam insuficientes, aumentando a temperatura e os esforços durante o processo (Kane, 2002).

O gráfico da figura 32 mostra que quanto maior o teor de cBN, maior a dureza do compósito. Entretanto, existe um limite em que o aumento da dureza não justifica o aumento do teor de cBN, por elevar o custo final da ferramenta. Conhecendo a influência de cada variável do processamento de sinterização é possível ajustá-las para obter as propriedades desejadas.

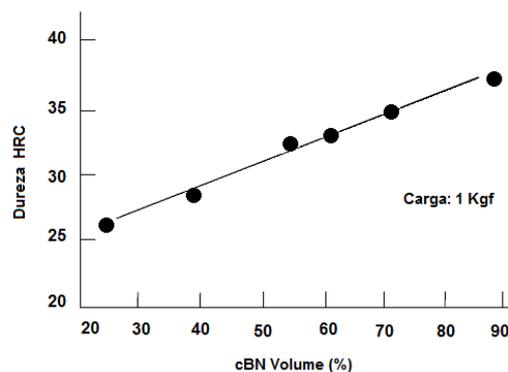


Figura 32 - Variação da dureza de acordo com a porcentagem de cBN (Pereira, 2006).

Composição com alto teor de cBN exige uma matriz com forte resistência ou “cimentação” dos grãos de cBN, o que requer da mistura uma quantidade relativa de material dúctil na fase aglutinante (Can et al. 2011).

2.4.1.2 - Propriedades de compósitos com baixo teor de cBN

Compósitos com menor teor de cBN ($\leq 60\%$) normalmente utilizam na composição uma fase ligante não-metálica para favorecer as operações de corte

interrompido que geram altas forças de choque e resistência ao impacto (Hall Jr e Cerceau, 1987). Estas ferramentas, devido ao baixo teor de cBN, perdem em tenacidade e dureza e têm condutividade térmica reduzida, porém contribui para uma melhor estabilidade química e térmica, visto que, de um modo geral, a cerâmica possui maior resistência à difusão do que o cBN, sendo mais adequado para operações de acabamento que requer um menor esforço do grão abrasivo (Kim, 2001, Ezugwu et al. 2005). Sendo assim, o desempenho da ferramenta de baixo teor de cBN é superior à de alto teor em relação ao desgaste e à integridade superficial para torneamento duro intermitente (Dogra *et al.* 2010). Ambos são utilizados para a usinagem de ferro fundido nodular.

Quando o teor de cBN é inferior a 30% do volume, existe pouco contato entre cristais cBN-cBN e as propriedades são dominadas pela matriz cerâmica, podendo reduzir significativamente o desempenho e a vida útil da ferramenta (Can et al. 2009).

Estes compósitos têm uma estrutura na qual as partículas de cBN são mais envolvidas pelo material ligante, com um menor contato entre grãos. O ligante cerâmico agrega resistência ao cBN combinando as propriedades das duas fases presentes (Santos, 2011).

2.4.2 – A Influência da granulometria e morfologia dos grãos de cBN

As propriedades físicas dos materiais à base de cBN utilizados em ferramenta de corte são determinadas por uma série de fatores entre eles o tamanho do grão que pode afetar a resistência à abrasão, qualidade da aresta e a condutividade térmica do abrasivo (Shonhiwa, 2008). O tamanho de um grão abrasivo tem uma influência direta nos mecanismos associados ao desgaste. Pesquisadores caracterizam o efeito do grão abrasivo pela relação entre a espessura da ranhura e raio esférico do topo da partícula (w/r) que determinará a capacidade de corte dos grãos. De forma geral pode se dizer que abrasivos com grãos menores resultam em elevadas abrasões e com grãos maiores em micro-cortes (*microcutting*) (França et al. 2004). Um tamanho menor de grão permite arestas da ferramenta corte mais finas, sendo geralmente utilizadas para acabamento de superfície (Wentorf et al. 1980).

Através de investigações de diferentes pesquisadores, verificou-se que os materiais apresentam novas propriedades e características com a redução de tamanho do grão (Shipilo et al. 1986). A partir de experimentos determinou-se que os grãos de cerâmica que fazem parte de compósitos de cBN, preferencialmente, devem estar dentro da faixa 1/3 a 2/3 do tamanho dos grãos de cBN, isto melhoraria os resultados de usinagem de metais ferrosos (Cerutti, 1998, Ding, 2010).

No caso de usinagem, a seleção granulométrica depende do material a ser retificado, do tipo de operação e da precisão requerida. O tamanho do grão influencia bastante a taxa de remoção e o acabamento da superfície da peça a ser usinada. Os compósitos de grãos mais finos de cBN (inferior a 4 μ m) e de pó cerâmico (cerca de 2 μ m) oferecem maior resistência aos impactos em operações agressivas de corte e uma superfície mais lisa durante o acabamento. Um pó de granulometria fina promoverá a sinterização mais rapidamente que o de granulação grosseira, pois a estrutura dos grãos em torno do poro não é regular (Cerutti, 1998), desta forma, eliminam com mais facilidade os espaços vazios existentes entre as partículas, resultando em um corpo mais rígido e completamente ou parcialmente denso, ocorrendo o fechamento dos poros durante a sinterização (Cosentino, 2006), ou seja, a redução da área superficial total, que leva à densificação das peças sinterizadas, pode ser afetada pelo crescimento de grãos (Sasso, 2008). Isto implica que a resistência mecânica, resistência ao desgaste, o acabamento superficial e as propriedades ópticas são diretamente afetados com o aumento do tamanho do grão (Sasso, 2008).

Em geral, grãos muito menores produzidos pela moagem são menos friáveis, já que se originaram da cominuição de grãos mais grossos. Os grãos mais duros e mais friáveis são aplicados, geralmente, em operações de maior precisão, enquanto grãos mais tenazes de tamanhos maiores são mais adequados para cortes mais pesados (Sasso, 2008).

Quanto maior o grão, menor a solubilidade (Kommel et al. 2005). Os abrasivos com partículas de granulação mais grossas são utilizados na operação de usinagem, quando grandes volumes de material precisam ser removidos, tal como no polimento e remoção, ou nas operações que requerem forma significativa ou alteração dimensional.

De acordo com a tabela 4, pode-se classificar a granulometria dos grãos de cBN em função do tipo de trabalho a ser executado.

Tabela 4 – Classificação do tamanho de grãos por tipo de trabalho (Acre Caxias, 2007).

Tipo de Trabalho	FEPA(μm)	ASTM(malha/pol.)	Acabamento em $\mu\text{m Ra}^*$
	C.B.N	Diamante - C.B.N	C.B.N
Alto Desbaste	B 301	50 - 60	1.00/1.30
	B 251	60 - 70	
Desbaste	B 213	70 - 80	0.90/1.20
	B 181	80 - 100	
	B 151	100 - 120	
Semi-Acabamento	B 126	120 - 140	0.60/1.00
	B 107	140 - 170	
Acabamento	B 91	170 - 200	0.35/0.80
	B 76	200 - 230	
Acabamento Fino	B 64	230 - 270	0.25/0.45
	B 54	270 - 325	
	B 46	325 - 400	

Poros maiores interferem na cinética do crescimento de grão. Assim, a estrutura irregular promove o rearranjo difusional do material. Portanto, o potencial de sinterização depende do tamanho do maior poro, sendo independente do tamanho de grão (Cosentino, 2006). A existência de poros grandes implica no crescimento do grão para ocupar os espaços vazios contraindo os poros. Um tamanho de grão muito fino, com grande área de superfície é mais difícil de sinterizar, porém pode resultar em propriedades mecânicas mais pobres (Cerutti, 1998).

O tamanho das partículas da fase secundária dura também deve ser considerado. Quanto menor for o grão mais homogêneo será o compósito melhorando as propriedades do abrasivo. Grãos menores da fase aglutinante promovem uma maior reatividade, boa sinterização e, conseqüentemente, maior retenção dos grãos de cBN resultando em um melhor desempenho da ferramenta (Can et al. 2009).

2.4.3 – A Influência dos Ligantes na sinterização de cBN

A principal função da matriz ligante é assegurar a fixação dos cristais de cBN com resistência suficiente para prevenir surgimento de trincas ou desprendimento prematuro do grão. Além disso, auxiliam na sinterização reduzindo os parâmetros a níveis mais baixos que a sinterização direta. Grãos de cBN e partículas secundárias da fase dura, geralmente, contêm grande quantidade de óxido na superfície. A

formação de uma fina camada protetora de B_2O_3 na superfície dos cristais de cBN durante o processo de sinterização dificulta a difusão de oxigênio e prejudica as ligações entre a matriz e o grão (Sumiya et al. 2000, Can et al. 2009). O ligante, além da importante função de ligar as partículas de cBN, tem a função de dissolver as camadas de B_2O_3 da superfície dos cristais de cBN a fim de auxiliar na sinterização. (Bindal et al. 1986). Uma das intenções em utilizar o ligante é aproveitar sua capacidade de reagir com o oxigênio deixando o boro livre para se ligar a outro elemento formando fases benéficas. Normalmente, quanto maior a reatividade do ligante com o cBN ou entre seus componentes, maior a possibilidade de formação de novas fases desejáveis responsáveis por melhorar as propriedades do composto. Geralmente, quanto mais reativa for a fase ligante com os cristais de cBN, melhores serão as propriedades do composto resultante. Portanto, é de suma importância a compreensão das reações que ocorrem na interface cBN/matriz ligante (Benko, 2003). Para um ligante ser capaz de reagir com a cBN, é essencial que os elementos formem nitretos ou boretos estáveis. Os nitretos são produzidos sinteticamente, não ocorrendo na natureza. Geralmente, nitretos são mais estáveis que boretos correspondente. Nitretos estáveis são formados por silício (Si) e gálio (Ga) (Chattopadhyay, 1993).

A escolha do ligante deve ser fundamentada na combinação de alguns fatores, entre eles: a) Propriedades mecânicas e químicas próximas às do cBN; b) ponto de fusão em temperaturas facilmente obtida ou boa plasticidade a tais temperaturas. Uma excelente característica de um solvente/ligante é ter um ponto de fusão significativamente inferior ao ponto de escoamento plástico do cBN que permitirá o preenchimento completo dos poros após a realização de densidade máxima. O efeito da pressão reduz o ponto de fusão; c) ausência de fases indesejáveis; d) coeficientes de dilatação e compressibilidade semelhante às partículas de cBN; e) alta condutividade elétrica; f) reatividade química limitada com cristais de cBN (Hall e Cerceau, 1987; Valpassos et al. 2007).

O conhecimento das propriedades químicas dos materiais ligantes é fundamental, pois a maioria dos materiais de engenharia, quando entram em contato com outras substâncias com as quais pode reagir, tende a sofrer de deterioração. A adição excessiva de ligante pode prejudicar o desempenho do compacto durante a usinagem reduzindo as propriedades de dureza atribuídas ao cBN (Cerutti, 1998).

A diferença entre o coeficiente de expansão térmica do ligante e da fase cBN, com aplicação de altas temperaturas, pode provocar trincas decorrentes da dilatação do material pressionando os grãos de cBN (Hall Jr e Cerceau, 1987). Contudo, a transformação de fase é acompanhada por uma expansão de volume que tendem a fechar a trinca formada (Shonhiwa, 2008).

Os materiais de composição da liga notavelmente afetam as propriedades mecânicas e térmicas do compósito de cBN. Portanto, o desempenho de corte do compacto sinterizado depende fortemente do conteúdo e tipo de material ligante (Sumiya et al. 2000). Uma pequena parcela de alguns tipos de ligantes conseguem dissolver parte das partículas de cBN sob alta pressão e temperatura, formando boretos e nitretos como fase contínua.

Alguns experimentos realizados têm mostrado que compósito de cBN sinterizado a 6,5 GPa e 1750°C usando apenas ligante cerâmico obteve um aumento da densidade cerca de 98%. Entretanto, devido à baixa sinterabilidade do cBN e a pouca afinidade com a matriz cerâmica, pode desenvolver trincas no material sinterizado. Devido a esta dificuldade de sinterização, em geral, a matriz cerâmica utilizada como ligante trabalha para proporcionar um aumento da força de ligação entre partículas e melhor molhabilidade dos grãos de cBN (Watanabe et al. 1983).

Em muitos casos, a causa imediata do desgaste do grão abrasivo é resultado do aumento da força de atrito na região de corte ultrapassando a resistência mecânica do ligante. O ligante também pode sofrer um desgaste pela ação térmica ou química, liberando o grão abrasivo prematuramente. Em virtude disto, a matriz ligante deve ser forte o suficiente para manter fixos os grãos abrasivos, não cedendo à ação da força de corte que lhe é transmitida, até que estejam cegos o suficiente ou percam a capacidade de corte em decorrência do processo de usinagem criando novas arestas (Paula, 2007).

A presença de um aditivo pode iniciar uma cadeia de reações durante a pressão e alta temperatura, com objetivo de promover diferentes reações que possam formar fases benéficas que aumentem a resistência, a tenacidade inibindo a formação de trincas e atuem como meio líquido durante a sinterização (Angseryd, 2011; Watanabe et al. 1983). Por exemplo, no sistema PcBN-Al o alumínio adicionado reage como cBN para produzir uma fase de cerâmica residual AlN e AlB₂ bastante frágil. Porém o alumínio, em forma de óxido ou nitreto, é

bastante resistente e desde o início foi utilizado como ligante para sinterização do cBN (Scurlock e Dole, 2004; McKie, 2009).

Os materiais cerâmicos têm se destacado nas últimas décadas evoluindo em ritmo contínuo em diferentes campos de atuação. O compósito de cBN produzido com ligantes de cerâmica possui melhor estabilidade química e resistência ao desgaste, oferecendo melhor resistência ao choque. As cerâmicas e seus compósitos estão sendo bastante utilizados como alternativas promissoras para ligas de alta resistência (Can et al. 2009). Um exemplo de cerâmicas adequadas para matriz de cBN consiste de carbonetos, nitretos, boretos e carbonitretos do grupo IVa, Va ou VI da tabela periódica.

É essencial que os elementos considerados formem um nitreto ou boreto estável. Estes compostos têm alto ponto de fusão e são muito duros (Bindal et al. 1986, Can et al. 2009). Em especial, elementos do grupo IV apresentam alta afinidade química com N e B (Benko, 1997). Outros elementos, geralmente de natureza metálica ou intermetálica, tais como titânio (Ti), alumínio (Al), níquel (Ni), tungstênio (W) e cobalto (Co), ou uma combinação dos mesmos, podem ser adicionados para melhorar a ligação entre as fases e o grau de sinterização do compósito de cBN (Can et al. 2009). A adição de materiais do tipo Ni, Co, Fe podem ajudar a ligação entre as partículas secundárias da fase dura durante a sinterização, mas não prevê a ligação de alta resistência entre as partículas de cBN.

Dentre esses materiais tem se destacado o nitreto de silício (Si_3N_4) pelas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, tais como alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica, baixo módulo de elasticidade e um isolante térmico, além de apresentar elevada qualidade em função de sua dureza, resistindo ao choque térmico. Estas propriedades tornam o Si_3N_4 um material de grande interesse e potencialidades para aplicação como ferramentas de corte, de perfuração e conformação, principalmente possuir resistência a ambientes corrosivos, ao desgaste, ao choque térmico e à oxidação em temperaturas elevadas (Xavier, 2003, Marin, 2010)

O Si_3N_4 , sendo uma cerâmica avançada de alta dureza, vem sendo utilizada com o intuito de melhorar a tenacidade à fratura dos materiais e resistência mecânica. Isso classifica o Si_3N_4 como um forte candidato a atuar como matriz

ligante em compósitos de cBN, especialmente, por causa de sua falta de reatividade com cBN e por atuar como mecanismo de tenacificação sem prejuízo da sinterização (Angseryd et al. 2009; Alves, 2005). Esta qualidade resulta da capacidade de formar estruturas alongadas que trabalham como elementos tenacificadores. Em atmosfera oxidante, o Si_3N_4 mantém-se estável e na presença de ar forma-se rapidamente uma camada superficial de SiO_2 protetora, que impede a continuação do processo de oxidação para o interior do material. A ocorrência de SiO_2 mostra que a amostra foi oxidada (Abreu, 2000; Li et al. 2005). O processo de formação e comportamento do Si_3N_4 deve ser bem compreendido para melhor aproveitamento de seu potencial.

2.5 - ESTRUTURA CRISTALINA DO Si_3N_4

A configuração eletrônica do nitrato de silício é de ligações covalentes com arranjo tetraédrico contendo dois polimorfos estáveis, sendo uma fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e outra $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ambas com estruturas cristalinas similares a hexagonal. A fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com simetria trigonal e grupo espacial $P31c$ tem densidade $3,168 \text{ g/cm}^3$ e sequência de empilhamento de camadas do tipo $ABCDABCD\dots$, sendo as camadas AB e CD como imagens no espelho, obstruindo a continuidade dos canais no eixo c , proporcionando a formação de grandes sítios que podem acomodar outros íons ou átomos. Sua célula unitária tem o dobro do tamanho da fase beta (Abreu, 2000; Silva, 2000). A fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com simetria hexagonal e grupo espacial $P6_3/m$ e densidade $3,192 \text{ g/cm}^3$ é descrita pelo empacotamento com sequência de camadas $ABAB\dots$, na direção $[0001]$. Estas diferenças nas duas estruturas são importantes, pois afetam a formação da estrutura final do material (Genova, 2003).

Existe um terceiro polimorfo de estrutura cristalina cúbica (γ ou $c\text{-Si}_3\text{N}_4$) descoberto em 1999 quando se tentava produzir C_3N_4 utilizando altas pressões ($>15 \text{ GPa}$) e altas temperaturas (1700°C) a partir de cristais de α ou $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ como agente de nucleação (Coutinho, 2005). A fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ pode ser obtida pela reação entre Si e N ou por técnicas de choque entre as duas fases do Si_3N_4 . Esta estrutura é pouco utilizada, pois só pode ser obtida sob condições de pressões muito altas (15 a 30 GPa), porém com uma dureza de 35 GPa. Esta nova fase tem

estrutura do tipo espinélio (fcc distorcida) e grupo espacial $Fd-3m$ (Marin, 2010, Coutinho, 2005).

As estruturas cristalinas dos polimorfos do Si_3N_4 podem ser vistas na figura 33.

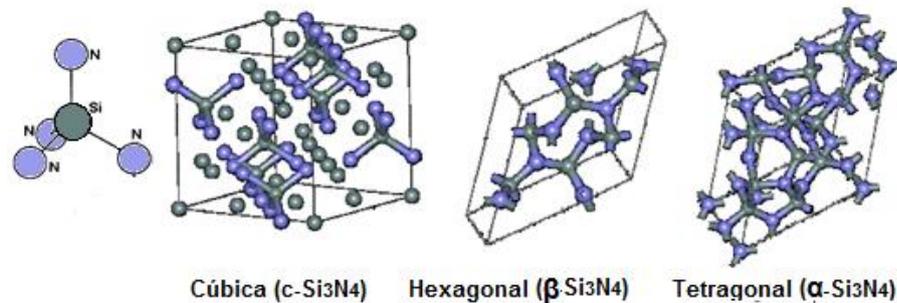


Figura 33 – Estruturas cristalinas dos polimorfos do nitreto de silício (Marin, 2010).

A figura 34 representa as fases cristalinas de geometria hexagonal modificada (α e β), que se diferem, em maior intensidade, no parâmetro de rede “c”.

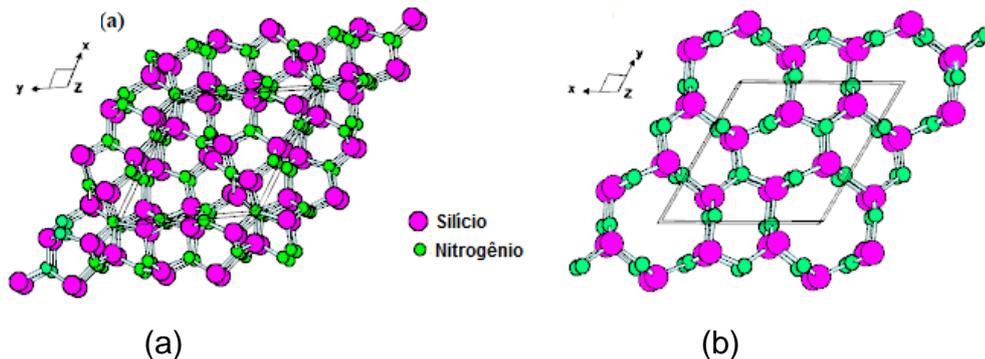


Figura 34 – Estrutura cristalina: (a) α - Si_3N_4 ; (b) β - Si_3N_4 (Souza, 2005).

Pesquisadores consideram que as diferenças de dimensões da célula unitária e densidade entre as duas principais estruturas do Si_3N_4 estão associadas à quantidade de oxigênio que não se dissolveu, formando uma fina camada de Si_2O protetora na superfície do grão da fase α que impede o processo de oxidação (Silva, 2000). Contudo, se esta camada for removida, por exemplo, durante o processo de desgaste, a oxidação do material volta a ocorrer rapidamente até a formação de nova camada de passivação (Abreu, 2000)

A transformação e o crescimento do grão da fase β - Si_3N_4 podem ser acelerados pela aplicação de alta pressão. Os grãos de β - Si_3N_4 crescem anisotropicamente na forma de prismas hexagonais, transformando-se em grãos alongados (em vez dos grãos equiaxiais da fase α) que aumentam a resistência

mecânica do material, promovendo o surgimento de mecanismos tenacificadores, podendo atingir altos valores de tenacidade à fratura (até $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), visto que na maioria das cerâmicas este valor não ultrapassa a $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (Mesquita, 2009). Porém esta fase pode prejudicar as propriedades do produto final se houver uma reduzida razão de aspecto dos grãos (razão entre comprimento e diâmetro) (Silva, 2000). A tabela 5 apresenta as propriedades de Si_3N_4 em comparação com outras cerâmicas avançadas.

Tabela 5 - Propriedades do Si_3N_4 em relação a diferentes cerâmicas.

Propriedade	Si_3N_4	Al_2O_3	SiC	AlN
Densidade (g/cm ³)	3,18-3,2	3,98-4,0	3,2	3,26-3,98
Temperatura de fusão/decomposição (°C)	1900	2050-2073	2250-2700	--
Dureza Vickers (GPa)	8-19	18-23	16-30	13-23
Tenacidade a Fratura ($\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2,0-7,5	2,7-4,2	2,0-8,0	2,7
Coefficiente de Exp. Termica ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	3,0-3,5	5,5-8,0	3,2-8,3	6,0
Módulo de Elasticidade (GPa)	300-380	390	414-480	320-380
Condutividade Térmica (W/mK)	20-35	10-38	20-80	--

O esquema da figura 35 ajuda a entender os principais mecanismos de tenacificação que podem ocorrer com a formação benéfica de grãos alongados da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com alta razão de aspecto. Nesta figura vários grãos equiaxiais da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, perpendiculares à direção do plano estão posicionados entre dois grãos alongados da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

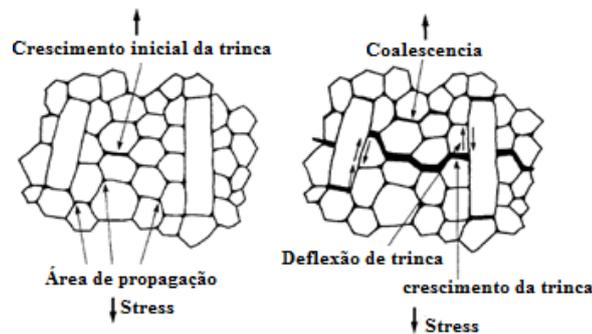


Figura 35 – Esquema de propagação da trinca e mecanismo de tenacificação (Ohji et al. 1990).

O tamanho das partículas do pó de Si_3N_4 promove uma maior transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$, pois os grãos menores podem aumentar a taxa de difusão e dissolução com acomodação dos grãos e preenchimento dos espaços vazios

(Marchi, 1999). É geralmente aceito que a fase β - Si_3N_4 é termodinamicamente mais estável em qualquer temperatura, ao contrário da fase α - Si_3N_4 , cuja transformação reversa de $\beta \rightarrow \alpha$ ainda não foi observada (Abreu, 2000; Marchi, 1999).

2.6 – ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO DE Si_3N_4

O interesse pelas cerâmicas de Si_3N_4 vem aumentando devido a sua introdução nas áreas de aplicações estruturais de engenharia. Em função de uma combinação favorável de propriedades mecânica e térmicas tem sido objeto de intensas investigações de diferentes pesquisadores nos últimos anos. Mitomo et al. (1982) realizou investigações sobre a relação de fases do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 e Silva (2000) sinterização de Si_3N_4 - La_2O_3 - GaO_2 -Al com aditivos de Y_2O_3 - Al_2O_3 e AlY_2O_3 para aplicações tribológicas. Nos trabalhos realizados por Chagas et al. (2010 e 2012) com compósitos de cBN com matriz de Si_3N_4 e Zhao e Mingzhi (2009) propriedades do cBN com Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3 e inúmeros outros pesquisadores que veremos a seguir.

Infelizmente não é possível a densificação e o desenvolvimento da microestrutura do Si_3N_4 simplesmente aumentando a temperatura de sinterização para obter a taxa de difusão necessária, porque ele se decompõe em uma massa fundida de Si e de gás N_2 a altas temperaturas. Ocorre uma fusão com o SiO_2 presente na superfície do pó de Si_3N_4 . O crescimento de grão e a densificação ocorrerá pelo processo dissolução-precipitação, através do material fundido. Como na maioria dos aditivos não formam solução sólida com Si_3N_4 , eles permanecem em grandes quantidades nos limites de grãos como fase amorfa ou parcialmente cristalina após arrefecimento (Satet et al. 2006).

A sinterização via fase líquida do Si_3N_4 regida, principalmente, pelo processo de solução-precipitação das partículas promove a transformação da fase α em β - Si_3N_4 numa faixa de temperaturas de 1500 e 1800°C só atingida com auxílio de aditivos que viabilizem a sinterização (Marin, 2010; Atilio et al. 2006).

Os aditivos mais comumente usados são o óxido de magnésio (MgO) e óxido de ítrio (Y_2O_3) ou óxidos de Terras Raras, como descrito, que podem ser adicionados separadamente ou em combinação com óxido de alumínio (Al_2O_3). Estes aditivos reagem com a camada de sílica (SiO_2) presente na superfície das

partículas de Si_3N_4 , fundem-se a temperaturas inferiores às de sinterização (eutética), promovendo a formação de uma fase líquida que possibilitará o rearranjo entre as partículas, facilitando os processos difusionais, a dissolução das partículas α formando oxinitretos líquidos e silicatos com a precipitação de grãos β - Si_3N_4 com a supersaturação. A fase líquida, após resfriamento é retida como uma fase vítrea intergranular. A fase intergranular amorfa (vítrea) é o resíduo do oxinitretos líquido. A transição $\alpha \rightarrow \beta$ é irreversível (Genova, 2003; Santos, 2002; Marin, 2010). Para que sejam de interesse, os aditivos de sinterização de Si_3N_4 devem apresentar como principais características: estabilidade a altas temperaturas, formar fase líquida e que haja solubilidade do Si_3N_4 na fase líquida formada (Genova, 2004).

Negita, citado por Genova(2003), em seus experimentos criou regiões limítrofes nas quais os óxidos agiriam como eficientes aditivos, e elaborou um diagrama relacionando temperaturas de fusão dos aditivos e a energia livre, eletronegatividade e raio iônico do material componente do óxido, representado na figura 36. Segundo o gráfico, os óxidos acima da linha tracejada satisfazem as condições de ponto de fusão. Porém os localizados à esquerda, apesar de apresentarem temperatura de fusão adequada, não seriam eficientes aditivos de sinterização, pois provocariam a oxidação do Si_3N_4 . Os óxidos inseridos na região destacada em verde satisfazem todas as condições necessárias, ou seja, temperatura de fusão menor que temperatura de sinterização do Si_3N_4 , energia de formação maior que a energia de oxidação do Si_3N_4 (Genova, 2003).

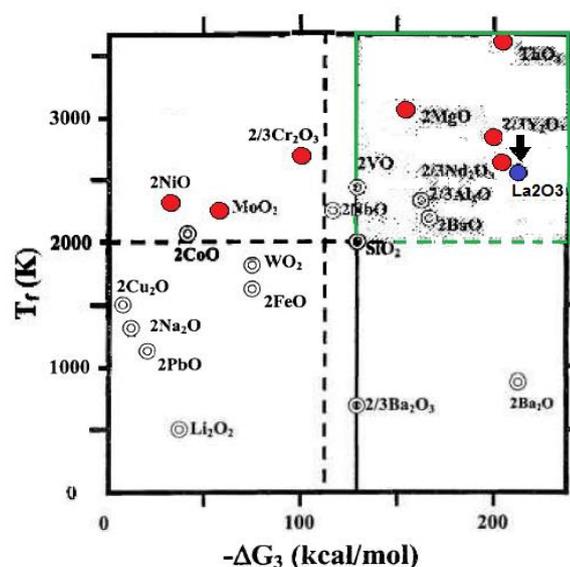


Figura 36 - Diagrama de critérios para análise dos aditivos de sinterização em relação a temperaturas de fusão e a energia de ativação (Genova, 2003).

A presença apenas de fase β - Si_3N_4 na composição indica que não houve consumo de quantidades consideráveis de aditivos durante a sinterização, para formação de solução sólida, possuindo quantidades maiores de fase intergranular, apresentando baixo desempenho em relação à deformação por fluência e provavelmente o amolecimento desta fase que permite uma relativa movimentação dos grãos da matriz β - Si_3N_4 formando poros até acontecer à ruptura do material (Santos, 2005).

As características da fase líquida formada durante a sinterização irão influenciar os diversos fenômenos que ocorrem durante o processo como densificação, cinética de transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$, crescimento dos grãos β , etc. (Genova, 2003). A figura 37 é uma micrografia de cerâmicas à base de Si_3N_4 sinterizadas via fase líquida com representação esquemática das etapas do processo de sinterização.

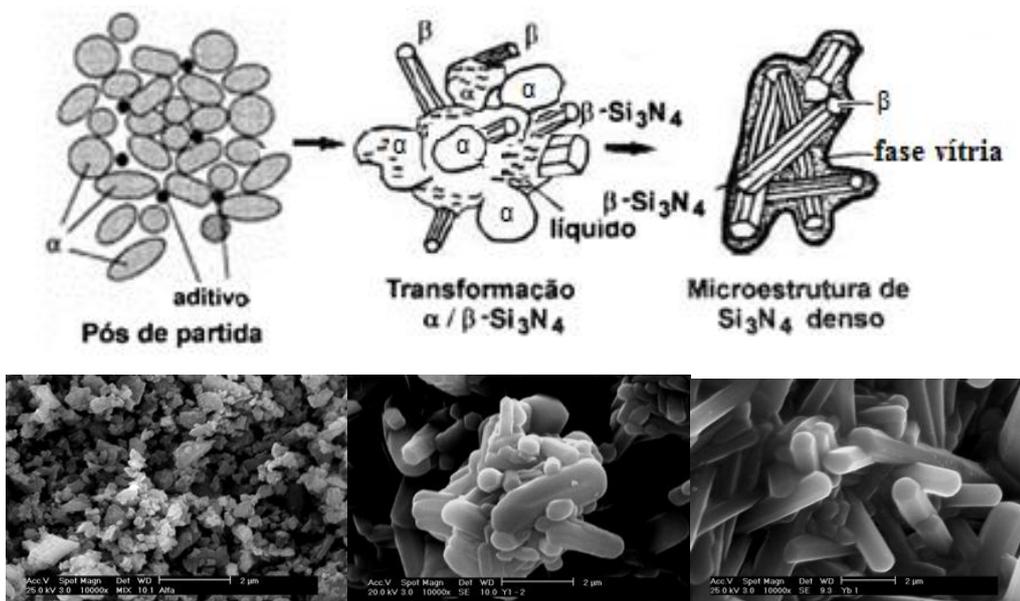


Figura 37 – Etapas do processo de sinterização via fase líquida de nitreto de silício (Mesquita, 2009).

Algumas variáveis microestruturais podem afetar as propriedades mecânicas do Si_3N_4 , ou seja, a distribuição de tamanhos de grãos, a razão de aspecto dos grãos β e a quantidade, composição química e o estado da fase intergranular vítrea (amorfa) formada.

Nas últimas décadas, cerâmicas comerciais de Si_3N_4 , com elevado grau de resistência à fluência, foram desenvolvidas especialmente quando foram

introduzidas pequenas quantidades de metais de Terras Raras ou de óxidos de ítrio na composição. O uso desses óxidos como aditivos de sinterização teve início com o intuito de se obter fases intergranulares mais refratárias e melhorar as propriedades mecânicas do Si_3N_4 formando oxinitretos de silício (SiO_xN_y) e Terras Raras com maior refratariedade (Coutinho, 2000). Estes óxidos têm se mostrado muito eficientes como aditivos de sinterização de Si_3N_4 por promoverem a densificação e formarem fases de alta viscosidade nos contornos de grão, além de possibilitarem a formação de fases cristalinas durante o processo de resfriamento, dando origem a materiais com melhor resistência mecânica em temperaturas elevadas. Entre os óxidos de Terras Raras destacam-se Y_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SrO . A mistura Y_2O_3 e Al_2O_3 é a mais encontrada na literatura (Silva, 2000). Estudos realizados por Silva (2000) e Mitomo *et al.* (1982) demonstram que o raio iônico dos lantanídeos (Ln) afeta fortemente o crescimento de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na presença de fase líquida. Segundo Mitomo *et al.* a 1700°C é possível que não haja formação de fases no sistema de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ por causa do grande raio iônico de Ce^{+3} e La^{+3} . Porém os picos de Rx encontrados podem ser corresponder a LaSiO_2N . A estrutura eletrônica dos íons de Terra Rara deve ser considerada para que se possa entender, afeiçãoar e prever a forma de sua adsorção e a influencia sob as propriedades do material (Salet, 2006).

Existem algumas incertezas sobre as composições e as estruturas das fases que apareceram no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, conforme descrito por Mitomo *et al.* (1982). Genova(2003) em seus experimentos observou que quanto menor o raio iônico do Ln na fase líquida maior é sua viscosidade e que esta viscosidade está relacionada à difusão. O tipo do lantanídeo provoca uma mudança na viscosidade do líquido, o que por sua vez afeta a constante de difusão, podendo alterar o mecanismo controlador do crescimento de grãos. Dentre os Lantanídeos, o lantânio (La) tem o maior raio iônico por isso promove uma menor viscosidade da fase líquida, consequentemente um maior coeficiente de difusão que pode interferir positivamente na taxa de crescimento da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, com boa razão de aspecto, cuja cinética é controlada pela difusão (Genova, 2003).

As relações de fase do sistema de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ em 1700°C apresentadas por Mitomo *et al.* (1982) são mostrados na figura 38. Este esquema de Diagrama de equilíbrio é um demonstrativo obtido usando amostras arrefecidas à temperatura ambiente, linhas pontilhadas representam relação de fases situadas a 1500°C .

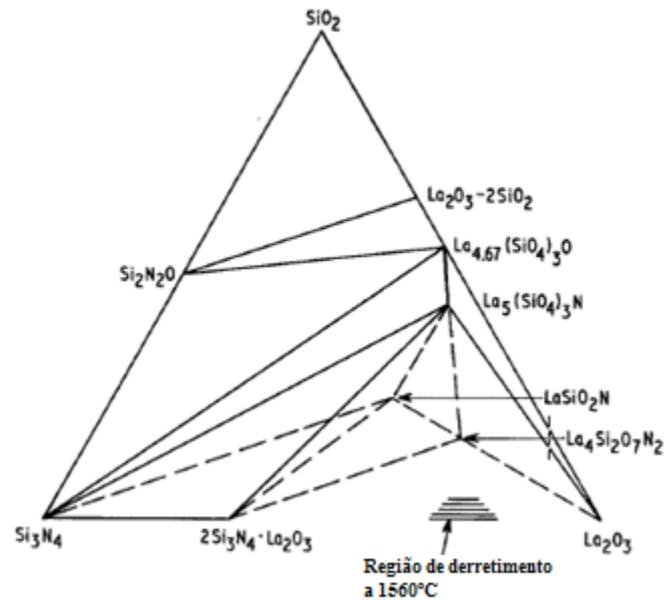


Figura 38 – Fases relacionadas com o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ a 1700°C (Mitomo et al. 1982)

O La_2O_3 possui propriedades químicas e eletrônicas que atendam as exigências para aplicações em vários campos. Reage espontaneamente com vapor de água à temperatura ambiente e é hidratado em grandes quantidades para formar hidróxido de lantânio.

Mitomo et al. (1982) comenta que a temperatura de sinterização do Si_3N_4 com adições de La_2O_3 é de $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$, a dissolução do Si_3N_4 em temperaturas superiores dificulta a densificação e, por isso, quantidades maiores de aditivos deve ser empregada. A 1700°C resulta na formação de fases instáveis e o aparecimento de $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ou um vidro. O ponto de fusão de $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ é de cerca de 1600°C . Em temperatura de 1800°C com pressão aplicada a uma mistura equimolar de Si_3N_4 e La_2O_3 demonstrou que havia três regiões de temperatura em que as reações químicas ocorriam, sendo elas, $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$, $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ e 1650 até 1750°C , conforme tabela 6 (Mitomo et al. 1982). A fase LaSiO_2 é cristalizada numa faixa de temperatura entre 1400 e 1500°C . Entre $1500\text{-}1650^\circ\text{C}$ predomina a fase LaSiO_2N , esta fase tem uma tendência para se dissociar em uma fase vítrea $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ quando esfriado a partir do seu ponto de fusão, ou seja acima de 1650°C (Silva, 2000). A presença da fase $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ é inevitável na produção de materiais de alta densidade através de sinterização por fase líquida, portanto

a quantidade desta fase e da fase vítrea deve ser minimizada para que possa obter materiais com boa resistência em alta temperatura (Mitomo et al. 1982).

Tabela 6- Reações obtidas durante o aquecimento da mistura $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ identificadas por DRX (Mitomo et al. 1982).

Temperatura (°C)	Reações
1200 a 1250 →	$\text{Si}_3\text{N}_4 + (\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_4 + \text{LaSiO}_2\text{N})$
1400 a 1500 →	$\text{LaSiO}_2\text{N} + \text{Si}_3\text{N}_4$
1650 a 1750 →	$2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Líquido}$
20 →	$2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N} + \text{vidro}$

Na figura 39 está representado o gráfico de Temperatura de *Solidus* elaborado por Murakami referenciado no trabalho de Silva (2000) onde apresenta um sistema de três componentes tipo: $\text{TR}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e SiO_2 (TR um lantânido).

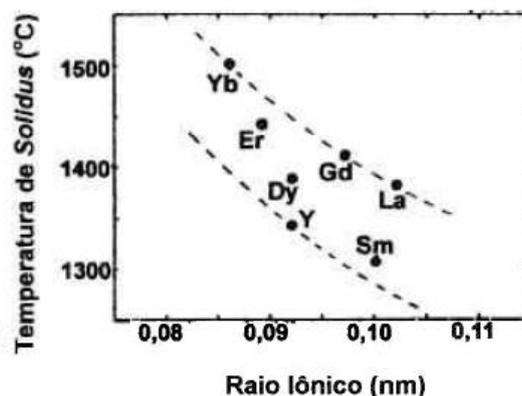


Figura 39 – Temperatura de solidus em sistemas de tres componentes em função do raio do ions de terrar raras (Silva, 2000).

2.7 - SINTERIZAÇÃO DO CBN COM LIGANTE Si_3N_4

A principal força motriz para que ocorra a transformação α para $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é a diferença de solubilidade na matriz líquida entre as duas partículas. A condição necessária para que esta transformação aconteça é que a fase líquida dissolva partículas de α , quando ocorre a saturação do líquido, a fase β , que é termodinamicamente mais estável, precipita. A dissolução-precipitação pode ser acelerada pela aplicação de pressão extrema (Silva, 2000). A baixa difusividade

atômica do Si_3N_4 , devido ao forte caráter covalente das ligações, torna impossível a obtenção de corpos densos pelo mecanismo de sinterização no estado sólido. Além disso, o material sofre decomposição e evaporação em temperaturas acima de 1825°C em condições normais de pressão (Genova, 2003). Portanto utiliza-se sinterização por fase líquida. A cinética de transformação passa a ser controlada pela composição do líquido.

As características morfológicas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ são grãos altamente alongados com alta razão de aspecto que atuam como "*whiskers*" ou fibras, reforçando a microestrutura do Si_3N_4 e promovendo melhorias nas propriedades mecânicas, principalmente em relação à tenacidade à fratura aumentando a confiabilidade mecânica necessária para aplicações estruturais. O composto oxinitreto de silício ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) formado pela reação entre Si_3N_4 e SiO_2 (presente na superfície) em uma fase líquida, desenvolve-se uma microestrutura bimodal, com grandes grãos alongados de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e finos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, formada ao redor das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. A possível formação deste composto pode provocar a diminuição da quantidade de SiO_2 presente na superfície alterando, assim o conteúdo de líquido, e, portanto, a taxa de densificação do material (Emoto et al. 1998). Porém a reatividade entre SiO_2 e pó de Si_3N_4 é baixa, talvez devido à sua fina camada distribuída uniformemente pela superfície, o que pode ser melhorada com auxílio de aditivos óxidos.

A fase vítrea, formada em altas temperaturas, envolve os grãos do nitreto de silício e afeta enormemente as propriedades mecânicas do material, com influência negativa (Genova, 2003). O Boro é um elemento que promove efetivamente a formação da fase vítrea, assim como a presença de B_2O_3 . Porém a formação do B_2O_3 pode favorecer o aparecimento de bolhas na camada sílica com o aumento da pressão, diminuindo a viscosidade do material (Rodrigues, 2004).

Uma micrografia obtida por Rodrigues (2004) da microestrutura de Si_3N_4 com a adição de BN na composição com a formação de fibras longas e finas tipo "*Whisker*", no interior dos poros onde a pressão é relativamente mais baixa, como pode ser observado na micrografia da figura 40. Muitas vezes a visualização destas fibras na superfície da amostra é dificultada em razão da formação da fina camada de sílica.

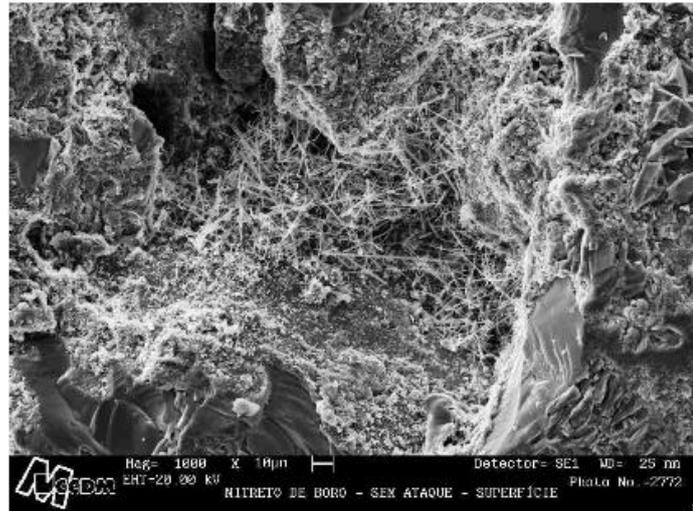


Figura 40 – Micrografia obtida por MEV: formação de fibras de Si_3N_4 (*Whiskers*) no interior dos poros nas amostras com adição de BN (Rodrigues, 2004).

A presença do B_2O_3 na camada sílica pode reduzir a viscosidade em função do borossilicato formado, pois a quantidade de oxigênio dissolvido é inversamente proporcional à viscosidade. Porém, a formação de óxido de boro na matriz pode facilmente fechar os poros e inibir a difusão do oxigênio (Rodrigues, 2004). Portanto a quantidade de oxigênio de cerca de 2% em massa, favorece a formação de fase líquida (Silva, 2000). Outro detalhe importante é a presença de silício livre (Si), o alto teor na composição indica que a reação de nitretação foi incompleta, baixos teores, a nitretação foi satisfatória (Rodrigues, 2004)

A falta de controle sobre a taxa de nucleação e o crescimento dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ diminui a confiabilidade de produção, por não prever as propriedades finais deste material (Santos, 2002).

A adição de Si_3N_4 como matriz de cBN melhora as características de usinabilidade do material e permite maior condutividade térmica e resistividade ao criar um contínuo de matriz composta por fase dispersa com maior resistência à flexão e ao estresse térmico (Lelonis, 2007). Devido à alta dureza de cBN é difícil comprimir o espaço vazio entre os cristais do pó cBN na ausência de uma fase líquida, mesmo em alta temperatura e pressão, independente do período de sinterização (Bindal et al. 1986). O Si_3N_4 também possui ligações químicas covalentes fazendo com que o material se decomponha em vez de fundir-se em temperaturas acima dos 1900°C (Abreu, 2000). A matriz de Si_3N_4 preenche os

espaços vazios entre os grãos de cBN, resultando em maior resistência à propagação de trincas (Klimczyk et al. 2011). A aplicação de alta pressão eleva a solubilidade do Si_3N_4 e a taxa de nucleação, resultando em microestruturas mais finas.

Klimczyk et al.(2011) em suas experiências com compósitos de alto teor de cBN com Si_3N_4 com introdução de nanopós sinterizados a 2240°C conseguiu obter compósitos com propriedades muitas vezes superiores ao inserto comercial, conforme pode ser observado na tabela 7. A comparação das propriedades mecânicas dos compósitos de cBN- Si_3N_4 com: I - micropós de cBN; II - micro e 10% nanopós de cBN.

Tabela 7 - Propriedades físicas e mecânicas do sistema cBN- Si_3N_4 (Klimczyk et al. 2011).

Propriedades	Materiais		
	cBN- Si_3N_4 (I)	cBN- Si_3N_4 (II)	BZN7000s
Densidade (g/cm^3)	3,46±0,02	3,45±0,02	3,38±0,02
Módulo de Young (GPa)	842±9	812±17	714±3
Dureza Vickers (HV_{10})	4750±580	4855±630	3820±83
Tenacidade a Fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	10,3±0,8	10,9±1,3	12,2±1,2

A literatura mostra que a maior fração de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ na composição confere dureza superior à fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, devido às diferenças de empilhamento das camadas atômicas (Souza, 2005). A razão entre a quantidade α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ afeta a dureza do material devido à diferença das camadas de empilhamento.

Maiores quantidades de fase α elevam a dureza, porém a ausência da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ pode ser responsável pelos baixos valores de resistência mecânica a temperaturas elevadas. Os espaços vazios deixados pela fase β formam canais que facilitam difusão de defeitos (Silva, 2000). A presença de oxigênio na composição, quando submetidos a tratamentos térmicos na temperatura de 1000°C , também é responsável pela redução da dureza (Marin, 2010). A dureza é fortemente dependente do teor de oxigênio na estrutura dos vidros de oxinitretos. No Si_3N_4 , o oxigênio pode ser encontrado na forma de óxido de silício, que irá reagir com os aditivos de sinterização auxiliando na formação da fase líquida (Genova, 2003).

A utilização de aditivos diminui as propriedades mecânicas dos compósitos de cBN- Si_3N_4 , sendo necessário analisar a proporção ideal para a mistura adequada para obtenção das propriedades requeridas (Atilio et al. 2006).

Segundo Malik (2010) a quantidade de aditivos em pó deve ser inferior a 5% do conteúdo total da matriz, geralmente utilizados como um auxiliar de sinterização. Em grande parte dos aditivos de óxidos de Terras Raras tem-se a incorporação na estrutura cristalina do Si_3N_4 , resultando em soluções sólidas, substitucional e/ou intersticial. O resultado é um material com densidade relativa um pouco inferior ao Si_3N_4 , mas com alta dureza e resistência à fluência e à oxidação superiores (Souza, 2005).

2.8 - CARACTERÍSTICAS DAS FERRAMENTAS DE cBN

O desgaste abrasivo vem sendo estudado mais criteriosamente desde a metade da década de 80 em razão da necessidade da obtenção de materiais mais resistentes. Atualmente, os abrasivos sintéticos dominam o mercado e tendem a substituir cada vez mais os naturais (corundum, esmeril, quartzo, diamante) em função do desenvolvimento contínuo de novas composições eliminando os problemas das impurezas e a inconsistência apresentada pelos abrasivos naturais. Os abrasivos sintéticos, além de possuírem qualidade superior, possuem uniformidade e suas características abrasivas podem ser cuidadosamente controladas segundo as necessidades requeridas (Dompieri et al. 2009; França et al. 2004).

O cBN é indicado em operações em que o diamante policristalino não pode ser empregado (falta de estabilidade química) ou quando o metal-duro não possui a dureza necessária para realizar o trabalho. Por isso grande parte das ferramentas de corte comercializadas para a usinagem de metais de ferro fundido, aços endurecidos (45 a 65 HRC) por períodos longos e também em corte interrompido, aços ferramentas, aços rápidos, ligas ferrosas resistentes a altas temperaturas à base de cobalto, metal duro e outros são à base de cBN com teor acima de 50% e adições de diferentes cerâmicas tais como: óxidos, nitretos, carbonetos (Tamizharasan et al. 2006). Os compósitos de cBN disputam mercado com os materiais cerâmicos nos processos de frisamento, torneamento e mandrilhamento (Sales, 2004).

Embora a dureza e a resistência mecânica sejam de grande importância na usinabilidade, outros fatores também interferem, como a quantidade de aditivos e o teor de partículas duras. Quando se trabalha com materiais muito dúcteis (que

sofrem deformação plástica antes de se romperem) a baixa dureza passa a ser um problema, pois favorece a formação de “falsas” arestas de corte. Bons resultados de usinabilidade são obtidos com uma conjunção de propriedades como dureza e tenacidade numa só ferramenta (Souza, 2005).

As ferramentas de cBN são muito eficientes quando predomina o mecanismo de desgaste à abrasão ou quando se utiliza forças de corte muito altas ou em condições difíceis como corte interrompido onde são comuns ocorrerem avarias em razão dos choques mecânicos e térmicos (Campos, 2004). No corte contínuo o contato entre a ferramenta e a peça a ser trabalhada acontece por longos períodos de tempo. As temperaturas na zona de corte são superiores ao corte interrompido resultando em maior "desgaste químico". O contato intermitente é geralmente referido como "corte interrompido". Neste tipo de corte as ferramentas tendem a falhar catastróficamente devido às condições de impacto geradas com as frequentes paradas (Can et al. 2009).

Qualquer ferramenta de corte, para apresentar um bom desempenho deve possuir propriedades que permitam trabalhar, de modo a resistir à ação de desgaste, suportar os esforços gerados durante o processo de usinagem, incluindo interrupções ou vibrações (Shonhiwa, 2008). Uma boa estabilidade da máquina de torneamento, fixação e alinhamento da peça são fundamentais para obter bons resultados (Sandvik Coromant, 2012).

Propriedades como alta dureza e tenacidade, resistência ao choque térmico e resistência a reações químicas são requisitos principais de uma ferramenta de corte. Porém, dureza e tenacidade são propriedades antagônicas, é preciso equilibrar as duas propriedades para obter um produto de boa qualidade, sendo este um grande desafio para os fabricantes de ferramentas (Souza, 2005).

Para Malkin (1989) uma importante característica de uma ferramenta de corte é que seja mais dura do que o material a ser cortado. Outra característica essencial para avaliação de um abrasivo pode ser baseada nos testes de friabilidade dinâmica e resistência ao lascamento. Segundo Marinescu et al.(2004) Friabilidade é a tendência da quebra do grão em pequenos fragmentos sob efeito de uma carga, ou seja, a capacidade das partículas fraturarem-se desenvolvendo novas arestas de corte (Damaceno, 2010).

Ferramentas de corte compostas por material cerâmico (Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, AlN) apresentam alta estabilidade química em altas temperaturas, porém têm

tendências à fratura frágil por não possuírem o grau de dureza e resistência à abrasão necessária. Porém o aumento da tenacidade é um atributo indispensável da ferramenta e uma característica importante da cerâmica de Si_3N_4 . O reforço proporcionado pelos grãos alongados da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, atua como fibras na matriz de compósitos de cBN, sendo uma estratégia para conferir maior resistência à fratura e propagação de trincas. As ferramentas de Si_3N_4 apresentam alta dureza, resistência ao desgaste e à erosão, além de possuir uma menor taxa de interdifusão.

A resistência à compressão é definida por Kane (2002) como sendo a máxima tensão de compressão que o material pode suportar antes de romper. As ferramentas feitas com materiais superabrasivos devem resistir aos choques gerados pelo corte interrompido e às forças causadas pela alta taxa de remoção de material em consequência do alto valor de tenacidade à fratura (Kane, 2002).

2.9 – A USINAGEM

Conhecer o comportamento do processo de usinagem permite fazer uma melhor interpretação da operação que é realizada e fazer as modificações do processo que lhe permitirá alcançar os resultados desejados (Bianchi et al. 2000).

O grão abrasivo é responsável pelo corte da peça que está sendo usinada; o ligante tem como função manter o grão abrasivo no lugar e a porosidade, correspondendo aos espaços vazios entre os grãos, tendo ainda a importante finalidade de conduzir o fluido refrigerante para a peça e dar espaço para os cavacos (Muniz, 2003). A usinagem corresponde a vários processos mecânicos que visa dar forma final à peça a ser trabalhada por meio de remoção de material. Dentre esses processos inclui-se o torneamento cuja característica é, especificamente, a remoção do material da peça por meio de deformação (Sanchez, 2011).

2.9.1 – Operações de usinagem por torneamento

O torneamento é um dos processos de corte cuja operação básica consiste na fixação da peça a ser trabalhada no torno mecânico e da colocação da ferramenta no porta-ferramentas instalado em local específico da máquina. A peça é

rotacionada em torno do eixo principal da máquina e a ferramenta de corte se movimenta longitudinalmente a uma velocidade constante preestabelecida ao longo da peça para retirada de material através do mecanismo de cisalhamento, numa trajetória paralela ao eixo principal de rotação do torno, conferindo à forma, dimensão e acabamento desejado (Sanches, 2011; Campos, 2004; Xavier, 2003), conforme esquematizado na figura 41.

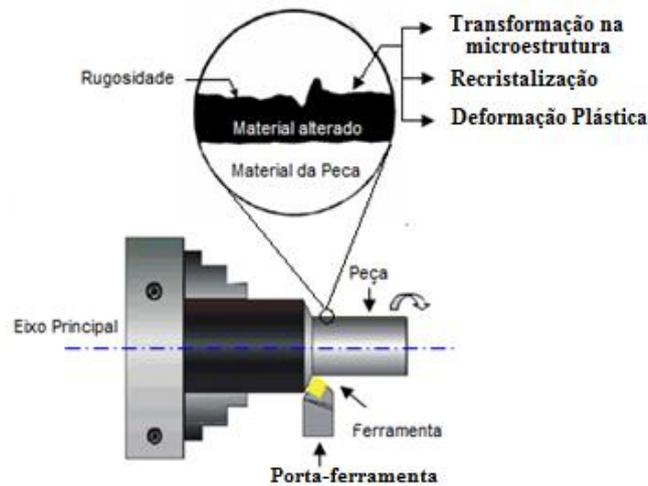


Figura 41 – Simulação de torneamento com posicionamento da pastilha abrasiva e superfície da peça (Tedesco, 2007; Xavier, 2003)

No torneamento, a qualidade da superfície da peça é uma constante preocupação. Para obter bons resultados na superfície usinada é necessário realizar alguns passos na condição de desbaste e depois, com a mesma ferramenta realizar os passos de acabamento. O desgaste da ferramenta tem influência sobre a superfície usinada (Tedesco, 2007).

Quanto à fixação da ferramenta para torneamento, deve-se ter uma preocupação especial com o posicionamento e ajuste do inserto devido à sua influência na vida útil da ferramenta. Na figura 42 está apresentada a construção de um porta-ferramenta para torneamento por Bobrovnichii et al. (2005) em conformidade com os insertos produzidos no Setor de Materiais Superduros da UENF. A introdução do substrato feito de metal duro na parte inferior onde se fixa o inserto deu maior solidez e estabilidade à ferramenta, podendo ser fixado mecanicamente ou abrasado ao suporte. Porém em casos de tempo prolongado de trabalho, em médio prazo, o aquecimento da superfície de apoio pode provocar uma depreciação das

características mecânicas do suporte podendo fazer com que ocorra a sua deformação, ou mesmo a quebra do inserto (Bobrovnitchii, et al. 2005).

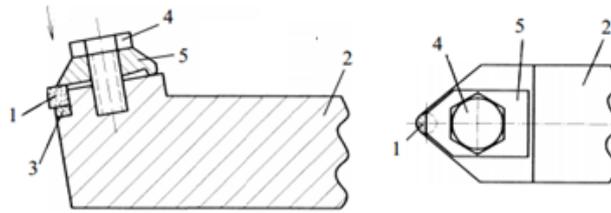


Figura 42 – Porta-ferramenta: Construção básica: 1) inserto; 2) suporte; 3) disco de meta duro; 4) parafuso; 5) apertador (Bobrovinichii, 2010).

O processo de torneamento duro pode ser definido como a usinagem de materiais e peças com alto valor de dureza (45-70 HRC) realizado em um torno mecânico (Jung, 2009). Este tipo usinagem oferece inúmeras vantagens sobre outras formas de desbaste, incluindo maior produtividade, baixo consumo de energia por volume de material trabalhado, máquinas-ferramenta de menor custo, menor tempo de instalação, redução das etapas do processo, maior taxa de remoção de material, melhor integridade da superfície e a possibilidade de trabalhar sem fluido de corte, eliminando etapas no processo de fabricação (Huang e Ling, 2004). Além disso, a possibilidade da realização de várias operações numa mesma fixação (corte e acabamento), o que garante as características geométricas da peça e reduz o tempo de usinagem (Pereira, 2006).

O torneamento sem fluido tem uma série de benefícios e potencialidades incluindo um menor custo, proteção ao meio ambiente, segurança do trabalhador, proteção contra efeitos químicos, desativação do sistema de bombeamento, dispensa de coleta e filtração, menor tempo de instalação, menos etapas do processo, maior flexibilidade de geometria da peça, etc. Estas vantagens têm como consequência o crescente interesse por este mecanismo de trabalho (Silva, 2000). Tanto as pastilhas de cerâmicas quanto de cBN toleram altas temperaturas de corte, o que elimina o custo e o problema de lidar com os líquidos refrigerantes tornando o torneamento ideal um processo (Sandvick Coromac, 2012).

O torneamento duro não elimina necessariamente o trabalho de retífica, mas reduz significativamente. Durante o torneamento, a temperatura da zona de corte aumenta até 955°C formando uma camada branca, que é resultado de uma

deformação plástica que faz com que ocorra transformação de fase, como resultado do aquecimento e resfriamento rápidos desta região (Tamizharasan et al. 2006). Mesmo em condições severas de corte (alta profundidade e velocidade), as ferramentas de cBN mantêm a capacidade de remover uma quantidade significativa de material com valores de rugosidade da superfície da peça comparáveis aos obtidos em operações de retificação (Braghini Jr e Coelho, 2001). Além disso, o torneamento duro gera inúmeros processos envolvendo um único trabalho, por exemplo, formação de cavacos segmentados e alterações microestruturais nas superfícies usinadas.

O desenvolvimento de materiais superduros como cBN tem aberto oportunidades para a utilização da tecnologia eficiente de torneamento duro (Huang et al. 2007). A operação de desbaste é anterior à operação de acabamento cujo objetivo é obter uma peça com dimensões próximas às desejadas. Essa classe de ferramenta tem como característica alta resistência ao desgaste de abrasão e aos esforços de corte, sendo indicada para condições mais adversas de usinagem, como corte interrompido, fresamento e desbastes de aços endurecidos e ferro fundido cinzento. Além disso, apresentam boa estabilidade química e resistência ao choque térmico, suficientes para atender as operações requeridas de torneamento (Sales, 2004). A tabela 8 relaciona o tipo de operação a ser realizado pela ferramenta cBN para materiais metálicos ferrosos e não-ferrosos.

Tabela 8 - Aplicação de ferramentas de corte por material e tipo de operação (Dompieri et al. 2009).

		Materiais	Tornera	Cortar e retificar	Brunir	Trefilar	Outros
METÁLICOS	FERROSOS	Aço carbono	cBN			D	D
		Ferro fundido	cBN	D/cBN	D		D
		Aço liga	cBN	cBN	cBN	D	D
		Aço ferramenta	cBN	cBN	cBN		D/cBN
		Aço inox	cBN	cBN		D	D
		Super ligas	cBN	cBN		D	D
	NÃO-FERROSOS	Cobre e ligas de cobre	D	cBN		D	
		Alumínio, ligas de alumínio	D			D	
		Metais preciosos	D			D	
		Revestimento metálico	D			D	
		Ligas de zinco	D			D	
		Tungstênio	D			D	
		Ligas <i>babblt</i>	D				

Ferramentas de cBN para operações de acabamento destinam-se a obter a peça com superfície lisa com o menor valor de rugosidade e acabamento desejado. A ferramenta distingue-se pela adição de uma fase cerâmica com o objetivo de melhorar sua estabilidade química e térmica. Essa combinação de propriedades é benéfica e pode ser explicada pelo fato da cerâmica possuir excelente resistência térmica a reações químicas e o cBN ter alta dureza e tenacidade. Porém como consequência da adição de um material cerâmico existe uma redução da dureza e da tenacidade da ferramenta. Essa classe de ferramenta é indicada para acabamentos de aços endurecidos e ferros fundidos, onde a operação requer baixos avanços e baixa profundidade de corte. Estes parâmetros geram altas temperaturas, devido à menor quantidade de calor retirado da peça como consequência da pouca produção de cavaco. Isso faz com que a ferramenta fique mais susceptível ao desgaste por difusão (Sales, 2004).

Torneamento duro com ferramenta de cBN provou ser mais eficaz e eficiente que as tradicionais operações de corte de aços endurecidos. As vantagens são evidentes podendo prever, com melhor precisão, a evolução do desgaste de ferramentas cBN e ajudar a otimizar as condições de corte reduzindo os custos de produção em até 30% (Wang et al. 2008). No entanto, o desgaste rápido da ferramenta ainda é um dos principais obstáculos que impedem a implementação do torneamento duro a nível industrial. Mesmo assim, entre os materiais abrasivos disponíveis para ferramentas de corte, o cBN é o melhor candidato e atualmente está sendo utilizado em torneamento duro e objeto de estudo para um melhor aproveitamento (Huang et al. 2007).

2.9.2 – Parâmetros de torneamento para ferramentas de cBN

No torneamento, o corte de forma contínua (períodos prolongados de tempo), quando as interrupções não são significativas ou de forma intermitente que geram ciclos termomecânicos durante o processo de corte (corte interrompido) influenciam consideravelmente na vida útil da ferramenta (Sanches, 2011). O corte interrompido surge quando a geometria inicial da peça trabalhada não é cilíndrica ou, quando cilíndrica apresenta descontinuidade, conforme exemplificado na figura 43 pela Neopaq distribuidora autorizada de ferramentas para usinagem.

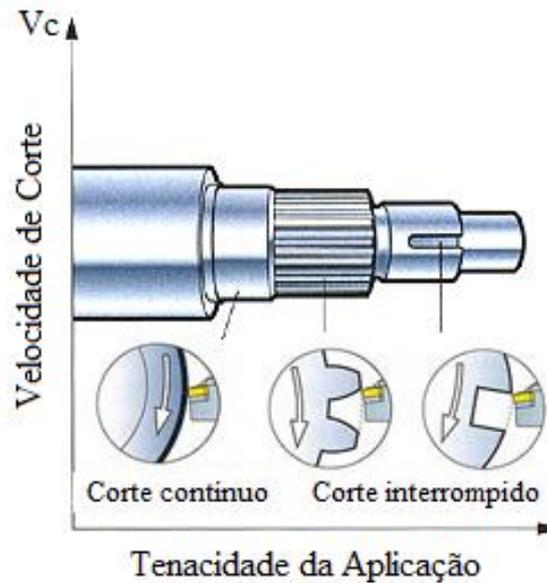


Figura 43 – Exemplificação de corte tipo contínuo e interrompido (Neopaq, 2007).

Pode-se optar por diferentes arranjos de parâmetros dependendo do tipo de operação a ser utilizada durante o processo de torneamento e em função de uma maior produtividade. Em operações de acabamento a rugosidade é uma forma de avaliar a integridade superficial da peça e depende, em grande parte, dos parâmetros de corte utilizados (Can et al.2011;Sanches, 2011;Kane, 2002). Com os parâmetros definidos corretamente pode-se prever o desgaste e a vida útil da ferramenta, a qualidade da superfície e quantidade de material removido. Alguns dos principais parâmetros de torneamento são: velocidade de corte, avanço e profundidade de corte e podem ser definidos segundo Sanches (2011) como:

- ✓ A velocidade de corte (v_c) é a taxa (m/min) em que a ferramenta de cBN percorre na superfície do material a ser trabalhada;
- ✓ O avanço (f) é a distância percorrida pela ferramenta na direção do eixo da máquina em cada revolução (passo) de trabalho (mm/rot);
- ✓ A profundidade de corte (a_p) é a quantidade do material a ser removido da barra, à medida que o grão penetra na peça em direção radial (mm).

Estas três grandezas representam a Taxa de Remoção do material e são parâmetros sempre usado visando à eficiência da operação de corte.

No processo de torneamento existe a presença de três direções principais, representados na figura 44.

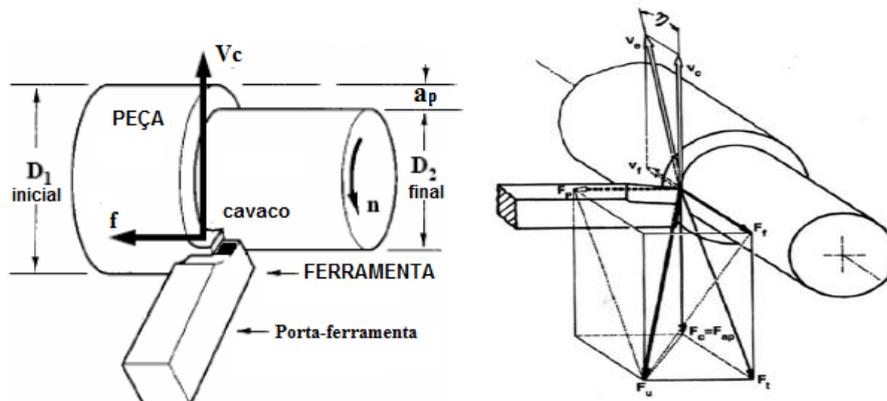


Figura 44 – Nomenclatura dos parâmetros de torneamento (Sanches, 2011; Tedesco, 2007).

A velocidade de corte (v_c) resultado do deslocamento da ferramenta em torno da peça. É um dos parâmetros que tem maior influência no desgaste da ferramenta por ser responsável pela geração de calor concentrado na aresta devido ao aumento de energia durante o processo, reduzindo as forças de corte. Este parâmetro está diretamente relacionado com a taxa de deformação do material da peça. Uma alta velocidade influencia o comportamento mecânico do material e uma baixa velocidade reduz a temperatura na zona de corte, porém pode causar a quebra da ferramenta (Sanches 2011).

De acordo com Campos (2004) as velocidades de corte para usinagem de materiais metálicos estão na faixa de 3 e 200 m/min, no entanto, nos modernos processos de usinagem de ligas de alumínio a altas velocidades, os valores podem ser superiores a 3500 m/min. Nos processo de torneamento onde se tem peça rotativa (cilíndricas) a velocidade de corte é a velocidade tangencial instantânea ou periférica e é calculada pela equação 4 (Campos, 2004):

- Velocidade de corte

$$V_c = \frac{\pi \cdot d \cdot n}{1000} \quad (m/min) \quad (4)$$

Onde V_c é a velocidade de corte (m/min), d o diâmetro da peça (mm) e n a rotação do eixo da árvore do torno (rpm).

- Tempo de corte:

$$t = \frac{L}{f \cdot n} \text{ (mm/s)} \quad (5)$$

Onde f é o avanço de cada volta da ferramenta

O avanço (f) é o trajeto percorrido pela ferramenta em cada volta da peça durante o processo de torneamento (mm/volta ou rotação). É um dos responsáveis pela geração de calor na interface peça/ferramenta, porém com menor intensidade em razão do aumento da área da ferramenta que recebe o calor (Souza, 2005). Tem grande influência sobre a formação e o tipo do cavaco. Maiores taxas de avanço tendem a aumentar a rugosidade da peça. A velocidade de avanço é calculada utilizando a equação 6.

$$V_f = f \times n \text{ (mm/min)} \quad (6)$$

Onde f é o percurso de avanço de cada volta (mm/rpm)

A profundidade de corte (a_p) ou largura de penetração da ferramenta na peça é o parâmetro que tem menor influência no desgaste da ferramenta. O aumento da profundidade não altera a energia gerada durante o corte em relação à área, sua maior contribuição está relacionada ao volume de cavaco e à velocidade com que é retirado da área de trabalho (Souza, 2005).

Cada operação de torneamento terá uma combinação ideal de velocidade de corte (V_c) e avanço (f) que possibilita uma maior produtividade para a qualidade da peça. Existe uma variedade de parâmetros para usinagem de aços endurecidos estabelecidos por diferentes fabricantes e pesquisadores. Sales (2004) reuniu alguns destes parâmetros retirados de catálogos de fabricantes de ferramentas de cBN para usinar aço endurecido e montou as tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Parâmetros de corte para torneamento com ferramentas cerâmicas e de PcBN (NN, 2001-1; NN, 2000) (Sales, 2004).

	Cerâmica			PcBN		
	Velocidade (m/min)	Avanço (mm/v)	Profundidade (mm)	Velocidade (mm/v)	Avanço (mm/v)	Profundidade (mm)
Acabamento	75-150	0,05 0,20	0,1-0,4	80-180	0,05 0,25	0,1-0,4
Desbaste	100	0,15	0,2	150	0,1	0,2

Tabela 10 - Parâmetros de torneamento para cBN e metal-duro (Xavier, 2003).

Tipo de Ferramenta	Fabricante	Tipo de inserto	Geometria	Velocidade	Avanço	Profundidade
				v_c m/min	f_a mm	a_p mm
Metal-duro	Kennametal	KC9120	SNMA 120408	150	0,3	0,2
Metal-duro	Kennametal	KC9120	SNMA 120408	250	0,3	0,2
cBN	Sumitomo	BNX 10	SNGN 120408	400	0,3	0,15
cBN	Sumitomo	BNX 10	SNGN 120408	800	0,3	0,15

Quanto à ferramenta de corte, também apresenta regiões de interesse como a superfície de saída por onde passa o material retirado da peça (cavaco) onde concentra uma temperatura elevada (na ordem de 900°C) e superfície principal de folga. Na superfície de folga, o desgaste observado está relacionado muitas vezes ao mecanismo de abrasão. Na superfície de saída onde o cavaco está em contato direto com o topo da ferramenta em alta temperatura, o desgaste é causado principalmente pelo cisalhamento do cavaco na superfície, conforme figura 45 (Sanches, 2011).

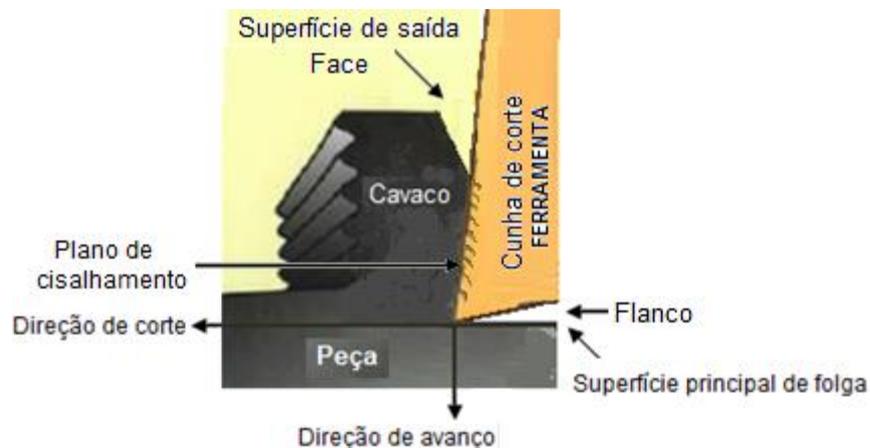


Figura 45 – Esquema da geometria da ferramenta com regiões de interesse (Sanches, 2011).

Os cavacos são caracterizados pela morfologia adquirida durante a operação de corte. Eles podem atender de forma satisfatória à função de dissipar o calor retirando rapidamente da região de corte, impedindo que a interface ferramenta/peça se aqueça e minimizando os efeitos causados pelo desgaste como, por exemplo, de cratera. Os cavacos podem ter formas indesejáveis formando longas fitas que obstruem o local de trabalho, podendo danificar a ferramenta e até prejudicar o acabamento superficial da peça; dificultando o

manuseio e a armazenagem e podendo causar aumento da força de corte e da temperatura com conseqüente redução da vida da ferramenta.

São considerados cavacos bons os que ocupam pouco volume; não obstruem o local de trabalho e que são removidos facilmente da região do corte. As morfologias dos cavacos classificados como “bons” e “indesejáveis” estão representadas no desenho da figura 46. A profundidade e o avanço influenciam na morfologia do cavaco e a velocidade de corte define a quantidade ou rapidez em que é formado (Santos 2011).

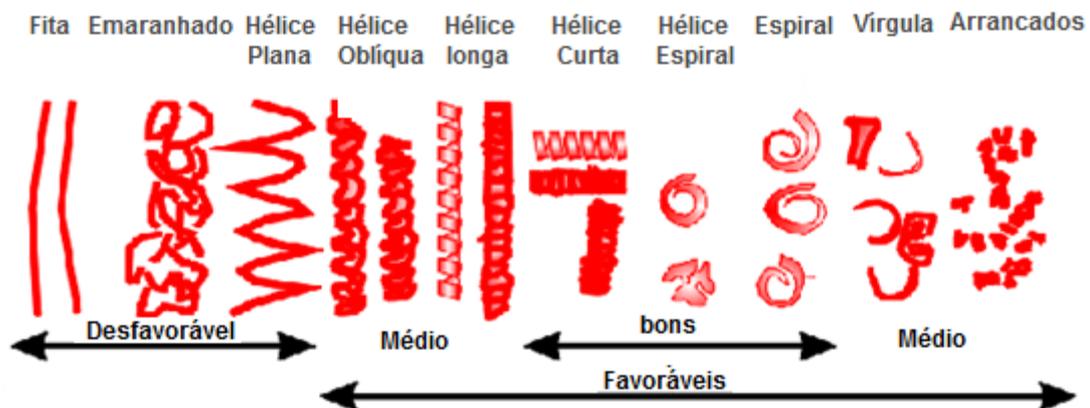


Figura 46 – Tipos de cavacos produzidos durante a operação de usinagem (cimm, 2011).

A micro-soldagem dos diversos pedaços, principalmente no topo da ferramenta, é devido a alta pressão e temperatura desenvolvida na região e a permanência do cavaco na região de corte. A qualidade superficial do cavaco contínuo é inferior ao cavaco cisalhado, devido à variação da força de corte. Ao se formar o cavaco, a força cresce e diminui rapidamente no momento da quebra, gerando fortes vibrações que podem resultar em uma superfície mais rugosa ou ondulada.

O que difere um cavaco cisalhado de um contínuo (aparentemente), é que o cisalhado apresenta um serrilhado nas bordas. O rompimento do cavaco em pedaços pequenos pode ser atribuído à presença de grafita, formando uma descontinuidade na microestrutura (Cimm, 2011).

A forma do cavaco é um dos critérios utilizados para avaliar a usinabilidade da peça juntamente com a vida útil da ferramenta e qualidade da superfície. A morfologia dos cavacos formados durante os trabalhos de usinagem com aços com

teor de carbono entre 0,4% e 0,8%, como por exemplo, AISI 4140, servem como critérios para avaliar a qualidade superficial da peça e a potencialidade da ferramenta. Em geral, tem-se menor perda de energia com atrito quando se forma cavacos curtos. A retenção de cavacos entrelaçados na região de corte durante a operação prejudica o acabamento superficial aumentando a rugosidade da peça (Tedesco, 2007).

2.9.3 - Mecanismos de desgastes

Uma ferramenta de corte pode apresentar dois tipos de desgaste: o desgaste físico e o desgaste químico, conforme esquematizado na imagem 35. O desgaste físico acontece por abrasão, enquanto o desgaste químico é a dissolução e a difusão entre a ferramenta e a peça. A adesão, abrasão, oxidação e difusão são mecanismos de desgastes, como pode ser visto na figura 47, o calor excessivo e a fricção são ações que regem as operações de desgaste da ferramenta de cBN no torneamento duro (Huang et al. 2007).

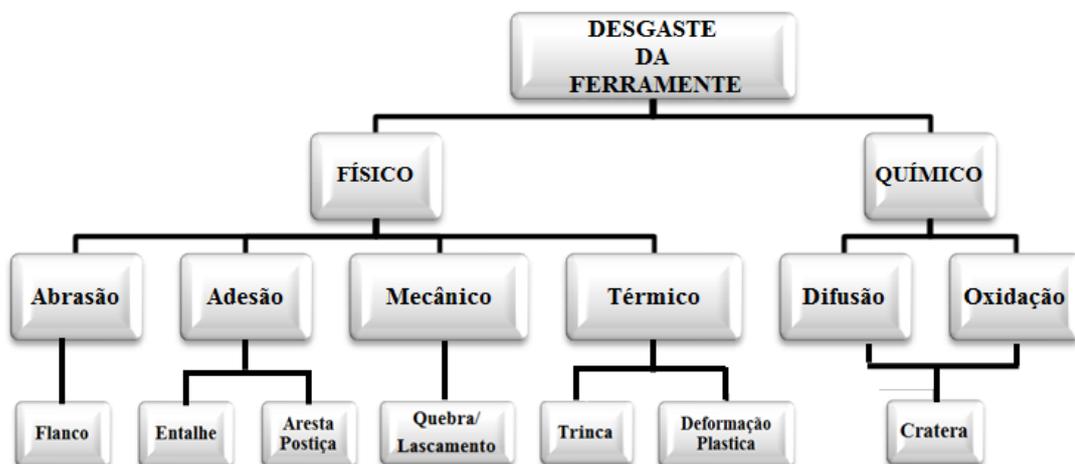


Figura 47 - Mecanismos de desgaste de ferramentas de corte.

Os mecanismos de desgaste devem ser investigados durante a usinagem, para conhecer os limites de cada ferramenta, o tempo de vida útil e determinar as condições de corte prevendo sua troca antes de falhar evitando danos e otimizando as condições de corte (Arsecularatne et al. 2006; Wang et al. 2008). Deve-se esclarecer que os fatores de controle dos mecanismos de desgaste da ferramenta não são apenas os parâmetros de corte, mas incluem o conteúdo de cBN, o material da fase aglutinante, estabilidade química e composição dos materiais

(Choi Richard, 2009). A figura 48 representa esquematicamente os principais mecanismos de desgastes que atuam em ferramentas de usinagem.

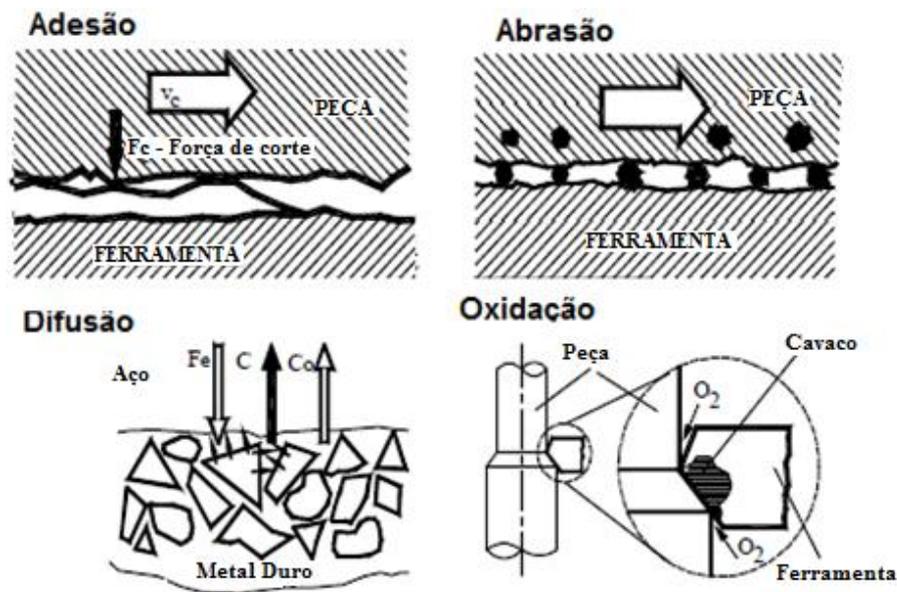


Figura 48 - Mecanismos de desgastes em ferramentas de corte (Xavier, 2003).

A difusão está associada à afinidade química entre os materiais da ferramenta e da peça. Altas temperaturas geradas no ponto de corte em operações de usinagem criam as condições para que ocorra esta difusão levando a uma reação química entre os dois materiais responsáveis por falha prematura da ferramenta de corte (Braghini Jr e Coelho, 2001).

O desgaste por abrasão é uma das principais causas de desgaste da ferramenta e atua tanto no desgaste de flanco (atrito entre superfície) como de cratera (atrito com o cavaco). Ocorre quando grãos abrasivos estão presentes na região de contato entre a aresta de corte e a peça. É influenciado pelas altas temperaturas e causam a queda da dureza da ferramenta. A resistência a esse mecanismo de desgaste está associada à dureza e ao ponto de fusão do material. Utilizando-se materiais de ferramenta com uma alta condutividade térmica pode-se minimizar a ação do mecanismo de desgaste (Braghini Jr e Coelho, 2001).

Desgaste por adesão acontece devido a altas temperaturas geradas na região do corte durante a usinagem que provocam microssoldas entre a ferramenta e a peça, incluindo o cavaco. Este desgaste pode ser minimizado com um menor coeficiente de atrito possível da superfície da ferramenta de corte entre a peça com

revestimento do grão de cBN ou, em ultimo caso, uso de fluido de corte (Sales, 2004).

O Desgaste por difusão é a transferência de átomos de um material para outro, ou seja, entre a ferramenta e o cavaco. Uma reação química ativada pela alta temperatura gerada na interface cavaco-ferramenta. O grau de intensidade desta reação depende da afinidade química entre os materiais (Sales, 2004).

Além dos desgastes mencionados, as ferramentas de corte também sofrem avarias. Estas avarias podem ser provocadas pelos próprios desgastes ou ainda por inúmeras outras causas, como choques térmicos e/ou mecânicos, defeitos microestruturais das ferramentas, força de corte excessiva, etc. Podem ser trincas, lascamentos, ou quebras (Sales, 2004).

O mecanismo de desgaste dominante na ferramenta de cBN é o desgaste químico causado pelas altas temperaturas geradas pela velocidade de corte, porém alta velocidade de corte resulta em melhor qualidade da superfície da peça usinada (Habeeb et al.2010). Uhlmann et al. (2009) observou que a força de corte e a rugosidade da peça são menores quando se utiliza ferramentas de cBN. Isto se deve às camadas cBN apresentarem alta resistência ao mecanismo de adesão, desgaste, abrasão, fadiga de superfície e oxidação.

A oxidação e a difusão são mecanismos que ocorrem quando se trabalha com pressões de contato e temperaturas muito altas reduzindo a resistência abrasiva do material, podendo ocasionar a fratura dos grãos ou sua queda prematura (Severiano, 2002). A fratura do grão faz com que surjam novas arestas de corte na ferramenta. O desgaste do ligante é um dos principais responsáveis pela friabilidade, por não conseguir suportar as tensões geradas pelas condições severas do processo de torneamento, produz trincas ou amolece e solta o grão. Este desgaste pode acontecer por causa da deterioração térmica do ligante quando utilizadas altas temperaturas de trabalho. Pode ser um processo contínuo devido ao constante atrito entre o cavaco produzido e o ligante, diminuindo a capacidade de retenção dos grãos abrasivos. Isto significa que o desgaste do ligante está intimamente ligado com a geometria do cavaco produzido durante o corte (Kane, 2002).

Em decorrência dos mecanismos de desgastes provocados pelos parâmetros severos de torneamento as ferramentas sofrem danos na superfície que podem ser descritos como entalhe, flanco e de cratera.

O desgaste de flanco é um dos tipos mais comuns e pode ser observado em diferentes materiais para ferramentas para a mesma condição de corte. É causado pelo atrito entre a ferramenta e a peça. O desgaste de flanco de ferramenta de materiais compósitos de cBN é muito menor e tem um maior tempo de vida útil do que em ferramentas de metal duro (Braghini Jr e Coelho, 2001). Este tipo de desgaste, muitas vezes, apresenta ranhuras paralelas na direção de rotação da peça o que evidencia que a ferramenta não sofreu deformação, mas que houve a remoção gradativa de material da aresta de corte devido à abrasão ocorrida durante o processo de usinagem pelo movimento mecânico, conforme pode ser visto na figura 49 (Souza, 2005; Sales, 2004). Um desgaste muito rápido de flanco causado pela alta velocidade de corte ou resistência ao desgaste insuficiente da ferramenta promove um acabamento superficial de qualidade ruim (Santos, 2011)

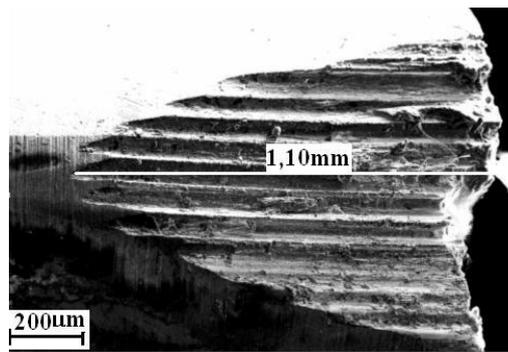


Figura 49 - Ranhuras paralelas na direção de rotação (Sales, 2004).

O desgaste de cratera acontece na superfície de saída da ferramenta e é ocasionado pelo atrito entre a ferramenta e o cavaco, pode ser provocado pelo mecanismo de difusão, oxidação e adesão devido a altas temperaturas na face do topo. Durante o torneamento a formação de cavacos curtos gera, normalmente, uma baixa taxa de desgaste de cratera. Este desgaste, em maiores proporções, pode provocar o enfraquecimento da aresta de corte levando a quebra da ferramenta (Sales, 2004). A craterização afeta gradualmente a resistência da ferramenta, mas inicialmente não prejudica o acabamento superficial. Em contraste, o desgaste de flanco, afeta gradualmente a tolerância dimensional (Samdviik Coromant, 2012). A figura 50 apresenta os dois principais mecanismos de desgaste de uma ferramenta abrasiva.

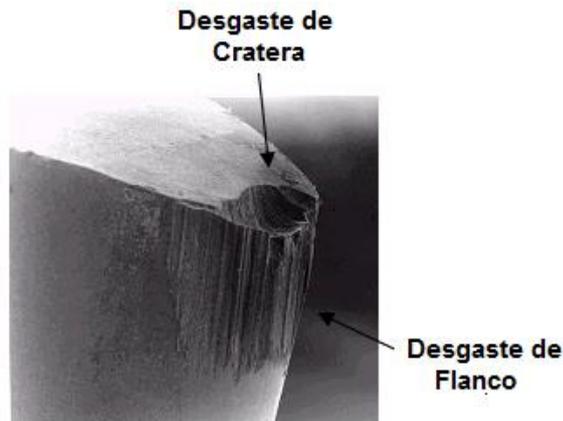


Figura 50 - Desgaste de flanco e desgaste de cratera (Sales, 2004).

O desgaste de entalhe pode ocorrer tanto na interface do contato cavaco-ferramenta como no contato entre a ferramenta e a peça na superfície de folga da ferramenta. Ocorre junto com o desgaste de cratera e de flanco e é identificado por apresentar sulcos profundos geralmente provocados pelo mecanismo de desgaste de oxidação (Sales 2004).

O desgaste do ligante está intimamente ligado com a geometria do cavaco gerado. Cavacos muito finos podem se alojar nos poros e com dimensões maiores desgastam mais rapidamente o ligante (Kane, 2002). Em operações de acabamento, os cavacos produzidos são pequenos, devido aos pequenos avanços e profundidades de usinagem (Santos, 2011).

O problema de elevada afinidade química ocorre principalmente na usinagem de aços de baixa dureza e, nesse caso, o desgaste da ferramenta de cBN é pronunciado, promovido por mecanismos de desgaste, principalmente a difusão. A adesão do material da peça na ferramenta em grande quantidade pode vir a mudar as características da ferramenta e promover falhas catastróficas.

Durante a operação de torneamento é gerada uma pequena massa de cavaco insuficiente para dizimar todo o calor gerado na região do corte e, por isso, a ferramenta consome grande parte desse calor atingindo altas temperaturas. A estabilidade térmica e química da ferramenta é imprescindível para que possa impedir a difusão promovida pelas altas temperaturas (Santos, 2011). O trabalho mecânico empregado durante o processo de torneamento é, em grande parte, transformado em energia térmica. O calor gerado na região de cisalhamento e de

atrito da ferramenta durante o corte é absorvido pela peça, pelo cavaco e pela ferramenta (Tedesco, 2007).

Tedesco (2007) apresentou em seu trabalho um esquema de distribuição espacial da temperatura elaborada por König & Klocke distribuída pela interface ferramenta/peça e pelo cavaco, conforme figura 51.

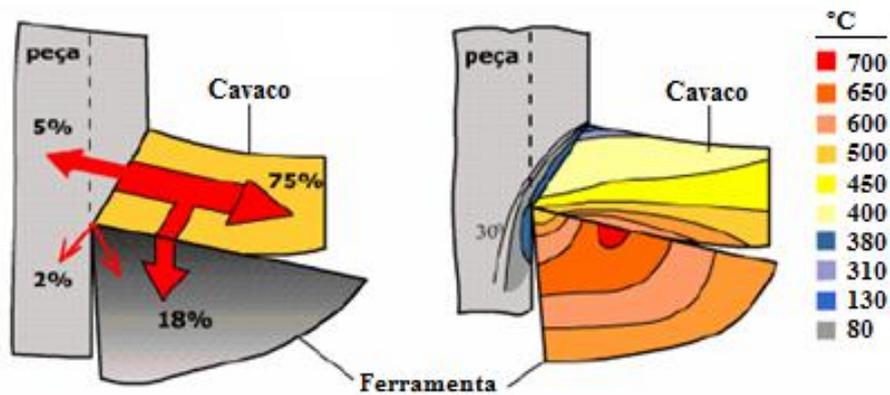


Figura 51 - Geração e distribuição de calor entre ferramenta-peça-cavaco (Tedesco, 2007).

Segundo Tedesco (2007), numa ferramenta de metal duro, por exemplo, com velocidade de corte de 60m/min o calor gerado é consumido aproximadamente 75% pelo cavaco, 18% pela ferramenta e 7% pela peça.

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por finalidade apresentar os procedimentos necessários, assim como os materiais e equipamentos que serão imprescindíveis para atingir os objetivos desta tese e os métodos de preparação, análise e caracterização físico-mecânica e estrutural dos compósitos de cBN-Si₃N₄ destinados a utilização como ferramenta de corte.

3.1 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Os experimentos foram programados para serem realizados com os equipamentos e materiais existentes no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV/UENF, em condições operacionais.

3.1.1 – Equipamentos

- Abrasímetro modelo Arapol E da Arotec;
- Balança eletrônica de precisão (0,025 a 40/400g), modelo BG440 da Gehaka
- Difrátometro modelo XRD-7000 da Shimadzu
- Limpador ultrason, modelo Ney 19H- ULTRASONIK
- Manta Aquecedora modelo 752A da Frisatom
- Micrômetro da Mitutoyo
- Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM 6460LV (COPPE/UFRJ)
- Microscópio Eletrônico de Varredura modelo SSX 550, Shimadzu (UENF)
- Microscópio CONFOCAL LEXT OLS4000 3D Laser – Olympus
- Paquímetro análogo marca Mitutoyo
- Prensa hidráulica de força de 20 toneladas modelo Redline da Dan Presse
- Prensa hidráulica com capacidade de força de 630 toneladas, modelo DO138B Ryazantypressmach (fabricação russa);

- Prensa hidráulica DAN 20 toneladas Redline da Dan Presse;
- Torno mecânico modelo Tornax 20Ada Romi
- Dispositivo de Alta Pressão tipo bigornas toroidal com concavidade de diâmetro de 13,5 mm;
- Porta-ferramenta de aço temperado projetado e fabricado pelo SMSD/UENF

3.1.2 - Matérias

- Pó de cBN da marca Kubonit fornecido por ISM (Institute of Superhard Materials) Kiev - Ucrânia;
- Nitreto de Silício, predominante fase alfa, da marca Sigma Aldrich
- Nitreto de Lantânio da marca Reacton
- Tubos de aquecedores de grafite fabricados no SMSD/UENF;
- Tampas constituídas de 50% grafite e 50% calcita, produzidas no SMSD;
- Cápsulas de calcita produzidas pelo SMSD/UENF;
- Pasta diamantada tipo S-15 μ m da Arotec
- Disco de corte carborundum da Icaper
- Pano de Polimento Silk \varnothing 200mm – Usado para diamante 3 a 15 μ m (Panambra)
- Cilindro de aço AISI 4140.
- Termopar alumel-cromel

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

O material a ser utilizado como matéria prima para composição da mistura reativa e suas características estão listados a seguir e relacionados na tabela 11

Tabela 11 – Principais características dos pós utilizados de partida.

Material	Pureza (%)	Tamanho do Grão	Ponto de Fusão (°C)	Densidade Teórica(g/m ³) 20°C
cBN	99,9	60/40 mesh (250-420 μ m)	\approx 3700 3246	3,38
α Si ₃ N ₄		-325 mesh (44 μ m)	1900	3,44
La ₂ O ₃	99.99	-	2315	6,51

3.3.1.2 - Composição das amostras a serem sinterizadas

- 70%*c*BN - 30% Si₃N₄ em 60s
- 70%*c*BN - 30% (Si₃N₄ – La₃O₂) em 60s
- 90%*c*BN - 10%p Si₃N₄ em 60s
- 90%*c*BN - 30%p Si₃N₄ em 3min

Tabela 12 – Composição química do aço AISI 4140 (Tedesco, 2007).

C%	Cr%	Mo%	Si%	Mn%
0,38 a 0,4	0,8 a 1,1	0,15 a 0,25	0,15 a 0,35	0,75 a 1,00

3.3- NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS POR NÚMERO DE CICLOS

As amostras preparadas apresentam diferentes composições na mistura reativa. Cada mistura recebe a nomenclatura considerando os parâmetros variáveis em relação à quantidade da fase ligante, o aditivo presente na composição e o tempo de sinterização, sendo o teor de *c*BN desconsiderado para este fim, conforme apresentado na tabela 13.

AM + % da matriz + Si (+La) + Tempo de sinterização

Tabela 13 – Nomenclatura dos grupos em relação à composição.

AM30Si		AM10Si	
AM30Si60s-1ci	AM30SiLa60s-1ci	AM10Si60s-1ci	AM10Si3min-1ci
AM30Si60s-2ci	AM30SiLa60s-2ci	AM10Si60s-2ci	AM10Si3min-2ci
AM30Si60s-3ci	AM30SiLa60s-3ci	AM10Si60s-3ci	AM10Si3min-3ci
AM30Si60s-4ci	AM30SiLa60s-4ci	AM10Si60s-4ci	AM10Si3min-4ci
AM30Si60s-5ci	AM30SiLa60s-5ci	AM10Si60s-5ci	AM10Si3min-5ci

3.4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os métodos utilizados para obtenção dos compósitos de *c*BN utilizando os equipamentos, matérias e reagentes citados envolvem: escolha dos parâmetros de

sinterização, obtenção da mistura e montagem da célula reativa, sinterização, preparação das amostras sinterizadas para análise microestrutural e mecânica.

3.4.1 - Preparação da mistura de cBN-Si₃N₄:

Os pós de cBN e Si₃N₄ adquiridos comercialmente foram pesados separadamente na proporção desejada e depois misturados manualmente por um tempo de aproximadamente 30 minutos, em um cadinho com pistilo para obtenção da maior homogeneidade possível da mistura, o que é fundamental para alcançar os resultados requeridos no processo de sinterização.

As porcentagens da matriz de Si₃N₄ foram escolhidas em conformidade com dados experimentais encontrados na literatura para ferramentas com alto teor de cBN e matriz cerâmica, onde normalmente a quantidade de fase ligante varia na faixa de 10 a 30%. O peso total da mistura foi determinado para produção da célula reativa necessária à realização do primeiro lote com 1 a 5 ciclos de sinterização, já considerando as perdas de massa durante a compactação, prevendo as repetições das sinterizações para análise e as possíveis falhas como, por exemplo, as explosões causadas pela perda da resistência da gaxeta quando a energia elástica é convertida, repentinamente, em energia cinética. Tudo isso visando minimizar desperdícios de material. No total serão 4 lotes de cada composição contendo 5 amostras sinterizadas (de 1 a 5 ciclos) para serem preparados para realização dos testes.

Quanto à pesagem das massas: Os pós de cBN, Si₃N₄ e La₂O₃ foram pesados na proporção estequiométrica das composições, conforme discriminado na tabela 14. A quantidade em peso da mistura para montagem de cada célula reativa é aproximada de 0,278g.

Tabela 14 – Dados referentes a preparação da mistura.

Mistura	Peso Total (g)	cBN		Si ₃ N ₄		La ₂ O ₃	
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
AM30Si60s	5	3,5	70	1,4	93,3	0,10	6,7
AM30SiLa60s	6	5,4	90	0,6	10	-	-
AM10Si60s	5	3,5	70	15	30	-	-
AM10Si3min	6	5,4	90	0,6	10	-	-

3.4.2 - Montagem da célula de reativa - CR

Uma cápsula deformável e oca de calcita, produzidas nas dependências do SMSD, posicionada na região central do DAP tipo bigorna, com concavidade toroidal, atuará como meio comprimível funcionando como gaxeta (quando deformada) que garante a distribuição homogênea da alta pressão nas amostras durante o processo de sinterização. No interior do orifício central da cápsula foi introduzido um tubo aquecedor de grafite com a finalidade de promover o aquecimento da mistura, atuando como um condutor elétrico de função primordial do conjunto que compõe a célula.

O aquecimento acontece pela passagem da corrente através do tubo e das tampinhas de grafite. A mistura reativa é instalada no interior do tubo aquecedor submetida à compactação e por fim, vedada com duas tampas de grafite de 1,5mm de espessura.

Todos os componentes devem ser cuidadosamente preparados, para garantir uma distribuição uniforme da pressão no interior da célula de reação. O esquema do DAP, a montagem da célula reativa e seus componentes estão apresentados nas figuras 52 e 53.

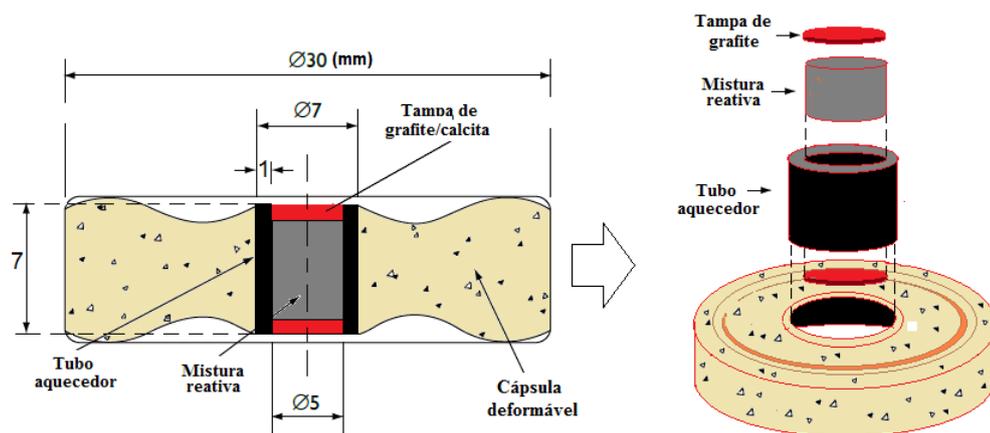


Figura 52 – Detalhe da cápsula montada para execução do processo de sinterização.



Figura 53 – Cápsula deformável montada (sem a tampa de grafite).

3.4.3 – Calibração da pressão e temperatura

Devido à impossibilidade da medição direta da alta pressão dentro da câmara de compressão, é necessária a calibração do DAP utilizando a cápsula montada com a mistura reativa. Este objetivo é alcançado com a utilização de sensores que permitem a determinação da pressão no interior da câmara de compressão (P_2) e pela pressão no cilindro principal da prensa (P_1). Como sensores podem ser utilizados materiais que apresentem transições de fase em pressões já conhecidas, observando-se a variação de resistividade elétrica. Nos experimentos são utilizados como calibrantes os elementos o bismuto (Bi) e seleneto de chumbo (PbSe), os quais apresentam uma significativa variação da resistência elétrica em pressões conhecidas. O bismuto apresenta transição de fases em 2,55 e 7,7GPa e o PbSe em 4,3 GPa (Valpassos, 2007). Através dos calibrantes irá circular uma corrente elétrica contínua. Aplica-se uma pressão no cilindro da prensa hidráulica 630ton e acompanha as variações da resistividade elétrica no interior da célula de reação no momento em que acontece a transição de fase do Bi ou PbSe, assim obtém-se a curva de calibração. Ramalho (2003) explica que quando ocorre esta transição sabe-se qual a pressão alcançada neste momento no interior da cápsula. Os valores de pressão e temperatura estão associados ao valor da pressão hidráulica e corrente elétrica fornecidos pela prensa para compressão da cápsula. A figura 54 apresenta um esquema da montagem do calibrante com fio de Bi ou pó compactado de SbPe.

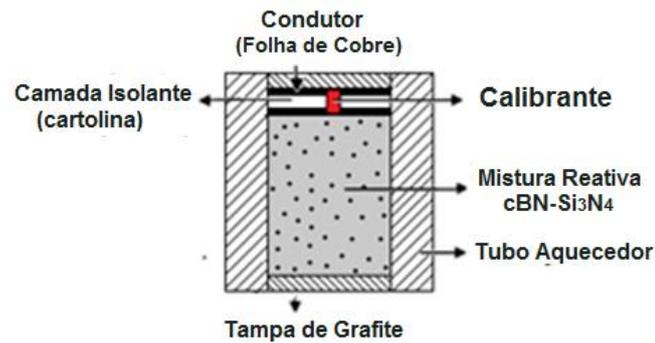


Figura 54 – Esquema de calibração da pressão: Célula reativa.

Assim como a pressão, a calibração da temperatura utilizou-se do registro dos dados obtidos na prensa de 630ton para elaboração de um gráfico da calibração que relaciona a corrente elétrica aplicada, para o aquecimento e temperatura do centro da célula reativa para valores diferentes de potência e pressão. O procedimento adotado foi a montagem de uma cápsula deformável contendo a mistura reativa por onde passa um tubo de alumina protetor e os termopares tipo cromel-alumel, colocados transversal à cápsula atingindo o tubo aquecedor condutor, conforme sequencia da figura 56. A célula reativa preparada é montada no DAP sendo o termopar ligado a um multímetro para serem efetuadas 5 medições em diferentes níveis de potência a uma pressão de 7,7GPa. Foram registrados os valores de corrente (A) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) obtidos no experimento para elaboração da curva de calibração, conforme gráfico apresentado na figura 55. A calibração da temperatura foi realizada com a amostra de 1 ciclo da composição AM10Si60s.

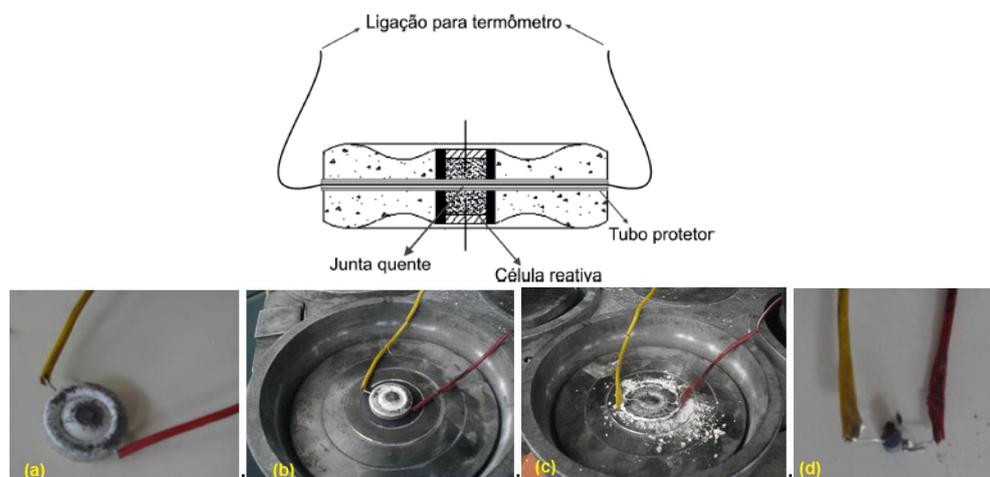


Figura 55 – Calibração da Temperatura: a) Instalação do Termopar; b) posicionamento no DAP; c) cápsula após sinterização; d) remoção da cápsula.

A figura 56 é uma representação esquemática das curvas reais registradas pelo programa de computador durante uma sinterização de cBN. Corresponde à variação dos parâmetros durante o processo de sinterização cíclica. A pressão máxima gira em torno de 7,7 Gpa (precisão de $\pm 0,6$ Gpa) é aplicada por meio dos cilindros da imprensa de 630ton e a temperatura de $\approx 2000^{\circ}\text{C}$ é alcançada através de corrente elétrica (Bobrovnitchii, 2010).

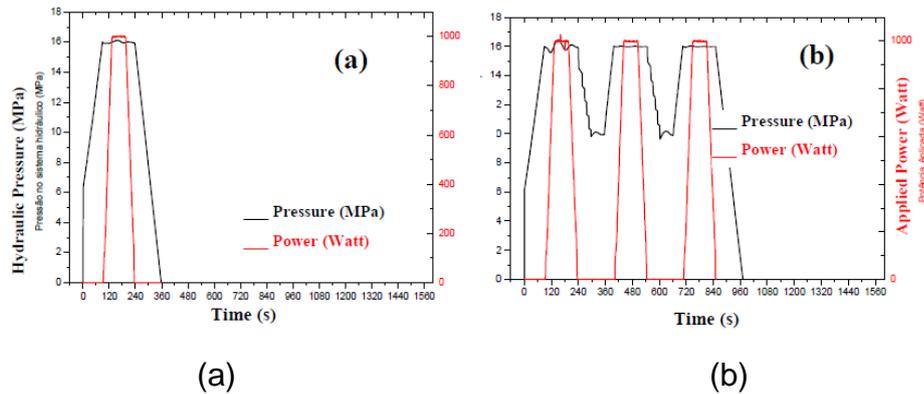


Figura 56 – Grafico com registros computacionais das curvas de parâmetros de sinterização: (a) 1 ciclo e (b) 3 ciclos. (Bobrovnitchii, 2010).

A figura 57 é a imagem do painel computadorizado para sinterização dos compósitos na prensa de 630 toneladas. Através destes comandos pode-se estabelecer o tipo de diagrama a ser utilizado, o valor para pressão, potência, o tempo de cada ciclo, o número de ciclos, entre outros, e obter informações, em tempo real, do que acontecer no interior do dispositivo de alta pressão onde esta montada a célula com a mistura reativa.

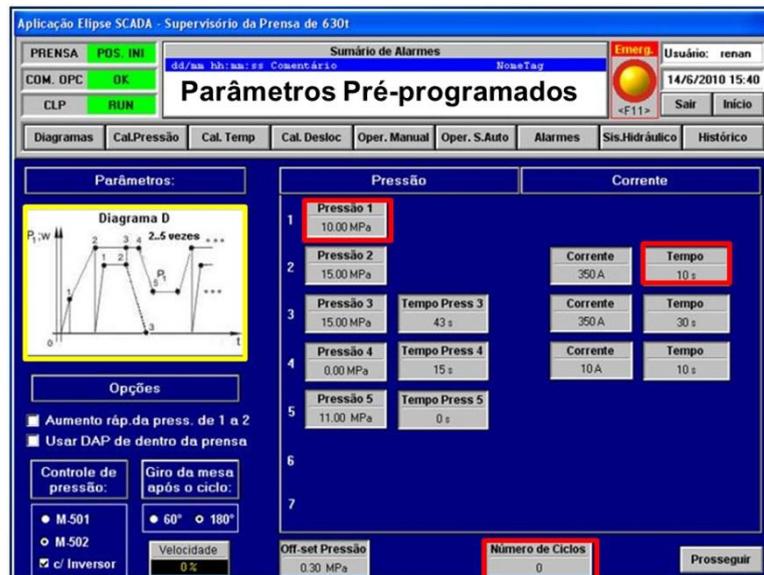


Figura 57 – Painel de comando da prensa de 630ton (SMSD/UENF).

3.4.4 - Sinterização dos compósitos

Na tabela 15 constamos parâmetros de sinterização utilizados para as diferentes composições que formaram as misturas reativas.

Tabela 15 - Parâmetros de Sinterização.

	Parâmetros de sinterização Diagrama "D"			
	AM30Si60s	M30SiLa60s	AM10Si60s	AM10Si60s3min
Pressão (Mpa)	16	16	16	16
Potência (W)	1.300	1.300	1.300	900
Tempo (s)	60	60	60	3min
Temperatura (°C)	≈1800	≈1800	≈1800	≈1500*
Nº de ciclos	05	05	05	05

3.5 – PROCEDIMENTOS DE SINTERIZAÇÃO

Os experimentos foram realizados em 5 ciclos de sinterização, utilizando uma prensa hidráulica especial de 630 toneladas de força, modelo D0138B, instalada no SMSD/LAMAV e equipada com DAP do tipo bigorna com concavidade toroidal de 13,5 mm de diâmetro, necessário para prover os parâmetros de sinterização, com capacidade para produzir compósitos com dimensões de 5,0 mm de diâmetro e 4,5 mm de altura apresentado na figura 58 e 59. O regime de sinterização comumente utilizado na prensa de 630 toneladas para obtenção de compósitos de cBN consiste na aplicação de pressão (até 8GPa) e temperaturas de até 2000°C durante um período de tempo predeterminado, sendo a temperatura obtida por resistência elétrica.

Os parâmetros de sinterização foram mantidos dentro da região de estabilidade termodinâmica do cBN para que não ocorra a transformação para hBN, em detrimento dos interesses desta pesquisa (desenvolvimento de ferramenta de corte). O tempo de sinterização prolongado reduz a vida útil do DAP. Deve-se ajustar o tempo de operação às limitações do DAP, porém o sistema cíclico permite a redução deste tempo.



Figura 58 – Prensa hidráulica especial de 630 toneladas de força, modelo D0138B.

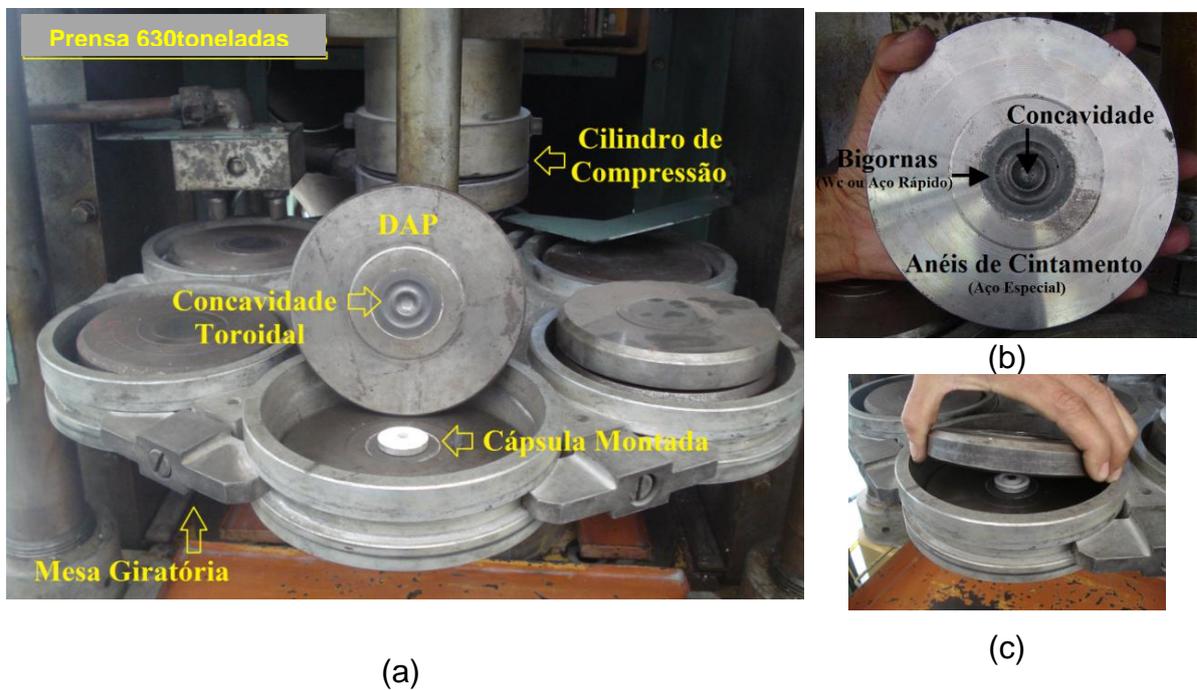


Figura 59 – Câmara de Compressão da prensa de 630 toneladas: a) apparatus da câmara de compressão; b) DAP; c) montagem na mesa rotativa com colocação do DAP superior.

Sua teoria se apoia na distribuição do tempo total em ciclos de sinterização. A corrente elétrica acionada passa pelo condutor de grafite (tubo e tampa) aquecendo a mistura reativa. Após 60s (ou 3min) a corrente é desligada e a pressão aliviada a um patamar de 4,7 GPa. Após este intervalo um novo ciclo semelhante é iniciado até completar os 5 ciclos. Este procedimento cíclico para a aplicação de pressão e temperatura visa à formação de uma estrutura martensítica do ligante com melhorias nas propriedades finais do compósito.

Inicialmente foram sinterizadas as composições com menor tempo de sinterização (60s), cujos valores para a potência foram mantidos os mesmos (1300W). Posteriormente as amostras com tempo estendido para 3min, potência de 900w e, conseqüentemente, temperatura inferior. O patamar máximo para a pressão foi mantido em 7,7 GPa para todas as sinterizações, independente da composição.

A cápsula deformável de calcita, após montagem da célula reativa, é precisamente posicionada na concavidade da parte inferior do DAP. Instalar a parte superior do DAP paralelamente a inferior sobre a cápsula deformável. Posicionar o conjunto invólucro no eixo da prensa, conforme ilustrado na figura 60. O DAP está disposto entre os blocos de apoio da prensa hidráulica, que é ligada para início do processo de sinterização, de acordo com os parâmetros preestabelecidos. A cápsula é comprimida entre os blocos de apoio até alcançar a pressão máxima estabelecida, necessária para consolidação do compósito. Controlar a seqüência de geração de pressão e temperatura e atentar para o acompanhamento do medidor de corrente.

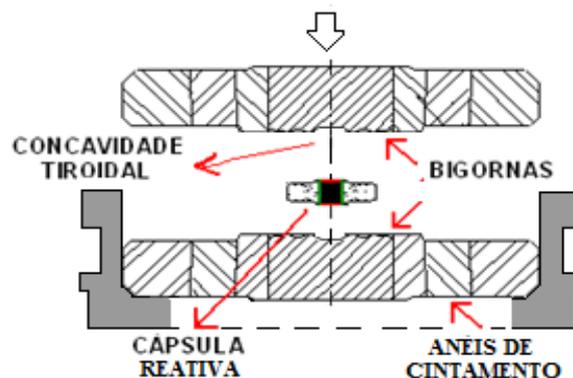


Figura 60 - Esquema do dispositivo de alta pressão tipo Bigorna com concavidade toroidal.

Após a sinterização, abriam-se as partes inferiores e superiores do DAP e a amostra foi retirada, a gaxeta destruída, limpada, e removida às camadas de grafite

do tubo aquecedor aderidas na superfície, manualmente e com auxílio de um aparelho de ultrassom. O produto final foi um material compósito de aproximadamente 5 mm de diâmetro e 4mm de altura. A sinterização de cada composição foi repetida 3 vezes e submetidas à análise microestrutural e de dureza.

3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS

As análises das propriedades mecânicas, químicas e micro estruturais dos compósitos sinterizados foram realizadas utilizando técnicas de MEV,MLC, DRx, medições de Microdureza Vickers e a avaliação do comportamento das ferramentas através do teste de torneamento.

3.6.1. – Determinação da densidade

Uma das propriedades mais importantes para avaliar a efetividade da sinterização das amostras é a densidade. Para calcular os valores de densidade utilizou-se o princípio de Arquimedes. Inicialmente as amostras secas foram pesadas, na balança de precisão, considerando um erro de 0,1-0,3g. Depois foram colocadas num becker contendo água e submetidas à fervura por uma hora na manta aquecedora. Após resfriamento as amostra foram pesadas, ainda molhadas, registrando o valor de massa úmida. Por fim, preparou-se a balança hidrostática para a pesagem das amostras úmidas para obtenção dos valores de peso imerso.

3.6.2 - Densidade teórica da mistura

A determinação da densidade teórica é normalmente realizada através de uma ponderação das densidades reais (cristalográficas) dos materiais que compõe a mistura, encontrado na literatura, e suas respectivas proporções. Obtém-se a densidade teórica da mistura através da soma dos valores dos diferentes percentuais de ligantes.

As equações 7 e 8 apresentam as fórmulas adotadas para cálculo da densidade teórica da mistura através da soma das massas (m) e das densidades reais (ρ) dos materiais de partida (Vasconcelos et al.2011).

$$\rho_t = \frac{m_A + m_B + m_C + m_n}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B} + \frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_n}{\rho_n}} \quad (7)$$

ρ_t é a densidade teórica; m_A a massa de cBn; m_B a massa de Si_3N_4 ; m_C a massa de La_2O_3 ; sendo ρ_A , ρ_B ou ρ_C a densidade cristalográfica dos pós de partida. O valor de “m” corresponde à porcentagem de material utilizado na mistura, cuja soma equivale a 100%, ou seja:

$$m_A + m_B + m_C + m_n = 100\% \quad (8)$$

Sendo assim, a equação 8 pode ser representada como:

$$\rho_t = \frac{100}{\frac{\%A}{\rho_A} + \frac{\%B}{\rho_B} + \frac{\%C}{\rho_C} + \frac{\%n}{\rho_n}} \quad (9)$$

Onde %mA é a massa material 1, %mB a massa material 2 e ρ a densidade cristalográfica (g/cm^3).

3.6.2.1 - Densidade Aparente

No cálculo de densidade de sólidos o padrão, normalmente escolhido é a densidade absoluta da água ($1,000\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) à temperatura ambiente. A densidade de um sólido está relacionada, principalmente com o tipo estrutura cristalina (Mazali, 2011). A densidade Aparente considera apenas a porosidade fechada. Pode ser calculada para corpos cerâmicos porosos ou não porosos e através da equação 10 e 11, respectivamente. Devido à natureza sólida do composto produzido neste trabalho, foi utilizada a equação 06 para o cálculo de densidade aparente.

- *Densidade Aparente em corpo poroso*

$$\rho_a = \left[\frac{M_s}{(M_u - M_i)} \right] \times d_i (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (10)$$

Onde: M_s é a massa seca; M_u a massa úmida e M_i a massa imersa.

- *Densidade Aparente corpo sólido (não poroso)*

$$dc = \frac{Mc}{(Mc - Map)} \times d_L \quad (11)$$

Onde: Mc é a massa do corpo seco; Map massa aparente e d_L a densidade da H_2O a $20^\circ C = 0,9982$

2.6.2.2 - Densidade Relativa

A densidade relativa de um material é a razão entre a densidade aparente a densidade teórica da mistura e pode ser calculada através da equação 12 (Toginho Filho, 2010).

$$\rho_r = \frac{\rho_{ap}}{\rho_T} \quad (12)$$

Onde: ρ_{ap} é a densidade aparente e ρ_T a densidade teórica

3.6.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia a laser Confocal (MLC)

As análises de MEV e NCL foram realizadas na superfície da região fraturada e na superfície sem fratura de diferentes amostras sinterizadas. Estas amostras foram previamente limpas com ultrassom para realização das análises com o objetivo de avaliar aspectos relevantes a cerca da efetividade da sinterização obtida.

A Microscopia é uma ferramenta auxiliar de suma importância na busca de respostas confiáveis para a caracterização micro estrutural, com inúmeras possibilidades, fornecendo rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Estas técnicas possibilitam a avaliação de importantes aspectos da microestrutura, os quais são fundamentais para a compreensão dos comportamentos mecânicos.

As micrografias obtidas por MEV revela a eficácia no processo de mistura e compactação, a presença de porosidade, aspectos da fratura, formação de novas estruturas, formação de trincas nos cristais, irregularidades das camadas do ligante, adesão entre os cristais de cBN, homogeneidade da mistura, densidade e associar

estas características às propriedades do material na tentativa de estabelecer uma relação entre os aspectos apresentados com a composição da amostra e os parâmetros de sinterização. A análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) é um instrumento muito importante de análise química que se associa ao MEV para a caracterização dos materiais, pois permite identificar a composição da amostra em pontos específicos. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra.

Técnica de MLC a imagem é construída através de uma varredura ponto-a-ponto do campo, tornou-se uma ferramenta importantíssima na análise de materiais, permitindo a localização tridimensional de estruturas com imagens de alta qualidade.

3.6.4 - Difração de raios X(DRX)

A DRX é provavelmente a técnica analítica mais eficaz para a identificação e quantificação de fases cristalinas presentes em misturas através de picos de intensidade.

Após os procedimentos de sinterização um lote das amostras foi encaminhado para análise por DRX (Difratômetro Rigaku, radiação Cu.K α) para investigação da existência de novas fases formadas durante o processo de sinterização ou se houve elementos contaminantes. Os difratogramas obtidos foram analisados e as intensidades dos picos das fases presentes foram identificadas comparando padrões do sistema de arquivo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

O teor das fases foi calculado a partir da medição direta, no programa Origin, das intensidades dos picos de difração relativos a cada fase.

De acordo com as intensidades dos picos das fases α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄ apresentados pela difração de raios X pode-se estimar a fração de volume de transformação β -Si₃N₄ utilizando a equação 13 (Lin, et al. 2011).

$$W\beta = \frac{1}{1 + \left[\frac{R\beta}{R\alpha} \times \frac{I\alpha}{I\beta} \right]} \quad (13)$$

Sendo, R α e R β os valores RIR de α e β -Si₃N₄, respectivamente; I α refere-se à maior intensidade de pico de α -Si₃N₄ e I β refere-se a intensidade do pico mais alto da β -Si₃N₄, sendo R β / R α = 0,7416.

3.6.5 - Valores de microdureza Vickers (HV)

Dados:

Microdurometro da Shimadzu, Modelo MHV-2 ver 2.04

Carga aplicada: 2Kgf (19,614N) e tempo de indentação 10segundos, aumento 40x.

Tabela de Conversão Hv →GPa (Hv x 0,009807)

As amostras foram embutidas em baquelite e as superfícies testadas foram preparadas através de metalografia convencional usando pasta de diamante de até 15 µm e, por fim,

Os valores de microdureza foram medidos por um penetrador Vickers.As superfícies das amostras para o teste de microdureza foram preparadas metalograficamente. Este preparo consistiu em embuti-las em resina (baquelite) retirando o excesso com lixa (<400). Posteriormente foi feito o lixamento com um disco diamantado com água como fluido lubrificante e refrigerado em seguida, o polimento com pasta de diamante de granulometria 3 a 4µm, até conseguir umas superfícies mais planas possíveis, para obter o paralelismo necessário para endentação, caso a superfície não fique plana promoverá uma leitura incerta. A qualidade do polimento foi avaliada através de observação o microscópio ótico. Em virtude da extrema dureza do material, do alto teor de cBN e do tamanho dos grãos, não foi conseguido atingir um grau de polimento adequado para indentação Vickers e as marcas nem sempre foram visíveis.

3.6.6 - Calculo de tenacidade àfratura – K_{1c}

Existem na literatura inúmeras fórmulas para o cálculo da tenacidade a fratura. Como alternativa para encontrar o fator de intensidade de tensões através da avaliação da Tenacidade a Fratura (K_{1c}) do material foi adotado, neste trabalho, a equação que continha os valores das diagonais do losango L1 e L2 obtidos durante os testes de endentação, não sendo avaliado pelo comprimento das fissuras, mas das diagonais. Isto porque, na maioria das amostras, houve uma dificuldade em identificar as arestas do losango formado pela endentação, e conseqüentemente a propagação das trincas nesta região, ou seja, verificar o campo de tensões geradas durante a penetração do indentador. Assim, para efeito

de calculo utilizou-se as Equações 08 e 10 propostas por Hanyalogl et al. (2001) para composições com 25%e 15% de matriz ligante, respectivamente, associadas aos teores utilizados nesta pesquisa.

AMédia dos valores de Tenacidadeà Fratura das amostras sinterizadas foi obtidadescartando os menores e maiores valores que apresentaram muita diferença entre si.

Para 25% de ligante, equação 14:

$$K1c = 0,410 \times (WHV)WHV^{0,324} \quad (14)$$

Para 15% de ligante, equação 15:

$$K1c = 1,705(WHV)^{0,16} \quad (15)$$

Sendo:

$$W = \frac{P}{\sum L(mm)} \quad (16)$$

$$\sum L = L_1 + L_2 \quad (17)$$

3.6.7 - Ensaio de torneamento

Quanto aos ensaios de torneamento, foram realizados no torno semiautomático modelo ROMI TORMAX 20A com o objetivo de avaliar o desempenho das amostras sinterizadas na prática. Para a realização desses ensaios foi utilizado um torno semi-automático. A condição de desgaste foi avaliada em função da perda de massa do composto (amostras) durante a operação de torneamento de uma peça de aço AISI 4140 (42CrMo4) com dureza de 56-58HRc.

Para a realização dos testes de torneamento as amostras devem ter forma cilíndrica com topos paralelos. Esta preparação é feita através da retífica plana dos corpos de prova. O que não foi possível realizar devido o alto custo da retifica. As amostras passaram por desbaste em disco de carborundum acoplado a politriz para preparação das arestas de corte.

Como etapa inicial para a realização dos testes a amostra foi pesada em uma balança de precisão e fixada no porta-ferramentas acoplado ao torno mecânico visto na figura 61. Na operação de torneamento foram utilizados, em cada

amostra, 4 passos para teste de desbaste e um ultima para acabamento, após o qual, a amostra foi retirada e novamente pesada. A condição de desgaste será avaliada em função da perda de massa pelo inserto em operações de faceamento para desbaste e acabamento. Esta sequencia foi repetida com a finalidade de para confirmação dos dados obtidos.



Figura 61 – Torno mecânico universal Romi Tormax 20A.

Para efeito comparativo a pastilha comercial Kiborit 2 será testada com os mesmos parâmetros das amostras sinterizadas deste trabalho.

3.6.7.1 - Determinação dos parâmetros

Os parâmetros de usinagem foram empregados de acordo com os valores encontrados na literatura para as aplicações na indústria em condições de usinagem a seco. Além disso, os parâmetros de torneamento utilizados neste trabalho levaram em consideração a experiência em pesquisas anteriores realizadas no SMSD com material a base de cBN.

A análise de desgaste das amostras realizada neste trabalho foi feita através dos testes de usinagem por torneamento em uma peça cilíndrica de aço AISI 4140 (American Iron and Steel Institute), com formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro externo e 200 mm de comprimento linear e dureza de 50-54HR realizadas em um torno mecânico ROMI-Tormax 20A utilizando condição de corte a seco.

Foram realizadas duas tentativas de torneamento com diferentes parâmetros de velocidade, conforme consta na tabela 16. O primeiro teste com velocidade de avanço 1000 rpm não obteve sucesso, desgastando rapidamente a aresta de corte. Sendo assim aumentou-se a velocidade de corte para 2500RPM, fundamentando-se em testes anteriores realizados no SMSD para ferramentas de cBN e de acordo com parâmetros utilizados por alguns fabricantes. Este último valor, foi instituído como parâmetro para a realização dos testes de torneamento deste trabalho.

Tabela 16 – Parâmetros de torneamento.

1ª Tentativa	2ª Tentativa
Avanço = 0,1mm	Avanço = 0,1mm
Profundidade = 0,3mm	Profundidade = 0,3mm
Velocidade = 1.000 RPM	Velocidade = 2.500 RPM

Os ensaios de torneamento foram realizados com todas as composições com uma repetição, exceto em casos que necessitou um terceiro teste devido o rompimento, fratura ou desgaste excessivo do ciclo avaliado naquele determinado lote de amostras. O objetivo é avaliar o desempenho das amostras sinterizadas em condições reais de trabalho em função da perda de massa da amostra e do cilindro. Para esta análise, cada amostra foi pesada antes e depois da realização do teste de torneamento e foram registradas as perdas no diâmetro do cilindro.

CAPITULO IV

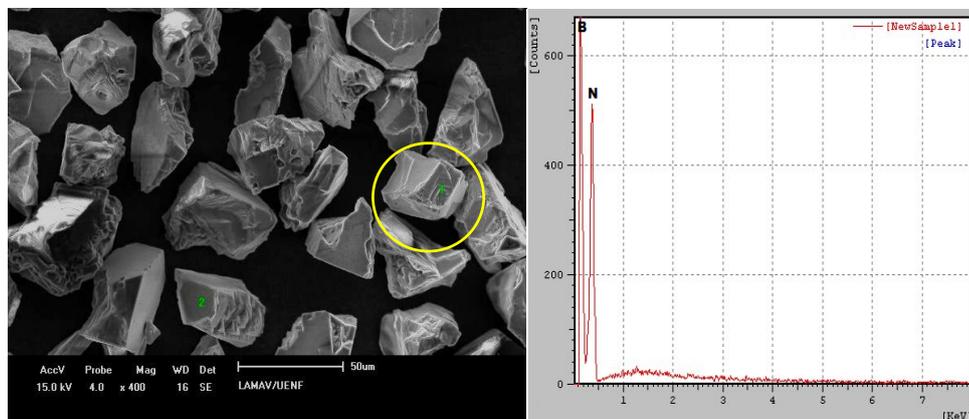
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Objetivo deste capítulo é a análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios e experimentos realizados no SMSD/UENF para obtenção dos compósitos a base de cBN visando sua utilização como ferramenta de corte. Serão avaliadas as propriedades microestruturais e mecânicas dos compósitos assim como a discussão do efeito da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização no desempenho dos compósitos obtidos.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA

O aspecto geral dos pós de partida pode ser visualizado nas figuras 48 a 50. Na figura 64 pode-se observar com detalhes a morfologia irregular dos grãos multifacetados, de cBN com planos paralelos de crescimento sobrepostos, consistindo de defeitos ou irregularidades na superfície dos cristais, tais como bordas salientes e degraus. A granulometria dos cristais de cBN utilizados está na faixa de 35 a 50 μm . A morfologia do cBN permanece inalterada durante a sinterização sob alta pressão e alta temperatura, como será mostrado adiante.

As Figuras 62 e 64 apresentam as morfologias das partículas dos pós de Si_3N_4 e La_2O_3 . Nota-se uma similaridade na morfologia e no tamanho das partículas em ambos os pós.



(a)

(b)

Figura 62 – a) Morfologia dos grãos de cBN-MEV, b) análise por EDS do ponto 1.

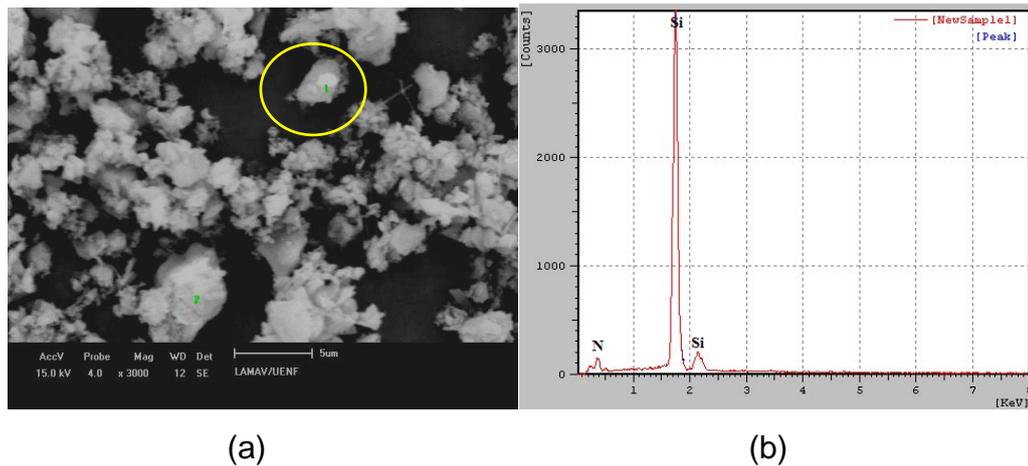


Figura 63 - a) Morfologia do pó de Si_3N_4 -MEV; b) análise ponto 1 por EDS.

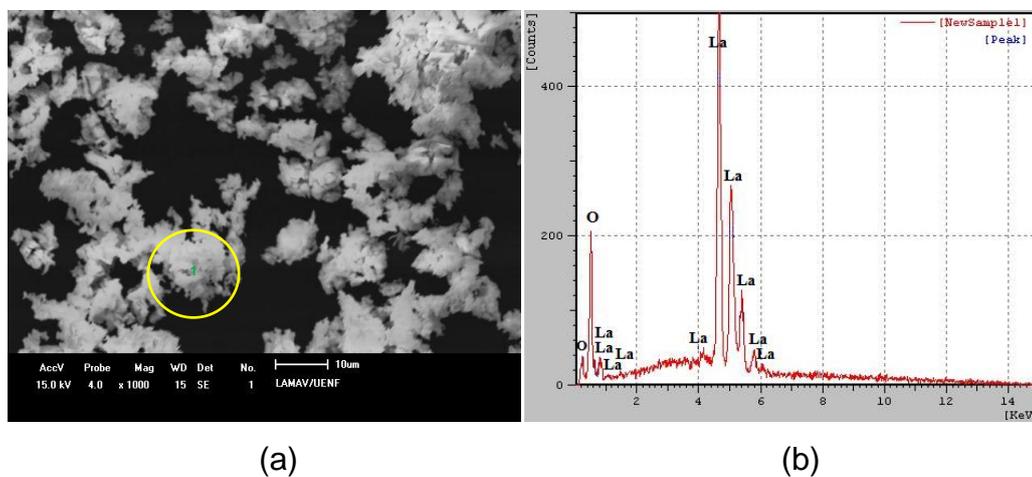


Figura 64 – a) Morfologia do pó de La_2O_3 - MEV; b) análise ponto 1 por EDS.

4.2 - CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Analisando as amostras obtidas em condições variáveis pode ser dito que usando a montagem apresentada na figura 65 não dará a possibilidade de obter forma totalmente cilíndrica, mas características hiperboloide.

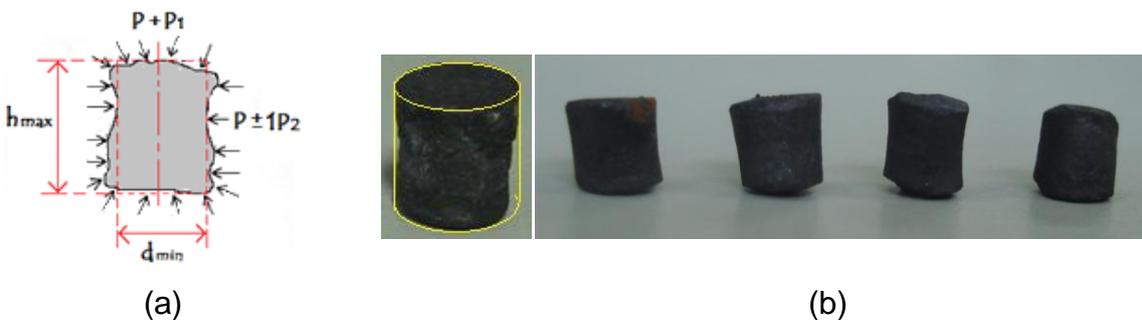


Figura 65 – Formação das superfícies externas da amostra sinterizada: a) esquema da forma da amostra; b) foto das amostras após sinterização.

A esquerda da deformação do volume da célula reativa (CR) apresenta a aplicação da força axial durante a compressão da capsula deformada. A posição do DAP dentro da prensa hidráulica e a possibilidade de deslocamento de uma bigorna em relação à outra durante a aplicação da força gera alta deformação da cápsula deformável do lado do bloco móvel da prensa e uma deformação mínima no bloco superior fixo, ou seja, no fundo da concavidade superior do DAP-TOR a deformação é mínima (quase nula) e no fundo da concavidade inferior é máxima. Por isso o diâmetro da parte inferior da amostra é, muitas vezes, maior do que da parte superior. Existe, também, a deformação diametral a uma distância de aproximadamente 2/3 de altura da amostra que leva à diminuição do diâmetro externo. Esta deformação é provocada pela pressão lateral que deforma o conjunto dos componentes da CR (principalmente a mistura reativa cBN-Si₃N₄) diminuindo o diâmetro da amostra. O diâmetro máximo varia de 3,72 a 4,46mm (topo), e 4,16 a 4,98 mm (base) e altura de 4,08 a 6,78 mm. A região fraca da amostra é a zona de diâmetro mínimo, por causa de existência das tensões de cisalhamento prévias.

A figura 66 é uma representação esquemática dos possíveis estados de tensão das amostras em cada etapa do processo. Um esquema do estado de tensão do cubo da mistura reativa que é sujeito ao carregamento por pressão gerada na câmara de compressão do DAP durante o processo da sintetização

Durante o início da aplicação da força da prensa ocorre a deformação no sentido do eixo vertical sob ação da pressão axial. Neste caso não aparece qualquer alteração do estado da amostra nos três eixos até o fim da formação da gaxeta da capsula deformada (figura 66a). Por isso a altura (1-2) do cubo vai diminuir, aumentando a face (1-6).

No fim do carregamento, quando a pressão Pf_1 atinge o valor de trabalho, as pressões laterais Pf_2 vão provocar a deformação de compressão, diminuindo (1-6) (1-4). O valor de pressão Pf_2 é pouco maior do que Pf_1 , mas o estado de tensão e deformação mudou. Aquecendo a amostra até temperatura da fusão de Si₃N₄ pode ser obtido o estado quase hidrostático quando $Pf_1 = Pf_2$, no mesmo tempo mantendo a deformação recebida (cisalhamento). Desligando o aquecimento, com refrigeração rápida do DAP, a amostra muda seu estado de tensão, pois a consolidação deixa as tensões restantes agir. Porém durante a refrigeração ocorre o deslocamento das bigornas no sentido axial, provocando o aparecimento das

pressões P_{p1} maiores do que P_{p2} (por causa da diferença dos volumes comprimidos na direção vertical e horizontal). Se a amostra tem zonas de concentração de deslocamento, poros ou altas tensões, a amostra exhibe a fragilidade de compósito. Depois do descarregamento total a amostra pode ser inteira ou quebrada, depende do estado de tensão.

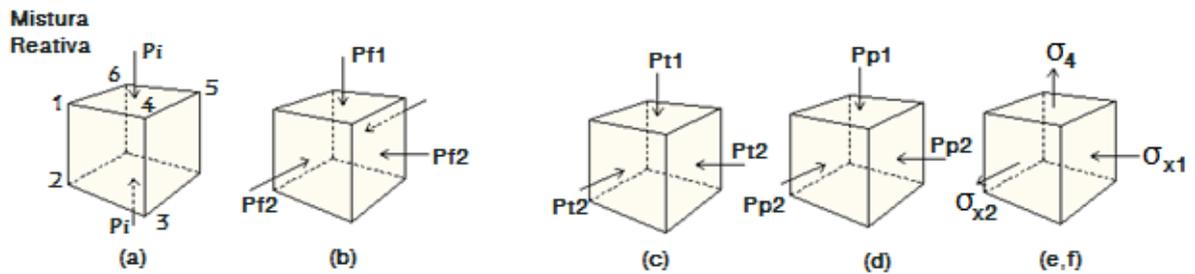


Figura 66 - Esquemas do estado de tensão do cubo da mistura reativa que é sujeito ao carregamento por pressão gerada na câmara de compressão do DAP durante o processo da sintetização. a) Início da compressão; b) compressão final a frio; c) aplicação do aquecimento; d) desligamento do aquecimento; e) estado de carregamento somente da pressão; f) estado da amostra obtida sem carregamento.

Para se obter amostras sem defeitos deve-se aplicar novamente, sem desmontagem do DAP, a pressão e aquecimento criando, pode-se causar o desaparecimento das tensões acumuladas na amostra. Mas a aplicação deste recurso, mais que três vezes, pode ter efeito contrário e concentrar ainda mais as tensões de cisalhamento, isto porque o estado negativo de tensão formam as tensões complementares, diminuindo a possibilidade de ter uma estrutura martensítica. Enfim, para os compósitos sem defeitos é necessário:

- Obter os componentes do CR sem defeitos, com densidade e dimensões certas;
- Fazer montagem da cápsula deformável com componentes CR de maneira precisa;
- Aplicar parâmetros da sintetização de maneira exata (manipulando com p, T , número de ciclos e tempo)

No caso de compósitos à base de pós de $cBN-Si_3N_4$ a deformação geométrica foi recorrente, sendo um fenômeno negativo que é difícil eliminar. Devido, principalmente, ao aumento da pressão na câmara de compressão do DAP durante o processo da sintetização em razão da expansão térmica dos

materiais em volume de trabalho e a redução de pressão por conta da diminuição da porosidade e transformações físicas. Os gases não saíram do DAP e eles não tem nenhuma influência sobre o valor de pressão.

Porém a situação da distribuição de pressão na câmara do DAP é um assunto que demanda sucessivas da pesquisa.

Quanto à natureza de tensões restantes em compósito cBN-Si₃N₄ pode-se dizer que este tipo de tensão e também as tensões térmicas e de elasticidade básica são as consequências de heterofase do compósito. A diferença do coeficiente da expansão térmica das fases leva ao aparecimento as tensões restantes também, os coeficientes de compressão de cBN e Si₃N₄ influenciam no aparecimento destas tensões.

As tensões restantes que aparecem no compósito propiciam o aparecimento de trincas, se na sinterização aplica-se um ciclo de p,T. Foi notado que o grupo de grãos de β-Si₃N₄ com fronteiras bem formadas são localizadas entre grãos de cBN (3 ciclos). As tais fronteiras podem ser compostas pela formação de soluções de óxidos dos elementos constituintes e fases sólidas de LaSiO₂N, SiB₄, Si₂La₂NO, Si, etc., no resultado da interação das fases de contato, mas não foi encontrada a interação química com formações de novas substâncias. Levando em consideração que os pós iniciais podem ter sido contaminados pelo oxigênio absorvido, e nas camadas superficiais do cBN incluem B, N, O e C. Poderia ser esperado que a solução sólida formada fosse apresentar um teor químico mais complexo, o que não ocorreu.

Foi mostrado que as causas de defeitos dos compósitos são: a) recristalização primária e limitada; b) formação de trincas e porosidade em região de grãos dispersos que desenvolveram deformação plástica sem participação dos processos de difusão; c) formação de hBN em forma inclusões em forma de placas (0,5-1,0 μm).

4.3 – ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO

O registro dos parâmetros (diretos e indiretos) fornecem recursos para análise do processo de sinterização possibilitando a supervisão, controle e aquisição dos dados sobre os parâmetros de sinterização em tempos e condições

reais (Bobrovnitchii et al. 2006b). A partir da análise dos registros dos parâmetros do processo (corrente elétrica, tensão, potência e pressão hidráulica) em cada ciclo foi possível programar e reprogramar as operações, conforme parâmetros preestabelecidos. Entretanto, isto não significa que a qualidade do produto final poderá ser prevista, uma vez que as condições geradas durante a sinterização HPHT do cBN não são estáveis.

Os parâmetros de sinterização utilizados neste trabalho foram de acordo com o programa estabelecido no diagrama “D” com parâmetros de pressão em 7,7GPa (com uma precisão de $\pm 0,6$ GPa) e potência de 1300 W, exceto para amostras sinterizadas com 3 min (AM10Si3min), que utilizaram o valor de potência de 900W.

4.3.1 - Gráficos de sinterização: amostras AM30Si60s.

O comportamento dos parâmetros de sinterização das amostras AM30Si60s está ilustrado na figura 67 com 2 ciclos de sinterização; nota-se uma queda brusca durante o alívio da pressão ocorrida no final do 1 ciclo. Durante a sinterização cíclica em que o aquecimento esteve desligado, a pressão foi mantida em 4,6 GPa. O gráfico referente a três ciclos apresenta um platô em declínio da corrente elétrica, possivelmente relacionada à ocorrência de transformação de fase e, inversamente, um aumento de tensão. A pressão tem um pico no final do primeiro ciclo se estabilizando durante os ciclos seguintes.

Este comportamento provavelmente é proveniente da ocorrência de transformação de fase, formação de líquido viscoso, ou da reação entre os compostos, visto que em 3 ciclos houve uma total transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ e não foi notada a presença da fase hBN na composição, conforme o difratograma de raios-X, posteriormente apresentado no item 4.4. Outro provável indicativo para a variação da pressão é o surgimento de poros durante a densificação. Ao mesmo tempo a pequena variação dos parâmetros a partir de 3 ciclos, pode significar estabilidade da composição, o que sugere manutenção dos níveis de densificação, não ocorrendo aumento significativo na pressão.

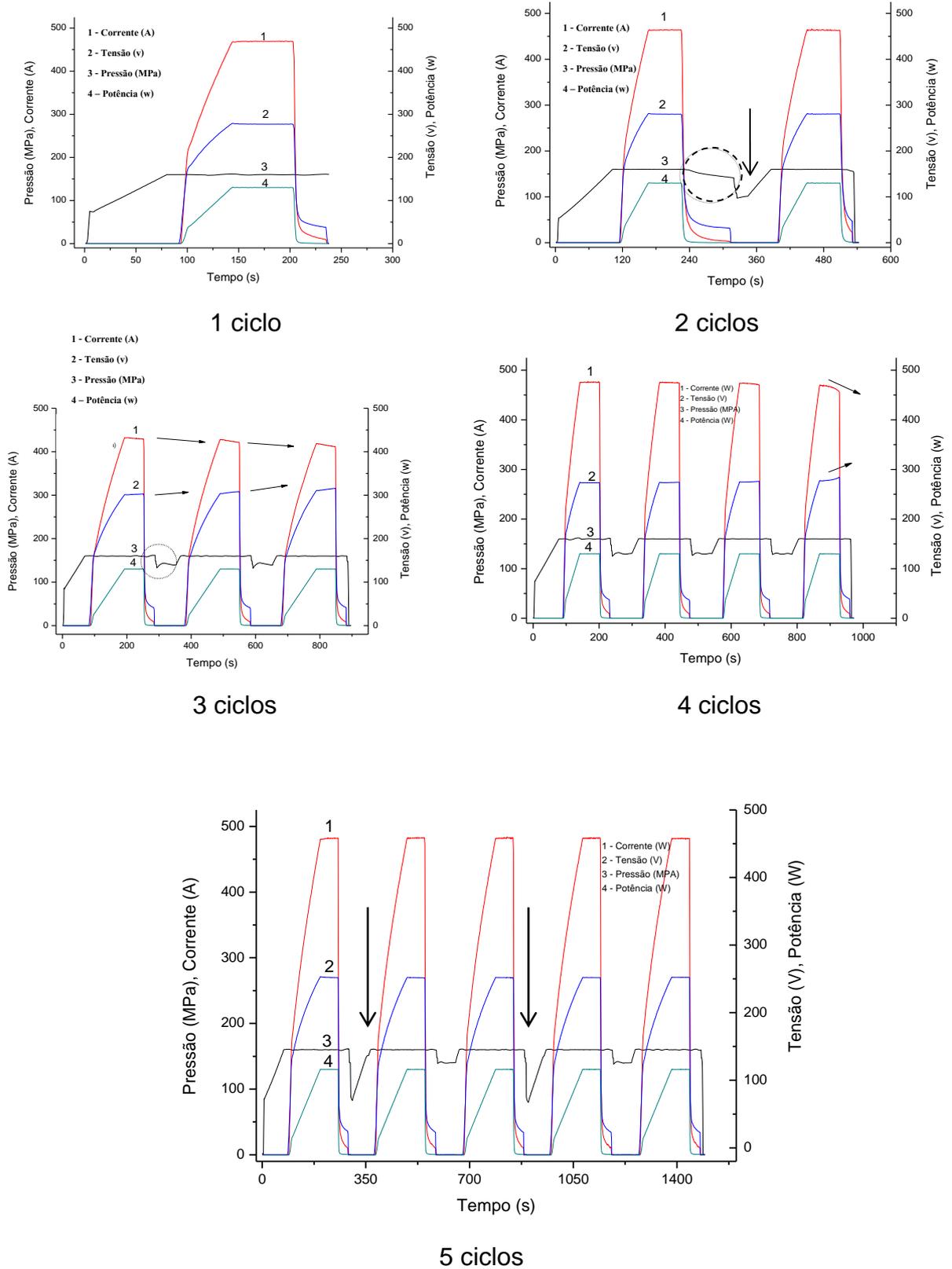


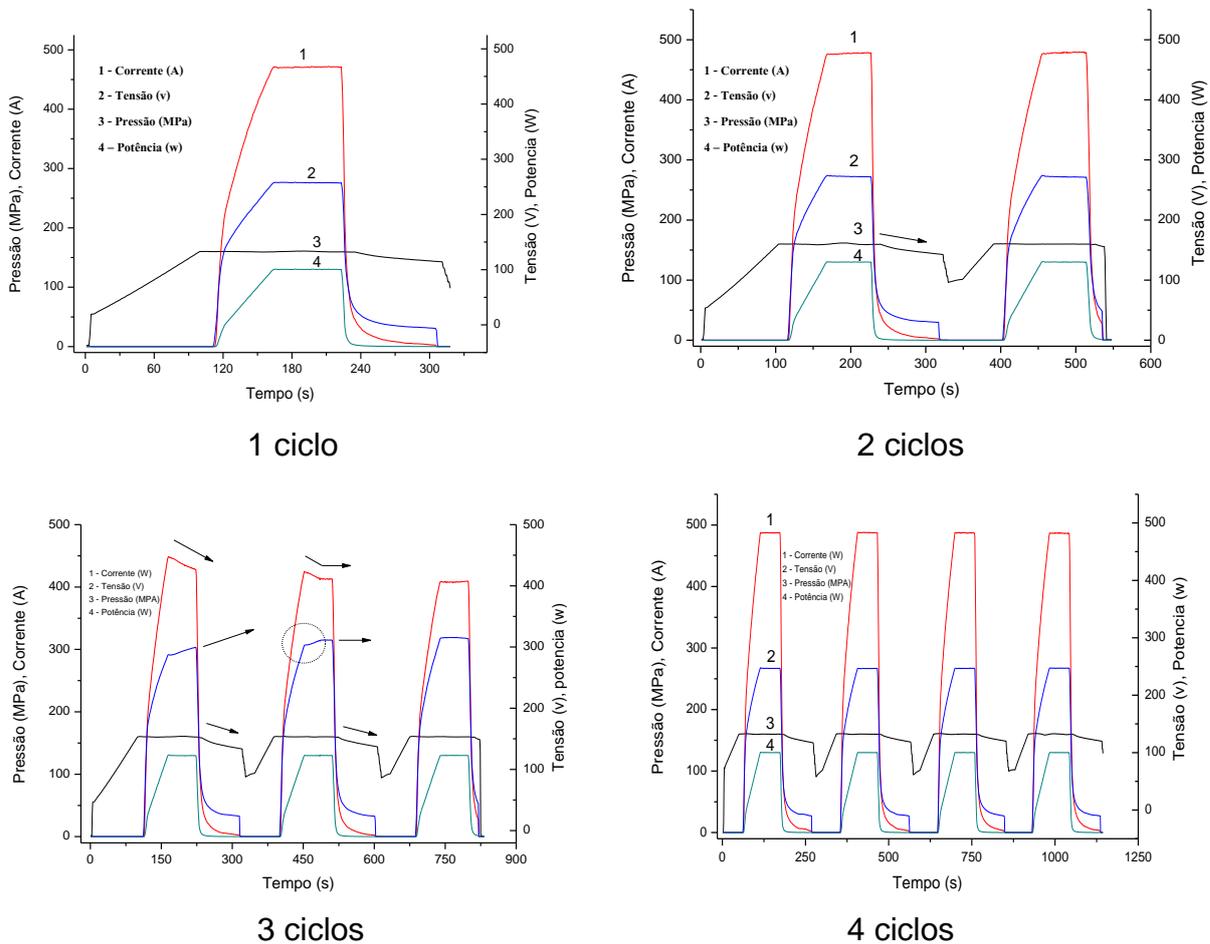
Figura 67 - Registro dos parâmetros de Sinterização da composição AM30Si60s.

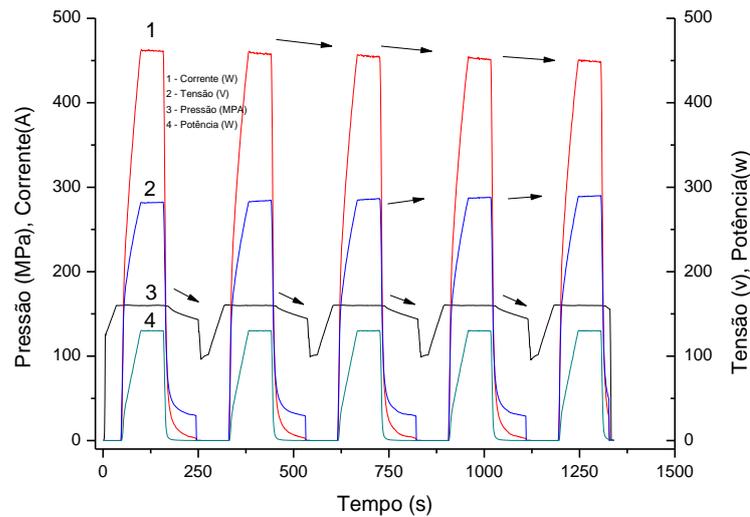
4.3.2 - Gráficos de sinterização: amostra AM30SiLa60s.

Na figura 68 está representada a variação dos parâmetros indiretos durante a sinterização das amostras AM30SiLa60s contendo La_3O_2 . Nota-se, através das curvas que as variações mais significativas ocorreram nos ciclos 3 e 5.

O ciclo 3 apresentou uma queda acentuada da de corrente no início da sinterização, ocorrendo o inverso com a tensão. No segundo ciclo, a corrente desce e sobe rapidamente no final mantendo-se no mesmo patamar no ciclo seguinte.

A tendência ao aumento da corrente nos compósitos, provavelmente, indica que está ocorrendo a transformação. Esta alteração também é atribuída à transformação da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ em $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, conforme será discutido mais adiante.





(e) 5 ciclos

Figura 68 - Registro dos parâmetros de Sinterização da composição AM30SiLa.

4.3.3 - Gráficos de sinterização: amostras AM10Si60s.

Os gráficos da figura 69 representam as variações dos parâmetros indiretos durante a sinterização das amostras AM10Si60s com 90% cBN.

A alta concentração de grãos de cBN reflete no processo de sinterização e dificulta a formação da fase líquida intergranular, caso em que granulometrias menores facilitam a sinterização promovendo uma maior densificação.

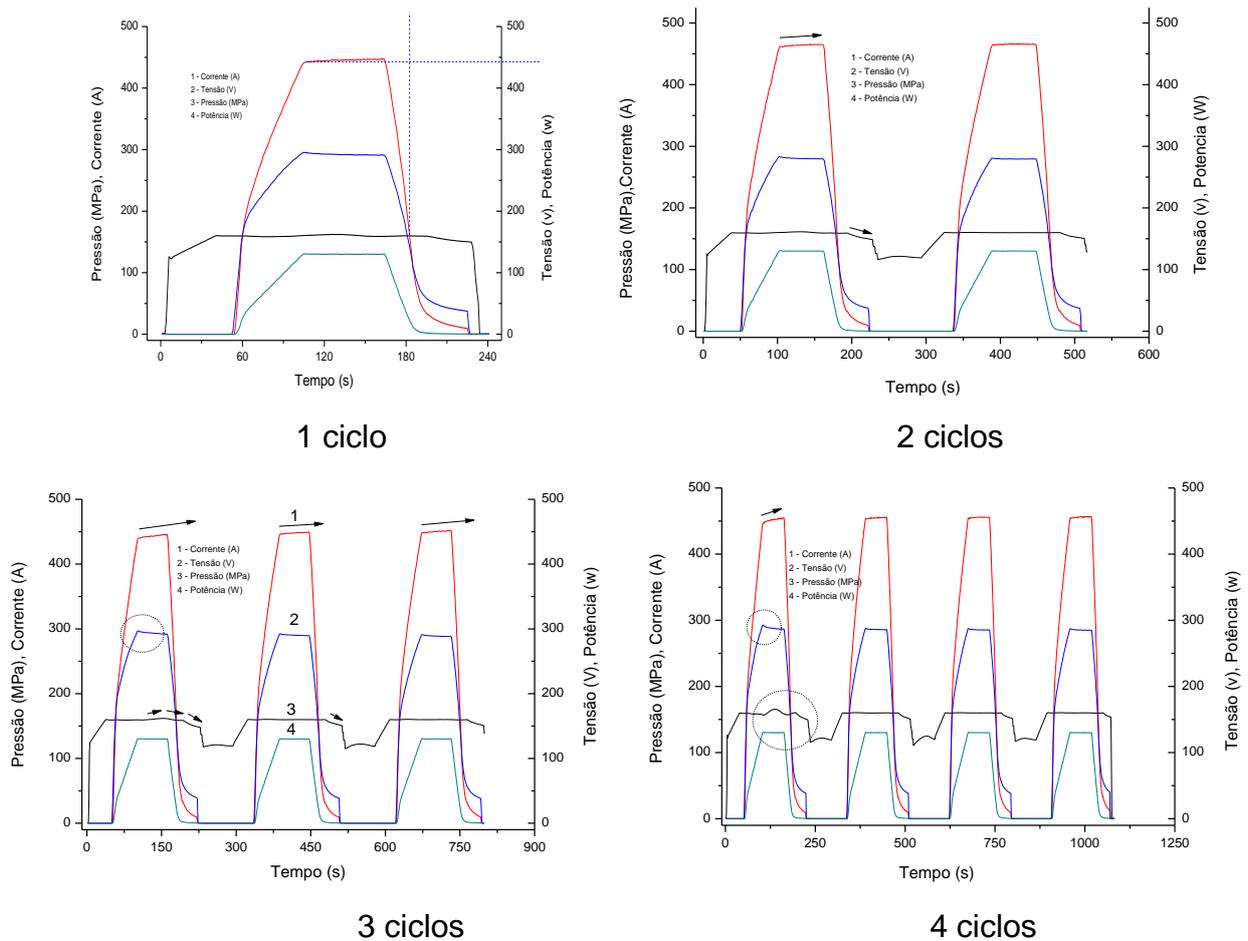
Dentre as amostras analisadas destaca-se o comportamento de 2 ciclos de sinterização que obteve a maior densificação, a maior tenacidade à fratura e dureza resultando em um gráfico sem muitas alterações, conforme será discutido mais adiante.

Quanto aos parâmetros de sinterização a três ciclos, nota-se um crescente aumento da corrente durante o primeiro ciclo, se estabilizando nos dois últimos, e o comportamento decrescente da tensão. Este fato se repetiu no gráfico das amostras sinterizadas com 4 ciclos.

Ao início de cada ciclo um pico na corrente é indício da ocorrência de uma mudança, a qual pode estar associada ao início de uma transformação no material dentro da câmara de compressão. Isso ocorreu, também durante 4 ciclos, porém

com um pico maior e uma oscilação da corrente muito mais intensa no primeiro ciclo.

Nas amostras sinterizadas com 5 ciclos observa-se também o comportamento de queda de corrente e subida de tensão presentes nas outras amostras. Nota-se uma oscilação constante na pressão com um pico mais intenso no primeiro ciclo. Eventualmente pode-se considerar que essas oscilações não foram significativas a ponto de alterar o andamento natural do processo de densificação. Estas amostras tiveram um bom desempenho no teste de desgaste, mas observou-se um menor grau de densificação. Este comportamento pode ser um indicativo de alta porosidade e a densificação dos compactos exibem um nível abaixo do esperado para composições com alto teor de cBN. Numa análise geral as amostras AM10Si60s com 90% de cBN obtiveram bons resultados e desempenho durante os testes realizados.



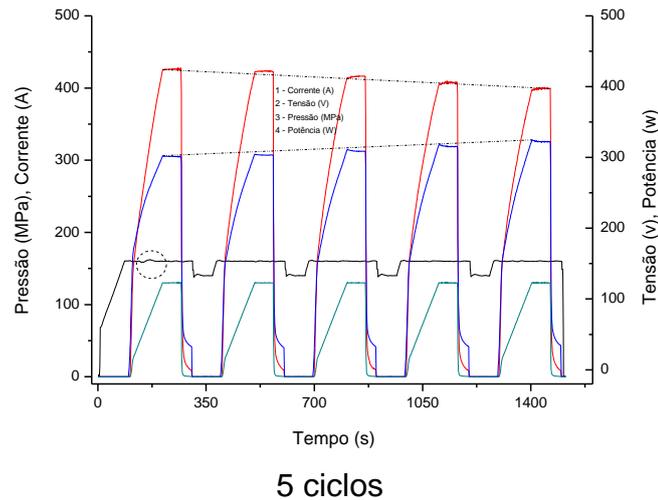


Figura 69 – Gráfico de Sinterização da composição AM10Si60s de 1 a 5 ciclos.

4.3.4 - Gráficos de sinterização: amostras AM10Si3min.

Na figura 70 está representada a variação dos parâmetros indiretos obtidos durante a sinterização em temperatura de $\approx 1800^{\circ}\text{C}$ e tempo de 3min por ciclo para as amostras AM10Si3min com composição 90% cBN -10% Si_3N_4 .

Entre os gráficos apresentados referentes à amostra AM10Si3min, destacam-se os das amostras sinterizadas com 4 e 5 ciclos. Como poderá ser visto mais adiante, estas amostras apresentaram variações significativas em relação ao comportamento microestrutural, tais como o alto valor de dureza e tenacidade. Para amostras sinterizadas com 2 ciclos observa-se no gráfico uma oscilação na pressão no início do 1 ciclo, que se estabilizou no segundo ciclo. Esta mesma oscilação ocorreu para amostras sinterizadas com 1 ciclo. Entretanto, essas variações podem eventualmente serem atribuídas às oscilações durante o acionamento da prensa.

As alterações mais significativas ocorreram nas amostras sinterizadas com 3 ciclos. Nota-se uma brusca descida da corrente no início do segundo ciclo. Este comportamento pode ter sido causado durante o acionamento do sistema hidráulico da prensa ou até mesmo a flutuações na rede elétrica que alimenta a prensa. Cabe ressaltar que amostras sinterizadas com 3 ciclos foram as que apresentaram o pior índice de desempenho em relação à usinagem.

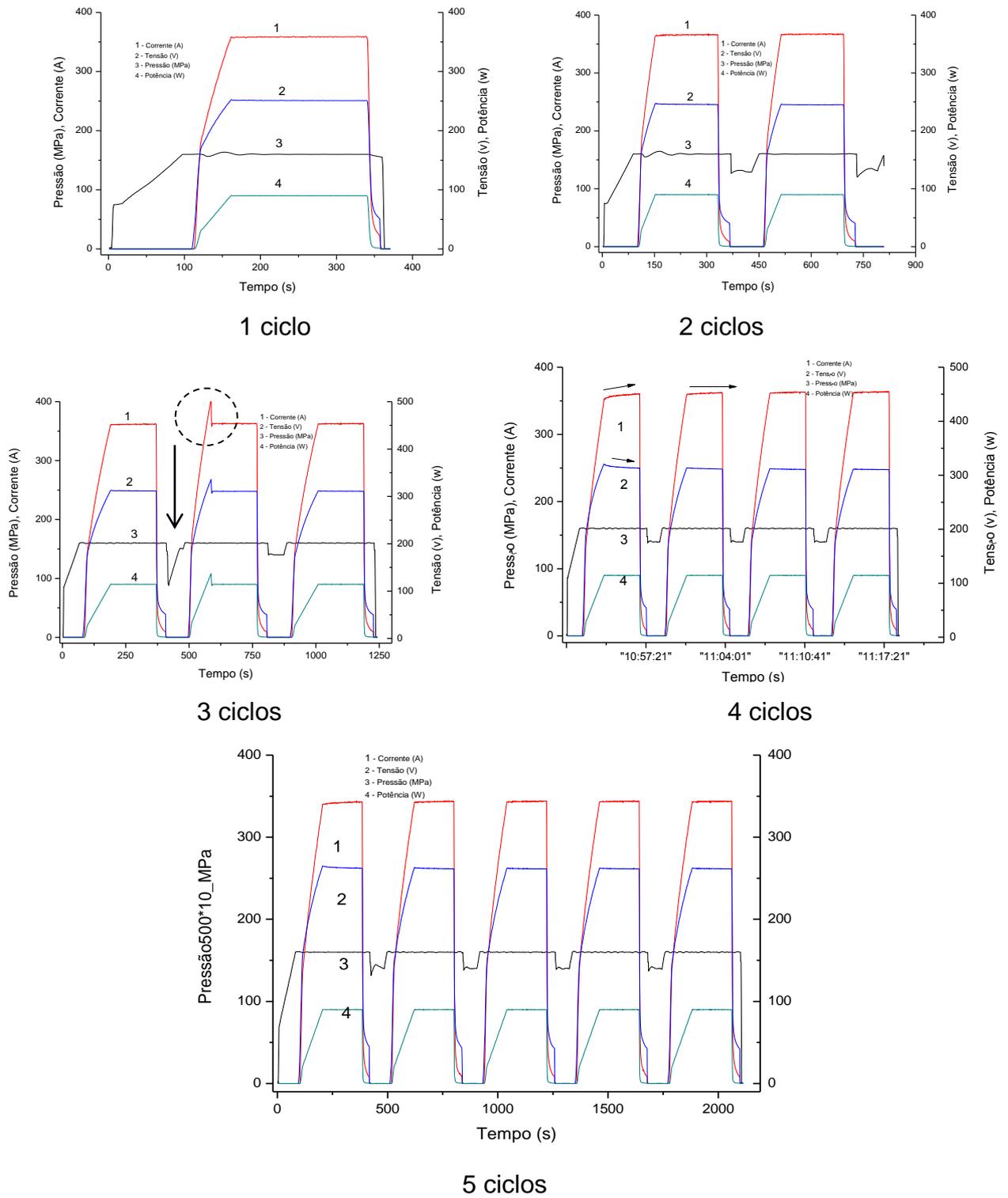


Figura 70 – Gráfico de Sinterização da composição AM10Si3min de 1 a 5 ciclos.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

4.4.1 – Determinação da densidade aparente e relativa dos compósitos

A densidade teórica da mistura, obtida pelo método hidrostático, para fins de análise quantitativa da amostra AM30SiLa60s composta por cBN-Si₃N₄-La₂O₃ foi 3,43g/cm³ e para as amostras AM30Si60s, AM10Si60s e AM10Si3min foi 3,40g/cm³.

A temperatura de sinterização das amostras AM10Si3min foi inferior às outras amostras o que contribuiu para o aumento da densidade. O teor de La₂O₃ na composição interfere na temperatura de formação de líquido. Elevadas quantidades de La₂O₃ aumentam a densidade das amostras o que está relacionado com a quantidade de fase intergranular. Segundo Silva (2000), alto teor de La₂O₃ proporciona a formação de líquido com menor viscosidade devido ao elevado raio iônico de La³⁺, o que ajuda o transporte de massa, resultando na densificação. Os valores médios da densidade Aparente (ρ_{ap}) e Densidade Relativa das amostras com 90% e 70% de cBN para os 5 ciclos de sinterizadas estão relacionados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - Densidade aparente das amostras sinterizada (g/cm³).

Amostra	AM30Si (70%cBN)		AM10Si (90%cBN)	
	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si60s	AM10Si3min
1 ciclo	3,21	3,17	3,27	3,32
2 ciclos	3,21	3,24	3,31	3,30
3 ciclos	3,18	3,14	3,28	3,36
4 ciclos	3,16	3,16	3,31	3,36
5 ciclos	3,16	3,18	3,27	3,28

Tabela 18 - Densidade relativa das amostras sinterizada (%).

Amostra	AM30Si (70%cBN)		AM10Si (90%cBN)	
	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si 60s	AM10Si 3min
1 ciclo	94,50	92,42	96,28	97,71
2 ciclos	94,41	94,49	97,29	97,15
3 ciclos	93,59	91,66	96,35	98,71
4 ciclos	92,97	92,13	97,21	98,68
5 ciclos	93,00	92,62	96,06	96,38

Utilizando os parâmetros de sinterização propostos observa-se que as composições com maior teor de cBN (90%) obtiveram os melhores resultados de

densificação, sendo o maior valor ($3,36\text{g/cm}^3$) para as amostras de 3 e 4 ciclos sinterizadas em ciclos de 3 minutos e temperatura de $\approx 1500^\circ\text{C}$, mantendo um percentual de 98,8% em relação à densidade teórica. Isso demonstra que com o aumento do tempo de sinterização a densidade das amostras com a mesma composição tende a aumentar.

Os índices encontrados para as amostras com maior teor de cBN (90%) foram inferiores aos registrados na literatura para compósitos com alto teor de cBN, perfazendo uma média de 97,18%, porém considera-se dentro dos índices admissíveis, ou seja, superiores a 95% de densificação.

Estes resultados são atribuídos à alta temperatura de sinterização utilizada ($\sim 1800^\circ\text{C}$) que aumentou a formação da fase líquida acelerando a densificação, intensificando o mecanismo de rearranjo de partículas e solução-reprecipitação do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, conforme pode ser verificado nos resultados de DRx da figura 71.

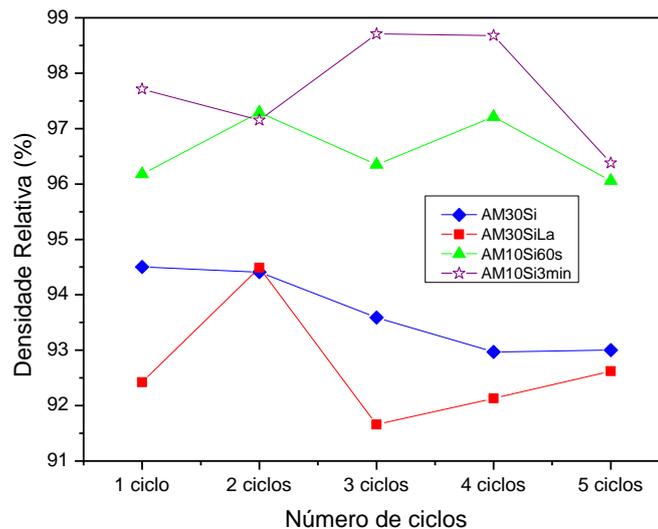


Figura 71 – Densidade Relativa das 4 composições sinterizadas.

As amostras contendo 70% de cBN não alcançaram resultados muito satisfatórios em relação à densidade relativa (93,2%), pois a taxa de densidade relativa foi inferior a 95%, principalmente para amostra com adição de óxido de lantânio, cuja média foi 92,6%.

Diante dos resultados encontrados na literatura, implica dizer que a dispersão homogênea de uma segunda fase na matriz de Si_3N_4 é provavelmente eficaz para aumentar as propriedades mecânicas. Possivelmente os baixos índices de densidade para estas amostras são consequência de diferentes fatores tais

como: tamanho de grãos de cBN, o alto teor de Si_3N_4 , a quantidade do aditivo La_2O_3 , provavelmente insuficiente para promover a formação da fase líquida e a falta de reatividade dos materiais com o cBN.

Grãos menores podem eliminar espaços vazios entre as partículas, resultando em um corpo mais rígido e mais denso promovendo o fechamento dos poros durante a sinterização.

No entanto, é difícil obter materiais de cBN plenamente densos devido a forte ligação covalente e baixos coeficientes de auto-difusão de B e N assim como Si e N sem auxiliares de sinterização. Além da transformação reversa de $\text{cBN} \rightarrow \text{hBN}$ em altas temperaturas que reduz, consideravelmente, a dureza do material podendo ser minimizado com aplicação de um tempo mais curto de sinterização.

A proposta de utilização do La_2O_3 para promover a formação da fase líquida e, desta forma, ativação do mecanismo dissolução-reprecipitação, auxiliando na transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Além disso, os óxidos da superfície de Si_3N_4 são retidos nas fases intergranulares e causam degradação da resistência do material a temperaturas elevadas, por isso óxidos com temperaturas de fusão elevadas como La_2O_3 são introduzidos para melhorar a resistência à alta temperatura.

De acordo com os resultados este propósito não foi completamente alcançada, pois se verificou os menores valores de densidade entre as composições estudadas. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que a formação de fase líquida, entre Si_3N_4 e o óxido de lantânio acontece em temperaturas entre 1650 e 1800°C (Atilio, 2006; Mitomo, 1982). Porém, de acordo como difratograma e o percentual relativo da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ apresentados na figura 76 tabela 19, as amostras com adição de La_2O_3 de 1 ciclo e 3 ciclos apresentaram 100% e 89,7% de transformação, respectivamente.

As características microestruturais e propriedades finais das amostras AM30SiLa60s não alcançaram resultados satisfatórios com os parâmetros de corte utilizados. Este resultado pode ter sido influenciado pelo teor de aditivo que não promoveu a quantidade de fase líquida necessária para a transformação da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ou devido às características do líquido formado durante a sinterização (quanto à molhabilidade, viscosidade, etc.). O fator do raio iônico do lantanídeo dificultando a formação de novas fases pode ter influenciado no resultado.

As pesquisas de Zhao e Mingzhi (2009) apresentaram compósitos com 50% de cBN e 22% de Si_3N_4 adicionando $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ com 95% da densidade relativa.

Hotta e Goto (2010) empregaram na composição 20% cBN com β -SiAlON e obteve um percentual de densidade acima 97%, com tempo de sinterização de 60s a 1650°C. Ye et al. (2010) utilizaram cBN com β -Si₃N₄ e AlN e observou que as densidades relativas dos compósitos obtidos diminuíram com o aumento do teor de cBN de 20% para 30%. Esta pequena diferença provocou um declínio da densidade relativa de 99,6% para 94,3%. McKie, (2009) trabalhou com uma composição de 25% cBN e adição de Al e obteve uma densidade 3,38g/cm³, bem próximas da amostra AM10Si3min. As densidades das ferramentas comerciais de Amborite (Hanyalogl, et al.2001), NB Elbor-R, Kirobit e BNZ7000s (GE) possuem, respectivamente, densidade 3,41g/cm³, 3,31-3,39 g/cm³, 3,20-3,34 g/cm³ (Garshin, 2009) e 3,38g/cm³ Klimczyk et al.(2011).

Pode-se perceber que não foi possível uma comparação precisa entre as densidades apresentadas neste trabalho e os dados referenciados na literatura, pois, em sua maioria, os compósitos utilizam granulometria de micropós ou nanopós de cBN, matriz contendo WC, AlN, Al₂O₃ ou TiN (Ye, 2010; Rong, 2004, Valpasso, 2006), além de parâmetros e técnicas de sinterização diferentes, o que implica mudança de propriedades. Além disso, não se tem conhecimento de publicações utilizando apenas cBN com matriz de Si₃N₄, exceto as publicações advindas desta tese, o que impossibilita uma comparação igualitária dos dados obtidos nesta pesquisa.

Em todas as composições os valores de densidade relativa foram acima de 91% para as amostras de 70% cBN e acima de 96% para as amostras com 90% cBN com o valor de densidade aparente superior a 3,25g/cm³ indicando que os parâmetros de sinterização foram eficientes.

Pesquisas recentes comprovaram a eficiência de adição de La₂O₃, Y₂O₃ ou Sc₂O₃ em compósitos contendo Si₃N₄ para promover a fase líquida necessária ao estágio inicial de dissolução-precipitação (Malik, 2010; Zhao e Mingzhi, 2009). Dentre os trabalhos encontrados na literatura Klimczyk et al.(2011), o que se aproxima das técnicas utilizadas nesta pesquisa, utilizou micropós com alto teor de cBN e 3-5% de Si₃N₄ em temperaturas de 1880-2240°C. A densidade Aparente encontrada por Klimczyk para compósito com micropós de cBN e 3-5% Si₃N₄ sob alta pressão e temperatura (7,7 GPa e 1880°C) foi de 3,33g/cm². As condições e sinterização estabelecidas neste trabalho para amostras com adição de La₂O₃ podem ser revistas com o intuito de aumentar as propriedades do compósito.

4.4.2 - Difração de raios X – amostras de 1 a 5 ciclos de sinterização

As amostras foram submetidas à análise de DRX, cujos difratogramas estão apresentados nas Figuras 76 e 77. Buscou-se identificar o aparecimento de novas fases durante a aplicação de altas pressões e temperaturas.

Conforme já mencionado, a função do ligante é reagir quimicamente com os grãos de cBN em condições de sinterização para a formação de fortes ligações e retenção dos grãos produzindo uma fase residual cujas características irão afetar as propriedades do material como um todo.

A aplicação de HPHT cria condições para o surgimento de novas fases e densificação do material, sendo um meio efetivo de controle do grau de afinidade entre as fases. Estas alterações na estrutura podem ser identificadas através de picos de DRX. No Difratograma existem inúmeros picos com intensidades tão baixas que impossibilitam a identificação e outras nem são detectadas. Pode também haver ocorrência de sobreposição de picos.

As larguras dos picos podem ser influenciadas por fatores como estequiometria, tamanho e morfologia dos grãos. Segundo Casanova, (1999) o alargamento dos picos de difração indica a redução no tamanho dos grãos com o tempo de sinterização. O autor estudou a cinética de deformação plástica do cBN através da medição da largura da linha de raios-X

De uma forma geral, nos difratogramas das amostras sinterizadas nota-se que as transformações se deram, em sua maioria, entre os óxidos presentes na superfície, La_2O_3 e a matriz de Si_3N_4 , considerando que somente as reflexões mais intensas estão indexadas.

4.4.2.1 – Amostras AM30Si60s

No difratograma das amostras AM30Si60s, apresentado na figura 72 observa-se que o pico de maior intensidade é da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, indicando que houve uma alta transformação de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 1 ciclo da sinterização, ou seja, durante o tempo mínimo determinado de 60s. A transformação reversa de $\text{cBN}\rightarrow\text{hBN}$ é muito pequena, um pico com baixa intensidade. Com o aumento do tempo de sinterização, esta fase desaparece, como pode se confirmar através dos difratograma das amostras com 2 e 3 ciclos, reaparecendo com picos de baixa

intensidade nos compósitos sinterizados com 4 e 5 ciclos. De uma forma geral a presença de hBN foi irrelevante nos 5 ciclos, não interfere nas propriedades do compósito.

O Difractograma mostra que o tratamento térmico HPHT contribuiu para a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ significativamente nos 4 ciclos de sinterização. Houve a formação de novas fases, provavelmente nos contornos de grãos, em quantidades muito pequenas durante 2 ciclos de sinterização. Com aplicação de 5 ciclos, ou seja, com aumento do tempo de sinterização, apareceram picos mais significativos destas novas fases, o que implicou na redução da presença da fase β -Si₃N₄ prevalecendo a quantidade de cBN no compósito sinterizado.

A transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ ocorre mais rapidamente e intensamente entre 1500-1600°C, onde ocorre o processo de solução precipitação, ficando abaixo da temperatura de sinterização utilizada nestas amostras ($\approx 1800^\circ\text{C}$). Não há uma alteração significativa com aumento da temperatura, ou seja, com mais ciclos de sinterização, o que justifica uma maior transformação com 3 ciclos. A quantidade de fase líquida deve ser suficiente para completar a densificação. Às vezes é necessária uma temperatura mais alta ($\approx 1900^\circ\text{C}$) para quebrar a ligação covalente de α -Si₃N₄ e completar a transformação de fase de α para β -Si₃N₄ fornecendo uma fase líquida e contribuindo para a sinterização.

A predominância de picos da fase α -Si₃N₄ em relação à fase β -Si₃N₄ nas amostras sinterizadas com 2 ciclos, pode ser explicado pela maior quantidade de fase líquida presente. Devido à dificuldade de densificação da matriz de Si₃N₄ é fundamental a incorporação dos óxidos existentes na superfície do Si₃N₄ e cBN (SiO₂ e B₂O₃) na estrutura do compósito e para o processo de solução-reprecipitação do Si₃N₄, responsável pela taxa de transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. A quantidade da fase α -Si₃N₄ contribui para o aumento da dureza do compósito, porém reduz o valor da tenacidade. No entanto, no que se refere a ferramentas de corte projetado para usinagem, maior tenacidade à fratura é um atributo desejável.

O B₂O₃ e o silício livre (Si) aparecem na amostra de 5 ciclos com picos mais significativos de intensidade enquanto que a fase α -Si₃N₄ remanescente e fase β -Si₃N₄ estão presentes em quantidade e intensidade de picos equivalentes. O surgimento de novas fases diluiu a presença do Si₃N₄ e, conseqüentemente, apresenta um aumento da intensidade de cBN. Segundo Rodrigues (2004), a presença do B₂O₃ pode reduzir a viscosidade em função do borosilicato formado. O

B_2O_3 presente na superfície da partícula se volatiliza ou se combina com outros elementos em $1800^\circ C$.

Nas amostras sinterizadas com 3 ciclos observa-se a ocorrência da transformação total da fase $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 com redução significativa do pico de cBN. Nota-se a presença de SiO_2 no DRX a partir de 4 ciclos com baixa intensidade de pico, assim como o aparecimento de hBN. De acordo com pesquisas de Atilio, et al. (2006), dependendo da quantidade de SiO_2 presente na composição, poderá contribuir para a formação de fase líquida em altas temperaturas ($1687^\circ C$). Um fato relevante apresentado pelo difratograma é a redução significativa do pico de β - Si_3N_4 em decorrência do surgimento de outras fases como B_2O_3 .

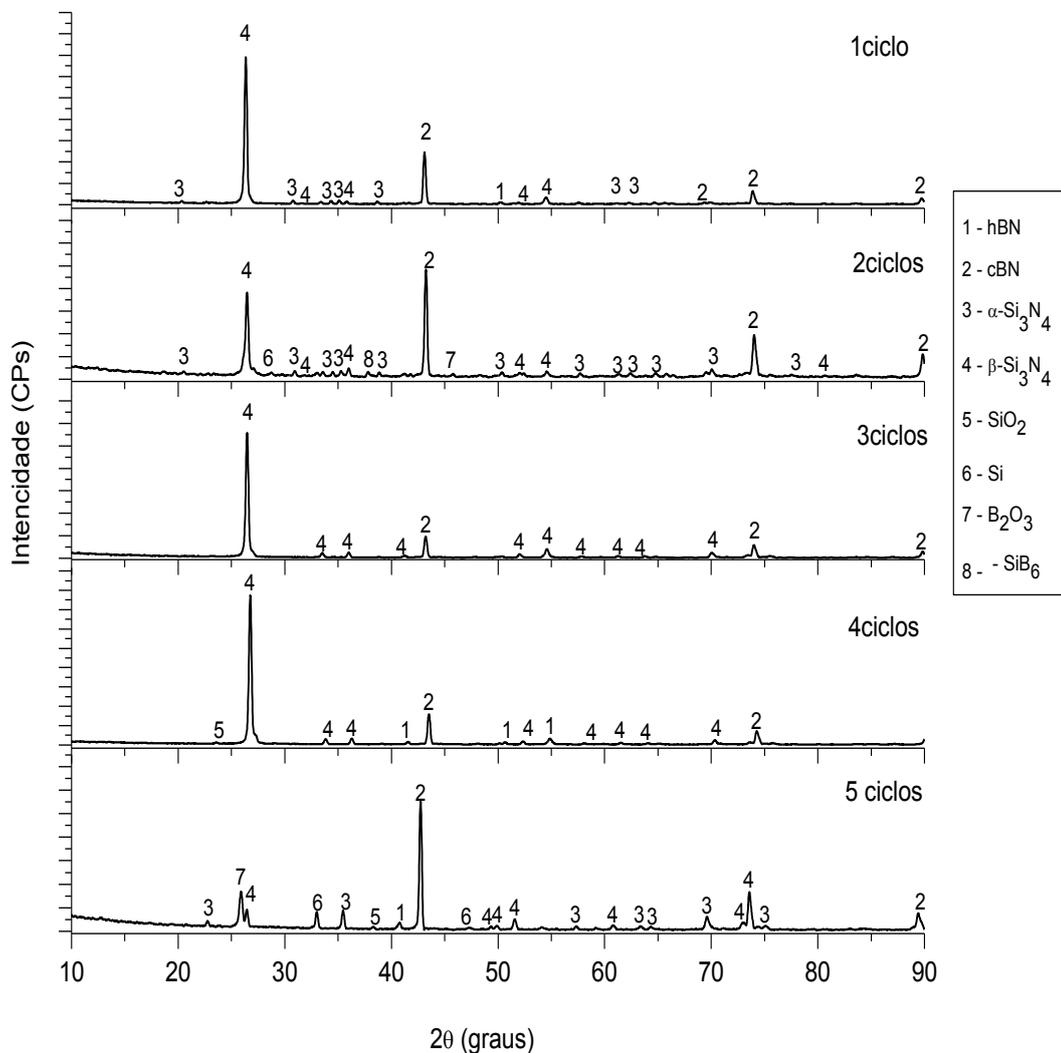


Figura 72 - Difratograma de RX das amostras sinterizadas AM30Si60s.

Para Ye et al. (2010) a presença de hBN nos compósitos pode estar relacionada à formação de líquido transitório durante a sinterização, o que pode

acelerar o processo de grafitização do cBN para hBN pelo mecanismo de dissolução-precipitação ou mesmo pelo tempo prolongado de sinterização em alta temperatura.

Em uma análise geral as amostras AM30Si60s apresentaram, conforme o difratograma, uma transformação crescente da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ chegando a 100% durante o 3 e 4 ciclos de sinterização. Para as amostras com 5 ciclos houve uma redução considerável no grau de transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. Não se tem conhecimento da existência de processo de reversão da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. Pode-se deduzir que para uma efetiva transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, 3 ciclos de sinterização das amostras AM30Si60s correspondem aos interesses desta pesquisa, cujo propósito é obter amostras de microestrutura com auto-reforço de grãos alongados da fase β -Si₃N₄, formando um bloqueio para a propagação trinca, contribuindo para o aumento da tenacidade à fratura.

4.4.2.2 - Amostras AM30SiLa60s

As amostras AM30SiLa60s contendo 70%cBN-30%(Si₃N₄-La₂O₃) foram submetidas a análise de DRX, cujos difratogramas estão apresentados na figura 73.

Estas amostras foram as que apresentaram uma quantidade bem significativa de novas fases, em sua maioria proveniente da reação entre Si₃N₄ e La₂O₃, cujos picos são de baixa intensidade e aparecem na faixa de 2θ abaixo de 45°, mas responsáveis pelas características microestruturais e propriedades mecânicas das amostras sinterizadas. Não houve a identificação de fases oriundas da reação entre cBN durante o processo de sinterização desta composição. Isso pode significar que não houve interação química dos cristais de cBN com a matriz ligante de Si₃N₄, como ocorreu nas outras composições, mesmo que com baixa intensidade de pico.

A transformação de fase de cBN \rightarrow hBN só foi detectada na amostra sinterizada com 5 ciclos, mesmo assim com baixíssima intensidade de pico, sendo um fator desprezível para análise de comportamento microestrutural. Todos os ciclos mostram a coexistência dos pós de partida.

Um fato a se considerar é a alta intensidade do pico de silicato de lantânio (La₂Si₂O₇) apenas em 1 ciclo de sinterização. A presença desta fase na composição leva a suposição que não houve um consumo de aditivo em

quantidades suficientes para formação de solução sólida responsável pela transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ durante a sinterização. A partir de 1 ciclo registra-se o aparecimento de picos de baixa intensidade de SiO₂.

A formação de fases como LaSiON₇ consomem grande quantidade do aditivo presente na fase líquida para a formação de solução sólida, dificultando muito a densificação do material.

A transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ foi verificada através de identificação dos picos mais intensos de β -Si₃N₄ no 4 e 5 ciclos de sinterização. Conforme será visto posteriormente, a microestrutura das amostras com maior transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ é caracterizada por grãos alongados, com alta razão de aspecto, que contribuem para melhoria das propriedades mecânicas dos corpos sinterizados.

O aparecimento de picos de LaSiO₂N, La₂Si₂O₇, B₂O₃ e Si não ocorreram em todos os ciclos. Os picos de SiO₂ foram identificados em todos os ciclos, exceto em 1 ciclo. O emprego do aditivo óxido na composição das amostras contribuiu para a redução do aparecimento e para a baixa intensidade dos picos de B₂O₃. O aparecimento de picos de baixa intensidade da fase intergranular oxinitreto silicato de lantânio (La₂Si₂ON), identificado nos ciclos 3 e 5. Segundo observação de Santos (2004), esta é uma fase indesejável, pois o coeficiente de expansão térmica é baixo, assim como a temperatura de fusão, porém possui propriedades superiores à fase amorfa, comuns em cerâmicas à base de Si₃N₄. Sua presença pode ter originado de uma parcela do La₂O₃ que reagiu com SiO₂ presente na superfície do pó de Si₃N₄.

A temperatura de formação de líquido para composição com La₂O₃ é de aproximadamente 1450°C (Silva, 2000). Isso significa que a temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1800°C) ultrapassou a exigida. Assim, pode ter promovido a formação de uma fase amorfa intergranular que é menos dura e mais frágil. Esta fase residual nos contornos de grão da fase β -Si₃N₄ pode prejudicar as propriedades do produto final.

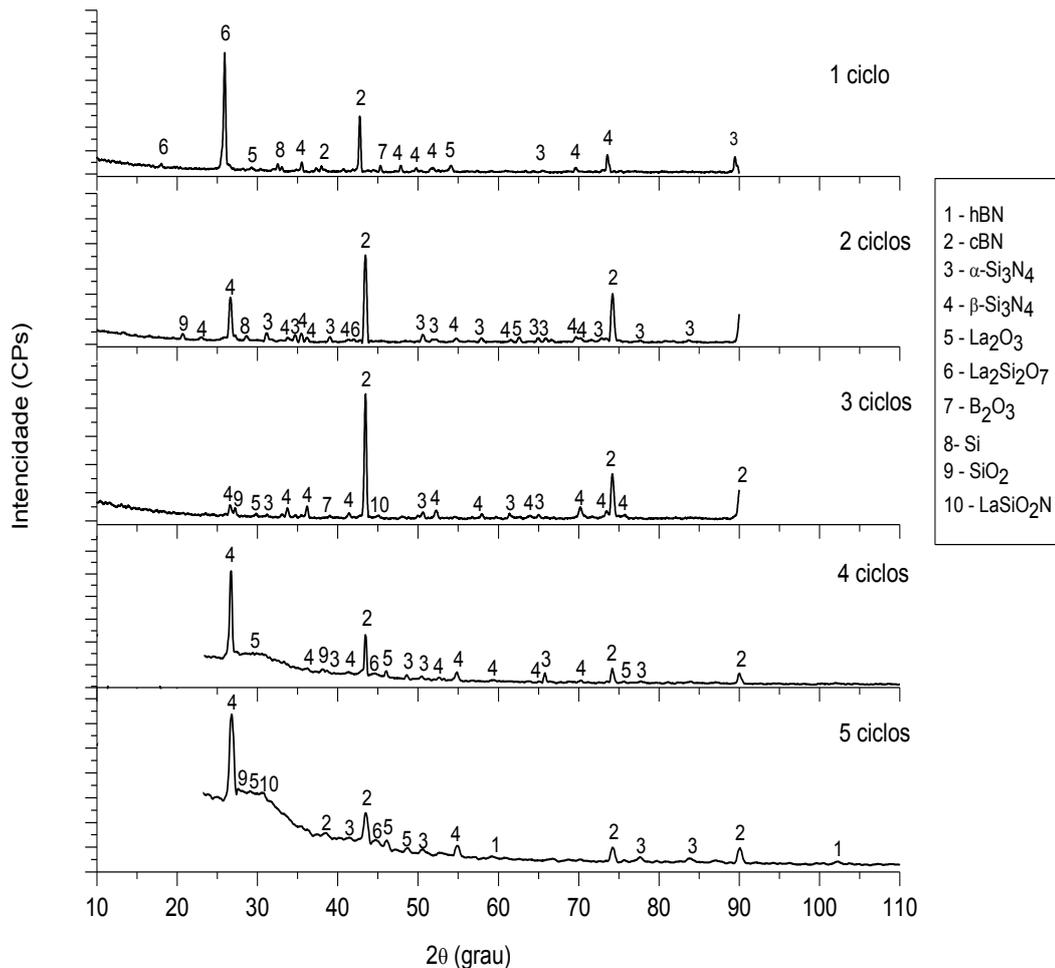


Figura 73 - Difratoograma de RX das amostras sinterizadas AM30SiLa60s.

Pode-se considerar que a utilização do aditivo favoreceu a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 . Houve a dissolução do La_2O_3 para formação do líquido viscoso em temperaturas elevadas, possibilitando uma maior solubilidade de grãos α - Si_3N_4 e subsequente precipitação de grãos β - Si_3N_4 . Estas são condições necessárias para que esta transformação seja bem sucedida. Visto que o crescimento e as propriedades dos grãos β - Si_3N_4 dependem das características da fase Intergranular. Entretanto, a adição La_2O_3 favoreceu o surgimento de algumas fases indesejáveis.

A substituição do íon La^{3+} nos sítios catiônicos pode provocar um aumento da difusão atômica, pela introdução de vacâncias favoráveis ao surgimento de grãos alongados de β - Si_3N_4 com alta razão de aspectos (picos mais largos), além de promover a diminuição da temperatura de transição.

4.4.2.3 - Amostras AM10Si60s

A figura 74 mostra os padrões do difratograma de raios X para as amostras sinterizadas 90%*cBN*-10%*Si₃N₄* com tempo de 60s e temperaturas de $\approx 1800^{\circ}\text{C}$ e o mecanismo de reação com a formação de fases cristalinas identificadas através de picos de intensidade. O objetivo principal é obter composições com alto índice de transformação de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, cujos grãos alongados com alta razão de espectro formando uma estrutura reforçada pelo entrelaçamento destes grãos. Assim sendo, é de suma importância à análise da microestrutura dos compósitos no que se refere ao grau desta transformação. De uma forma geral, quanto maior é o grau de transformação, melhores as condições de densificação dos compósitos (Chagas et al. 2011; Skury et al. 2012b; Yi Zhong, 2009).

De acordo com o difratograma todos os ciclos apresentaram alta intensidade de pico de *cBN*, o que se justifica considerando que as amostras apresentam alto teor de *cBN*. Considerando a importância da transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, a amostra de 3 ciclos foi a única que registrou a alta intensidade de pico da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

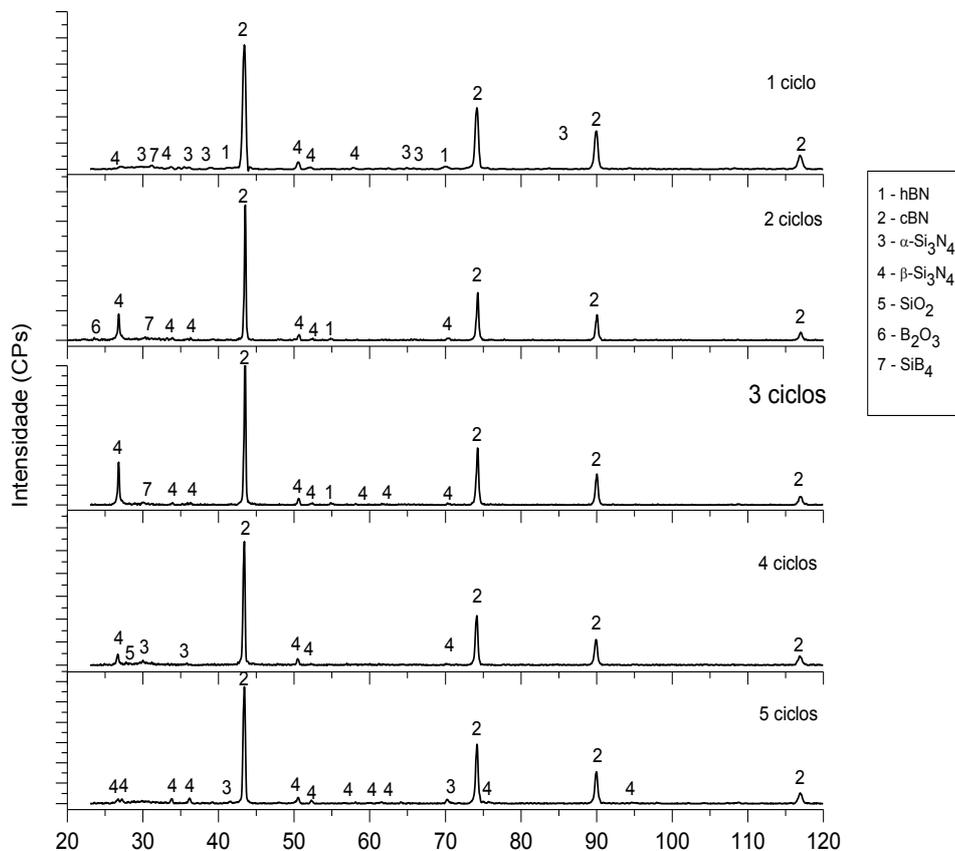


Figura 74 - Difratograma de RX das amostras sinterizadas AM10Si60s.

4.4.2.4 - Amostras AM10Si3min

Na figura 75, encontram-se os perfis de DRX das amostras contendo 90% cBN- 10% SiN₄ sinterizadas durante 3 min por ciclo.

Todas as amostras contendo 90% de cBN foram sinterizadas com os mesmos parâmetros de pressão. Buscou-se aumentar o tempo de sinterização de 60s para 3 min com redução da temperatura de sinterização e analisaram-se os efeitos na microestrutura e propriedades dos compósitos. Observando o DRX das amostras sinterizadas com 3 min, percebe-se uma clara semelhança com os perfis das amostras sinterizadas com 60s. A diferença está, mais precisamente, no aparecimento de picos de intensidades moderadas nas mostras de 2 e 3 ciclos sinterizadas com 60s. Apesar da baixa intensidade de picos da fase β -Si₃N₄ detectados nos DRX das mostras sinterizadas com 3 min, o aumento de tempo de sinterização contribuiu para melhoria das propriedades e maior densificação. De uma forma geral, entre as 4 composições estudadas, foi a que apresentou os menores índices de transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ em relação ao número de ciclos, conforme tabela 19.

O difratograma apresenta um elevado pico da fase β -Si₃N₄ na amostra com 1 ciclo de sinterização e picos de intensidade mais baixa de cBN, porém com aparecimento da fase hBN promovido pela transformação da fase cBN \rightarrow hBN. Os DRX apresentaram picos elevados de cBN que contribuem para o aumento e dureza dos compósitos.

Alguns picos dos difratogramas se sobrepõem quando identificados nas fichas JPCDF, o que gera possibilidade de duplicidade de valores, ou seja, de fases presentes. Pode ser o caso da alta intensidade do pico identificado como fase β da amostra de 1 ciclo, pois se encontra no eixo 2 θ de 26,65° que coincide com o pico de SiO₂. De acordo com a tabela 19, apenas as amostras sinterizadas com 1 e 5 ciclos exibiram alto grau de transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ (>84%), registrando nos outros ciclos uma taxa de transformação em torno de 60%.

DRX das amostras sinterizadas nas fases Si e SiB₄ surgem em picos de intensidades muito baixas. O aparecimento do silício puro é registrado nas amostras de 4 ciclos em um único pico de baixa intensidade. A pouca reatividade do cBN e Si₃N₄ interferiu na formação de novas fases com intensidades significativas de picos de DRX, exceto para a amostra de 1 ciclo. Estes resultados podem estar relacionados à falta de um aditivo, cabendo, muitas vezes, aos óxidos

presentes na superfície dos materiais de partida auxiliar na transformação, sendo o consumo desses aditivos durante a sinterização insuficiente para a formação de solução sólida, devendo os mesmos ser direcionados para a produção de fases intergranulares amorfas ou volatizados a temperaturas muito altas. Porém, compósitos a base de cerâmica de Si_3N_4 com grande teor de aditivos exibem maiores quantidades de fases intergranulares e, conseqüentemente, não apresentam bons desempenhos devido, provavelmente, ao amolecimento desta, provocando a movimentação dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ via fluxo viscoso e formando poros que levam a ruptura prematura do material. Conclui-se que uma pequena quantidade de aditivo (inferior 5%) tem conseqüências inversas e propicia um maior grau de transformação de grãos $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e formação de novas fases benéficas às propriedades do produto final.

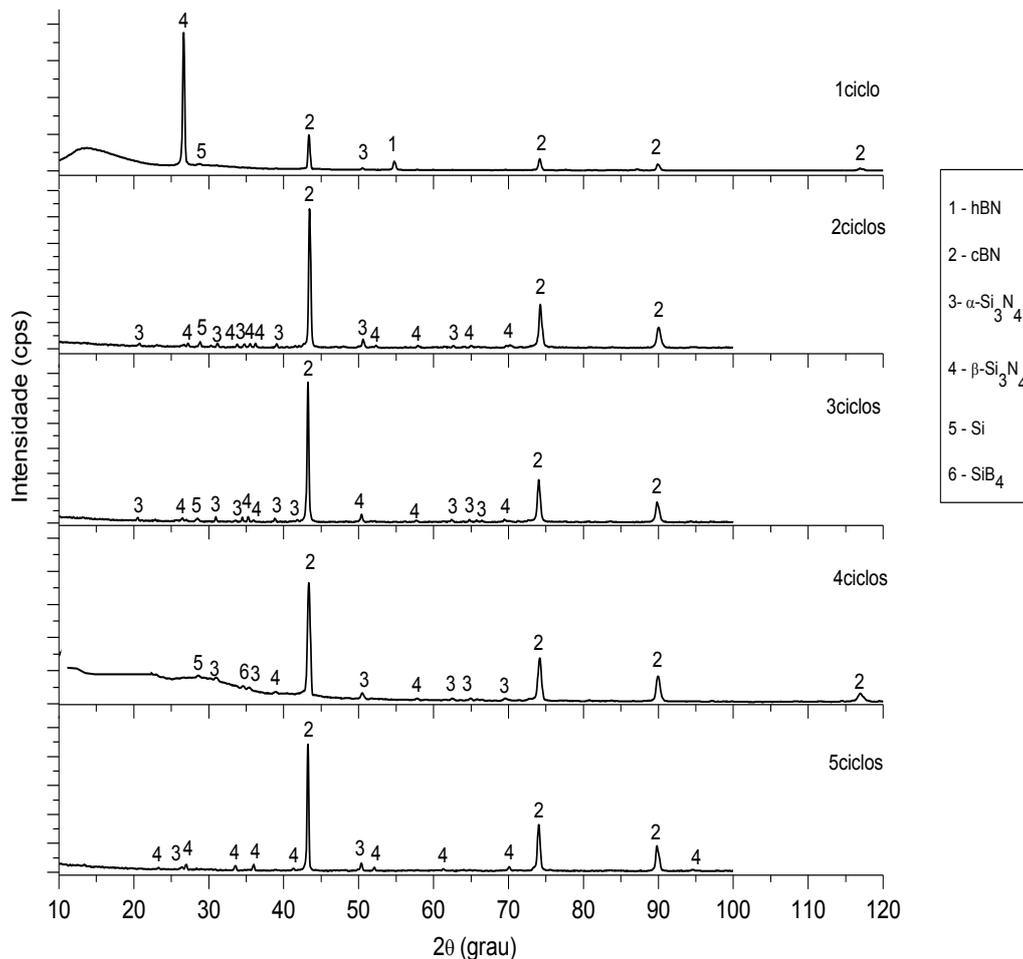


Figura 75 - Difratoograma de Rx das amostras sinterizadas AM10Si3min.

4.4.3. – Efeito do grau de transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄

A análise quantitativa das fases formadas durante o processo de sinterização é muitas vezes dificultada por causa do número de variáveis que estão envolvidas na determinação das quantidades relativas de cada fase. Dentre as variáveis importantes estão: os coeficientes de absorção, o tamanho das partículas que interferem diretamente na identificação e a resolução de picos de difração que podem estar sobrepostos e, por fim, uma intensidade muito baixa dificultando a identificação. Porém as fases de interesse que comumente ocorrem em cerâmica de Si₃N₄ são α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, SiO₂ e Si livre e para cBN é, em especial, B₂O₃.

Observando os picos nos DRX das amostras sinterizadas, pode-se estimar o grau de transformação (G_T) das fases de α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄ a partir da relação entre as intensidades desses picos. Na tabela 19 estão agrupados os valores obtidos para o comportamento do grau de transformação em função do número de ciclos e estão representados no gráfico da figura 76.

Tabela 19 – Grau de transformação α -Si₃N₄ \rightarrow β -Si₃N₄ (%).

Amostra	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si 60s	AM10Si 3min
1 ciclo	90,8	100	87,6	100
2 ciclos	70,9	66,3	100	57,9
3 ciclos	100	89,7	100	51,10
4 ciclos	100	78,1	83,4	61,6
5 ciclos	61	74,9	85,9	83,9

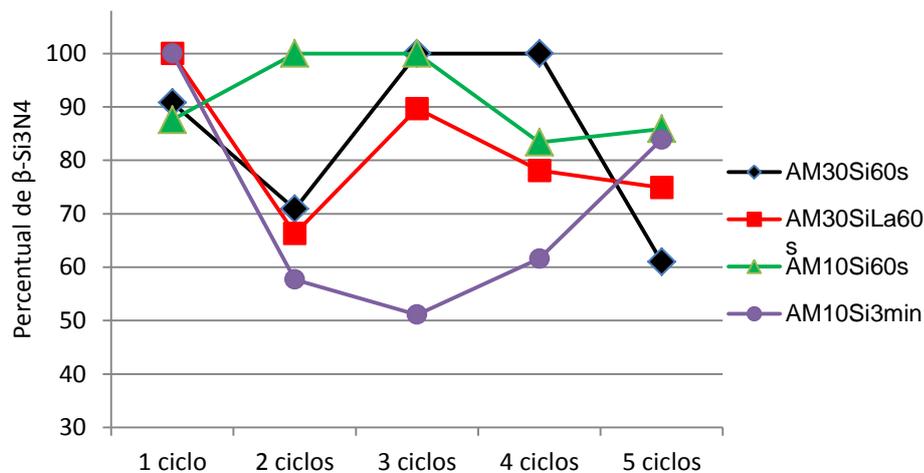


Figura 76 – Grau de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ em função do número de ciclos.

Em termos gerais, quanto maior é o grau de transformação, melhores são as condições de densificação dos compósitos (Yi zhong et al. 2009).

Os resultados apresentados deixam clara 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 na maioria das amostras. Este fato pode ainda estar associado às grandes dificuldades encontradas na sinterização do Si_3N_4 observadas neste e em outros trabalhos (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 para as amostras AM30SiLa60s. Observa-se que a relação das fases α e β - Si_3N_4 se alteram com o aumento número de ciclos. A tendência apresentada pelas composições foi de um maior percentual de transformação em detrimento do aumento da temperatura, cuja influência foi maior que o tempo prolongado de sinterização. Entretanto, para as amostras AM10Si3min, o aumento do tempo de sinterização apresentou um efeito positivo para o valor de densidade das amostras, mas com reflexos na tenacidade com conseqüente queda do G_T de fase $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 .

Como já foi visto normalmente o transporte de massa e a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 ocorre aproximadamente entre 1550°C e 1700°C, em conseqüência do processo de solução e reprecipitação.

Dados relevantes com relação à adição do óxido de lantânio podem também ser extraídos da tabela 19. Comparando-se os grupos AM30Si60s e AM30SiLa60s, observa-se que, contrariamente a algumas publicações na literatura, em termos de densificação as amostras com La_2O_3 tiveram um G_T da fase $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 , inferior às amostras com os mesmos parâmetros de sinterização sem a presença do óxido, porém densidades com valores bem próximos.

4.4.4 – Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica.

A microestrutura foi avaliada em termos de homogeneidade da mistura, características da fase predominante e composição química. Para a análise da composição química utilizou-se EDS acoplada ao MEV.

Observa-se que nas análises microestrutural das amostras sinterizadas certa complexidade, principalmente nas composições com adição de La_2O_3 . A dificuldade de densificação de compósitos com alto teor de cBN com matriz de

Si_3N_4 tem sido relatada na literatura devido às características covalentes das ligações que lhes conferi alta dureza.

A sinterização via altas pressões gera tensões internas de tração nos contornos de grão que não podem ser totalmente eliminadas por causa de restrições geométricas das amostras em função do dispositivo e matrizes de sinterização. Estas tensões atuam sobre as falhas existentes resultando, muitas vezes, em trincas nas amostras. Nesta ótica, a ausência de trincas e de poros pode comprovar a eficiência da sinterização, assim como a formação de novas fases, a interação entre os grãos de cBN e a matriz ligante, entre outros aspectos.

Cada composição teve um comportamento distinto em relação às características microestrutural que devem ser analisados separadamente. Vale lembrar que os parâmetros de temperatura, pressão, tempo e potência foram mantidos invariáveis, ou seja, temperatura de 1800°C e pressão de 7,7GPa, em tempo de 60s, exceto para a amostra AM10Si3min, cujo tempo de sinterização por ciclo foi estabelecido em 3 min com redução da potência para de 900W, ou seja, uma redução de temperatura.

4.4.4.1 – Amostra *AM30Si60s*

A figura 77 mostra as micrografias com detalhes dos efeitos da sinterização na microestrutura das amostras sinterizadas AM30Si60s e a morfologia dos grãos de Si_3N_4 na região de fratura das amostras com 1 ciclo e 3 a 5 ciclos. A amostra com 1 ciclo apresenta regiões não homogêneas com a presença de grãos equiaxiais da $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e grãos alongados da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dispostos aleatoriamente nos contornos de grãos de cBN e o aparecimento de poros, principalmente na região vítrea, o que pode ter contribuído para um índice de densidade de 94%. As amostras sinterizadas com 3 ciclos apresentaram maior transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, entrelaçados com alta razão de aspecto (destaque e círculo) com pequenos poros. Nota-se o aparecimento de fibras (*Whiskers*). Observa-se uma transformação na microestrutura com maior densificação e homogeneidade nas amostras de 4 ciclos com grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dispersos na matriz. As amostras com maior tempo de sinterização (5 ciclos) apresentam regiões vítreas com a presença de poros arredondados e trincas intergranulares e transgranulares.

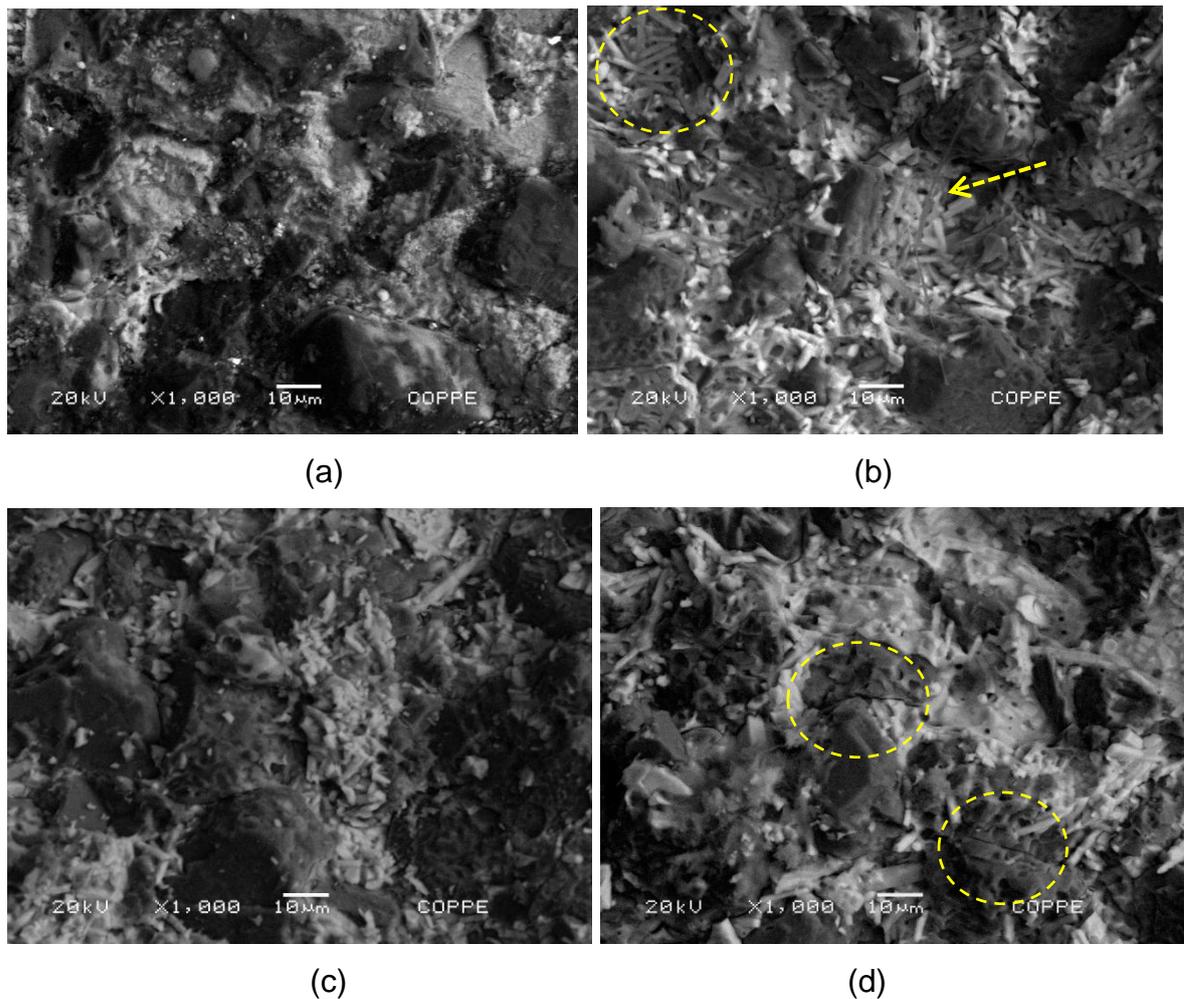


Figura 77 - Micrografias das Amostras AM30Si60S obtidas no MEV: (a) 1 ciclo, (b) 3 ciclos, (c) 4ciclos, (d) 5 ciclos.

Cada ciclo de sinterização das amostras AM30Si60s será analisado separadamente para melhor compreensão das alterações microestruturais em relação ao tempo de manutenção dos parâmetros de sinterização.

A figura 78 apresenta a micrografia de um segundo lote de amostras sinterizadas com 1 ciclo. As imagens da superfície fraturada 78(a) obtida por MCL demonstra, de uma forma geral, uma boa distribuição dos grãos de cBN na matriz de Si_3N_4 . Observando com mais detalhes nota-se pequenos poros (setas) distribuídos pela superfície de fratura da amostra, alguns grãos de cBN recobertos pela matriz ligante. Em algumas regiões da amostra a presença uma fase intergranular mais grosseira, que é a dominante, não preenche todos os contornos dos grãos de cBN, o que pode prejudicar a sua retenção na matriz. Porém de um modo geral, a amostra apresentou um matriz com boa aderência aos grãos de

cBN, como pode ser visualizada na imagem de 78(c), mas com o aparecimento de grandes poros. A imagem 78(d) revela o surgimento dos grãos β - Si_3N_4 com morfologia alongada, com pouca razão de aspecto, grãos equiaxiais da fase α - Si_3N_4 e o surgimento de trincas intergranulares na interface matriz e grão de cBN e poros.

A diferente morfologia da matriz composta pela cerâmica de Si_3N_4 se deve ao mecanismo de nucleação e crescimento dos materiais constituintes, especialmente dependentes das características da fase intergranular, a fase de SiO_2 que não se dissolveu e da taxa de transformação e crescimento dos grãos de fase β .

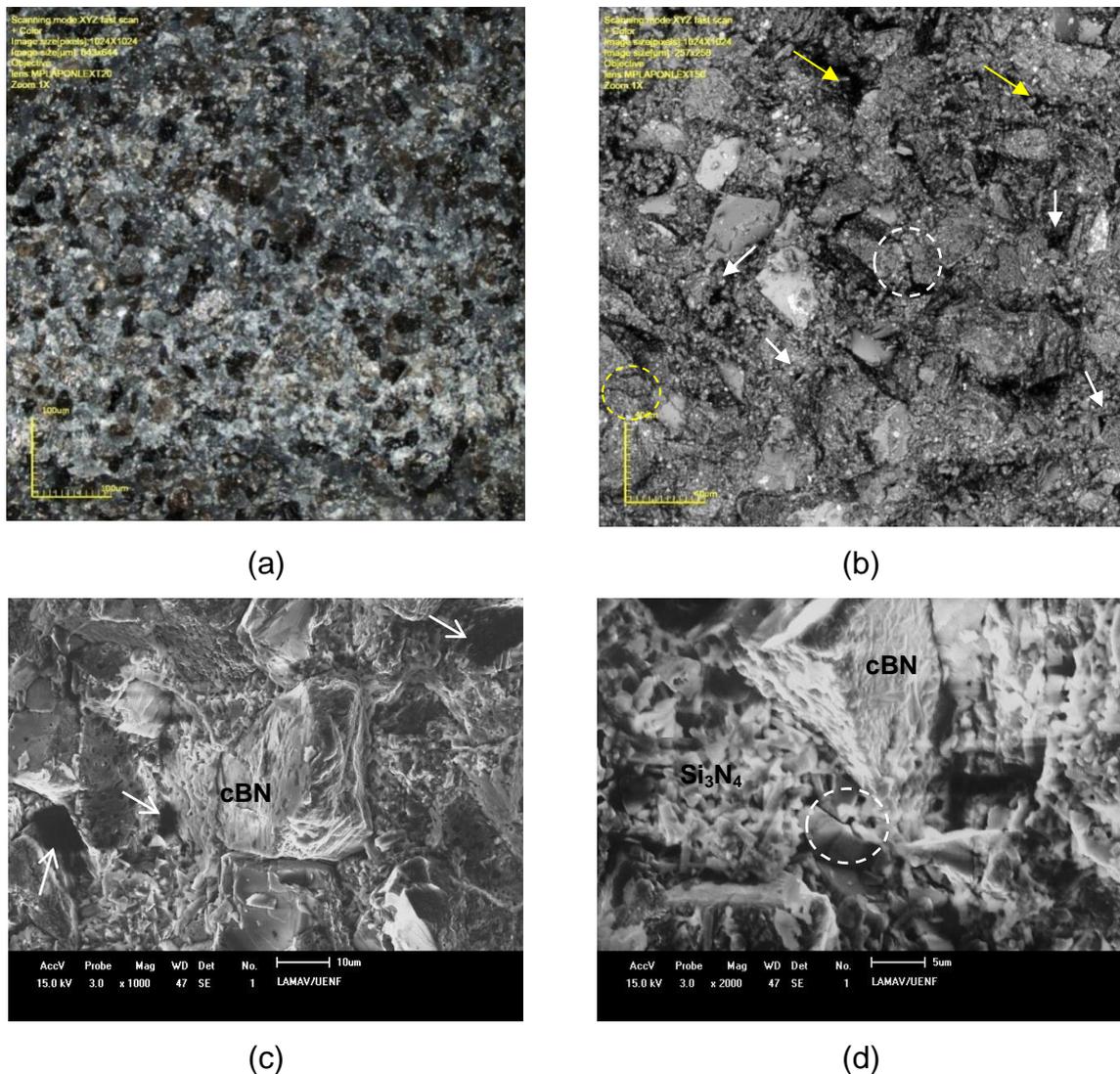
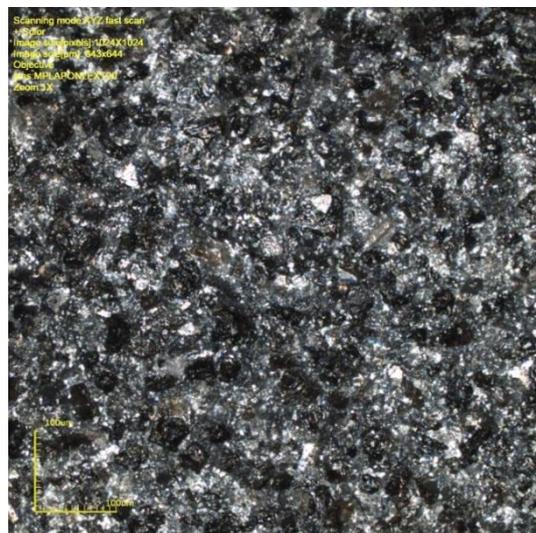


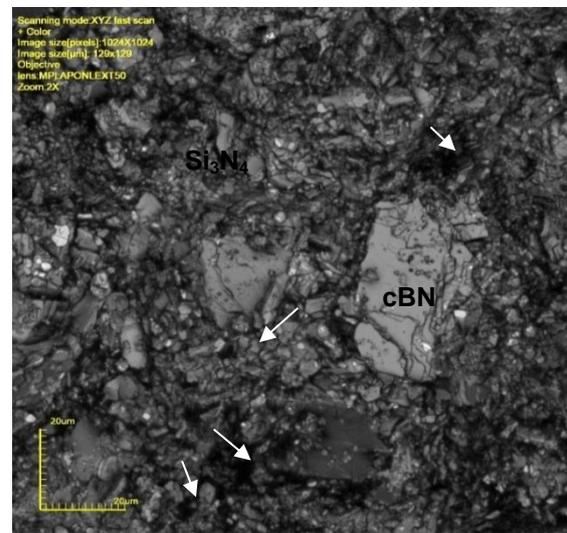
Figura 78 – Microestrutura da Amostra AM30Si60s-1ci - lote 2: (a)(b) MCL (c)(d) MEV.

As micrografias das amostras sinterizadas com 2 ciclos estão representadas da figura 79. Observa-se que os grãos de cBN estão homoganeamente

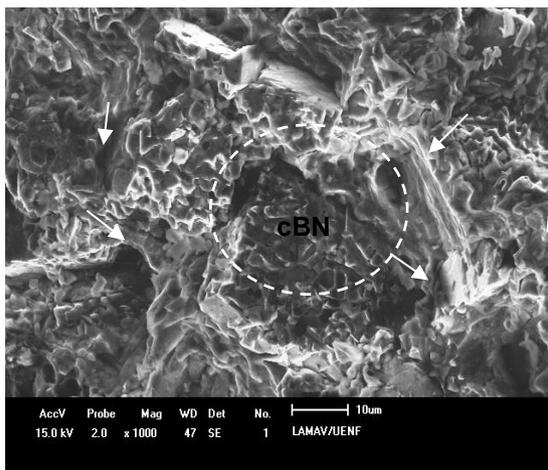
distribuídos na matriz de Si_3N_4 . A microestrutura da amostra difere das amostras sinterizadas com 1 ciclo principalmente em relação à adesão dos grãos de cBN à matriz que apresenta um aspecto granular, típico de grãos equiaxiais da fase α - Si_3N_4 e característicos de materiais cerâmicos, o que pode ser melhor percebido no detalhe mostrado na figura 79(c). Nas amostras sinterizadas com 2 ciclos a estrutura cristalina da fase α - Si_3N_4 , iniciada com o processo de saturação do líquido viscoso, se solidifica e envolve o contorno e a superfície dos grãos de cBN. Observa-se o surgimento de poros e trincas intergranulares, conforme detalhe apresentado na figura 79(d).



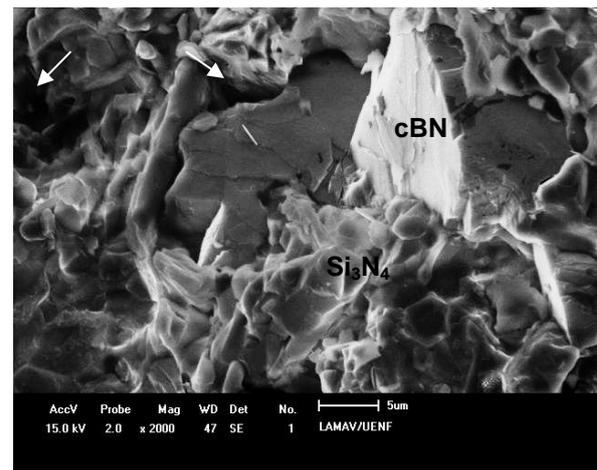
(a)



(b)



(c)



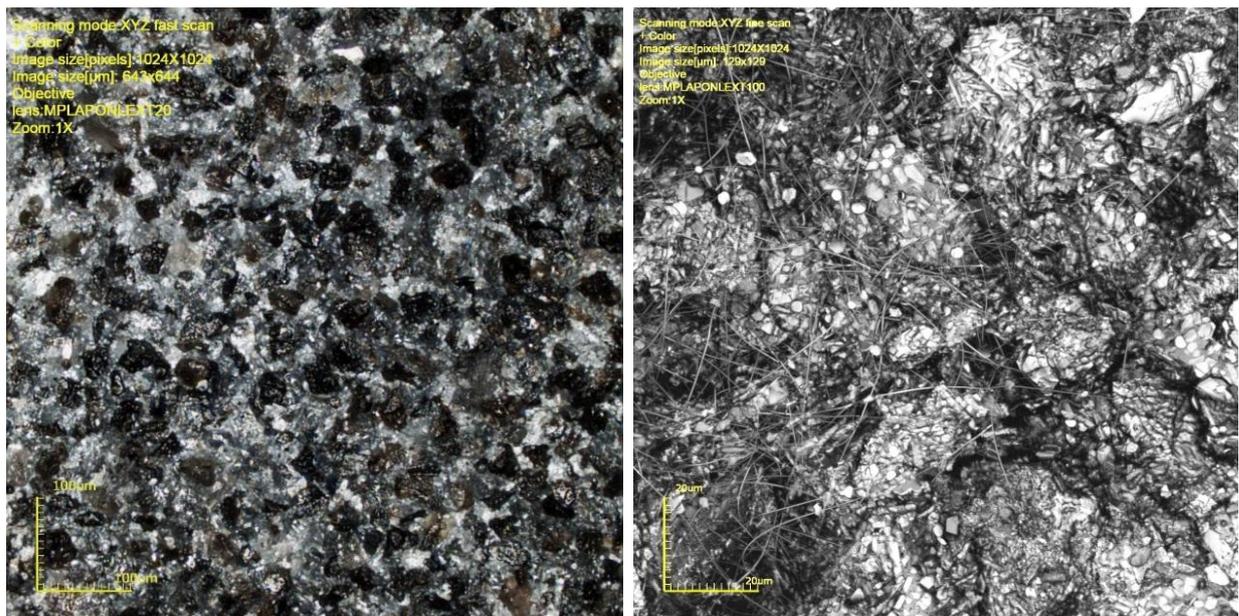
(d)

Figura 79 - Microestrutura da Amostra AM30Si60s-2ci: (a)(b) MCL (c)(d) MEV.

A partir da análise das figuras 78 e 79 pode se concluir que 1 e 2 ciclos de sinterização ainda não foram suficientes para obtenção de compactos com densidade superior a 95% e com índice de transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ desejada. Com o aumento do ciclo de sinterização não houve alteração significativa da densificação, porém surgiram poros e trincas intergranulares. Este fato pode ser justificado pela pouca presença de grãos alongados da fase β -Si₃N₄ identificados nas micrografias e pela redução da intensidade do pico DRX em 2 ciclos.

O aspecto microestrutural das amostras sinterizadas com 3 ciclos está apresentado na figura 80. Conforme observação de Yang et al. (2001) a dissolução-reprecipitação é acelerada pela aplicação de pressão por tempo mais prolongado, alterando assim a morfologia das partículas. As figuras 80(a) e 80(b) deixam evidente este processo que se observa uma maior homogeneidade na distribuição dos grãos e cBN pela amostra. Na figura 80(b) pode se identificar estruturas em forma de fibras finas e alongadas (*whisker*) concentradas nas regiões de maior porosidade. A figura 80(c) apresenta uma microestrutura da matriz formada quase que totalmente por grãos alongados de β -Si₃N₄ uniformemente distribuídos entre os grãos de cBN com alta razão de aspecto. Nota-se o aparecimento das fibras (seta pontilhada) surgindo dos poros, o que pode ser melhor observado na figura 80 (b).

O brilho observado nas amostras pode ser atribuído à presença do silício (semicondutor) que muitas vezes dificulta a obtenção de imagens por MCL.



(a)

(b)

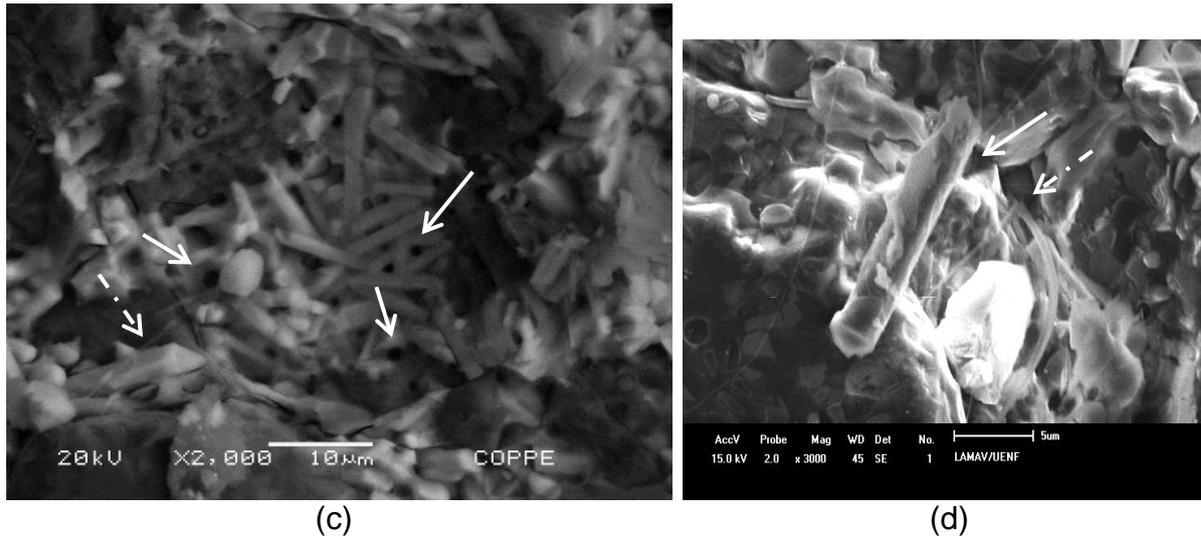


Figura 80 – Microestrutura da Amostra AM30Si60s-3ci: (a)(b) MLC – concentração de fibras na região de poros; (c)(d) MEV - surgimento da fibra no interior do poro.

A análise por EDS feita pontualmente na fibra (*whisker*) da amostra AM30Si60s-3ci pode ser observado na figura 81. Na análise aparecem picos de alumínio e pico, significativo, de magnésio (Mg). Este último pode ter sido proveniente do pó de partida, pois o Mg e outros elementos alcalinos são utilizados como catalisadores na síntese de cBN. O ponto 2 foi identificado como cBN e o ponto 3 sendo Si₃N₄.

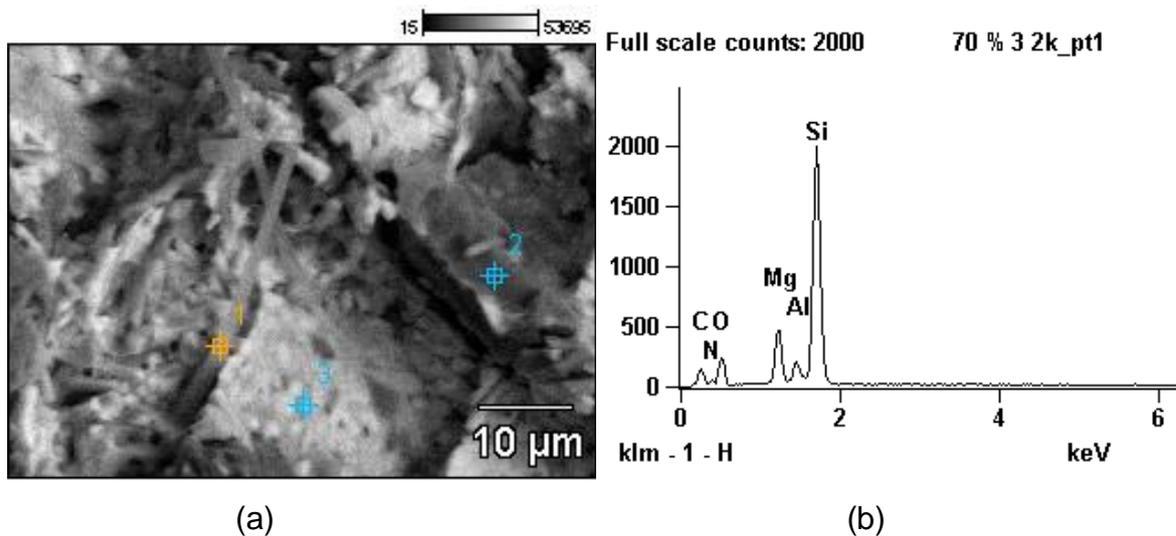
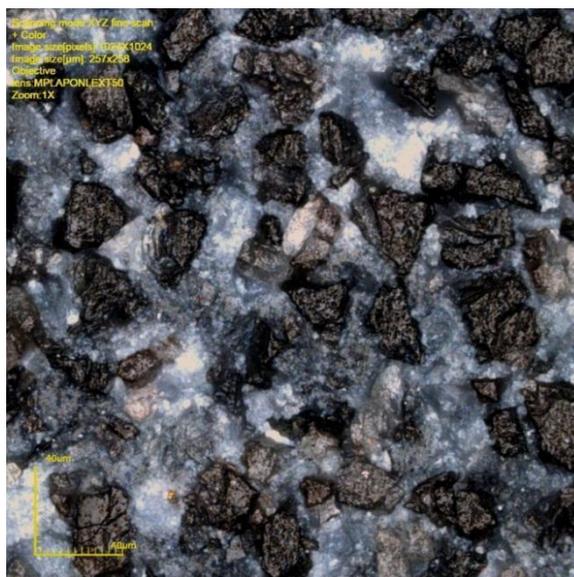


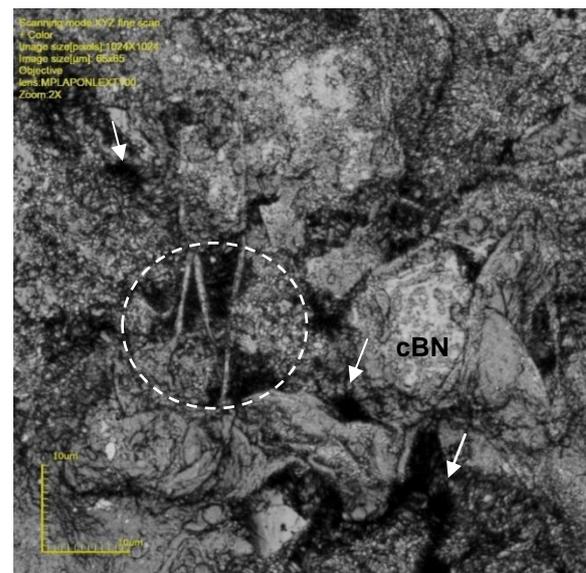
Figura 81 – (a) Microestrutura da amostra (MEV) e (b) análise química por EDS da fibra (*Whisker*).

As amostras sinterizadas com 4 ciclos apresentam características microestruturais, de densidade e índice de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ próximos das amostras sinterizadas com 3 ciclos. A Figura 82(a) apresenta uma microestrutura com distribuição uniforme dos grãos de cBN na matriz de Si₃N₄. Uma camada espessa e grosseira de material ligante compõe uma grande parte da matriz. A característica da microestrutura pode ser atribuída à forma amorfa do Si₃N₄ ou mesmo a presença de hBN, uma estrutura macia que solidificou. A superfície da amostra analisada foi lixada com disco de diamante antes de micrografadas, o que provocou o desprendimento de alguns grãos e da própria matriz com uso de fluido (água), figura 82(b). Com 4 ciclos de sinterização as fibras finas e alongadas encontradas nas amostras sinterizadas com 3 ciclos deram lugar a fibras grossas junto aos poros, com característica de “pontes”. Esta microestrutura pode ser vista em detalhe na figura 82(c).

Normalmente, as formas alongadas dos cristais de β -Si₃N₄ só podem ser visíveis no MEV em aumentos superiores a 1000x. Na figura 82(d) a matriz ligante com morfologia típica de grãos α -Si₃N₄ envolve parte da superfície de grãos de cBN. Em aumentos inferiores a 1000x (MEV), apresentam uma forma métrica devido ao aglomerado dos grãos característico da fase α -Si₃N₄. O que pode ser melhor observado na imagem 82(d) ampliada, bem como o aparecimento de trincas transgranulares e intergranulares, oriundas da tensão gerada durante a sinterização e da diferença de expansão entre a matriz e os grãos de cBN.



(a)



(b)

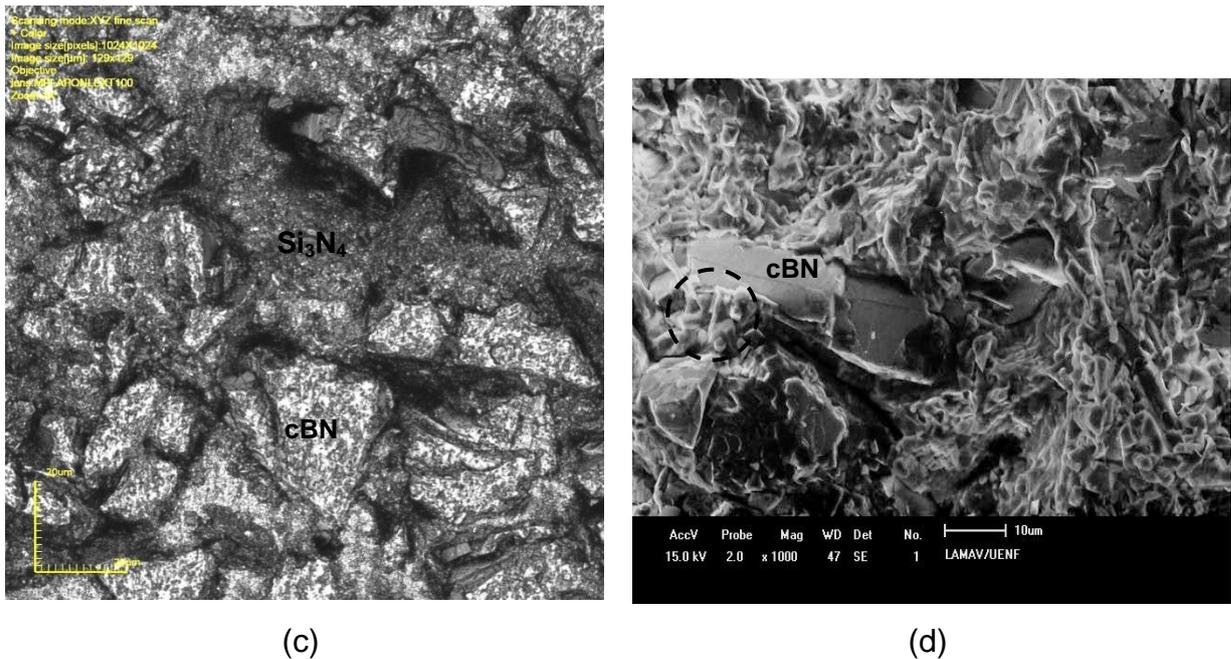


Figura 82 - Microestrutura da amostra AM30Si60s-4ci: (a)(b)(c) MLC (d) MEV.

A ruptura do grão ocorre, na maioria dos casos, nos limites entre a matriz e as partículas de cBN . Isto significa que a força de adesão entre o composto ligante e as partículas de cBN está relativamente fraca. Estas fraturas intergranulares podem provocar o desprendimento dos grãos de cBN .

Em relação as imagens da Figura 83, referente às amostras sinterizadas com 5 ciclos, pode ser observado o desaparecimento, por completo, das fibras (*Whisker*) e uma distribuição homogênea dos grãos de cBN na matriz de Si_3N_4 . A figura 83(b) mostra uma camada espessa de matriz ligante preenchendo as interfaces dos grãos de cBN de uma forma mais eficaz. Apresenta um aspecto de re-solidificação (recozimento) após o amolecimento com a aplicação de alta temperatura e pressão por tempo prolongado e regiões com desprendimento de grãos. O mesmo pode ser observado na figura 63(c). Possivelmente a amostra apresenta algumas áreas com matriz cerâmica vítrea de características morfológicas “plásticas” com poros arredondados. O aparecimento de trincas intergranulares e transgranulares é também identificado nas imagens. A camada de B_2O_3 , presente na superfície das partículas de cBN em temperaturas superiores de sinterização, pode ser responsável pelo aparecimento de poros na com estruturas, o que são características indesejáveis.

Quando a sinterização não é realizada adequadamente, a contração, inerente a densificação pode resultar em distorções, trincas, e não completar a densificação ou mesmo reunir todos estes problemas. Em termos da composição química, o teor de oxigênio pode afetar a densificação, o desenvolvimento microestrutural e a composição da fase intergranular de forma significativa.

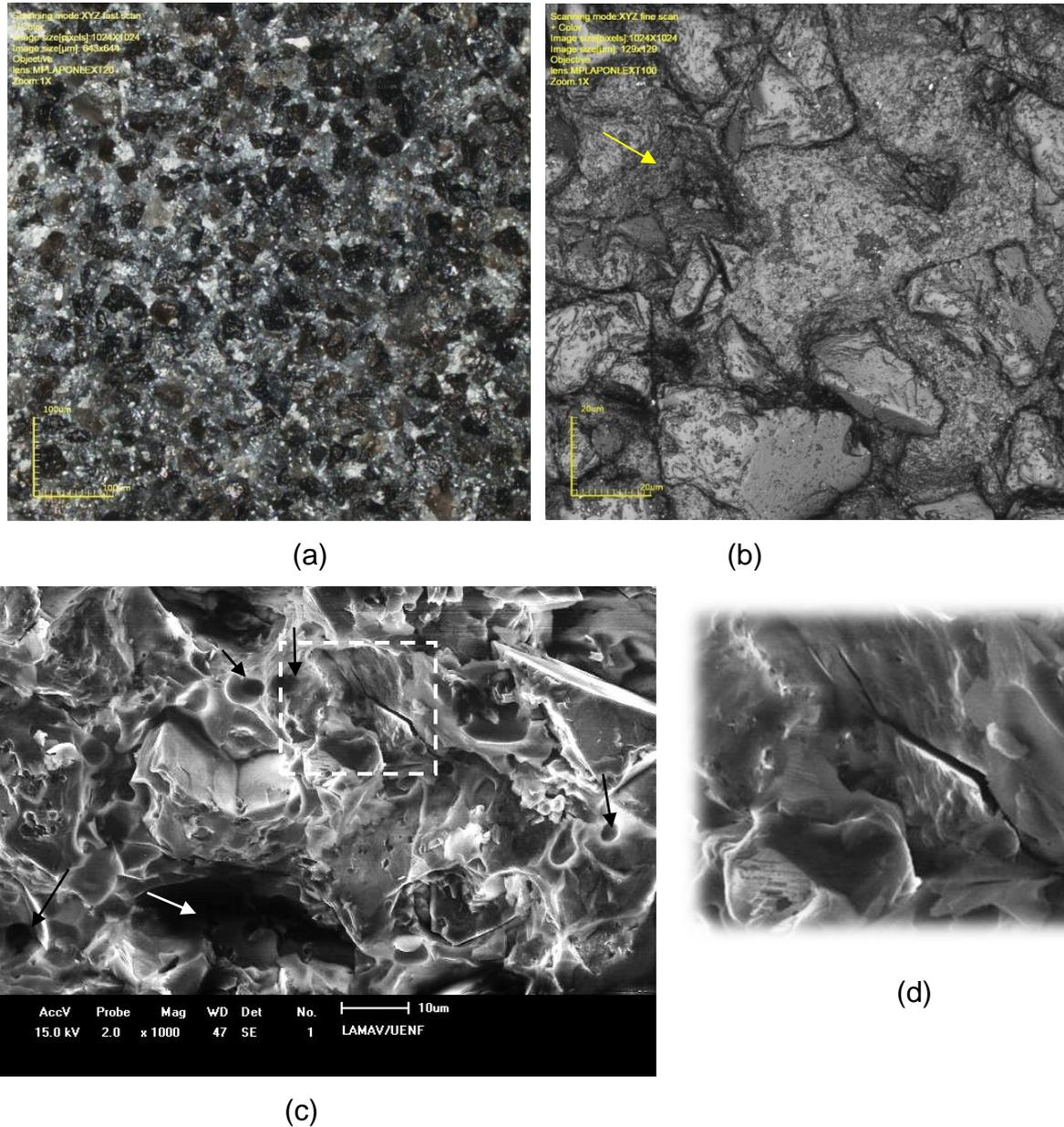


Figura 83 - Microestrutura da amostra AM30Si60s-5ci: (a)(b) MCL, (c)(d) MEV.

Em uma análise geral das amostras sinterizadas com 4 e 5 ciclos pode-se concluir que a matriz de Si_3N_4 não conseguiu reter os grãos de cBN durante o tratamento metalográfico (lixamento), o que demonstra pouca eficiência quanto a este requisito essencial para uma ferramenta de corte, o que deverá ser melhor

avaliado durante o teste de torneamento. As amostras de 5 ciclos comportaram melhor que as de 4 ciclos; ambas tiveram uma redução nos valores de densidade, porém a amostra de 5 ciclos teve o mais baixo índice de transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. Isso demonstra que a manutenção dos parâmetros de sinterização das amostras de 4 e 5 ciclos não apresentou os resultados esperados, podendo ser utilizada para amostra com 70% de cBN e 30% de matriz de Si₃N₄ 3 ciclos. Mesmo nestas condições as amostras de 3 ciclos precisam alcançar melhorias na microestrutura.

4.4.4.2 – Amostra AM30SiLa60s

As micrografias referentes a amostras AM30SiLa60s com 70% de cBN e adição de 6,5% de La₂O₃ na composição estão apresentadas nas figuras 84 e 85. As imagens permitem avaliar a microestrutura e a morfologia dos grãos dos compostos sinterizados utilizando um oxido de metal de Terras Raras como aditivo.

A comparação entre as microestruturas das superfícies lixadas e polidas das amostras sinterizadas com 1 a 3 ciclos pode ser observada na figura 84. Muitos grãos foram desprendidos durante o lixamento com disco de diamante da amostra de 2 ciclos. A matriz de Si₃N₄ não conseguiu reter os grãos de cBN formando depressões junto às regiões de arranchamento, o que quase não ocorreu nas amostras de 1 e 4. Na superfície da amostra de 2 ciclos de sinterização formaram-se rios esbranquiçados, com concentração de fases provenientes da mistura de Si₃N₄ com o La₂O₃. Em geral, houve uma distribuição homogênea dos grãos de cBN pela matriz.

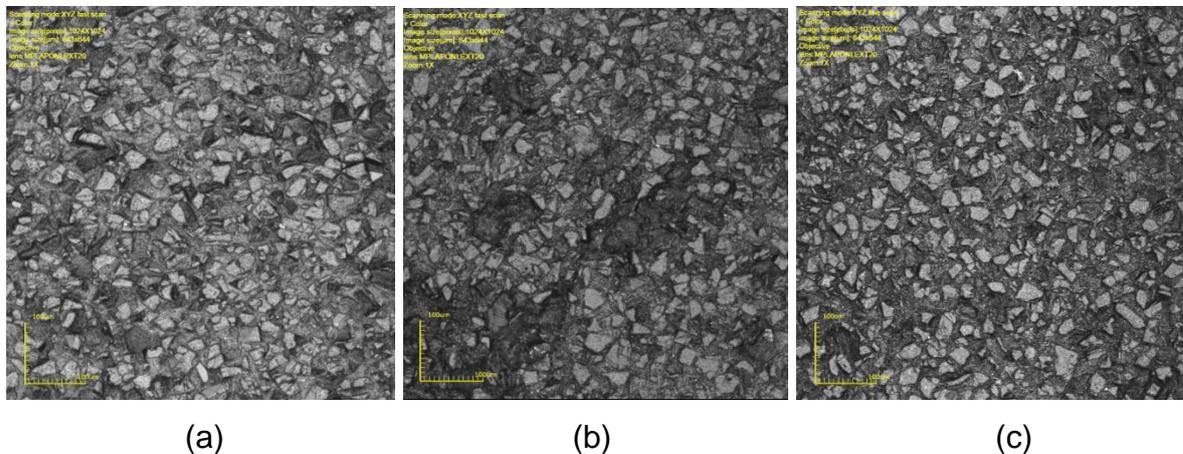
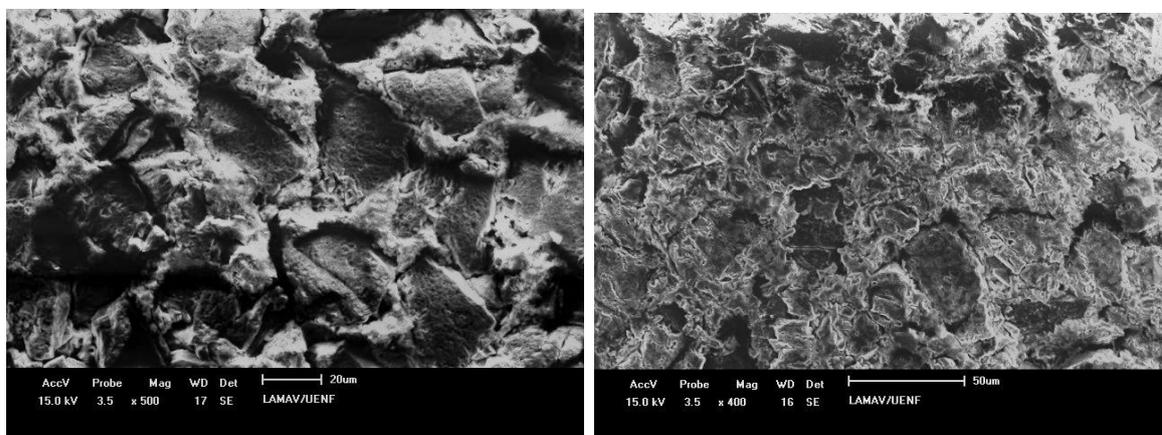


Figura 84– Microestrutura da superfície das amostras AMSi30La60s obtidas por MCL: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos e (c) 3 ciclos.

A figura 85 apresenta, com mais detalhes as imagens das microestruturas das amostras sinterizadas com 1 a 3 ciclos e com 5 ciclos.

Observa-se nas amostras de 1 ciclo a presença de uma matriz que envolve os grãos de cBN, muitas vezes, ultrapassando o nível da superfície dos grãos, de acordo com a imagem 85(a). Esta amostra não promoveu a densificação completa devido à presença de poros, mas possibilitou a formação de novas fases. Segundo resultados do difratograma (figura 85), na amostra com 1 ciclo de sinterização identificou-se um pico com alta intensidade da fase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, e o aparecimento da fase LaSiO_2N a partir de 3 ciclos; esta última fase pode se dissociar em uma fase vítrea. O aumento obtido nas micrografias não permitiu identificar com clareza grãos alongados originários da transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. O aditivo, também, pode reagir com a camada de sílica (SiO_2) presente na superfície das partículas de Si_3N_4 , e fundir-se a temperaturas inferiores às de sinterização, formando oxinitretos líquidos e silicatos que podem ser responsáveis pelo aparecimento de poros na estrutura, deteriorando as propriedades dos compósitos.

As amostras sinterizadas com 2 e 3 ciclos nas figuras 85(b)(c), exibem microestruturas com características próximas, ou seja, a presença da morfologia de grãos alongados em algumas regiões, diferentes dos grãos da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (figura 85b), a existência de uma matriz grosseira que envolve os grãos de cBN e o desprendimento (*pull out*) de alguns grãos de cBN causada pelo lixamento, que não prejudicam as propriedades finais do material. Estes desprendimentos de grãos são observados com menor frequência quando são analisadas as áreas de fraturas das mostras. As setas na micrografia da amostra de 3 ciclos da figura 85(c) indicam alguns poros formados durante a sinterização e a presença de trinca transgranular.



(a)

(b)

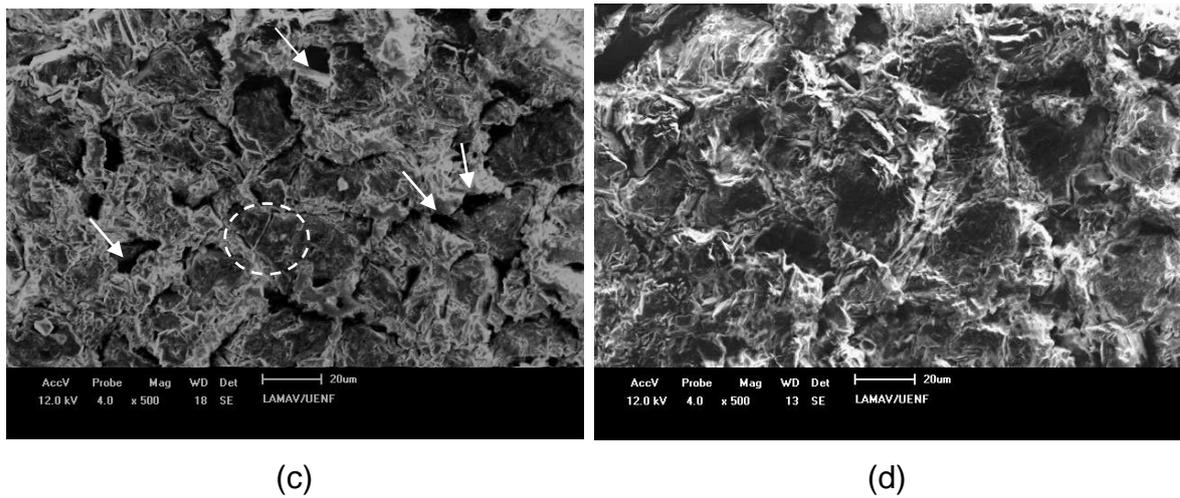


Figura 85- Microestrutura da amostra AM30SiLa60s obtidas por MEV: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos) e (d) 5 ciclos.

As imagens obtidas por MEV da microestrutura da amostra de 2 e 3 ciclos, presentes na figura 86, revelam a morfologia de grãos alongados, diferentes das características dos grãos de β - Si_3N_4 . Esta morfologia pode ser atribuída a dificuldade em controlar a formação da microestrutura de cerâmicas de Si_3N_4 , ou seja, taxa de crescimento dos grãos ou a viscosidade, fatores que estão diretamente relacionados com os parâmetros de sinterização e com quantidade e tipos de aditivos utilizados na composições. Também se identifica uma região da matriz mais homogênea, formada por uma massa mais escura e compacta. São superfícies que passaram por lixamento e apresentam regiões com arrancamento de grãos de cBN. A imagem permite melhor visualização da microestrutura: detalhes da textura e sedimentação da matriz, o crescimento de grãos na matriz de Si_3N_4 . Esta fragmentação pode ser causada pelas tensões geradas na sinterização cíclica e durante a mudança de ciclo com redução da pressão e temperatura.

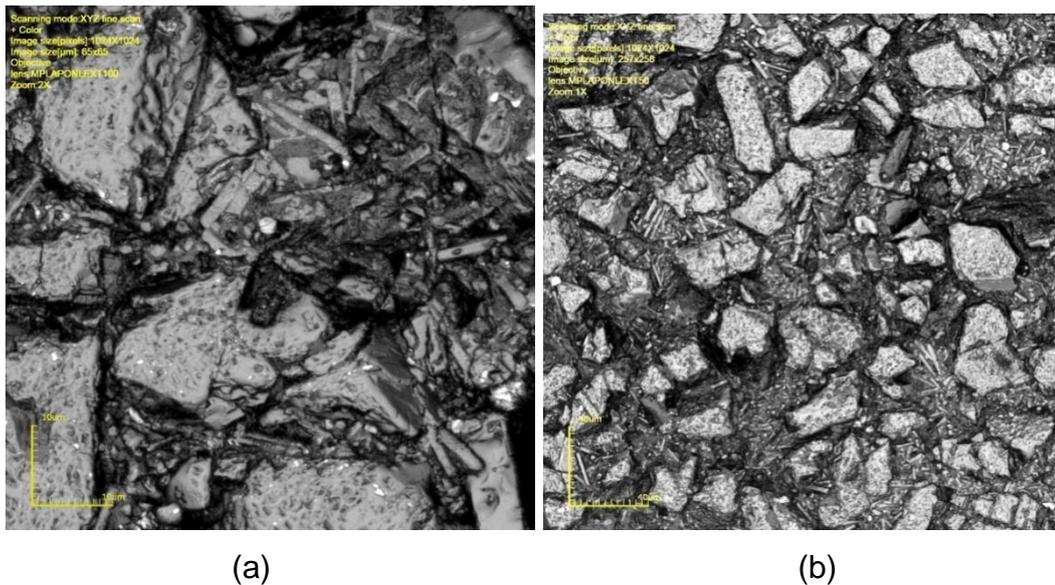


Figura 86 - Microestrutura da amostra AM30SiLa60s obtida por MCL: (a) 2 ciclos e (b) imagem em 3D da amostra com 3 ciclos de sinterização.

Uma microestrutura com distribuição homogênea de grãos de cBn na matriz de Si_3N_4 pode se observada na micrografia da amostras AM30SiLa60s-4ci representada na figura 87a. Porém, em um aumento pode-se evidenciar o aparecimento de trincas intergranulares e transgranulares na micrografia da amostra da figura 87b, provavelmente, causadas por tensões residuais superficiais, durante o processo de sinterização da amostra.

A fratura de aspecto transgranular ocorre pela quebra dos cristais que pode resultar em desprendimento dos grãos da matriz. Este tipo de fratura é indicação de uma adesão mais efetiva entre as partículas de cBN e o ligante, pode ser observada durante todos os ciclos de sinterização, porém com maior frequência nas micrografias da amostra de 4 ciclos, conforme apresentado na figura 87b.

Uma das possibilidades da quebra de grãos ocorre quando seu limite de crescimento é interrompido por outra partícula, a energia limite irá diminuir por um valor proporcional à área transversal da partícula. Uma tensão terá então de ser aplicada para ultrapassar o limite, o que provoca a quebra da partícula. Claramente, as partículas menores oferecem menos risco de quebra que as maiores. Além disso, são mais susceptíveis a se tornarem inclusões dentro do grão, porque a diminuição da energia para atinge seus limites é pequena podendo ser e facilmente rompidos. Por outro lado, as partículas maiores tendem a

permanecer nos limites de grão porque eles diminuem significativamente a energia de ligação exigindo maiores tensões.

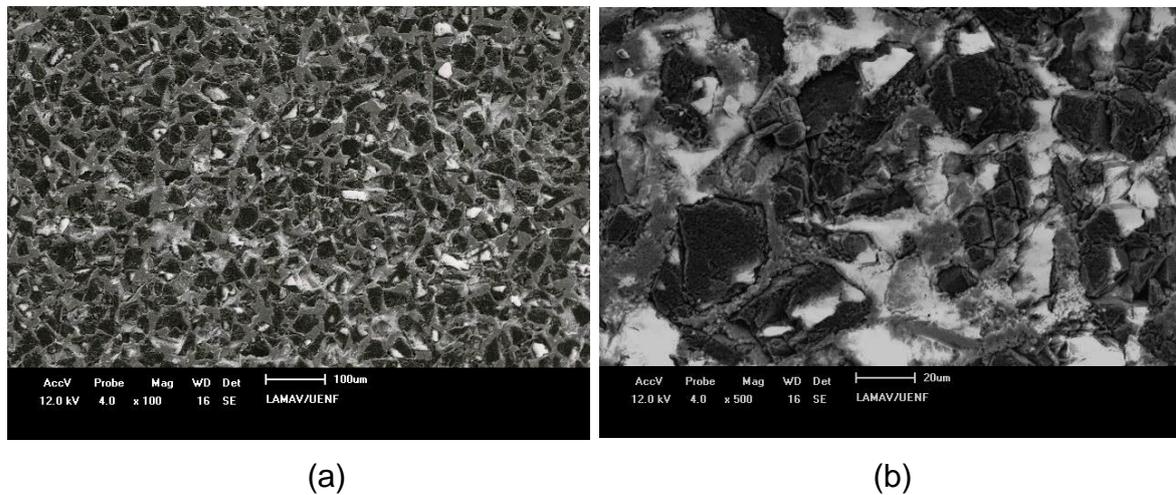


Figura 87 - Microestrutura da amostra AM30SiLa60s-4ci obtida por MEV: (a) distribuição homogeneia dos grãos, (b) trincas transgranular e intergranular.

Em uma análise geral, as micrografias obtidas por MEV e MCL das amostras AM30SiLa60s apresentaram melhores resultados que as amostra sinterizadas com os mesmos parâmetros, porém sem a adição de La_2O_3 . A utilização de elementos de Terras Raras teve como objetivo ocupar as posições intersticiais na estrutura do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, promovendo a estabilização da transformação em temperaturas elevadas. As amostras de 1, 2 e 3 ciclos obtiveram baixos índices de transformação de $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, conforme figura 88 o que pode ser comprovado nas micrografias com aumento de até 2000x, cujos grãos alongados, característicos da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ não foram detectados.

Os percentuais volumétricos de cBN e Si_3N_4 das amostras AM30SiLa60s podem ser observados através das imagens obtidas por EDS. A amostra de 1 ciclo está representada na figura de 88. Pode-se observar a presença dos principais elementos que compõe a mistura sinterizada. O mapeamento de EDS da figura 88(b) identifica, em especial, o pico de alta intensidade de silício na superfície da amostra que compõe o Si_3N_4 , cujo percentual da mistura foi de 30% do total da composição para ser utilizado como matriz ligante. Nota-se que o oxigênio está homogeneamente espalhado por toda a amostra, principalmente na interface matriz-grãos, o que pode ser consequência dos óxidos presentes superfície dos grãos de cBN e Si_3N_4 .

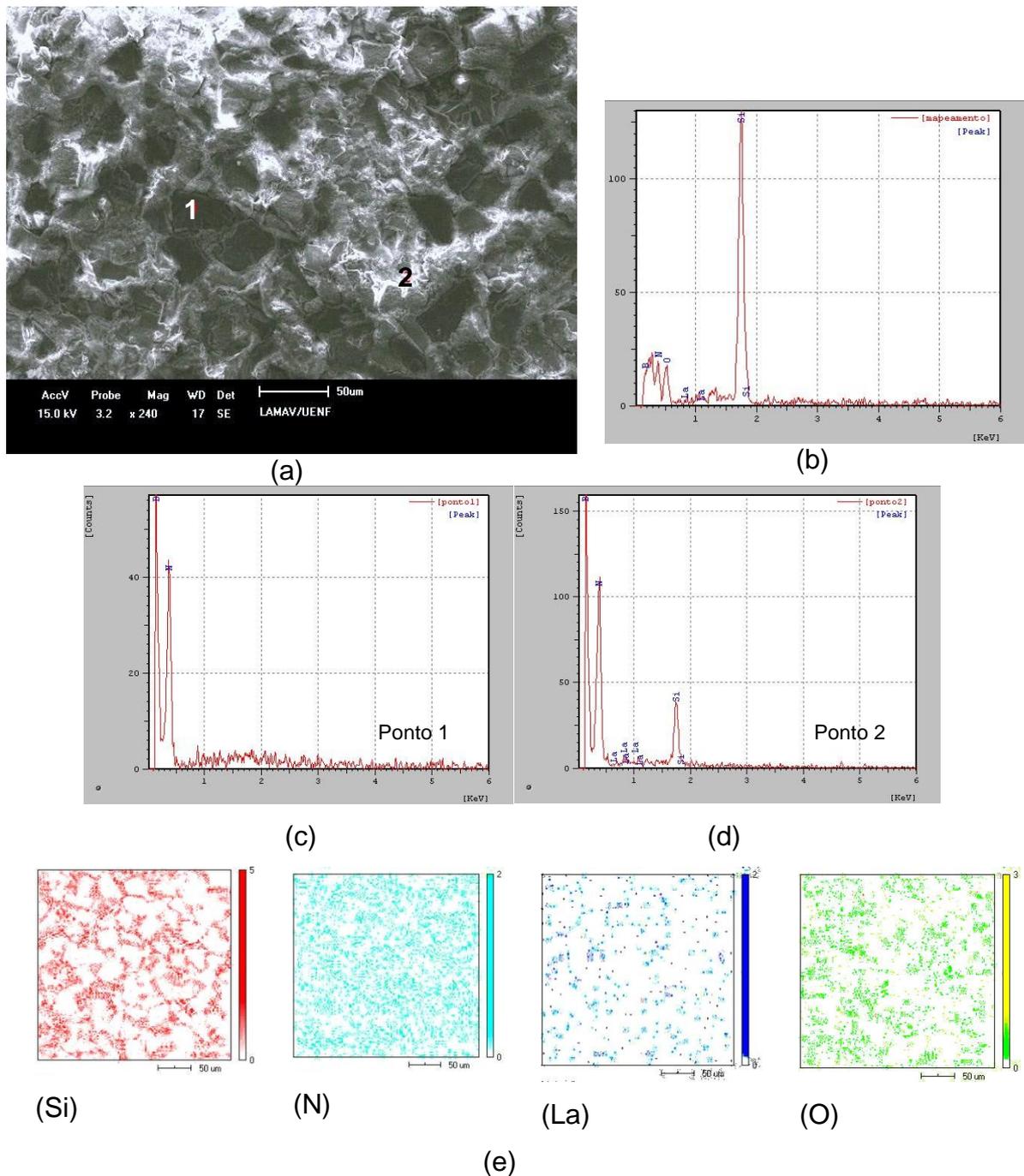


Figura 88- Análise de superfície das amostra AM30SiLa60s-1ci obtida por MEV e EDS. (a) MEV 1 ciclo; (b) mapeamento por ponto: (c) ponto 1 e (d) ponto 2; (e) mapeamento por área.

Na figura 89 estão representadas as microestruturas obtidas por MEV e a análise dos elementos químicos feita por EDS na superfície tratada da amostra sinterizadas com 2 ciclos. No ponto 2 da figura 89(a) o EDS detecta a presença de Si_3N_4 na matriz ligante e picos de oxigênio, provavelmente provenientes do SiO_2 presente na superfície dos grãos.

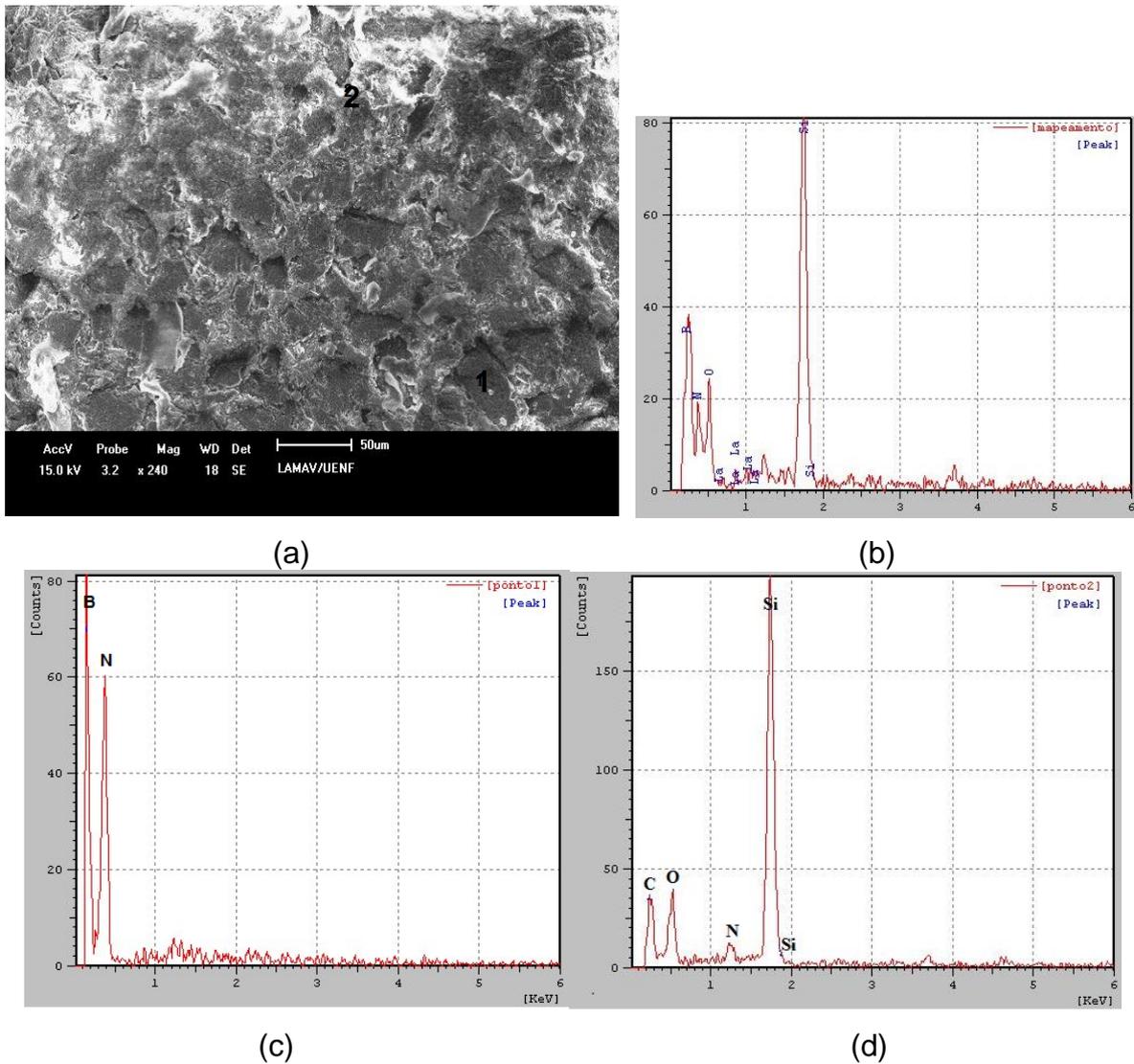


Figura 89- Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-2ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c)(d) análise pontual – EDS.

O mesmo pode ser observado na figura 90, quanto a microestrutura e os elementos presentes na superfície da amostra sinterizada com 3 ciclos. No mapeamento feito por EDS detecta-se picos de todos os elementos que compõem os pós de partida, com maior intensidade para o Si que constitui o composto Si_3N_4 , matriz ligante que recobre a superfície da amostra. Através desta análise pode-se confirmar pureza dos pós de partida.

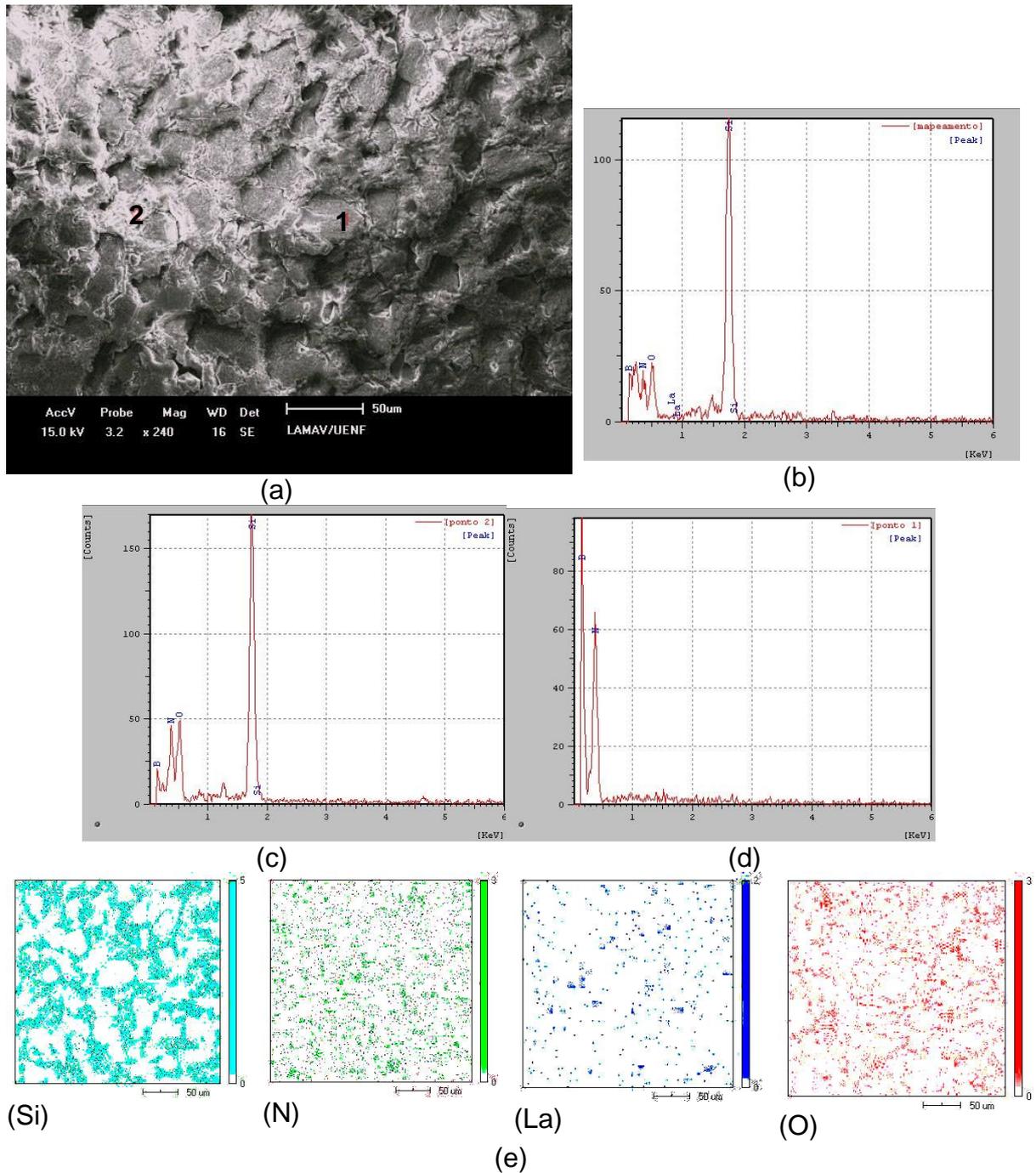


Figura 90 - Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-3ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS; (c)(d) análise pontual – EDS (e) análise química

A sinterização dessas amostras não apresentaram resultados satisfatórios quanto a densificação (tabela 17). Estes resultados podem ser compreendidos através de uma análise mais detalhada da microestrutura. Como foi visto anteriormente, as amostras de 4 ciclos de sinterização apresentaram uma

quantidade considerável de trincas transgranulares e intergranulares prejudiciais às propriedades finais do compósito.

A microscopia da figura 91(a) obtida por MEV pertence a amostra AM30SiLa60s-4ci. O mapeamento da regiões da amostra elaborado através de EDS e os elementos químicos presentes podem ser conferidos na figura 91(b). Na figura 91(e) tem-se a distribuição dos elementos químicos pela superfície em análise da amostra. Registra-se a presença de grande quantidade de oxigênio, provavelmente o aparecimento se deu em razão da exposição da amostra no ar, propiciando o surfimento de uma camada protetora de óxido na superfície dos grãos.

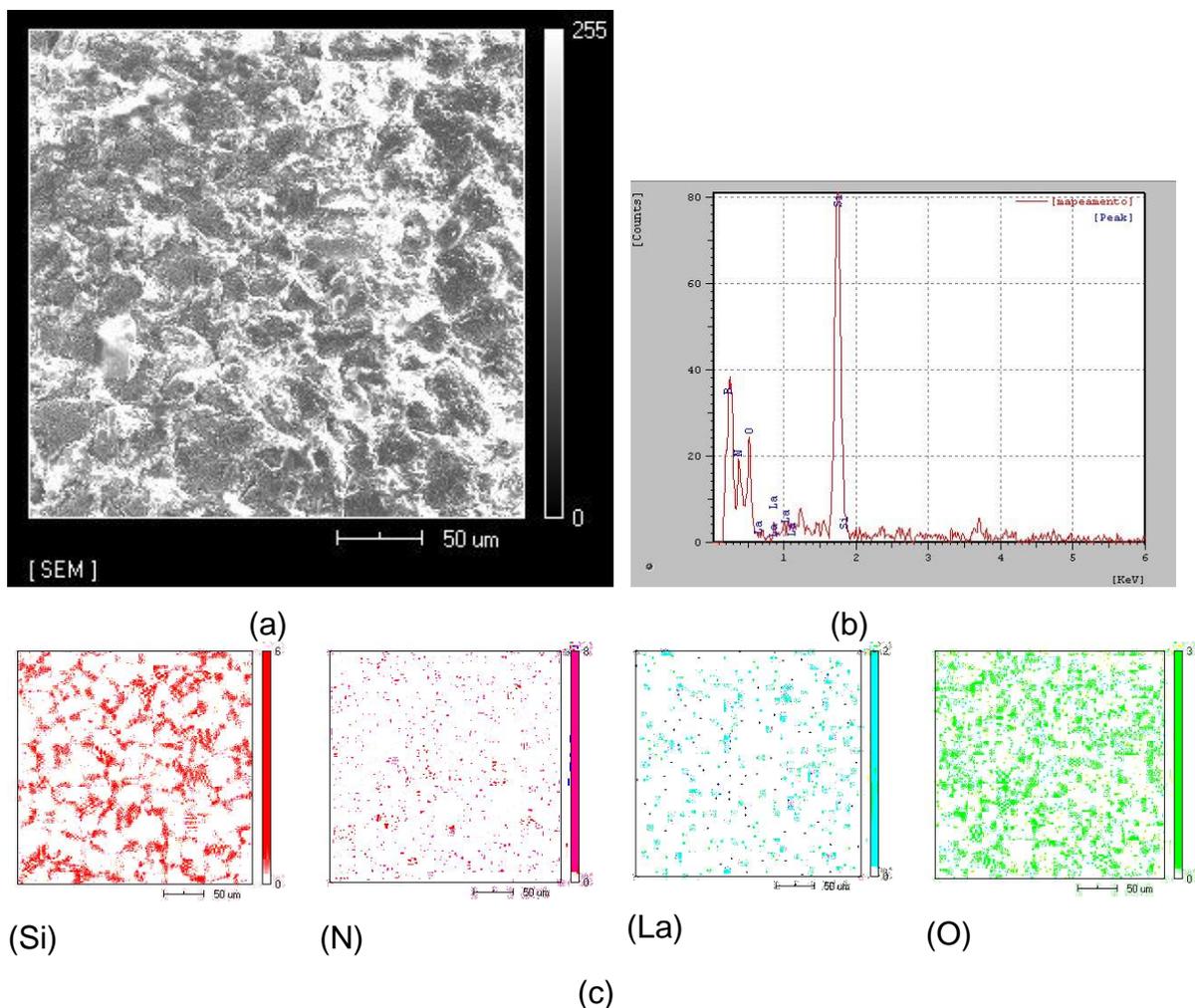


Figura 91 - Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-4ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS;(c) análise química da superfície –EDS.

Pode-se notar na figura 92 a presença de fraturas intergranulares nas amostras sinterizadas com 5 ciclos. Nas duas imagens destaca-se o surgimento da trincas nos contornos dos grãos de cBN, isto implica em uma má adesão da matriz, que não conseguiu impedir o surgimento nem a propagação da trincas diante dos esforços gerados na sinterização. O grão de cBn serviu de barreira para a trajetória da da trinca. As figura 92(a)(b) mostram com maior detalhe as trincas intergranulares.

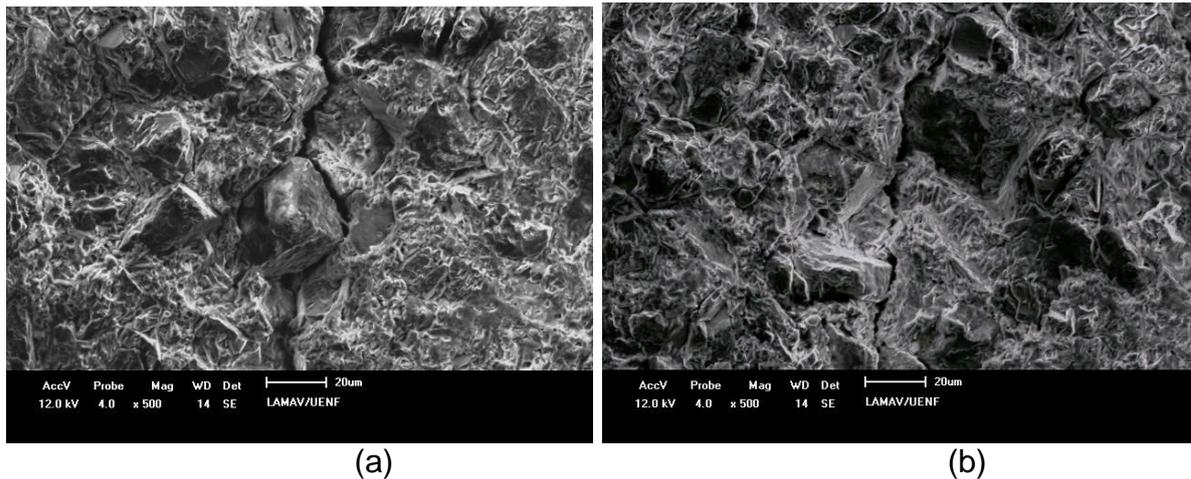


Figura 92 – Microestrutura da amostra AM30SiLa60s-5ci: (a)(b) (c) MEV da Amostra.

A figura 93 apresenta os resultados de EDS da amostra de AM30SiLa60s-5ci obtidos da imagem de MEV. A figura 93(b) apresenta a intensidade dos picos dos elementos presentes na área em análise. Observa-se o aparecimento do pico de oxigênio com alta intensidade e a presença de grande quantidade deste elemento no mapeamento da superfície da amostra analisada. O oxigênio inibe a formação da fase líquida necessária para a transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, o que pode ter contribuído para a pouca aderência da matriz na interface do grãos de cBN .

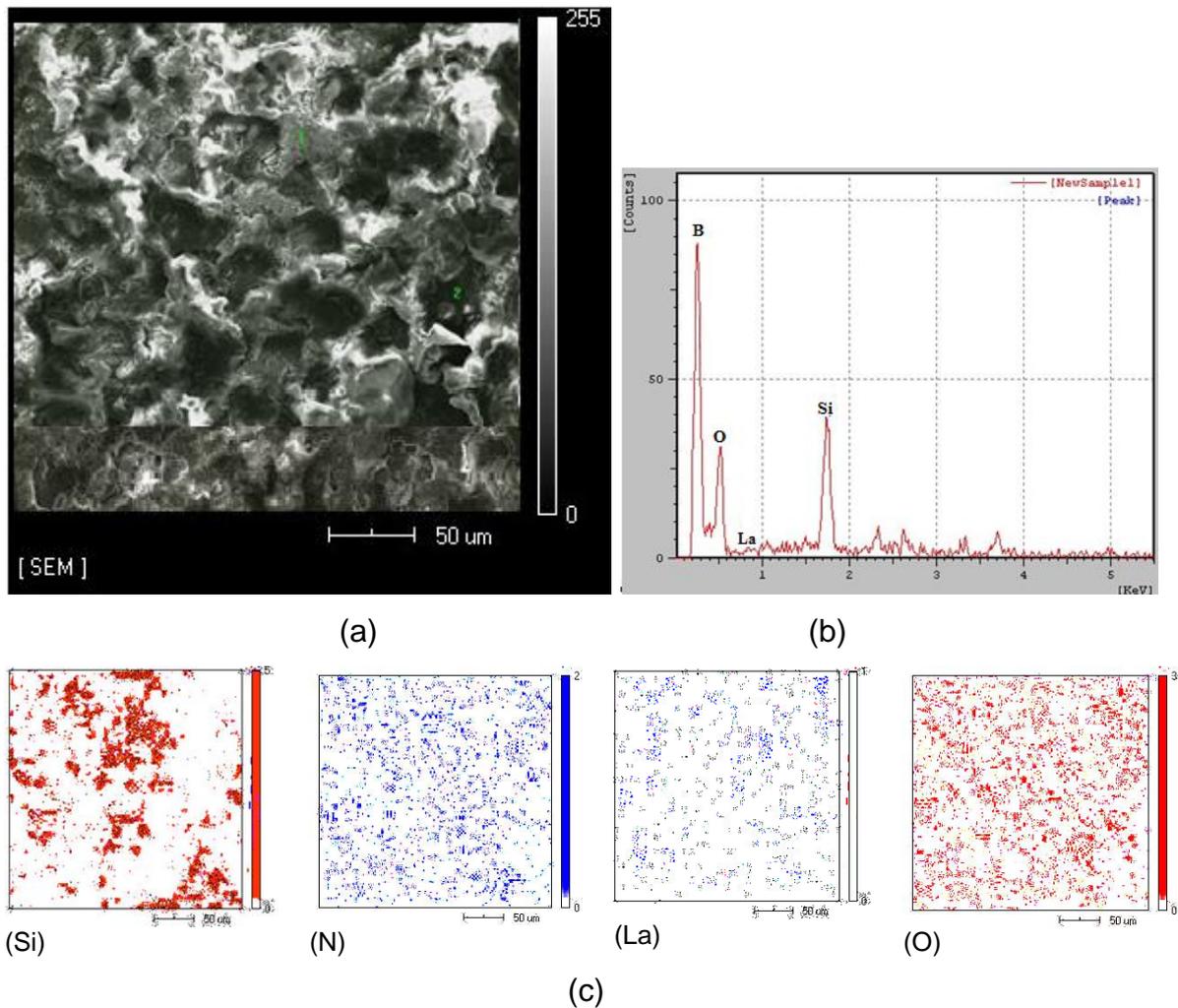


Figura 93 - Análise da microestrutura da amostra AM30SiLa60s-5ci: (a) MEV; (b) mapeamento – EDS; (c) análise química da superfície –EDS.

4.4.4.3 – Amostra AM10Si60s

Conforme será descrito mais adiante, as amostras de maior teor de cBN apresentaram, em comparação com as outras composições estudadas nesta tese, os melhores resultados para propriedades mecânicas, porém um índice menor de densificação.

O ligante de Si_3N_4 apresentou de uma forma geral, uma melhor homogeneidade e uma melhor molhabilidade entre os grãos de cBN e a fase matriz contínua. Pode-se perceber a diferença ao analisar as microestruturas presentes na região de fratura na figura 94. A matriz de Si_3N_4 envolve melhor os grãos de cBN, nota-se também um número muito menor de trincas e poros. Foi observado, ainda, que a camada de ligante que envolve os grãos de cBN é mais fina e bem distribuída.

Nota-se a presença de pequenos poros arredondados e uma matriz mais grosseira distribuída entre os grãos de cBN identificados pela superfície lisa. Existe certa complexidade na formação da estrutura deste compósito. Os cristais de cBN obtidos sob pressão de 7,7GPa são vistos nas micrografias do MEV nas figuras 94(b) e 94(c).

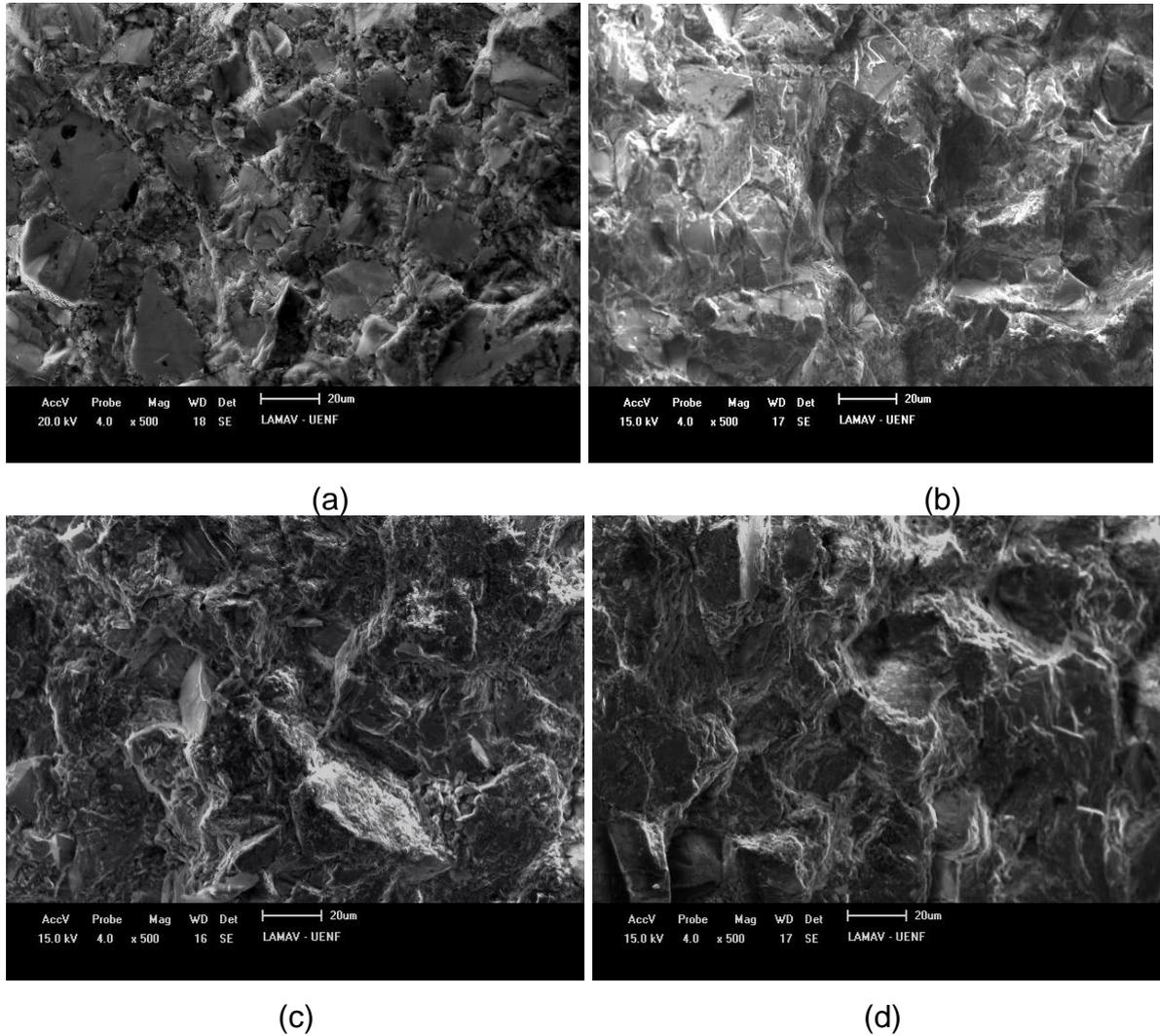


Figura 94 – Microestrutura das AM10Si60s obtidas por MEV: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos e (d) 5 ciclos.

A partir da figura 95 serão analisadas mais detalhadamente as amostras AM10Si60s com a utilização EDS para a identificação dos elementos que compõem as regiões selecionadas.

A figura 95 mostra a microestrutura da amostra AM10Si60s com 1 ciclo de sinterização. Observa-se a matriz com características de grãos da fase α e β -Si₃N₄ entre os grãos de cBN. Pequenos poros existentes são próprios de matriz

cerâmicas, provenientes do entrelaçamento dos grãos alongados de Si_3N_4 dispostos aleatoriamente pela matriz e em finas camadas na interface dos grãos de cBN, formando uma microestrutura com propriedades melhoradas.

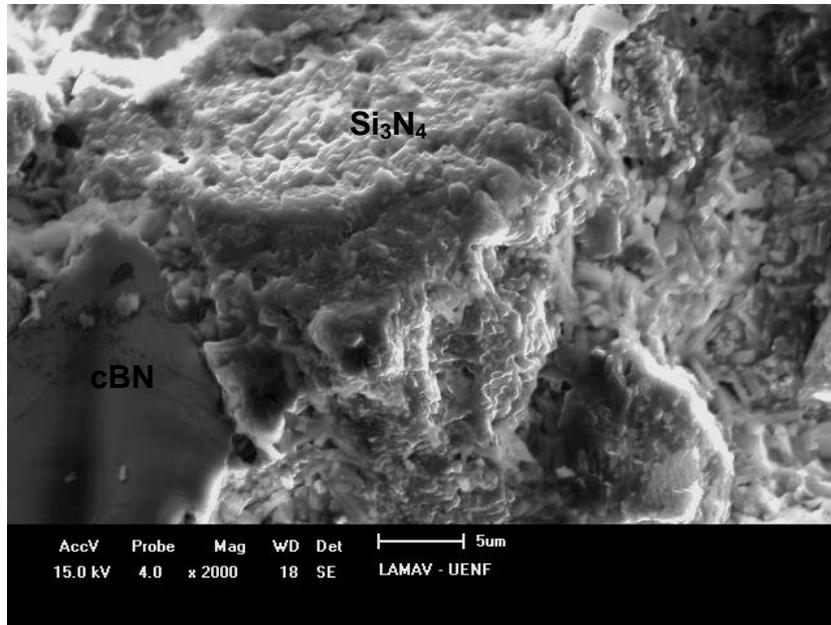


Figura 95 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-1ci obtida por MEV.

As figuras 96 e 97 representam o mapeamento e a análise pontual obtida por espectrograma da Amostra de 1 ciclo. A morfologia equiaxial dos grãos de Si_3N_4 pode ser observada na figura 96(a). Através do mapeamento, figura 96(b), identifica-se a presença de grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, localizados em vermelho referente à concentração de Si. O EDS detectou um pico com baixa intensidade de Mg, figura 97(c)(d), que provavelmente foi utilizado como catalisadores na mistura do pó de cBN. Neste caso, o Mg facilita o processo de transformação do hBN em cBN durante o processo de síntese. Provavelmente essa seja a origem do aparecimento do Mg no EDS.

As impurezas básicas contidas no pó cBN são o carbono e o oxigênio (até 0,3 e 0,2, respectivamente) aparecendo, também, Mg. O desaparecimento do pico do Mg sob 7,7GPa em alguns EDS pode ser explicado em virtude da reação com outros elementos presentes na mistura reativa, sendo o Mg um metal de fácil oxidação.

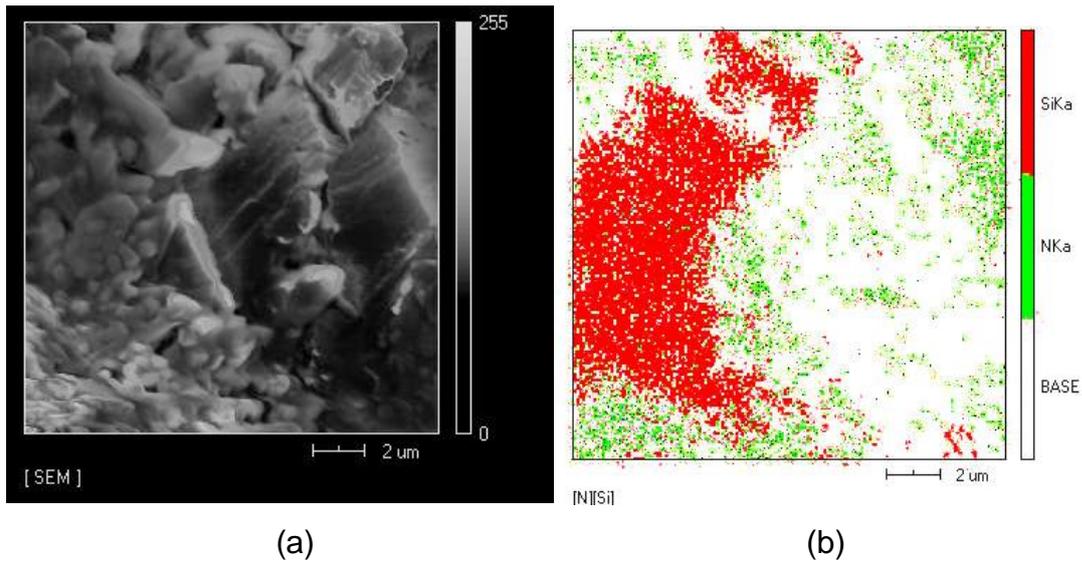


Figura 96 - Análise de superfície de ruptura da AM10Si60s-1ci: (a) MEV, (b) mapeamento por EDS.

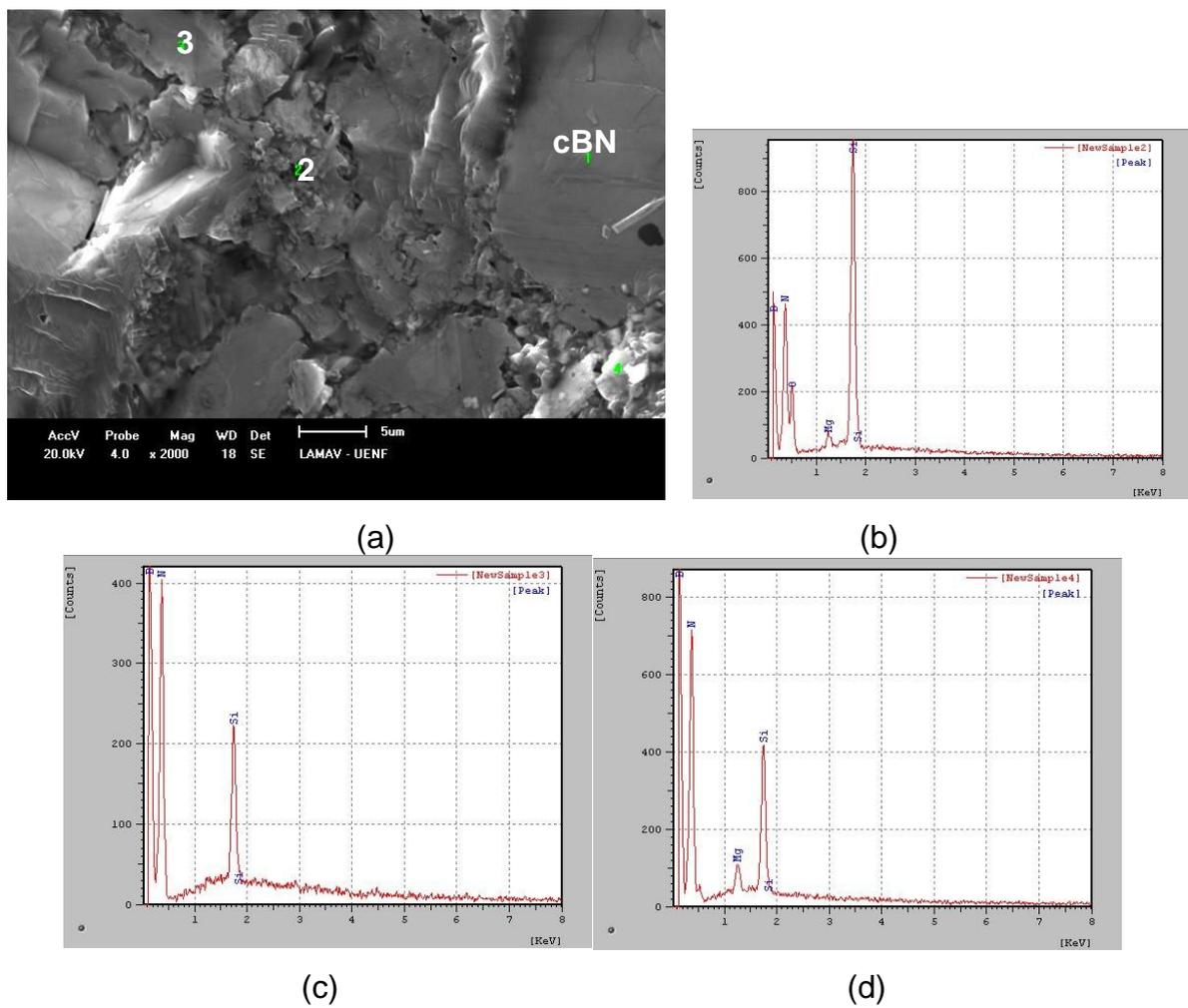


Figura 97 - Análise pontual da amostra AM10Si60s-1ci obtida por EDS: (a) MEV; (b) ponto 1; (c) ponto 2, (d) ponto 3.

A imagem da microestrutura da amostra AM10Si60s-2ci representada na figura 98(a) pode ser descrita como apresentando uma distribuição homogênea dos grãos de cBN, algumas áreas com concentração do ligante de Si_3N_4 , e desprendimento de alguns grãos de cBN. A figura 98(b) exibe uma trinca intergranular e a morfologia de grãos da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, disperso em uma matriz vítrea. Nota-se uma camada branca de óxido, provavelmente de silício ou de boro na superfície dos grãos de cBN e na matriz. A sinterização de 2 ciclos revelou, através do DRX, a formação de picos de baixa intensidade de fases SiB_4 , B_2O_3 e de hBN. A mesma camada branca aparece na figura 99, assim como uma trinca intergranular que contorna os grãos de cBN.

Na micrografia obtida por MEV na figura 100 pode-se ver os grãos característicos das fases α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Os grãos de cBN utilizados nestes experimentos apresentam diferentes colorações de marrom, que são identificadas no MEV, às vezes com tonalidades mais claras e outras vezes escuras, mas com características de grãos sólidos e com formação de camadas, conforme identificado no ponto 2 da imagem 101(a). A figura 102 mostra o mapeamento, por EDS, de uma região da amostra de 2 ciclos, onde predomina a matriz de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entre grãos de cBN. O grão da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ identificado como ponto 1 na análise de EDS apresentou pico de baixa intensidade de carbono e oxigênio.

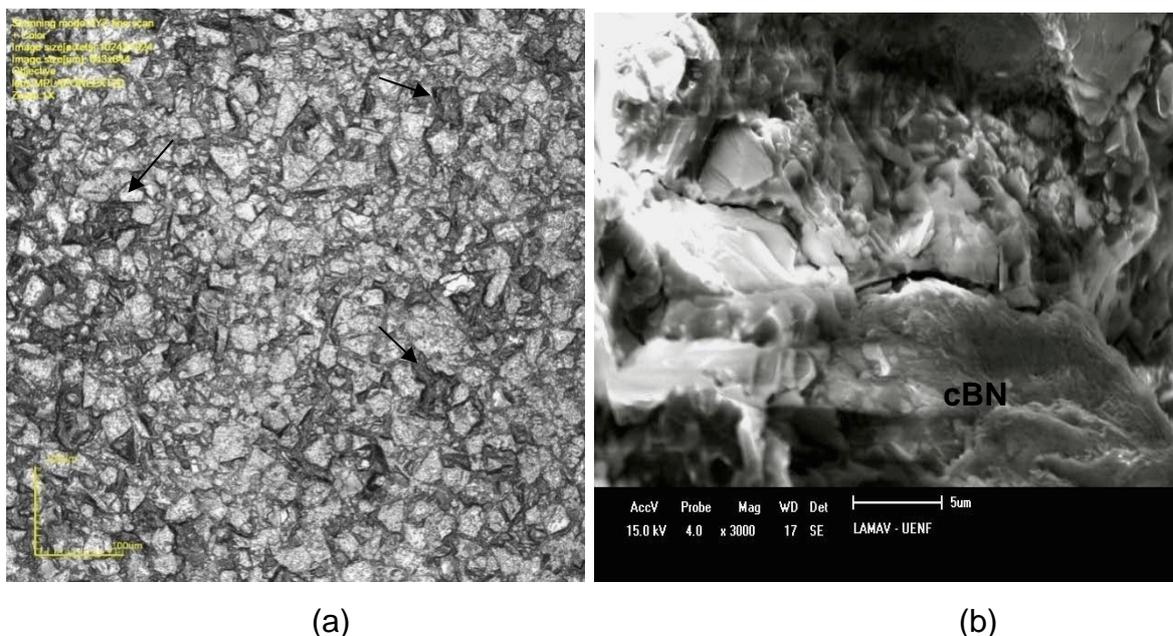


Figura 98- Análise microestrutural da amostra AM10Si60S-2ci: (a) MCL (b) MEV.

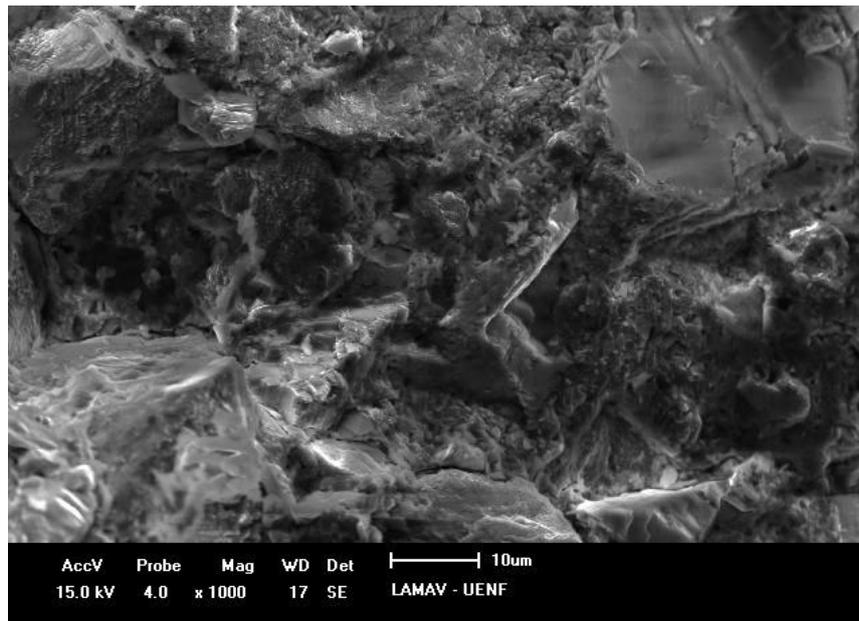


Figura 99 – Microestrutura da região de fratura da Amostra AM10Si60s-2ci obtida por MEV.

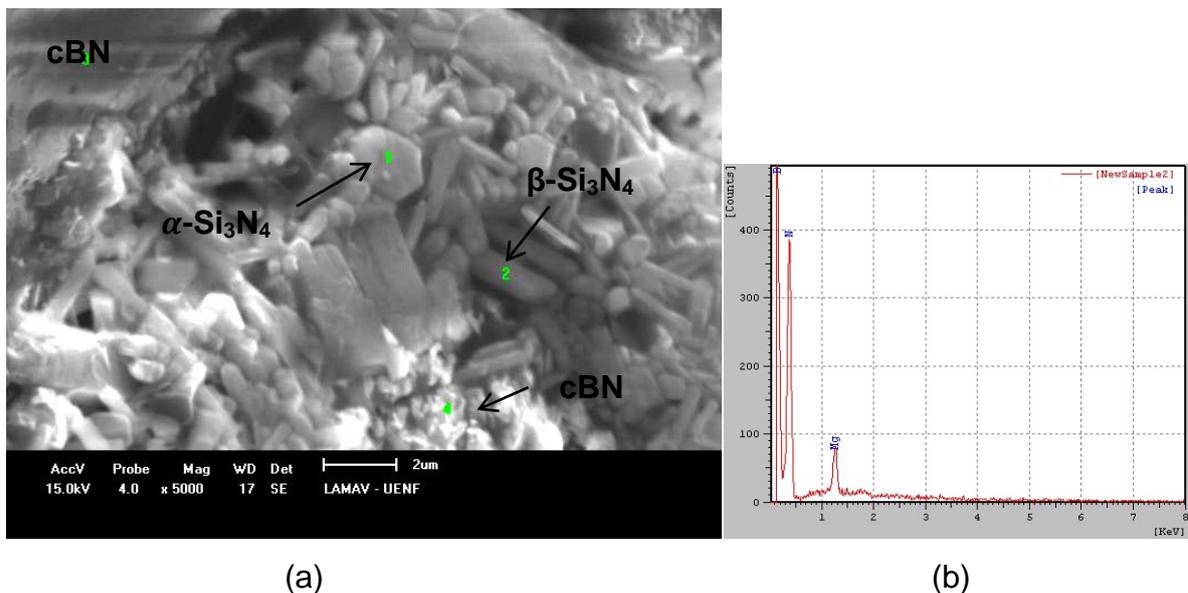


Figura 100 – Microestrutura Amostra AM10Si60s-2ci: (a) MEV, (b) análise EDS ponto 2 com presença de Mg.

A figura 101 apresenta um morfologia de grãos de cBN inteiro recoberto por uma fina camada de Si₃N₄ e outra com uma testura fina de grãos claros que representa a região de ruptura. Grãos da fase β -Si₃N₄ são aglomerados na interface dos grãos de cBN. Esta forma alongada e intreçada promove melhorias

nas propriedades do composto. Esta estrutura pode ser novamente analisada na figura 102 através de mapeamento por EDS onde apresenta na superfície, grãos de cBN, e a interface de grãos da fase β - Si_3N_4 . Os parâmetros de sinterização cíclica das amostras com 90% de cBN promoveram a formação de grãos de Si_3N_4 apresentando índices favoráveis de densificação e de transformação de fase.

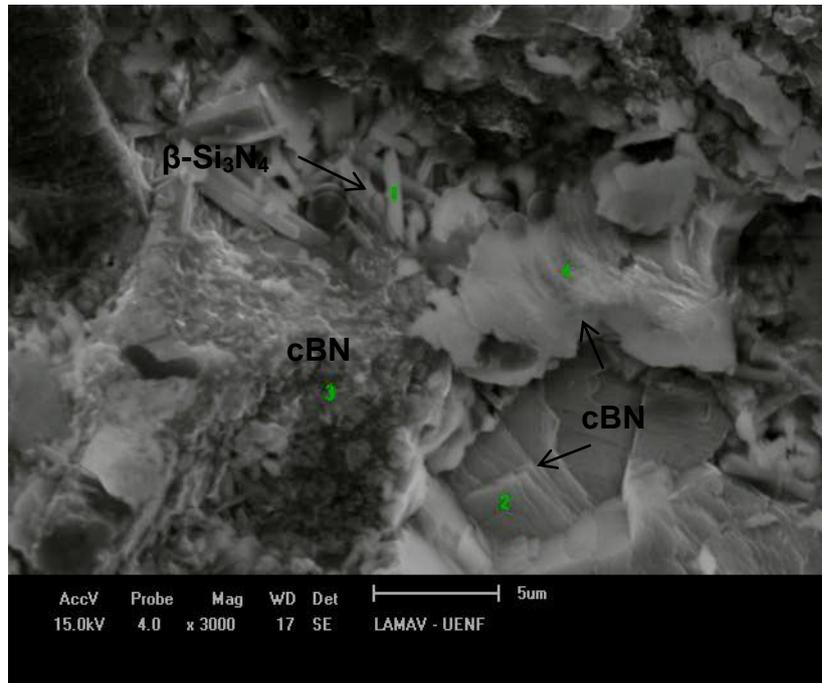


Figura 101 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-2ci obtida por MEV: região de ruptura transversal

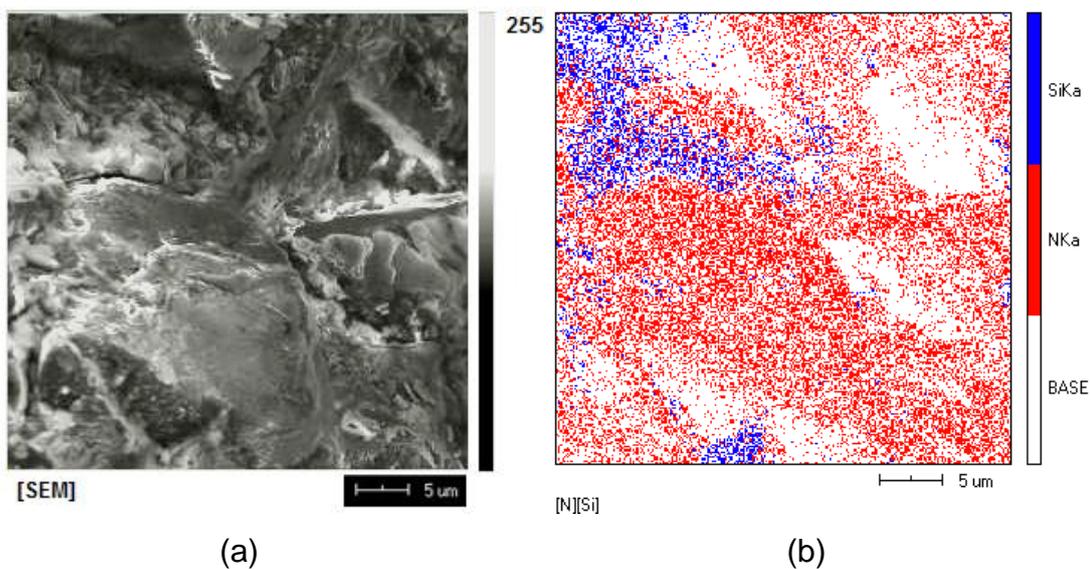


Figura 102 - Análise por EDS da microestrutura da Amostra AM10Si60s-2ci.

As amostras de 3 ciclos vêm apresentando os melhores resultados em relação à composição da microestrutura. A figura 103(a) apresenta composição com alto teor de cBN sinterizada com 3 ciclos, uma distribuição homogênea de grãos de cBN na matriz ligante. A figura 103(b) observa-se uma microestrutura vítrea com poros arredondados originário da matriz de Si_3N_4 . A presença de porosidade nas amostras inevitavelmente irá resultar em uma baixa resistência mecânica dos compósitos. Na figura 104 pode ser observada a estrutura de grãos equiaxiais característica da fase Si_3N_4 . Notam-se também grãos de cBN fraturados ao centro da imagem. É comum nas sinterizações sob alta pressão e temperatura, cerâmicas de Si_3N_4 apresentarem como características microestruturais com fase amorfa e vítrea prejudiciais ao desempenho da ferramenta.

A imagem obtida por MEV na figura 105 apresenta a cerâmica de Si_3N_4 com as formas em camadas de crescimento na interface dos grãos de cBN. A figura 105(b)(c) é a análise de EDS com identificação dos elementos químicos que formam a microestrutura.

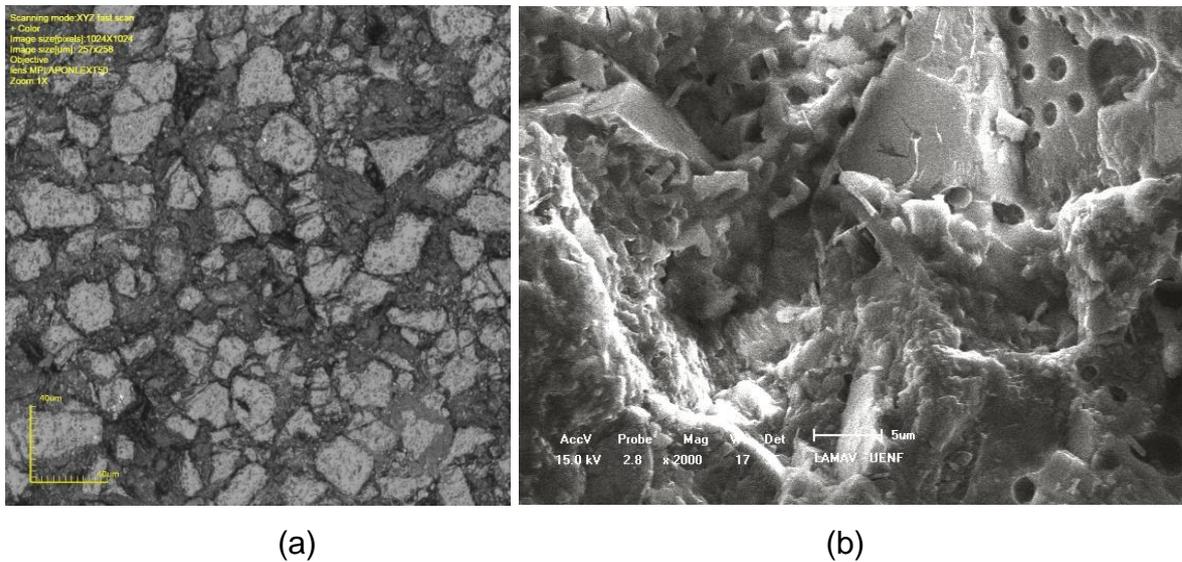


Figura 103 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci: (a) MCL (b) MEV -

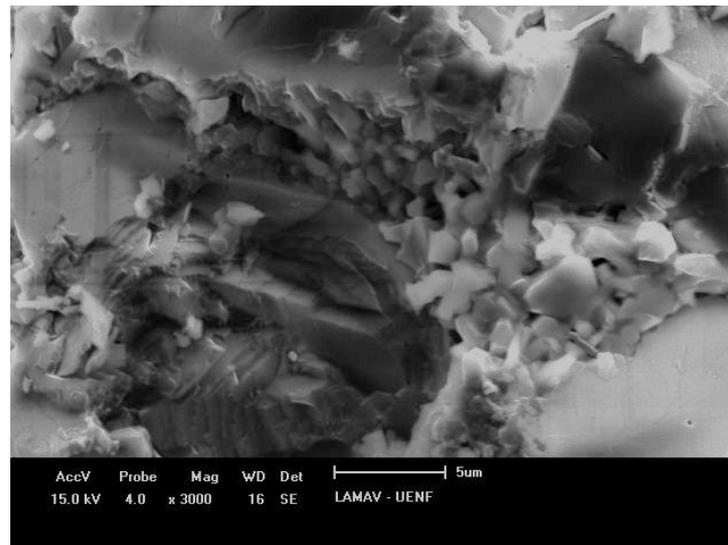


Figura 104 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci obtida por MEV.

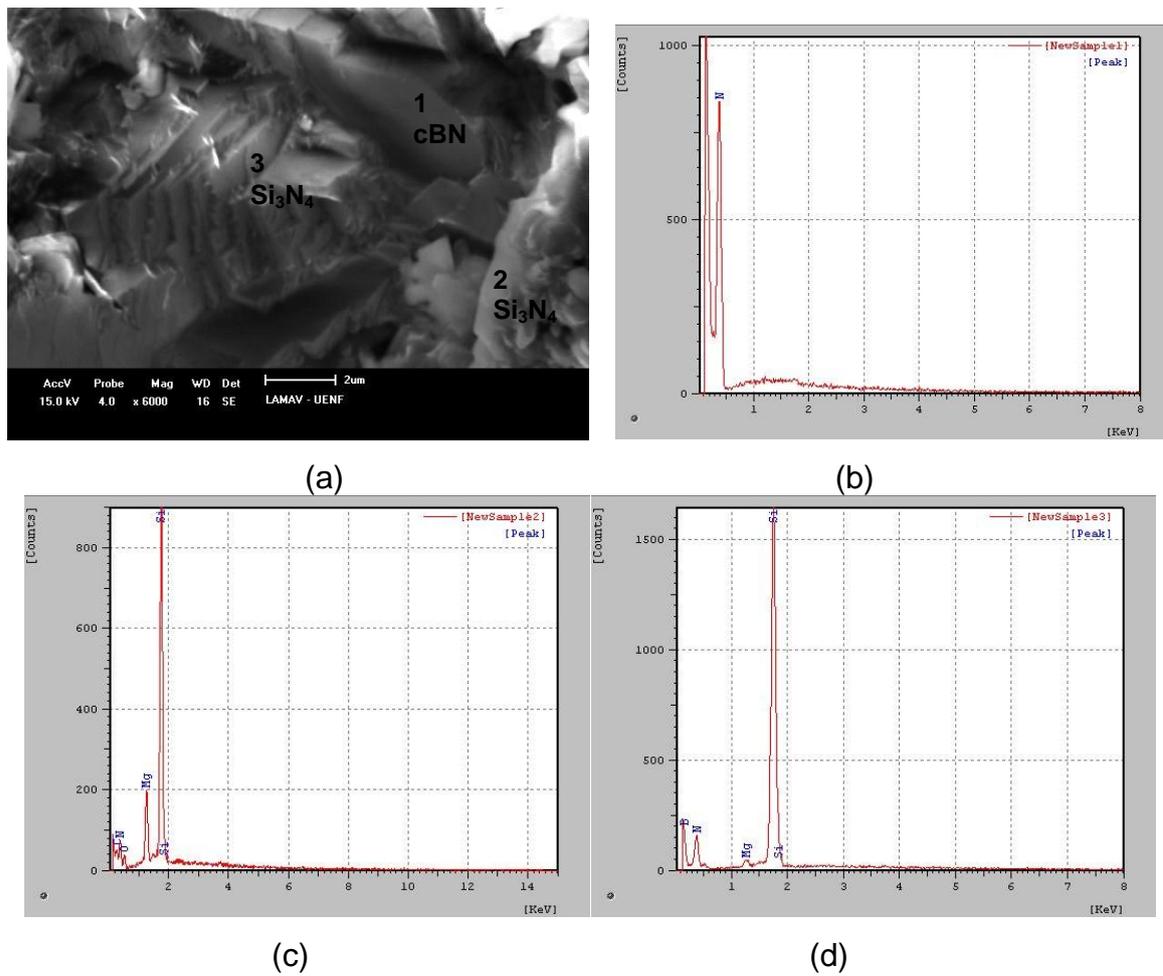


Figura 105 – Microestrutura da Amostra AM10Si60s-3ci obtida por MEV e análise por EDS.

A composição com alto teor de cBN promove um maior contato entre os grãos e limita o crescimento dos grãos da segunda fase. Grãos da fase Si_3N_4 podem ser mais facilmente identificados devido a morfologia e o menor tamanho das partículas em relação ao cBN. A figura 106 apresenta uma microestrutura obtida por MEV das características de grãos de Si_3N_4 na interface de grãos maiores de cBN. Na análise de EDS pode-se confirmar a região onde está presente a matriz de Si_3N_4 na figura 106(b).

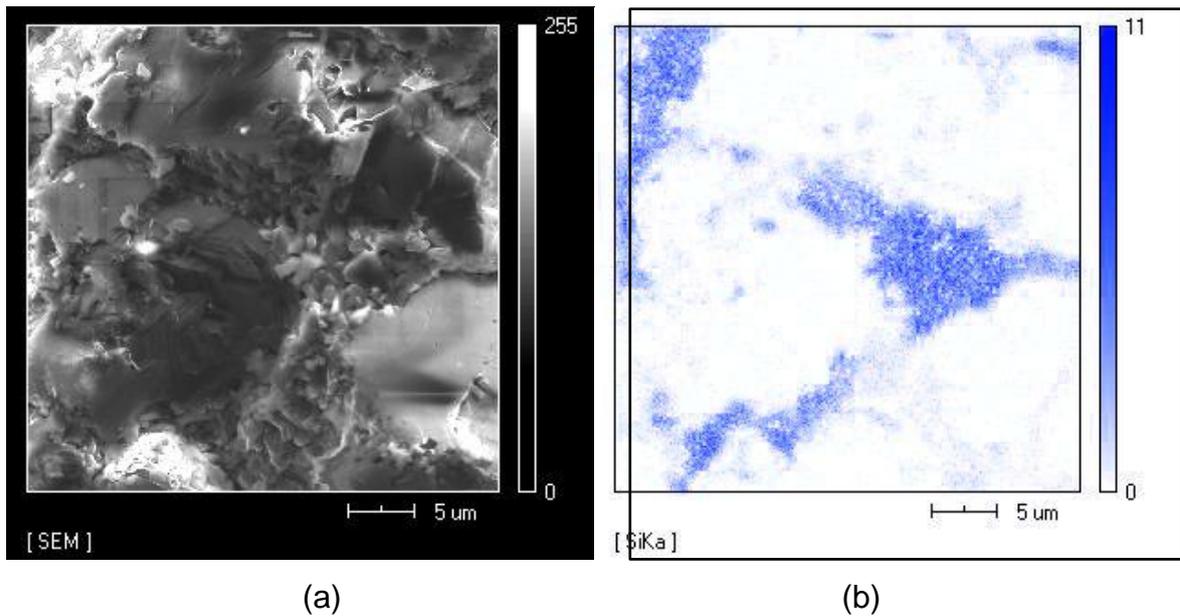


Figura 106 - Microestrutura da Amostra AM10Si60s-3ci obtida por MEV e mapeamento por EDS.

A figura 107 é a microestrutura da amostra AM10Si60s sinterizada com 4 ciclos onde se observa a presença de grãos alongados característicos de grãos da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, mas com grande heterogeneidade em relação à razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e distribuídos aleatoriamente pela matriz. Estas características foram observadas nas micrografias MCL das amostras de AM30SiLa60s de 2 e 3 ciclos.

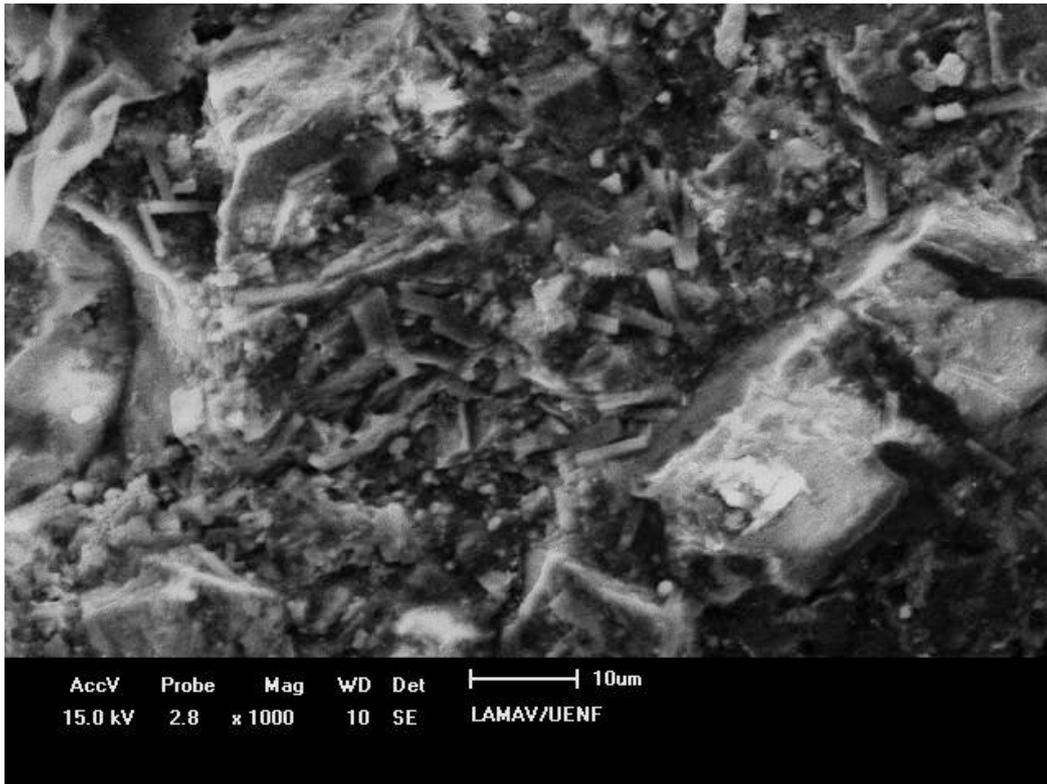


Figura 107 – Microestrutural da amostra AM10Si60s-4ci obtida por MEV.

Nas imagens das amostras com 90% de cBN sinterizadas, 5 ciclos apresentados na figura 108, pode-se ver uma distribuição homogênea dos grãos de cBN em grande quantidade cobrindo quase toda a superfície com uma boa adesão na matriz. Na figura 108(b) pode-se observar, com maior aumento, características próximas às apresentadas nas amostras de 3 ciclos (figura 103b) com aparecimento de uma fase vítrea e formação de poros arredondados na matriz de Si_3N_4 . A figura 109 apresenta grãos muito pequenos com característica da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fixados na superfície dos grãos de Si_3N_4 e na matriz vítrea. Identifica-se, também, a presença de grandes poros arredondados e grãos com alta razão de aspecto da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

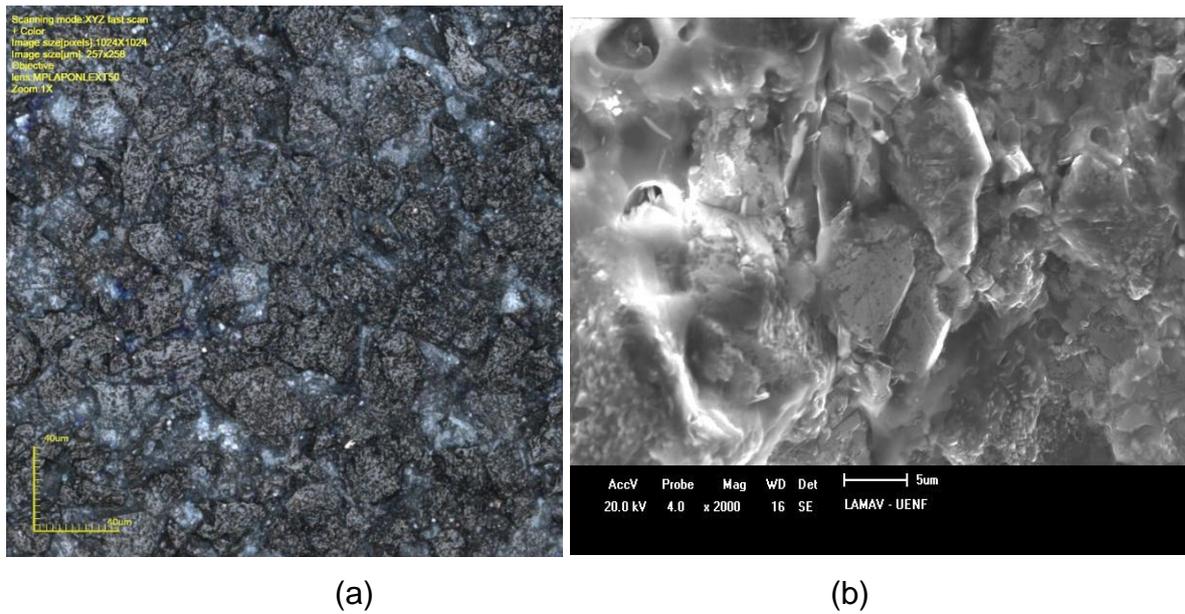


Figura 108 – Microestrutura das amostras AM10Si90s-5ci: (a) MLC e (b)MEV

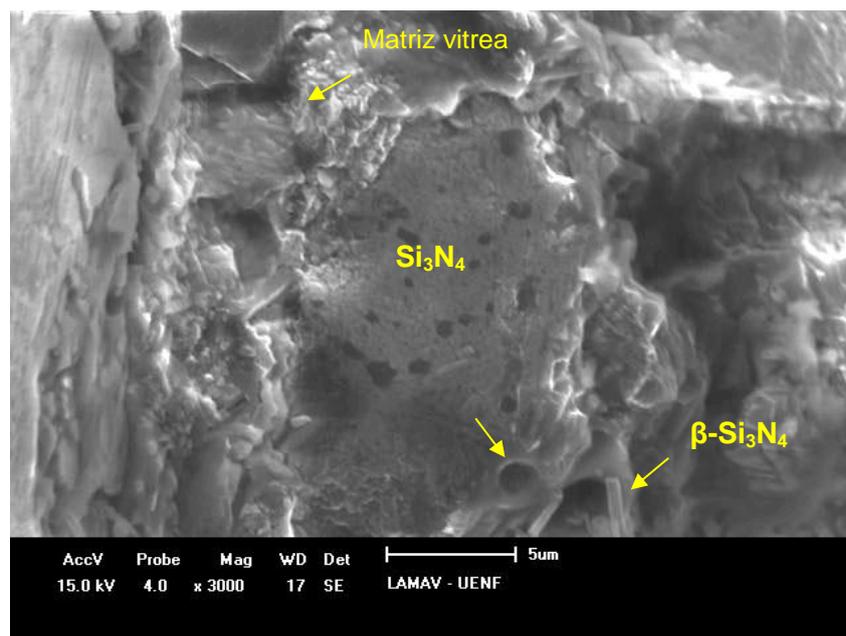


Figura 109 - Microestrutura da amostra AM10Si60s-5ci obtida por MEV.

A análise por EDS da amostra de 5 ciclos esta representada na figura 110. A presença de oxigênio na análise e EDS da amostra de AM10Si60s-5ci promove a formação de uma fina camada embranquecida sobre os grãos de cBN ou na matriz proveniente, em sua maioria, por SiO_2 ou B_2O_3 .

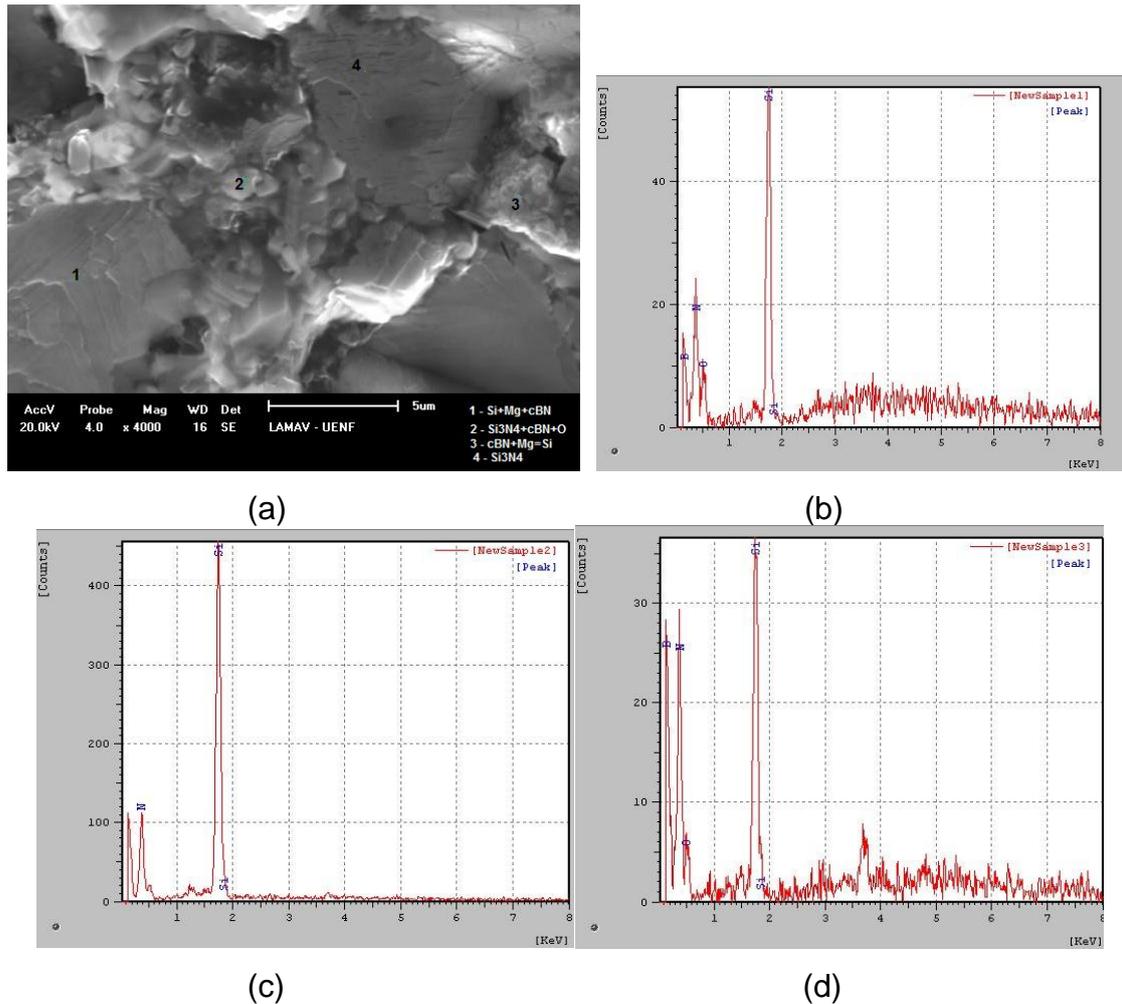


Figura 110 – Microestrutura da amostra AM10Si60s-5ci. (a) MEV; Análise por EDS: (b) ponto 1, (c) ponto 2 (d) ponto 3.

4.4.4.4 – Amostra AM10Si3min

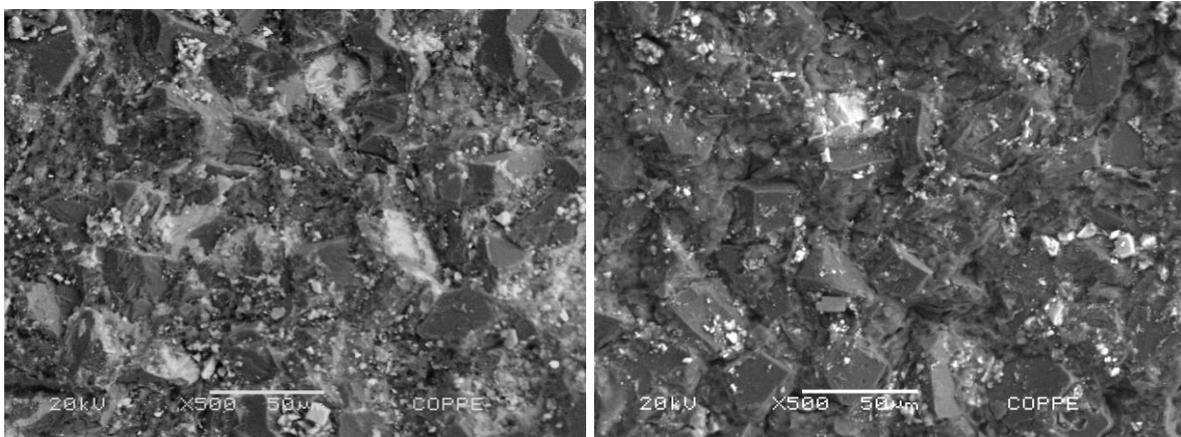
As amostras do grupo AM10Si3min foram sinterizadas com parâmetros diferenciados, sendo utilizado para cada ciclo um tempo de 3min com redução da temperatura em aproximadamente 300°C. Estas amostras apresentaram os melhores resultados de densificação e valores de microdureza, valores que superaram os obtidos nas amostras AM10Si60s.

A figura 111 mostra as microestruturas das amostras sinterizadas com 2 a 5 ciclos. De acordo com as micrografias pode-se perceber uma boa adesão dos grãos na matriz de Si_3N_4 , exceto para a amostra de 5 ciclos que desenvolveu trincas intergranulares, o que não prejudicou a densidade da amostra que foi superior a 98%, figura 111(c).

As composições das amostras AM10Si3min com grãos de cBN na faixa de 40 μ m a 60 μ m apresentam microestruturas com maior concentração de cBN (90% em volume) o que aumenta a ligação cristal-cristal promovendo o aumento da tenacidade. Porém devido a grande concentração de grãos de cBN, os espaços são reduzidos para o surgimento de novas fases e expansão de grãos da matriz, o que gera tensões internas durante o processo de sinterização.

Dados reportados na literatura demonstram que há uma redução do número de grãos da fase β -Si₃N₄ por unidade de área em amostras sinterizadas por tempos mais prolongados (3 horas) (Santos, 2005). Cabe ressaltar que o tempo máximo de sinterização, neste estudo, não ultrapassou a 5 ciclos de 3min cada. Como consequências, o grau de transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ para a amostra AM10Si3min, apresentou índices mais baixos, o que pode ser confirmado na tabela 19. A transformação do $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ ocorre em temperaturas elevadas e precisa de tempo para que a dissolução-precipitação ocorra em níveis desejados, o que será responsável pela formação de grãos maiores, que apresentaram uma razão de aspecto mais elevado (AR>6). Isto resulta na melhoria da tenacidade a fratura dos corpos cerâmicos devido ao aumento da solubilidade da fase sólida no líquido formado. Porém, o crescimento exagerado desta fase pode significar ineficiência para o aumento da tenacidade.

Na figura 111(d) observa-se a existência de trincas, entretanto não houve desprendimento de grãos de cBN da matriz. Em determinadas regiões a matriz não preencheu os contornos dos grãos de cBN deixando-os expostos, podendo se soltar da matriz.



(a)

(b)

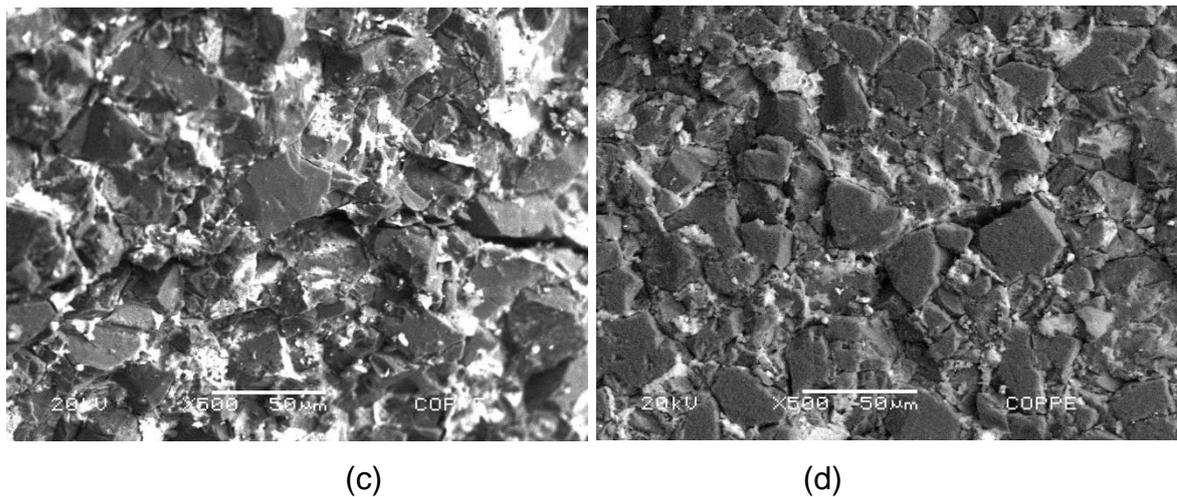
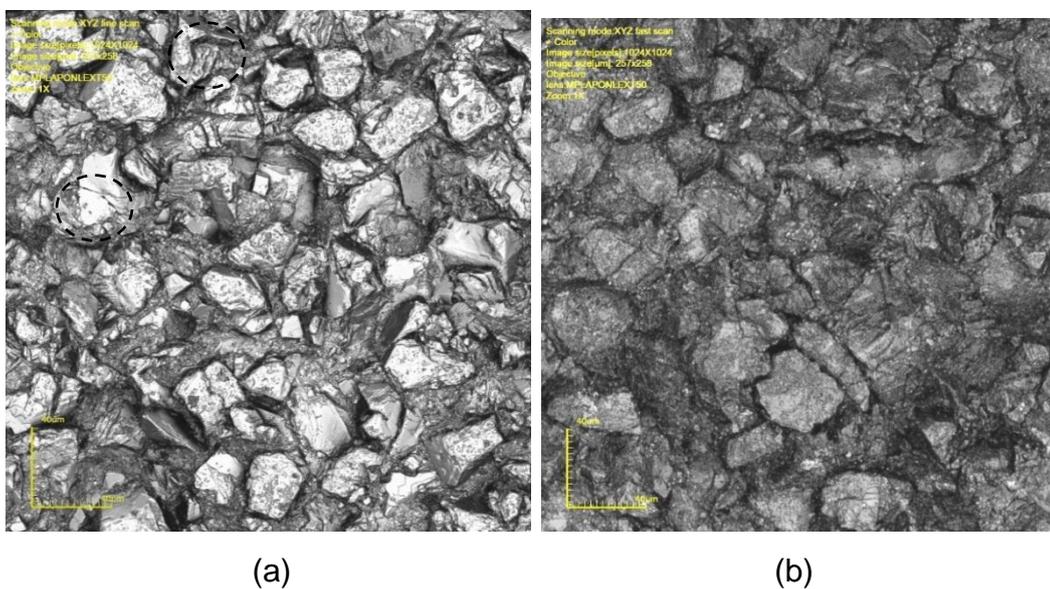


Figura 111 - Microestrutura da amostra AM10Si3min obtida por MEV: (a) 2 ciclos; (b) 3 ciclos; (c) 4 ciclos; (d) 5 ciclos.

A figura 112 pode-se analisar, mais detalhadamente, a microestrutura das amostras amostra AM10Si3min sinterizadas com 2 e 3 ciclos. Na figura 112(a) tem-se uma microestrutura com distribuição homogênea de alto teor de grãos de cBN pela matriz de Si_3N_4 . Ressalta-se a presença de fases secundárias (brancas) dispersas pela microestrutura e se concentrando nos contornos dos grãos, visto na figura 112(c). A pouca tenacidade da matriz não inibiu o crescimento de trincas intergranulares na amostra de 1 ciclo. Com dois ciclos de sinterização, figura 112(b)(d), percebe-se uma melhoria significativa na microestrutura e uma retenção maior dos grãos de cBN, porém uma redução nos valores e densidade do material sinterizado.



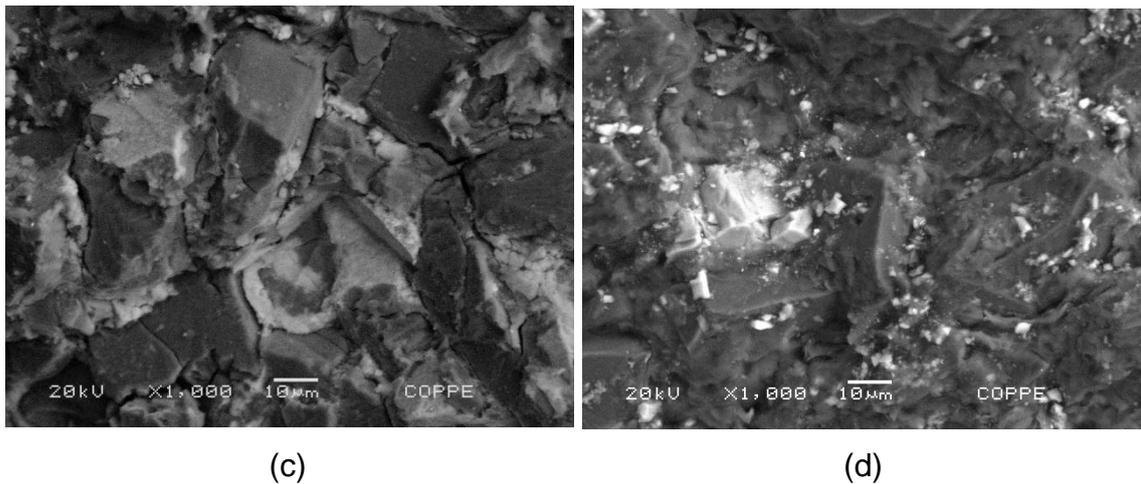
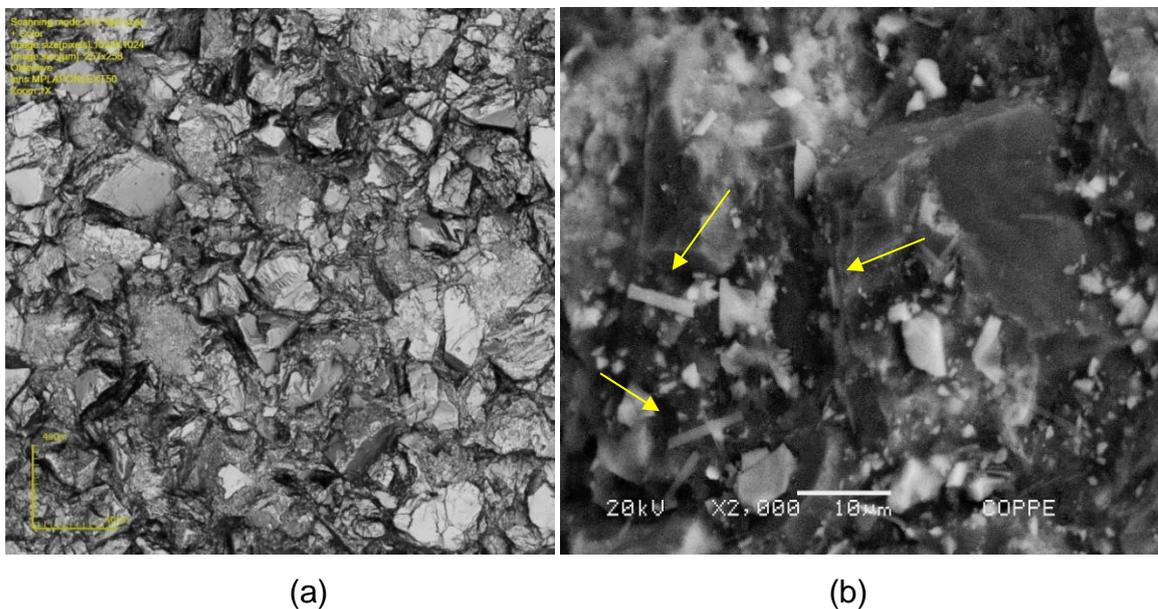


Figura 112- Microestrutura da amostra AM10Si3min: MCL (a) 1 ciclo e (b) 2 ciclos; MEV (c) 1 ciclo e (d) 2 ciclos

Com aumento do tempo de sinterização percebe-se uma distribuição mais heterogênea dos grãos de cBN configura uma massa grossa de matriz entre os grãos, porém se observa algumas fraturas transgranulares. Essa matriz mais grossa, vistas nas figuras 113(c), 113(d) e figura 115, provavelmente consegue reter os grãos de cBN durante o processo de torneamento, pois as amostras de 4 e 5 ciclos obtiveram melhores resultados. Com essas observações pode-se dizer que a microestrutura das amostras sinterizadas com 3 ciclos se mostraram muito melhores, em nível de propriedades mecânicas, que 4 ciclos.

Na figura 113(b), em um maior aumento de MEV, percebe-se, discretamente, o aparecimento de grãos da fase β -Si₃N₄ disperso na matriz.



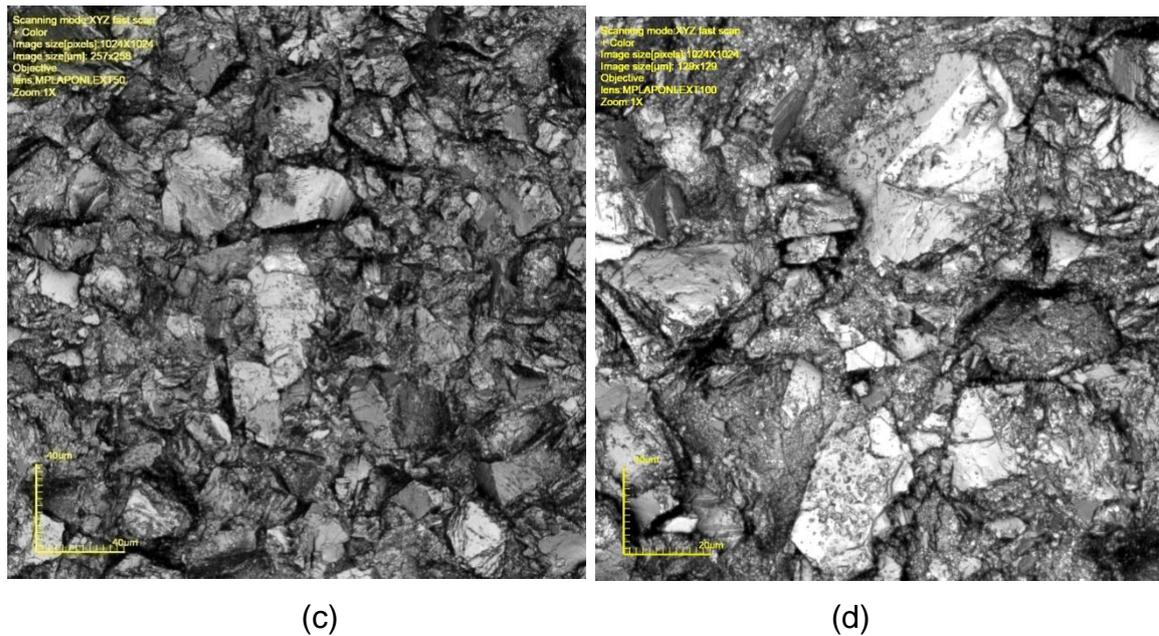


Figura 113 – Microestrutura das amostras AM10Si3min: MLC (a) 3 ciclos; MEV (b) 3 ciclos; MLC (c) (d) 4 ciclos.

As microestruturas da amostra AM10Si3min com 2 ciclos de sinterização se aproximam das características das sinterizadas com 3 ciclos vista anteriormente, inclusive em relação à densidade relativa que apresentaram, praticamente, o mesmo valor, ou seja, 99,68% e 99,92% respectivamente. Alguns grãos de cBN apresentam manchas na superfície, provavelmente, sinal de oxidação, o que não interfere na qualidade da microestrutura.

A atenção deve ser direcionada para as características da matriz ligante, cuja função de reter os grãos e suportar altas temperaturas é de fundamental importância para ferramentas. No caso da amostra sinterizada com um ciclo, figura 112(c), e com 4 ciclos, figura 114(a) que apresentam uma matriz com pouca retenção dos grãos de cBN.

As imagens das amostras AM10Si3min sinterizadas com 4 e 5 ciclos podem ser observadas nas figuras 114(a) e 114(b). Nas imagens da microestrutura da figura 114 das amostras sinterizadas com 4 e 5 ciclos pode-se identificar trincas intergranulares e transgranulares. Entretanto não se registra desprendimento de grãos de cBN da matriz. Mesmo nestas condições microestruturais, pode-se considerar que houve uma boa adesão entre a matriz e os grãos de cBN.

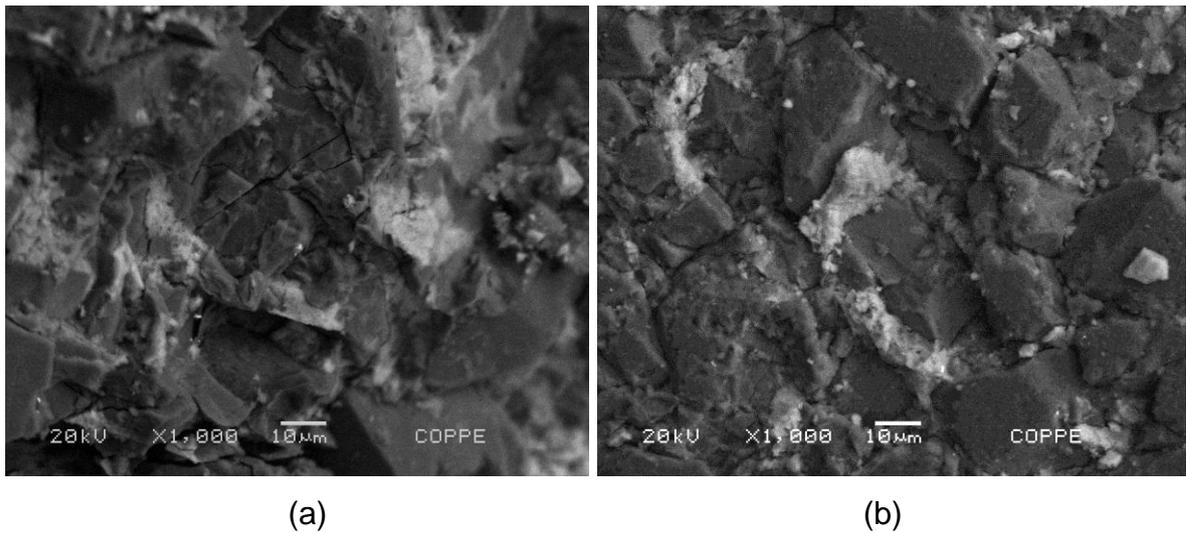


Figura 114 - Análise de superfície de fratura das amostras AM10Si3min obtidas por MEV: (a) 4 ciclos e (b) 5 ciclos.

A imagem microestrutural da amostra AM10Si3min-5ci pode ser melhor analisada na figura 115. Não foi identificados grãos da fase β -Si₃N₄ nas micrografias obtidas da superfície de fratura da amostra. Observa-se uma concentração mais grosseira da matriz Si₃N₄ e trincas intergranular e transgranular.

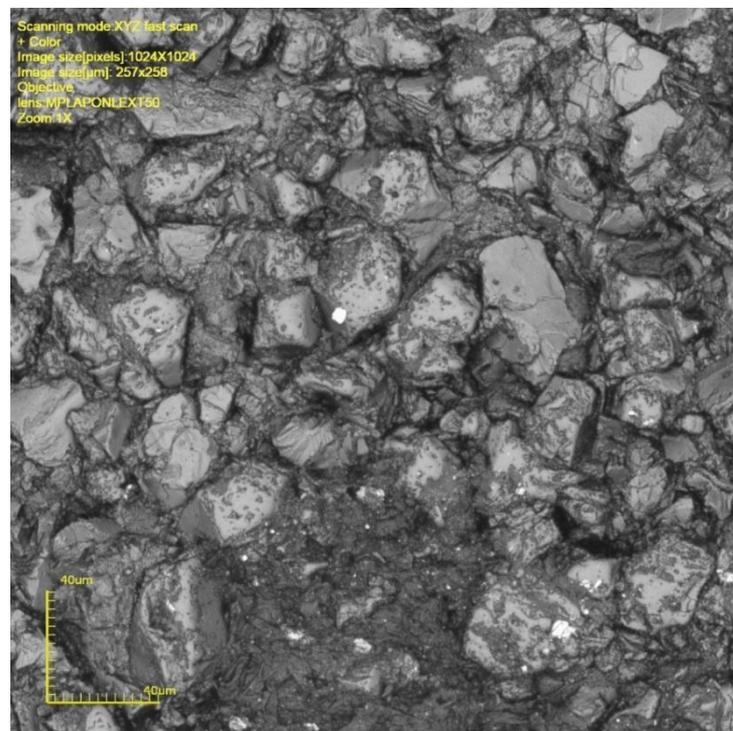


Figura 115 – Microestrutura da amostra AM10Si3min–5ci obtida por MCL.

4.5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.5.1 – Microdureza e tenacidade a fratura (K_{IC})

Apesar dos materiais cerâmicos apresentarem baixa tenacidade, estas propriedades podem ser melhoradas com a utilização de materiais que atuam como tenacificadores quando se pretende obter um material para ferramenta de corte com eficiência em sua aplicação. Por outro lado, as ferramentas cerâmicas têm resistências química e térmica excelentes.

De um modo geral, pode-se dizer que as propriedades mais importantes são dureza e tenacidade em alta temperatura, e isso não é facilmente encontrado em um mesmo material. O cBN é um material com excelente desempenho durante o processo de torneamento de materiais com dureza superior a 55Rc, duro, para resistir ao desgaste e a deformação, tenaz, para resistir a quebras, não reage com o material da peça a ser usinada e é resistente a repentinas alterações térmicas. Uma das vantagens de utilizar matriz de Si_3N_4 é sua capacidade de baixa deformação plástica e uma elevada dureza. Combinando as propriedades das duas fases presentes (cBN e Si_3N_4) resulta-se em uma ferramenta com menor tenacidade e dureza, mas melhor estabilidade química e térmica. Ainda que menores os valores da tenacidade e dureza são suficientes para manter a integridade da aresta de corte, possibilitando suportar condições severas geradas com altas velocidades de corte mantendo um bom acabamento superficial ao longo da vida da ferramenta. A influência da alta pressão e do tamanho dos grãos de cBN são contribuições positivas para o aumento da dureza e diminuição do desgaste durante o ensaio de torneamento. A microdureza dos grãos aumenta com a diminuição do seu tamanho e um aumento no tempo de sinterização.

É muito importante determinar a dureza dos corpos sinterizados e a natureza do ligante para otimização dos parâmetros utilizados durante a usinagem, pois fornece inúmeras informações sobre o material, o que permite trabalhar com maior confiabilidade.

Todavia, é muito difícil a obtenção de uma indentação perfeita durante os ensaios de microdureza Vickers devido à baixa plasticidade dos materiais superduros, resultando em imprecisão nas medições. Entretanto, a microdureza

obtida nas amostras é atribuída, principalmente, ao cBN que é um material superduro e supercondutores de alta resistência.

Foi investigada a microdureza dos compósitos a base de cBN com matriz de Si_3N_4 sinterizados sob pressão estática de 8 GPa e temperaturas de 1500 e 1800°C, durante 60s e 3min. Os valores obtidos nos testes de microdureza Vickers estão reunidos na tabela 20 e representados no gráfico da figura 116.

Diante dos resultados encontrados nos testes de microdureza pôde-se observar que, em sua maioria, os maiores valores foram registrados próximos as bordas, provavelmente um indicativo de melhor sinterização na região de maior concentração de calor, conforme já verificado por Lin(2010). Normalmente, o aumento da temperatura de sinterização acarreta em um maior valor de microdureza. A microdureza também aumenta com o aumento do tempo de sinterização.

Em uma análise geral, as sinterizações de 3 ciclos atingiram o ponto máximo de microdureza das composições estudadas, exceto para a amostra AM10Si3min que apresentou pico máximo com 4 ciclos de sinterização. De acordo com estes dados as amostras sinterizadas com 3 ciclos apresentaram os melhores valores de microdureza para uma carga de 2kgf.

As amostras AM30Si60s e AM30SiLa60s que contem um maior teor de matriz de Si_3N_4 obtiveram resultados inferiores de microdureza, com redução maior para a composição com adição La_2O_3 . A presença de oxido de lantânio promoveu a formação de algumas fases indesejáveis e pouca viscosidade do liquido da estrutura. Estes fatores podem ter prejudicado a densificação, resultando em uma matriz com propriedades inferiores exercendo significativa influência nos resultados dos testes de microdureza. A amostra AM30Si60s sinterizadas com 1 ciclo e 2 ciclos apresentaram bons valores de densidade ($3,21\text{g/cm}^3$), porém a menor microdureza (3,97GPa) entre todas as composições sinterizadas.

A redução dos valores de microdureza pode ocorrer em razão de defeitos na microestrutura como: tensão térmica introduzida durante a sinterização pelos parâmetros utilizados ou por elevada diferença do coeficiente de dilatação entre as fases existentes e as novas fases cristalinas formadas. A diminuição da razão de aspecto de grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ durante o tratamento térmico ou cristalização da fase amorfa também influenciam sobre a tenacidade a fratura, uma vez que é a forma dos grãos que determina a direção e controla o crescimento da trinca.

Grãos de β - Si_3N_4 com baixa razão de aspecto diminui a amplitude de deflexão da trinca, facilitando a propagação ocorrendo, assim, a redução da tenacidade da amostra. Segundo Reis, (2011) os poros constituem locais importantes de concentração de tensões e de iniciação de trincas, uma vez que a sua existência resulta não apenas num aumento da quantidade de trincas, como também, no aumento de sua extensão.

Tabela 20 - Valores de microdureza Vickers para amostras sinterizadas (GPa).

Amostra	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si 60s	AM10Si 3min
1 ciclo	3,97	5,25	7,72	4,61
2 ciclos	7,15	7,75	10,12	7,06
3 ciclos	9,65	9,21	10,64	5,32
4 ciclos	5,26	6,95	7,03	10,93
5 ciclos	6,36	8,99	8,53	10,55

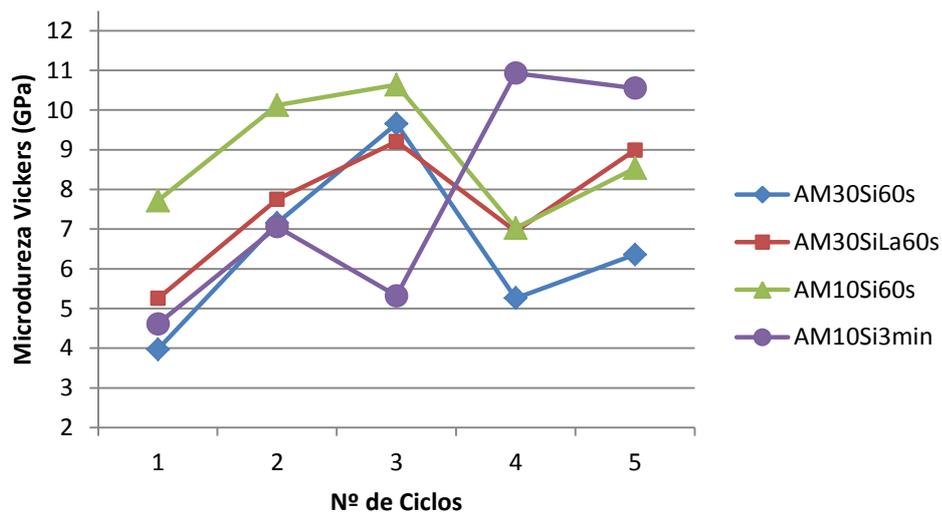


Figura 116 - Variação média da microdureza em função do número de ciclos.

Quanto à tenacidade à fratura, os valores encontrados podem ser conferidos na tabela 21, e graficamente apresentados na figura 117. Ao contrário da microdureza, os maiores valores de tenacidade são atribuídos as amostras com maior volume de Si_3N_4 , com destaque para AM30SiLa60s. Isto se deve a presença de grãos da fase β - Si_3N_4 com elevada razão de aspecto, possibilitando a ocorrência de mecanismos de tenacificação e deflexão de trincas.

Tabela 21 – Valores Médios da Tenacidade a Fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$) das amostras sinterizadas em relação ao número de ciclos.

Amostra	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si60s	AM10Si3min
1 ciclo	15,22	15,55	10,58	9,81
2 ciclos	13,74	20,56	11,64	10,15
3 ciclos	17,47	21,31	11,89	9,99
4 ciclos	14,66	18,35	11,01	11,80
5 ciclos	16,02	20,88	11,33	11,66

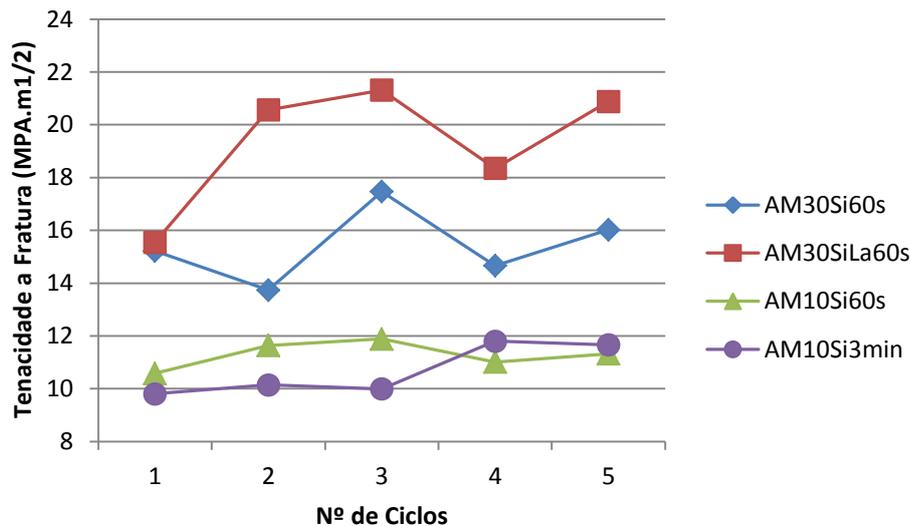


Figura 117 - Tenacidade à fratura em função do número de ciclos.

Alguns pesquisadores utilizaram em seus experimentos composições a base de cBN com matriz Si_3N_4 com diferentes parâmetros e técnicas de sinterização que serão, cujos resultados serão rapidamente abordados para efeito de comparação com este trabalho.

Klimczyk (2010) sinterizou compósitos com $82\% \text{cBN} + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ em alta pressão de 7,7 GPa na faixa de temperatura de 1880-2240°C, obtendo uma tenacidade a fratura de $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Zhao e Mingzhi (2009) trabalhando com $50\% \text{cBN} + 22\% (\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ sinterizados por plasma pulsado (SPS) a 1450°C, registrou uma tenacidade à fratura de $11,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Com relação à microdureza Hotta (2011) utilizou uma composição com $20\% \text{cBN} + \beta\text{-SiAlON}$ com tempo de sinterização de 60s a 1650°C exibindo um valor de dureza de 17,7 GPa. Esta dureza diminuiu para 15,7 GPa com o aumento do tempo de sinterização. A microdureza da pastilha comercial NB Elbor-R é 7-8 GPa (Garshin, 2009).

Como visto, os resultados obtidos nesta tese estão em acordo com valores encontrados na literatura e até superiores. Cabe destacar que na maioria dos trabalhos pesquisados e citados nesta tese, na composição das amostras foi menor granulometria e menor teor de grãos de cBN. Assim, pode-se concluir que nas condições empregadas de sinterização, houve uma tendência a gerar compósitos com maior valor de tenacidade, porém menores valores de microdureza.

4.6 – ANÁLISE DE DESGASTE DA FERRAMENTA

Um fator importante a ser esclarecido antes das análises de torneamento é que as amostras cilíndricas submetidas aos ensaios de usinagem não tiveram suas arestas de corte previamente preparadas (afiadas), ou seja, não foram retificadas, sendo utilizadas na forma “como recebidas”, visto que o custo por peça retificada é alto.

Aços mais macios, abaixo de 45 HRc, contêm uma quantidade maior de ferrita, o que causa um efeito negativo na resistência ao desgaste do cBN. Várias modificações de cBN foram comercializados na ex-URSS, sob muitas marcas Elbor-R, Heaxanite, Belbor, RNPT, Compozit -05, Kiborit, KP-3.

Na figura 118 pode ser observado o aspecto da textura da superfície das amostras AM30Si60s e AM10Si3min de cBN e da pastilha comercial Kiborit 2, ao centro. Grãos micros da pastilha Kiborit apresentam composição e características microestruturais diferentes (cBN+TiN-AlN) que interferem nas propriedades finais dos compactos.

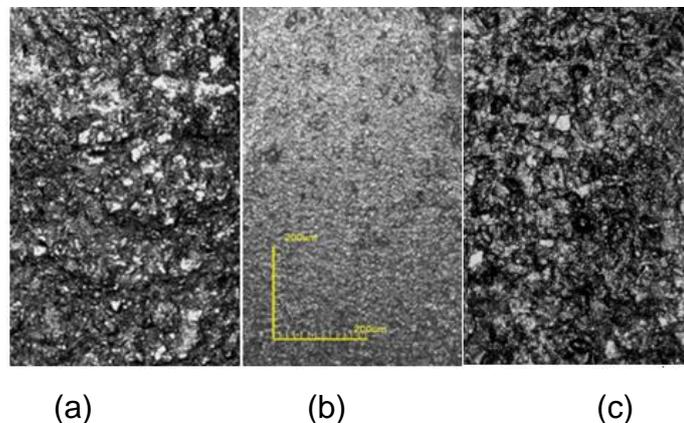
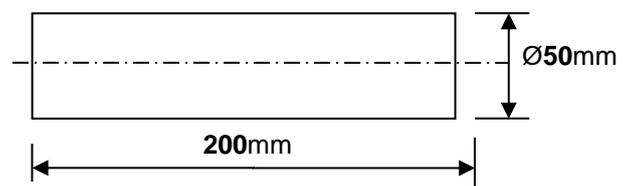


Figura 118 - Textura das superfícies das amostras: (a) AM30Si60s; (b) Kiborit; (c) AM10Si60s3min.

Outro fator que impede uma comparação mais precisa dos dados obtidos nos testes de usinagem é a escassez de informações sobre o material estudado. Desta forma, para uma avaliação do desempenho dos compactos produzidos nesta tese optou-se por submeter uma pastilha comercial às mesmas condições de usinagem descritas na metodologia. Na figura 119 pode ser visto o cilindro de Aço 4140 já instalado no torno, juntamente com suas respectivas dimensões, pronto para o início dos ensaios de torneamento.



(a)



(b)

Figura 119 - Cilindro de aço 4140 submetido ao ensaio de torneamento: (a) Foto, (b) dimensões.

Para evitar que aconteça a quebra prematura da aresta de corte, normalmente, a ferramenta recebe um chanfro em lugar de uma pontaafiada. A causa principal da deformação da aresta de corte é a alta temperatura na interface ferramenta-peça, e a velocidade de corte tem influência direta sobre a temperatura. Quando atingem valores superiores a 1200°C a aresta deforma plasticamente. Para cada composição de ferramenta e cada tipo de material da peça de trabalho, existe uma determinada temperatura de corte.

A tabela 22 e a figura 120 relacionam os valores obtidos durante o ensaio de torneamento para todas as composições. Após o teste, cada amostra foi retirada e pesada para determinação do valor de Perda de Massa. Não foi possível determinar o peso das amostras que fraturaram durante o torneamento.

De acordo com os valores apresentados na tabela 22, as amostras sinterizadas com 3 ciclos apresentaram as maiores taxas de Perda de Massa, durante o torneamento. Porém isso se deve ao fato destas amostras terem

realizado 8 passos durante os testes, motivado pelo bom desempenho, o que causou uma distorção nos valores apresentados. Os valores de tenacidade à fratura dessas amostras apresentaram altos valores, uma média de $15,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, superiores a muitos valores encontrados na literatura. Destacam-se, também, as amostras sinterizadas com 2 ciclos que obtiveram pouca Perda de Massa durante o torneamento. Quanto à composição, as amostras com maior teor de fase cerâmica tiveram, em geral, os menores percentuais de densidade relativa e o menor valor de microdureza, o que afetou o desempenho durante os ensaios de torneamento.

Estes resultados confirmam a importância da dureza e da tenacidade para o desempenho das ferramentas de corte. A análise de Perda de Diâmetro do cilindro foi desconsiderada devido a adesão de material da ferramenta em algumas peças que mascara os resultados induzindo a erros nos valores.

Tabela 22 - Taxa de desgaste das amostras no ensaio de torneamento (%).

Amostra	AM30Si60s	AM30SiLa60s	AM10Si60s	AM10Si3min
1 ciclo	quebrou	1,54	0,47	6,9
2 ciclos	2,86	2,88	1,86	0,6
3 ciclos	2,8	11,01	7	9,1
4 ciclos	8,06	3,27	2,84	0,5
5 ciclos	5,91	4,52	4,09	4,4

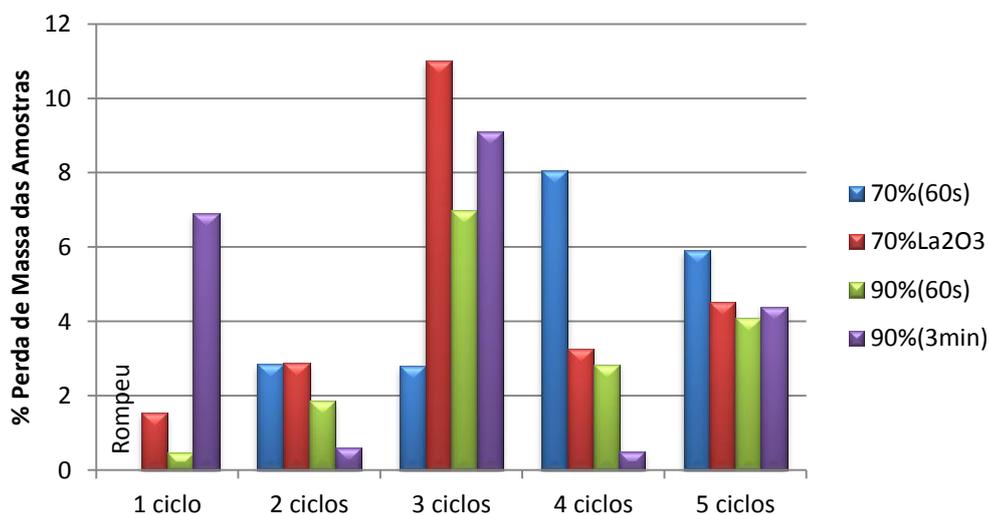


Figura 120 - Porcentagem de perda de Massa das amostras durante o ensaio de torneamento.

Nas tabelas de 23 a 26 apresentam os resultados das análises feitas através da observação do desempenho da ferramenta durante os testes de torneamento. O torneamento seguiu uma ordem aleatória para escolha das amostras na realização dos testes. As tabelas incluíram a Perda de Diâmetro do Cilindro apenas para fins comparativos. Isto porque os valores não representam efetivamente a redução de volume devido a adesão do material da ferramenta na peça, o que interfere na leitura do paquímetro. No início dos testes de torneamento o diâmetro do cilindro foi de 4,93mm, a redução foi em razão dos testes experimentais para avaliar os resultados dos parâmetros estabelecido.

Como parâmetro de definição dos valores de análise do desempenho das ferramentas adotou-se a observação do processo de torneamento em relação a superfície do cilindro, considerando um mínimo de 5 passos de avanço e retorno. A observação do desempenho da ferramenta durante o torneamento foi estabelecida em relação: a qualidade da superfície da peça trabalhada (cilindro), comportamento da aresta de corte e a formação de cavacos. Considera-se, então, como critérios empregados na avaliação:

- RUIM as amostras que fraturam ou cegaram no início do torneamento;
- REGULAR para amostras que perderam aresta de corte no início (desgaste prematuro), mas continuaram cortando. A superfície final do cilindro apresenta soldagem do material da peça;
- MUITO BOM é atribuído as amostras que inicialmente cega a aresta e a medida que avança, mantém as condições de corte estáveis no restante do processo. Acabamento final de boa qualidade (textura fina), formação de cavacos;
- ÓTIMO são aquelas que mantêm as condições de corte o mais estável possível sem mudanças da textura durante o corte, sem soldagem de material, uma boa qualidade da superfície da peça (superfície fina), formação de cavacos

4.6.1 - Amostras de AM30Si60s

O torneamento das amostras AM30Si60s apresentaram resultados insatisfatório, com constante perda de aresta de corte e quebra da ferramenta durante os ensaios de torneamento. Este comportamento estava abaixo do esperado para as amostras com 30% de Si_3N_4 e não refletia as condições reais da ferramenta. As arestas de corte foram preparadas nos abrasivos utilizando disco

de carborundum para realização de novos testes, o que contribuiu, consideravelmente, para a melhoria dos resultados.

Tabela 23 – Perda de massa da ferramenta e perda de diâmetro do cilindro durante o torneamento - amostras AM30Si60s.

Ordem teste	Amostra AM30Si60s	Massa da Amostra (g)			Diâmetro do cilindro (mm)			Resultado
		Inicial	final	Perda	Inicial	final	Perda	
1	1 ciclo	0,187	fraturou		-	-	-	fraturou no 2º passo
2	2 ciclos	0,210	0,204	0,006	40,6	40,0	0,6	ÓTIMO
3	3 ciclos	0,214	0,208	0,006	40,0	39,4	0,6	ÓTIMO
4	4 ciclos	0,185	0,171	0,014	39,4	39,2	0,2	REGULAR
5	5 ciclos	0,167	fraturou		-	-	-	fraturou no 4º passo

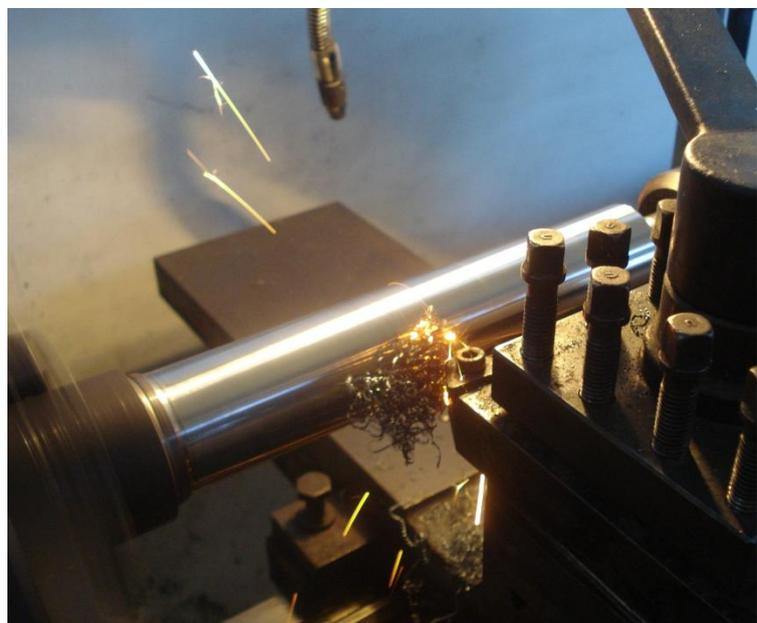
As figuras 121 e 122 demonstram os resultados obtidos no torneamento das amostras AM30Si60s. Os resultados negativos foram apresentados pelas amostras sinterizadas com 1 e 5 ciclos que fraturou antes do 5 passo. principalmente de 2 e 3 ciclos. A posição da ferramenta no porta-amostra e o cavaco formado durante o processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 121 - Amostra AM30Si60s-2ci. (a) Porta-ferramenta; (b) superfície final do cilindro.

Na figura 122(a) houve microsoldagem do material da peça provocado pela retenção do cavaco em elevada temperatura na região de corte. Figura 122(d) é o

resultado do torneamento da amostra AM30Si60s-5ci. Não houve formação de cavacos e a ferramenta sofreu um desgaste da aresta de corte no 2º passo com soldagem de material da peça na superfície.

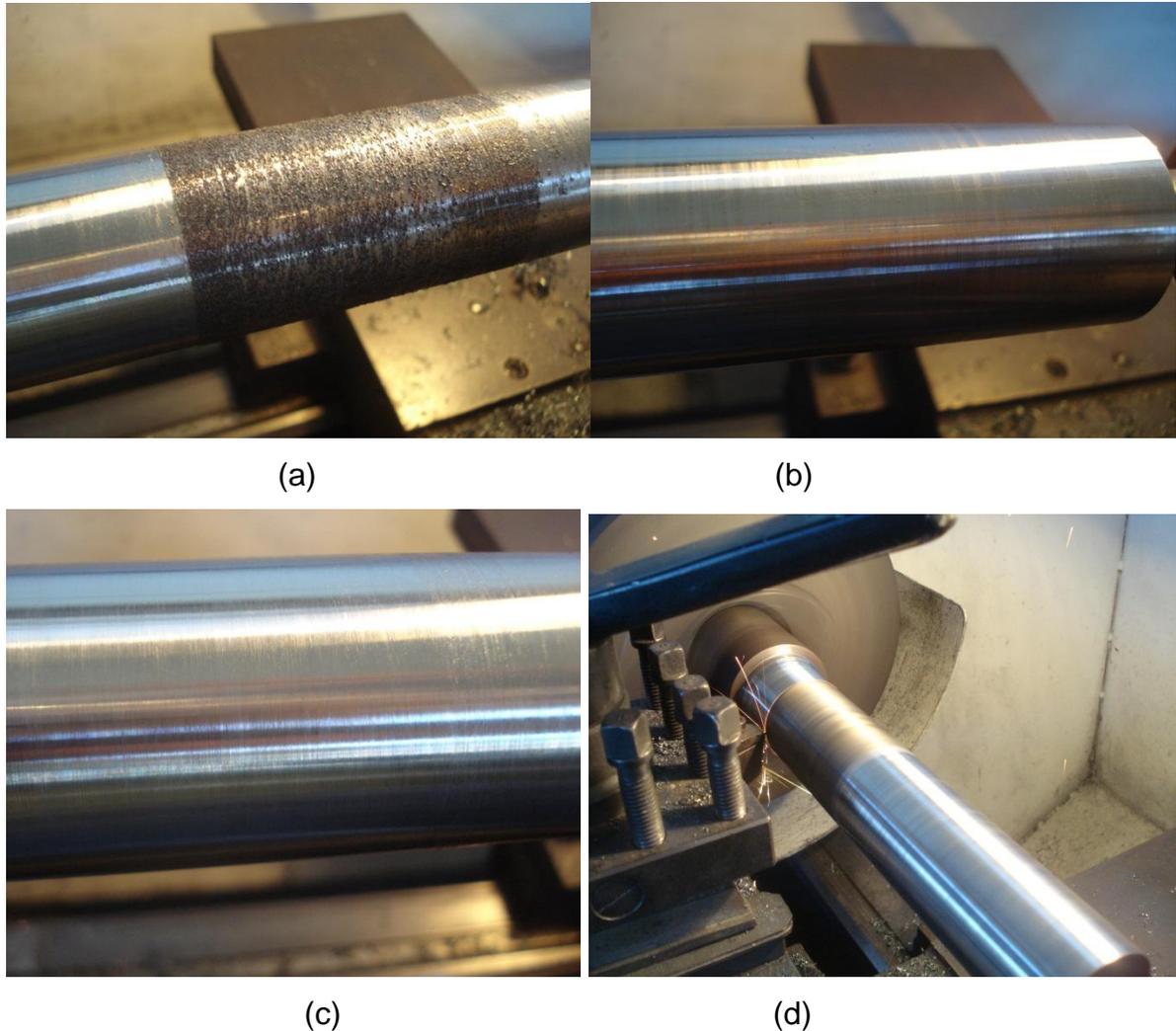


Figura 122 - Superfície final do cilindro das amostras AM3ci0SI60s: (a) 1 ciclos; (b) 2 ciclos; (c) 3 ciclos; (d) 5 ciclos.

Na figura 123 pode-se observar a superfície desgastada da ferramenta da amostra AM30Si60s-4ci, evidenciando alguns vestígios de material aderente, decorrente de reações triboquímicas entre o cilindro de aço e a ferramenta. Nota-se também uma região estriada na direção de deslizamento. Na figura 124(a) e (b) observa-se a região de desgaste e a superfície irregular da amostra, a direção do deslizamento e os grãos de cBN que geram esses canais. O desgaste afeta a precisão geométrica, a qualidade da superfície e o aumento da força de corte. A

aresta da ferramenta tem maior facilidade de desgastar-se na face de saída e no flanco, dependendo da forma e da duração das condições térmica, mecânica e química da região.

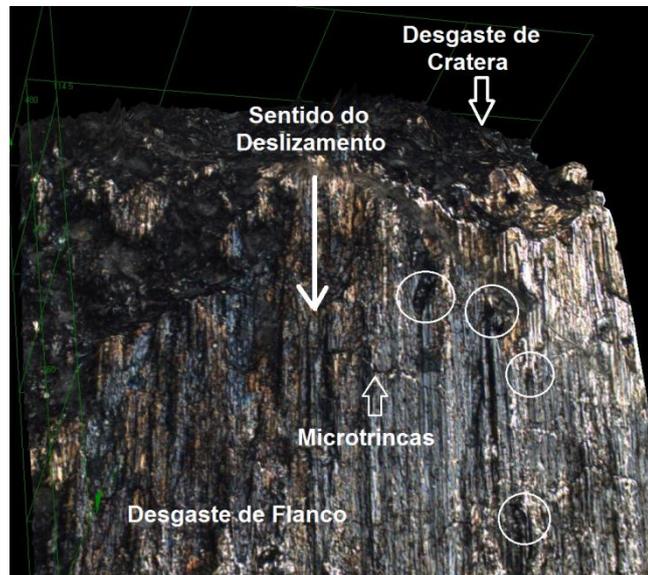


Figura 123 - Desgaste da ferramenta de corte obtida por MCL: AM30Si60s4-ci

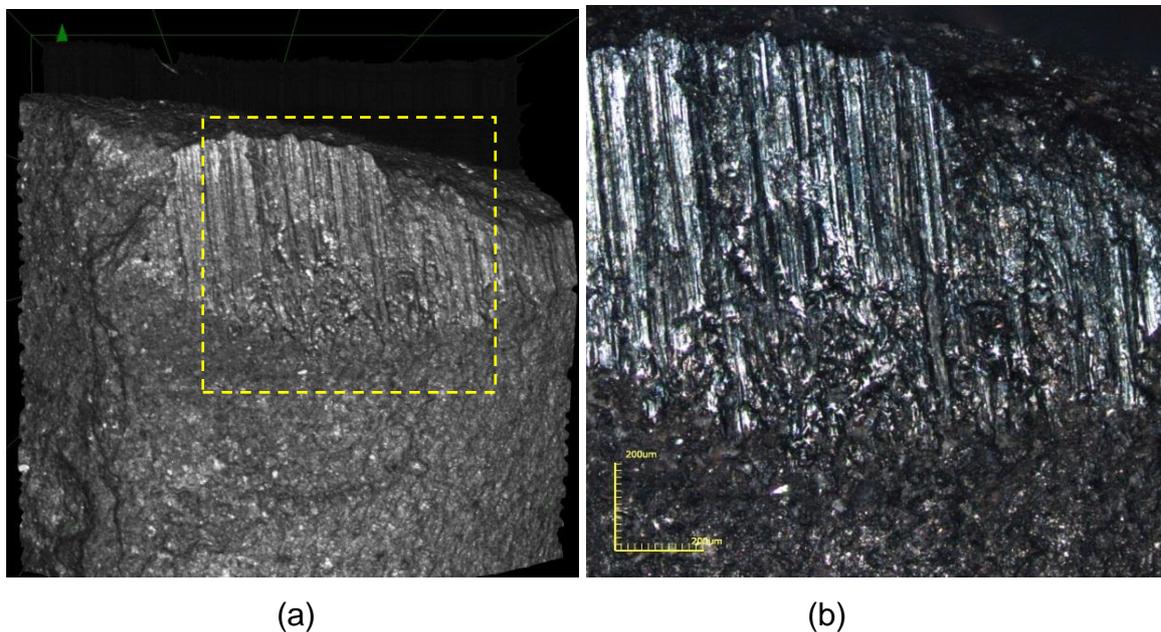
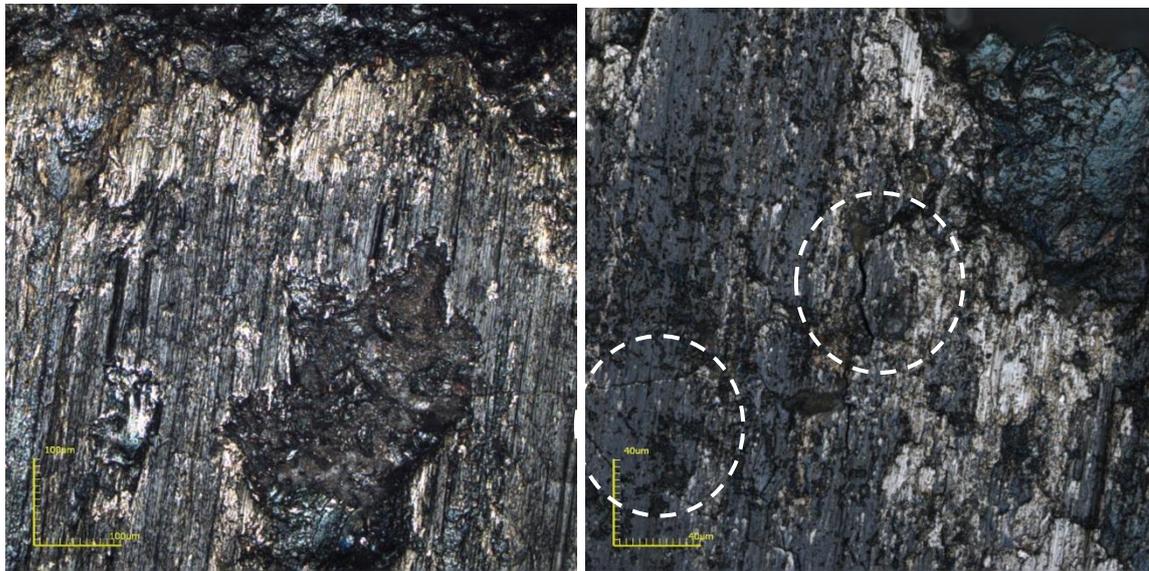


Figura 124 - Desgaste de flanco e de cratera: amostra AM30Si60s-5ci obtida por MCL: a) Desgaste de flanco ; (b) detalhe.

Figura 125 apresenta evidências de desgaste por microabrasão e a presença de camadas de material aderente ricas em ferro (aço) com desenvolvimento de microtrinca na direção do deslizamento do corte e transversal

da amostra AM30Si60s-3ci. O desgaste de flanco na superfície de folga da ferramenta é causado pelo contato entre a ferramenta e a peça. O desgaste de cratera na superfície de saída da ferramenta ocorre em razão do atrito com o cavaco e está relacionado a temperatura de corte não influenciando diretamente na rugosidade da peça.



(a)

(b)

Figura 125–Imagem do desgaste da ferramenta AM30Si60s-3ci optidas por MLC: (a) desgaste de flanco com adesão de material; (b) microtrincas.

4.6.2 - Amostras de AM30SiLa60s

Tabela 24 - Valores obtidos no ensaio de torneamento AM30SiLa60s.

Ordem do Teste	Amostra AM30SiLa60s	Massa da Amostra (g)			Diâmetro do cilindro (mm)			Resultado
		Inicial	final	Perda	inicial	final	Perda	
5	1 ciclo	0,259	0,255	0,004	44,7	44,3	0,4	REGULAR
4	2 ciclos	0,243	0,236	0,007	45,1	44,7	0,4	MUITO BOA
3	3 ciclos	0,228	0,202	0,025	45,6	45,1	0,5	ÓTIMA
2	4 ciclos	0,245	0,237	0,008	46,0	45,6	0,4	ÓTIMA
1	5 ciclos	0,221	0,211	0,01	46,4	46,0	0,4	ÓTIMA

As amostras AM30SiLa60s obtiveram uma boa qualidade superficial da peça para efeito de corte, porém, uma análise da qualidade superficial com um rugosímetro seria importante para quantificar com mais propriedade as observações registradas durante o processo.

Os melhores resultados de superfície do cilindro podem ser visualizados na figura 126. A superfície que foi torneada com ferramentas de AM30SiLa60s com 4 e 5 ciclos tiveram micro-soldagem do material da peça, como consequência da alta velocidade e temperatura de corte ou retenção de cavaco na região de folga.

A figura 127 apresenta uma região de desgaste da aresta da ferramenta AM30SiLa60s-2ci com a micro-soldagem de material da peça e o surgimento de falsa aresta. A figura 128 da amostra AM30SiLa60s-3ci visualiza a presença de pingos de material soldado na superfície de topo da ferramenta por respingos de cavacos em pedaços em altas temperaturas e o surgimento de falsa aresta. O desgaste de flanco é muitas vezes utilizado como critério de vida útil da ferramenta de corte, pois determina sua estabilidade. Porém, segundo Astakhov (2004) este tipo de desgaste não é suficiente para caracterizar a ferramenta, uma avaliação mais eficiente requer algumas características quantitativas (tempo de funcionamento sem troca ou ajuste, número de peças usinadas, percurso, área da peça, etc.). Uma destas exigências é a produção de amostras com precisão dimensional, ou seja, dentro do limite de tolerância de desgaste. As tensões geradas na interface ferramenta-peça são de fundamental importância, ou seja, o desgaste mínimo ocorre se utilizada a velocidade de corte ideal. Existe uma medição direta do desgaste de flanco para avaliar o desgaste de flanco, não utilizado neste trabalho por questões de tempo. O desgaste de flancos pode ser claramente percebido, o desgaste de cratera é mais difícil detectar devido à superfície irregular da ferramenta.

Em todas as ferramentas o desgaste predominante foi de flancos, o que é mais comum. Ocorreram algumas avarias como quebra da amostra ou da aresta de corte. O desgaste por oxidação (químico) também ocorreu em algumas ferramentas. A figura 129(a) demonstra a ocorrência do desgaste por oxidação provocado pelo calor excessivo e reação entre o material da peça e a ferramenta. Percebe-se, com clareza, as marcas deixadas pelo atrito entre os grãos e a peça, na direção perpendicular ao eixo vertical da ferramenta. Na figura 129(b) destaca-se um desgaste de flanco pronunciado, gerado pelo calor excessivo na região de corte e a presença da camada branca de La_2O_3 em volta do desgaste da aresta de corte.

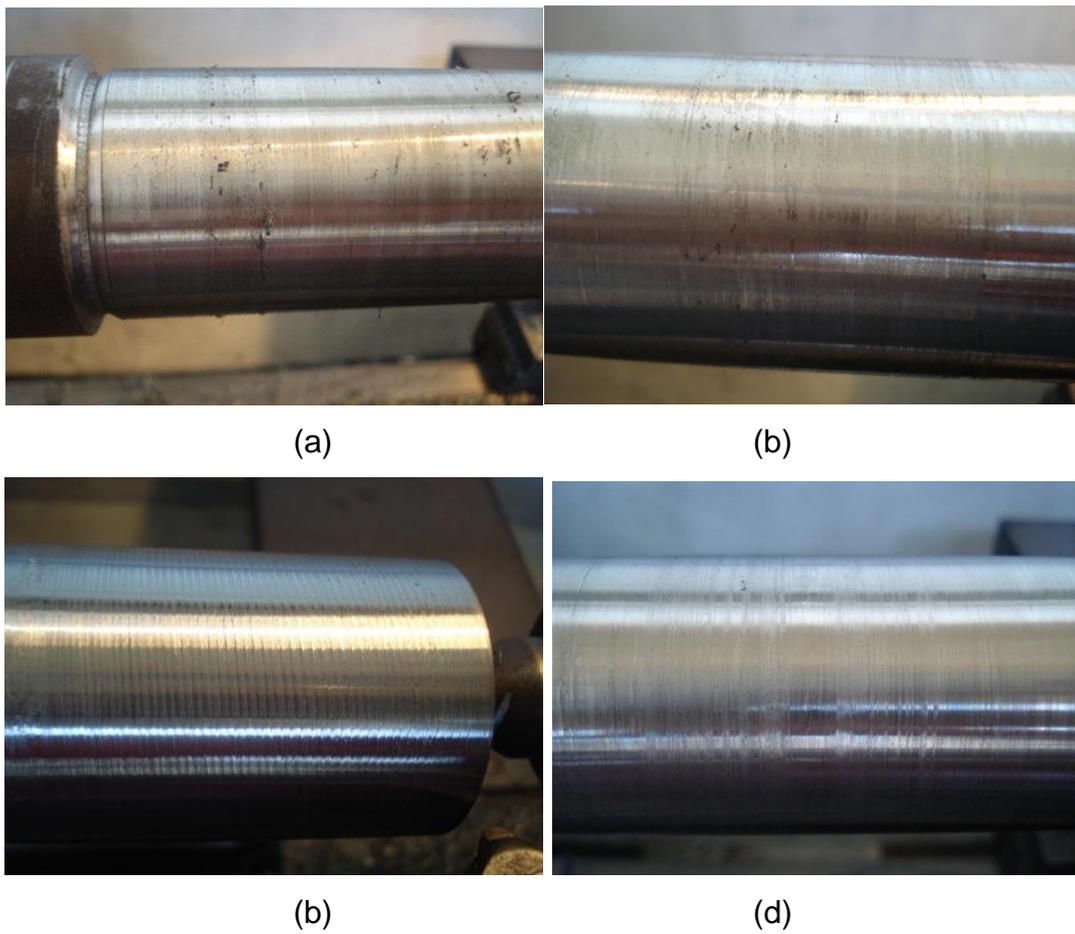


Figura 126 - Superfície final dos cilindros das amostras AM30SiLa60s após torneamento: (a) 5 ciclos , (b) 4 ciclos c) 3 ciclos e d) 2 ciclos.

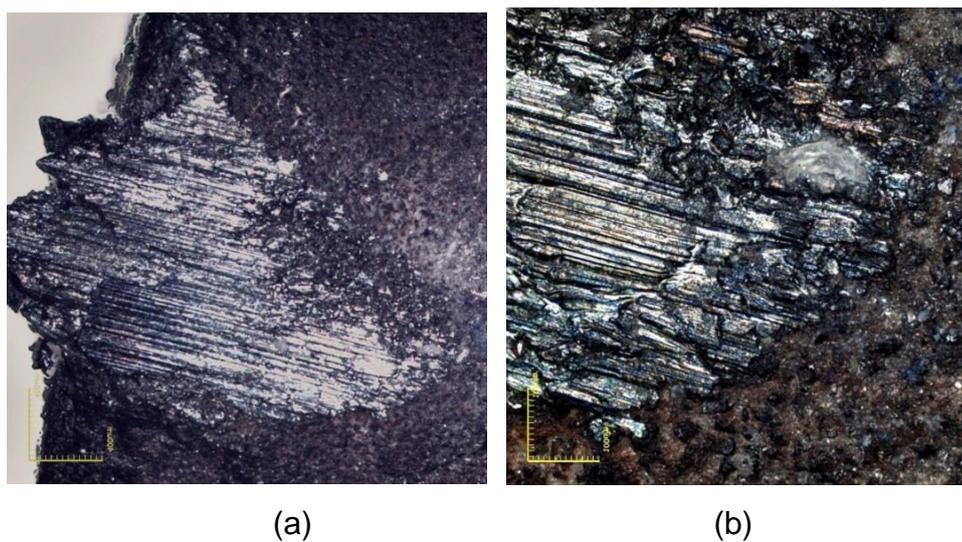


Figura 127 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM30SiLa60s-2ci obtidas por MCL: (a) Falsa aresta; (b) detalhe do desgaste de flanco.

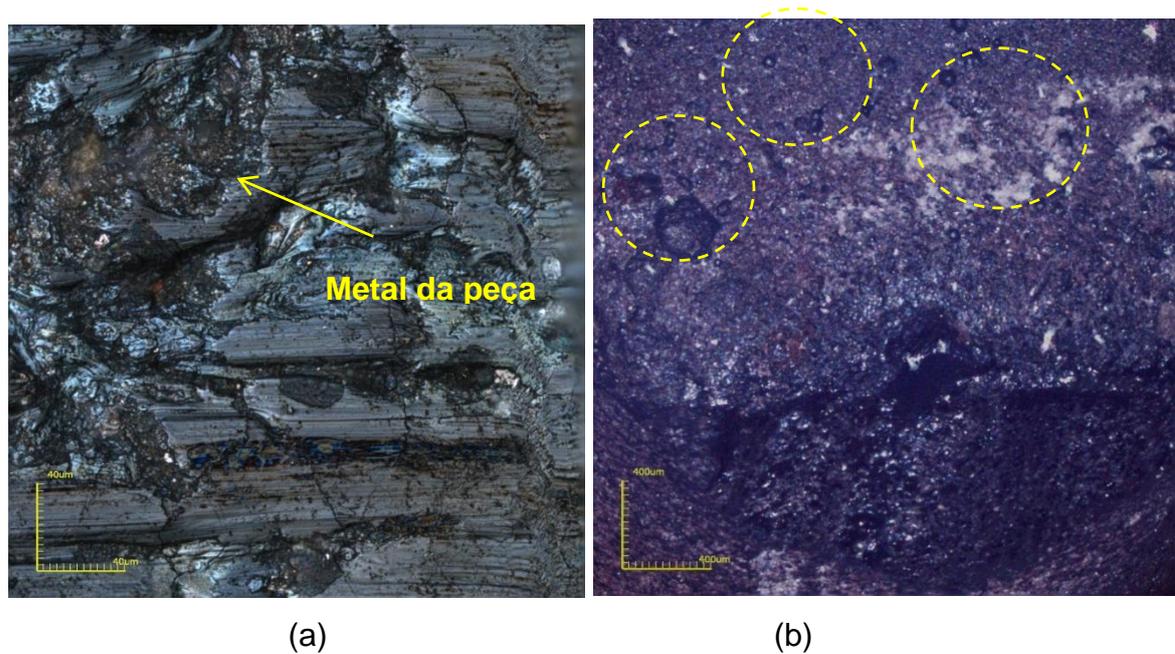


Figura 128 - Desgaste da ferramenta AM30SiLa60s-3ci obtidas por MCL: (a) adesão região de flanco; (b) topo da ferramenta adesão de material da peça.

Os poros e irregularidades da superfície da ferramenta são regiões onde há concentração de metal após a usinagem. Assim, as tensões desenvolvidas durante o contato peça/ferramenta no processo de usinagem, o metal tende a penetrar nos poros da superfície do material da ferramenta desde os primeiros instantes do contato, iniciando a formação de placas de origem metálica proveniente do material da peça que adere à ferramenta. Com a continuação da usinagem, a quantidade destas partículas aderidas vão aumentando, acumulando material sobre a superfície da ferramenta cerâmica. Estas camadas de metal são chamadas por Reis (2011) de “tribocamadas”.

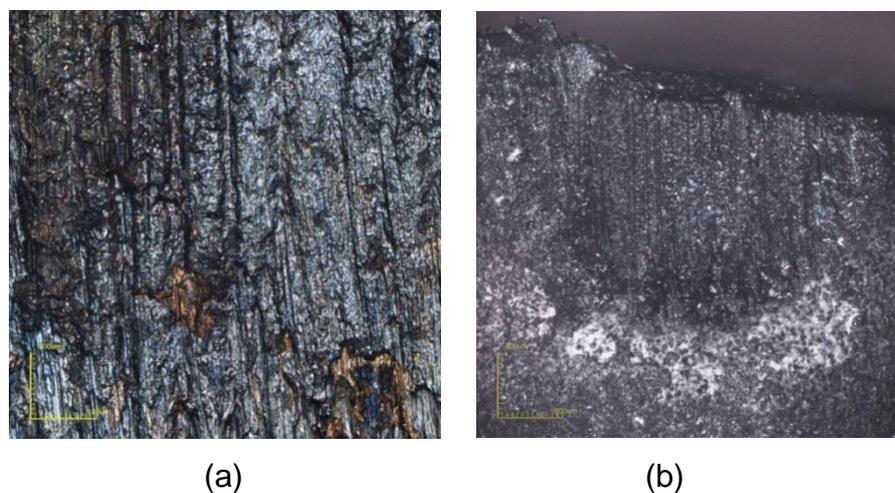


Figura 129 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM30SiLa60s-5ci obtidas por MCL: (a) adesão e oxidação; (b) desgaste de flanco.

A amostra com aditivo de lantânio apresentou uma melhor tenacidade à fratura, porém com dureza e com uma quantidade maior de fases intergranulares, desfavorecendo seu uso em aplicações tribológicas.

A figura 130 apresenta o mapeamento feito por EDS da região de desgaste da ferramenta AM30SiLa60s-4ci e AM10Si3min-3ci, com mapeamento da região de corte com identificação dos picos relativos ao material aderido à superfície da ferramenta após ensaio de torneamento com o Aço 4140.

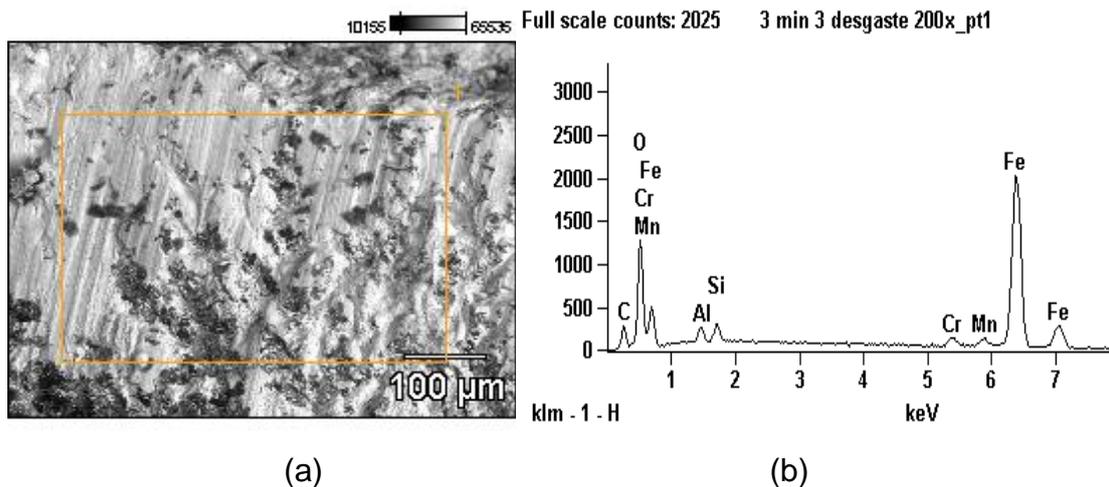


Figura 130 – Micrografia da região de desgaste da amostra AM30SiLa60s-4ci: (a) MEV; (b) mapeamento por EDS.

4.6.3 - Amostras AM10Si60s

Na tabela 25 estão apresentados os resultados referentes aos testes de torneamento realizados com as amostras AM10Si60s contendo 90% de teor de cBN, o que propiciou uma ferramenta maior condutividade térmica e um dos melhores resultados.

Tabela 25 - Valores obtidos nos testes de torneamento - amostras AM10Si60s.

Ordem Teste	Amostra AM10Si60s	Massa da Amostra (g)			Diâmetro do cilindro (mm)			Resultado
		Inicial	final	perda	inicial	final	perda	
4	1 ciclo	0,214	0,213	0,001	47,7	47,6	0,1	MUITO BOM
5	2 ciclos	0,216	0,210	0,006	47,6	47,4	0,2	ÓTIMA
6	2 ciclos	0,215	0,213	0,002	47,4	72,0	0,2	BOA
7	3 ciclos	0,199	0,157	0,042	47,2	46,5	0,7	ÓTIMA
8	3 ciclos	0,200	0,199	0,001	46,5	46,3	0,2	MUITO BOM
1	4 ciclos	0,211	0,205	0,006	49,0	48,7	0,3	REGULAR
2	5 ciclos	0,263	0,252	0,011	48,7	48,1	0,6	MUITO BOA
3	5 ciclos	0,171	0,168	0,003	48,1	47,7	0,4	BOA

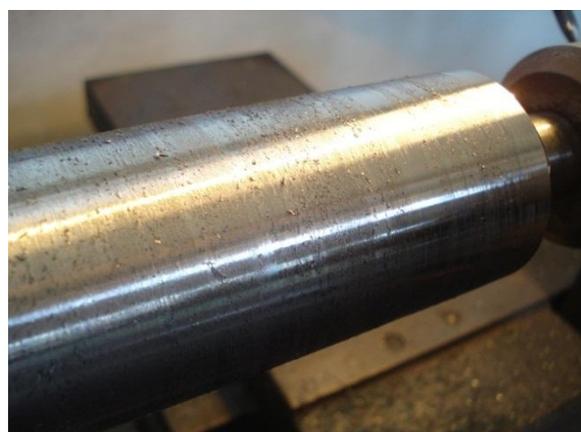
A superfície do cilindro das amostras AM10Si60s obteve, em geral, a integridade da aresta de corte e uma qualidade superficial satisfatória. O que poderia ser melhor qualificada se fosse realizado a análise efetiva da rugosidade. Os valores do desgaste da ferramenta apresentados na tabela 25 podem ser comparados com a superfície dos cilindros na figura 131(c) onde se percebe a superioridade do acabamento do cilindro torneado com amostras de 3 ciclos. Na figura 131(d) mostra o cavaco rendilhado formado durante o processo de usinagem.

A ferramenta de AM10Si60s-2ci apresentou um ótimo rendimento, porém ocorreu micro-soldagem de material no cilindro. O desgaste das ferramentas pode ser vistos na figura 132. Em relação a outras amostras, a ferramenta de 2 ciclos teve menor perda de massa e desgaste da aresta de corte. O desgaste de flanco da ferramenta de AM10Si60s-3ci pode ser observado na figura 132, assim como a soldagem do material da pela no topo da amostra junto a região de corte em forma de gotas, provocada pelo cavaco. Um detalhe da região de desgaste esta representado, em maior aumento, na figura 133.

A forma do cavaco depende do avanço, da profundidade de corte, do material que está sendo usinado e da ferramenta de corte. A forma dos cavacos da amostra AM10Si60s foi do tipo lascas ou fragmentados causados, provavelmente, por um ângulo efetivo de corte muito pequeno ou pela elevada profundidade de penetração. Porém a maioria dos cavacos formados foi do tipo emaranhado. A figura 131(d) da amostra AM10Si60s-3ci apresentou cavacos na forma de fita emaranhada não muito favoráveis ou hélice longa, um tipo mais favorável.



(a)



(b)

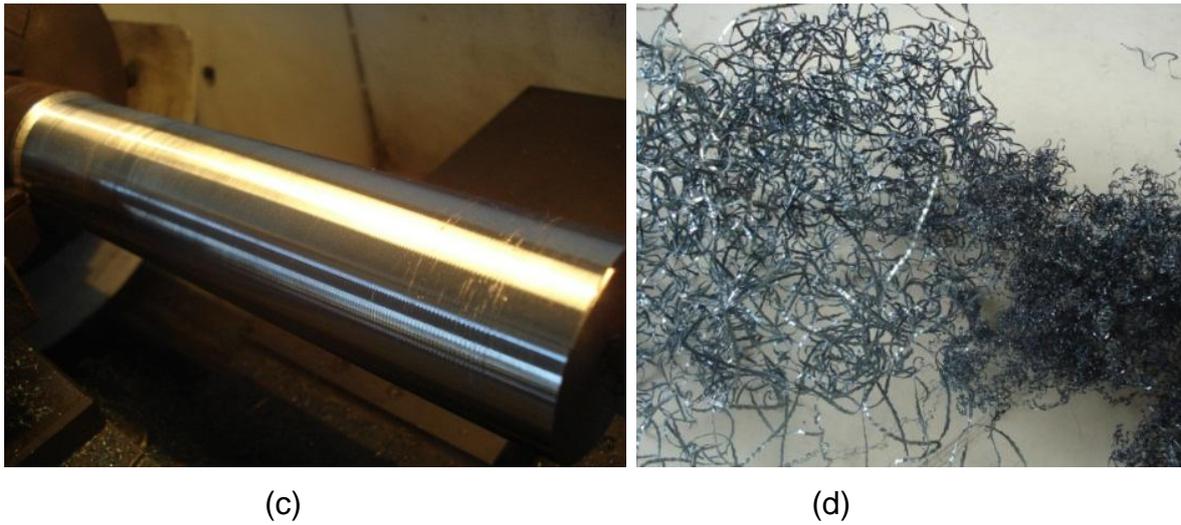


Figura 131 - Superfície final dos cilindros após torneamento das amostras AM10Si60s: a) 1 ciclo, b) 2 ciclos, c) 3 ciclos e d) cavaco 3 ciclos.

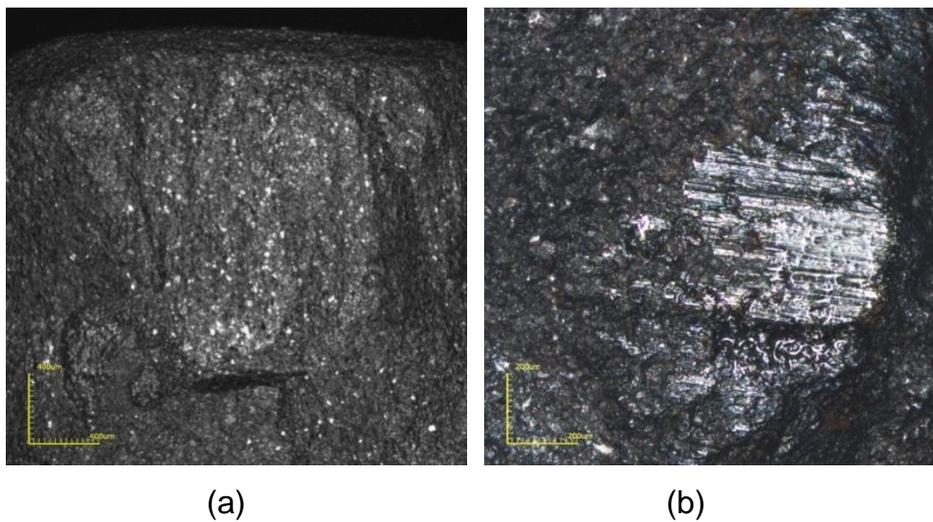


Figura 132 - Desgaste de ferramenta AM10Si60s-2ci: (a) lote 1; (b) lote 2 (amostras deitadas).

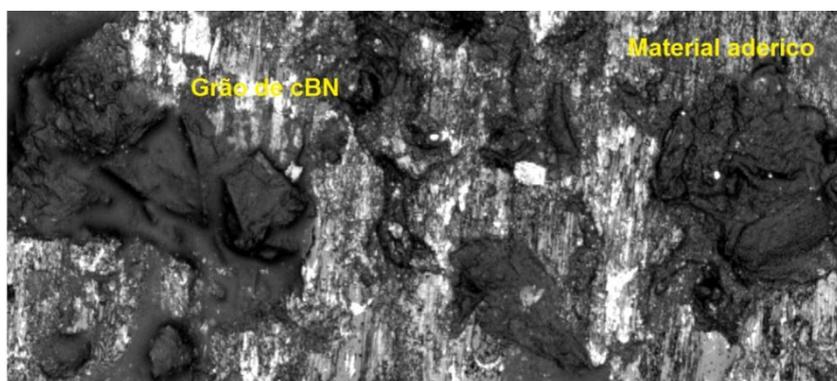


Figura 133 – Detalhe da região de corte com aderência de material da peça na Amostra AM10Si60s-2ci.

A figura 134 observa-se que arestas de corte das ferramentas AM1060s-3ci. Apresentaram uma perda de massa relativamente pequena da aresta de corte na região do flanco, visto que foram realizados 8 passos durante o torneamento. A figura 134 (c) e (d) apresenta uma comparação entre o desgaste da amostra AM10Si60s-3ci que obteve excelentes resultados nos testes de torneamento e o desgaste da amostra comercial de Kiborit 2. Nota-se que, quanto ao desgaste não houve diferença, mas a granulometria das amostras de AM1060s-3ci e a falta de paralelismo das superfícies com arestas irregulares fazem com que o desgaste apresente regiões grosseiras onde o contato grãos/peça provoca riscos no cilindro, exige esforço da ferramenta promovendo irregularidades na região de flanco. condições que podem vistas, mais detalhadamente, na figura 119.

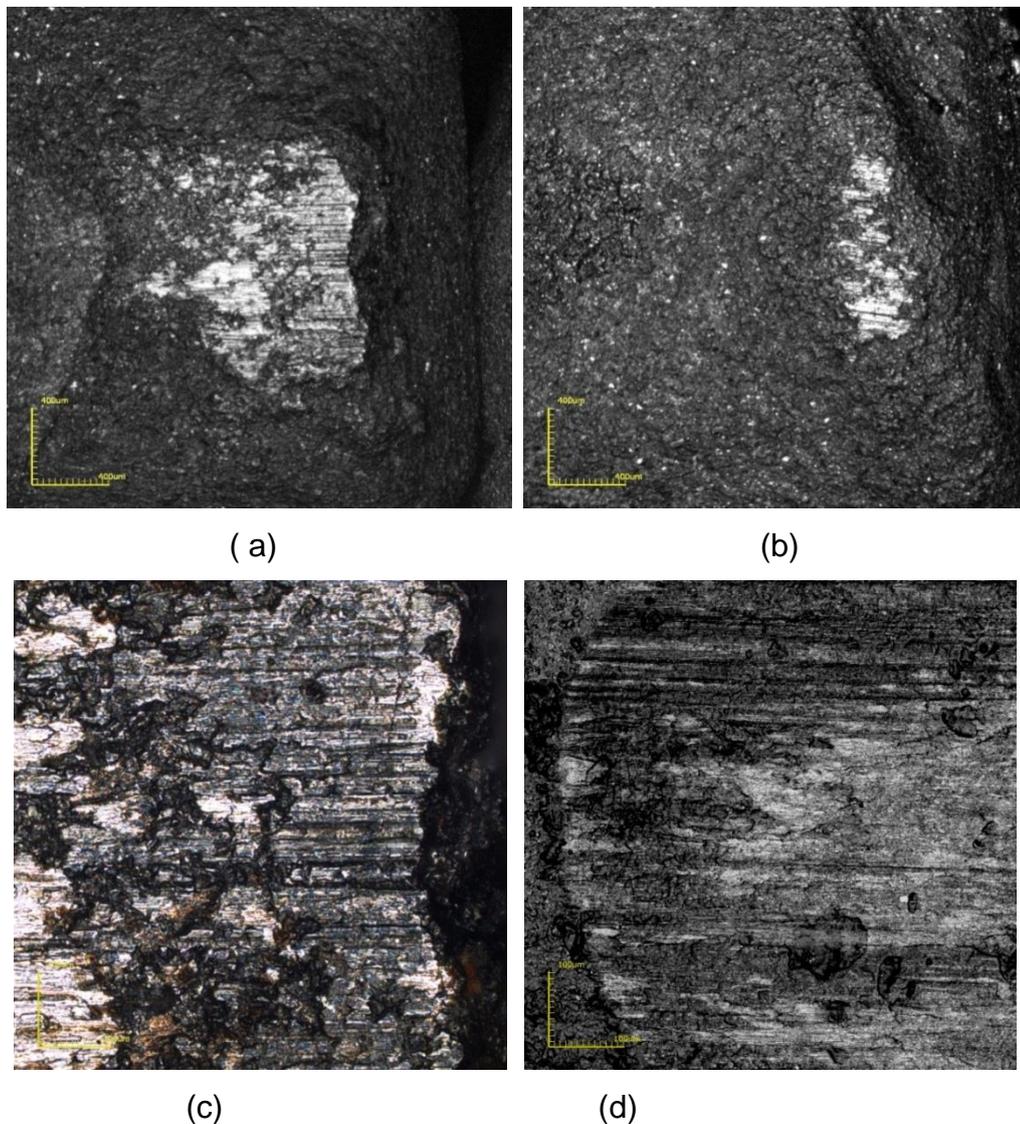


Figura 134 - Desgaste da ferramenta: (a) AM10Si60s-3-ci (b) Kiborit 2.

A Figura 135 da composição AM10Si60s mostra o desgaste de flanco profundo ocorrido durante o ensaio de torneamento para a amostra sinterizadas com 5 ciclos, causado por calor excessivo durante os testes de torneamento e desgaste de cratera. A amostra figura 135(b) apresenta a imagem em 3D obtida por MCL do detalhe da região de corte.

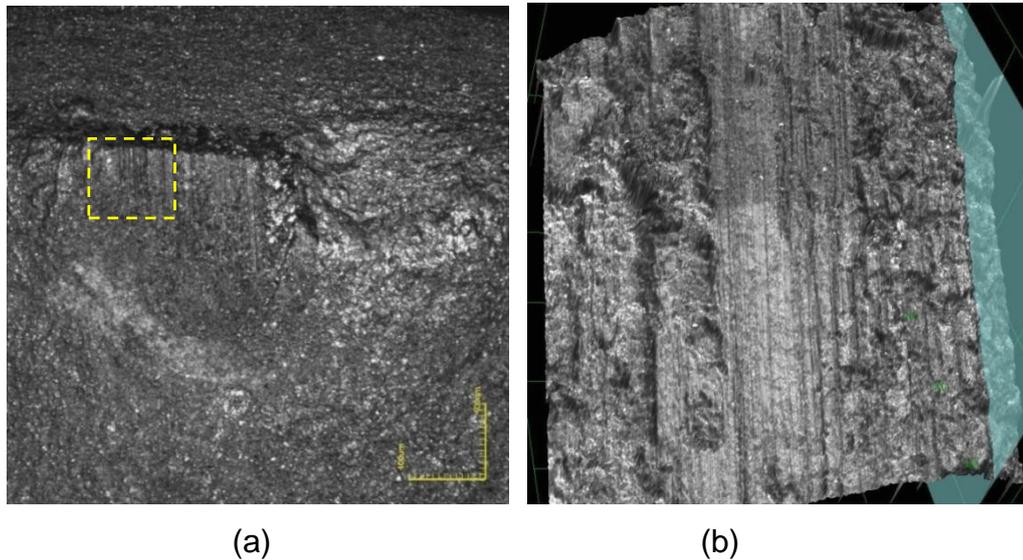


Figura 135 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si60s-5ci obtidas por MCL: (a) desgaste de flanco; (b) detalhe do desgaste e 3D.

As imagens obtidas da região de corte na figura 135 e 137 demonstram os elementos químicos presentes na região de corte da ferramenta. Sobressai o pico de alta intensidade do ferro e a presença do silício entre outros elementos, provenientes da reação entre o material da peça em contato com a ferramenta em altas temperaturas.

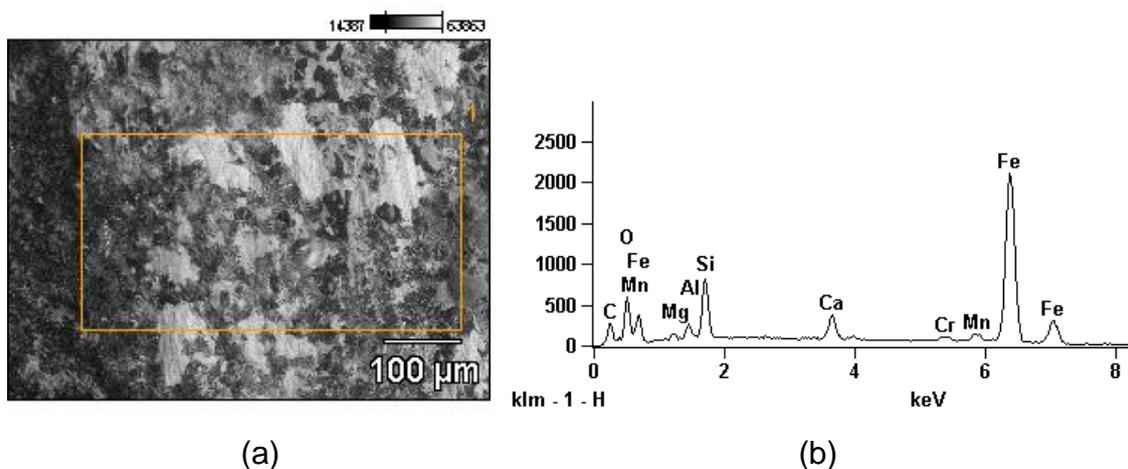


Figura 136—Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci - Lote 1: (a) MEV, (b) mapeamento por EDS.

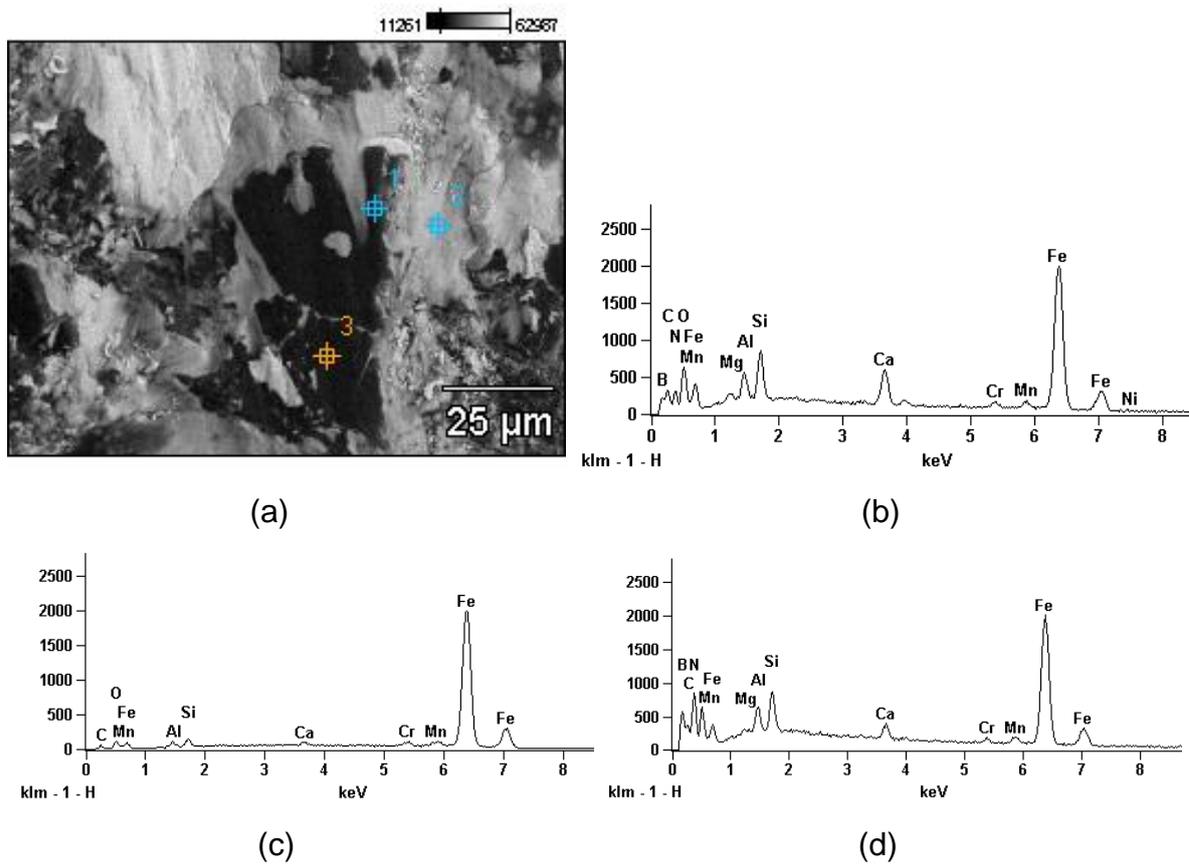


Figura 137 -Microestrutura da amostra AM10Si60s-3ci - Lote 2: (a) MEV e análise obtidas por EDS: (b) ponto 1, (c) ponto 2; (d)ponto 3.

4.6.4 - Amostras AM10Si3min

Na tabela 26 encontram-se os resultados obtidos para as amostras do grupo AM10Si3min. Conforme pode ser observado, os resultados foram bastante promissores.

Tabela 26 - Valores obtidos no ensaio de torneamento - amostras AM10Si3min.

Ordem Teste	Amostra AM10Si3min	Massa da Amostra			Diâmetro do cilindro			Resultado
		Inicial	final	perda	inicial	final	perda	
1	1 ciclo	0,231	0,215	0,016	44,3	43,9	0,4	ÓTIMA
3	2 ciclos	0,178	0,177	0,001	43,9	43,5	0,4	ÓTIMA
6	3 ciclos	0,197	0,179	0,018	42,9	-	-	RUIM
4	4 ciclos	0,196	0,196	0,001	43,5	43,2	0,3	MUITO BOM
5	5 ciclos	0,205	0,196	0,009	43,2	42,9	0,3	MUITO BOM

As amostras sinterizadas com AM10Si3min-3ci tiveram o pior desempenho, com desgaste prematuro da aresta de corte, conforme observado na figura 138. A ferramenta desgastou no primeiro passo e foi trocada, mas não obteve, mesmo assim, bons resultados de corte. O diâmetro do cilindro não foi considerado devido à quantidade de material micro-soldado que interferem nas medições da superfície.

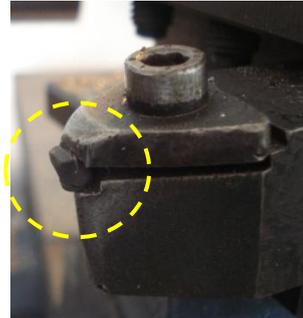
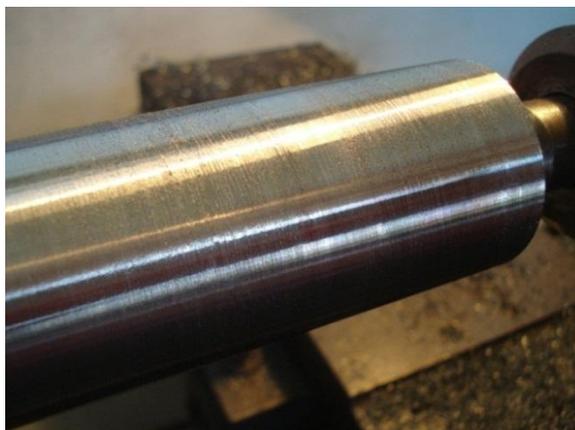
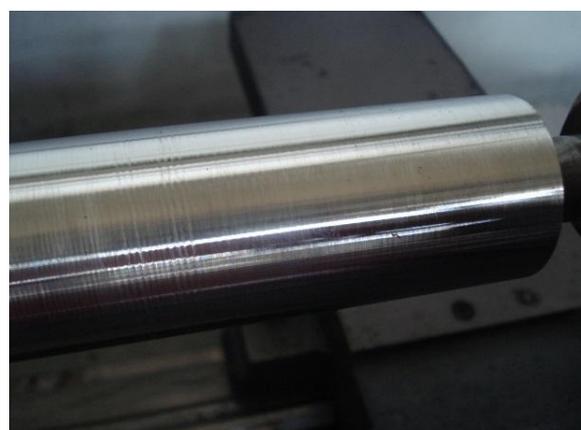


Figura 138 – Desgaste da ferramenta AM10Si3min-3ci no primeiro passo.

A figura 139 apresenta a superfície final do cilindro usinado com amostras AM10Si3min. Observa-se uma boa qualidade superficial da peça usinada com as ferramentas AM10Si3min-1ci e AM10Si3min-2ci, em especial as amostras de 2 ciclos de sinterização. Quanto ao cilindro o trabalhado com ferramenta AM10Si3min-4ci, houve muito material do cavaco aderido à peça devido à alta velocidade e temperatura de corte e a permanência do cavaco na região de corte. Cabe lembrar que todos os testes de torneamento foram feitos sem líquido refrigerante. Neste caso em especial, a utilização do líquido poderia melhorar o desempenho da ferramenta, ou analisar a possibilidade de utilização de outros parâmetros.



(a)



(b)

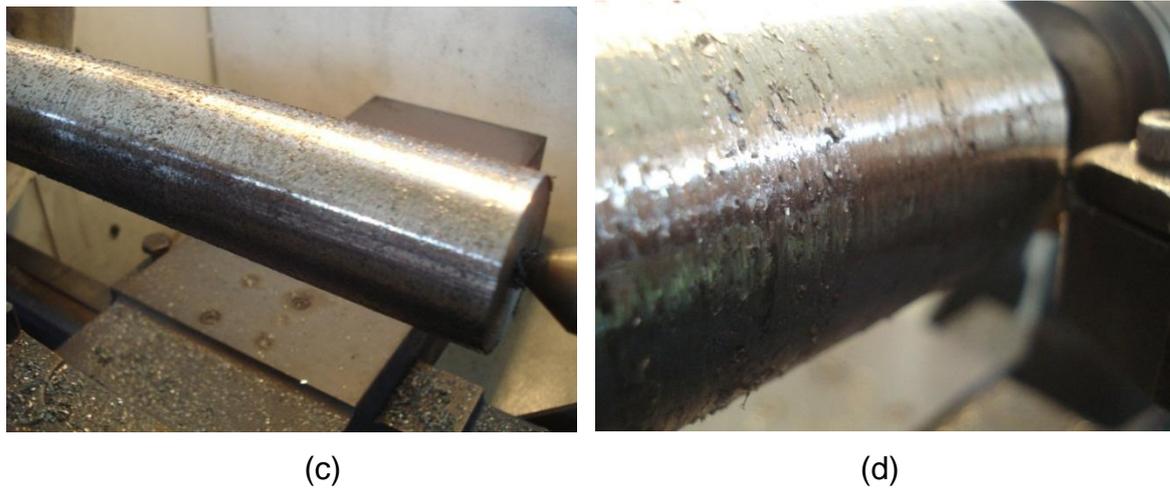


Figura 139 - Superfície final dos cilindros após torneamento amostra a) 1 ciclos , b) 2 ciclos c) 4 ciclos; d) detalhe daAM10Si3min-4ci.

A figura 140 representa o desgaste de flanco da amostra AM10Si3min-2ci de sinterização. A irregularidade da aresta de corte das amostras AM10Si3min-2ci (sem paralelismo) não prejudicou os resultados de corte da ferramenta, figura 140(a). A figura 140(b) apresenta região onde ocorreu a oxidação dos metais a altas temperaturas, com a exposição ao ar. Normalmente a oxidação ocorre nas extremidades da ferramenta no contato com o cavaco.

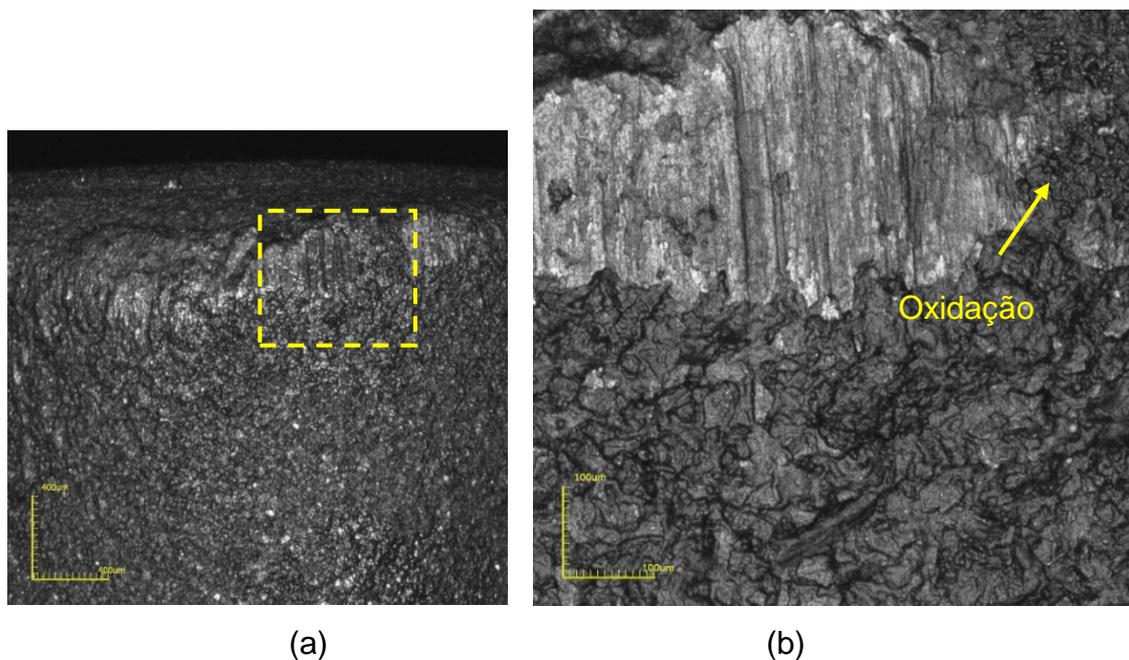


Figura 140 - Desgaste da aresta de corte: amostra AM10Si3min-2ci obtida por MCL: (a) desgaste de flanco e cratera; (b) detalhe – AM10Si3min.

O contato da ferramenta com a peça sob altas temperaturas e velocidades de corte, promoveu a formação de microregiões com aderência do material da peça. A aresta postiça é um dos fenômenos de aderência, mas pode-se ter desgaste por aderência sem a formação da aresta postiça. A figura 141(a) representa o desgaste de flanco, cuja inclinação da ferramenta alcança o topo. Normalmente as ferramentas recebem um chanfro que evita este tipo de desgaste melhorando a performance da ferramenta. A perda máxima da aresta não deve ultrapassar a 0,3mm.

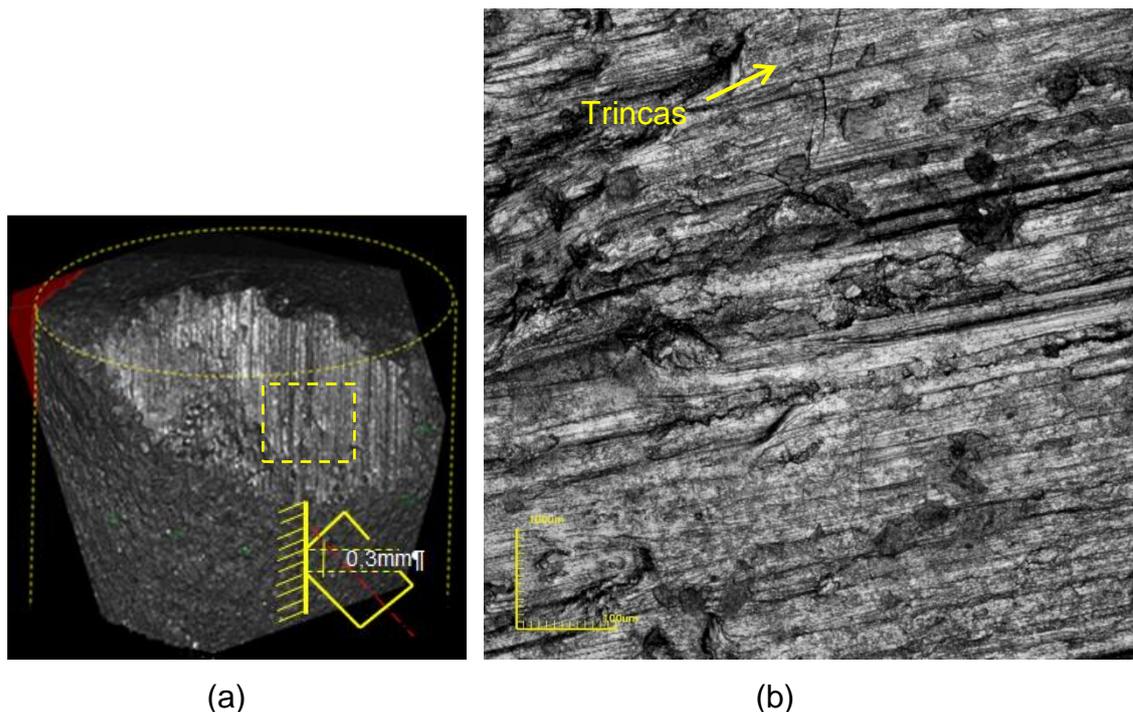


Figura 141 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si3min-3ci: (a) desgaste de flanco, (b) detalhe do desgaste de flanco.

A figura 142 é uma imagem em 3D da região de desgaste de flanco da ferramenta AM10Si3min-4ci, onde observa-se uma superfície irregular formada por sulcos gerados durante o torneamento provocado pelo atrito entre a ferramenta e a peça. O tamanho dos grãos de cBN contribuiu para maior remoção de material, mas deixa sulcos mais profundos na ferramenta e maior rugosidade na peça. Pode-se notar a superfície da ferramenta com características grosseiras devido ao tamanho dos grãos de cBN da composição.

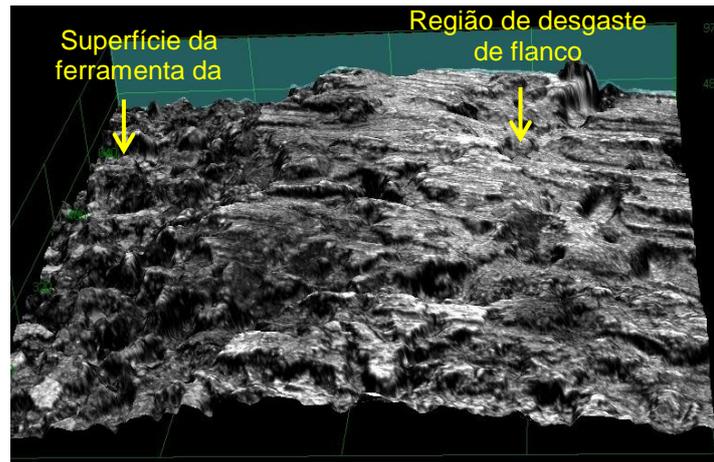


Figura 142 - Desgaste da aresta de corte da amostra AM10Si3min-4ci: imagem em 3D obtida por MCL.

A difusão dos átomos de ferro do aço, por exemplo, proveniente do cavaco para a ferramenta muda as condições de equilíbrio entre os elementos constituintes da mesma, levando a uma reação química entre o dois materiais, provocando a formação de fases e complexas e muitas vezes, menos resistentes que o materil da ferramenta podendo ser removidos por abrasão. A figura 143 apresenta os resultados da análise de EDS das amostra AM10Si3min-3ci.

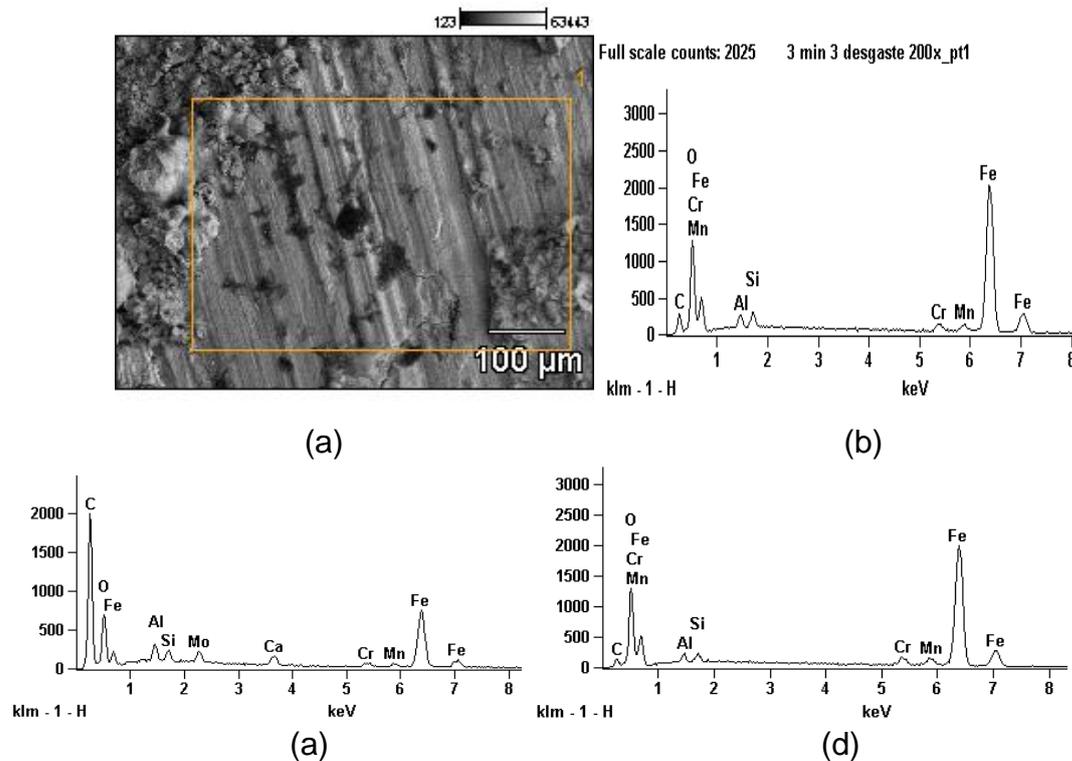


Figura 143 - Micrografia obtid por ESD da região de desgaste da amostra AM303min-3ci: (a) imagem de MEV, (b) ponto; (c) ponto; (d) ponto 3.

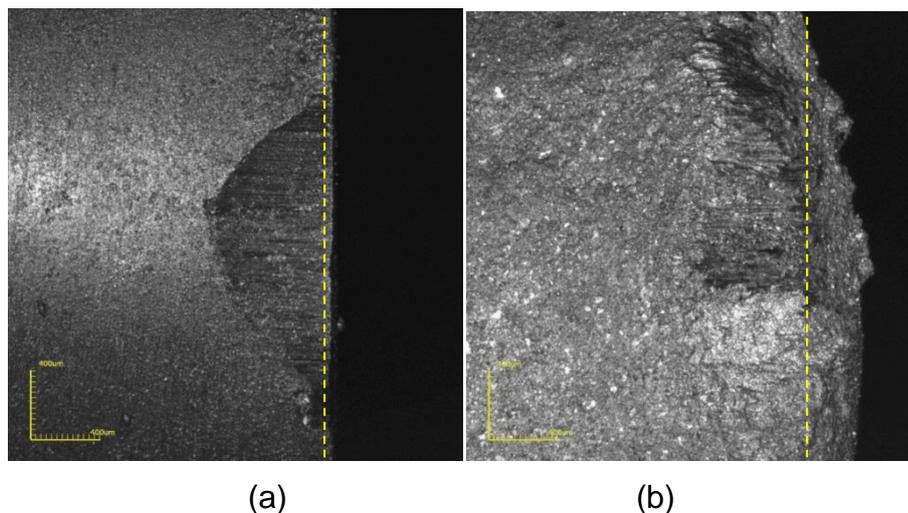
Conforme mencionado na metodologia, para efeitos de comparação e avaliação da performance dos compósitos produzidos a partir dos estudos desta tese, foram realizados testes com uma pastilha comercial da marca Kiborit 2. Os resultados dos testes de usinagem estão apresentados na tabela 27. Conforme pode ser observado, a perda de massa da pastilha comercial foi, em média, cerca de 6 vezes maior do que o observado para as pastilhas experimentais.

Tabela 27 -Torneamento da pastilha comercial Kiborit 2.

Ordem Teste	Amostra	Massa da Amostra (g)			Diâmetro do cilindro (mm)			Resultado
		Inicial	final	Perda	inicial	final	Perda	
1	Kiborit 2	0,289	0,287	0,002	4,27	4,09	0,18	ÓTIMA

Na figura 144 é feita uma comparação entre a aresta de corte da amostra AM30SiLa60s sinterizada com 2 ciclos e a arestas de corte da ferramenta comercial Kiborit 2.

As arestas de corte de cBN devem ser preparadas de forma a direcionar os esforços de corte para o centro da ferramenta no sentido de se evitar quebras devido a sua elevada dureza. Sendo assim, o tipo de afiação de aresta de corte exerce influencia na vida da ferramenta, pois ela é quem irá direcionar os esforços de corte.



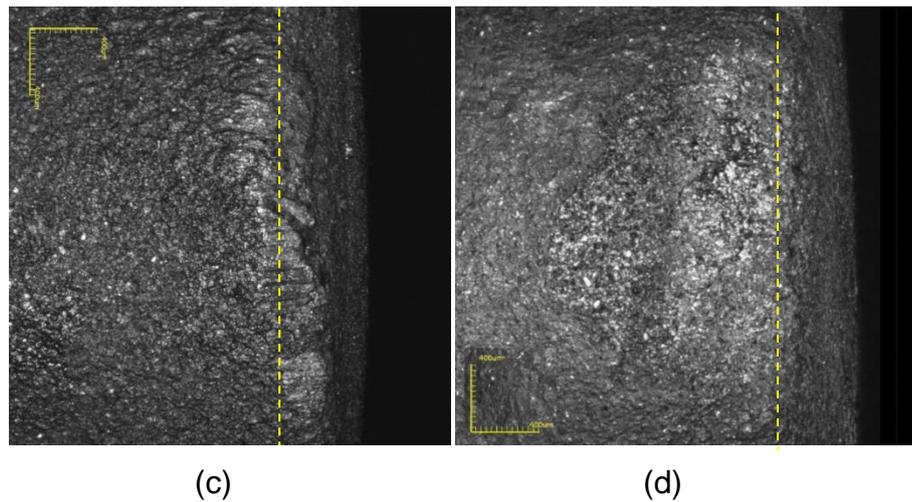


Figura 144 - Aresta de corte:(a) pastilha comercial de Kiborit 2;(b) amostra AM30SiLa-4ci; (c) AM10Si3min-2ci; (d)AM30Si60s-3ci.

De acordo com os dados reportados por Bezhear et al. (2010) e Bobrovnitchii et al. (2005), compósitos comerciais, tais 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.

Deve ainda ser lembrado que as pastilhas experimentais não foram retificadas e, portanto, não possuíam arestas de corte adequadas e exigidas para a construção da ferramenta. Já a pastilha Kiborit é retificada e polida, com aresta de corte bem definida. Esse resultado só vem confirmar o bom desempenho dos compósitos desenvolvidos nesta tese

CAPÍTULO V

5 - CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos experimentalmente das quatro composições AM10Si60s, AM10SiLa60s, AM10SI60s e AM10SI3min, e baseando-se nos ensaios de torneamentos do aço AISI 4140, tem-se:

- As composições com 30% de matriz de Si_3N_4 obtiveram valores próximos em relação a densidade e a microdureza na faixa de 92-95%. As composições com 70% de cBN tiveram resultados inferiores, exceto quanto ao índice de transformação de fase Si_3N_4 . Mesmo com valores mais baixos as amostras apresentaram índices de densidade acima de 90%. Quanto à tenacidade a fratura, as amostras sinterizadas sem aditivo apresentaram maiores valores, porém com uma variação relativamente pequena. O aditivo contribuiu para a formação de novas fases, quase todas com a participação do oxigênio, porém com o aparecimento de trincas transgranulares. A mesma composição sem o uso de aditivo apresentou uma microestrutura com a transformação da fase $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ acelerada e com alta razão de aspecto, chegando a 100% com o aumento do tempo de sinterização (3 e 4 ciclos). Nos testes de torneamento as amostras com aditivos tiveram resultados superiores a partir do 3 ciclos, em comparação com as amostras que não utilizaram o aditivo.

- As composições com 10% de matriz de Si_3N_4 obtiveram resultados superiores às amostras com 30% de Si_3N_4 . Houve uma inversão nos valores de densidade entre as composições. As amostras com 30% matriz Si_3N_4 tiveram menor densidade, e as composições com 10% obtiveram maiores valores de tenacidade. As amostras sinterizadas com 60 segundos apresentaram maior valor de microdureza, em especial para as amostras sinterizadas com 3 ciclos, sofrendo uma queda brusca com 4 ciclos de sinterização. Nos testes de torneamento as amostras de 60s sobressaíram. Quanto às amostras sinterizadas com 3min, tiveram a maior densidade, o menor grau transformação e a menor dureza entre todas as composições. E ao contrário das outras composições, os piores resultados são das amostras sinterizadas com 3 ciclos.

A partir da análise apresentada permite-se concluir que:

- A adição de La_2O_3 não influenciou para melhoria das propriedades das amostras sinterizadas em relação as composições em estudo. Seria necessário a introdução de um óxido de outro metal, com raio iônico menor que La_2O_3 , que auxiliasse na formação da fase líquida para maior transformação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e de novas fases benéficas ou experimentar novo percentual do aditivo;

- O aumentando o tempo de sinterização para 3min, com consequência a redução da temperatura, contribuiu para o aumento da densidade das amostras, porém reduziu os valores da microdureza e tenacidade, o que refletiu negativamente nos testes de torneamento das sinterizações com 3 e 4 ciclos. A sinterização, neste caso poderia ser de 2 ciclos apenas. s amostras

- O destaque ficou para as amostras AM30Si60s. As amostras que obtiveram os melhores resultados em todas as propriedades foram de 2 e 3 ciclos, porém a composição AM30Si60s apresentou o pior desempenho nos testes de torneamento.

- Considerando que as arestas das amostras não estavam retificadas, comparando os excelentes resultados obtidos nos testes de microdureza e densidades com propriedades com outros pesquisadores; levando em conta o desafio de se trabalhar com dois materiais de natureza covalente e pouco explorados com cBN e Si_3N_4 , por fim, a escassez na literatura sobre o comportamento do La_2O_3 na sinterização a base de cBN, pode-se concluir que os resultados alcançados demonstram a efetividade da produção de compósitos sinterizados via aplicação cíclica com características elevadas, sendo um material de usinagem de alto rendimento proporcionando uma boa efetividade de corte em condições severas de temperatura e velocidade.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, C.S. (2000) *Comportamento tribológico de compósitos bioativos de nitreto de silício para aplicações em próteses articulares*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Porto, Portugal, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, p.134.

Abreu, A.M.M. (2001) *Aplicação da Simulação Computacional Durante o Aquecimento da Célula Reativa para Síntese do Diamante Sintético Usando as Camadas Alternadas do Grafite e Metal Solvente*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes, RJ., Universidade Estadual do Norte Fluminense, p.122.

Alves, F.J.L. (2005/06) *Materiais de construção mecânica II – EM307. Cap.6: Materiais para ferramenta*. Universidade do Porto. Portugal. Faculdade de Engenharia FAUP. Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial – INEGI. Acesso em 26.06.2010.

Amorim, H. (2003) *Processos de Fabricação por Usinagem. Parte 7 – Materiais para ferramentas de corte*. ENG 03343 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – DEMEC-UFRGS, p.12. Acessado em: 12.08.2012. Disponível em:

<http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm163/Selecao%20de%20Materiais.pdf>.

Angseryd, J. (2011) *Microstructure of a cubic boron nitride tool material and its degradation during hard turning operations*. Chalmers University of Technology.

Angseryd, J., Elfving, M., Olsson, E., Andrén H.,O. (2009) *Detailed microstructure of cBN based cutting tool material*. *Institute Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Elsevier, 27:249–255.

Arsecularatne, J.A., Zhang, L.C., Montross, C. (2006) *Wear and tool life of tungsten carbide, PCBN and PCD cutting tools*. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 46 (2006) 482–491.

Atilio, R., Oliveira, F.J., Silva, R.R. (2006) Caracterização de cerâmicos de nitreto de silício produzidos por prensagem a quente em forno industrial. *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat*, 15-19 nov., Foz do Iguaçu, PR., p-250-260.

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

Benko, E., Bielanska, E., Pereverteilo, V.M., Loginova, O.B. (1997) Formation interização of the interfacialstructure during cBN wettingwith Ag-Ti, Ag-Zr and Ag-Hf alloys. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, 6:931-934.

Benko, Klimczyk, P., Morgiel, J., Włochowicz, A., Barr, T.L. (2003) Electron microscopy investigations of the cBN–Ti compound composites. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, 81:336–340

Berns, H. (1997) Caracterização in Situ de Propriedades Mecânicas de Materiais Resistentes ao Desgaste Abrasivo Usando o Método da Indentação. *Cerâmica* 43: 281-282.

Bianchi, E.C., Monici, R.D., Silca, E.J., Aguiar, P.R., Valarelli, I.D. (2000) Analysis of the Performance of Superabrasive and Alumina Grinding Wheels with Different Bonds and Machining Conditions. *Materials Research*, 3(4):p.147-154.

Bindal, M.M., Nayar, R.K., Singhal, S.K., Ajay, D., Chopra, R. (1986) High-pressure sintering of cubic boron nitride. *Journal of Materials Science* 21:4347-4351.

Bobrovitchii, G.S., Skury, A.L.D., Monteiro, S.N. (2010) Effect of Cycling the High Pressure and the High Temperature on the Quality of Cubic Boron Nitride Composites. *Material Science Forum* Vol. 660-661: p. 837 a 843.

Bobrovitchii, G.S. (2008b) Effect of cycling the high pressure and the high temperature on the quality of cubic boron nitride composites. In: Intertech, Orlando – Florida. Conference proceedings of the International Technical Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Applications (Intertech 2008), v. 1. P. 1-10

Bobrovnitchii, G.S. (2010) Effect of the Pressure and temperature cycling in the sintering of cubic boron nitride composites under HPHT conditions. *Materials Science Forum* v. 660-661 p. 837-843

Bobrovnitchii, G.S., Filgueira, M. (2006a) A influência de tratamento térmico complementar sobre a resistência ao desgaste de pastilha de nitreto cúbico de boro. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, 11(3):p. 238-242.

Bobrovnitchii, G.S., Vianna, W.S., Tavares, O.L., Gomes, D.A. (2006b) Processos de síntese e sinterização de materiais superduros em novo sistema automatizado. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, V2, Nº4, p. 57-62.

Bobrovnitchii, G.S., Filgueira, M., Tardim, R.C. (2005) Ferramenta para usinagem apetrechada com inserto feito à base de materiais superduros. *Revista*, p.6

Bobrovnitchii, G.S., Vianna, W.S. (2005) Metodologia para a medição da temperatura no dispositivo de alta pressão com grande volume usado na síntese de diamantes”, In: *Proceedings of the 60º Congresso da ABM*, pp. 3078-3087, Belo Horizonte.

Bobrovnitchii, G.S. (1998) Apostila Introdução à tecnologia industrial da produção de materiais superduros. SMSD/CCT/UENF, p.117.

Bogdanov, S.P. (2008) Influence of boron impurities on the crystal structure of cubic boron nitride. *Physics and Chemistry*, 34(2):218–223.

Bochechka, A.A., Korablev, S.F., Shulozhenko, A. A., Petrusha I. A., (1996) in Proc. Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conf. on High Pressure Science & Technology, Warsaw, Poland, Singapore World Sci. p.121-123.

Braghini Jr, A., Coelho, R.T. (2001) An Investigation of the Wear Mechanisms of Polycrystalline Cubic Boron Nitride (PCBN) Tools when End Milling Hardened Steels at Low/Medium Cutting Speeds. *Int J Adv Manuf Technol*. 17:244–257.

Brazda. P., (2010) Hard choices: diamond or cBN. *Gear Solutions*, fev.p.28-33,. Acesso em: 02.08.2010.

<http://www.gearsolutions.com/media/uploads/assets/PDF/Articles/cbn0206.pdf>

Brito, F., Gomes, M., Katarine, F., Lourenço, Magner, J. (2007) Um Estudo Teórico Sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó. Departamento de Tecnologia Industrial – CEFET-RN. 23(3): .

Britun, V.F., Kurdyumov, A.V., Borimchuk, N.I., Yarosh, V.V., Danilenko, A.L. (2007) Formation of Diamond-like phase under shock compression of graphite-like BN with different degree of structural ordering. *Diamond and Related Materials*. v.16, p.267-276.

Bundy, F.P., Wentorf, R.H. (1963) Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser form. *Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 5, pp. 1144-1149.

Bundy, F.P. (1976) Synthesis of diamonds and superhard materials. G.E. Company. Research and Development Center. New York, 12301, p.326-327.

Callister Jr, W.D. (2008) Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. *Livros Técnicos e Científicos Editora S.A – LTC*, p.705.

Campos, L.A. (2004) *Otimização do processo de torneamento de peças endurecidas por meio da definição do intervalo de máxima eficiência da velocidade de corte*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Belo Horizonte, MG., Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, PUC Minas, p.121.

Can, N., Andersin, A., Fries, R., Goudemond, I.P. (2011) Cubic boron nitride compact, jan.11, Patente US 7867438 B2.

Can, N., Andersin, A., Fries, R., Goudemond, I.P. (2009) Cubic boron nitride compact. Oct. 29, Patente US 0181238 A1

Can, N., Andersin, A. (2006) Cubic boron nitride compact. Element Six. Patente US 046125.

Carius, A.C. (2000) The grindability of powder metal materials using cBN abrasives. Vancouver. Product Leader, Borazon cBN, GE Superabrasives. BC Canada, July 17 – 21, p.1-7.

Casanova, C.A.M., Balzaretto, N.M., Voronin G., Jornada J.A.H. (1999) Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, 8:1451–1454.

Catálogo Rebolos. Acre Caxias Comércio e Representações Ltda (2007). Acessado em: 10/01/2010. Disponível em:

<http://www.acrecaxias.com.br/pdf/rebolos.pdf>

Cerutti, D. B.(1998) Ceramic bonded cubic boron nitride compact. European Patent Application. General Electric Company. Patente US EP0816304A2.

Chagas, S., Skury A.L.D., Bobrovnitchii, G.S. (2012) Nitreto de silício com óxido de lantânio como aditivos na produção de compactos de alto teor de cBN para uso como ferramentas de corte. *67th ABM International Congress. Rio de Janeiro/Brasil*

Chagas, S., Skury, A.L.D., Bobrovnitchii, G.S., Guimarães, R.S. (2011) Mechanical properties and microstructural characterization of cBN- Si₃N₄ composite. *49th EHPRG International Conference, Budapest (Hungary), 28 August-2 September.*

Chattopadhyay, A.K., Hintermann, H.E. (1993) On brazing of cBN abrasive crystals to steel substrate with alloys containing Cr or Ti. *Journal of Materials Science* (28), p.5887-5893.

Choi, Y., Richard, L.C. (2009) Performance of nano/micro cBN particle coated tool super finish hard machining. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 49, p. 683–689.

CIMM (2010) Uma introdução às novas regras das ferramentas de corte Centro de Informação Metal Mecânica. Acesso em: 14 Jun.2011. Disponível em <http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/6966-uma-introducao-s-novas-regras-das-ferramentas-de-corte

Clark, T.J.(1994) Coating for improved retention of cbn in vitreous bond matrices. General Electric Company. Patente: US5300129.

Corrigan, F.R. (1980) Direct conversion process for making cubic boron nitride from pyrolytic boron nitride. General Electric Company. Patente US4188194, 12-

Cosentino P.A.S.L. (2006) *Efeito de carbetos metálicos do carbeto de boro por prensagem a quente*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Rio de Janeiro, RJ., Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-COPPE, p.150.

Coutinho, A.C.S. (2000) *Estudos de sinterização e caracterização de Si_3N_4 tendo como aditivos Nd_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3* . Dissertação (Mestrado em Ciências) -São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.96.

Coutinho, A.C. de S., (2005) Influencia da adição de carbetos (NbC, TaC, SiC e TiC) na sinterização de cerâmicas a base de Si_3N_4 . Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.152.

Cruz, J.H.D. (2009) *Proposta de uma máquina para processo de abrasão baseado na combinação de algumas características da lapidação e retificação*. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Bauru, Sp., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia da UNESP, p.103.

Damaceno, R.F. (2010) *Análise da influência da profundidade de corte e de diferentes métodos de lubri-refrigeração na retificação plana de aço ABNT 4340*. Dissertação (Mestrado em Mecânica) – Bauru, SP., Universidade Estadual Paulista, UNESP, p.165

Ding, W.F., Xu, J.H., Chen, Z.Z., Su, H.H., Fu, Y.C. (2010) Grain wear of brazed polycrystalline cBN abrasive tools during constant-force grinding Ti–6Al–4V alloy. Int J Adv Manuf Technol.

Dogra, M., Sharma, V.S., Sachdeva, A., Suri, N.M., Dureja, J.S. (2010) Tool Wear, Chip Formation and Workpiece Surface Issues in cBN Hard Turning: A review. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing 11(2): 341-358.

Dong, S., Hao, X., Xu, X., Cui, D., Jiang, M. (2004) The effect of reactants on the benzene thermal synthesis of BN. *Diamond and Related Materials*, v.58, Issues 22-23, p.2791-2794

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

Emoto, H., Mitomo, M., Wang, C., Hirosturub, H., Inabab, T. (1998) Fabrication of Silicon Nitride-Silicon. *Journal of the European Ceramic Society* 18, p. 527±533.

Ezugwu, E.O., Silva, R.B.da, Bonney, J., Machado, A.R. (2005) Evaluation of machining performance of STAVAX with PCBN tools. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 45: 1009–1014.

França, T.V., Catai, R.E., Fuisse, R.Y., C.Bianchi, C., Aguiar, P.R., Silva, L.R. (2004) A influência da carga aplicada e do tamanho do grão abrasivo no desgaste de materiais. In: Congresso em Ciências de Materiais do Mercossul, Joinville, SC., p.1-10.

Frost., D.J. Poe, B.T. Trønnes, R.G., Liebske, C., Duba, A., Rubie D.C. (2004) A new large-volume multianvil system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143–144 (2004) 507–514.

Fukunaga, O. (2000) The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride. *Diamond and Related Materials* 9:7–12.

Garshin, A.P. (2009) Boron and silicon nitrides as mechanical engineering ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*, 50(5):363-367.

Genova, L.A. (2003) Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício. Tese (Doutorado em Ciencia), São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.156.

Genova, L.A., Bressiani, J.C. (2004) Efeito da adição de sementes de beta-S₃N₄ na microestrutura à tenacidade a fratura do Nitreto de Silício. *Anais do 48º*

Congresso Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica, 28 de junho a 01 junho. Curitiba, PR, p.1-12.

Golovko, E. I., Neshpor, V. S., Ponomarenko, V., A. Makarenko, G. N., Fedorus, V. B., Timofeecva, I.I., Donets, I.G. (1992) Oxidation of a composite material based on cubic boron nitride. Institute for Materials Science Problems, Academy of Science's of the Ukraine, Kiev. Translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 8(356) pp. 18-21.

Habeeb, H.H., Kadirgama, K., Noor, M.M., Rahman, M.M., Mohammad, B., Bakar, R.A., Abouel, K.A., Hossein, A. (2010) Machining of Nickel Alloy 242 with Cubic Boron. *Journal of Applied Sciences*, v.10(19): 2322.

Hall Jr, T.H., Cerceau, J.M. (1987) Polycrystalline cubic boron nitride compact. Patente US Nº 4647546.

Hanyalogl, C., Aksakal, B., Bolton, J.D. (2001) Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. *Materials Characterization*. *Materials Characterization*, 47: 315– 322

Harris., T.K., Brookes, E.J., Taylor, C.J. (2004) The effect of temperature on the hardness of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 22: 105–110.

Hotta, M., Goto, T. (2011) Effect of time on microstructure and hardness of β -SiAlON – cubic boron nitride composites during spark plasma sintering. *Ceramics International*, 37: 521–524.

Hou, Y., Li, C., Zhou, Y. (2010) Applications of High-Efficiency Abrasive Process with CBN Grinding Wheel. *Engineering*, 2: 184-189.

Huang, Y., Chou, Y. K., Liang, S. Y. (2007) cBN tool wear in hard turning: a survey on research progresses, v.35 (5): 443-453.

Huang Y., Liang, S.Y. (2004) Modelling of cBN tool crater wear in finish hard turning. *Int J Adv Manuf Technol*, v.24: 632–639.

Jung, H.S. (2009) Environmentally conscious hard turning of cemented carbide materials on the basis of micro-cutting in SEM (2nd report): stress turning with three kinds of cutting tools. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 23: 1959-1966.

Silva Junior, S., Ramalho, A.M., Bobrovnitchii, G.S. (2008) Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio *Revista Matéria*, 13(2): 258 – 266.

Kane, D. (2002) Análise da integridade superficial na retificação dupla face de anéis de pistão de aço inoxidável ISO 6621- 3 MC 66 *nitretado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Itajubá, SP., Universidade de Itajubá, p.115.

Klimczyk, P., Figiel, P., Petrusza, I., Olazyna, A. (2011a) Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 44.

Kommel, L., Kybarsepp, J., Hussainova, I., Kimmari, E. (2005) Structure and properties of boron nitride based composite TiC - produced by shs method. In: Proc. of Fifth International Conference on Composite Science and Technology (ICCST/5) 1-3 February. American University of Sharjah. Unated Arab Emirates. p. 461 - 466.

Kraemer, A.C. (2003) *Efeitos da aplicação de altas pressões sobre compósitos com estrutura de escuterudita*. Dissertação (Mestrado em física), Porto Alegre, RS., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Inttituto de Física, p.83.

Kurdyumov, A.V., Pilyankevich, A.N., Frantsevich N. (1973) .Phase transformations in boro nitrid. *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 10 (130):57–64.

Kurdyumov A. V., Malogolovets V. G., Novikov N. V., Pilyankevich, A. N., Shulman L. A. (1994) Polymorphic Modifications of Carbon and Boron Nitride: Handbook [in Russian], Metallurgia, Moscow, p. 318.

Kurdyumov, A.V. (1995) The structural aspect of high-pressure superhard phase synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 34(7/8): 83-92.

- Lelonis, D.A. (2007) Boron Nitride Powder a Review. *Momentive Performance Materials*. Acesso em 05.03.2010. Disponível em <http://www.pdfio.com/k-685161.html>
- Li, C., Wang, C., Huang, Y. (2005) Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Si₃N₄/BN Laminated Ceramics. *Key Engineering Materials*, 280-283: 1869-1872.
- Li, Q., Wang, H., Ma, Y. M. (2010) Predicting New Superhard Phases. *Journal of Superhard Materials*, 32(3): 192–204.
- Liao, S.C., Chen, Y.,J., Kear, B.H., Mayo, W.E. (1998). High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina. *NanoStructured Materials*, 10(6): 1063-1079.
- Lin, S., Wu, Y.,Zou, Z. G. Z., Shen, Y. (2011). The Investigation of Ultrahigh Pressuer Sintering of Cubic Boron Nitride with the Binding Agent of Si₃N₄. *Advanced Materials Research* (150 - 151):p.1191-1194.
- Malik, A., Dole, S. (2010) Cubic boron nitride ceramic composites and methods of making thereof. Diamond Innovations. Patente US 20100069224.
- Malkin, S. (1989) Grinding Mechanisms e Grinding Temperatures and Thermal Damage. In: MALKIN, S. Grinding Technology: theory and applications of machining with abrasives. 1.ed. Chichester, Ellis Horwood Limited.
- Marchi, J. (1999) Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio. Dissertação (Mestrado emCiencia na área de tecnologia nuclear) - São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.139.
- Marin, C. (2010) *Revestimentos protetores de nitreto de silício para aplicações tribológicas extremas*. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxia do Sul/RS, p.70.
- Marinescu, I.D., Hitchiner, M., Uhlmann, E., Rowe, W.B., Inasaki, I. (2007) Handbook of Machining with Grinding Wheels. Chapter 5: The nature of the abraive. Taylor & Francis Group. New York, p.632.

Marinescu, I. D.; Rowe, W.B.; Dimitrov, B.; Inasaki, I. (2004) Tribology of abrasive machining processes. 1.ed. Norwich, William Andrew Publishing, Norwich, NY, p.724.

Mazali, I.O. (2011) Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. Vivencia: Métodos, Processos e Técnicas. LQES/UNICAMP. Acessado em: 10.11.2011. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf

Mckie, A.L. (2009) *Mechanical Properties of cBN-Al Composite Materials Dependence on Grain Size of cBN and Binder Content*. Dissertation (Master of Science in Engineering. University of the Witwatersrand, Johannesburg, USA, p.205.

Mesquita, R.M. (2009) *Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício*. Dissertação (Mestrado em Ciências) – São Paulo, SP., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.87.

Ming, C. Y. (2009) The study of cubic boron nitride/diamond composite films for sensing and mechanical applications. Submitted to Department of Physics and Materials Science - Doctor of Philosophy. City University of Hong Kong.

Mitomo, M., Izumi, F., Horiuchi, S., Matsui Y. (1982) Phase relationships in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. *Journal of Materials Science*, 17: 2359-2364.

Moya, J. S., Suarez, T. R., Esteban, S. L., Pecharromán, C., Torrecillas, R., Díaz, L. A., Nygren, M. (2007) Diamond-like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 9, (10): 898-901.

Muniz, J.A. (2003) Retífica. Universidade de Pernambuco. Disponível em: Acesso em: 02.06.2011 Disponível em: <http://www.poli.br/~afcm/OPERATRIZES%20%AA%20unid%20MOTA/RETIF%20CDC A%20%20MOTA.ppt>.

Natale, V. (2008) Vulco/Weir: Sucesso na cadeia produtiva chilena. *O Mundo da Usinagem*. Publicação da Divisão Coromant da Sandvik do Brasil, ed.1(43):p.18-23.

Neopaq Ferramentas para Usinagem (2007)CB7025 e CB7015: melhora de cortes intermitentes em peças endurecidas. Acesso em:11.06.12

Disponível em: http://www.neopaq.com.br/2007_1_a37.html

Nikkon (201.) Catálogo -Nikkon Ferramentasde Corte LTDA.Acessado em 22.02.2012. Disponível em:<https://www.nikkon.com.br/catalogo.htm>.

Nistor, S.V., Ghica, D., Stefan, M., Nistor, L.C., Goovaerts, E., Taniguchi, T. (2008) Irradiation defects in superhard cubic boron nitride single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 266: 2784–2787.

Nistor. L.C., Nistor, S.V., Dinca, G., Georgeoni, P., Van Landuyt, J., Manfredotti,C.,Vittone,E. (2010) Microstructure and spectroscopy studies on cubic boron nitride synthesized under high-pressure conditions. Institute of Physics Publishing. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14: 10983-10988.

Ordanian, S.S., Lysanov, V.S., Digonsky, V.V., Blinkov, V.A., Pekelis, L.A., Denisova, V.I., Unrod, V.I., Sinelnikov, S.V., Chestnokova, M.P. (1980) Superhard composite material. Patente US 4186022.

Osipov, O., Bobrovnichii, G., Filgueira, M.(2003) Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado sólido do diamante.*Cerâmica*,49:151-157

Osorio, W.R., Siqueira, C.A., Freire, C.M.A., Garcia, A. (2002) Efeito das diferentes morfologias estruturais e tamanho de grão na resistência à corrosão em amostras de alumínio e zinco puros. *6º Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos -COTEQ*, 19 a 21, Salvador, p. 12.

Paula, W.C. (2007) *Análise de superfícies de peças retificadas com o uso de redes neurais artificiais*. Dissertação (Mestrado em Ciência da Tecnologia dos Materiais), Bauru – SP., Universidade Estadual de São Paulo – UNESP, p.151.

Pereira, J. C.C. (2006) *Determinação de Modelos de Vida de Ferramenta e Rugosidade no Torneamento do Aço ABNT 52100. Endurecido Utilizando a*

Metodologia de Superfície de Resposta (DOE). Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Itajubá, M.G., Universidade Federal de Itajubá, p.140.

Petrescu, M.I., Mădălina, G.B., (2007) Structure and properties modifications in boron Nitride. Part 1: direct polymorphic transformations mechanisms. U.P.B. Sci. Bull., Series B, 69 (1):1454-2331.

Petrova, A.E., Sidorov, V.A., Stishov, S.M. (2005) High-pressure helium gas apparatus and hydrostatic toroid cell for low-temperatures applications. *Physica B: Condensed Matter*. 359–361:1463–1465.

Ramalho, A. M. (2003) Metodologia de seleção de materiais e tecnologia de fabricação das cápsulas deformáveis utilizadas nos processos de síntese/sinterização dos materiais superduros. Tese (engenharia e Ciencia dos Materiais) UENF, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, p.199.

Ramos, C.A.D., Machado, A.R. (s/data) Usinagem de moldes e matrizes. Acessado em: 13.03.2011. Disponível em: http://www.coromant.sandvik.com/coromant/products/die&mould/Dm_hm/workflow.htm.

Reis, P., Davim P.J., Lima Filho, V., Ferreira, J.M.F. (2011) Estudo preliminar sobre o comportamento ao desgaste de compósitos de matriz cerâmica, p.71-76. Acesso em 17.11.2011. Disponível em: http://www-ext.lnec.pt/APAET/pdf/Rev_12_A8_resumo.pdf.

Rocha, J.C. (1995) Estudo da influência das características do pó de nitreto de silício sobre a sinterabilidade e propriedades mecânicas do sinterizado. Tese (Doutorado em Ciencia na área de tecnologia nuclear), São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.111.

Rodrigues, C.A.F. (2004) Estudo da influencia da adição de compositos de boro na resistencia à oxidação de refratários a base de carbetto de silicio – liga de nitreto. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Matriais) - São Carlos, SP., Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, p.123

Rong, X., Tsurumi, T., Fukunaga, O., Yano, T. (2002) High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool Application. *Diamond and Related Materials*, 11:280–286.

Rong, X., Yano T. (2004) TEM investigation of high-pressure reaction-sintered CBN-Al composites. *Journal of Material Science*, 39: 4705- 4710.

Rong, X-Z., Tsurumi, T., Fukunaga, O., Yano, T. (2002) High-pressure sintering of cBN-TiN-Al composite for cutting tool application.

Rudaph, S., (2010) *Advanced materials & powders boron nitride (BN)* The American Ceramic Society Bulletin p.50. Acessado em: 10.12.2010. Disponível em: <http://www.a-m.de/download/pdf/cb0600.pdf>

Ruiz, I.R. (2000) *Obtenção e caracterização de p-sialon utilizando concentrado de terras raras como aditivo de sinterização*. Tese (Doutorado em emCiencia na área de tecnologia nuclear) - São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p. 134.

Sales, G.T. de. (2004) *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Itajubá, M.G., Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, p.117.*

Sanches, H.A.B. (2011) *Avaliação do processo de usinagem com corte interrompido utilizndo a analise de esforços e frequência*. Dissertação (Mestre em Engenharia) – São Paulo, S.P., Politécnica da Universidade de São Paulo, p.123.

Sandvik.coromac. (2012) Torneamento de peças duras. Acesso em 30.09.2012. Disponível em: http://www.sandvik.coromant.com/pt-pt/knowledge/general_turning/getting_started/turning_different_materials/hard_part_turning/pages/default.aspx#7

Satet, R.L., Hoffmann, M.J., Cannon, R.M. (2006) Experimental evidence of the impact of rare-earth elements on particle growth and mechanical behaviour of silicon nitride. *Materials Science and Engineering A*, 422: 66–76.

Santos, C., Suzuki, P.A., Strecker, K., Kycia, S., Silva, C.R.M. (2005b) Caracterização estrutural por difração de raios X de alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos. *Revista Cerâmica*, 51:313-317.

Santos, C., Baldacim, S. A., Silva, O.M.M., Silva,C.R.M. (2002) Desenvolvimento microestrutural e transformação α - β em função de isothermas de sinterização em cerâmicas de Si₃N₄. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. CBECIMAT, 09-13 nov., Natal, RN.

Santos, E.C dos. (2011) *Fresotorneamento com ferramentas de cBN do aço ABNT 8620 endurecido*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - São Paulo, S.P., Universidade Nove de Julho, UNINOVE, p.58.

Sasso, M. (2008) *Sinterização reativa no sistema boro-titânio em alta pressão*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Porto Alegre, RS., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, p.127.

Scurlock, R.D., Dole, L.S. (2004). Sintered compact for use in machining chemically reactive materials. Patente US 6814775 B2.

Sekkaly, W., Bouhafsy, B., Aouragy, H., Certierz, M. (1998) Molecular-dynamics simulation of structural and thermodynamic properties of boron nitride. *JournalPhysicsCondens. Matter* 10: 4975–4984.

Severiano, A.C. (2002) *Retificação de aços com rebolos de cBN ligado galvanicamente sobre corpo de alumínio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Florianópolis, S.C., Universidade Federal de Santa Catarina, p.121.

Shipilo, V.B., Anichenko, N.G., Makovetskaya, L.A., Popel'nyuk, G.P. (1986) Influence of sintering conditions on the properties of polycrystalline cubic boron nitride. Plenum Publishing Corporation, p.61-64.

Shonhiwa, A.T. (2008) *Alumina - cubic boron nitride composite materials*, Ph.D. Thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg, p.

Shulzhenko A.A., Bozhko S.A., Sokolov A.N. (1993) Synthesis, Sintering and Properties of cubic boron nitride. Naukova Dumka, Kiev, p. 255

Silva, A.G.P., Alves Junior, C. (1998) A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*. São Paulo, 44(290),

Silva, C.C.G. (2000) *Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio*. Dissertação (Mestrado em Ciências) - São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.93.

Silva, L. R., Coelho, R.T., Catai, R.E. (2004) Desgaste de ferramentas no torneamento com alta velocidade de corte da superliga “waspaloy”. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 57(2):p.109-114.

Singh, B.P., Solozhenko V.L., Will, G. (1995) On the low-pressure synthesis of cubic boron nitride. *Diamond and Related Materials*, 4: 1193-1195

Singhal S K., Singh B.P. (2005) Sintering of cubic boron nitride under high pressures and temperatures in the presence of boron carbide as the binding material. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 12: 325-330.

Skorokhod, V.V. (1995) Theory of the physical properties of porous and composite materials and the principles for control of their microstructure in manufacturing processes. *Powder Metallurgy and Ceramics*, 34(1-2): 48-62.

Skury, A.L.D., Chagas, S., Bobrovitchii, G.S., Monteiro, S.N.(2012a) Use of Silicon Nitride as an Additive in the Production of cBN Compacts for Cutting Tools. *Materials Science Forum*, 727-728: 1040-1044

Skury, A.L.D., Chagas, S., Monteiro, S.N.(2012b) Superhard Composite Containing Boron Nitride and Silicon Nitride. *Solid State Phenomena*, 194:199-203.

Solozhenko, V. L., Turkevich, V. Z., Holzapfel,W.B. (1999) Refined Phase Diagram of Boron Nitride. *Journal Phys. Chem. B*, 103: 2903-2905.

Solozhenko V.L. (1988) The phase diagram for boron nitride. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 301(1): 147-149.

Sourcejuice (2009) Em 2012, atingirá a demanda do mercado global para produtos abrasivos CBN 194 milhões de dólares E.U. Acessado em 11.12.2010. Disponível em: <http://www.sourcejuice.com/1258894/2009/08/31/2012-atingir%C3%A1-demanda-mercado-global-produtos-abrasivos-CBN/pt/>.

Souza, J.V.C. (2005b) *Desenvolvimento de pastilhas cerâmicas á base de Si₃N₄ para aplicações tribológica*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânicas) – Guaratinguetá – SP., Universidade Estadual Paulista, UNESP, p.134.

Shulzhenko, A.A., Bozhko, S.A., (1993) Synthesis, Properties and Sintering of Cubic Boron Nitride. Ed. Naukova Dumka, Kiev, p. 256.

Sumiya, H., Uesaka, S., Satoh, S. (2000) Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *Journal of Materials Science*, 35:1181-1186.

Kenzo Susa, H., Kobayashi, K., Taniguchi, T., Ishii, H. (1977) Process for production of cubic boron nitride. Patente US 4016244

Tamizharasan, T., Selvaraj, T., Haq, A.N. (2006) Analysis of tool wear and surface finish in hard turning. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28: 671–679

Ohji, T., Yamauchi, Y., Kanematsu, W., Ito, S. (1990) Dependence of high-temperature tensile strength on displacement silicon nitride. *Journal of Materials Science*, 25: 2990-2996

Tedesco, M.E. (2007) *Variação Dimensional e Microestrutural do Aço AISI 4140 em peças usinadas por torneamento*. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Caxias do Sul, RS., Universidade de Caxias do Sul, p.69.

Toginho Filho, D. O. (2010). Medidas de densidade. Catálogo de Experimentos do Laboratório Integrado de Física Geral Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina. Acessado em: 15.11.2011. Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/73786160/668625293/name/densidade.pdf> .

Tonkov, E. Y., E.G. Ponyatovsky (2005). Phase transformations of elements under high pressure. *Advances in Metallic Alloys Series*, 4: p.377.

Toroida 1 (2011) Devices for high pressure generation. Instituto for High Pressure Physics. Acessado em 09 Ago 2011. Disponível em: <http://www.hppi.troitsk.ru/products/Toroid2/Toroid1.htm>

Turkevich V. Z., (2002) Phase diagrams and synthesis of cubic boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14: 10963–10968.

Uhlmann, E., Braeuer, G., Wiemann, E., Keunecke, M. (2009) cBN Coatings and cutting tools. Technical University Berlin. Institute for Machine Tools and Factory Management. Acesso em: 02 Nov 2011. Disponível em:http://www.iwf.tu-berlin.de/fileadmin/fg199/Hartspan-Projekt/NEWS/CBN_Coating.pdf.

Valpassos, J.M., Ramalho, A.M., Bobrovnitchii, G., Monteiro, S.N. (2007) Estudos preliminares da Sinterização de nitreto cúbico de boro empregando liga de titaneio. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, 12(3):.438 – 445.

Vasconcelos, K.L., Soares, J.B., Leite, L.M. (2011) Influência da densidade máxima teórica na dosagem de misturas asfálticas. Laboratório de Mecânica dos Pavimentos. Departamento de Engenharia de Transportes. Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Ceará.

Wang, X., Wang, W., Nguwen, N., Krishnakumar, K. (2008) Design of neural network-based estimator for tool wear modeling in hard turning. *J Intell Manuf* 19:383–396.

Wang, C., Yang Y., Yanga G., (2004) Nanothermodynamic analysis of the low-threshold-pressure-synthesized cubic boron nitride in supercritical-fluid systems. *Applied Physics Letters*, 84(16): 3034-3036.

Watanabe, M., Okuno, A., Fukuura, I., Matsuo, Y. (1983) Sintered cubic boron nitride and process for producing the same. Patente US 4375517.

Wentorf, R. H., DeVries, R.C., Bundy, F.P. (1980) Sintered Superhard Materials. *SCIENCE*, 208: 873-880

Will, G., Nover, G., von der Gonna, J. (2000) New Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry* 154: 280-285.

Will, G., Perkins, P.G. (2001) Is there a new form of boron nitride with extreme hardness. *Diamond and Related Materials*, 10: 2010-2017

Xavier, F.A. (2003) *Aspectos tecnológicos do torneamento do ferro fundido vermicular com ferramentas de metal-duro, cerâmica e cBN*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânicas) – Florianópolis –SC., Universidade Federal de Santa Catarina,UFSC, p.144

Ye, F., Hou, Z., Zhang, H., Liu, L., Zhou, Y. (2010) Spark plasma sintering of cBN/ β -SiAlON composites. *Materials Science and Engineering A*, 527: 4723–4726

Zeilmann, R.P. (2008) Tendência aponta para a usinagem a seco. Acesso em: 27.01.2011. Disponível em:

<http://www.nei.com.br/artigos/tendencia+aponta+para+a+usinagem+a+seco.html>

Zhang, J., Yu, Q., Pang, S., Meng, S., Wang, T., Hu, J. (2008) Development & Application of Polycrystal Cubic Boron Nitride Cutting Tool Material. *Key Engineering Materials*, 375-376: 168-171.

Zhang,W.J., Chong, M., Bello, I., Lee, S.T. (2007) Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 40: 6159–6174.

Zhao, Y., Mingzhi, M. (2009) Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS. *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 355–359