

**SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS SUPERABRASIVOS NO SISTEMA
TiB₂-AIN ASSISTIDO POR ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS**

STÊNIO CAVALIER CABRAL

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO - 2012**

**SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS SUPERABRASIVOS NO
SISTEMA TiB₂-AlN ASSISTIDO POR ALTAS PRESSÕES E
ALTAS TEMPERATURAS**

STÊNIO CAVALIER CABRAL

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 - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

15/2013

Cabral, Stênio Cavalier

Sinterização de compósitos superabrasivos no sistema TiB₂-AlN assistido por altas pressões e altas temperaturas / Stênio Cavalier Cabral. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xii, 100 f. : il.

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

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 91-101.

1. TiB₂-AlN 2. ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS
3.SINTERIZAÇÃO 4. TORNEAMENTO 5.SUPERABRASIVO
CERÂMICO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais
Avançados II. Título.

CDD 620.11217

SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS SUPERABRASIVOS NO SISTEMA TiB₂-AlN ASSISTIDO POR ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

STÊNIO CAVALIER CABRAL

“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. Herval Ramos Paes Junior – (DSc.) - CCT/UENF

Prof. Roberto Trindade Faria Junior – (DSc.) - CCT/UENF

Prof. Luciano José de Oliveira – (DSc.) ISE/CENSA

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

Dedico esta Tese a Deus, que muitas vezes me trouxe em seus braços para que o desânimo não sustentasse meu corpo e minha alma, à minha esposa Juliele, a meu irmão Stéfano, aos meus pais Simplício e Issis, a minha orientadora Ana Lúcia e aos amigos e familiares, que souberam compreender as ausências, às distâncias e sempre me incentivaram a prosseguir e romper barreiras, realizar conquistas e alcançar novos horizontes.

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível.

A minha professora e orientadora desta Tese DSc. Ana Lúcia Diegues Skury por sua seriedade, paciência, amizade, compreensão, apoio e incentivo durante a realização desta Tese. Jamais vou esquecer de tanta paz de espírito e serenidade em uma única pessoa, mesmo por alguns tropeços meus, me acolheu como um verdadeiro filho, demonstrando a grandeza e a serenidade em todos seus atos e ações, agradeço por todos os momentos de aprendizagem, convívio e sábios conselhos.

Agradeço a todos os professores do LAMAV pela grande contribuição em minha formação.

Aos técnicos do LAMAV em especial a meu amigo Renan Guimarães pelas dicas e explicações precisas, pela sua presença amigável em todos os momentos que eu mais precisei no decorrer da minha Tese, pelos ouvidos sempre abertos às minhas lamurias, aos domingos e feriados trabalhados para ajudar a confeccionar as amostras e fazer os testes, agradeço pelos dias sem almoço as tardes sem fim as noites intermináveis dentro do laboratório para que todos os testes fossem feitos o mais preciso possíveis.

Agradeço a minha esposa Juliele Lauer Gomes Cabral por sua paciência, carinho, compreensão e amor dedicados a mim em toda minha caminhada sabendo compreender meus momentos difíceis, a distância, minha ausência, meus intemperes pelo peso das obrigações, mais que sempre soube me apoiar, ajudando e me dando força para continuar nesta batalha para alcançar meu objetivo.

Agradeço a toda minha família; em especial a meu pai Simplício Corrêa Cabral, a minha mãe Issis Cavalier Cabral a meu irmão Stéfano Tadeu Cavalier Cabral, pelo esforço, dedicação e compreensão pela distância, por muitas ausências em momentos importantes, por muitas vezes não conseguir conter as lágrimas pela distância e ausência mais mesmo assim sempre vocês estiveram ao meu lado para me fazer sorrir, mesmo nos momentos mais turbulentos e sinuosos desta minha caminhada.

Agradeço com apreço particular a todos os professores que contribuíram para enriquecer e iluminar meus caminhos de cultura e saber, pelo vasto ensinamento em minha caminhada.

A todos os amigos que muito me ajudaram e me deram força para prosseguir em especial a Luciana que em muitos fins de semana se dedicou a ajudar nos ensaios, deixando o conforto do seu lar junto com seus filhos para ajudar com os ensaios desta Tese, a meus amigos que sempre me deram força e fastos conselhos Luciano.., Marcia..., Sergio (Galo Cinza)..., Josemar..., Valtencir..., Antônio José..., Sidnei (Capitão)..., Shirlene..., Renan..., Alex..., Rômulo..., Vitor..., Ciclone..., Wilber..., Genivaldo..., Juliamar..., e a todos no momento não citados e que não me privo de agradecer.

Agradecimento importante a CAPES pela bolsa de ensino que sem ela eu não conseguiria me manter e vencer mais esta caminhada.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta Tese, a todos meus sinceros agradecimentos.

As dificuldades não foram poucas...

Os desafios foram muitos...

Os obstáculos, muitas vezes, pareciam intransponíveis.

Muitas vezes me senti só, e, assim, acho que estive...

O desânimo quis contagiar, porém, a garra e a tenacidade foram mais fortes, sobrepondo esse sentimento, fazendo me seguir a caminhada, apesar da sinuosidade e dos intemperes encontrados no caminho.

Agora, ao olhar para trás, a sensação do dever cumprido se faz presente e posso constatar que as noites de sono perdidas, as distâncias, o cansaço das idas e vindas, as longas distâncias percorridas, os longos tempos de leitura, digitação, discussão; a ansiedade em querer fazer e a angústia de muitas vezes não conseguir; não foram em vão.

Aqui estou, como sobrevivente de uma longa batalha, porém, muito mais forte e hábil, com coragem suficiente para vencer mais batalhas, e apesar de todos os percalços... FUI E VENCI...

Obrigados a todos que confiaram em mim e a Deus por tudo.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	IX
CAPÍTULO - I	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
CAPITULO - II	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	4
2.1 - O sistema Ti- B	4
2.2 - O diborato de titânio (TiB ₂)	7
2.3 - Principais Propriedades do TiB ₂	8
2.4 - Sinterização de TiB ₂	9
2.4.1 - Principais Técnicas de Sinterização de TiB ₂	10
2.4.2 - O Problema da Sinterização do TiB ₂	10
2.4.3 - Técnicas Convencionalmente Usadas para obtenção de TiB ₂	13
2.4.4 - Sinterização em Alta Pressão TiB ₂	16
2.9 - Sinterização de compósitos de TiB ₂ -Al usando o método HP-HT	18
2.10 - Processo de usinagem	26
2.11 - Forças de Corte	26
2.11.1 - Fatores que Influenciam na Força de Usinagem	26
2.12 - Desgaste e Mecanismos de Desgaste na Ferramenta de Corte	29
2.12.1 - Formas de Desgaste	30
2.12.2 - Desgaste de Cratera	31
2.12.3 - Desgaste de Flanco	32
2.12.4 - Desgaste de Entalhe	33
2.13 - Mecanismos de Desgaste	34
2.13.1 - Deformação Plástica Superficial por Cisalhamento a Altas Temperaturas	35

2.13.2 - Deformação Plástica da Aresta de Corte sob Elevadas Tensões de Compressão	35
2.13.3 - Desgaste Difusivo	36
2.13.4 - Desgaste por Aderência e Arrastamento - Attrition	38
2.13.5 - Desgaste Abrasivo	39
2.13.6 - Aresta Postiça de Corte	40
CAPÍTULO III	41
3. METODOLOGIA	41
3.1 - Materiais	41
3.2 - Procedimento Experimental	41
3.2.1 - Caracterização da matéria prima e preparação das amostras	41
3.2.2 - Calibração dos parâmetros de sinterização do DAP	43
3.2.3 - Procedimento de sinterização	44
3.3 - Avaliação dos compósitos a base de TiB_2 AlN	46
3.3.1 – Densidade	46
3.3.2 - Análise Termogravimétrica	47
3.3.3 - Microscopia Confocal a Laser	48
3.3.4 - Difração de Raio-X (DRX)	48
3.3.5 - Ensaio de Compressão	48
3.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.3.7 - Ensaio de Torneamento	49
3.3.8 - Ensaio de Microdureza dos compósitos	51
CAPÍTULO IV	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 – Aspectos Gerais	53
4.2 – Microestrutura e densidade	54
4.2.1 – Análise da região de Fratura	62

4.3 – Propriedades Mecânicas	69
4.3.1 - Microdureza	69
4.3.2 – Tenacidade à Fratura	72
4.4 - Estabilidade Térmica	74
4.5 – Análise do desempenho dos compósitos no ensaio de torneamento	77
CAPITULO V	89
5. CONCLUSÃO	89
CAPITULO VI	90
6. Sugestões para trabalhos futuros	90
CAPITULO VII	91
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-B (Murray, *et. al.*, 1986)

Figura 2 – Esquema de uma rede hexagonal de átomos de boro na matriz de titânio (Moukoff *et. al.*, 2006).

Figura 3 – Microestrutura do composto Al-TiB₂ (amostra 1) após a sinterização a uma temperatura de 520°C. (Sulima *et al.*, 2008).

Figura 4 – a. Microestrutura do compósito de TiB₂-Al observada por MEV após a sinterização a uma temperatura de 520°C, e análise EDS correspondente.

Figura 4 - b. Varredura na área 1.

Figura 4 – c Varredura na área 2. (Sulima *et. al.*, 2008)

Figura 5 - Padrão de difração de raios de TiB₂-Al compósitos obtidos pelo método de HP-HT. (b) Microestrutura do compósito TiB₂-Al (amostra 2) após a sinterização a uma temperatura de 600°C. (Sulima *et. al.*, 2008)

Figura 6 – a. Microestrutura gerada por MEV do compósito TiB₂-Al (amostra 2) após sinterização a uma temperatura de 600°C e análise EDS correspondente

Figura 6 - b. Varredura na área 1

Figura 6 - c. Varredura na área 2.

Figura 7 – Influência da Velocidade de Corte na Força de Corte (Trent, 1984).

Figura 8 – Influência da Seção de Corte e Resistência do Material nas Componentes de Força de Usinagem (Ferraresi, 1977).

Figura 9 – Principais áreas de desgaste de uma ferramenta de corte (Abrão, 1995).

Figura 10 – Parâmetro utilização para medir desgaste de cratera (ISSO 3685 1993)

Figura 11 – Parâmetros utilizados para medir o desgaste de flanco (ISSO 3685 1993)

Figura 12 – Desgaste de Entalhe (Kennametal Hertel, 1995).

Figura 13 - Mecanismos e processos de desgaste que podem acontecer nas ferramentas de corte (Trent, 1984).

Figura 14 - Deformação Plástica devido a Elevadas Temperaturas (Kennametal Hertel, 1995).

Figura 15 - Falha Catastrófica (Kennametal Hertel, 1995).

Figura 16 - Comparação entre profundidade de cratera e perfil de temperatura (Trent, 1984)

Figura 17- Aresta Postiça de Corte (Kennametal Hertel, 1995)

Figura 18 - Pós de TiB_2 -AlN após de mistura.

Figura 19 - Componentes da montagem da célula reativa: (1) cápsula de calcita; (2) Tubo aquecedor; (3) tampa de grafite/calcita; (4) compacto verde da mistura reativa.

Figura 20 - Esquema de montagem do termopar para a calibração de temperatura no DAP. (Junior, 2007).

Figura 21 - Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar pronto para a execução da calibração da temperatura (Junior, 2007).

Figura 22 - prensa 630 ton, disponível no SMSD/LAMAV.

Figura 23 - Gráfico de sinterização pré-programado para 5 ciclos, com indicação dos mesmos.

Figura 24 - Equipamento de análise térmica BP 300

Figura 25 - Torno semiautomático modelo ROMI TORMAX 20A

Figura 26 - Porta-ferramenta utilizado para realização dos ensaios de torneamento: (1) arruela de fixação; (2) suporte; (3) compósito de TiB_2 -AlN; (4) parafuso de fixação.

Figura 27 – Registro dos parâmetros indiretos do processo de sinterização

Figura 28 – Compósito obtido e ferramenta equipada com um dos compósitos

Figura 29 – Microestrutura do compósito sinterizado com 1 ciclo

Figura 30 – Microestrutura do compósito sinterizado com 2 ciclos

Figura 31 – Microestrutura do compósito sinterizado com 3 ciclos

Figura 32 – Microestrutura do compósito sinterizado com 4 ciclos

Figura 33 – Microestrutura do compósito sinterizado com 5 ciclos

Figura 34 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 1 ciclo

Figura 35 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 2 ciclos

Figura 36 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 3 ciclos

Figura 37 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 4 ciclos

Figura 38 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizadas com 5 ciclos

Figura 39 – Difratoograma das amostras em função do número de ciclos

Figura 40 – Região de fratura das amostras obtida por MEV

Figura 41 - Mapeamento por EDS do compósito sinterizado com 1 ciclo

Figura 42 - Mapeamento por EDS do compósito sinterizado com 5 ciclos

Figura 43 – Análise pontual por EDS da amostra sinterizada com 5 ciclos

Figura 44 – Região de porosidade das amostras sinterizadas com 1 e 2 ciclos

Figura 45 – Propagação de trincas no compósito

Figura 46 – Curvas de Tg das amostras em função do numero de ciclos

Figura 47 – Camada de óxido formada na superfície da amostra – 1 ciclo

Figura 48 - Imagem obtida por termocâmera durante ensaio de usinagem

Figura 49 – Vista superior do conjunto tarugo de ferro e ferramenta equipada com a amostra para início do teste de usinagem

Figura 50 – Foto do ensaio sendo realizado.(a) início do processo; (b) durante operação de cilindragem

Figura 51- Mostrando o desgaste da amostra após termino do ensaio de torneamento

Figura 52 – Aspecto macroestrutural do compósito após ensaio de torneamento

Figura 53- Aspecto macro do compósito de 2 ciclos

Figura 54 - Aresta de corte após ensaio de usinagem

Figura 55 – Aspecto da peça usinada após ensaio de cilindragem

Figura 56- Aspecto macro do compósito de 3 ciclos

Figura 57 – Micrografia óptica em 3D mostrando detalhe do lascamento

Figura 58 – Aspecto da área de desgaste da amostra sinterizada com 3 ciclos

Figura 59 – Aspecto do tarugo arranhado pelas arestas deixadas pela quebra da amostra de 4 ciclos

Figura 60 – Região de fratura da amostra de 4 ciclos após operação de usinagem

Figura 61 – Região de fratura da amostra de 5 ciclos de sinterização

Figura 62 – Detalhe da região de fratura do inserto de Kiborite II

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Propriedades físicas e mecânicas típicas do diboreto de titânio à temperatura ambiente (Feldman et. al. 1981; Munro et. al 2000).

Tabela II – Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos TiB₂-Al (70vol.% TiB₂ + 30vol%. Al) obtido pelo método de HP-HT. Sulima *et. al.*, (2008)

Tabela III – Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos TiB₂-Al (70 vol.% TiB₂ + 30vol%. Al) obtido pelo método de HP-HT. Sulima *et. al.* (2008)

Tabela IV - Parâmetros utilizados nos ensaios de torneamento.

Tabela V – Resultado das medidas de densidade

Tabela VI – Microdureza das amostras

Tabela VII – Valores de tenacidade à fratura

Tabela VIII – Perda de massa das amostras em função do número de ciclos

RESUMO

O diboreto de titânio (TiB_2) é um material cerâmico de alta dureza com uma grande potencialidade de aplicação tecnológica. No entanto, existe uma grande dificuldade de se produzir corpos bem sinterizados desse material, quando são usadas técnicas convencionais de sinterização. Neste trabalho, foi empregada uma técnica de processamento em altas pressões e altas temperaturas utilizando um dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade toroidal para produzir compactos de TiB_2 com AlN. Os pós-utilizados foram misturados manualmente em quantidades de 70%p TiB_2 + 30%p AlN. Amostras cilíndricas, com 5 mm de diâmetro e 7 mm de altura, foram processadas durante diferentes intervalos de tempo compreendendo os ciclos de sinterização, cada ciclo de sinterização consistiu em aumento de pressão a aproximadamente 7 GPa a uma temperatura aproximada de 1500°C por um tempo de 180 segundos, as sinterizações foram realizadas obedecendo um número de ciclos de sinterização que compreendeu entre um e cinco ciclos. O principal objetivo do trabalho foi à identificação do efeito das diferentes condições de sinterização (ciclos de sinterização) sobre a microestrutura e sobre as propriedades mecânicas dos compactos. A composição de fases e a microestrutura foram investigadas por difração de raios X, MEV, EDS e microscopia Confocal a Laser. Foi realizada determinação das fases presentes, distribuição e tamanhos de grãos, homogeneidade, assim como densidade e microdureza Vickers das amostras para cada ciclo de sinterização. Em todos os ciclos de sinterização foram produzidos compactos bastante homogêneos, com fases distintas em relação à distribuição e tamanhos de grão, nos diferentes ciclos de sinterização quando se aumenta os ciclos de sinterização os grão de AlN vão diminuindo e ficando mais dispersos nas amostras, apresentando assim novas fases em relação aos diferentes ciclos de sinterização como foi possível observar nas micrografias geradas pelo confocal a laser, nas análises de raios X, MEV-EDS varredura e pontual. Já com relação à densidade os sinterizados apresentaram uma densidade compreendendo entre 95,42 para um ciclo e 99,50% para cinco ciclos com relação à densidade teórica, onde não ocorreu crescimento de grão mais sim diminuição, contudo usando os tempos de processamento mais curtos e temperaturas mais baixas

que aquelas necessárias quando técnicas convencionais de sinterização são empregadas. Esses compactos mostraram uma microestrutura típica de corpos bem sinterizados. Que tiveram uma microdureza Vickers compreendida entre 8,1 GPa para um ciclo e 13,2 GPa para cinco ciclos. As amostras após sinterização foram levadas para o ensaio de torneamento onde foi possível avaliar o desempenho de cada tipo de amostra por ciclo de sinterização. Os resultados obtidos abrem perspectivas bastante interessantes de utilização do processamento em alta pressão e alta temperatura para produção de compactos de alta qualidade de materiais de difícil sinterização como o TiB_2 -AlN.

ABSTRACT

The titanium diboride (TiB_2) is a ceramic material of high hardness with a high potential for technological application. However, there is a great difficulty in producing good sintered bodies of this material, when using conventional sintering techniques. In this study, we employed a technique for processing at high pressures and high temperatures using a high-pressure type hollow toroidal anvil to produce TiB_2 compacts with AlN. The post-used were manually mixed in amounts of 70 wt% TiB_2 + 30 wt% AlN. Cylindrical samples with 5mm diameter and 7 mm in height were processed during different time intervals comprising sintering cycles, each sintering cycle consisted of pressure increase to approximately 7 GPa at a temperature of approximately 1500 ° C for a time of 180 seconds, sinterings were performed obeying a number of cycles sintering understood that between one and five cycles. The main objective was to identify the effect of different sintering conditions (sintering cycles) on the microstructure and mechanical properties of the compacts. The phase composition and microstructure were investigated by XRD, SEM, EDS and Confocal Laser Microscopy. Determination was made of the phases present, and grain size distribution, homogeneity, as well as density and Vickers microhardness of samples for each cycle of sintering. In all cycles of sintering compacts were produced quite homogeneous, with distinct phases in relation to the distribution of grain sizes and in different cycles when increasing sintering cycles sintering the grain of AlN are decreasing and becoming more

dispersed in the samples, showing so new in relation to different stages of sintering cycles as was observed in the micrographs generated by confocal laser, the X-ray analysis, SEM-EDS scan and punctual. Now with regard to the density of the sintered had a density comprising between 95.42 to 99.50% a cycle and for five cycles with respect to the theoretical density, where no further grain growth occurred rather decrease, however using shorter processing times and at lower temperatures than those needed when conventional sintering techniques are employed. These compacts showed a typical microstructure of sintered bodies as well. Who had a Vickers hardness of between 8.1 GPa for a cycle and 13.2 GPa for five cycles. The samples after sintering were taken for assay turning it was possible to evaluate the performance of each sample type by sintering cycle. The results show new interesting perspectives for the processing utilization of high pressure and high temperature used in the production of high quality compacts of hard sinterization like TiB_2 -AlN

CAPÍTULO I

1.1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido à demanda pela melhoria dos materiais utilizados nas indústrias aeroespacial, automobilística, naval e metal-mecânica, a engenharia tem sido desafiada no sentido de atender as exigências cada vez mais severas com relação à produtividade e eficiência dos materiais.

Nesta ótica, novos materiais estão sendo desenvolvidos visando a melhoria de suas propriedades mecânicas, particularmente pelas indústrias aeroespacial e automobilística, onde estas novas ligas têm propriedades que dificultam sua usinabilidade e trabalhabilidade. Os novos materiais desenvolvidos têm muitas vantagens como, serem mais leves, com melhores propriedades mecânicas, mais resistentes ao calor, e outras propriedades. O problema é que estes materiais, sendo detentores de altas propriedades mecânicas, exibem também dificuldades em sua trabalhabilidade e usinabilidade, ficando estas condições desfavoráveis para as arestas de corte das ferramentas, resultando na redução na sua vida útil, onde também pode ocorrer, à quebra prematura da ferramenta.

Neste contexto, a evolução tecnológica exige a redução da tolerância dimensional e dos tempos de usinagem, bem como um aumento da qualidade do acabamento superficial, o que torna estes processos de usinagem mais sofisticados. No cenário industrial atual, busca-se alternativas para a maximização de lucros e a conseqüente minimização dos custos, o que leva à engenharia a desafios cada vez maiores para se desenvolverem tecnologias e alternativas para o aumento de vida útil de ferramentas de conformação para os processos de transformação mecânica.

Dentre as várias tecnologias disponíveis, aquelas relacionadas com o uso de compósitos cerâmicos produzidos por altas pressões e altas temperaturas para a produção de ferramentas têm sido estudada e utilizada. Um compósito cerâmico muito estudado é o a base de diboreto de titânio (TiB_2) que vem sendo empregado de maneira muito expressiva em várias aplicações tecnológicas (Sulima et al, 2008). Isto se deve às excelentes propriedades apresentadas por este material. A combinação destas propriedades fazem do

TiB₂ uma solução ideal para demandas extremamente rígidas, como as apresentadas na indústria metal mecânica atual.

O presente trabalho estuda a utilização de altas pressões e altas temperaturas para fabricação de um superabrasivo cerâmico a base de diboreto de titânio com nitreto de alumínio (TiB₂-AlN). Entretanto, os dados reportados na literatura têm demonstrado que a obtenção de compósitos bem consolidados a partir do diboreto de titânio é uma tarefa extremamente complexa.

Um dos principais fatores responsáveis pela dificuldade de sinterização é o elevado valor da energia das ligações covalente entre o titânio e o boro. Desta forma, um dos problemas para a ampla utilização do TiB₂ é sua baixa sinterabilidade, pelas baixas propriedades mecânicas, tais como a baixa tenacidade e baixa resistência à flexão (Hao et al., 2002).

Além disso, o coeficiente de difusão do TiB₂ é muito baixo. Assim, o transporte de massa para a ocorrência de uma boa densificação é muito restrito.

Para ocorrência de elevados níveis de densificação são necessárias, temperaturas acima de 2000°C. Porém, a elevada temperatura de sinterização pode induzir ao crescimento anormal de grãos, resultando na formação de microtrincas e microfissuras que, por sua vez, promovem a degradação parcial ou total das propriedades mecânicas dos compósitos (Sulima et al., 2008; Sulima et al., 2007; Zhang et al., 2007; Wang et al., 2007).

Para se obter uma melhoria na densificação do sinterizado, e conseqüentemente, nas propriedades do material, vários aditivos têm sido utilizados. Entre eles podem ser destacados níquel, ferro e cobalto (Tell et al., 1988; Kang et al., 1989; Ferber et al., 1983; Hao, 2002). Outra possibilidade é a utilização de ligantes não metálicos. Segundo Baik *et al.*, (1987), quando uma pequena fração de carbono está presente na zona de reação, a densificação é sensivelmente melhorada devido à eliminação da camada de óxidos presente nos pós de partida na sinterização de compósitos cerâmicos.

Nos últimos anos tem sido reportado na literatura a utilização de cerâmicos não óxidos como aditivos na sinterização do TiB₂ (Sulima et al., 2008; Sulima et al., 2007). Entretanto, o problema do crescimento anormal dos grãos ainda persiste.

Outro fato a ser destacado diz respeito às técnicas de sinterização aplicadas. A aplicação de altas pressões e altas temperaturas (APAT) no processo de sinterização do TiB_2 é ainda um tema pouco explorado.

Assim sendo, a presente tese estuda o processo de sinterização do TiB_2 utilizando nitreto de alumínio (AlN) como agente de sinterização. A escolha do AlN foi feita em função da reatividade deste composto com o diboreto de titânio (Hao, 2002).

Este trabalho teve como objetivos desenvolver os seguintes tópicos.

- Estudar o processo de sinterização em altas pressões e altas temperaturas no sistema TiB_2 -AlN;
- Definir o modo de aplicação dos parâmetros de pressão e temperatura durante o processo de sinterização, principalmente o número de ciclos de aplicação e tempo de duração do processo (regime de sinterização);
- Estudar a morfologia e estrutura destes sinterizados visando o uso dos mesmos em ferramentas de usinagem.

Dentro desse contexto, o presente trabalho procurou preencher a lacuna existente na literatura de um estudo mais sistemático sobre a influência das condições de processamento de compactos de TiB_2 -AlN obtidos por sinterização em altas pressão e altas temperaturas, procurando um melhor ciclo de sinterização dos compactos, levando em consideração que os parâmetros utilizados para a preparação e sinterização das amostras são parâmetros que podem ser utilizados na indústria ressaltando assim sua importância.

Além da avaliação usual dos efeitos dessas condições sobre o grau de densificação e dureza do sinterizado, também foi realizado um acompanhamento detalhado das alterações microestruturais associadas aos ciclos de sinterização do TiB_2 -AlN.

Ressalta-se aqui que não é do conhecimento do autor a existência de estudos semelhantes ao que está sendo proposto reportado na literatura. Isto deixa claro tanto o ineditismo quanto a importância desta tese.

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Sistema Ti-B

Como pode ser visto no diagrama de fases do sistema Ti-B (Figura 1), além das fases puras ($Ti\alpha$, $Ti\beta$ e B) existem três compostos intermetálicos no sistema Ti-B estáveis à temperatura ambiente: TiB (ortorrômbico), Ti_3B_4 (ortorrômbico) e TiB_2 (hexagonal), (Murray, *et. al.*, 1986).

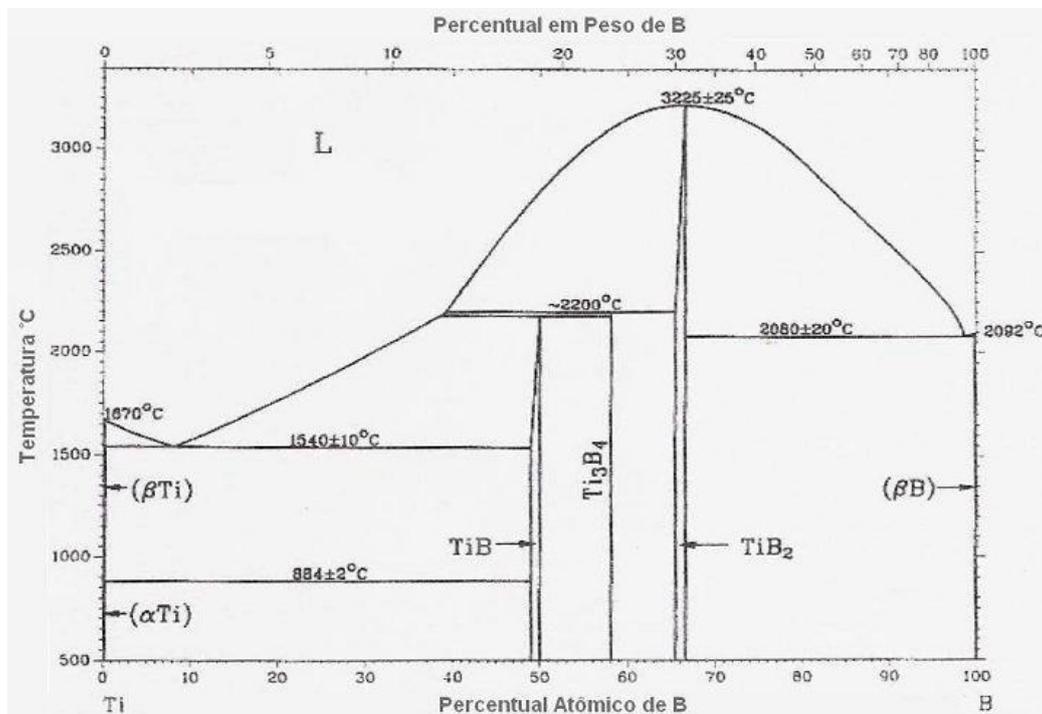


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-B (Murray, *et al.*, 1986).

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

uma alta potencialidade como material estrutural a elevadas temperaturas (Ferber, *et al.*,1983).

A solubilidade de B em $Ti\alpha$ próximo a temperatura de 884°C, onde se tem o ponto da transformação $\alpha \Rightarrow \beta$ do metal puro, foi citada como sendo menor que 1,7 at. % (Ogden, *et al.*, 1951), e menor que 0,2 at. % (Palty, *et al.*, 1954). A solubilidade de B em $Ti\beta$ é menor que 1 at. % na temperatura do eutético de 1540°C (Rudy *et al.*,1966). A solidificação ocorre por uma reação eutética, $L \Leftrightarrow Ti\beta + TiB$, com temperatura eutética de 1540±10°C (Rudy *et al.*,1966) e composição de 7 at. % B (Rudy *et al.*,1966).

A temperatura da reação trifásica de $Ti\beta$, $Ti\alpha$ e TiB é 882°C, que com a incerteza experimental, é idêntica àquela da transformação alotrópica do Ti puro (Ogden, *et al.*,1951), (Palty, *et al.*,1954) e (Rudy, *et al.*,1966). Entretanto, análises por microscopia eletrônica sugerem que a reação é do tipo peritética (Palty, *et al.*,1954) e (Rudy *et al.*,1966).

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

A existência de monoboretos foi estabelecida por estudos estruturais (Rudy *et al.*,1966) e pelo ponto de fusão e estudos metalográficos (Rudy *et al.*, 1966). A fase TiB é rapidamente segregada no contorno de grão durante o resfriamento, sendo, então, difícil obter uma mistura eutética precisa (Rudy *et al.*,1966). O diagrama de fase apresentado usa a composição dada por (Rudy *et al.*,1966), que realizou estudos da microestrutura como uma função da taxa de resfriamento.

TiB se forma a partir do material fundido por uma reação peritética. De acordo com (Rudy *et al.*,1966) a reação é $L + TiB_2 \Leftrightarrow TiB$ e ocorre a 2190 ± 20°C. De acordo com (Fenish, 1964) a reação é $L + Ti_3B_4 \Leftrightarrow TiB$ e ocorre a 2000°C. (Rudy *et al.*,1966) notaram que TiB tinha diferentes propriedades ao ataque por reagente químico, dependendo se era formado por uma reação peritética com TiB_2 ou por solidificação primária.

A fase Ti_3B_4 se forma a partir do material fundido em uma estreita faixa de temperatura. Sua existência foi assunto de controvérsia na literatura sendo confirmada apenas em 1986 por Spear *et al.*, No trabalho de (Spear *et*

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

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

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

Em estudo feito sobre boretos (Spear, 1986) foi salientado que Ti aquecido com mais de 66 atômico % de B era convertido em TiB_2 hexagonal puro (isomorfo com TiB_2) e qualquer excesso de boro era perdido. A estrutura TiB_2 do diboreto de titânio foi confirmada por vários autores (Palty, *et al.*, 1954), (Fenish, 1964) e (Rudy *et al.*, 1966).

As constantes de rede encontradas por Brewer, ($a = 0,3028 \pm 0,0003$ nm e $c = 0,3230 \pm 0,0003$ nm) concordaram com as constantes de rede encontradas por (Ehrlich *et al.*, 1949). Estas constantes de rede foram sempre encontradas para o TiB_2 produzido nas amostras de composição de 60 at. % ou em composições com mais boro, indicando uma estreita faixa de homogeneidade. A faixa de homogeneidade do TiB_2 foi determinada metalograficamente como 65,5 a 67at.% B. Rudy e colaboradores, encontraram que amostras contendo 65,2 e 66,3 at. % B continham TiB e $B\beta$ em excesso, respectivamente, nos contornos de grão e estimou a faixa de homogeneidade como menor que 2 at. % de B.

É admitido que a composição do eutético está próxima do boro puro, e que a solubilidade de titânio em $B\beta$ é muito baixa.

2.2 O diboreto de titânio (TiB₂)

O diboreto de titânio (TiB₂) é um composto cerâmico de estrutura hexagonal onde os átomos de boro formam uma rede ligada covalentemente na matriz do titânio (Kießling *et al.*,1950) (Figura 02). TiB₂ é um dos mais estáveis compostos à base de titânio-boro. Como material ele não ocorre na natureza, mas pode ser sintetizado a partir do tratamento térmico do TiO₂ e o B₂O₃. Sua estrutura permite que estes compostos cerâmicos sejam bons condutores térmicos elétricos, devido à alta mobilidade eletrônica na sua estrutura (Frandsen *et. al.*, 1993).

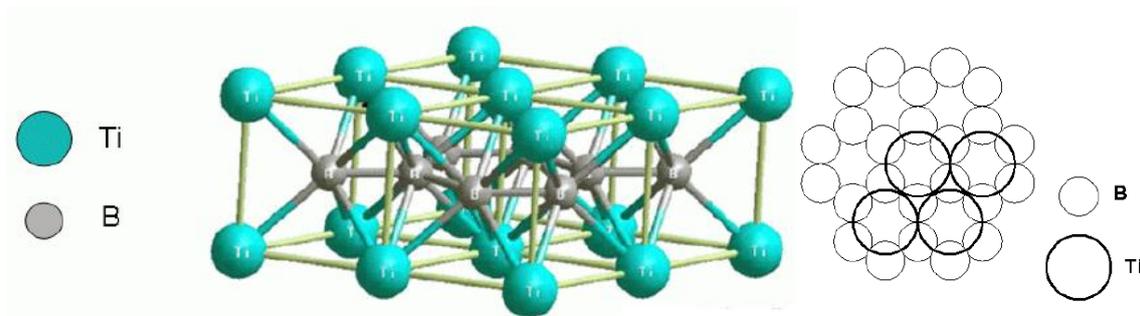


Figura 02 - Esquema de uma rede hexagonal de átomos de boro na matriz de titânio (Moukoff *et al.*, 2006).

TiB₂ é bem conhecido como um material com boas propriedades a altas temperaturas, tais como possuir elevada dureza e estabilidade química. Em especial quando em contato com o alumínio líquido, o diboreto de titânio é conhecido por ter desempenho superior à maioria de materiais cerâmicos considerados quimicamente estáveis (Kornamn *et al.*,1977; Wang *et al.*, 1991). Um resumo das propriedades mecânicas e físicas do diboreto de titânio à temperatura ambiente está na tabela I.

Nos últimos 10 anos, a pesquisa de materiais à base de diboreto de titânio na forma de filmes finos tem crescido significativamente. Isto é devido às suas propriedades que fazem do diboreto de titânio um forte candidato para inúmeras aplicações, entre as quais podemos citar:

- Proteção balística: a combinação de alta dureza e moderada resistência ao impacto, faz deste composto interessante para tais aplicações, mas sua dificuldade na manipulação em moldes com determinado formato o

torna menos atrativo para estes propósitos que outros materiais, como por exemplo, o carbeto de boro (Azom 2012);

- Fundição de alumínio: a inércia química e a boa condutividade elétrica do TiB_2 têm levado ao seu uso como catodos em células para processos *Hall-Heroult* na produção de alumínio (Mattias 2001).

- Devido à sua alta dureza, considerável resistência mecânica e boa resistência ao desgaste, o diborato de titânio é um forte candidato para ser usado como revestimento protetor de ferramentas de corte e disco rígido magnético (Pelleg 2006; Wu *et al.*, 1998)

Tabela I Propriedades físicas e mecânicas típicas do diborato de titânio à temperatura ambiente (Feldman *et al.*, 1981; Munro *et al.*, 2000).

Propriedades	Valores
Densidade [g/cm^3]	4.48
Parâmetro de rede [nm]	0.3028/0.3228
Ponto de Fusão [$^{\circ}C$]	3325 \pm 25 $^{\circ}C$
Limite de Resistência [MPa]	410-448
Dureza [GPa]	33
Modulo Elástico [GPa]	510-575
Condutividade Térmica [W/mK]	110
Resistividade Elétrica [$\mu\Omega cm$]	8.5

2.3 Principais Propriedades do TiB_2

O boro, mesmo na sua forma elementar, possui várias propriedades que o tornam interessante para aplicação como material estrutural em alta temperatura. Estas são alto ponto de fusão, baixa densidade (aproximadamente $2,3 g/cm^3$) e elevada dureza Knoop (33 GPa com a carga de 1 N).(Oleinik, *et al.*, 1992)(Schaefer, 1991)

Entretanto, estudos anteriores, revelaram a sua incapacidade de uso como material de constituição estrutural devido a sua natureza extremamente frágil.

Para superar essa fragilidade, estudos de sua combinação com outros elementos foram propostos. Como consequência, foram descobertos compostos de boro com uma singular natureza de ligações químicas, que proporcionam uma notável variedade de suas propriedades físicas e químicas. Dentre estes compostos, encontra-se a família dos diboretos metálicos, do qual faz parte o TiB_2 , que é objeto de estudo neste trabalho. (Seybold, 1959; Brewer, *et al.*, 1951)

Por volta de 1950 foram realizados os primeiros estudos para obtenção do TiB_2 e dentre estes inclui-se o trabalho de (Brewer *et al.*, 1951), que buscavam estudar fases que fossem úteis como materiais refratários. Brewer restringiu o seu estudo a sistemas de boretos que provavelmente produziriam compostos estáveis em alta temperatura. Com base em investigações anteriores, ele estava predizendo que muitos refratários estáveis seriam boretos metálicos. A família de boretos do tipo MB_2 (onde M é um metal), a qual pertence o TiB_2 , que tem uma estrutura cristalina hexagonal. Esse material tem um alto potencial para aplicações tecnológicas, porque possui, além de uma alta dureza (33 GPa para um monocristal), propriedades tais como alto ponto de fusão ($3325 \pm 25^\circ C$), coeficiente de expansão térmica relativamente baixo ($4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$) e baixa resistividade elétrica ($20,4 \text{ } \mu\Omega \text{ cm}$ à $250^\circ C$). (Brewer, *et al.*, 1951)

Entretanto, a alta energia e direcionalidade de suas ligações químicas determinam um alto grau de dificuldade para sinterizá-lo. No caso do uso de técnicas usuais de sinterização, isto implica na utilização de elevadas temperaturas em atmosfera controlada, aditivos e outros cuidados.

2.4 Sinterização de TiB_2

O projeto e manufatura de materiais avançados, para aplicações sob altas tensões mecânicas e altas temperaturas, é uma das tarefas mais desafiadoras da moderna engenharia. Materiais refratários tais como boretos, nitretos, carbetos, silicatos e combinações dos mesmos (por exemplo, compósitos de matriz cerâmica) são candidatos naturais para esta demanda de aplicações, devido à sua excepcional dureza e estabilidade a muito altas temperaturas. (Li *et al.*, 2002)

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

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

2.4.1 Principais Técnicas de Sinterização de TiB_2

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

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

Boas propriedades mecânicas são conseguidas com processos que produzem cerâmicos com tamanho médio de grão pequeno, baixa porosidade e homogeneidade de composição. Em materiais policristalinos anisotrópicos tais como TiB_2 essas propriedades são dependentes da microestrutura, que é função das condições de fabricação (Finch *et al.*, 1986).

2.8.2 O Problema da Sinterização do TiB_2

Apesar da extrema dureza intrínseca que o TiB_2 possui, a sua aplicabilidade como um material estrutural é ainda muito restrita. A alta energia e direcionalidade das suas ligações químicas fortemente covalentes, relacionadas diretamente com a sua alta dureza e comportamento frágil,

dificultam a obtenção de compactos em que os valores de dureza sejam próximos à dureza intrínseca deste cerâmico. Procedimentos já foram desenvolvidos com o uso de técnicas usuais de sinterização à pressão ambiente e de compressão a quente, que permitiram obter, respectivamente, durezas de 17,8 GPa e 22 GPa. (Holcombe, *et al.*, 1991), (Besson, *et al.*, 1992) (Munro, 2000)

Apesar de satisfatórios, esses valores são, ainda, distantes daquele que potencialmente pode possuir este material.

Além disso, segundo trabalhos anteriores, (Zuckerman, *et al.*, 1991) sinterizar este cerâmico pelo uso destas técnicas exige que se leve em consideração certas particularidades, como a moagem prévia do pó, o uso de aditivos para uma melhor compactação/conformação e condições específicas de pré-sinterização e sinterização. O método de moagem usado deve evitar problemas de contaminação e produzir partículas cujo tamanho seja menor que 10 μm (melhor se for menor que 5 μm). Compactos produzidos a partir de partículas maiores, normalmente, apresentam microtrincas associadas à dilatação térmica anisotrópica do TiB_2 (em função de sua simetria cristalina hexagonal). Adicionalmente, para facilitar a compactação/conformação do pó, faz-se necessário o uso de aditivos tais como ligantes orgânicos, plastificantes e dispersores. Os compactos obtidos devem ser pré-sinterizados para a remoção dos aditivos e, posteriormente sinterizados em atmosfera inerte ou em vácuo a temperaturas 1700°C. Nestas temperaturas, geralmente, os corpos sinterizados se apresentam com perda de material (volatilização) e apreciável crescimento de grão. Além disto, mesmo com estas temperaturas elevadas, é difícil se obter compactos de TiB_2 puro altamente densificados. Uma alternativa para se atingir a completa densificação deste cerâmico é o uso de métodos de ativação da sinterização. No caso da sinterização ativada, a adição ao boretado de pequenas quantidades de pós metálicos sub-micrométricos (de alto custo e difícil manuseio), ou determinados cloretos, melhoram a sinterização. Isto gera, por um lado, melhora nos mecanismos de sinterização e a obtenção de compactos altamente densificados. Por outro lado, altera os valores de dureza e tenacidade do material em relação aos obtidos sem o uso de aditivo. A tenacidade pode inclusive ser melhorada, mas a dureza é significativamente

diminuída. Outro fator que também influencia na produção de compactos de TiB_2 , é a presença de fases óxidas durante a sinterização desse material. Estudos anteriores (Finch, *et al.* 1986, Kracek, *et al.*, 1938, Tennery, *et al.*, 1983) sobre sinterização de TiB_2 mostram que a presença de fases óxidas, tais como óxido de boro (B_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido metabórico (HBO_2), influenciam fortemente no comportamento da densificação, do crescimento de grão e das propriedades mecânicas deste material. Em particular, (Baik *et al.*, 1987) estudaram o diferente efeito de fases óxidas em função da faixa de pressão e temperatura usados no processo de sinterização do TiB_2 . Eles investigaram o comportamento dos sinterizados na presença das fases óxidas B_2O_3 (compressão a quente em temperaturas entre 1400°C-1700°C) e TiO_2 (sem pressão e temperaturas entre 1700°C-2050°C). Na faixa de temperatura menor eles notaram que a presença de oxigênio ocorre principalmente na forma de B_2O_3 , o que favorece o transporte de material por evaporação-condensação, em detrimento a outros mecanismos como difusão por contorno de grão, que permitiriam um aumento da densificação.

Como consequência, é observado um crescimento excessivo de grão (grãos maiores que 30 μm foram obtidos para um pó de partida com partículas entre 0,002 μm e 0,14 μm) associado a densidades limitadas a valores relativamente baixos (<85%). E na faixa de temperatura maior eles observaram que a presença de oxigênio ocorre sob a forma de TiO_2 . Nesse caso apesar de ainda ser observado um significativo crescimento de grão, isso não implica em uma limitação da densidade máxima do sinterizado.

Um aspecto, que merece destaque na definição das condições de produção de bons sinterizados de TiB_2 , é a dificuldade de comparação e avaliação entre as propriedades medidas por diferentes autores. O uso de diferentes técnicas, em diferentes condições e com ausência de detalhes sobre o processo de medida criam, por exemplo, uma grande imprecisão quanto ao real valor da dureza deste material na forma de sinterizado. Levando em conta essa situação, (Munro 2000) fez uma revisão de trabalhos que já publicavam valores das propriedades deste material, e, tendo em vista a grande discrepância entre eles, se propôs a investigar as propriedades físicas, térmicas e mecânicas deste cerâmico como função da densidade e do tamanho de grão. Usando análise de tendências, relações de propriedades e métodos

de interpolação, ele conseguiu estabelecer uma tendência coerente dos valores das propriedades do TiB_2 policristalino, independentemente do tipo de processamento empregado para obter os compactos.

É dentro deste contexto, de alta dificuldade de obtenção reprodutiva de compactos bem sinterizados de TiB_2 , que a técnica de alta pressão aparece como uma boa possibilidade para sinterizar este material de uma maneira mais simples, eficaz e reprodutiva.

2.4.3 Técnicas Convencionalmente Usadas para obtenção de TiB_2

Para se obter TiB_2 policristalino totalmente denso podem ser usados vários métodos incluindo sinterização à pressão ambiente, compactação a quente (hot pressing), compactação isostática a quente (hot isostatic pressing) (Tomota *et al.*,1996), sinterização por microondas (Holcombe 1991) e compactação dinâmica (Wang *et al.*,1994).

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

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

Os compactos a verde são pré-sinterizados em vácuo ou em fluxo de gás inerte (Ar , H_2) entre 800°C e 1400°C. A pré-sinterização permite a remoção dos ligantes orgânicos, que são usualmente adicionados para se obter um corpo verde autossustentado. Essa pré-sinterização evita mais tarde a contaminação do forno da sinterização pela pirólise de aditivos e também

facilita o acabamento final, que é difícil e caro após a sinterização final, devido à dureza dos boretos.

A sinterização pode ser realizada em vácuo ou em fluxo de gás inerte (Ar, H₂), em fornos de resistência de grafite, tântalo ou tungstênio. Normalmente são usadas placas de grafite como suporte. No entanto, em contato com grafite alguns boretos formam eutéticos que fundem de 2200°C a 2500°C. Para limitar a interação entre as placas de grafite e as partes sinterizadas, as placas podem ser borrifadas com pós de boretos. Porém, o melhor procedimento, apesar de não ser o mais econômico, é usar suportes do mesmo material que está sendo sinterizado, embora alguma adesão possa ocorrer.

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

Uma alternativa à sinterização usual é o uso de sinterização ativada. Os métodos de ativação em sinterização de boretos podem ser divididos em dois grupos: (a) ativação por adição de poucos por cento em peso de determinados metais, principalmente metais de transição (por exemplo, pós finos de Fe, Ni, Co, Cr, Pt, Pd, etc.); (b) ativação por adição de cloretos destes metais, quando eles são redutíveis ao metal por hidrogênio, durante a pré-sinterização. Apesar de, no caso específico de boretos, ainda existirem dúvidas sobre o mecanismo de ativação por adição de metais, que envolve alterações nos valores de tensão e difusão superficial, ele está relacionado à estrutura eletrônica do metal aditivo. Uma terceira possibilidade de ativação, que também se mostra efetiva, é a feita por adição de carbono (Baik, *et al.*, 1987).

Metais como ferro, cobalto e níquel também foram os primeiros aditivos usados como fase líquida para sinterizar TiB₂ (Baik, *et al.*, 1987) e (Itoh, *et al.*, 1990). Entretanto, estes metais reagem com TiB₂ para formar boretos metálicos (MB, M₂B e M₂B₆), que são mais frágeis que o diboreto de titânio. Alguns autores mostraram que certas ligas de Fe-Ni, quando adicionadas em quantidades controladas à mistura, antes da sinterização, previnem a formação

de boretos secundários indesejáveis. O uso dessas ligas, no entanto, é prejudicado, porque as propriedades de molhabilidade das ligas líquidas Fe-Ni não são boas e a microestrutura final em TiB_2 não é homogênea. Já o cobalto é um metal com melhores propriedades de molhabilidade em TiB_2 , e sua alta dureza a quente é também uma propriedade importante em ferramentas de corte.

Quando é usado o método da compactação a quente, são necessárias temperaturas da ordem de $2000^\circ C$ para a densificação de TiB_2 . Nessa temperatura há um crescimento excessivo de grãos gerando microtrincas. Na tentativa de melhorar essa microestrutura, estudos de compactação a quente de TiB_2 (Ferber, *et al.*, 1983) obtiveram amostras com pouco ou nenhum crescimento de grão, submetendo a amostra à temperatura de $1425^\circ C$ com adição de níquel metálico. Sem o níquel estes pós teriam de ser compactados a quente a temperaturas de $2000^\circ C$ para atingirem a densificação completa com um tamanho médio de grão de $40 \mu m$.

Além de metais, a presença de outros contaminantes pode afetar significativamente a sinterização de TiB_2 . O efeito da presença de oxigênio sobre a microestrutura e densificação em amostras de TiB_2 sinterizadas em vácuo e compactadas a quente foram examinadas por (Baik *et al.*, 1987). No caso da compactação a quente ($1400^\circ C$ a $1700^\circ C$) o oxigênio promove o crescimento de grão pelo aumento da cinética de evaporação-condensação e limita a densidade máxima atingível. No caso da sinterização em vácuo ($1700^\circ C$ a $2050^\circ C$) o oxigênio se mantém presente como óxido de titânio e os poros e grãos aumentam pelo aumento da difusividade superficial. Para inibir o crescimento de grão é sugerido que o conteúdo de oxigênio seja limitado em até 0,5 % em peso, ou seja, usado um aditivo que remova o óxido de titânio.

Os tempos longos e as temperaturas elevadas dos processos de sinterização são os fatores de limitação da aplicação comercial de cerâmicos de TiB_2 . O uso de aditivos, apesar de diminuir essa dificuldade deve ser controlado, para que não ocorra uma degradação das propriedades do compacto.

2.4.4 Sinterização em Alta Pressão TiB_2

O uso de altas pressões é uma rota bastante promissora para melhorar as condições de sinterabilidade de materiais como TiB_2 . Além de promover uma maior compactação do pó de partida, uma tensão externa aplicada irá somar-se à tensão superficial como força motriz para o processo de sinterização (Kislyi 1989) e (Liao, *et al.*,1997). Adicionar, pressões extremamente elevadas, permitem a deformação plástica, mesmo de materiais de baixa ductilidade, promovendo um contato íntimo e extenso das partículas. Isso tende a diminuir o tempo e/ou as temperaturas necessárias para uma boa sinterização, evitando o crescimento excessivo de grãos, sem o uso de aditivos. Esses aditivos, que são utilizados diminuem a dureza dos sinterizados, mais são, normalmente, indispensáveis para uma boa sinterização como a do TiB_2 à pressão ambiente, ou quando técnicas convencionais de compactação a quente, são usadas.

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

Na literatura, podem ser encontrados alguns estudos exploratórios, realizados por autores que produziram TiB_2 (Miyamoto, *et al.*,1984), e SiC (Yamada, *et al.*, 1985) usando um método que chamaram de sinterização por auto combustão a alta pressão (HPCS). O trabalho foi feito numa faixa restrita de pressão em que a síntese e a sinterização de boretos e carbetos foi conduzida em um único passo. Esses autores submeteram uma mistura de $Ti+2B$ a 3 GPa e a uma corrente elétrica de 400 A por 1 segundo com o objetivo de provocar a ignição por SHS e produziram compactos de TiB_2 com

densidade de 95% e dureza de 20 GPa. Os valores de densidade foram comparáveis aos obtidos quando pó de TiB_2 é sinterizado a $1900^\circ C$ por uma hora em 3 GPa. Em outro trabalho obtiveram corpos de SiC com 90% da densidade teórica e dureza de 21 GPa a partir de uma mistura de pós de Si e C na proporção de 1 para 1.

Submeteram a mistura a 3 GPa e a uma corrente elétrica que gerou uma temperatura de $2000^\circ C$ durante alguns segundos. As vantagens apontadas pelos autores foram:

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

Na mesma linha trabalharam (Bhaumik et al., 1999) para sintetizar e sinterizar SiC em alta pressão e alta temperatura. Uma mistura de Si e C (razão molar de 1:1,05) foi submetida a uma pressão de 3 GPa e temperaturas entre $1827^\circ C$ e $2627^\circ C$ por 1 s a 300 s, sendo obtida uma densidade de $3,21 \text{ g/cm}^3$ (98% da densidade teórica) e uma dureza de 22 GPa. Em outro trabalho, Bhaumik e colaboradores produziram compósitos de TiB_2 -NiAl (10 – 30 % em vol.) por sinterização reativa a alta pressão e por compactação a quente reativa.

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

Como comparação, esses mesmos autores realizaram a sinterização da mesma mistura usando compactação a quente convencional (a pressões intermediárias). A técnica de compactação a quente reativa foi usada para

sinterizar a mistura, previamente compactada a frio a uma pressão de 400 MPa. Esse compacto foi colocado em uma matriz de grafite e submetido a uma pressão de 20 MPa. A temperatura aplicada foi de 1650°C em atmosfera de argônio por 30 min, em um forno de indução, o que resultou na formação das fases Ni_2B e AlB_2 . A fragilidade dos compósitos ($2,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ - $3,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) aumentou, mas apresentaram melhor dureza Vickers (15 GPa - 22 GPa) que aqueles fabricados por sinterização reativa em alta pressão.

Em um trabalho mais recente Bhaumik et al., (2000) fabricaram compactos de TiB_2 e $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ por HPS (sinterização a alta pressão) com densidades de 98% para o que foram necessárias temperaturas de 2477°C resultando num alto crescimento de grão e tenacidade a fratura baixa. Com adição de TiC ao TiB_2 há uma queda na temperatura necessária para a sinterização (1977°C) e o tamanho de grão obtido é fino apresentando tenacidade a fratura de $3,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Os valores de dureza ficaram entre 19,2 GPa e 24,6 GPa para o TiB_2 e entre 22,6 GPa e 23,9 GPa para o $\text{TiB}_2\text{-TiC}$. Em experimentos feitos por HPCS (sinterização por auto-combustão a alta pressão) das misturas de partida, foram obtidos compactos com densidade de 99%. A temperatura mínima para ocorrer a ignição e a reação auto sustentada foi de 1977°C. Os compactos de TiB_2 e $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ preparados por HPCS obtiveram melhores tenacidades a fratura do que aqueles preparados por HPS. Foi usada uma prensa de 200 tonf em uma câmara de bigornas cúbicas (área da face da bigorna igual a 10 mm^2). Em um experimento típico foi aplicada a pressão de 3,0 GPa. O pó foi preparado por moinho de bolas em hexano por 24 h, sendo seco e desgaseificado a 427°C sob vácuo (10^{-4} torr) por 2 h, antes da síntese.

2.5 Sinterização de compósitos de $\text{TiB}_2\text{-Al}$ usando o método HP-HT

Entre as várias partículas de cerâmica, o diboreto de titânio (TiB_2) está previsto para ser um dos melhores reforços para compósitos, devido à sua elevada dureza (3400 HV), seu elevado ponto de fusão ($3225 \pm 25^\circ\text{C}$), baixa densidade ($4,451 \text{ g/cm}^3$), alta condutividade elétrica, boa estabilidade química, boa resistência à corrosão e excelentes propriedades tribológicas (James 1994), (Lu 2000). Matkovich e colaboradores

mostraram que a densificação dos sinterizados de TiB_2 são muito difíceis de se conseguir. Pois, na sinterização de TiB_2 puro sem pressão, a temperatura de sinterização precisa ser muito elevada com valores maiores que $2200^\circ C$ e a densidade dos materiais sinterizados não é maior que 95% da densidade teórica. O processo de sinterização por prensagem a quente tem sido eficaz na sinterização do TiB_2 . As principais características da sinterização por prensagem a quente incluem a temperatura de sinterização abaixo do ponto de fusão, maior velocidade de sinterização, e uma microestrutura uniforme dos materiais sinterizados. Estudos mostraram que a prensagem a quente aumentou a densificação de TiB_2 significativamente (Matkovich 1977), (Rosso 2003).

Sulima e colaboradores, (2007) em um de seus trabalhos produziu diboreto de titânio pelo método de altas pressões e altas temperaturas (HP-HT). Neste caso as ações simultâneas da pressão e da temperatura influenciaram para uma sinterização de curta duração (poucos minutos) em comparação com a sinterização livre (sem a presença da pressão) que é um processo mais demorados que leva varias horas. Vale ressaltar, que o TiB_2 foi sinterizado sem a utilização de agentes de sinterização. Desta forma podemos observar que com a aplicação da temperatura de $1500 \pm 50^\circ C$ e pressão de $7,2 \pm 0,2$ GPa e tempo de 60 segundos estes parâmetros permitiram a obtenção do TiB_2 , sem fissuras. Os sinterizados obtidos foram caracterizados com densidade muito elevada e propriedades isotrópicas excelentes.

O diboreto de Titânio é caracterizado tendo muitas vantagens em comparação com os tradicionais reforços de partículas cerâmicas, tais como carbetos de silício (SiC) ou alumina (Al_2O_3). Por exemplo, partículas de SiC reagem com o alumínio líquido para formar uma camada de reforço na matriz reagindo na interface. O produto da reação (Al_4C_3) proporciona uma maior dureza ao compósito, reduzindo assim suas propriedades (Lloyd *et al.*,1994). No entanto, as partículas de TiB_2 são termodinamicamente estáveis em alumínio líquido (Gotman *et al.*,1994). Assim, a adição de TiB_2 a uma matriz de metal pode melhorar significativamente a dureza, resistência química, e resistência ao desgaste, em comparação com outros reforços cerâmicos (Smith *et al.*,1996), (Viswanadham *etal.*,1989). Vários estudos foram feitos sobre a

utilização das várias técnicas para a fabricação de compósitos de TiB₂-alumínio, por metalurgia do pó convencional (Pandey *et al.*,1995), por prensagem a quente isostática (HIP) (Tjong *et al.*, 2006) e processos in situ (Zhang *et.al.*2007), (Wang *et.al.* 2007). O artigo de (Sulima *et al.*, 2008) estuda as propriedades e estrutura do compósito TiB₂-Al produzido por alta pressão e alta temperatura (HP-HT) com método de sinterização (Jaworska 2008).

No trabalho de (Sulima *et al.*,2008) os compósitos de TiB₂-Al foram fabricadas com o diboreto de titânio em pó (tamanho médio de grão abaixo de 10 µm, e pureza 99,9%) e pó de Al (tamanho médio de grão cerca de 100 µm de pureza 99,7%). A composição inicial da mistura para a preparação das amostras foram as seguintes 70vol.% TiB₂ + 30 vol Al.%.

As misturas dos pós foram colocadas em discos (15 mm de diâmetro, 5 mm de altura), prensados numa matriz de aço com uma pressão de 200 MPa. As amostras foram aquecidas utilizando uma junta de cerâmica em seu interno (grafite). Para a densificação dos pós dos compósitos foi utilizado o processo de alta pressão e alta temperatura (HP-HT). Os compactados foram obtidos a uma pressão de $7,0 \pm 0,2$ GPa as temperaturas de 520°C e 600°C. As amostras foram sinterizadas em HP-HT durante 60 segundos.(Sulima *et al.*, 2008).

A densidade dos sinterizados foi medida pelo método de hidrostática. A incerteza das medas não foi mais que 0,02 g/cm³ que nos deu um valor relativo de erro inferior a 0,5%.

Módulos de Young das amostras sinterizadas em HP-HT foram medidos baseando-se na velocidade das ondas de ultra-sons através da amostra utilizando detector de falha modelo Panametrics Epoch III. A precisão do calculado módulo de Young foi estimado em 2%.

As amostras para medidas de dureza e análise microestrutural foram preparadas metalograficamente. Os estudos de microdureza Vickers foram realizados utilizando microdurômetro FM-7, a carga aplicada foi de 0,98 N.

A caracterização química dos compósitos de TiB₂-Al foi realizada por difração de raios X utilizando radiação Cu KD e por microanálise de energia dispersiva de raios-X (EDS). As microestruturas foram observadas utilizando JEOL ISM-6460 LV microscopia eletrônica de varredura (MEV com uma tensão de aceleração de 30 kV).

Os resultados do processo de sinterização HP-HT foram apresentados para o compactado de TiB_2 -Al a temperatura de 520°C e 600°C, respectivamente. As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos TiB_2 -Al são apresentadas na Tabela II e Tabela III.

Tabela II Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos TiB_2 -Al (70vol.% TiB_2 + 30vol%. Al) obtido pelo método de HP-HT. (Sulima *et al.*, 2008)

Compactados	T (°C)	Densidade (Ro) [g/cm ³]	Ro/RTeor	Relação Poisson
TiB_2 -Al (1)	520	3.84	97	0.20
TiB_2 -Al (2)	600	3.94	100	0.19

Tabela III Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos TiB_2 -Al (70 vol.% TiB_2 + 30vol%. Al) obtido pelo método de HP-HT. (Sulima *et al.*, 2008)

Compactados	T (°C)	Módulo Young E [GPa]	E/E0 [%]	HV1
TiB_2 -Al (1)	520	171	42	200
TiB_2 -Al (2)	600	194	48	300

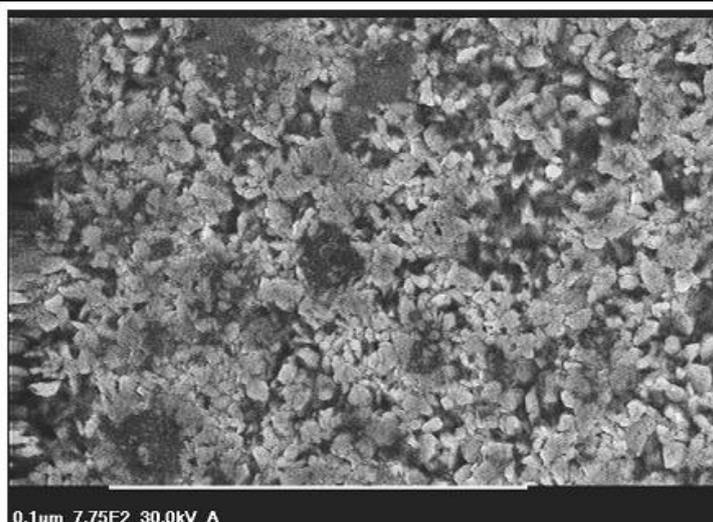


Fig.3. Microestrutura do composto Al- TiB_2 (amostra 1) após a sinterização a uma temperatura de 520°C. (Sulima *et al.*, 2008)

As amostras de TiB_2 -Al, que foram sinterizadas a uma temperatura de $520^\circ C$ atingiram a densidade de $3,84 \text{ g/cm}^3$ correspondente a 97% da densidade teórica ($3,94 \text{ g/cm}^3$). No entanto, o módulo de Young, coeficiente de Poisson, e dureza Vickers para esta temperatura foi de respectivamente 171 GPa e 0,20 e cerca de 200 HV1. As Figuras 3 e 4 mostram a microestrutura do composto e a análise de RX que indicam a presença apenas de TiB_2 e alumínio em compósitos sinterizado de TiB_2 -Al (Fig. 5). Os resultados dos testes indicaram que a microestrutura foi caracterizada como uma distribuição não homogênea do alumínio nos compósitos (área escura da Fig. 3. e 4 a, b). Além disso, pequenos grãos TiB_2 foram observados na área que continha a maior parte de alumínio. No entanto, nas áreas cinzentas os grãos (Fig. 4 a, c) são composto principalmente de fase de TiB_2 como pode ser visto na figura 4 a área 2 comprovado na figura 4 c. (Sulima *et al.*,2008)

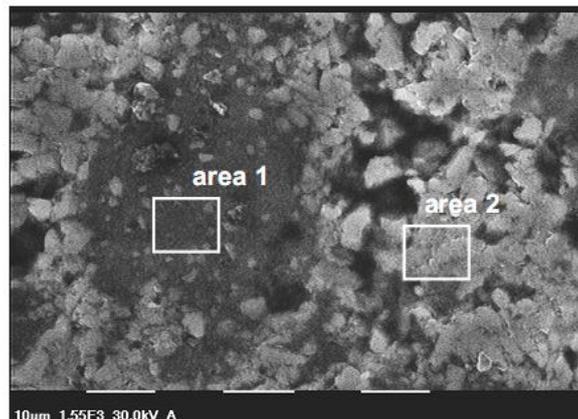


Figura 4 a. Microestrutura do compósito de TiB_2 -Al observada por MEV após a sinterização a uma temperatura de $520^\circ C$, e análise EDS correspondente

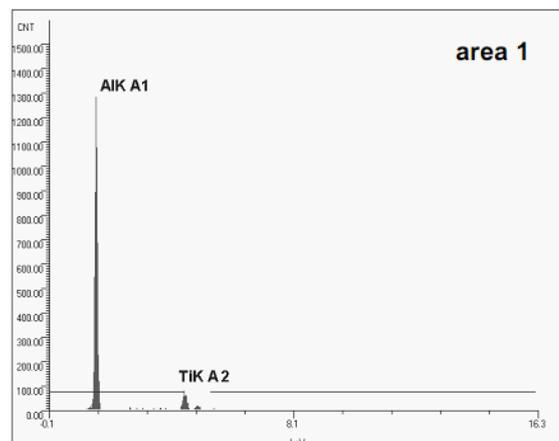


Figura 4 b. Varredura na área 1

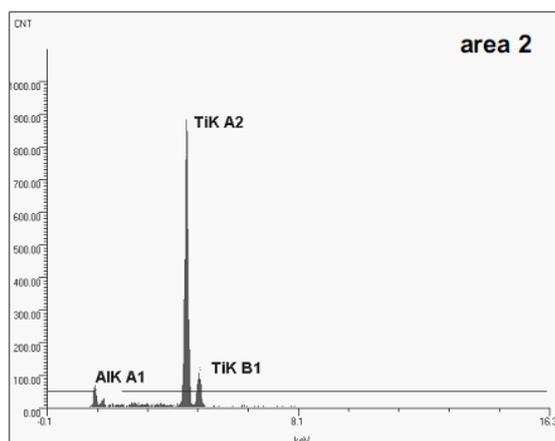


Figura 4 c. Varredura na área 2. (Sulima *et al.*,2008)

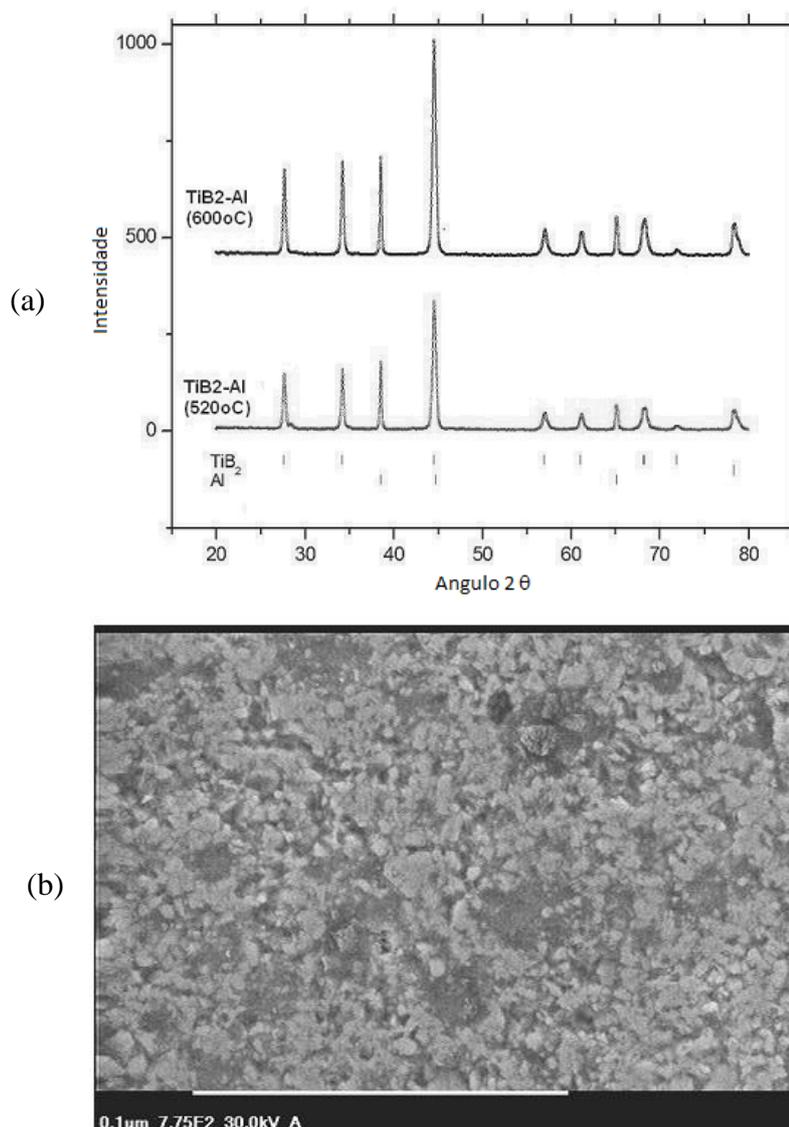


Fig. 5 – (a) Padrão de difração de raios de TiB₂-Al compósitos obtidos pelo método de HP-HT.(b). Microestrutura do compósito TiB₂-Al (amostra 2) após a sinterização a uma temperatura de 600°C. (Sulima *et al.*,2008)

No caso do composto $\text{TiB}_2\text{-Al}$, que foi sinterizada na temperatura mais alta de 600°C , a densidade foi de $3,94 \text{ g/cm}^3$ (Tab. VII). Este valor corresponde a 100% da densidade teórica ($3,94 \text{ g/cm}^3$). Além disso, o módulo de Young é 194 GPa , o coeficiente de Poisson é de $0,19$. A dureza Vickers média é de cerca de 300 HV1 para este composto. As melhores propriedades foram obtidas à temperatura mais elevada. As Figuras 5 e 6 mostram a microestrutura típica de compósito $\text{TiB}_2\text{-Al}$ após a sinterização a uma temperatura de 600°C . Em princípio, esta microestrutura é semelhante a microestrutura do compósito obtido à temperatura de 520°C . No entanto, investigações microestruturais indicaram que com a temperatura mais elevada ocorreu uma distribuição mais homogênea do alumínio nos compósitos (áreas escuras nas Figuras. 5 e 6 a, b), em comparação com os compactos que foram obtidos a temperatura de 520°C (áreas escuras na fig. 3). Além disso, na área de alumínio alguns pequenos grãos de TiB_2 foram observados na amostra a temperatura de 520°C . Além disso, estudos de MEV e EDS permitiram identificar a fase TiB_2 como áreas cinzentas de fase grãos nas Figuras 5 e 6 a

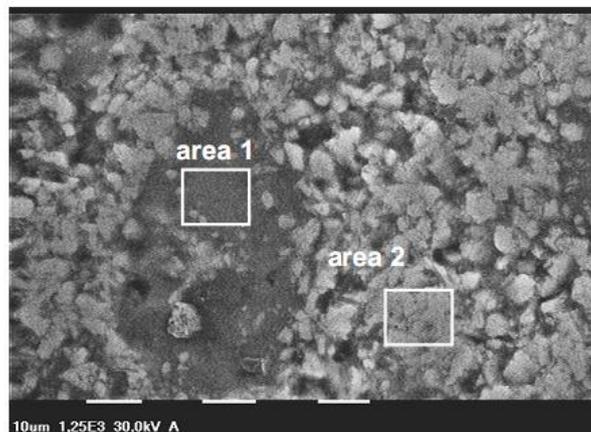


Figura 6 a. Microestrutura gerada por MEV do compósito $\text{TiB}_2\text{-Al}$ (amostra 2) após sinterização a uma temperatura de 600°C e análise EDS correspondente

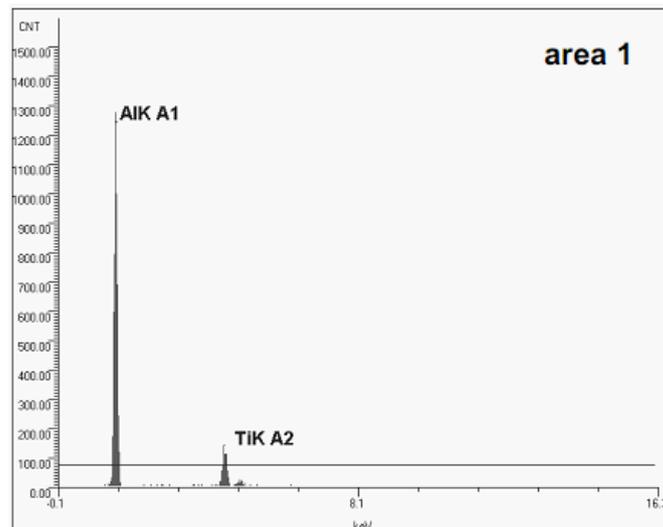


Figura 6 b. Varredura na área 1

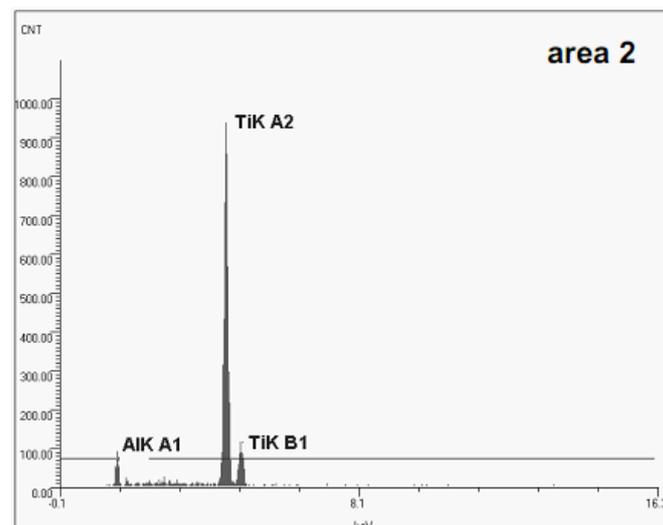


Figura 6 c. Varredura na área 2. (Sulima et al.,2008)

Os compósitos $\text{TiB}_2\text{-Al}$ contendo inicialmente 70 vol.% de TiB_2 foram sinterizados pelo método de HP-HT. Os testes indicaram que as propriedades e microestruturais do compósito de $\text{TiB}_2\text{-Al}$ depende da temperatura de sinterização. Assim aplicando a temperatura mais elevada deste trabalho a de 600°C resultou em propriedades superiores e amostras com microestrutura mais homogêneas dos compósitos $\text{TiB}_2\text{-Al}$. Os materiais são caracterizados com elevado nível de consolidação, R_o / R_{toer} para materiais sinterizados a 600°C pois seu resultado é de 100%. (Sulima *et al.*,2008)

2.6 Processo de usinagem

No processo de usinagem utiliza-se como ferramenta um material que possua dureza superior à dureza do material da peça. Desde o surgimento das primeiras ferramentas de corte até hoje, os materiais das ferramentas de corte vêm sofrendo inovações tecnológicas que permitem melhorar suas propriedades mecânicas, principalmente dureza e tenacidade. A conciliação destas duas propriedades, que são antagônicas, proporciona aumento de produtividade e diminuição dos custos de produção, uma vez que se consegue diminuir o desgaste das ferramentas de corte. Dentre a enorme gama de materiais utilizados na fabricação de ferramentas de corte com geometria definida para a usinagem de aços destacam-se o metal duro (liga de carboneto de tungstênio-cobalto), a cerâmica e o nitreto cúbico de boro.

2.7 Forças de Corte

A força de usinagem pode ser responsável direta pelo colapso da ferramenta de corte por deformação plástica e também influencia diretamente no desenvolvimento de outros mecanismos de desgaste. A força de usinagem pode ser considerada como dependente apenas de dois fatores principais que são a área dos planos de cisalhamento primário e secundário, e a resistência ao cisalhamento do material da peça nestes planos (Machado e Silva, 1999).

Desta maneira, se a variação de qualquer parâmetro do processo de usinagem alterar a área e a resistência ao cisalhamento nestes planos, haverá alteração da força de usinagem.

2.7.1 Fatores que Influenciam na Força de Usinagem

O aumento da profundidade de corte e do avanço irão aumentar diretamente as áreas dos planos de cisalhamento primário e secundário e com isso aumentar, quase na mesma proporção, as forças de usinagem.

De maneira geral a velocidade de corte tem pouca influência sobre a força de corte, desde que as velocidades utilizadas sejam superiores a

velocidade crítica, na qual não há surgimento da aresta postiça de corte (APC). Para velocidades de corte muito baixas, onde a APC ainda está ausente, o aumento da velocidade provoca diminuição da força de corte devido ao aumento da temperatura, e com isso, diminuição da resistência ao cisalhamento do material da peça. Com o surgimento da APC a força de corte diminui devido ao aumento do ângulo de saída efetivo e redução do plano de cisalhamento secundário. O crescimento da APC provoca redução da força de corte, que só volta a aumentar quando a velocidade de corte atinge valores nos quais a APC se torna instável. A força continua a crescer até o ponto onde a velocidade atinge o valor da velocidade crítica. Para velocidades acima da velocidade crítica, verifica-se experimentalmente que, a força de corte tende a sofrer uma pequena redução com o aumento da velocidade. O aumento de velocidade provoca uma maior geração de calor, que se por um lado tende a diminuir a força de corte devido a redução da resistência do material da peça, por outro torna o material mais dúctil, provocando o aumento do coeficiente de atrito no plano de escorregamento secundário, devido ao crescimento das junções das asperidades, o que favorece aumento da força de corte. A Fig. 7 (Trent, 1984) mostra a variação da força de usinagem com a velocidade de corte para alguns materiais.

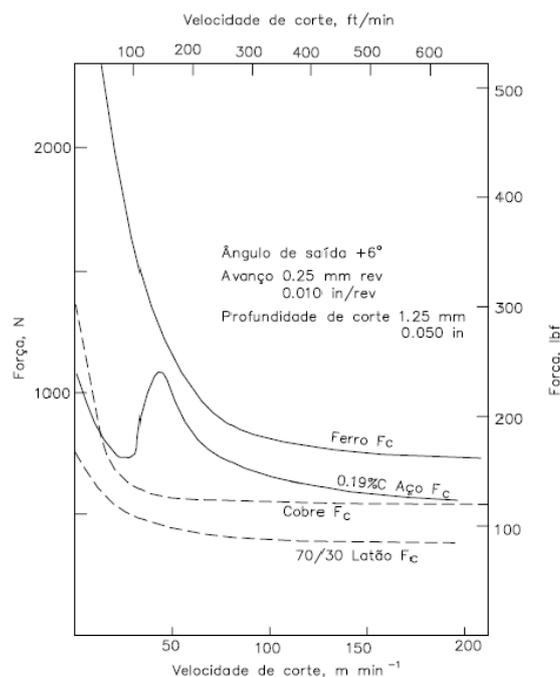


Figura 7 - Influência da Velocidade de Corte na Força de Corte (Trent, 1984).

As características da ferramenta de corte, material e geometria, também influenciam na força de corte. Se houver afinidade química do material da peça com o material da ferramenta, uma zona de aderência estável e forte será formada na área da seção de corte, aumentando o coeficiente de atrito na interface da ferramenta com a peça, e conseqüentemente, aumentando a força de corte. Entretanto, se não houver afinidade metalúrgica não existirão fortes ligações de aderência, o coeficiente de atrito será baixo e a força de usinagem reduzida. Com relação à geometria da ferramenta o fator com maior influência é o valor do ângulo de saída. Uma redução no ângulo de saída aumenta a área de contato cavaco-ferramenta, e impõe uma restrição maior ao deslizamento do cavaco sobre a superfície de saída, o que aumenta a força de usinagem.

Além do ângulo de saída o ângulo de posição também afeta o valor da força de usinagem. O aumento do ângulo de posição, mantendo-se o ângulo de posição secundário, provocará ligeira diminuição da força de corte (Machado e Silva, 1999).

Para a usinagem de materiais endurecidos, cuidado especial deve ser observado na escolha da geometria da ferramenta. Devido a alta resistência do material da peça, chanfro na aresta de corte e ângulo de saída negativos devem ser utilizados para aumentar a resistência da ferramenta. Entretanto, um ângulo de saída negativo grande aumentará muito a força de corte, provocará deformações plásticas mais severas e conseqüentemente elevadas temperaturas durante o corte, provocando um impacto negativo na performance da ferramenta (Chou *et al.*, 1994).

Além das variáveis citadas acima, o material da peça terá grande influência no valor da força de usinagem. De uma maneira geral, quanto maior a resistência do material da peça, maior a resistência ao cisalhamento nos planos de cisalhamento e com isto, maior será o valor da força de corte. Entretanto, como na grande maioria das vezes, o aumento da resistência está associado à baixa ductilidade e vice-versa, materiais com baixa resistência mecânica irão apresentar força de usinagem relativamente elevada, devido ao aumento do coeficiente de atrito na interface cavaco ferramenta.

Forças de corte na usinagem de materiais endurecidos não são muito superiores quando comparadas com as forças geradas na usinagem de

materiais recozidos devido à pequena quantidade relativa de deformação plástica do cavaco que ocorre na usinagem de materiais endurecidos e também da pequena área de contato cavaco ferramenta, a qual reduz a força de atrito. Mesmo assim, as forças de corte na usinagem de materiais endurecidos atingem valores de 30 a 80% superiores às forças na usinagem de materiais macios (Abrão, 1995).

A Fig. 8 mostra a variação da força de corte, força de avanço e força passiva com a seção de corte na usinagem de três materiais com diferentes valores de resistência a tração (Ferraresi, 1977).

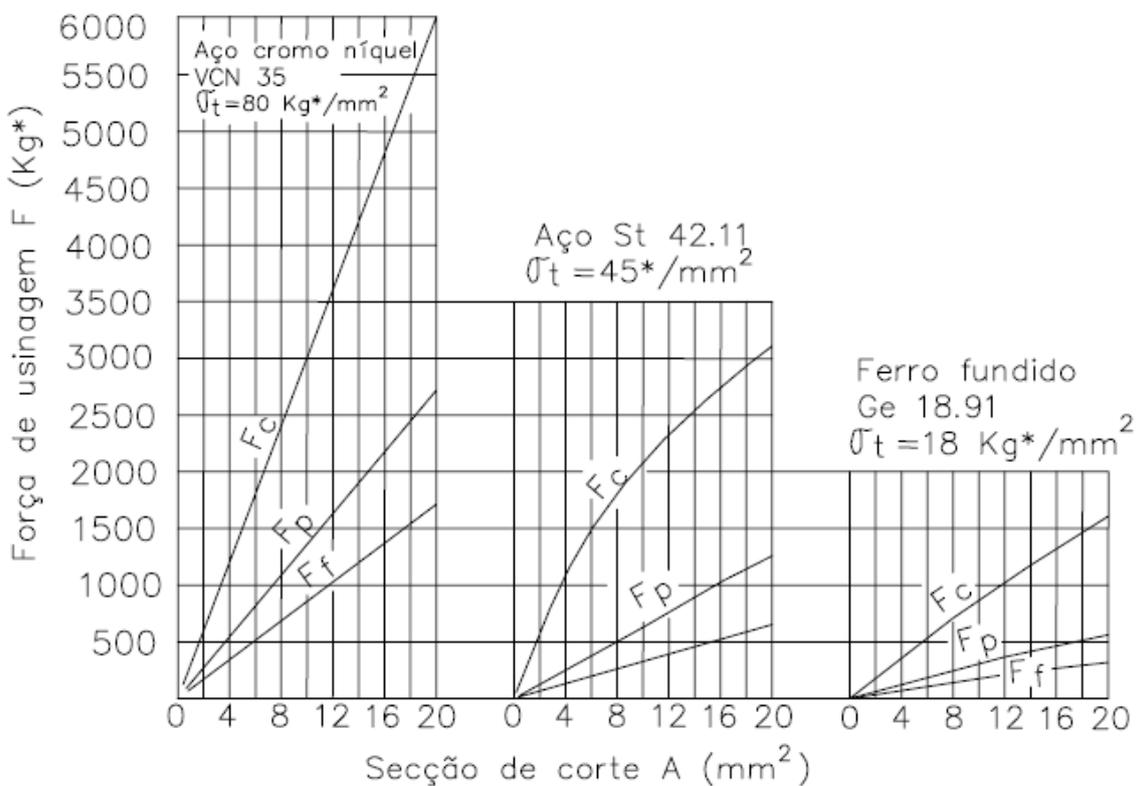


Figura 8 - Influência da Seção de Corte e Resistência do Material nas Componentes de Força de Usinagem (Ferraresi, 1977).

2.8 Desgaste e Mecanismos de Desgaste na Ferramenta de Corte

À medida que o material é removido da peça durante o processo de usinagem ocorre também perda de material na ferramenta de corte. Esta perda é indesejável, pois provoca alterações no formato e na geometria da ferramenta e irá afetar a rugosidade superficial e tolerâncias dimensionais da

peça usinada. Como os custos do processo são diretamente relacionados ao consumo das ferramentas e eficiência do processo, a compreensão dos mecanismos de desgaste que ocorrem durante a ação do corte é de vital importância para que se possa minimizar ou até mesmo evitar o desgaste das ferramentas.

2.8.1- Formas de Desgaste

Durante o processo de usinagem as partes mais solicitadas da ferramenta são a aresta de corte, a face (superfície de saída) e o flanco (superfície de folga).

Nestas regiões pelo menos três formas de desgaste podem ser identificadas:

- Desgaste por cratera, representado na Fig. 9 pela área A;
- Desgaste de flanco, representado pela área B da figura 9;
- Desgaste de entalhe (notchwear), áreas C e D da Fig. 9.

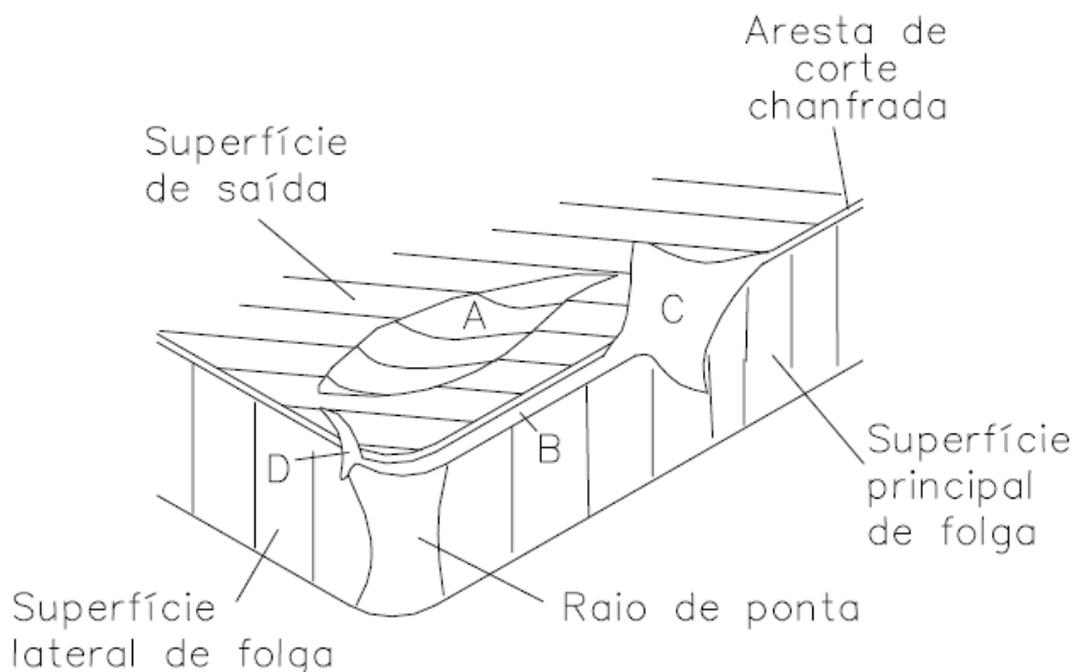


Figura 9 - Principais áreas de desgaste de uma ferramenta de corte (Abrão, 1995).

2.8.2- Desgaste de Cratera

O desgaste de cratera é a forma de desgaste mais comum que ocorre na superfície de folga da ferramenta. É geralmente associado com altas temperaturas geradas na interface cavaco ferramenta e ocorre devido a uma combinação entre os mecanismos de desgaste de difusão e aderência quando o cavaco se move sobre a superfície de saída (Abrão, 1995).

A profundidade da cratera K_T pode ser utilizada para determinar o desgaste da ferramenta e servir como critério de fim de vida da mesma. Como o desgaste de cratera é devido à difusão e aderência, ele é mais importante em ferramentas de metal duro do que em ferramentas de cerâmica em função da maior estabilidade química destas últimas. A Fig. 10 mostra a representação gráfica do desgaste de cratera com os parâmetros utilizados para medir esta forma de desgaste.

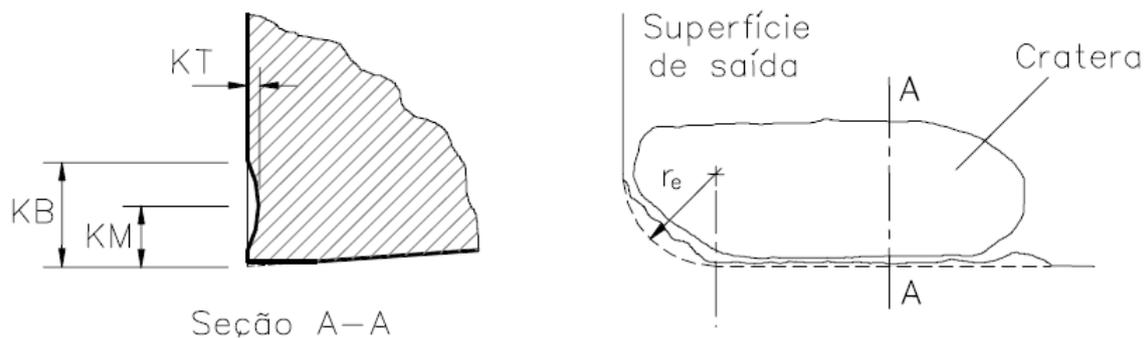


Figura 10 - Parâmetros utilizados para medir desgaste de cratera (ISO 3685, 1993)

O valor adotado pela ISO 3685 como fim de vida da ferramenta utilizando como critério a profundidade da cratera é obtido de acordo com a Eq. (1), onde f é o avanço em mm/revolução.

$$K_T = 0,06 + 0,3f \quad \text{Equação (1)}$$

A posição da cratera com relação à aresta de corte é importante para ocorrência ou não da falha catastrófica da ferramenta. Uma cratera larga e profunda, mas distante da aresta de corte pode ser menos perigosa do que

uma cratera mais fina e menos profunda mais próxima da aresta de corte. Por esta razão os valores de KM, distância entre a aresta principal de corte e o ponto mais profundo da cratera, e de KB, distância entre a aresta principal de corte e final da cratera, são medidos e podem ser utilizados como informação adicional no critério de fim de vida da ferramenta (ISO 3685, 1993).

A profundidade máxima da cratera usualmente ocorre próxima ao ponto médio do comprimento de contato entre o cavaco e a superfície de saída, onde se acredita atingir os maiores valores de temperatura. Desgaste de cratera excessivo altera a geometria da ferramenta e pode afetar adversamente a formação de cavaco e fragilizar a ferramenta (Abrão, 1995).

2.8.3- Desgaste de Flanco

O desgaste de flanco é a forma mais comum de desgaste de ferramentas de corte. O desgaste de flanco é relativamente fácil de ser medido e sua ocorrência resulta em perda do ângulo de folga, provocando com isso aumento do atrito entre a ferramenta e a peça, aumentando assim a força de usinagem.

Em geral, o desgaste de flanco é o principal fator limitante da vida da ferramenta e é um dos principais critérios de fim de vida utilizados em teste de usinagem.

Normalmente todos os materiais utilizados em ferramentas de corte possuem alta taxa de desgaste de flanco no início da usinagem, a qual diminui consideravelmente após certo tempo, atingindo um valor crítico, a não ser que velocidades de corte excessivas sejam utilizadas (ISO 3685, 1993). Com a continuidade do processo de corte, um segundo valor crítico é alcançado, e após este valor a taxa de desgaste de flanco volta a crescer drasticamente.

A Fig. 11 mostra os parâmetros empregados para determinação do desgaste de flanco de acordo com a norma ISO 3865.

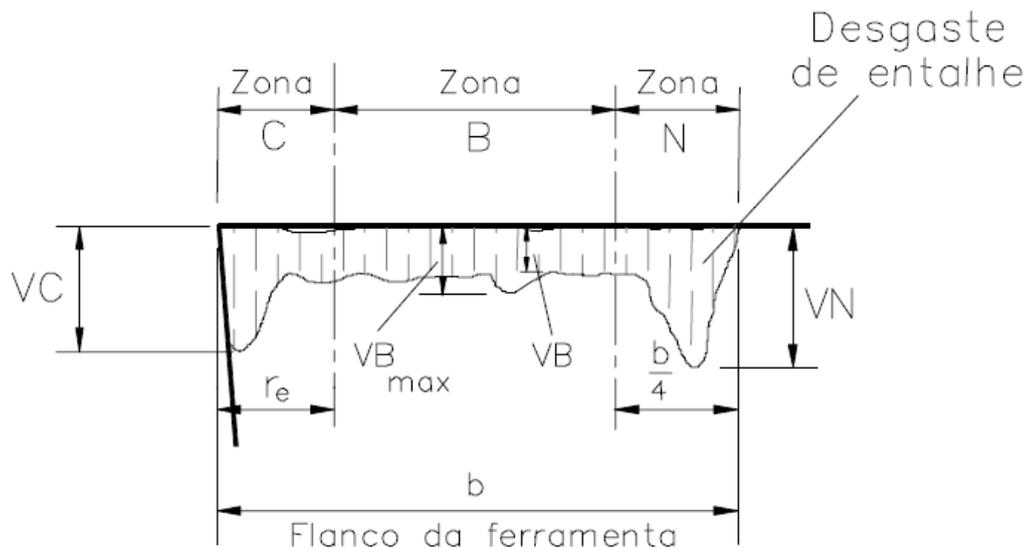


Figura 11 - Parâmetros utilizados para medir o desgaste de flanco (ISO 3685, 1993).

Segundo a norma ISO 3685 o critério de fim de vida mais utilizado nos ensaios de usinagem para metal duro, aço rápido e cerâmica é desgaste de flanco máximo (VBB Máx) igual a 0,6 mm e desgaste de flanco médio (VBB) igual a 0,3 mm.

2.8.4- Desgaste de Entalhe

O desgaste de entalhe acontece de forma combinada na face e no flanco da ferramenta e ocorre adjacente ao ponto onde a aresta principal de corte intercepta o material da peça. Em casos onde o desgaste de entalhe é predominante, como na usinagem de ligas de Ni com metal duro ou cerâmica, ele pode ser utilizado como medida de desgaste da ferramenta. Na Fig. 12 pode-se verificar uma ferramenta que apresenta desgaste de entalhe.

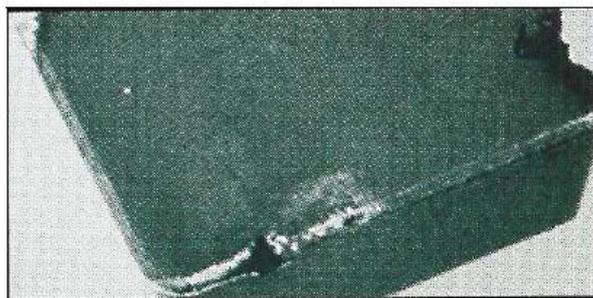


Figura 12 - Desgaste de Entalhe (Kennametal Hertel, 1995).

Como ainda não existe um consenso na literatura que explique exatamente a formação do desgaste de entalhe, alguns autores tratam esta forma de desgaste como um mecanismo de desgaste. O desgaste de entalhe ocorre principalmente na usinagem de materiais resistentes a altas temperaturas. Nas regiões onde o desgaste de entalhe acontece, as condições de escorregamento prevalecem e o mecanismo de desgaste envolve abrasão e transferência de material e é fortemente influenciado pelas interações com a atmosfera (Machado e Silva, 1999).

2.9- Mecanismos de Desgaste

As formas de desgaste se desenvolvem por vários mecanismos de desgaste.

Em todos os processos de usinagem os mecanismos de desgaste que ocorrem nas ferramentas de corte com geometria definida são basicamente os mesmos e estão apresentados na Fig. 13 (Trent, 1984).

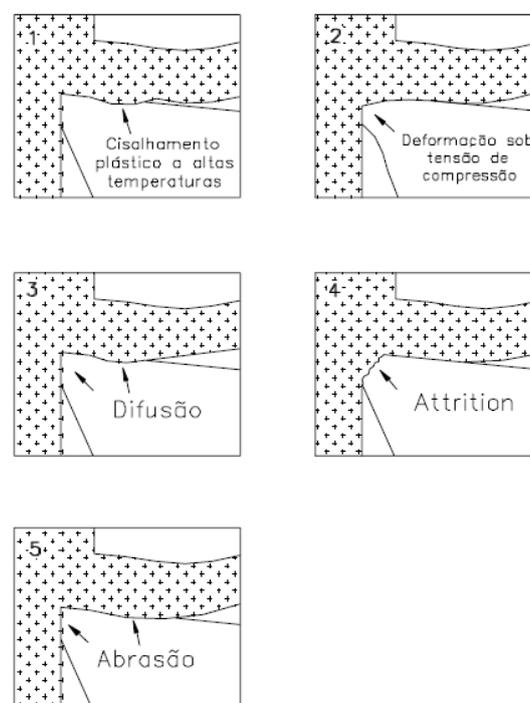


Figura 13 - Mecanismos e processos de desgaste que podem acontecer nas ferramentas de corte (Trent, 1984).

2.9.1 Deformação Plástica Superficial por Cisalhamento a Altas Temperaturas

Este mecanismo ocorre principalmente na usinagem de materiais que possuem elevado ponto de fusão utilizando-se ferramentas de aço rápido. Em função das elevadas temperaturas desenvolvidas na interface cavaco ferramenta a resistência ao escoamento do material da ferramenta diminui, e com isso as tensões de cisalhamento ali geradas são suficiente para causar a deformação plástica superficial (Machado e Silva, 1993). A Fig. 14 mostra uma ferramenta que sofreu deformação plástica superficial por cisalhamento a altas temperaturas.



Figura 14 - Deformação Plástica devido a Elevadas Temperaturas (Kennametal Hertel, 1995).

2.9.2- Deformação Plástica da Aresta de Corte sob Elevadas Tensões de Compressão

Ocorre principalmente na usinagem de materiais que possuem elevada dureza utilizando-se ferramentas de aço rápido e metal duro. A combinação de altas tensões de compressão com temperatura elevada na superfície de saída da ferramenta pode provocar deformação plástica da aresta de corte. Quando se utilizam altas velocidades de corte e avanço elevado, a deformação plástica leva a uma falha catastrófica, como mostrado na Fig. 15 (Kennametal Hertel, 1995).

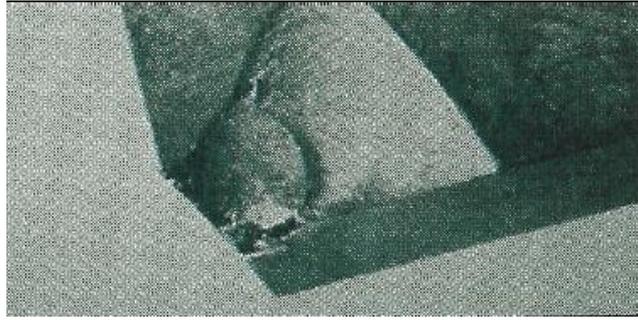


Figura 15 - Falha Catastrófica (Kennametal Hertel, 1995).

O aumento da taxa de remoção de material, da velocidade de corte ou do avanço são muitas vezes limitado pela deformação da ferramenta sob tensão de compressão na superfície de saída. Falhas devido à deformação plástica são mais prováveis em taxas de avanço elevados e quando se usina materiais de alta dureza. Ferramentas de metal duro com baixo teor de cobalto podem ser utilizadas em velocidades de corte e taxas de avanço mais elevadas por causa de sua maior resistência à deformação (Trent e Wright, 2000).

Ainda segundo (Trent e Wright 2000), ferramentas com ponta de corte mais fina ou com raio de ponta muito pequeno começam a deformação na ponta de corte em velocidades muito menores que ferramentas com grande raio de ponto.

2.9.3- Desgaste Difusivo

Como este mecanismo envolve a transferência de átomos de um material para o outro, e é fortemente dependente da temperatura e da solubilidade mútua destes materiais na zona de cisalhamento secundário. Para que haja difusão é necessário temperatura elevada e tempo suficiente para os átomos se moverem através da estrutura cristalina. Em usinagem, as temperaturas desenvolvidas na interface cavaco ferramenta são suficientemente altas para provocar o processo difusivo. Entretanto, como a velocidade do cavaco sobre a superfície de saída da ferramenta é relativamente elevada, não haveria tempo suficiente para a difusão ocorrer, se não fosse à existência de uma camada de material de aproximadamente 0,01 a 0,08 mm de espessura, que fica estacionária em contato com a ferramenta (Machado e Silva, 1993). Nessa região, conhecida como zona de aderência, a

velocidade do material assume valor zero, com isso há tempo suficiente para a difusão ocorrer. A renovação constante da zona de aderência, devido ao fluxo de material da peça, garante a continuidade do processo difusivo, uma vez que evita a saturação da zona de aderência mantendo um gradiente de concentração suficiente para a difusão.

Além disso, o material da peça na zona de fluxo (região localizada a cima da zona de aderência) possui elevada densidade de deslocações e sofre constante recuperação dinâmica e recristalização. Novos grãos e contornos de grãos são gerados facilitando a difusão, uma vez que a difusão através dos contornos é muito mais rápida do que a difusão através do reticulado, mesmo em condições estáticas (Trent e Wright, 2000).

Na usinagem de aço com ferramenta de metal duro o mecanismo de desgaste difusivo ocorre devido à formação de carbonetos complexos do tipo $(FeW)_{23}C_6$ na ferramenta. Estes carbonetos possuem uma resistência à abrasão muito menor que o carboneto de tungstênio original, o que provoca a fragilização da ferramenta de corte. O carboneto complexo de ferro e tungstênio se forma quando o ferro do aço se difunde para a matriz de cobalto da ferramenta, aumentando a solubilidade do carbono no cobalto de 0,07% para 2,1% (Machado e Silva, 1993). Com esta maior solubilidade, o carbono do aço também se difunde para a ferramenta promovendo a dissociação do carboneto de tungstênio. A adição de titânio e tântalo nas ferramentas de metal duro da classe P tem o objetivo de minimizar a formação deste carboneto complexo, impedindo o enfraquecimento da ferramenta.

O desgaste difusivo poderá atuar tanto na superfície de saída como na superfície de folga da ferramenta, e a taxa de desgaste irá aumentar com o aumento da velocidade de corte e com o aumento do avanço. As áreas desgastadas por difusão terão uma aparência lisa se observadas no microscópio ótico (Machado e Silva, 1993).

Segundo (Trent e Wright, 2000), o mecanismo de desgaste presente na craterização de ferramentas de WC-Co é o desgaste difusivo. Através da análise feita na seção da cratera de ferramentas de metal duro, não foi evidenciada deformação plástica por cisalhamento. Comparando-se o perfil da cratera com as isotermas formadas durante a usinagem de aço, verifica-se que a maior profundidade da cratera está associada às mais altas temperaturas

desenvolvidas, conforme mostrado na Fig. 16 Evidências de temperaturas, deduzidas a partir de observação de ferramentas de aço rápido e metal duro desgastadas, sugerem que quando ocorre a craterização de ferramentas as máximas temperaturas na interface cavaco ferramenta variam de 850° a 1200°C. Estas temperaturas são suficientemente elevadas para que a difusão em estado sólido ocorra. Além disto, as características da superfície são consistentes com o processo de desgaste por difusão sólida.

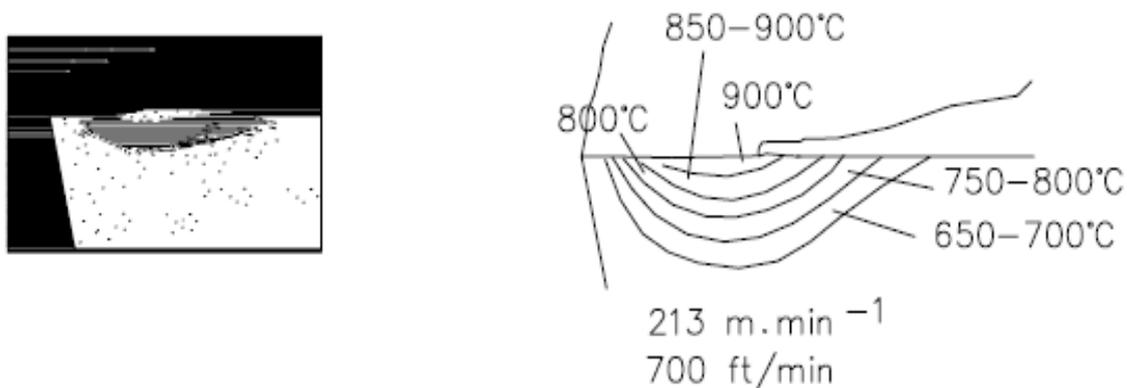


Figura 16 - Comparação entre profundidade de cratera e perfil de temperatura (Trent, 1984).

Apesar de o processo de difusão ser amplamente conhecido e estudado, taxas de difusão determinadas a partir de estudos de pares difusionais não podem ser utilizadas para prever a taxa de desgaste de ferramentas de corte, porque as condições na interface ferramenta são muito diferentes das condições estáticas utilizadas nos testes.

2.9.4- Desgaste por Aderência e Arrastamento - Attrition

O Attrition ocorre geralmente quando o contato do fluxo de material sobre a superfície da ferramenta for irregular. Em baixas velocidades de corte, quando surgir à aresta posça de corte e esta for instável, o contato com a ferramenta será menos contínuo e, sob essas condições, fragmentos microscópicos são arrancados da superfície da ferramenta e arrastados junto ao fluxo de material adjacente a interface. Além das baixas velocidades de corte, o corte interrompido e a profundidade de corte variável também

promovem o fluxo irregular de material favorecendo a participação do mecanismo de desgaste por attrition (Machado e Silva, 1993).

O desgaste por attrition ocorre com maior frequência na usinagem de peças delgadas, em máquinas com baixa rigidez, devido ao surgimento de vibrações que provocam o fluxo irregular de material (Trent, 1984).

Vista através de microscópio ótico a área desgastada por attrition possui uma aparência áspera. A superfície desgastada por attrition é muito mais áspera quando comparada a uma superfície desgastada por difusão. Entretanto, não há uma linha divisória bem definida entre estas duas formas de desgaste. Ambas operam simultaneamente. Superfícies desgastadas, quando o metal aderido é removido, apresentam frequentemente alguns grãos com aparência áspera e outros com aparência lisa (Trent e Wright, 2000).

2.9.5- Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo envolve a perda de material por deformação plástica ou fratura frágil do material da ferramenta através de microsulcamentos, microcortes ou microlascamentos, provocados por partículas duras, como carbonetos de cromo, vanádio e molibdênio, contidas no material da peça.

Além das partículas duras contidas no material a ser usinado, o desgaste abrasivo também pode ser provocado quando fragmentos da própria ferramenta são arrancados por attrition, adesão e arrastamento e se movimentam sobre a superfície da ferramenta de corte.

A resistência da ferramenta ao desgaste abrasivo não está relacionada exclusivamente com sua dureza a altas temperaturas, mas também com o seu coeficiente de tenacidade à fratura. Como o desgaste abrasivo ocorre por deformação plástica e por fratura frágil é importante o material possuir elevada dureza e elevado módulo de escoamento para diminuir a taxa de desgaste (Hutchings, 1992). Além disso, é importante que o material da ferramenta possua partículas com dureza maior que as do material a ser usinado.

2.9.6- Aresta Postiça de Corte

Aresta postiça de corte (APC) é o nome dado ao material que fica aderido ao redor da aresta de corte sobre a superfície de saída evitando o contato direto do cavaco com a ferramenta. A APC ocorre em baixas velocidades de corte e ela cresce até atingir um valor máximo, a partir do qual começa a diminuir com o aumento da velocidade de corte até que esta chegue a um valor crítico no qual a APC desaparece por completo. Em função da velocidade de corte ela passa por fases em que se mantém relativamente estável, instável e por último, acima da velocidade de corte crítica, ela desaparece totalmente. Na sua presença o fluxo de cavaco torna-se intermitente, promovendo mecanismos de adesão e de arrancamento de material (stick-slip), denominado por attrition. Ou seja, a APC simplesmente não pode ser considerada com um mecanismo de desgaste, pois associa a adesão, encruamento, geração de estado triaxial de tensões e nucleação e coalescimento de microtrincas. Na sua presença as formas de desgaste de cratera e de flanco são aceleradas.

A aresta postiça de corte é um problema significativo e ocorre na usinagem de materiais ferrosos e não ferrosos e não é usualmente observada quando se usina metais monofásicos (Abrão, 1999). A APC é indesejável, pois muda a geometria da ferramenta, aumenta o desgaste nas superfícies de saída e folga provocando um acabamento superficial ruim na peça usinada. A Fig. 17 mostra um inserto com aresta postiça de corte.



Figura 17 - Aresta Postiça de Corte (Kennametal Hertel, 1995).

CAPÍTULO – III

3. METODOLOGIA

No presente trabalho, os experimentos realizados tiveram por objetivo o estudo da tecnologia e o desenvolvimento de compósitos, à base de diboreto de titânio com nitreto de alumínio, em altas pressões e altas temperaturas por meio de sinterização cíclica.

3.1 Materiais

Os pós utilizados nos experimentos foram de TiB_2 e AlN com pureza de 99,9% para os pós de TiB_2 e de 99,97% de pureza para os pós de AlN os pós com tamanho de partícula $10\pm 2\mu m$, também foi utilizado tubos aquecedores de grafite fabricados no setor (altura de 7 mm, diâmetro externo de 7mm e diâmetro interno de 5mm), tampas constituídas de 50%p de grafite e 50%p de calcita também fabricadas no setor de materiais super duros (SMSD), cápsulas russas de calcita, com diâmetro interno de 7mm e altura de 8mm e tarugo de ferro fundido nodular para ensaio de torneamento.

3.2 Procedimento Experimental

Nesta etapa do trabalho foram aplicados os métodos para obtenção dos sinterizados de TiB_2-AlN .

3.2.1 Caracterização da matéria-prima e preparação das amostras

A montagem da célula reativa utilizada no presente trabalho consistiu, primeiramente, na mistura homogênea dos pós de TiB_2 e AlN que foram preparadas em um almofariz e misturadas com um pistilo sendo que esta mistura foi feita manualmente por vários minutos até que se observasse uma cor única para os pós misturados. Para cada amostra preparada, foram utilizados 70%p de TiB_2 e 30%p de AlN , estes valores foram utilizados, pois como reportado da literatura este é o valor máximo que pode ser utilizado para

sinterização de TiB_2 -AlN (Li *et al.*, 2002). A figura 18 mostra a mistura dos pós de TiB_2 -AlN após mistura apresentando uma mistura homogênea com uma cor cinza em todo seu conteúdo.



Figura 18 - Pós de TiB_2 -AlN após mistura.

Como meio comprimível no dispositivo de alta pressão (DAP), foram utilizadas cápsulas deformáveis de calcita. Devido a não condutividade elétrica da mistura de TiB_2 -AlN, foi utilizado tubo aquecedor de grafite com 7 mm de altura e paredes de 1 mm e tampa de grafite de 1 mm, a fim de prover o aquecimento necessário da mistura através da passagem de corrente elétrica pela célula da reação. Todos os componentes foram cuidadosamente preparados. Desta forma garantiu-se a uniformidade da distribuição da temperatura no sentido axial e radial. Os componentes utilizados para preparação das amostras e sua disposição final podem ser visualizados na figura 19.

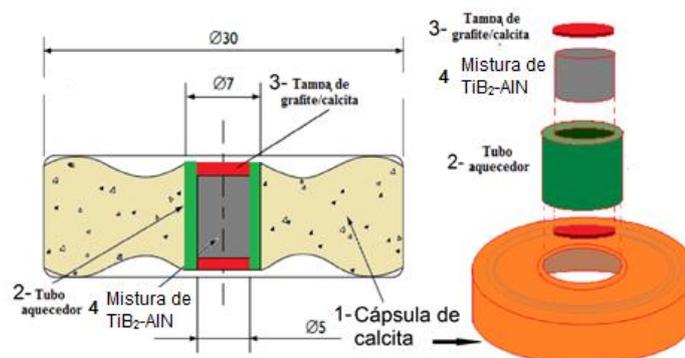


Figura 19. Componentes da montagem da célula reativa: (1) cápsula de calcita; (2) Tubo aquecedor; (3) tampa de grafite/calcita; (4) compacto verde da mistura reativa. (Junior, 2007)

3.2.2 Calibração dos parâmetros de sinterização do DAP

Devido à impossibilidade da medição direta da pressão e temperatura no interior da câmara de compressão, o processo de calibração da pressão foi realizado utilizando determinados materiais que apresentam transições de fase em pressões conhecidas, que podem ser verificadas pela variação de resistividade elétrica. Como calibrantes foram utilizados o Bismuto, que apresenta transições de fase em 2,55 e 7,7 GPa, e o Seleneto de Chumbo (PbSe), o qual apresenta transição em 4,3 GPa.

O processo foi realizado passando uma corrente elétrica constante através do calibrante. Em função da pressão aplicada no cilindro da prensa hidráulica, fez-se o monitoramento da variação da resistência elétrica no momento de transição de fase do calibrante. Sendo assim, obteve-se a curva de calibração do dispositivo, que representa a relação entre a pressão no interior da câmara de compressão e a pressão no cilindro principal da prensa.

O valor da calibração da pressão utilizada na realização dos experimentos do presente trabalho foi aplicado de acordo com prévia calibração, calibração esta realizada em um trabalho anterior no setor (Vianna, 2004), o qual utilizou ambos os calibrantes cotados anteriormente.

O procedimento de calibração de temperatura foi realizado através da utilização de uma cápsula deformável, um tubo de alumina protetor e termopar, (cromel-alumel) conforme apresentado nas figuras 20 e 21. Foi feita a medição da temperatura para diferentes valores de potência e de pressão com o auxílio de um multímetro. A calibração da temperatura também foi aplicada de acordo com o trabalho desenvolvido por Junior (Junior, 2007).

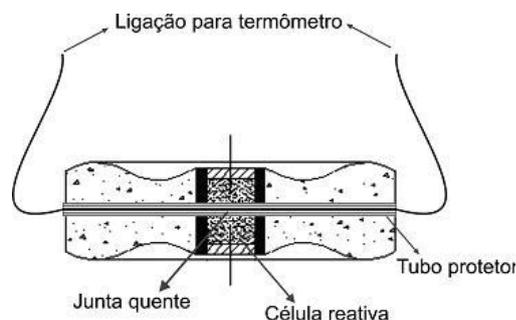


Figura 20. Esquema de montagem do termopar para a calibração de temperatura no DAP. (Junior, 2007).

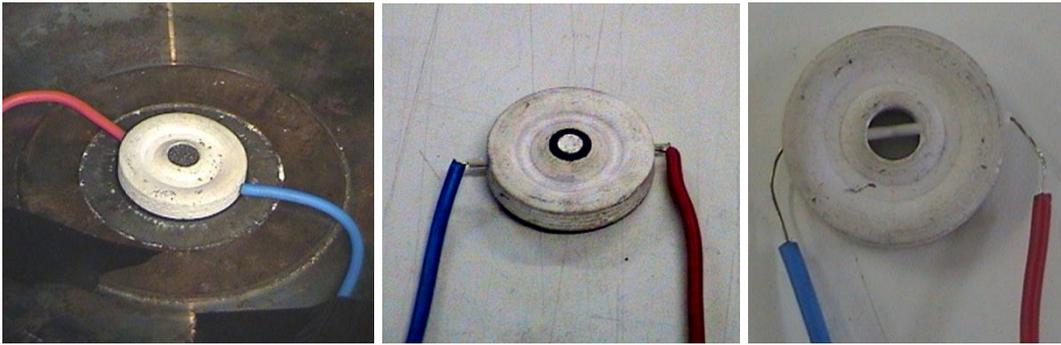


Figura 21 - Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar pronto para a execução da calibração da temperatura (Junior, 2007).

3.2.3 Procedimento de Sinterização

Um dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade toroidal foi utilizado no presente trabalho para prover os parâmetros de sinterização em uma prensa hidráulica especial de 630 ton. A figura 22 mostra a prensa 630 ton.



Figura 22- Prensa 630 ton. Disponível no SMSD/LAMAV

Foi realizado um regime de sinterização baseado na aplicação cíclica dos parâmetros de temperatura e pressão. Cada ciclo de sinterização consiste

no aumento de pressão a aproximadamente 16 Mpa que equivale a 7 GPa na célula reativa, aquecimento a aproximadamente 1500 °C por um tempo de 3 min (180segundos). A utilização do software supervisor da prensa de 630 ton – Eclipse Escada – permitiu que os parâmetros de sinterização (pressão, temperatura e tempo) fossem pré-programados e executados automaticamente. Este programa ainda armazena os reais valores de pressão e temperatura durante a sinterização. Na figura 23 está ilustrado um gráfico de sinterização pré-programado para a realização das amostras com 5 ciclos de pressão e temperatura.

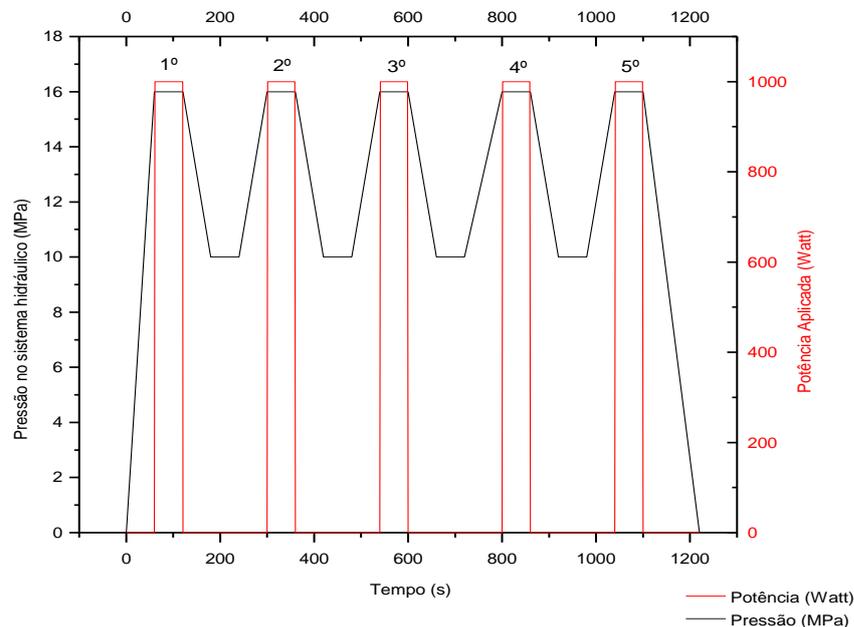


Figura 23. Gráfico de sinterização pré-programado para 5 ciclos, com indicação dos mesmos.

Foi avaliado o processo de sinterização com variações entre 1 e 5 ciclos, sendo as amostras do grupo 1 sinterizadas somente com 1 ciclo, do grupo 2 com 2 ciclos, e assim sucessivamente. Para cada grupo foram sinterizadas 10 amostras, num total de 50 compósitos a base de TiB₂-AlN.

O objetivo desta variação foi avaliar se o número de ciclos influenciava consideravelmente na qualidade do produto sinterizado para, desta forma, otimizar a produção do mesmo. A descrição das amostras sinterizadas neste trabalho sendo que para cada ciclo de sinterização foi representada com siglas STCI1-1, STCI1-2 e assim respectivamente para identificar cada ciclo e qual amostra utilizar em cada ensaio.

3.3 Caracterização dos compósitos a base de TiB₂ AlN

A avaliação das propriedades e características dos compósitos fabricados foi realizada utilizando técnicas de cálculo da densidade, cálculo de porosidade, análise termogravimétrica, microscopia confocal a laser, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de microdureza dos compósitos e ainda ensaios de torneamento. A descrição de cada etapa está apresentada nos itens a seguir.

3.3.1 Densidade

O cálculo da densidade se enquadra as situações reais, nas quais a amostra é composta por poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas, etc. O método que foi adotado considera todos os tipos de porosidades presente na amostra.

A densidade pode assumir diferentes significados como: Densidade teórica (ρ_T), Densidade aparente (ρ_a) e densidade relativa (ρ_R).

A densidade teórica (ρ_T) foi calculada de acordo com a regra das misturas, conforme mostra a equação 2.

$$\rho = \frac{m_{\text{tib2}} + m_{\text{AlN}}}{\frac{m_{\text{tib2}}}{\rho_{\text{tib2}}} + \frac{m_{\text{AlN}}}{\rho_{\text{AlN}}}} \quad (\text{equação 2})$$

A densidade aparente (ρ_a), massa seca (m_s), massa úmida (m_u) e massa imersa (m_i) foi obtida utilizando a equação 3.

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (\text{equação 3})$$

A densidade relativa (ρ_R) demonstra a diferença entre a densidade experimental do material sinterizado e a teórica, ou seja, é a razão entre a

densidade aparente da amostra e a densidade teórica do material, conforme apresenta a equação 4.

$$\rho_R = \frac{\rho_a}{\rho_T} \quad (\text{equação 4})$$

Estas densidades foram calculadas para 5 amostras após cada ciclo de sinterização.

3.3.2 - Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a mudança de massa da amostra é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Foi realizada TG em uma amostra de cada ciclo de sinterização. A velocidade de aquecimento foi de 5°/min a uma temperatura final de 1000°C. O equipamento modelo BP300 (figura 24) encontra-se instalado no LAMAV/UENF. O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra.



Figura 24 - Equipamento de análise térmica BP 300. LAMAV/UENF

3.3.3 – Microscopia Confocal a Laser

Para observação da microestrutura dos sinterizados foi utilizado o microscópio Confocal LEXT – 3D Measuring Laser Microscope Ols 4000 da marca Olympus. Este tipo de análise é adequado para avaliar a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação e formação de fases. Para a observação as amostras foram levadas para ensaio de compressão, onde depois de fraturadas foi possível fazer as análises das fases presentes.

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Após o procedimento de sinterização, uma amostra de cada parâmetro foi polida para a realização da análise por DRX para investigação da existência de novas fases formadas durante o processo de sinterização.

As amostras foram inicialmente limpas no ultrassom em álcool (10 min) e posteriormente analisadas utilizando o equipamento de difratômetro marca Shimadzu, utilizando a radiação de radiação Cu-K α , com passo 0,02°/ seg., $2\theta = 30 - 90^\circ$. Após a realização do ensaio, os resultados foram fornecidos em forma de tabela contendo os valores de intensidades dos picos de cada fase e seus ângulos 2θ , estes valores estão traçados em forma de gráfico, possibilitando a obtenção do difratograma. Os difratogramas obtidos foram analisados comparando os valores observados com os padrões (fichas) PDF, segundo o sistema JCPDS – Joint Comitee of Powder Diffraction Standards, a fim de identificar as fases presentes em cada amostra.

3.3.5 Ensaio de Compressão

Teste de resistência à compressão foi realizado para faturar as amostras para as análises microestruturais uma vez que as amostras sinterizadas não tem o tamanho padrão para este tipo de ensaio. As amostras foram fraturadas em máquina universal de ensaios INSTRON, a 0,1mm /min. Foi utilizada uma amostra de cada ciclo de sinterização.

Após estes ensaios, uma amostra por tipo foi submetida à microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal a laser, com o propósito de observar a microestrutura das superfícies de fratura.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As seções das amostras fraturadas foram feitas para a realização da análise por MEV. Após serem limpas com o ultrassom (10min), foi realizada esta análise em imagem topográfica, a partir de imagens com elétrons secundários, com o objetivo de avaliar a fratura e aspectos relevantes acerca do grau de sinterização obtido.

Na análise por MEV também se avaliou a homogeneidade da sinterização dos cristais de TiB_2 -AlN, identificando as fases presentes como as camadas de ligante formadas associando o aspecto dessas camadas com as propriedades apresentadas pelos compósitos.

Também foi utilizado o espectrômetro de fluorescência por energia dispersiva de raios X (EDS), visando à determinação qualitativa e semi-qualitativa dos elementos em vários pontos de interesse das amostras, para que se tenha uma indicação das possíveis formações de fases.

3.3.7 Ensaios de Torneamento

Os ensaios de torneamento foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho do compósito produzido em cada ciclo de sinterização em condições reais de trabalho e também foi utilizada uma amostra comercial de Kiborit II como meio comparativo. Para a realização dos ensaios, foi utilizado um torno semiautomático modelo ROMI TORMAX 20A, disponível no SMSD/LAMAV (figura 25). Além disso, foi necessário o uso de um porta ferramenta para fixação dos insertos sinterizados, conforme apresentado na figura 26.



Figura 25 - Torno semiautomático modelo ROMI TORMAX 20A

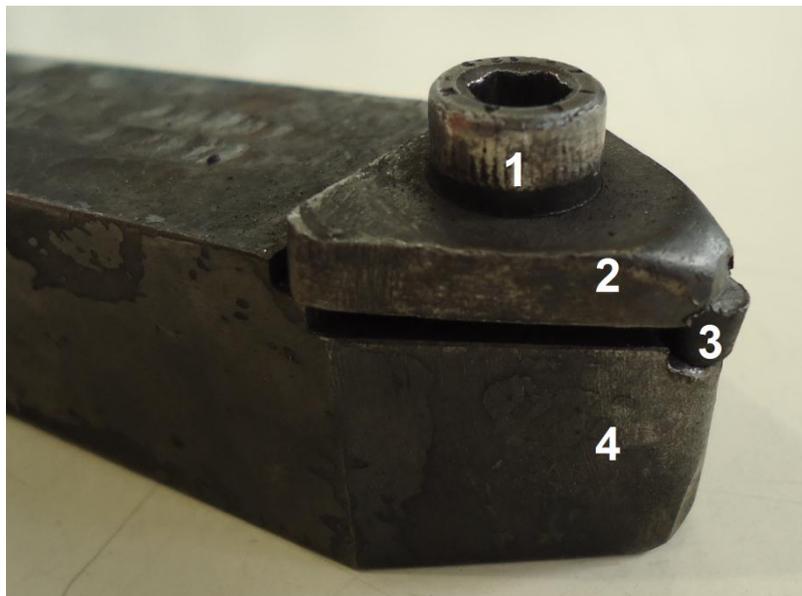


Figura 26. Porta-ferramenta utilizado para realização dos ensaios de torneamento: (1) parafuso de fixação; (2) arruela de fixação da amostra; (3) composto de TiB_2-AlN ; (4) suporte (porta ferramenta);

A condição de desgaste foi avaliada em função da perda de massa do composto, em operações de torneamento externo (cilindragem) de uma peça de ferro fundido nodular (este material é muito duro e por isto sua trabalhabilidade em torno é muito difícil) (Ferraresi, 1977). Os parâmetros empregados no processo estão apresentados na tabela IV e foram definidos de

acordo com os valores utilizados para operações de desbaste grosseiro, conforme apresentado por alguns fabricantes (Trent, 1984, Abrão, 1995).

Tabela IV Parâmetros utilizados nos ensaios de torneamento.

Velocidade de Corte (V)	Avanço (a)	Profundidade de Corte (p)	Refrigerante
(m/min)	(mm/rot)	(mm)	
630	0,2	0,5	sem uso

Após 10 operação de desbaste efetuadas, a amostra foi retirada do porta ferramenta e pesada na balança SCALTEC SBC31 com incerteza de 0,001g esta análise foi realizada em 5 amostras de cada ciclo de sinterização.

3.3.9 Ensaios de microdureza do compósitos

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

A dureza de um sólido consiste na capacidade que ele tem de resistir à penetração de outro corpo, sem sofrer deformação constante, ou seja, a dureza de um material está relacionada ao seu limite elástico pela própria definição, podendo essa pressão média ser correlacionada diretamente com sua dureza. Existe uma relação entre os valores de dureza e a curva de tensão versus deformação do material (SASSO, 2008).

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

A Conversão de Hv →GPa é feita da seguinte forma :

$$\text{GPa} = \text{Hv} \times 0,009807$$

Equação (5)

As amostras foram submetidas ao teste de microdureza Vickers, utilizando microdurômetro Shimadzu Type M, com carga de 19,614 N, pelo tempo de 10 segundos. Foram realizadas medições em nove pontos diferentes da superfície das amostras para estimar os valores de microdureza este ensaio foi realizado em 3 amostras de cada ciclo de sinterização para análise comparativa.

Capítulo IV

4. Resultados e discussão

4.1 – Aspectos Gerais

O objetivo central dos experimentos realizados nesta tese foi desenvolver compósitos superduros, a partir de TiB_2 e AlN , para aplicação em ferramentas de usinagem, em particular na usinagem de ferro fundido. Foi avaliado o efeito quantidade de ciclos de sinterização para pesquisas em relação às propriedades dos compósitos produzidos.

Conforme mencionado na metodologia, a preparação da mistura dos pós iniciou-se com mistura manual dos pós. A composição da mistura de partida é constituída por 70% de TiB_2 e 30% AlN . Essa composição foi escolhida visando à obtenção de compósitos bem densificados conforme dados reportados da literatura (Xu, 2002).

O processo de sinterização foi automaticamente monitorado via registro dos parâmetros de pressão, corrente, tensão, tempo. No compósito de TiB_2 - AlN , a sinterização foi feita com pressão e potencia constante de 16MPa e 1300W respectivamente e tempo de 180s para duração de cada ciclo de sinterização, sendo que com esta pressão e potência no interior do dispositivo equivalem respectivamente a 7 GPa e 1500°C, parâmetros estes verificados na calibração do experimento. Na figura 27 está apresentado um gráfico típico obtido a partir do registro dos parâmetros indiretos do processo para a sinterização com cinco ciclos para a amostra de TiB_2 - AlN .

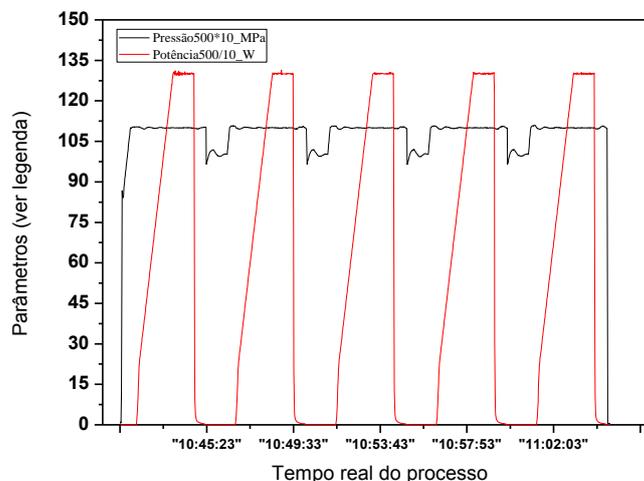


Figura 27 – Registro dos parâmetros indiretos do processo de sinterização.

4.2 – Microestrutura e densidade

Foram sinterizadas 50 amostras, sendo que para cada quantidade de ciclos foram obtidas 10 amostras. Na figura 28 estão apresentadas amostras dos compósitos, assim como a ferramenta de usinagem equipada com um dos insertos produzidos nesta tese.



Figura 28 – Compósito obtido e ferramenta equipada com um dos compósitos

Segundo a literatura a densidade teórica de um compósito depende da quantidade de fases presentes no material (McKie 2009). De acordo com a equação 2, foi calculada a densidade (ρ) teórica do compósito, é $\rho = 4,05 \text{ g/cm}^3$.

A densificação das amostras sinterizadas do compósito $\text{TiB}_2\text{-AlN}$ apresentaram um ótimo resultado em todos os ciclos de sinterização, este ensaio de densificação foi realizado em 5 amostras de cada ciclo de sinterização a densidade foi calculada pelo princípio de Arquimedes e seus resultados são apresentados na tabela V.

Tabela V – Resultado das medidas de densidade.

Quantidade de ciclos	Densidade (g/cm^3)	Densidade Relativa(%)	Erro relativo(%)
1	3,8644	95,4	$\pm 1,4$
2	3,9153	96,6	$\pm 1,8$
3	3,8868	95,9	$\pm 2,2$
4	3,9592	97,7	$\pm 1,3$
5	4,0294	99,5	$\pm 0,5$

As amostras de 1 ciclo apresentaram uma densidade media de 95,4%, mostrando que os sinterizados mesmo com 1 ciclo tem um bom nível de

densificação em comparação com a densidade teórica do sinterizado, os sinterizados com 2 ciclos tiveram uma densificação 96,6%, revelando que neste parâmetro de sinterização as amostras ficaram com uma melhor densidade, as amostras de 3 ciclos tiveram uma leve queda em sua densificação 95,9% isto pode estar relacionado com as fases presentes e com a formação de poros na estrutura do compósito, mais se levarmos em consideração o erro relativo esta amostra esta dentro dos parâmetros de densificação para este sinterizado, onde as amostras de 1 a 3 ciclos de sinterização tiveram uma alteração muito pequena em sua densidade.

Já as amostras sinterizadas com 4 ciclos tiveram uma densificação de 97,7% mostrando que as fases presentes em cada ciclo de sinterização devem influenciar em sua densificação como podemos notar na amostra sinterizada com 5 ciclos pois a mesma obteve um densificação de 99,5%.

A alteração da microestrutura correspondente à variação da densidade pode ser vista nas micrografias obtidas por microscopia confocal a laser (MCL) nas amostras de cada ciclo de sinterização após fratura por compressão como mostrado nas figuras 29 a 33.

Neste ponto é importante destacar a efetividade da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização, principalmente em relação à ação simultânea da pressão e da temperatura em pequenos intervalos de tempo (somente poucos minutos), que em comparação com outros métodos, onde a duração do processo de sinterização poder chegar até 2 horas (Sulima *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2007).

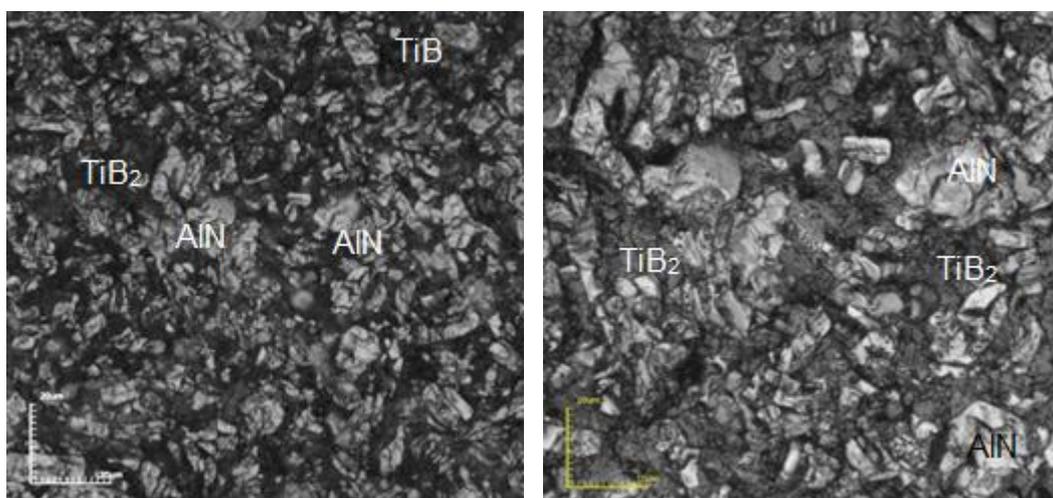


Figura 29 – Microestrutura do compósito sinterizado com 1 ciclo

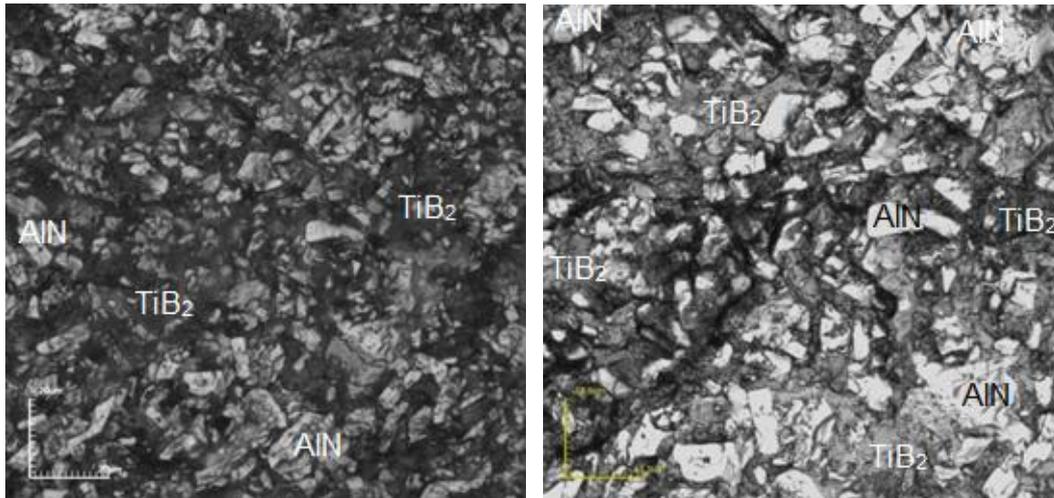


Figura 30 – Microestrutura do compósito sinterizado com 2 ciclos

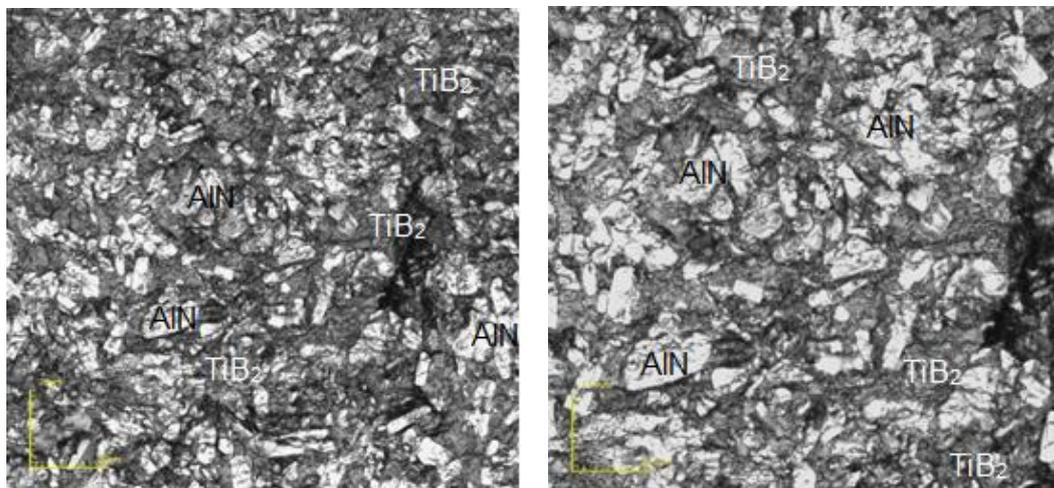


Figura 31 – Microestrutura do compósito sinterizado com 3 ciclos.

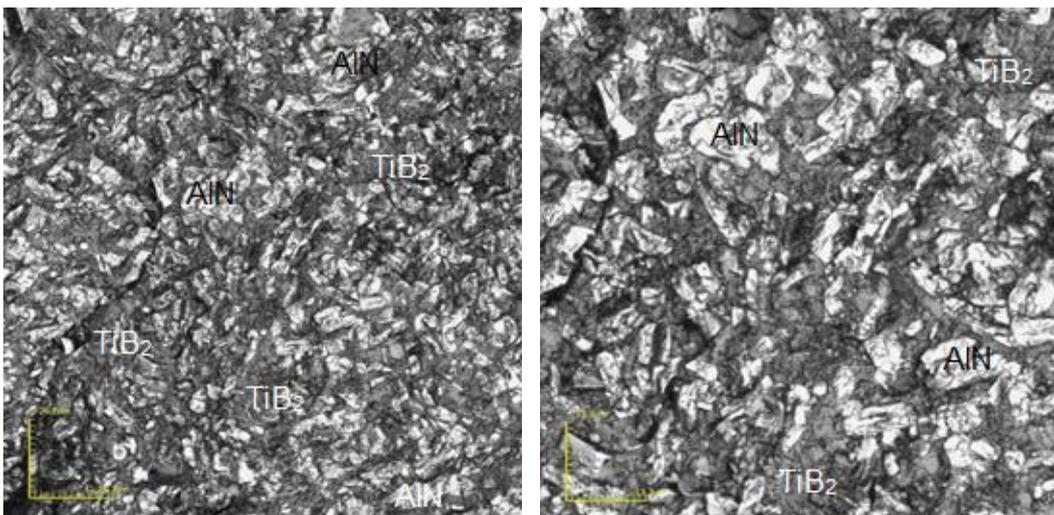


Figura 32 – Microestrutura do compósito sinterizado com 4 ciclos.

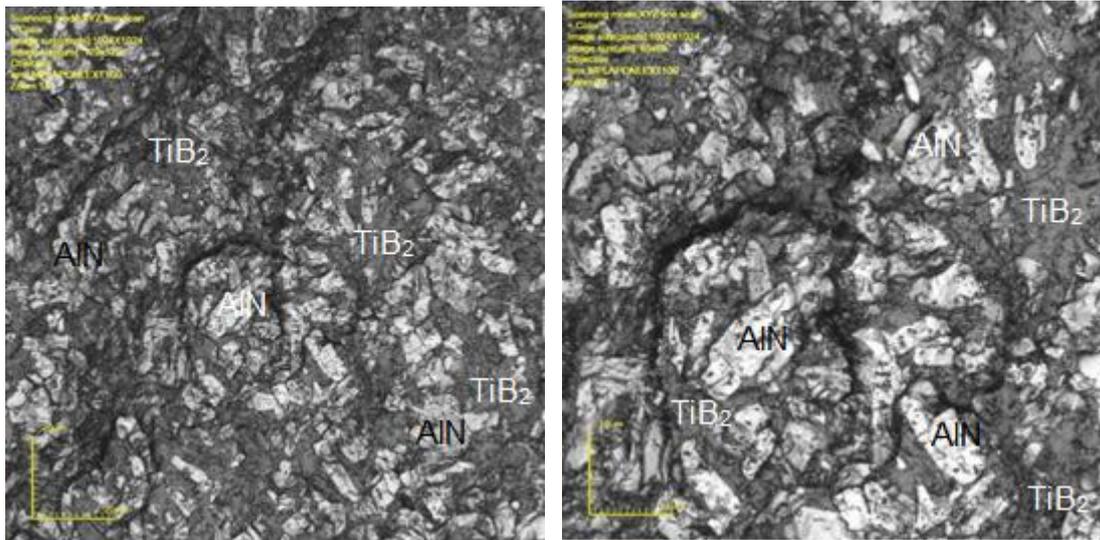


Figura 33 – Microestrutura do compósito sinterizado com 5 ciclos.

De forma geral, as amostras de TiB_2 - AlN em todos os ciclos de sinterização apresentaram uma estrutura regular e bem homogênea. Os compósitos sinterizados de 1 ciclo exibem uma estrutura onde os grãos tem tamanho médio de grão de $12\ \mu m$. Onde o tamanho médio de grão das amostras sinterizadas foram calculados por técnicas de stereologia e também pelo microscópio confocal a laser e comparados os resultados. Já nas amostras dos sinterizados com 2 ciclos nota-se que os grãos de cor clara (AlN) começam a diminuir seu tamanho estando agora com um tamanho aproximado de grão de $10\ \mu m$.

A diminuição do tamanho de grão é também observada nas amostras sinterizadas com 3 ciclos, atingindo um tamanho médio de $8\ \mu m$. Nos compactos obtidos com 4 ciclos foi observado os grãos de coloração mais clara começam a aparecer em menor quantidade e o tamanho médio dos grãos atinge $6\ \mu m$. Este mesmo efeito é também observado nos compósitos obtidos a partir de cinco ciclos de sinterização, onde o tamanho médio de grão ficou em torno de $5\ \mu m$.

Considerando-se a granulometria inicial dos pós de TiB_2 e AlN , nota-se o efeito benéfico da sinterização cíclica e do aumento do número de ciclos. O principal efeito consiste na eliminação quase completa da porosidade, como pôde ser visto na densidade e agora constatado nos compósitos sinterizados com cinco ciclos, e a diminuição do tamanho médio dos grãos.

Neste contexto podemos identificar que o AlN diminui a medida que o TiB_2 continua disperso em toda a amostra, desta forma indicando que o AlN + TiB_2 podem estar formando novas fases nos sinterizados.

Outro aspecto relevante sobre o efeito do número de ciclos refere-se à distribuição das fases na microestrutura, que pode ser observado nas figuras 34 a 38, onde é feita a análise por EDS.

De acordo com as análises por EDS, independente do número de ciclos, observa-se que os grãos de TiB_2 estão sempre envolvidos pela matriz formada principalmente por AlN e compostos resultantes da interação entre o diboreto de titânio e o nitreto de alumínio.

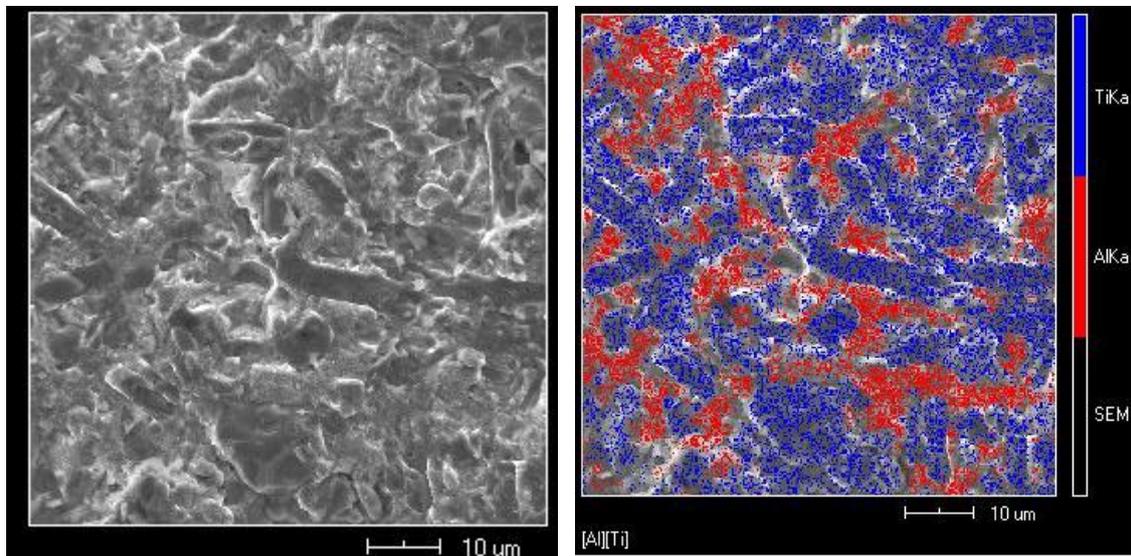


Figura 34 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 1 ciclo.

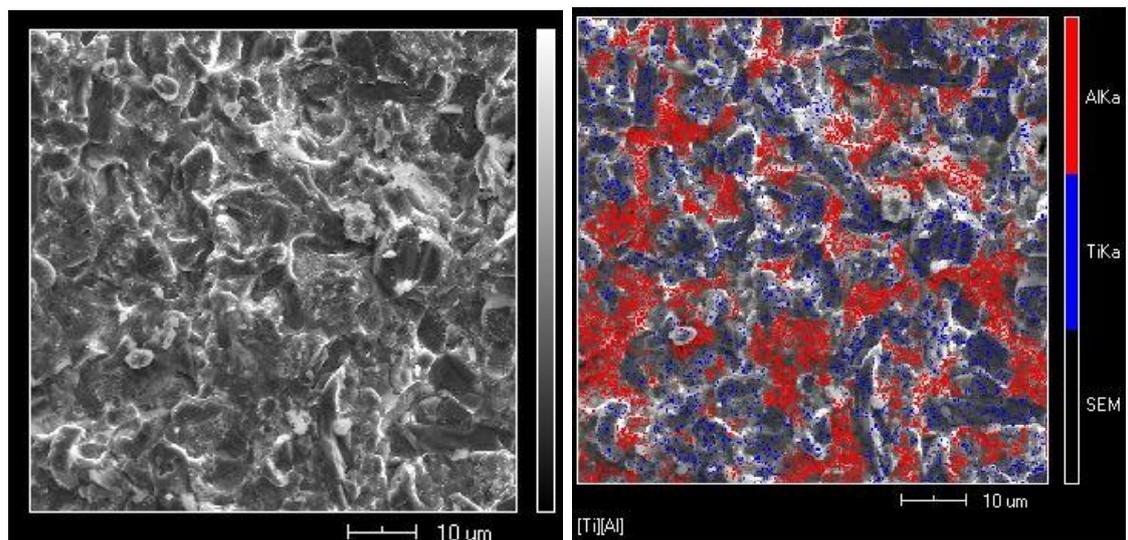


Figura 35 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 2 ciclos.

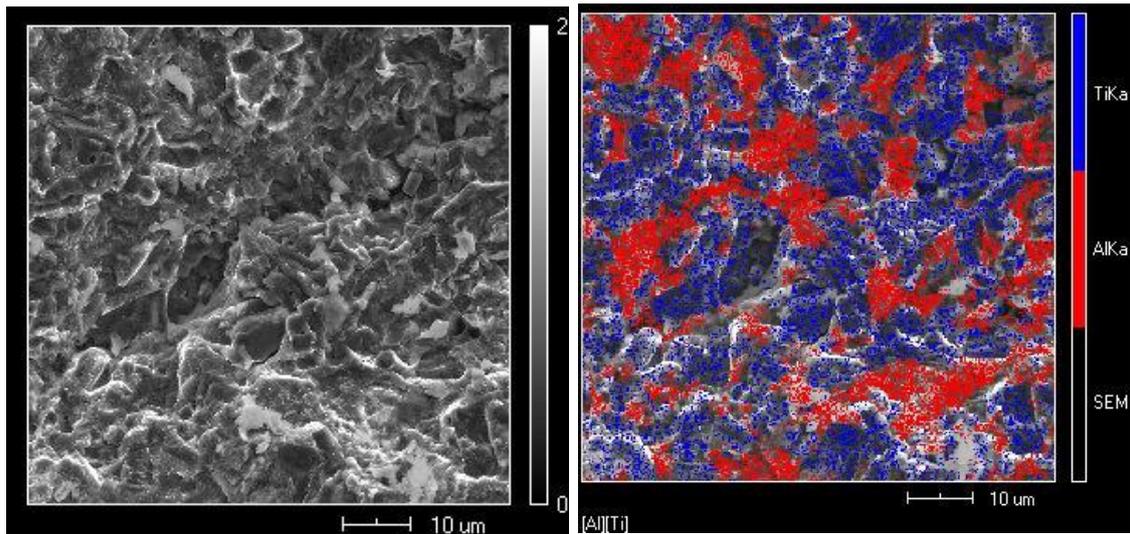


Figura 36 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 3 ciclos.

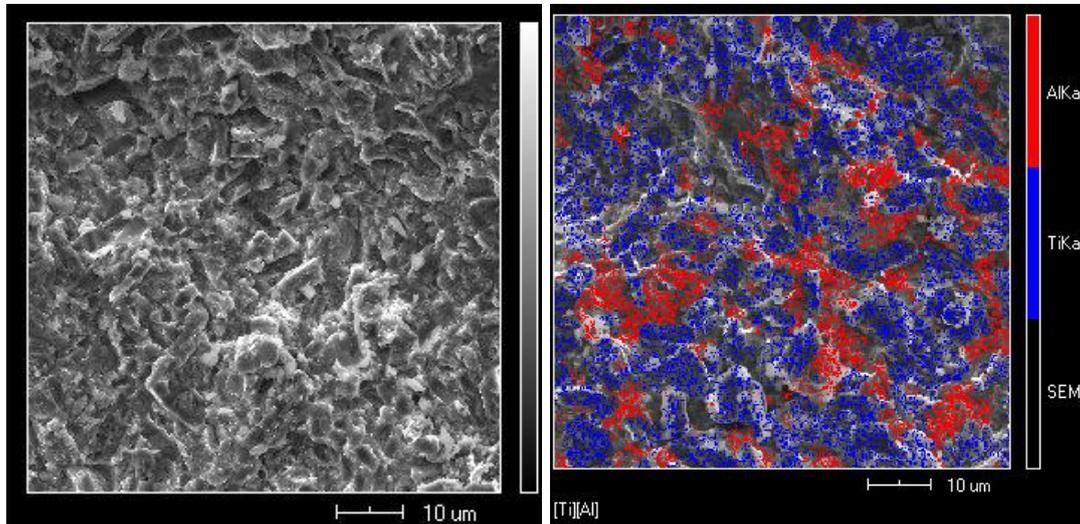


Figura 37 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizada com 4 ciclos.

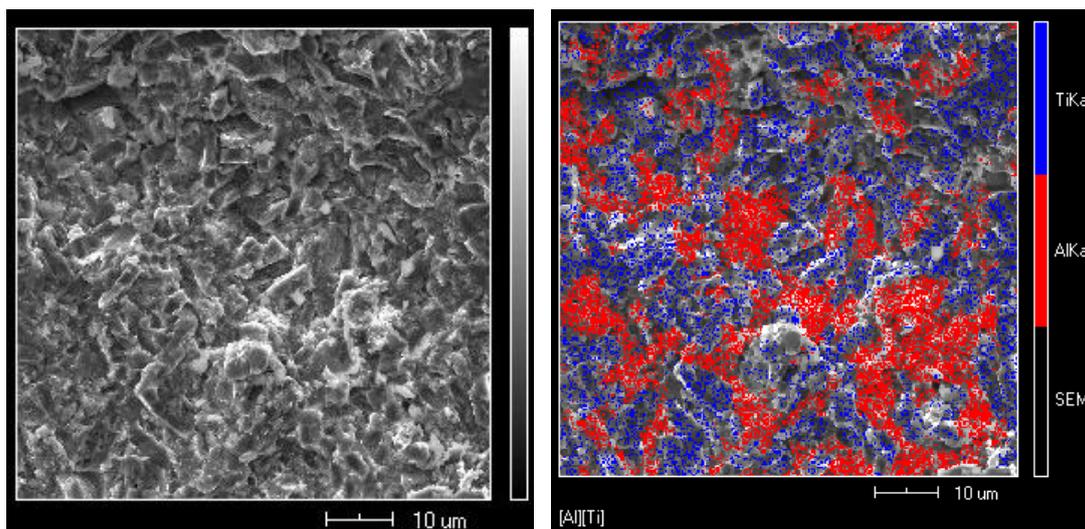


Figura 38 – Mapeamento por MEV/EDS da amostra sinterizadas com 5 ciclos.

A análise das fases presentes nos compósitos foi realizada por difração de raios X. Na figura 39 estão apresentados os difratogramas obtidos. Como era de se esperar, em todos os difratogramas foram identificadas as fases majoritárias do TiB_2 e do AlN . Foram ainda identificadas as fases referentes ao TiN , AlB_2 e ao Al_2O_3 .

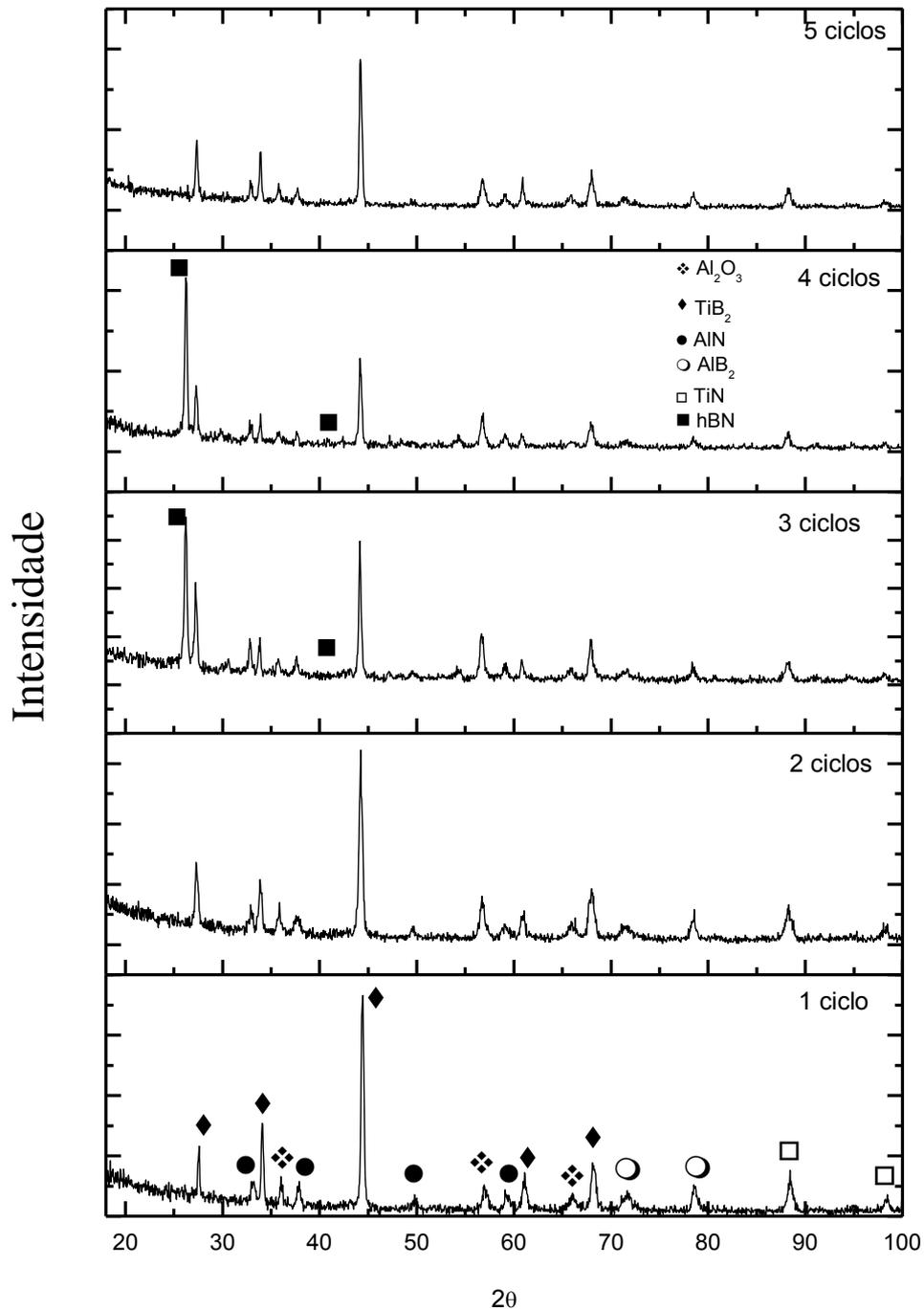


Figura 39 – Difratograma das amostras em função do número de ciclos.

Do ponto de vista qualitativo, observando-se os difratogramas, nota-se que o comportamento do alargamento e deslocamento dos picos é função das condições de processamento das amostras, ou seja, do número de ciclos de sinterização aplicados.

No difratograma da amostra com 1 ciclo de sinterização foram identificados os picos de Al_2O_3 , TiB_2 , AlN , AlB_2 , TiN , onde os picos do TiB_2 , e AlN , apareceram com uma maior intensidade, as outras fases presentes apareceram com picos de menor intensidade demonstrando uma menor solubilização entre os pós de partida na amostra com 1 ciclo de sinterização, para as amostras com 2 ciclos de sinterização os picos de Al_2O_3 , AlB_2 , TiN , começaram a ter uma intensidade maior, mais a fase dos pós de partida ainda continuam com maior intensidade. Nas amostras de 3 ciclos os picos dos pós de partida começam a diminuir e começa a aumentar os picos das fases formadas a partir dos pós de partida onde o Al_2O_3 , tem um pico de maior intensidade e os picos TiB_2 , AlN tem uma ligeira diminuição. Para as amostras de 4 ciclos de sinterização as fases presentes são praticamente as mesmas que aparecem na amostra com 3 ciclos de sinterização. Já as amostras de 5 ciclos de sinterização o Al_2O_3 , tem sua intensidade diminuída e o TiB_2 volta a ter uma maior intensidade onde as outras fases ficam estáveis. Foi notado também a presença do hBN nas amostras sinterizadas com 3 e 4 ciclos.

Conforme observado nos difratogramas, além das fases esperadas após a sinterização, há picos referentes ao TiN , hBN (somente nas amostras de 3 e 4 ciclos) e Al_2O_3 . Isto é um indicativo da intensidade das reações que ocorreram durante a sinterização cíclica. Estas diferentes reações influenciam de forma marcante sobre a microestrutura e propriedades dos compósitos.

De acordo com as características fornecidas pelo fabricante, a superfície do pó de TiB_2 existe a presença de óxidos de titânio (TiO_2) e de boro (B_2O_3). Considerando-se esta informação e os reagentes presentes na mistura de partida, supõe-se que as seguintes reações podem ocorrer no sistema:



A reação (1) é termodinamicamente favorável nas condições de sinterização, conforme pode ser calculado usando as tabelas disponíveis no JANAF (NIST-JANAF Thermochemical Tables).

A energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação (2) em 1800°C é fortemente negativa ($\Delta G^\circ = -1240 \text{ kJ/mol}$). Adicionalmente a reação (2) é realizada em atmosfera de ar, onde a presença de oxigênio é inevitável. Logo, a formação da alumina é esperada.

O N_2 gerado pela interação dos reagentes da reação (2) pode então reagir com o TiB_2 , dando origem ao hBN, conforme mostrado na reação (4). Neste caso, sabe-se que a pressão parcial do N_2 para a reação (2), em 1800°C, é 0.26 atm ($\sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ MPa}$). A pressão de equilíbrio (P_{N_2}) para a reação (2), está em torno de 10^{19} ($\sim 10^{18} \text{ MPa}$). Isto implica em afirmar que a reação (4) é termodinamicamente favorável.

De acordo com as reações (2) e (3) é esperada a formação do Al_2O_3 . Sabe-se que a pressão de vapor do B_2O_3 ($P_{\text{B}_2\text{O}_3}$), em 1400°C, está em torno de 53 Pa e a do TiO_2 (P_{TiO_2}), em 1700°C, é aproximadamente $4,6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. Estes dados mostram que, nas condições empregadas, o óxido de boro evapora antes da sinterização. Desta forma, a reação (3) é impossível. Assim, a formação do hBN é plenamente explicada a partir da reação (4).

4.2.1 – Análise da região de Fratura

O aspecto da região de fratura dos compósitos após ensaio de compressão está apresentado na figura 40. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura consistindo, basicamente, de grãos de TiB_2 e AlN distribuídos em uma matriz contendo compostos de B, Ti e Al.

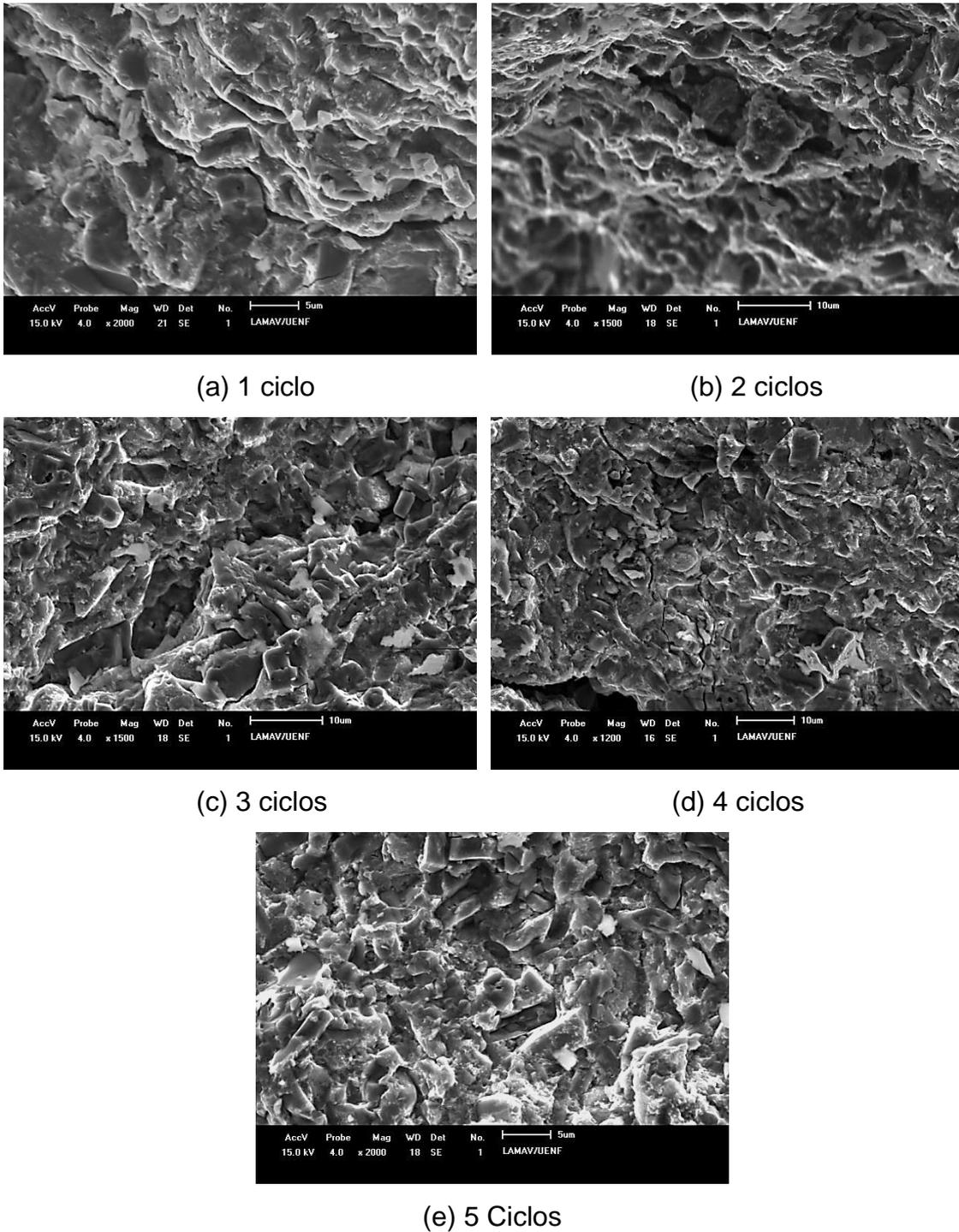


Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV da região de fratura do número de ciclos

Para identificar a distribuição dos elementos nos compósitos, nas figuras 41 e 42, estão apresentados os resultados da análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS) para as amostras sinterizadas com 1 e 5 ciclos, ou seja, a de menor e de maior nível de densificação, respectivamente.

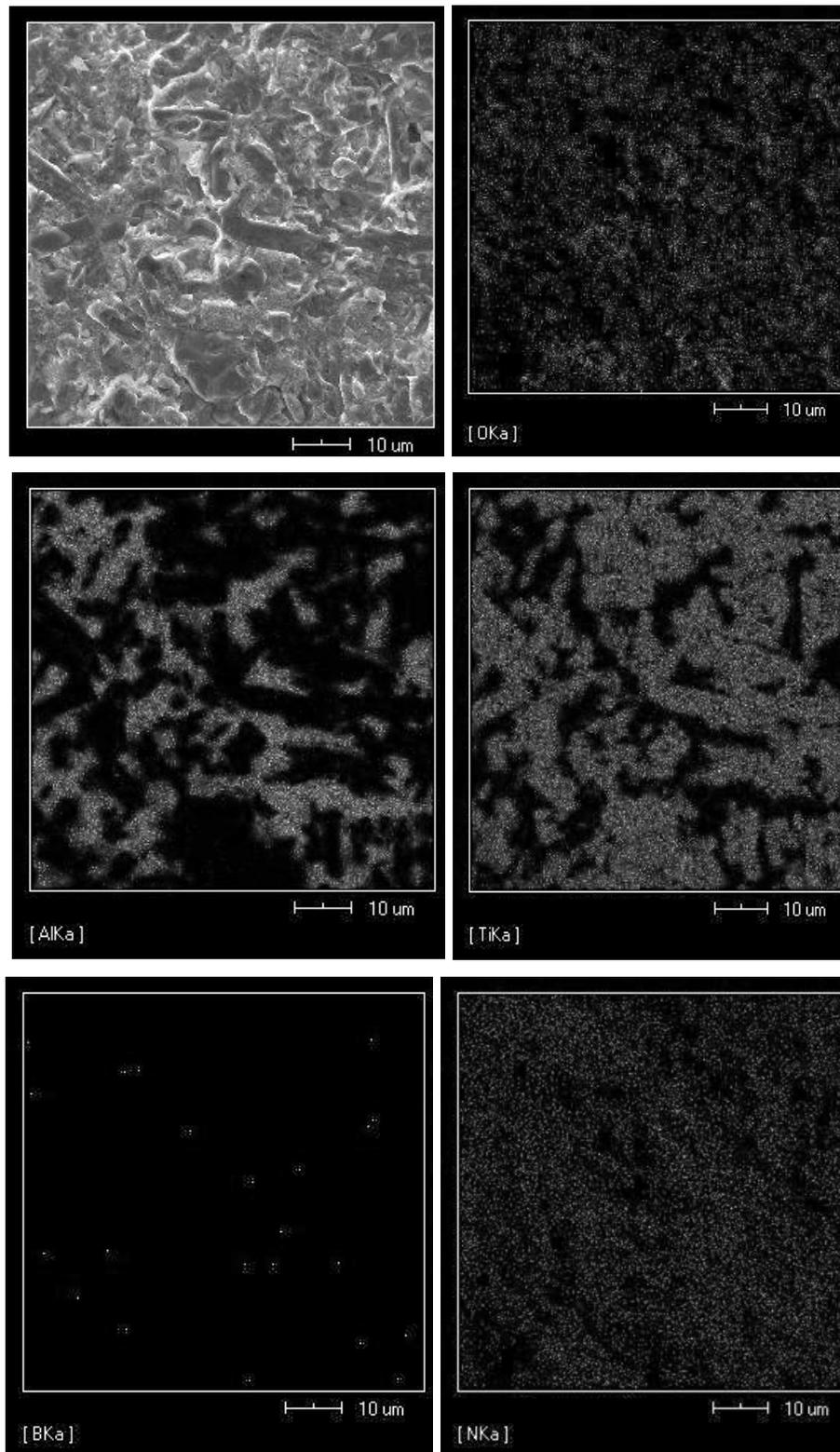


Figura 41 - Mapeamento por EDS do compósito sinterizado com 1 ciclo.

Observando-se as figuras 41 e 42, nota-se que a distribuição dos elementos exibe uma boa dispersão. Cabe mencionar que o boro, por ser um elemento leve, apresenta baixa contagem e, por isso, é difícil de ser detectado.

Além disso, o oxigênio e o nitrogênio foram detectados em praticamente toda a área analisada.

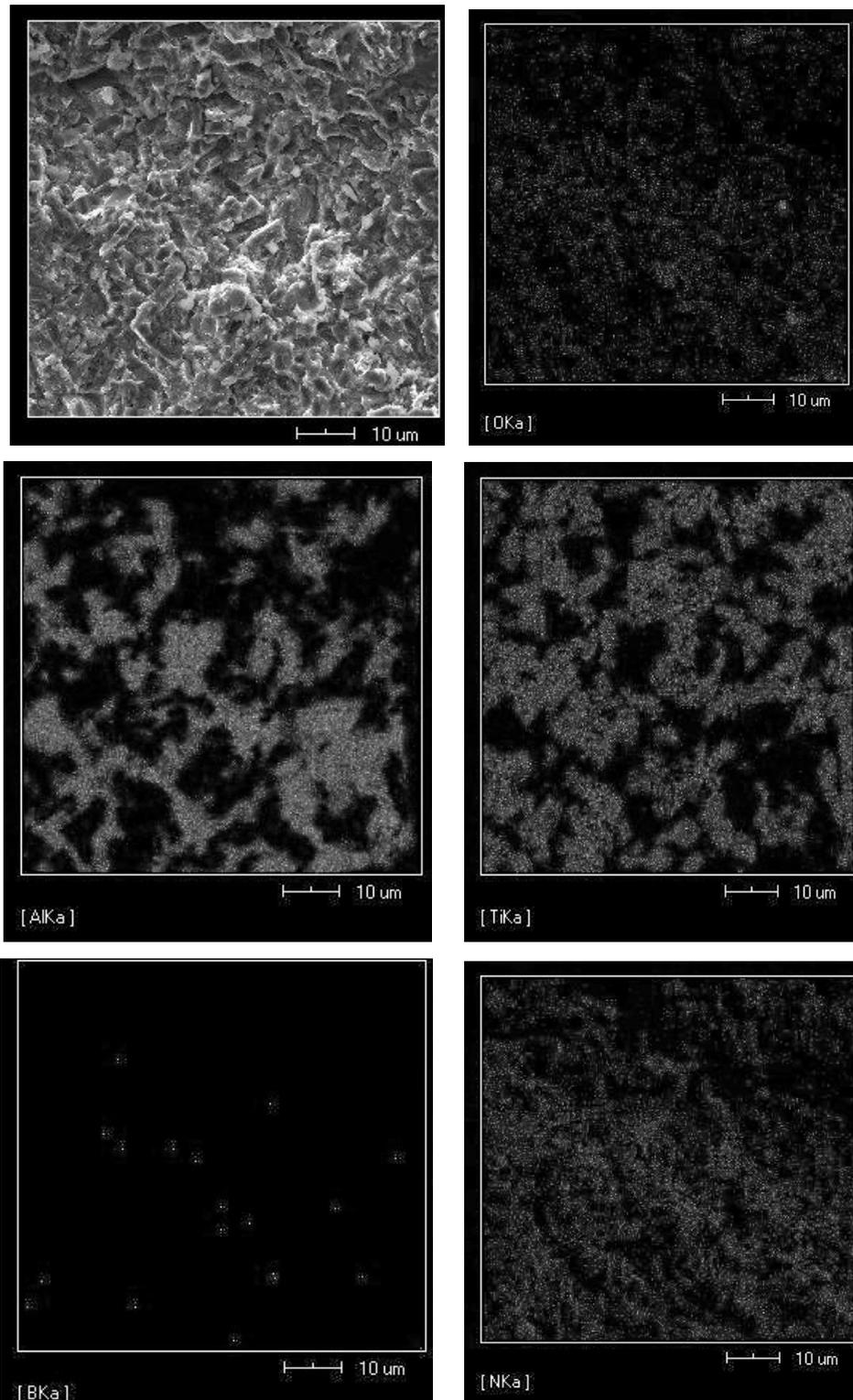
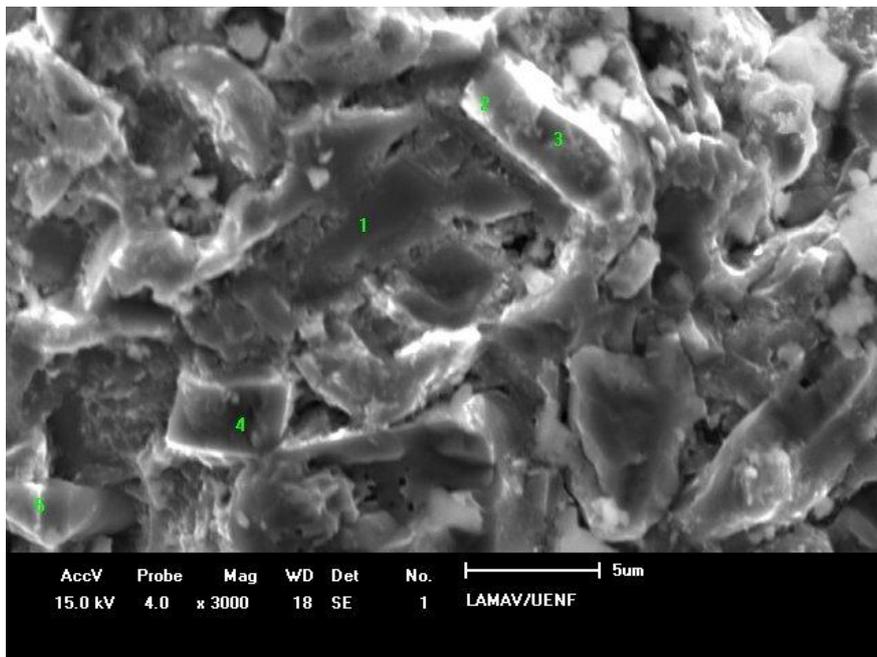


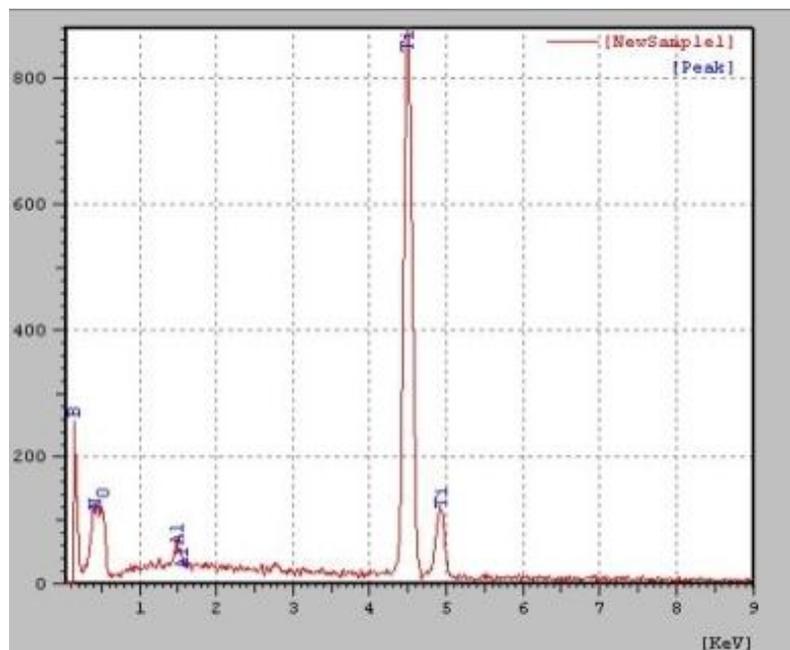
Figura 42 - Mapeamento por EDS do compósito sinterizado com 5 ciclos.

Conforme pode ser observado nas figuras 41 e 42, independente do número de ciclos, as fases correspondentes ao TiB_2 e AlN são contínuas. Nota-

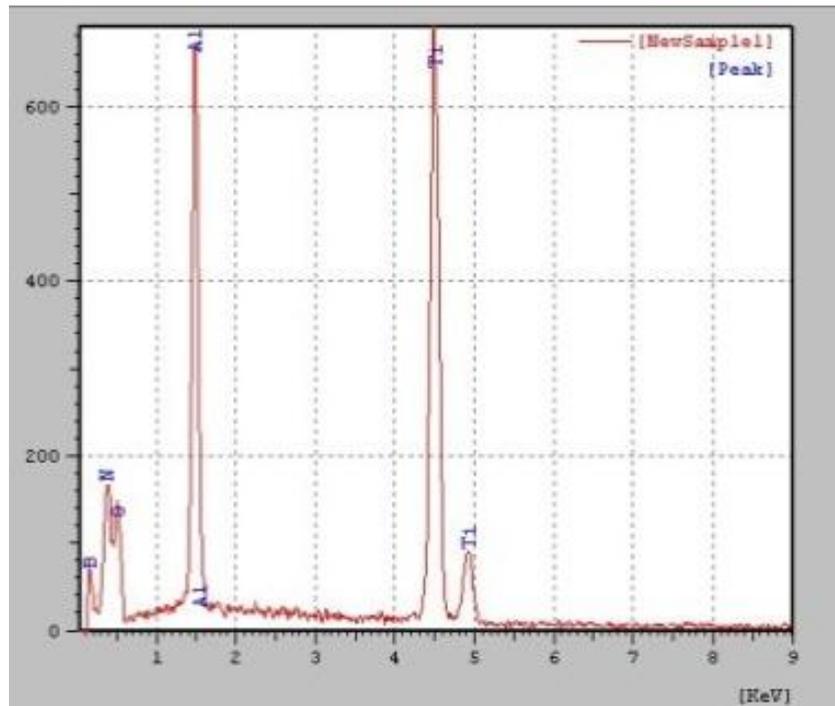
se também que o AlN é encontrado sob a forma grãos equiaxiais e de clusters formados pela aglomeração dos grãos mais finos. Nota-se que esses clusters são separados pela fase do TiB₂. Em algumas áreas os clusters de AlN estão “envolvidos” pelo diboreto de titânio, em outras áreas o TiB₂ é particulado. Esta situação fica melhor evidenciada na figura 43.



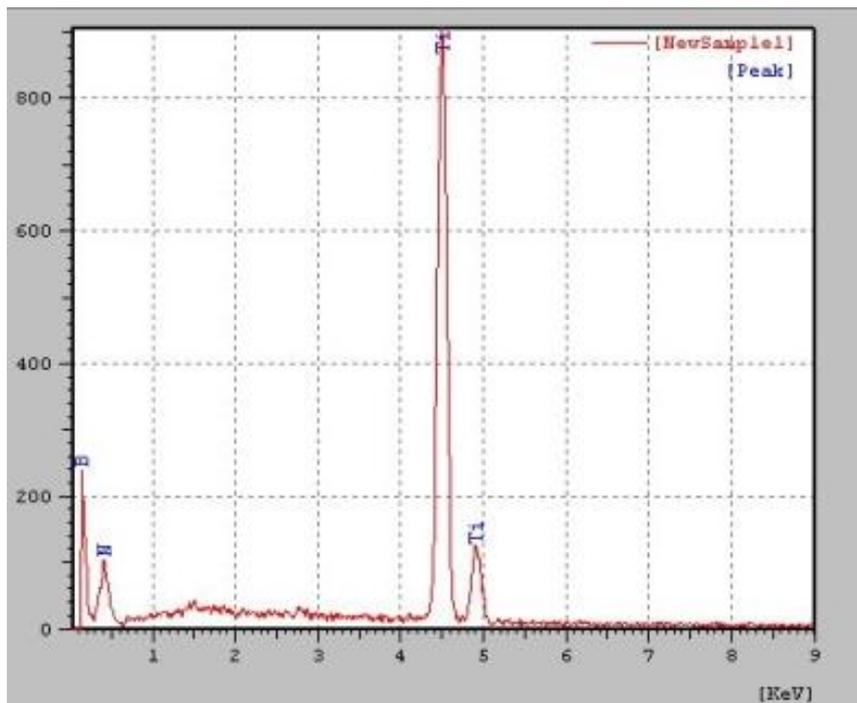
(a) Amostra com os referidos pontos de análise EDS



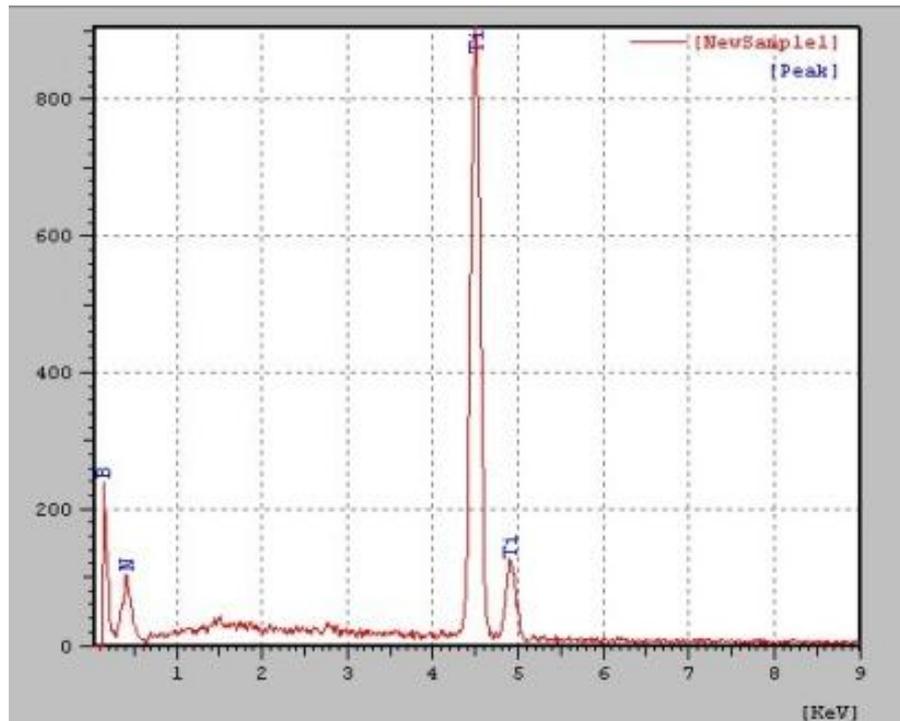
(b) ponto 1 de análise de EDS



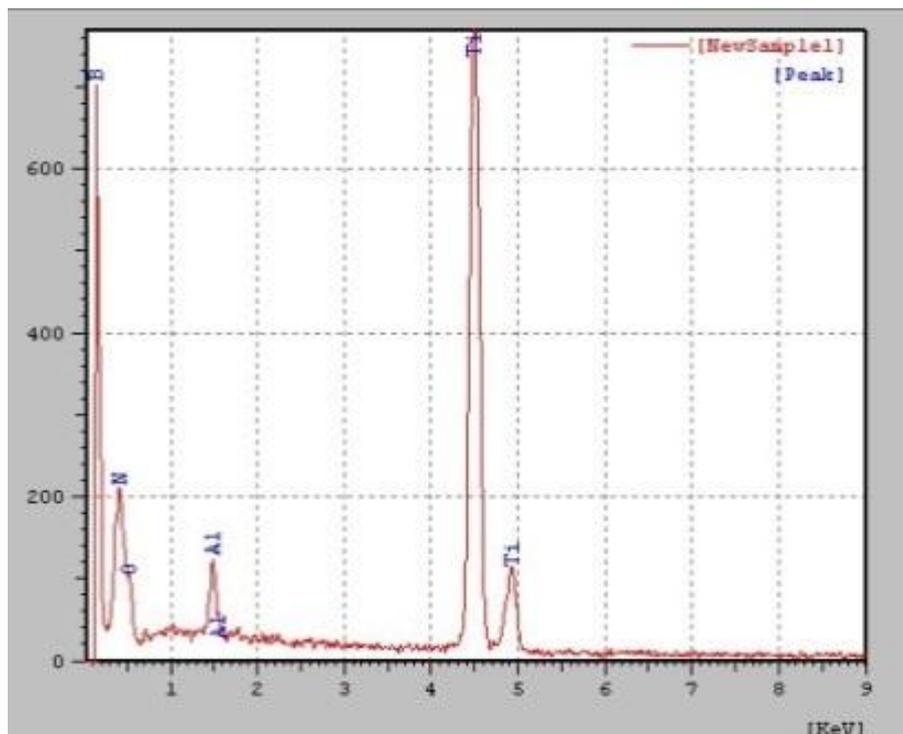
(c) ponto2 de análise de EDS



(d) ponto 3 de análise de EDS



(e) ponto 4 de análise de EDS



(f) ponto 5 de análise de EDS

Figura 43 – Análise pontual por EDS da amostra sinterizada com 5 ciclos.

Como pode ser visto na região de fratura da figura 40, a porosidade é

pouco evidente nas amostras. O comportamento de fratura dominante é do tipo transgranular, conforme pode ser visto na figura. Isso se traduz no melhoramento das propriedades mecânicas, em particular da tenacidade à fratura. Essas constatações serão melhor discutidas no item 4.3.2.

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

Conforme observado por Skury e colaboradores (2012), com o aumento do número de ciclos, observa-se o contínuo processo de recristalização das fases. Isso sugere que a variação cíclica da aplicação da pressão e da temperatura é um dos processos efetivos para melhorar a densificação dos compactos. Isto fica evidente quando se comparam os valores de densificação das amostras sinterizadas com 1 (95,5%) e 5 ciclos (99,5%).

4.3 – Propriedades Mecânicas

4.3.1 - Microdureza

Considerando a aplicação de cerâmicas à base de TiB_2 em diversas áreas que exigem elevada resistência ao desgaste, como por exemplo em ferramentas de usinagem de alta velocidade, a microdureza torna-se uma propriedades muito importante deste material.

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

Na tabela VI estão apresentados os valores médios de microdureza das amostras em função da quantidade de ciclos de sinterização.

Tabela VI – Microdureza das amostras

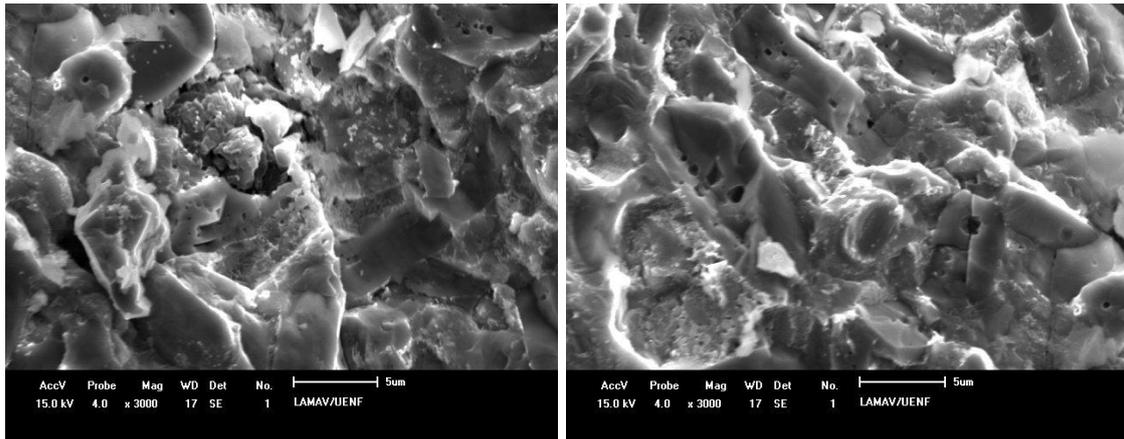
Número de ciclos	Microdureza (GPa)	Erro relativo(%)
1	8,1	± 0,6
2	8,4	± 0,5
3	10,3	± 0,8
4	11,3	± 1,1
5	13,2	± 1,4

Segundo os dados da tabela 8, com o aumento do número de ciclos, a microdureza passa de 8,1 GPa (1 ciclo) para 13,2 GPa (5Ciclos). Isto representa um aumento de 62%. Aliado aos resultados referentes à densificação das amostras, mais uma vez fica evidente a influência da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização.

Não foram encontrados dados reportados na literatura referentes à obtenção de cerâmicos no sistema TiB_2 -AlN com a mesma composição da utilizada nesta tese, ou seja, 70% TiB_2 e 30% AlN. Isto dificulta a avaliação dos resultados.

Zhang e seus colaboradores (2005), utilizando teores de 50% de TiB_2 e AlN, utilizando a técnica de plasma pulsado (SPS), obteve microdureza próxima de 15GPa. Sulima e seus colaboradores (2008), utilizando a técnica das altas pressões e altas temperaturas e uma mistura de 70% de TiB_2 e 30% Al, alcançaram uma microdureza de 2 GPa. Li e seus colaboradores (2003) encontraram valores em torno de 6,5 GPa em compósitos sinterizados via sinterização a quente (hot pressing) no sistema 95% de TiB_2 e 5% de AlN Neste contexto pode-se dizer que os valores obtidos nesta tese são bastante satisfatórios.

Os menores valores de microdureza observados para as amostras obtidas com 1 e 2 ciclos podem ser explicados em associação aos menores níveis de densificação e, conseqüentemente, maior porosidade das amostras e as fases presentes em cada ciclo de sinterização. Na figura 44 estão apresentadas as micrografias onde fica evidente a porosidade observada nestas amostras.



(a) 1 ciclo

(b) 2 ciclos

Figura 44 – Região de porosidade das amostras sinterizadas com 1 e 2 ciclos.

Além disso, a análise microestrutural das amostras indicou uma estrutura fina de grãos. Desta forma as impressões produzidas pelo indentador sempre envolvem vários grãos. Logo, os valores de dureza obtidos são sempre representativos da ligação entre os grãos, ou seja, do grau de sinterização e da composição das fases presentes na microestrutura.

Segundo dados reportados na literatura (Li *et al.*, 2002), a presença do TiN e hBN na estrutura, além de aumentar o nível de densificação, diminui de forma marcante a porosidade dos compósitos sinterizados no sistema TiB_2 -AlN. Conforme mostrado anteriormente no difratograma dos compósitos, figura 39, a presença do TiN foi detectada em todas as amostras. Por outro lado, o hBN só foi detectado nas amostras sinterizadas com 3 e 4 ciclos. Esta pode ser uma possível explicação para os resultados observados para a microdureza das amostras.

Já para as amostras sinterizadas com 5 ciclos a única explicação plausível é que para estas amostras somente o grau de densificação contribuiu para o aumento da microdureza. Eventualmente uma análise mais criteriosa, via microscopia eletrônica de transmissão, visando à investigação das fases presentes nos contornos de grão poderia suprir uma melhor explicação.

Uma hipótese viável seria a de que finos grãos de TiN estariam alocados nos contornos de grão do TiB_2 e, desta forma, contribuiriam para o aumento da microdureza.

4.3.2 – Tenacidade à Fratura

Na tabela VII estão representados os valores calculados para a tenacidade à fratura.

Tabela VII – Valores de tenacidade à fratura

Número de Ciclos	Tenacidade à fratura (Mpa.m ^{0,5})
1	3,0
2	3,1
3	3,7
4	4,0
5	4,2

Conforme pode ser visto na tabela VII, da mesma forma que a microdureza, a tenacidade é também função do número de ciclos de sinterização.

Dados reportados na literatura (Zdaniewski,1989; Bunin *et al.*, 2002) demonstram que a fratura no compósito TiB₂-AlN tem origem predominantemente em defeitos superficiais comumente encontrados em cerâmicas policristalinas.

Por outro lado, em um compósito com duas fases anisotrópicas que diferem nas propriedades térmicas e elásticas, um alto nível de tensão residual é esperado. O descasamento entre o coeficiente de expansão linear e o módulo elástico do TiB₂ ($6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do AlN ($4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) irá gerar um campo de tensões nos contornos de grão. Este campo de tensões, por sua vez, interage com a frente de propagação da trinca ao redor de cada partícula de TiB₂ (Zdaniewski,1989; Xu, 2003), aumentando assim a tenacidade do compósito. Portanto, uma análise da propagação das trincas nos compósitos fornece informações à respeito do processo de tenacificação dos compósitos.

O modo de propagação das trincas nos compósitos não apresentou diferenças em função do número de ciclos de sinterização. Na figura 45 está apresentada a micrografia que exemplifica o comportamento da propagação das trincas nos compósitos sinterizados com 2 ciclos.

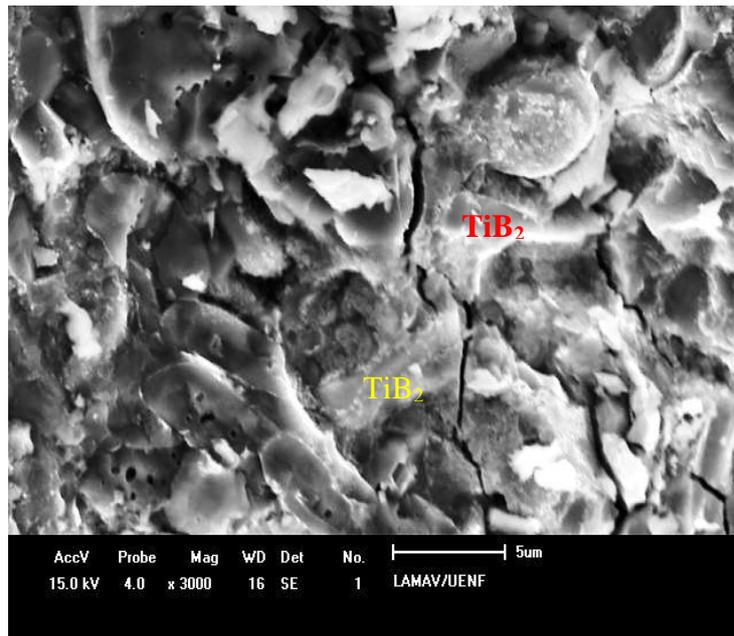


Figura 45 – Propagação de trincas no compósito de 2 ciclos de sinterização.

Observa-se a partir da figura 45 que a trinca se propaga preferencialmente através dos contornos de grão. Existem duas possíveis razões para este comportamento. A primeira está relacionada com a variação da tensão residual através da interface, passando do estado de compressão (matriz) para tensão (nos grãos de TiB_2), a qual origina uma ligação de interface fraca entre os grãos de TiB_2 e AlN. A segunda está ligada, conforme já mencionado, no descasamento entre o coeficiente de expansão térmica do TiB_2 e do AlN, o qual gera uma alta tensão compressiva residual que, por sua vez, cria uma resistência à propagação da trinca. Desta forma a trinca tende a se propagar pela interface. De acordo com Xu (2003) este comportamento promove a tenacificação dos compósitos.

Além disso, Becher e seus colaboradores (1998) demonstraram que o modo de fratura intergranular aumenta a energia necessária para a propagação da trinca, resultando em valores elevados de K_{1C} . Existem vários fatores que podem induzir a ocorrência deste tipo de fratura. Este mecanismo é observado quando uma microestrutura composta por grãos alongados é formada, sendo esta morfologia característica para o TiB_2 . Os grãos alongados conduzem a um significativo aumento do K_{1C} por elevarem a amplitude da deflexão da trinca.

4.4 - Análise Térmica

Na figura 46 (a - e) estão apresentados os gráficos obtidos a partir da análise termogravimétrica dos compósitos. Na observação inicial dos gráficos apresentados na figura 46 mostra um comportamento diferenciado entre as amostras que permite uma classificação em dois grupos: o primeiro constituído pelas amostras sinterizadas com 1, 2 e 4 ciclos; o segundo pelas amostras de 3 e 5 ciclos. O critério utilizado nesta divisão foi o fato de que no início do ensaio houve ou não ganho de massa.

Desta forma, conforme pode ser visto nas figuras 46(a), 46(b) e 46(d), todas apresentam ganho de massa em maior quantidade a de, 1 ciclo, menor quantidade, 4 ciclos. Porém, deve ser notado que a amostra de 4 ciclos o ganho de massa inicial foi bem menos expressivo do observado para as amostras de 1 e 2 ciclos. No segundo grupo, amostras 3 e 5 ciclos, embora ambas iniciam com a perda de massa, o comportamento entre essas duas amostras é distinto. Na amostra 3 ciclos observa-se uma queda contínua. Já na amostra 5 ciclos existe uma tendência de estabilização até temperaturas próximas de 200°C, exibindo um comportamento de variação similar ao observado nas amostras do grupo 1.

Segundo Xu (2003), a microestrutura afeta de forma marcante o comportamento térmico e resistência à oxidação dos compósitos obtidos no sistema TiB₂-AlN. Nesta ótica, vale lembrar que a composição de fases foi praticamente a mesma para todas as amostras, exceto nas amostras sinterizadas com 3 e 4 ciclos, onde foi detectada a presença do hBN, sendo esta mais expressiva na amostra de 3 ciclos.

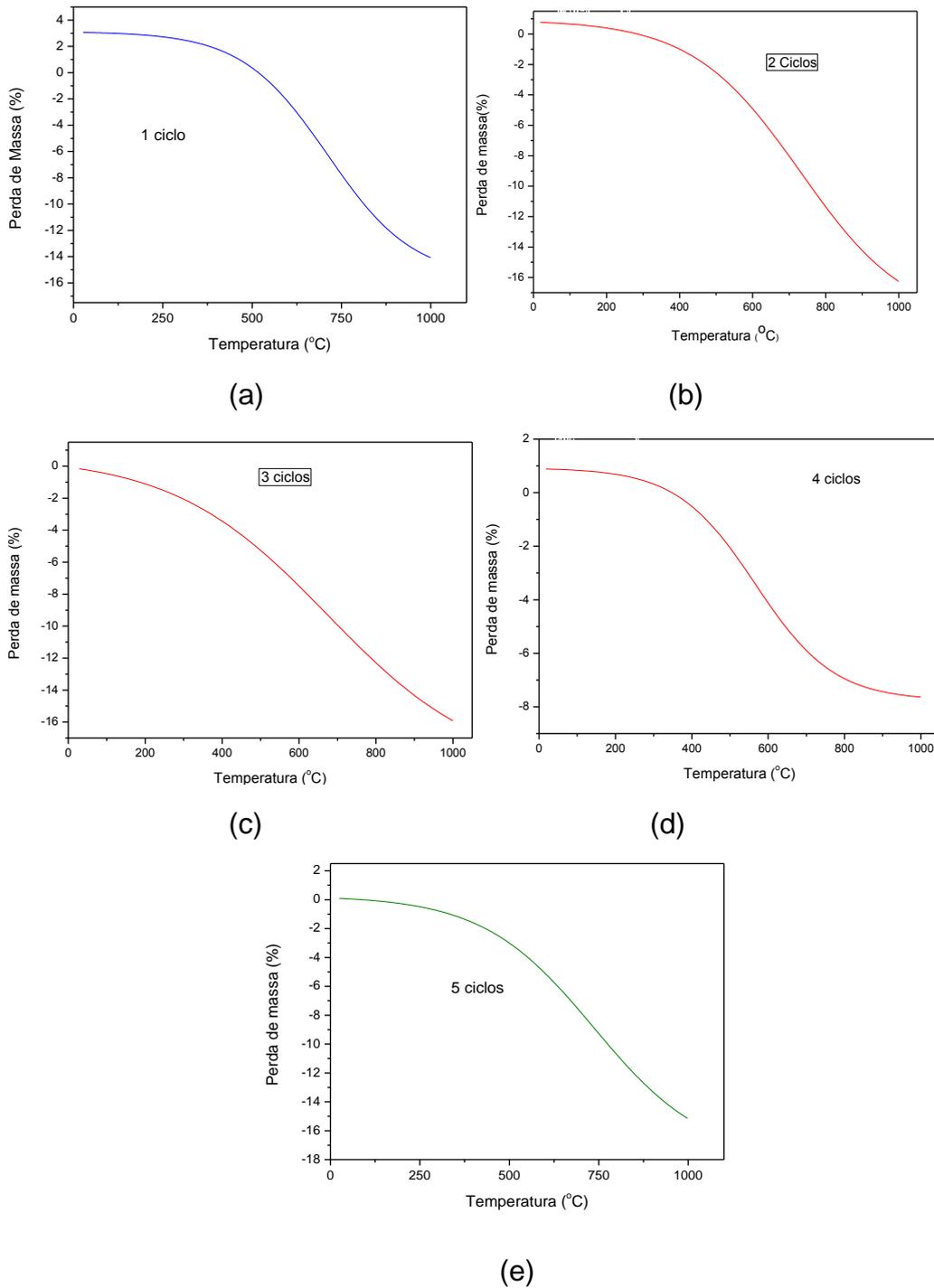
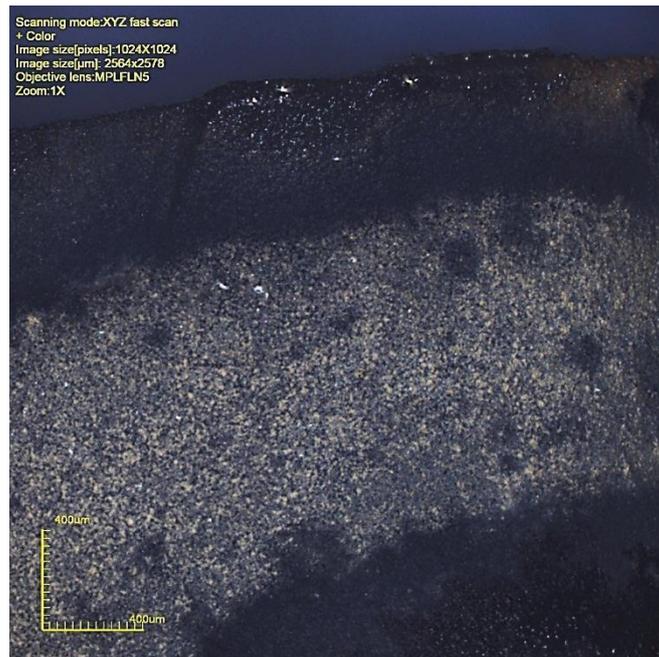
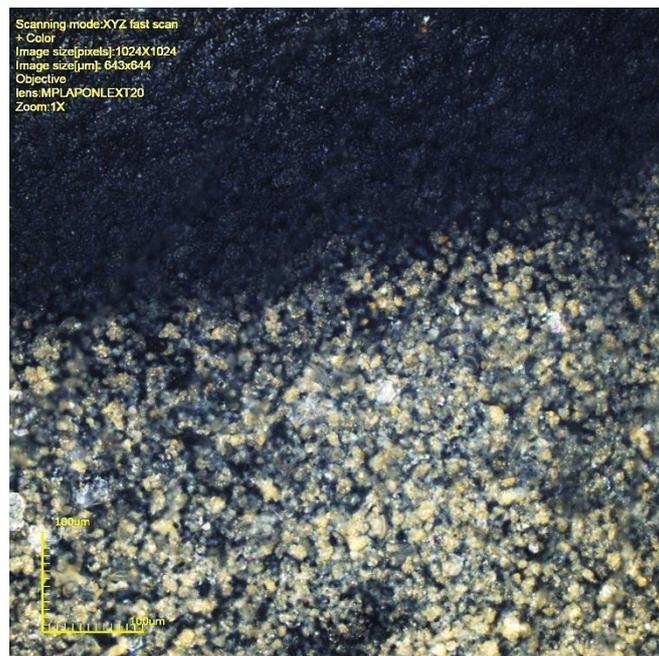


Figura 46 – Curvas de TG das amostras em função do número de ciclos.

O ganho de peso das amostras está diretamente associada à oxidação do TiB_2 dando origem à formação de uma camada de TiO_2 (Zhang et al, 2005; Zdaniewski, 1989). Na figura 47 a e b, esta camada pode ser claramente observada.



(a)



(b)

Figura 47 – Camada de óxido formada na superfície da amostra – 1 ciclo

Diante dos resultados observados nos gráficos de TG, pode-se inferir que a densificação e as fases presentes sejam um fator decisivo para inibir a oxidação das amostras.

Além disso, de forma geral, pode-se dizer que a estabilidade térmica das amostras é satisfatória uma vez que as amostras tendem a manter a

estabilidade até temperaturas em torno de 200°C como pôde-se visualizar nos gráficos. Uma vez que as amostras quando submetidas ao ensaio de torneamento elas não atingem esta temperatura, conforme pode ser visto nos ensaios de torneamento do ferro fundido (sem refrigeração) da figura 48 as temperaturas na peça podem atingir valores em torno de 150-180°C. Na figura 48 está apresentada uma foto obtida por uma termocâmara durante o ensaio de torneamento. Observa-se que a temperatura atinge valores máximos em torno de 150°C.

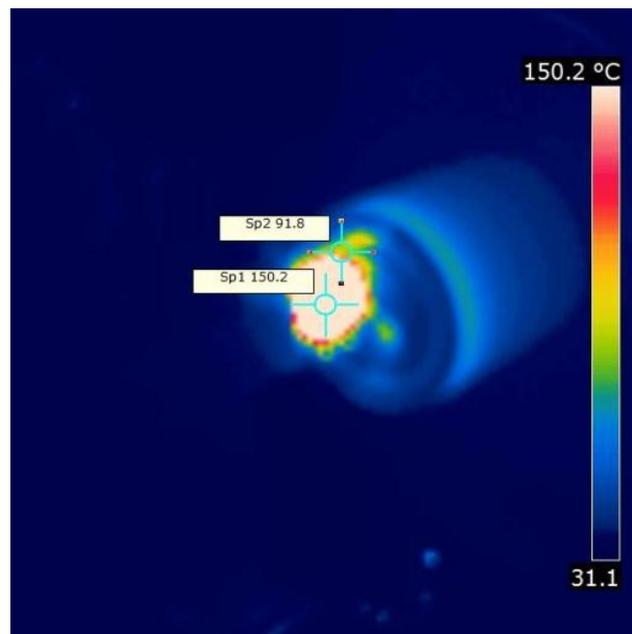


Figura 48 - Imagem obtida por termocâmara durante ensaio de usinagem.

4.5 – Análise do desempenho dos compósitos no ensaio de torneamento

Conforme descrito no item 3.4.7 da metodologia, a avaliação do desempenho dos compósitos foi realizada por ensaio de torneamento (cilindragem) de um tarugo de ferro fundido nodular. O início da operação pode ser visto na figura 49. Os critérios utilizados para a avaliação foram perda de massa dos insertos e acabamento visual do tarugo.

As amostras foram limpas em ultrassom para a realização das análises do desempenho no ensaio de torneamento. Ressalta-se aqui que não houve nenhum tipo de preparação das amostras, tais como retífica e afiação. Para efeitos de comparação, foi também utilizada uma pastilha comercial, marca Kiborit II, fornecida pelo Instituto de Materiais Superduros da Rússia.

Entretanto, a composição do Kiborit II é majoritariamente constituída por nitreto cúbico de boro. Portanto, a comparação foi feita somente de forma qualitativa.

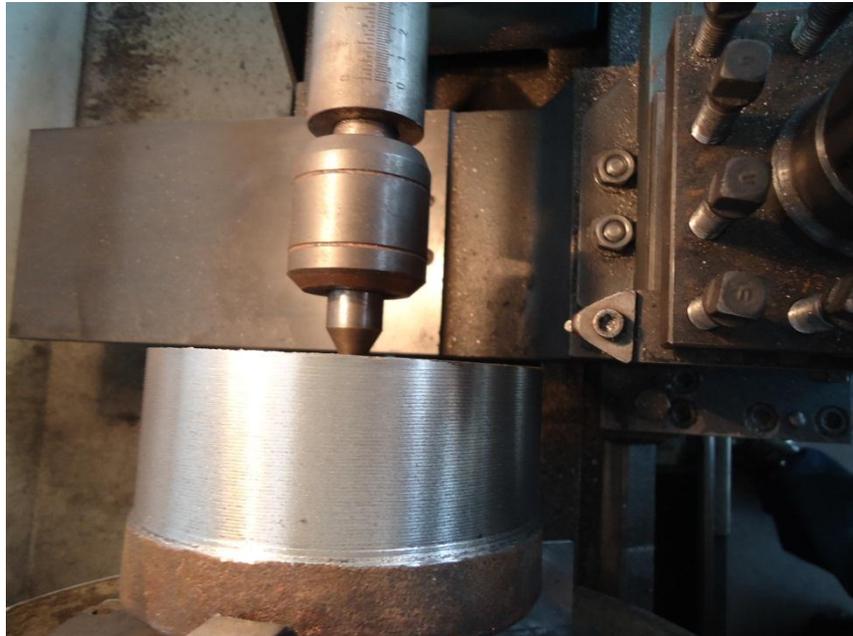
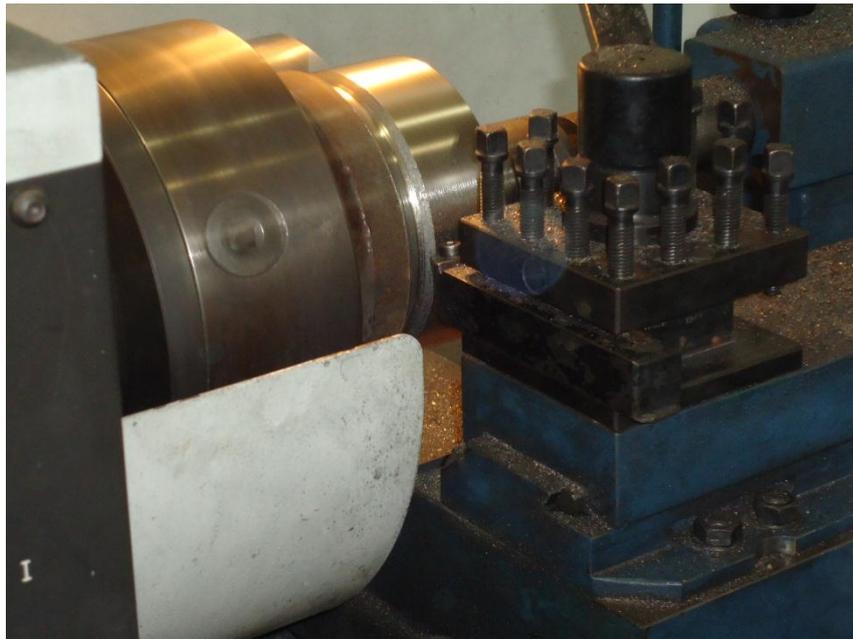


Figura 49 – Vista superior do conjunto tarugo de ferro fundido e ferramenta equipada com a amostra para início do teste de usinagem.

Conforme já mencionado, a peça usinada foi um ferro fundido nodular com parâmetros severos de velocidade de corte sem refrigeração visando determinar a influência do número de ciclos sobre a performance das amostras.

Os ensaios foram realizados sendo cada passo com uma profundidade de corte de 0,5mm, uma avanço de corte de 0,2 mm/rot e uma velocidade de 630 m/min, o diâmetro do tarugo era de 200 mm, e comprimento de corte de 100 mm. Como pode ser visualizado na figura 50, onde é mostrado o início do ensaio, figura 50(a), e a evolução do corte, figura 50(b). Notar que não sendo utilizado o líquido refrigerante, os cavacos saem na forma de fagulhas.



(a)



(b)

Figura 50 – Foto do ensaio sendo realizado.(a) início do processo; (b) durante operação de cilindragem.

Na usinagem da amostra de 1 ciclo de sinterização o tarugo de ferro fundido nodular teve um ótimo acabamento visual em todos os passos de trabalho, sendo que a amostra de 1 ciclo de sinterização sofreu um desgaste na aresta de corte e houve desgaste de flanco nessa amostra. Como pode ser visto na amostra após fim do ensaio de torneamento figura 51 (destacado pela

seta).

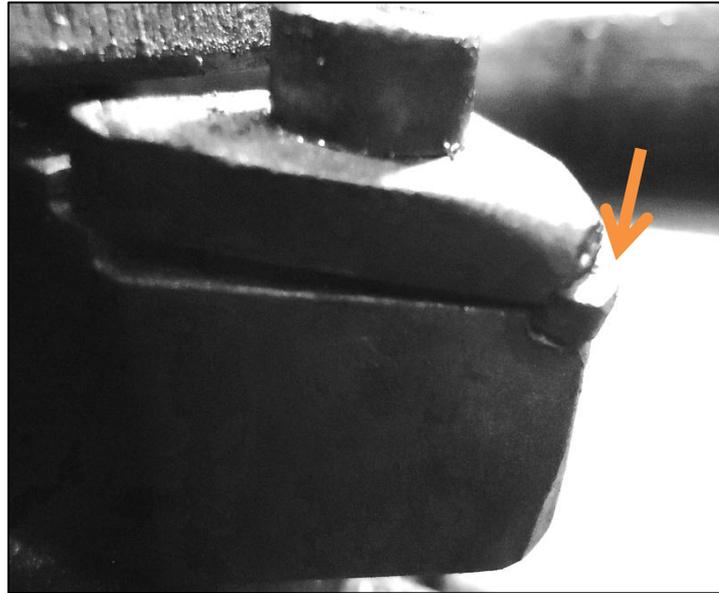


Figura 51- Mostrando o desgaste da amostra após termino do ensaio de torneamento.

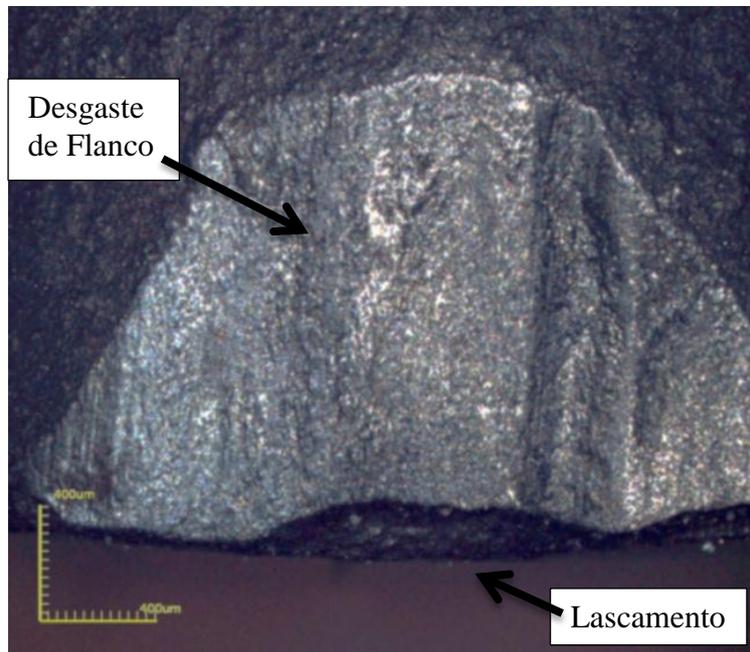
Para estas amostras, o principal agente do desgaste de flanco foi à abrasão entre a peça e a superfície de folga da ferramenta de corte. A amostra de 1 ciclo sofreu avaria (lascamento) em sua superfície em virtude da velocidade de corte utilizada, conforme pode ser observado na figura 52 a e b. Este comportamento de usinagem também foi observado por Abrão (1995) e Chou e Barsha (1995).

Na usinagem da amostra de 2 ciclos de sinterização o tarugo de ferro fundido teve um ótimo acabamento visual em todos os passos de trabalho como na amostra de 1 ciclo, sendo que a amostra de 2 ciclos de sinterização sofreu um desgaste na aresta de corte e também houve desgaste de flanco na amostra.

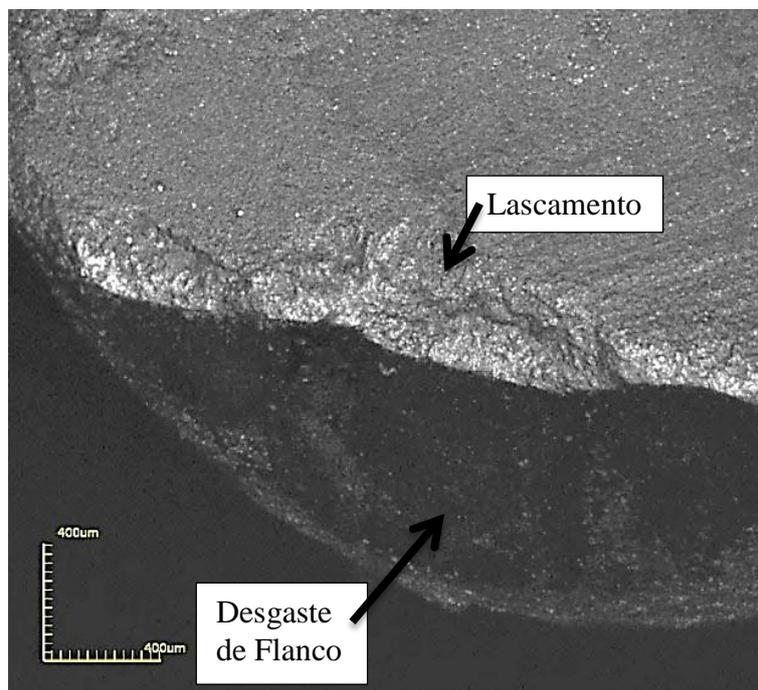
Todavia, o desgaste foi menor do que aquele detectado nas amostras de 1 ciclo de sinterização, não tendo sido observado nenhum tipo de avaria (lascamento) em sua superfície. O aspecto da ferramenta está apresentado na figura 53.

Para as amostras de 2 ciclos o principal agente do desgaste de flanco também foi à abrasão entre a peça e a superfície de folga da ferramenta de corte, como pode ser melhor observado na figura 54 a e b. Este mesmo

comportamento foi observado em ensaio de usinagem de ferro fundido realizado por Gruss (1988), Chou e Barsha (1995) e Boehs (1997).



(a) vista do topo

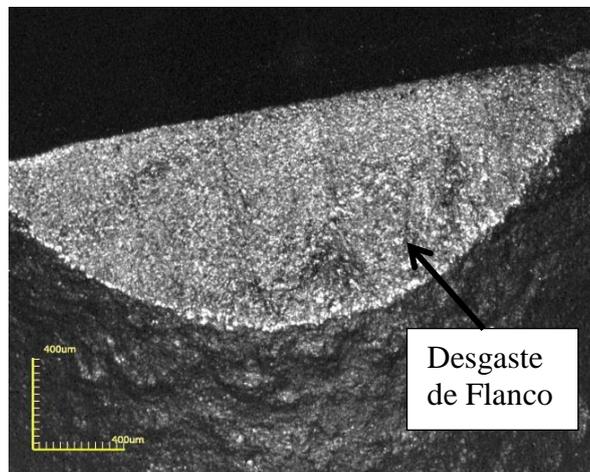


(b)

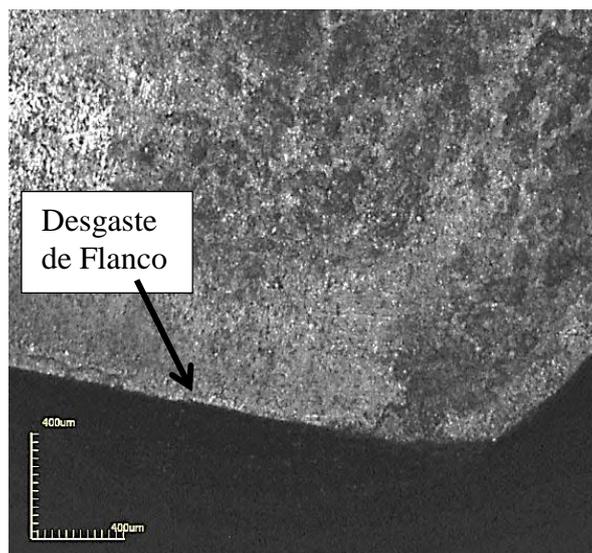
Figura 52 – Aspecto macroestrutural do compósito após ensaio de torneamento



Figura 53- Aspecto macro do compósito de 2 ciclos após termino do ensaio.



(a) aresta desgastada após ensaio



(b) detalhe da vista de topo da amostra exibindo excessivo desgaste

Figura 54 - Aresta de corte após ensaio de usinagem amostra de 2 ciclos

Na usinagem com amostra de 3 ciclos de sinterização observou-se que, visualmente, a qualidade da superfície usinada pode ser classificada como satisfatória. A superfície usinada pode ser vista na figura 55, onde pode ser notado o brilho da peça logo depois de finalizado o ensaio. O aspecto macroscópico da amostra após o ensaio pode ser visto na figura 56.



Figura 55 – Aspecto da peça usinada após ensaio de cilindragem.

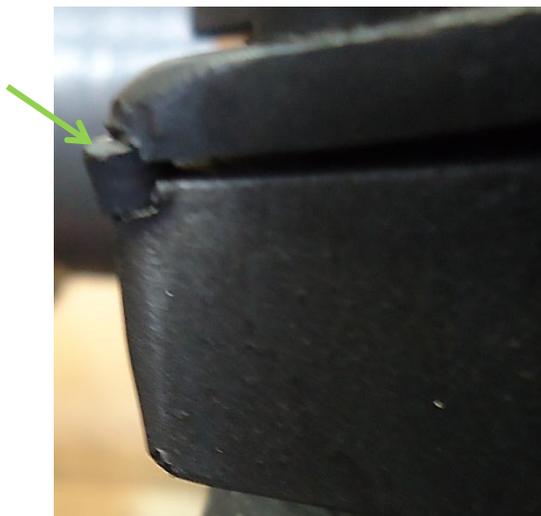


Figura 56- Aspecto macro do composto de 3 ciclos após término do ensaio

Após o ensaio observou-se, em termos macroscópicos, somente um diminuto rebaixamento na aresta de corte, mais muito inferior ao da

amostra de 1 e 2 ciclos de sinterização, onde também não foi detectado nenhum tipo de avaria (lascamento) nesta amostra. Este aspecto pode ser melhor visualizado na figura 57 onde o rebaixamento está destacado pelo círculo. Cabe mencionar que este rebaixamento não comprometeu o desempenho da amostra em todo o ciclo do ensaio, haja visto a qualidade superficial do tarugo mostrado na figura 55. Na figura 58 pode-se ver em maior detalhe o estado superficial da região de desgaste da amostra.

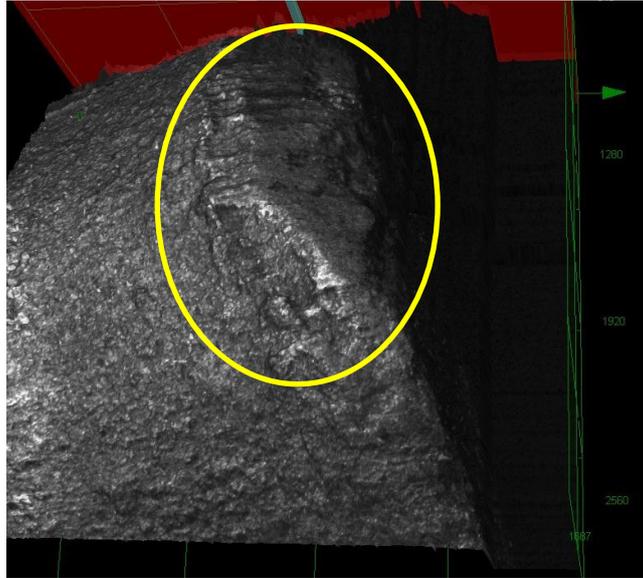


Figura 57 – Micrografia óptica em 3D mostrando detalhe do desgaste da amostra após término do ensaio.

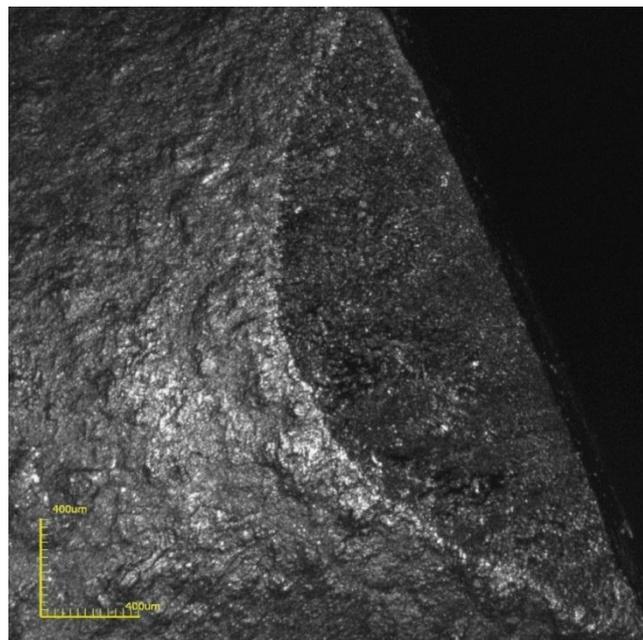


Figura 58 – Aspecto da área de desgaste da amostra sinterizada com 3 ciclos após término do ensaio.

Já as amostras sinterizadas com 4 e 5 ciclos lembrando que foram aquelas que exibiram os maiores índices de densificação, dureza e tenacidade à fratura, para estas amostras observou-se que diferente do que era esperado, estas amostras apresentaram um comportamento que não era o esperado. Todas as amostras sofreram fratura catastrófica logo nos primeiros passes de usinagem.

As amostras apresentaram lascamento completo da aresta de corte e em outras até mesmo a quebra total da amostra. Na figura 59 está mostrado o aspecto da superfície do tarugo logo após o lascamento de uma das amostras onde o tarugo apresenta-se todo riscado devido as irregularidades da amostra após lascamento.

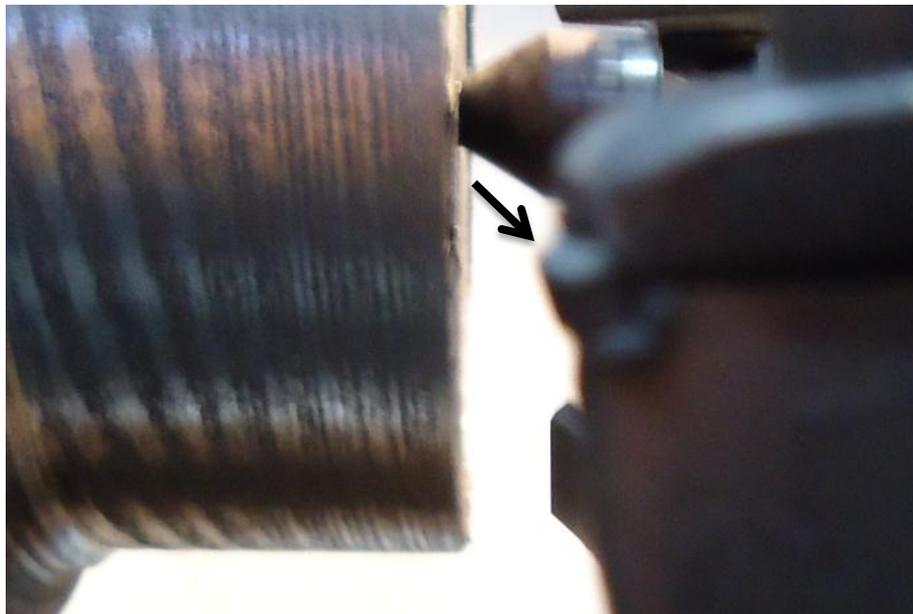


Figura 59 – Aspecto do tarugo arranhado pelas arestas deixadas pela quebra da amostra de 4 ciclos.

Como pode ser visto na figura 60, além de trincas e fratura na região de corte, o compósito exhibe ainda trincas que se origina na superfície e caminha para o interior do compósito. Na figura 59 o detalhe do compósito sinterizado com 5 ciclos pode ser visto. Observa-se a falha catastrófica desta amostra. Na figura 61 pode ser observado a amostra que foi retirada do porta amostras após o ensaio da figura 59, mostrando o lascamento quase total de sua aresta de corte.

Neste contexto pode-se concluir que as amostras sinterizadas com 4 e 5 ciclos, embora tenham exibido as melhores propriedades mecânicas, não são adequadas para usinagem em ferro fundido em condições tão severas como também afirma Jack (1986), Boehs (1987) e Costa (1993).

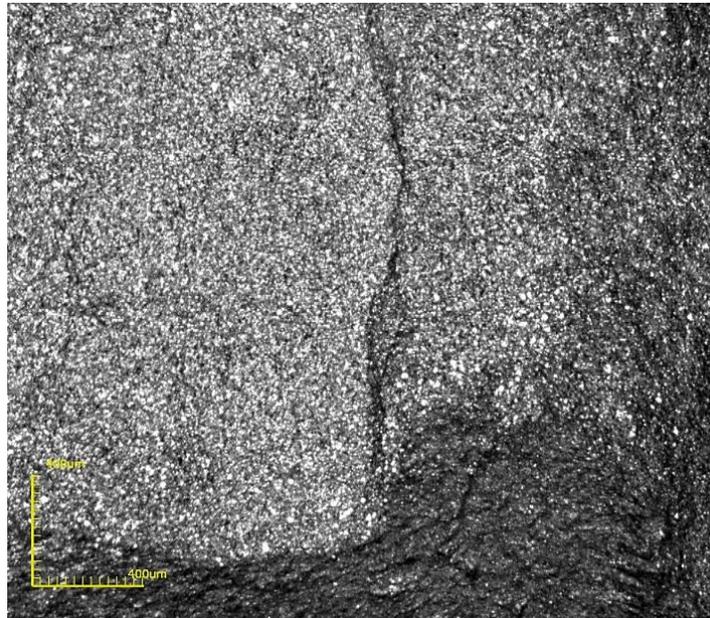


Figura 60 – Região de fratura da amostra de 4 ciclos após operação de usinagem



Figura 61 – Região de fratura da amostra de 5 ciclos de sinterização

Dentre todas as amostras testadas, aquelas sinterizadas com 3 ciclos foram as que apresentaram melhor desempenho no ensaio de torneamento. Estas amostras não sofreram desgaste nem avarias aparentes e proporcionaram o melhor acabamento superficial visual no tarugo de ferro fundido.

E também as amostras que tiveram o melhor desempenho em termos de desgaste, ou seja, perda de massa, conforme pode ser visto na tabela VIII, foram as amostras sinterizadas com 3 ciclos tendo melhor performance e menor perda de massa.

Tabela VIII – Perda de massa das amostras em função do número de ciclos

Número de ciclos	Perda de massa (%)
1	2,58
2	1,74
3	0,47
4	--- (quebrou)
5	--- (quebrou)

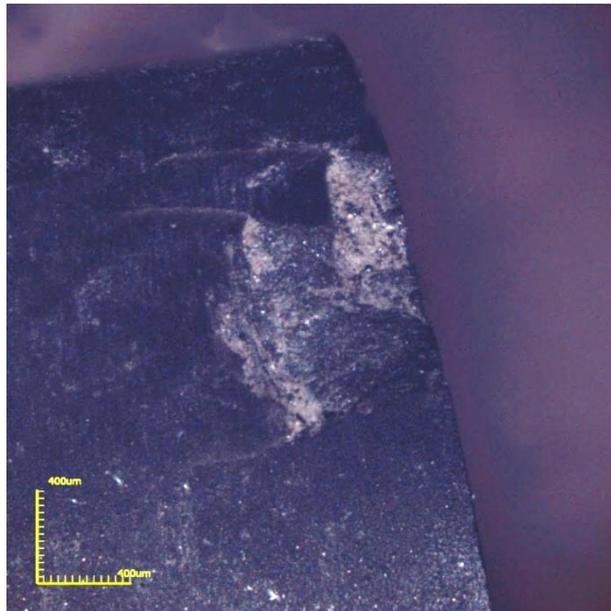
O desempenho das amostras indica que somente elevada dureza e boa tenacidade não podem ser tomados como requisitos para aplicação como ferramenta de usinagem, neste caso do ferro fundido.

Diante dos resultados obtidos e considerando a estabilidade térmica das amostras, discutido no item 4.4, bem como a microestrutura, pode-se supor que as propriedades térmicas, principalmente a condutividade térmica, também influenciam de forma marcante sobre a efetividade das amostras nas operações de usinagem em ferro fundido.

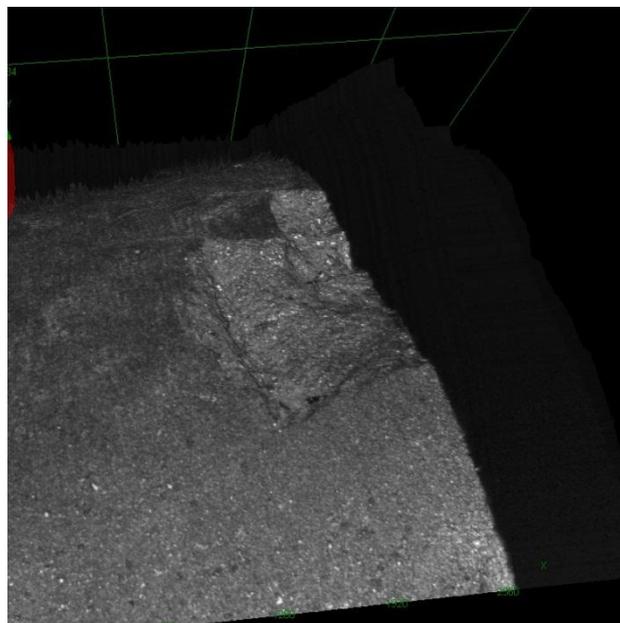
Para efeitos de comparação, ensaios de usinagem foram também realizados com pastilha comercial, marca Kiborite II. Estas pastilhas apresentam composição majoritária de grãos de cBN. Destaca-se aqui que a pastilha de Kiborite II possui arestas de corte, tendo sido fornecida já na forma retificada e livre de defeitos superficiais. O mesmo não se deu com as amostras obtidas e testadas nesta tese.

Embora a pastilha tenha apresentado uma perda de massa em torno de

0,32%p, ela sofreu desgaste por crateramento no último passe, figura 62 a e b. Além disso, observa-se também uma quantidade significativa de material aderido na região de fratura. Conseqüentemente sua posterior utilização só seria possível após uma nova retificação e afiação. Isto não ocorreu para a amostra sinterizada com 3 ciclos.



(a)



(b)

Figura 62 – Detalhe região de fratura do inserto de Kiborite II obtida por MCL.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO

Nesta tese foi conduzido um estudo sobre o efeito da aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização. Compósitos com 70% de TiB_2 e 30% de AlN foram sinterizados utilizando a técnica das altas pressões e altas temperaturas. Os compósitos obtidos apresentaram elevados níveis de densificação, atingindo o percentual de 99,5% da densidade teórica. Em termos de propriedades mecânicas os compósitos exibiram microdureza variando entre 8,1 a 13,2 GPa. A tenacidade variou de 3 a 4,2 $Mpa.m^{0,5}$. Comparado com dados reportados na literatura, pode-se dizer os resultados estão em pleno acordo. Porém, cabe ressaltar que esta comparação é qualitativa, uma vez que não foram encontrados trabalhos dedicados ao estudo de compósitos cerâmicos com a composição utilizada nesta tese.

Nos testes de usinagem foi constatado que o melhor desempenho foi alcançado para as amostras sinterizadas com 3 ciclos. Isto deixou evidente que elevada dureza e boa tenacidade à fratura não devem ser tomados como critério único para avaliação de ferramentas para operações de usinagem em ferro fundido. As propriedades térmicas, principalmente, a condutividade térmica deve também ser levada em consideração. Uma vez que como reportado na literatura este tipo de material tem uma baixa usinabilidade devido a sua elevada dureza e morfologia, ainda mais em critérios tão severos de trabalho como o utilizado na presente tese.

Após os testes de usinagem com as amostras sinterizadas e com a amostra comercial, pode-se concluir que as amostras sinterizadas com 3 ciclos exibiram uma boa performance ainda melhor que a comercial. Os resultados apresentados são promissores e indicam que o método de aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização são efetivos. Entretanto, para qualificar as amostras para produção em escala comercial é necessário que se faça um estudo de viabilidade econômica.

CAPITULO VI

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados alcançados nesta tese e, visando à continuidade das pesquisas, ficam como sugestões:

- Realizar um estudo das propriedades térmicas (condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica) dos compósitos e também correlaciona-las com as propriedades mecânicas e físicas.
- Através da utilização de técnicas mais precisas, tais com a microscopia de força atômica, analisar mais detalhadamente a microestrutura, visando a determinação da composição de fases nos contornos de grão de forma a elucidar o efeito do hBN presente na microestrutura sobre as propriedades dos compósitos.
- Realizar estudos mais aprofundados com relação a análise termogravimétrica dos compósitos.
- Realizar ensaios de usinagem de forma menos severa e em outros materiais para comparar os parâmetros encontrados nesta tese e obter maior usabilidade para o compósito desenvolvido.
- Realizar um estudo referente à viabilidade técnico-econômica para produção comercial dos compósitos desenvolvidos nesta tese.

CAPITULO VII

7. Referências Bibliográficas

Abrão, A.M., (1995) "Tool Life And Workpiece Surface Integrity Evaluations When Machining Hardened AISI H13 and AISI E52100 Steels With Conventional Ceramic And PCBN tool Materials", *Society Manufacturing Engineers*. P 483

Abrão, A.M.; Aspinwall, D.K.; Wise, M.L.H., (1995) Tool wear, cutting forces and temperature evaluatin when turning hardened bearing steel using PCBN and ceramic materials. *Proceeding of the thirty-first International Matador Conference, Manchester*, p. 209-16.

Abrão, A.M.; Aspinwall, D.K.; Wise, M.L.H., (1996) A vida de ferramentas e a integridade das peças no torneamento de aços temperados. *Máquinas e Metais*, p. 200-17, Abril-1996.

Ambrozio F.F., Goldenstein, H., Gonçalves, M., Rossi, J.L., Souza, R.M., Yoshimura, H.N., (1996) Desenvolvimento de compósitos de matriz metálica. *Metalurgia & Materiais*, v. 52, n. 452, p. 248-252.

ASM Handbook (1989) Machining. *ASM International*, V. 16, USA, p. 218-243

ASM Handbook, (1979). Alloy Phase Diagrams. *ASM International*, v.3, USA, p. 318-343

Aya, M., Arsenault, R.J., (1989) Metal Matrix Composites. *Pergamon*, v.1

Baik, S., Becher, P.F., (1987) Effect of oxygen contamination on densification of TiB₂. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.70, p. 527-530

Barsoum, M.W., (1997). Fundamentals of Ceramics. *McGraw-Hill International*. New York. p. 331-390.

Besson, J., Valin, F., Lointier, P., Boncoeur, M., (1992) Densification of titanium diboride by hot isostatic pressing and production of near-net-shape components. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.15, p. 637-649.

Bhaumik, S.K., Divakar, C., Singh, A.K. and Upadhyaya, G.S., (2000) Synthesis and Sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure, *Materials Science and Engineering*, p.279, 275-281.

Bhaumik, S.K., Divakar, C., Usha Devi, S. and Singh, A.K., (1999) Synthesis and Sintering of SiC Under High Pressure and High Temperature. *J. Mater. Res.* , V.14, 3.

Boehs, L., 1987. Resultados atraentes com ferramentas cerâmicas. *Máquinas e Metais*, p. 24-7, Maio-1987.

Boschi, A.O.,(1988) Fabricação de Cerâmicas Avançadas. *Informativo do INT*, v.20, 41: 16-18.

Brewer, I., Sawyer, D.L., Templeton, D.H., Dauben, C.H., (1951) A study of the Refractory Borides. *Journal of the American Ceramic Society, Pennsylvania*, v.34, p. 173-179.

Bridgman, P.W., Bakerian Lecture; (1950) Physics Above, *Proceedings of the Royal Society*, v 203 (1072): 1-17.

Bridgman, P.W., (1946) Recent Work in the Field of High Pressures, *Reviews of Modern Physics*, 18: 100.

Chiaverini, V. (2001). Metalurgia do pó - técnica de produção Mecânica , *ABDR*. 2º Ed., v.3, p. 205.

Chou, Y. Kevin e Evan, J. (1994) "Experimental Investigation on CBN Turning of Hardened AISI 52100 Steel", *National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, USA*,.

Chou, Y.S. Barash, M. M., (1995) Review on hard turning and CBN cutting tool. Proceedings of the 1st International Machining and Grinding Conference, p. 951-62. (paper MR95-214).

Clyne, T.W., Withers, P.J., (1993) An introduction to Metal Matrix Composites. *Cambridge University*, p.103

Costa, D.D., (1993) Análise dos parâmetros de torneamento de aços endurecidos, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 110 p., Dissertação de mestrado.

Dieter, G.E., (1986) Mechanical Metallurgy. *McGraw-Hill International Editions*, 13 edition, p.321.

Divakar, C., Bhaumik, S.K., Rangaraj, L., Jayaprakash and Singh, A.K.(2000) "Self-Propagating Synthesis and sintering of Dense Ceramic Materials at High Pressures and Temperatures" *Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT -17*, pp. 674-677.

Edser, C. (1997) Healthy growth continues for PM conrods. *Metallurgical Powder Report*, pp.16-17, V. 46, pp. 49-51.

Ehrlich, P.,(1949) "Binary Systems of Titanium with Nitrogen, Carbon, Boron and Beryllium", *Z. Anorg. Chem.* , 259, 1-4.

Einarrud, M.A., Hagen, E., Pettersen, G., (1997) Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives, *Journal of the American Ceramic Society* 80/12 p.3013-3020.

Feldman, (1981) *J. Less-Common Met.*, 79, 221

Fenish, R.G., (1964) Phase Relationships in the Titanium-Boron System, *Union Carbide Parma Technical Center Report NRM-138*, p.1-37.

Ferber, M.K., Becher, P.F., Finch, C.B. (1983), Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics, *Communications of the American Ceramic Society*, 66, p.12-44.

Ferraresi, D. (1977), "Fundamentos da Usinagem dos Metais", *Editora Edgard Blücher Ltda*, Vol 1, São Paulo, Brasil, 751 pps.

Finch, C.B., Becher, P.F., Angelini, P., Baik, S., Bamberger, C.E., Brynestad, J., (1986) Effect of impurities on the densification of submicrometer TiB₂ Powders. *Advanced Ceramic Materials*, v.1, p. 50-54, 1986.

German, R.M. (1994). An Powder Metallurgy Science. *Metal Powder Industries Federation*, 2^o ed., Princeton, New Jersey.

German, R.M. (1996). Liquid Phase Sintering. *John Wiley & Sons*, New York. p.67-137.

German, R.M., Farooq, S (1988). An update on the theory of liquid phase sintering. In: Proceeding, Tokio, 1987. Sintering 87^o. *Elsevier Science Publishers LTD*. New York. v.1. p. 459-464.

Gotman, I., (1994) Fabrication of Al matrix in situ composites via self-propagating synthesis, *Materials Science and Engineering* p.187 189-194.

Gruss, W.W., (1988) Ceramic tools improve cutting performance. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 67-6, p. 993-6.

Gutmanas, E.Y., (1983) Powder Metall. *Int.*, 15, 129-138.

Gutmanas, E.Y., (1990) Progr. Mater. Sci., 34, 261-366.

Harris, S.J., (1988) Cast metal matrix composites. *Materials Science and Technology*, v. 4, p. 231-239.

Holcombe, C. E.; Dykes, N. L. (1991) Microwave sintering of titanium diboride. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 3730-3738.

Holt, J.B., and Munir, Z.A., (1986) J. Mater. Sci., 21, 251-257.

Hull, D. (1981) An Introduction to Composite Materials. *Cambridge University Press*,. p.345

Hunt JR, W.H., (1999) Consultants' corner. *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 35, n. 2, pp. 23-25,.

Hutchings, I.M., (1992) "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials", Boca Raton, USA, CRC Press, 273 pp.

ISO 3685, (1993) Tool-life Testing with Single-point Turning Tools", ISO - *International Organisation for Standardization*.

Jack, D.H., (1986) Ceramic cutting tool materials. *Materials & Design*, v. 7, nº 5, p. 267-73.

James F.E., (1994) *Material Science and Engineering Handbook*, Shackelford, 2º Edition by CRC Press.

Jaworska, L., (2002) High pressure sintering of diamond powders, *Scientific Review IOS 82*, p.112.

Johnson, J.L., German, R.M., (1996). Solid-state contributions to densification during liquid-phase sintering. *Metalurgical and Materials Transactions*, v.27 n.6.

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

Kennametal Hertal, (1995) "Round bars to produce solid carbide drills and end mills".

Kiessling, R. (1950) *Acta Chemical Scandinava*, 4, 209

Kingery, W.D., (1959). Densification during sintering in the presence of a liquid phase 1. Theory. *Journal of Applied Physics*, v.30, n.3 p.301-306.

Kingery, W.D; Narasimhan, M.D. (1959). Densification during sintering in the presence of a liquid phase 2. Theory. *Journal of Applied Physics*, v.30, n.3 p.307-310.

- Know, O.H, Messing, G.L., (1990). Kinetic analysis of solution-precipitation during liquid-phase sintering of alumina. *Journal of the American Ceramics Society*, v.73. p. 257-281.
- Kracek, F.C.; Morey, G.W.; Merwin, H.E., (1938) The system, Water - Boron Oxide. *American Journal of Science*, v. 35, p. 143-171.
- Kreider, K.G. (1974) *Metallic Matrix Composites*. Academic Press, v. 4. p. 86
- Kumai, S.; King, J. E.; Knott, J. F.(1991) Fatigue in SiC-particulate-reinforced aluminium alloy composites. *Materials Science and Engineering*, v.146, p. 317-326.
- Kunrath, A.O., (1990) *Estudo de Sinterização de Cerâmicas em Altas Pressões* (Dissertação de Mestrado – UFRGS/PPGEM), 136p.
- Leipold, M.H., (1976) Hot Pressing in Wang, F.F.Y. *Treatise on Materials Sci. and Tech.*, v.9, 95-34, Academic Press Inc.
- Li, L.H., Kim, H.E., Kang, E.S., (2002) Sintering And Mechanical Properties of Titanium Diboride With Aluminum Nitride as a Sintering Aid. *ECERS. Journal of European Ceramic Society*. V. 22 973-977
- Lloyd, D. J. (1994) Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *International Materials Reviews*, v. 39, n. 1, p. 1-23.
- Loo, F.J.J., Beek, J.A., Bastin, G.F. and Metselaar, R., (1985) .Diffusion in Solids, M.A., *Dayananda and G.E.*, Murch, eds., TMS, Warrendale, p., 231-47,
- Lu, B.L., Lai, H.Y., (2000) Wang, Synthesis of titanium diboride TiB₂ and Ti–Al–B metal matrix composites, *Journal of the Materials Science* 35:1 241-248.
- Machado, A. R., e Silva, M. B., (1999) "*Usinagem dos Metais*" , Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia MG, 4º Versão.

Mangin, C., Isaacs, J.A., Clark, J.P., (1997) MMCs for automotive engine applications. *JOM – Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. 46, pp. 49-51.

Matkovich V.I., (1977) Boron and Refractory Borides, *Springer*, p.172.

Matthews, F.L., Rawlings, R.D., (1994) Composite Materials: Engineering and Science. *Chapman e Hall*, 1st. Edition.

Mattias Berger,(2006) Development and Tribological Characterisation of Magnetron Sputtered TiB₂ and Cr/CrN Coatings, Uppsala University 2001.

Miyamoto, Y., (1990) *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69, 686-688.

Munro, R.G. (2000) Materials properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Washington, v. 105, p. 709-720.

Murray, J.L., Liao, P.K., Spear K.E.,(1987) B-Ti (Boron-Titanium), Phase Diagrams of binary Titanium Alloys, Ed., *ASM international*, 1987, p 33-38

Murray, J.L., Liao, P.K., Spear, K.E., (1986) Bulletin of Alloy Phase Diagrams, *ASM international* v. 7, 6, p 45-48

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

Neronov, V.A ., Korchagin, M.A., Aleksandrov, V.V., Gusenko, S.N. (1981) “Investigation of the Interaction Between Boron and Titanium”, *Journal of the Less-Common Metals*. 82, 125-129.

Ogden, H.R. and Jaffee, R.I., (1951) “Titanium-Boron Alloys”, *Trans. AIME*, v.191, 335-336.

Oleinik, G.S., Lezhnenko, Y.I., Britun, V.F., Semenenko, N.P. (1992) Titanium Diboride Structural Transformations at High Pressures and High Temperatures. *Sverkhtrverdye Materialy*, v.14, p. 26-31, 1992.

Palty, A.E., Margolin, H. and Nielsen, J.P., (1954) "Titanium-Nitrogen and Titanium-Boron Systems", *Trans. ASM*, 46, 312-328.

Pandey, A.B., Mishra, R.S., Mahajan, Y.R., (1995) High temperature creep of Al-TiB₂ particulate composites, *Materials Science and Engineering* v.189 95-104.

Papen, E.L.J., (1977) Isostatic Pressing in SPAIN High Pressure Technology – *Applications and Processes*. V II, cap. 9, Marcel Dekker Inc, New York.

Pidria, M., Merlone E., Rostagno M., Tabone L., Bechis F., Vallauri D., Deorsola F.A., Amato I. and Rodriguez M.A., (2003). SHS Production, Processing and Evaluation of Advanced Materials for Wear-resistant Cutting Tools. *Materials Science Forum*, 426-4: 4373-4378.

Rahaman, M.N. (1995). Ceramic processing and sintering. *Marcel Dekker*. New York. p. 515-580.

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

Rapp, R.A., Ezis, A. and Yurek, G.J., (1973) *Metall. Trans.*, 4, 1283-92.

Richardson, G.Y., Rice, R.W., Mc Donough, W.J., Kunetz, J.M. and Schroeter, T., (1986) *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7, 761-770.

Rosso, M., (2003) Ceramic and metal matrix composite, route and properties, Proceedings of the 12th Scientific International Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering" AMME'Gliwice-Zakopane, 2003, 281-284.

Rudy, E., Windisch, S.T., (1966) Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems; Part I, *Related Binary Systems*, vol. VII, Ti-B System, Tech. Rep. AFML-TR-65-2, P.I. VOL.VII.

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

Schaefer, J.C.S. (1991), Engineering Properties of Pure Metals. In: *Engineered Materials Handbook*, v. 4. *Ceramics and Glasses*. ASM International. Metals Park, Ohio p.1103.

Seybold, A.U. (1959) An exploration of high boron alloys. In: *41st Annual Convention of the Society*. Chicago: p. 971-989.

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

Smith, A.V., Chung, D.D.L., (1996) Titanium diboride particle-reinforced aluminum with high wear resistance, *Journal of Materials Science* v31 p.596 1-73.

Srivatsan, T.S., Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J., (1991) Processing techniques for particulate-reinforced metal aluminium matrix composites. *Journal of Materials Science*, n. 26, p. 5965-5978.

Srivatsan, T.S., Sudarshan, T.S., Lavernia, E.J., (1995) Processing of discontinuously-reinforced metal matrix composites by rapid solidification. *Progress in Materials Science*, v. 39, p. 317-409.

Sulima L., Figiel P., Suoeniak M., (2008) Sintering of TiB_2 -Al composites using HP-HT method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. International Scientific Journal*. V.33, p 117-120

Sulima, I., Figiel, P., SuĜniak, M., Gwiątek, M., (2007) Sintering of TiB₂ ceramics, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 28/11 687-690.

Tennery, V.J., Finch, C.B.; Yust, C.S.; Clark, G.W. (1983) Science of Hard Material, *Plenum*. v. 53 p. 2-7

Tjong, S.C., Tam, K.F., (2006) Mechanical and thermal expansion behavior of hipped aluminum–TiB₂ composites, *Materials Chemistry and Physics* p.97 91-97.

Tömandl, G. and Rödel, J., (1984) Sintering of Ceramics. *Supplement to Inter-ceram*, 33(5):1-9.

Tomota, Y., Kimura, K., Suzuki, T. and Tsujimoto, T., *J. Jpn. Inst. Met.*, 60, 1007-1012, 1996.

Trent, E.M., (1984) "Metal Cutting", 2nd Edition, Butterworths-Heinemann Ltd, 273 pg., ISBN 0-7506-1068-9.

Trent, E.M., (1988) "Metal Cutting and the Tribology of Seizure - II - Movement of Work Material over the Tool in Metal Cutting", *Elsevier*.

Trent, E.M., (1988), "Metal Cutting and the Tribology of Seizure - III - Temperature in Metal Cutting", *Elsevier*.

Trent, E.M., Wright, P.K. (2000), "Metal Cutting", 4th Edition, *Butterworths-Heinemann Ltd*, 446 pg., ISBN 0-7506-7069-X.

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

Viswanadham, R.K., Mannan, S.K., Kumar, K.S., Wolfenden, A., (1989) Elastic modulus of NiAl TiB₂ composites in the temperature range 300 to 1273 K, *Journal of Materials Science Letters* 8 409-10.

Wang, Ch.M., Wang, B., Yu, Chena, P., (2007) The grain refinement behavior of TiB₂ particles prepared with in situ technology, *Materials Science and Engineering* v 459 238-243.

Wang, L., Wixon, M.R., Thompson, L.T., (1994) *J. Mat. Sci.* 29, p. 534-543

Weimin, W.F., Zhengyi, W., Hao, Y., Runzhang, (2002) Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 22 1045-1049.

Wills, R.R., Brockway, M.C. (1984) Hot Isostatic Pressing of Ceramic Materials in Emergent Process Methods for High Technology Ceramic. *Plenum Press* v. 17.

Xu, G., Carmel, Y., Olorunyolemi, T., Lloyd, I.K., (2003) Microwave sintering and properties of AlN/TiB₂ composite. *Materials Research Society*. V 18 p 66-76

Yamada, O., Miyamoto, Y. and Koizumi, M. (1985) High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 319-21.

Zdaniewski W.A., (2003) Fracture of Polycrystalline TiB₂-AlN Composites in Various Environments. *Acta Metall.* V. 37 n. 9 pp 2313-2320.

Zhang, X.Y., Ma, Wang, H., Le, Y., Li X., (2007) Damping capacity of in situ TiB₂ particulates reinforced aluminium composites with Ti addition, *Materials and Design* 28 628-632.

Zhang, X.Y., Tan, S.H., Jiang, D.L., (2005) AlN-TiB₂ composites fabricated by spark plasma sintering, *Ceramics International*. V. 31 pp. 267-270

Zuckerman, J.J., Hagen, A.P., (1991) Inorganic reactions and methods. In: PASTOR, H. *Sintering methods: VCH publishers*,. p. 226-230