

ESTUDO DO PROCESSO SÍNTESE DO NITRETO CÚBICO DE BORO - cBN  
UTILIZANDO Mg COMO CATALISADOR

**LUÃ MONTEIRO GUIMARÃES**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO DE 2013

ESTUDO DO PROCESSO SÍNTESE DO NITRETO CÚBICO DE BORO - cBN  
UTILIZANDO Mg COMO CATALISADOR

**LUÃ MONTEIRO GUIMARÃES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
- Graduação em Engenharia e Ciência dos  
Materiais Universidade Estadual do Norte  
Fluminense, como parte das exigências para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia e  
Ciência dos Materiais.

Orientadora: Ana Lúcia Diegues Skury

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO DE 2013

ESTUDO DO PROCESSO SÍNTESE DO NITRETO CÚBICO DE BORO - cBN  
UTILIZANDO Mg COMO CATALISADOR

**LUÃ MONTEIRO GUIMARÃES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
- Graduação em Engenharia e Ciência dos  
Materiais Universidade Estadual do Norte  
Fluminense, como parte das exigências para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia e  
Ciência dos Materiais.

Aprovada em 30 de Agosto de 2013

Comissão Examinadora:

---

Profº. DSc. Eduardo Shimoda (UCAM)

---

Profª. DSc. Shirlene Chagas (LAMAV/CCT/UENF)

---

Profº. DSc. Stênio Cavalier Cabral (UFVJM)

---

Profª DSc. Ana Lúcia Diegues Skury (LAMAV/CCT/UENF)  
(Orientadora)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO DE 2013

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**85/2013**

Guimarães, Luã Monteiro

Estudo do processo síntese do nitreto cúbico de boro – cBN utilizando Mg como catalisador / Luã Monteiro Guimarães. – Campos dos Goytacazes, 2013.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2013.

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais superduros.

Bibliografia: f. 74-77.

1. SÍNTESE 2. NITRETO CÚBICO DE BORO 3. HPHT 4. MAGNÉSIO 5. MATERIAIS SUPERDUROS I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 671.373

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda a minha família e amigos, em especial aos meu pais Márcio e Solimar e ao meu irmão Lucas.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus as oportunidades dadas a mim.

Aos meus pais Márcio e Solimar por sempre me apoiarem e acreditarem em mim nessa jornada até aqui.

Ao meu amigo Luiz Antônio por toda sua ajuda, e companheirismos.

A minha orientadora Ana Lúcia por toda sua sabedoria, e paciência ao longo deste trabalho.

Aos técnicos do LAMAV Renan, Elaine, Michel e Luciana por terem contribuído para este trabalho.

E a todos os meus amigos que me deram suporte nos momentos mais difíceis em especial a Mariana, Daniel, Bruno e Rondinele.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABELA.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Aspectos Gerais .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.3 Justificativas.....	3
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Nitreto de Boro.....	5
2.2 Diagrama de Fases do Nitreto de Boro.....	7
2.3 Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas.....	15
2.3.1 Nitreto de Boro Hexagonal (hBN).....	15
2.3.2 Nitreto de Boro Romboédrico (rBN).....	16
2.3.3 Nitreto de Boro Amorfo (aBN).....	17
2.3.4 Nitreto de Boro Pirolítico (pBN).....	17
2.3.5 Nitreto Cúbico de Boro semelhante a Wurtzita (wBN).....	17
2.3.6 Nitreto Cúbico de Boro semelhante a Esfalerita (cBN).....	18
2.4 Particularidades da síntese do CBN.....	19
2.5 Mecanismo de Síntese Catalítica.....	24
2.6 Características do Nitreto Cúbico de Boro em Relação a Outros Abrasivos.....	27
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
3.1 Elaboração do planejamento fatorial.....	30
3.1.1 Planejamento .....	30
3.1.1.1 Verificação do ajuste do modelo.....	32
3.1.1.2 Determinação do erro em cada coeficiente .....	32
3.1.1.3 Aplicação de metodologia de superfície de resposta.....	33

3.2 Procedimento experimental para execução do processo de síntese.....	33
3.2.1 Preparação da Mistura Reativa.....	34
3.2.2 Montagem da célula de reação.....	35
3.2.3 Procedimento de calibração.....	35
3.2.3.1 Calibração da pressão.....	36
3.2.3.2 Calibração da temperatura.....	36
3.2.4 Execução do processo de síntese.....	37
3.3 Caracterização .....	37
3.3.1 Morfologia.....	37
3.3.1.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
3.3.1.2 Análise de Microscopia Ótica.....	38
3.3.2 Análises da Difração do Raio X.....	38
3.3.2.1 Cálculo do Grau de Transformação do hBN em cBN.....	38
3.3.2.2 Determinação dos Parâmetros Estruturais.....	39
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADO E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>74</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura espacial do hBN.....	5
Figura 2- Diagrama de Fase do Nitreto de Boro .....	8
Figura 3- Diagrama de Fase em “Pressão-Temperatura” para o NB.....	9
Figura 4- Linhas de Equilíbrio do Nitreto de Boro.....	10
Figura 5- Resultado experimental dos pontos de estabilidade do hBN .....	11
Figura 6- Linhas de equilíbrio entre hBN e cBN.....	12
Figura 7- Resultados experimentais da transformação de hBN para cBN em sistemas usando diferentes catalisadores.....	13
Figura 8- Transição calculada entre o hBN e o CBN.....	14
Figura 9- Curvas das regiões de estabilidade do cBN obtidas com diferentes adições de catalisadores .....	14
Figura 10- Estrutura estratiforme do hBN.....	16
Figura 11- Estrutura do rBN.....	16
Figura 12- Estrutura de wBN.....	18
Figura 13. Estrutura do cBN.....	19
Figura 14- Algumas possíveis morfologias de grãos abrasivos de cBN.....	21
Figura 15- Transformação do hBN→cBN.....	22
Figura 16- Esquema da transformação hBN-cBN na presença de AlN .....	25
Figura 17- Micrografia obtida pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos cristais de CBN.....	27
Figura 18- Dureza Knoop dos abrasivos sob temperatura ambiente.....	28
Figura 19- Variação da dureza dos abrasivos com o aumento da temperatura.....	29
Figura 20 – Prensa hidráulica, modelo DO138B, 630 toneladas de força.....	34
Figura 21 – Dispositivo de alta pressão utilizado nas prensagens.....	34
Figura 22 - Célula de reação com cápsula deformável.....	35
Figura 23 – Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar.....	37
Figura 24 - Difratograma da amostra 1.....	43
Figura 25 – Difratograma da amostra 2.....	44

Figura 26 – Difratoograma da amostra 3.....	45
Figura 27 - Difratoograma da amostra 4.....	46
Figura 28 - Difratoograma da amostra 5.....	47
Figura 29 - Difratoograma da amostra 6.....	49
Figura 30 - Difratoograma da amostra 7.....	50
Figura 31 - Difratoograma da amostra 8.....	51
Figura 32 - Difratoograma da amostra 9.....	52
Figura 33 – Influência dos parâmetros isolados em função do GT.....	53
Figura 34 – Interação dos fatores plotados para GT.....	54
Figura 35 – Influência dos parâmetros isolados em função do PHP.....	55
Figura 36 – Interação dos parâmetros plotados para PHP.....	56
Figura 37 – Influência dos parâmetros isolados em função do Lc.....	56
Figura 38 – Interação dos parâmetros plotados para Lc.....	57
Figura 39 – Influência dos parâmetros isolados em função do La.....	58
Figura 40 – Interação dos parâmetros plotados para La.....	58
Figura 41 – Influência dos parâmetros isolados em função de L.....	59
Figura 42 – Interação dos parâmetros plotados para L.....	60
Figura 43– Influência dos parâmetros isolados em função de NS.....	61
Figura 44 – Interação dos parâmetros plotados para NS.....	62
Figura 45 – Influência dos parâmetros isolados em função de p.....	63
Figura 44 – Interação dos parâmetros plotados para p.....	64
Figura 45 - Análise comparativa do raio-x das amostra 2 e 5.....	64
Figura 46 - Micrografia da amostra 1.....	65
Figura 47- Micrografia da amostra 2 .....	66
Figura 48 - Micrografia da amostra 3.....	66
Figura 49 - Micrografia da amostra 4.....	67

Figura 50 - Micrografia da amostra 5.....	67
Figura 51 - Micrografia da amostra 6.....	68
Figura 52 - Micrografia da amostra 7.....	68
Figura 53 - Micrografia da amostra 8.....	69
Figura 54 - Micrografia da amostra 9.....	69
Figura 55 - Micrografia do pó de hBN.....	70

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1- Tabela 1 - Características básicas do Grafite e do Nitreto de Boro Hexagonal .....	6
Tabela 2 – Tabela 2 – Matriz de planejamento.....	31
Tabela 3 – Níveis dos fatores estudados.....	31
Tabela 4 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das análises de DRX.....	42

## RESUMO

O Nitreto cúbico de Boro é um material imprescindível para usinagem com alta precisão e alta velocidade de materiais ferrosos como aço, pois, diferentemente do diamante, o cBN não reage ao ferro sob determinadas temperaturas, conservando sua integridade física e estabilidade química durante o processo de corte e usinagem. Isso se traduz na capacidade de manter o gume de corte afiado e dimensões constantes na mecanização (corte, usinagem e polimento) do principal material utilizado na indústria, que é o aço. Além disso, o uso de insertos à base de cBN como ferramenta de usinagem pode eliminar a necessidade de retífica das peças, o que economiza máquinas, mão de obra especializada, tempo de processo.

As ferramentas de cBN são recomendadas para trabalhar sob condições severas, tais como corte intermitente, em que dureza deve estar associada com tenacidade para evitar a quebra. Esse material apresenta boas perspectivas, sobretudo na indústria metal-mecânica, na qual a produtividade, aliada ao nível de precisão, é imprescindível na busca pela competitividade. Na síntese do cBN, são aplicados, basicamente, dois tipos de catalisadores: nitreto de magnésio e magnésio. Cada qual oferece diferentes possibilidades, tais como maiores valores de profundidade de corte ou menor nível de rugosidade superficial.

Os resultados mostraram que as variações dos parâmetros como a pressão, temperatura e o teor de magnésio, influenciaram consideravelmente a morfologia dos cristais de cBN obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Síntese, Nitreto Cúbico de Boro (cBN), Magnésio

## ABSTRACT

The cubic boron nitride is a material essential for machining with high precision and high speed ferrous materials such as steel, because, unlike diamond, cBN does not respond to iron under certain temperature, maintaining their physical and chemical stability during the cutting and machining. This translates into the ability to maintain sharp cutting edge mechanization and constant dimensions (cutting, machining and polishing) of the principal material used in the industry, which is steel. Furthermore, the use of inserts based cBN as machining tool can eliminate the need for grinding parts, saving machines, skilled manpower, process time.

cBN tools are recommended to work under severe conditions such as intermittent cutting, that should be associated with hardness toughness to avoid breaking. This material has good prospects, particularly in the metalworking industry, where productivity, coupled with the level of precision, it is essential in the quest for competitiveness. In the synthesis of cBN are applied are basically two types of catalysts: magnesium nitride, and magnesium. Each offers different possibilities such as higher values of depth of cut or lower level of surface roughness.

When in different kind of pressure, temperature or Mg level, will be different sizes of cBN produced.

**KEYWORDS:** Synthesis, Cubic Boron Nitride (cBN), Magnesium

# **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## **1.1 – Aspectos Gerais**

Com a evolução e modernização da indústria metal-mecânica, tem-se observado a grande necessidade de produzir ferramentas especiais que atendam às expectativas do mercado.

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

O principal uso do cBN está relacionado com a usinagem sob altas velocidades de metais ferrosos de difícil usinagem, tais como aços de elevada dureza (acima de 50HRc) e ferros fundidos não maleáveis, atuando no campo em que as ferramentas diamantadas não atuam. (Skury, 2001)

As exigências crescentes de desempenho, de restrições dimensionais e de longevidade de elementos de máquinas e mecanismos levaram à aplicação de materiais de alta resistência mecânica e ao desgaste que são difíceis de tratar por usinagem comum. Até pouco tempo, a quase totalidade dos processos de acabamento superficial na indústria metal mecânica era realizada por operações de retífica. (Júnior, 2008)

Para promover a qualidade de superfície das peças produzidas pela indústria são empregadas atualmente as ferramentas abrasivas, tais como rebolos de óxidos de silício, aluminas e diamantes. Entretanto, não é racional em todos os casos a utilização desse tipo de operação, tanto em termos econômicos quanto tecnológicos, tais como: baixa produtividade, presença de mudança estrutural em camadas superficiais, geração de tensões residuais, custo elevado de usinagem. Torna-se, em alguns casos, interessante substituir essas ferramentas abrasivas por insertos

feitos de materiais policristalinos a base de cBN, devido, principalmente, às características singulares alcançadas com seu uso. (Bundy, 1977)

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

É interessante notar que, nos primeiros anos, após a primeira síntese do cBN, não houve quem especificasse a aplicabilidade prática desse material. Somente nos anos 70, é que se observou que a dureza do cBN quase não é afetada pelas altas temperaturas ocasionadas por processos de corte, abrasividade e usinagem. Isso tornou o cBN um promissor material para a usinagem de materiais ferrosos, tais como aços e ferros fundidos, ou qualquer outra liga em que a usinabilidade é difícil ou onde as ferramentas de diamante não podem ser empregadas. O diamante, como é sabido, é o material comercial de dureza excepcional, contudo reage rapidamente com os materiais ferrosos sob condições normais de usinagem. (Pacheco, 2011)

Os altos índices técnico-econômicos da aplicação dos policristais de cBN, durante a usinagem de aços de alta liga e de elevada dureza e, também, de metal duro, condicionaram o elevado crescimento da produção mundial, em razão do consumo nos mais diversos ramos da indústria metal-mecânica. Como exemplo, pode-se citar que a década de 90 foi marcada pela redução de custos de produção. O objetivo era reduzir os tempos do processo de fabricação. Cada segundo economizado significa um aumento da produtividade e, portanto, uma redução de custo. Dessa forma, aumentou o interesse por novas tecnologias de ferramentas de corte, que permitem maiores avanços de usinagem e com a mesma vida útil, representando uma redução no custo de produção com otimização do processo e melhoria da qualidade do produto. Neste mesmo período, observou-se um aumento de cerca de 20 vezes na produção de cBN e seus compósitos. (Will et al.,2000)



Cabe ressaltar que o Brasil não detém a tecnologia baseada nas técnicas de alta pressão que possibilitem o desenvolvimento da produção de policristais à base de cBN. Entretanto, é importante notar que já foram realizadas as primeiras tentativas de síntese e sinterização de compósitos a partir de cBN, por pesquisadores do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e por pesquisadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF/LAMAV. Porém, a presente situação comercial do Brasil nesse mercado é de completa dependência da importação de ferramentas equipadas com os insertos de cBN. (Andrade et al., 2005)

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

## **1.2 – Objetivos**

Tendo em vista as informações e comentários apresentados, o presente projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de tecnologia para a síntese do cBN, para futuras aplicações em ferramentas utilizadas no corte e processamento na indústria metal-mecânica.

## **1.3 – Justificativas**

O projeto apresentado está inserido no Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais na área de concentração “Materiais de Alta Dureza”. Com o presente projeto, pretende-se dar continuidade aos estudos relacionados com o desenvolvimento da tecnologia nacional destinada à obtenção de cristais e policristais de nitreto cúbico de boro (cBN).

O Nitreto cúbico de Boro é um material imprescindível para usinagem com alta precisão e alta velocidade de materiais ferrosos como aço, pois, diferentemente do diamante, o cBN não reage ao ferro sob determinadas temperaturas, conservando sua integridade física e estabilidade química durante o processo de

corte e usinagem. Isso se traduz na capacidade de manter o gume de corte afiado e dimensões constantes na mecanização (corte, usinagem e polimento) do principal material utilizado na indústria, que é o aço. Além disso, o uso de insertos à base de cBN como ferramenta de usinagem pode eliminar a necessidade de retífica das peças, o que economiza máquinas, mão de obra especializada, tempo de processo. (Nascimento, 2003)

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Nitreto de Boro

O nitreto de boro tem sido produzido em várias formas cristalinas. A forma cristalina mais estável é o hexagonal, também chamado de hBN, BN- $\alpha$ , ou G-BN (BN grafite). Tem uma estrutura em camadas semelhante ao grafite. Como pode ser visualizado na figura 1, dentro de cada camada átomos de boro e nitrogênio estão vinculados por fortes ligações covalentes, tendo ainda estas camadas unidas por fracas forças de Van der Waals. (Kopeliovich, 2011).

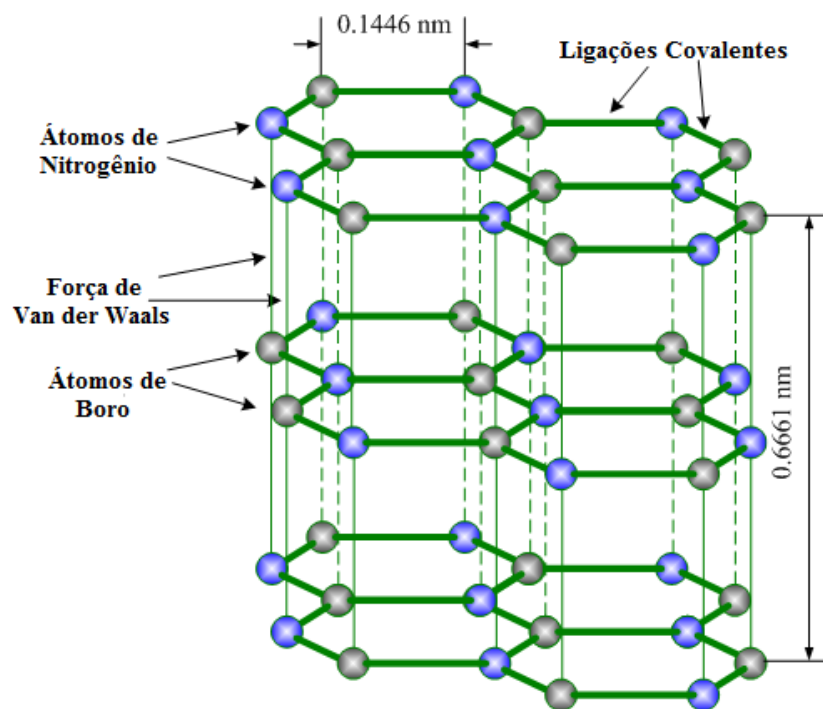
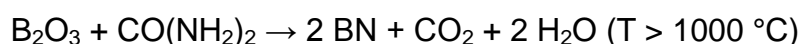
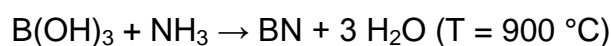
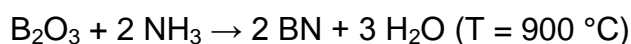


Figura 1 - Estrutura do hBN. (Kopeliovich, 2011)

Assim como o diamante é menos estável do que grafite, cBN é menos estável que hBN, mas a taxa de conversão entre essas formas é desprezível à temperatura ambiente. O nitreto de boro não é encontrado na natureza e, portanto, é produzido sinteticamente. As matérias-primas mais comuns para a síntese do BN, ácido bórico e trióxido de boro (o trióxido de boro é obtido por aquecimento de ácido bórico) são produzidos em escala industrial por tratamento de minerais, borato de sódio e colemanita com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. (Farafontov et al., 1978)

Segundo Rudolph (2000), a preparação e reatividade do BN hexagonal é obtida pela reação de trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) ou ácido bórico ( $B(OH)_3$ ) com amônia ( $NH_3$ ) ou uréia ( $CO(NH_2)_2$ ) em atmosfera de nitrogênio, conforme pode se visualizado abaixo:



O Nitreto de Boro (NB) foi descoberto por V.H. Balmer em 1842, apresentando-se na forma hexagonal (hBN) ou semelhante ao grafite (Wentorf, 1957). As similaridades apresentadas entre o hBN e o grafite, conforme a Tabela 1, levaram Jaeger e Westenbrink a descrever a possibilidade da existência da modificação cúbica do NB (cBN), com a estrutura blenda-de-zinco ou esfalerítica (Jaeger e Westenbrink, 1926).

Tabela 1 - Características básicas do Grafite e do Nitreto de Boro Hexagonal (hBN). Onde (1) em 25 °C (O x m) e (2) em 500°C (O x m). (Adaptado de Jaeger e Westenbrink, 1926).

Propriedade	Grafite	hBN
Tipo de Rede Cristalina	Hexagonal	Hexagonal
Parâmetros de Rede	6,69	6,66
Menor Distância Interplanar	1,42	1,45
Densidade Teórica (Kg/m <sup>3</sup> )	$2,26 \times 10^3$	$2,28 \times 10^3$
Densidade Real (Kg/m <sup>3</sup> )	$(2,25 - 2,35) \times 10^3$	$(2,2 - 2,25) \times 10^3$
Espectro	Preto	Branco
Resistividade Elétrica <sup>1</sup>	$(5-21) \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{11}$
Resistividade Elétrica <sup>2</sup>	$5,3 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^8$
Temperatura de Fusão (°C)	3850	3000
Compressibilidade na transformação	1,55	1,53

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

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

## **2.2 – Diagrama de Fases do Nitreto de Boro**

O diagrama de fases do BN foi proposto pela primeira vez por Wentorf em 1960, o qual considerava o cBN como a fase estável na condição ambiente, conforme apresentado na figura 2. Nesta figura, a área situada acima da linha tracejada compreende a área na qual o cBN é a forma estável do BN. O hBN encontra-se estável na região situada abaixo desta linha (Patente EUA, 1960). Esta primeira descoberta possibilitou uma melhor compreensão sobre o processo de cristalização do cBN.

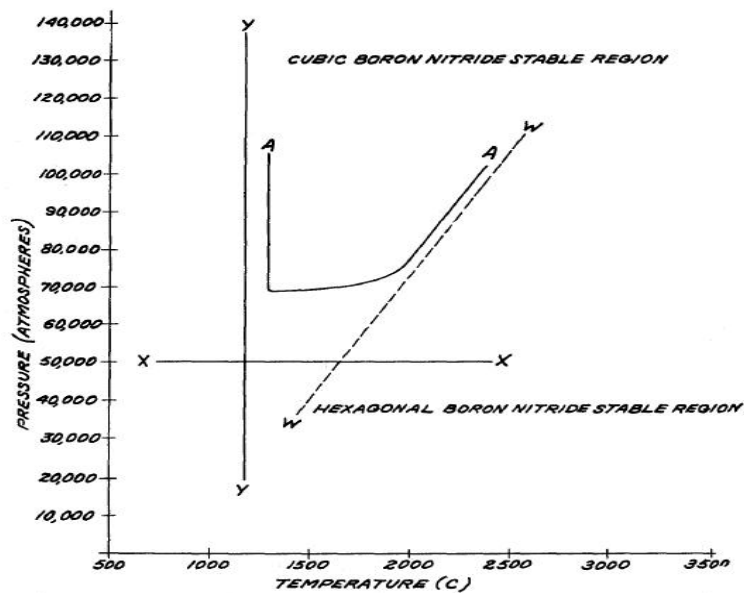


Figura 2 - Diagrama de Fase do Nitreto de Boro proposto por Wentorf (Patente EUA, 1960).

Posteriormente uma versão mais moderna do diagrama foi proposta por Bundy e Wentorf em 1963, conforme mostrado na figura 3. Neste diagrama, uma das linhas mais escuras mostra a linha de equilíbrio entre as formas cúbica e hexagonal do BN, conforme valores obtidos pelo processo utilizando um catalisador, enquanto a outra representa a linha de fusão do hBN. A localização do ponto triplo cBN, hBN- líquido e da linha de fusão do cBN foram determinados a partir de extrapolações e estimativas calculadas em analogia ao comportamento do carbono, em virtude das limitações dos dados obtidos pelo processo (Bundy e Wentorf, 1963).

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

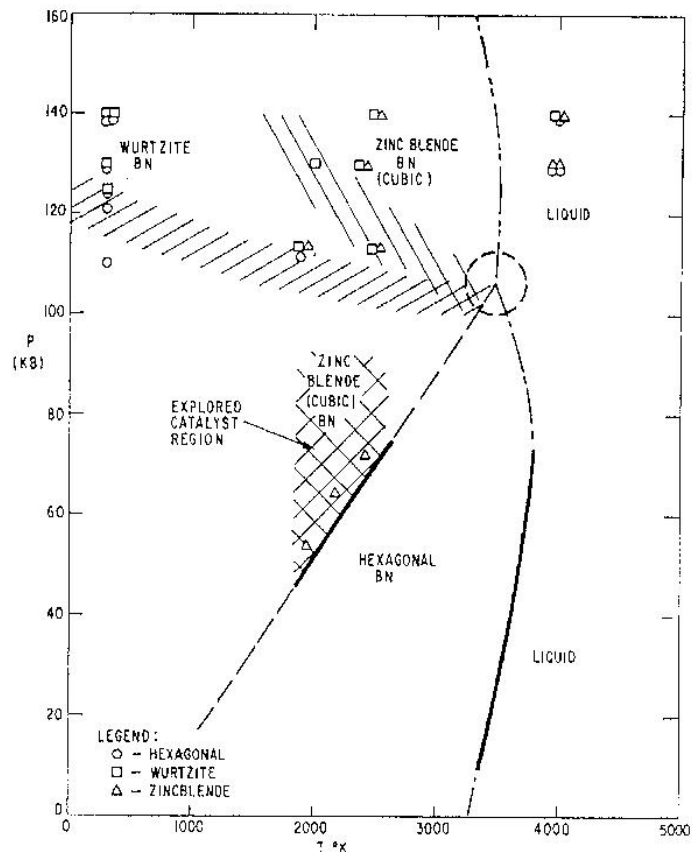


Figura 3 - Diagrama de Fase em “Pressão-Temperatura” para o BN. (Bundy e Wentorf, 1963)

Estudos mais recentes sobre a transição hBN  $\rightarrow$  cBN e a transformação inversa para hBN demonstraram que é incorreto considerar o cBN como uma fase metaestável na condição ambiente. Conclui-se que a fase mais estável sob altas pressões e temperaturas é sem dúvida a de estrutura esfalerítica (cBN). A fase com estrutura wurtzítica (wBN) é metaestável nestas condições (Will et al, 2000). Esta nova análise revelou que as linhas de equilíbrio apresentadas por Solozhenko et al. 1991, não consideraram as incertezas experimentais. Estes erros são elevados para valores de entalpia e entropia termodinâmicos e influenciaram significativamente nos resultados. Uma comparação entre as linhas de equilíbrio dos autores mencionados são apresentadas na figura 4 (Will et al, 2000).

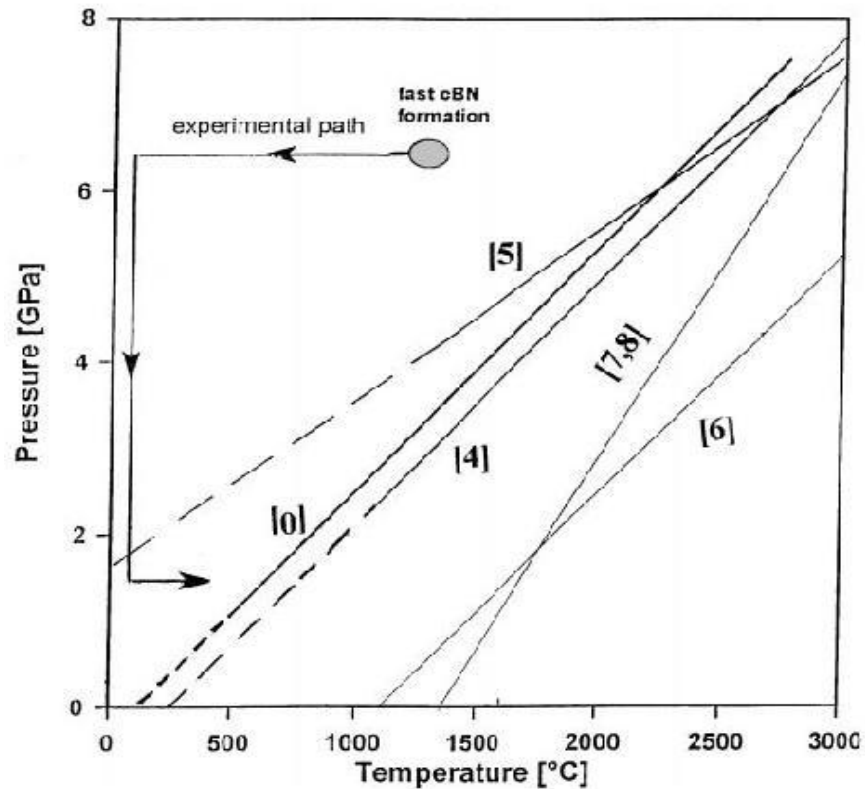


Figura 4. Linhas de Equilíbrio do Nitreto de Boro. Nela estão representadas as linhas de equilíbrio publicadas por Bundy e Wentorf (4), Corrigan e Bundy (5) e as linhas de equilíbrio calculadas por Solozhenko (7, 8), Maki (6) e Will et al (0). (Will et al, 2000).

A reformulação dos cálculos apresentados por Solozhenko, incluindo suas incertezas, revelou à pressão ambiente uma temperatura de transformação de cBN  $\rightarrow$  hBN em torno de  $1320 \pm 380$  °C, confirmando ser o cBN a fase estável (Will et al, 2000).

Diante dos dados apresentados pelo estudo de Will, conclui-se que o diagrama do nitreto de boro não é comparável ao carbono, como foi assumido por Wentorf em 1963. Além disso, reportou ser a cinética um fator decisivo. Sendo assim, a temperatura de transformação do cBN  $\rightarrow$  hBN não apresenta valores bem definidos, resultando em uma faixa de transição, como apresentado na figura 5. A transformação depende fortemente de parâmetros como tamanho de grão, defeitos, pureza do material inicial e tipo de catalisador - solvente utilizado. (Will et al, 2000).



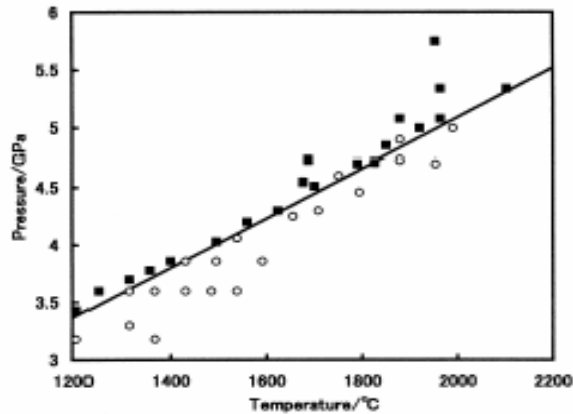


Figura 5 - Resultado experimental, onde os quadrados representam os pontos de estabilidade do cBN e os círculos representam os pontos de estabilidade do hBN (Fukunaga, 2000)

As regiões de pressão e temperatura para transformação do cBN a partir do hBN na presença de catalisadores como o Magnésio, Lítio, nitreto e diboreto de Magnésio, foram determinadas experimentalmente por Kudaka (Kudaka et al, 1966) e mais tarde por Feldgun e Krylov (Feldgun e Krylov, 1968). Estas regiões são apresentadas na figura acima. Nela observa-se que a utilização do catalisador de Nitreto de Magnésio permite a transformação hBN → cBN em valores de pressão e temperatura inferiores ao proporcionado somente pelo catalisador de magnésio.

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

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

Foram propostas por Vereshchagin e sua equipe, duas linhas de equilíbrio entre as fases, dadas pelas equações  $P$  (kbar) =  $0.0326 \times T$  (K) - 18 e  $P$  (kbar) =  $0.0316T$  (K) - 5, respectivamente, que estão mostradas na figura 6. A primeira linha foi baseada na região de síntese do cBN no sistema BN–LiH ou BN–LiNH<sub>2</sub>. A

segunda linha foi baseada em resultados do sistema BN–Li ou BN–Li<sub>3</sub>N. (Vereshchagin *et al.*, 1979)

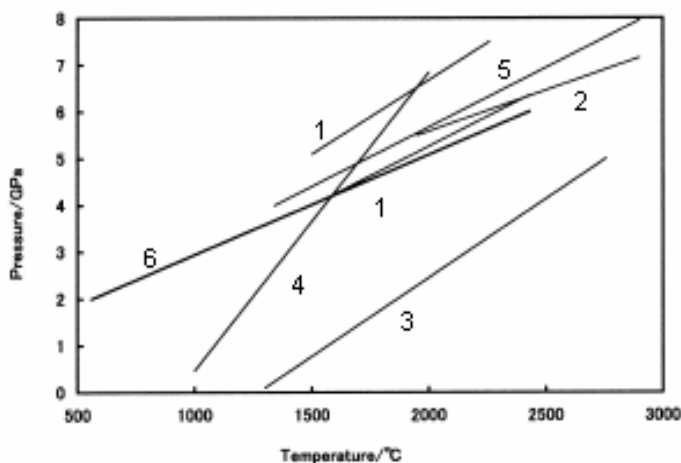


Figura 6 - Linhas de equilíbrio entre hBN e cBN reportadas por (1) Vereshchagin *et al.*, (2) Corrigan e Bundy, (3) Solozhenko, (4) Maki *et al.*, (5) Bundy e Wentorf e (6) Fukunaga (Fukunaga, 2000).

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

Foi então que trabalhos realizados por Will foram feitos com o intuito de solucionar a discrepância de resultados mostrados nas figuras anteriores. Seus esforços se concentraram em diferentes objetivos: estabelecer sem ambigüidade o diagrama de fases com a linha de transição de fases; estudar o processo de transformação direta e inversa de hBN↔cBN; determinar se a linha de transição depende dos catalisadores usados na síntese; determinar se a transição é realizada no estado sólido. (Will *et al.*, 2000)

Foram realizados experimentos com vários catalisadores que de acordo com os resultados apresentados na figura 7, mostraram que o uso de diferentes tipos não infere significativamente na linha de transformação.

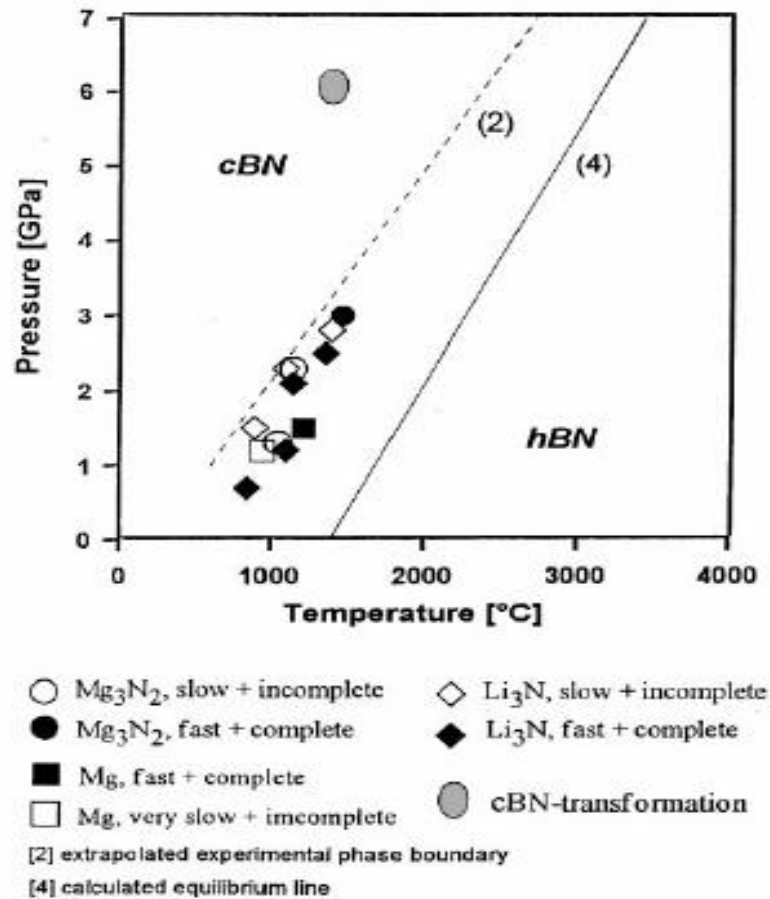


Figura 7- Resultados experimentais da transformação de hBN para cBN em sistemas usando diferentes catalisadores. (Solozhenko et al., 1994)

As linhas de equilíbrio mostradas por Solozhenko e Maki, não consideram incertezas experimentais. Esses erros são especialmente altos para os valores de entalpia e entropia e eles influenciaram bastante a linha de transformação.

Houve então a necessidade de se repetir o cálculo usando os mesmos dados que Solozhenko, entretanto, incluindo as incertezas. O resultado está mostrado na figura 8, em vez de uma linha de equilíbrio, foi obtida agora uma faixa de equilíbrio.

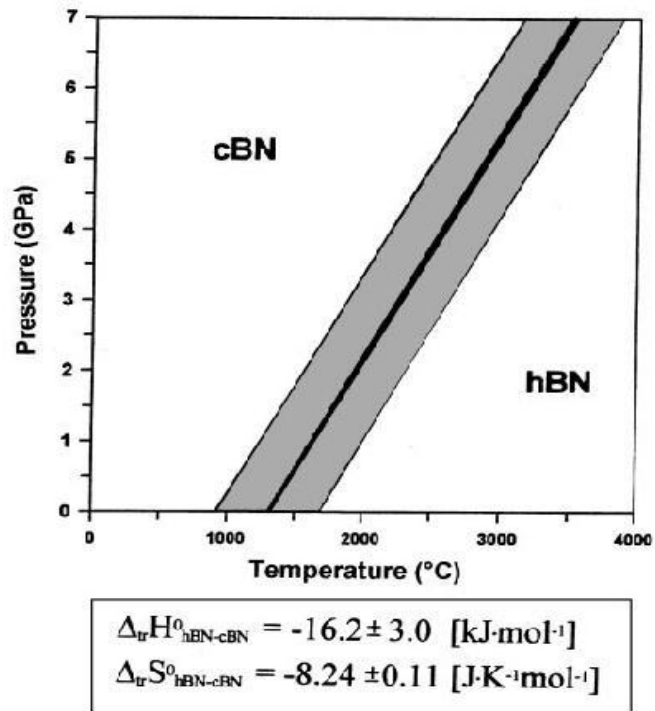


Figura 8 - Transição calculada entre o hBN e o cBN baseada nos parâmetros termodinâmicos apresentados por Solozhenko, estando agora inclusos os valores das incertezas de entalpia e entropia. O resultado é uma banda de transição para a linha de equilíbrio (Will et al, 2000).

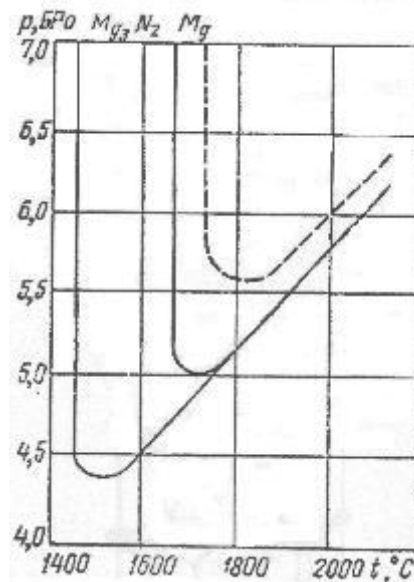


Figura 9 - Curvas das regiões de estabilidade do cBN obtidas com diferentes adições de catalisadores (Kudaka et al, 1966).

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

## **2.3 - Nitreto de Boro e suas modificações alotrópicas**

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

### **2.3.1 Nitreto de Boro Hexagonal (hBN)**

Com um aspecto branco e macio, o hBN apresenta como característica a movimentação dos seus planos basais sob cisalhamento (Junior, 2007). Este composto sintético serve de matéria-prima para a obtenção das modificações do NB com maiores densidades, como a esfalerítica (cBN) e wurtzítica (wBN). No hBN, cada átomo de Boro (B) encontra-se rodeado por três átomos de nitrogênio (N) e vice-versa, ou seja, o número de coordenação é três. O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é igual a  $1,446\text{Å}$ , sendo todos os ângulos entre as ligações correspondentes a  $120^\circ$ , conforme ilustrado na figura 10. A ligação entre os átomos de N e B é covalente (forte, orientada e localizada) e entre as camadas é do tipo Van der Waals (Breger e Jdanov, 1940). Cada camada de hBN consiste de anéis planos regulares hexagonais semelhantes aos anéis grafíticos. O retículo cristalino do hBN é descrito por camadas sequenciais de AA'AA', estando as camadas localizadas precisamente uma sobre as outras, juntamente com uma alternância dos átomos (Kurdiumov et al, 1996).

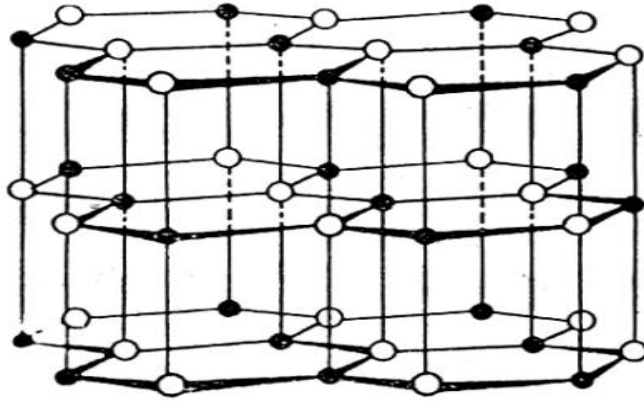


Figura 10 - Estrutura estratiforme do hBN. As esferas claras e escuras indicam os dois diferentes átomos (Krebs, 1971).

Entretanto, o hBN difere da estrutura gráfitica devido ao fato dos átomos de N e B que formam as camadas de hBN alternarem entre si e estarem localizados um acima do outro. O hBN é normalmente empregado na produção de materiais refratários (Benko et al, 2000).

### 2.3.2 Nitreto de Boro Romboédrico (rBN)

A estrutura rBN difere do hBN quanto a seqüência das camadas atômicas. O rBN apresenta seqüência de empacotamento do tipo ABCABC, enquanto o hBN apresenta a seqüência AA'AA'. O rBN pode ser preparado quimicamente pelo aquecimento de uma mistura de  $\text{KBH}_4$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a uma temperatura de  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio por aproximadamente duas horas (Singh e Solozhenko, 1995). O trabalho realizado por Singh e Solozhenko apresenta o rBN como estrutura mais adequada para a síntese do cBN. A estrutura do rBN está ilustrada na figura 11.

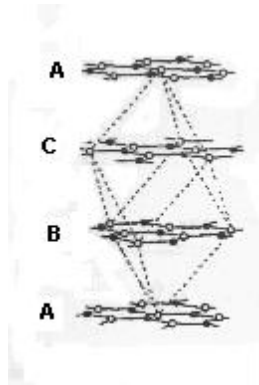


Figura 11 - Estrutura do rBN. (Taniguchi et al, 1997).

### 2.3.3 Nitreto de Boro Amorfo (aBN)

A partir do aBN, pode-se obter o cBN mediante a aplicação de altas pressões e altas temperaturas, na presença do nitreto boro-magnésio. A pressão mínima que permitiu a formação de cBN foi de 2.5 GPa a 2373 °C (Singh et al, 1995). Entretanto, devido aos poucos trabalhos realizados sobre a utilização desta modificação do NB no processo de síntese do cBN, características mais detalhadas desta estrutura não foram encontradas.

### 2.3.4 Nitreto de Boro Pírolítico (pBN)

Estudos relatam a utilização do pBN como material inicial para a síntese de compactos de cBN através de um processo de conversão direta realizado em pressões inferiores a 6.9 GPa e temperaturas entre 1800 e 1900 °C (Wakatsuki et al, 1974). O resultado obtido foi caracterizado como uma massa leve apresentando grande quantidade de hBN, Porém não foi encontrado mais informações sobre esta variação do NB.

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

O wBN apresenta número de coordenação igual a quatro, com a localização dos átomos da sub-rede de B e N adquirindo uma configuração hexagonal. Ocorre a formação de camadas de átomos de B (ou de N), alternando-se na direção [111] com sequência ABAB. A distância entre átomos em modificações cúbica e wurtzítica

e espectros energéticos de suas estruturas são praticamente iguais (Kurdiunov et al, 1994), conforme apresentado na figura 12.

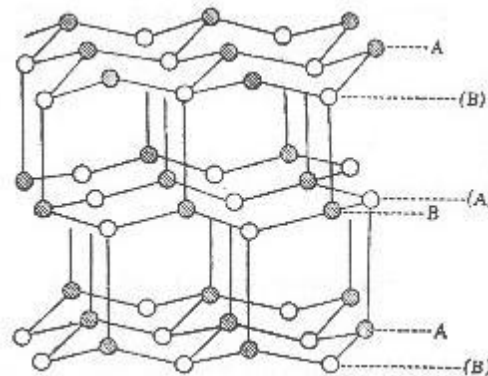


Figura 12 - Estrutura de wBN. As esferas claras e escuras representam átomos dos diferentes elementos (Kurdiunov et al, 1994).

Este tipo de estrutura assume uma posição intermediária entre as formas hBN e cBN, estando mais próxima ao cBN quanto ao aspecto energético. A técnica mais difundida de obtenção do wBN se faz através da aplicação de ondas de choque sobre o hBN (Vereshagin et al, 1968).

### 2.3.6 Nitreto Cúbico de Boro semelhante a Esfalerita (cBN)

A última modificação alotrópica a ser apresentada consiste no cBN, que apresenta uma estrutura semelhante a do diamante. Este material representa um sistema multi atômico no qual cada átomo, estando no estado de hibridização  $sp^3$ , apresenta número de coordenação igual a quatro. As ligações entre os átomos são predominantemente covalentes (resistentes, dirigidas e localizadas), porém apresentam um caráter iônico ( $C_I$ ) em até 22% (Gielisse et al, 1965). Este percentual pode ser calculado a partir da equação:

$$C_I\% = \left\{ 1 - \exp\left[-(0,25)(X_A - X_B)^2\right] \right\} \times 100$$

Onde  $X_A$  e  $X_B$  são as eletronegatividades dos respectivos elementos, sendo A o elemento mais eletronegativo (Callister, 2002). Todavia, o cBN pertence ao tipo



AIVBIV de ligações. Sua estrutura diferencia-se então do diamante pelo fato de que seus átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) alternam-se naturalmente entre si: cada átomo de B está rodeado tetraedricamente por átomos de N, e vice-versa, como pode ser visto na figura 13. (Gielisse et al, 1965)

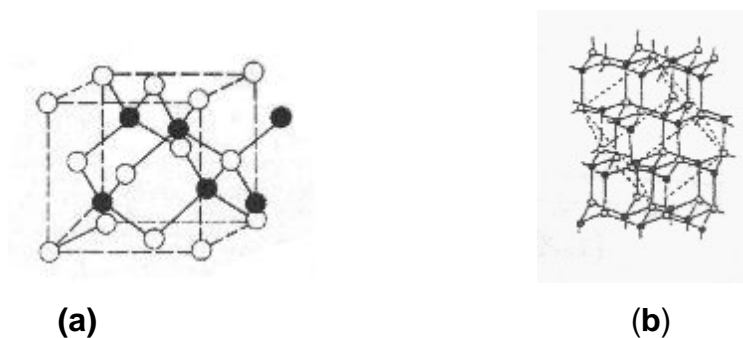
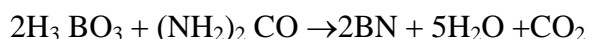
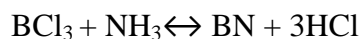


Figura 13 - Estrutura do cBN. (a) As esferas claras representam os átomos do elemento Boro e as esferas escuras os do elemento Nitrogênio; (b) Estrutura estratiforme do cBN (ASM Handbook, 1989).

Na condição ambiente, o parâmetro de rede do cBN é  $a = 3,6158 \pm 0,002 \text{ \AA}$  (Solozhenko e Gregoryanz, 2005). O espaçamento entre os átomos se dá em três camadas dentro da simetria cúbica, ou melhor, a repetição total das posições da primeira camada ocorre na quarta camada (direção do eixo hexagonal  $c$  coincide com a diagonal do cubo  $[111]$ ) (Kurdiumov et al, 1994).

## 2.4 Particularidades da síntese do cBN

O NB pode ser obtido a partir de reações entre o Boro (B) e o Nitrogênio (N). A reação típica ocorre através das seguintes equações químicas:

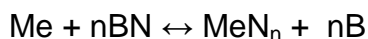


O composto de NB obtido por estas reações apresenta a forma hexagonal (hBN), com um número de átomos de B e N alternados entre si aproximadamente iguais. Este composto sintético serve como matéria-prima para a obtenção da forma esfalerítica (denominada de nitreto cúbico de boro - cBN) e a forma semelhante a

wurtzita (wBN), conhecidas como as fases densas do NB. A aplicação de altas pressões (em torno de 8,0 GPa) e altas temperaturas (da ordem de 1200 - 1400 °C) leva à formação de ambas as fases a partir do hBN, sendo que, a quantidade relativa de wBN durante o desenvolvimento da transformação isotérmica diminui em consequência do aumento da fração de cBN (Tani et al, 1975). Este fato confirma os resultados apresentados por G. Will, apontando para a metaestabilidade do wBN nestas condições (Will et al, 2000).

Conseqüentemente, as propriedades das modificações do NB e as condições da transformação irreversível de fase do hBN para cBN são determinadas pela natureza da ligação química e pelas estruturas dessas modificações (Wentorf, 1961).

Desta forma, a síntese dos cristais de cBN realizada por Wentorf a partir do hBN revelou uma coloração escura dos cristais obtidos, através da qual foi suposto que a efetividade da síntese com a formação do nitreto do metal catalisador (Me) e extração de boro livre estaria de acordo com a seguinte reação química (Wentorf, 1961).



Os cristais de cBN podem apresentar diferentes colorações: branco, amarelo, marrom escuro e preto. As colorações são derivadas da introdução de Boro residual devido às reações que ocorrem durante a síntese, sendo mais escuros os cristais que apresentam maior quantidade deste elemento. O tamanho dos cristais de CBN dependem das condições de síntese, ou seja, temperatura, tempo, pressão e ainda da qualidade e tipo da matéria prima utilizada (hBN e catalisadores). Quanto mais próximo da linha de equilíbrio, menor é a taxa de nucleação, portanto maiores são os cristais. Todavia, quanto mais afastadas da linha de equilíbrio, ou seja, maiores temperaturas e pressões para um mesmo tempo de síntese, menores cristais são obtidos (Wentorf, 1961).

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

A morfologia dos grãos de cBN revela uma grande faixa de variabilidade, desde um tipo cubo-octaédrico a um tetraédrico. Estas variedades de morfologia estão apresentadas na figura 14.

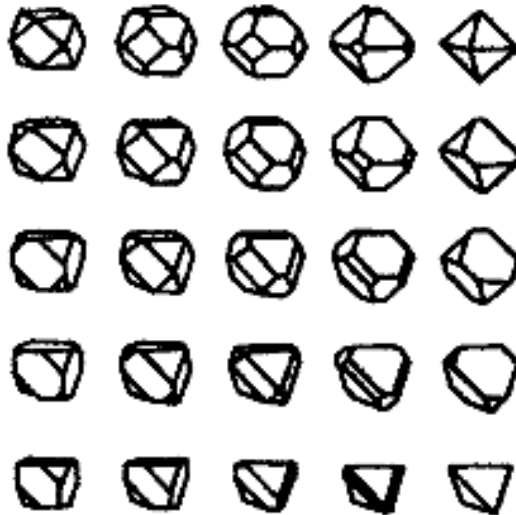


Figura 14 - Algumas possíveis morfologias de grãos abrasivos de cBN (Fukunaga, 2002).

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

Outros materiais foram encontrados para atuarem como catalisadores para a transformação do NB, dentre eles incluem: as terras raras, ligas de alumínio, ácido bórico, uréia e fluoreto de amônio (Wentorf, 1991).

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

- Sob pressão dinâmica obtêm-se wBN (90%) e cBN – esfalerítica (10%);
- Transformação espontânea do hBN em cBN e wBN sob pressão estática (Bundy e Wentorf, 1963);

- Reação química determinada que ocorre sob altas pressões utilizando catalisador (Patente EUA, 1960);
- Transformação alotrópica do hBN em cBN sob alta pressão e alta temperatura na presença de catalisador (Patente UK N° 1316045; Patente França N° 110194).
- Transformação direta hBN→ cBN sob altas pressões a aproximadamente 9,0 GPa;
- Deposição química a vapor (CVD) – formação de filmes finos;

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

Para as transformações que ocorrem sem o aquecimento suficiente da célula reativa sob altas pressões, o mecanismo característico é o martensítico. A utilização destes parâmetros no processo permite que as ligações em camadas do hBN se deformem não apenas por cisalhamento puro dos planos de maior empacotamento, mas também através do cisalhamento das ligações entre os átomos na direção perpendicular às camadas. Este processo acarreta na desagregação destas camadas, garantindo a formação da estrutura de coordenação tetraédrica, formando a fase wurtzítica (wBN). O processo de transformação direta de hBN para o wBN foi reportado pela primeira vez no final da década de 60 (Dremin et al, 1967).

A transformação para a forma cúbica (cBN) pode ser atingida apenas pelo mecanismo difusivo. Este processo só pode ser alcançado a temperaturas muito elevadas. Isto permite a possibilidade de transformação tanto de hBN→cBN, cujas estruturas podem ser visualizadas na figura 15, quanto de wBN→cBN. Diante disto, como apresentado anteriormente, fica claro que o cBN é a fase estável sob altas temperaturas.

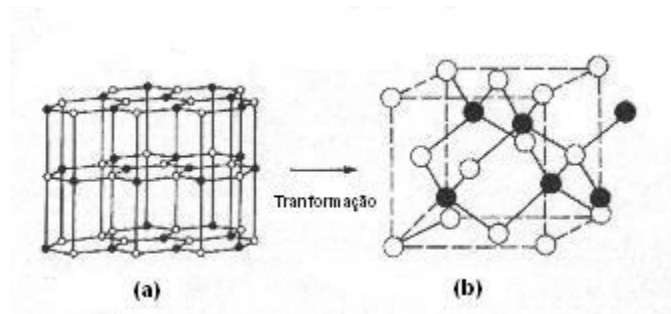


Figura 15 - Transformação do hBN→cBN: (a) Estrutura do hBN e (b) Estrutura do cBN (ASM Handbook, 1989).

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

Porém, estudos desenvolvidos por Solozhenko apresentaram a possibilidade de cristalização do cBN em pressões inferiores a 2 GPa nos sistemas hBN-Li<sub>3</sub>N, hBN-Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, hBN-MgB<sub>2</sub> e hBN-AlN, na presença de fluidos supercríticos como amônia, hidrazina e água. Deve salientar que foi utilizado o hBN como material inicial (Solozhenko, 1988/1992).

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

Atualmente também se utiliza o método do choque explosivo, que consiste em um aparato cilíndrico, desenvolvido para a transformação direta do hBN→cBN. Este tipo de dispositivo utiliza dos efeitos da explosão proporcionada por uma dinamite para realizar a transformação desejada. A vantagem deste método se deve ao fato de apresentar uma maior taxa de transformação (Kuroyama, 1999).

Dentre os pós comerciais de cBN disponibilizados no mercado destacam-se:

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

Cada produto apresenta inúmeras variações e estão de acordo com valores de granulometria, dureza e densidade. De maneira geral, os cristais de cBN apresentam uma faixa de granulometria de 400/500 até 10/20  $\mu\text{m}$ , densidade entre 3 e 5,3  $\text{g/cm}^3$  e dureza de até 47 GPa.

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

#### **2.4.1 - Mecanismo de Síntese Catalítica**

Tradicionalmente, o cBN é produzido pela cristalização proveniente da supersaturação do hBN na fase líquida do material catalisador/solvente sob altas pressões (4,0 - 5,0 GPa) e altas temperaturas (1127 – 1427  $^{\circ}\text{C}$ ) (Rapoport, 1985), (Haubner *et al.*, 2002), onde o uso de catalisador solvente permite a formação de cristais de cBN sob uma pressão reduzida em comparação com a pressão de transformação direta do hBN em cBN (8,0 GPa sob 1727  $^{\circ}\text{C}$ ).

Vários compostos podem ser utilizados como solventes, que formam uma fusão eutética ou produtos de sua reação com os componentes do sistema. Metais alcalinos ferrosos e outros nitretos são mais usados como solventes na produção industrial de cBN. (Rapoport, 1985; DeVries, 1991)

Esse mecanismo de formação de cBN via fase líquida é verdadeiro para todos os casos de transformação catalítica de hBN para cBN, exceto para a transformação que utiliza o nitreto de alumínio (AlN) como catalisador. De acordo com os dados reportados por Bartnitskaya *et al.*, 1980; entre 6,0 e 9,0GPa o surgimento da fase líquida não é observado até 2527 $^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, na presença de 5 a 20% de AlN em

peso, a transformação hBN-cBN é observada mesmo sob 5,5GPa e 1627 a 1727°C (Badzian, 1980), (Hirano *et al.*, 1981).

Um provável esquema da transformação no sistema hBN-AIN está mostrado na figura 16.

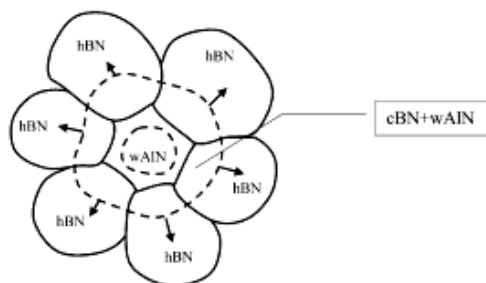


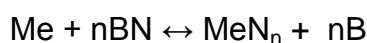
Figura 16- Esquema da transformação hBN-cBN na presença de AIN de estrutura wurtzítica (wAIN) (Turkevich *et al.*, 2004).

Nesse caso o hBN se difunde em wAIN sólido formando uma solução supersaturada da qual precipitam os cristais de cBN. Os cristais de cBN decrescem a superfície de contato entre o wAIN e o hBN precursor, o que causa decréscimo da taxa de transformação. A interface entre as regiões wAIN+cBN e hBN se desloca em direção ao hBN até o desaparecimento total deste. (Turkevich *et al.*, 2004).

O esquema sugerido implica que a solubilidade no estado sólido do cBN em wAIN é muito mais baixa que a do hBN, que os compostos intermediários no sistema hBN-AIN estão ausentes e que a fase líquida aparece em temperaturas bem acima de 1727°C.

Sob 6,0GPa e 1927°C, ferro, níquel e cobalto exercem um efeito catalítico na transformação hBN-cBN, pois a fase líquida que aparece nos sistemas Fe-B-N, Ni-B-N, Co-B-N dissolvem o hBN e dá forma a uma fase líquida de onde o cBN se precipita. Na ausência da fase líquida, entre 1527 e 1727°C a transformação não é observada (Turkevich *et al.*, 2004).

Mas levando em consideração todos os tipos de catalisadores utilizados, ao fim da síntese os cristais de cBN sempre se apresentam com uma cor escura apesar de serem gerados pelo hBN que é totalmente branco. Isso gerou uma suposição sobre o mecanismo de síntese, com a formação de nitreto do metal catalisador (Me) e extração do boro livre de acordo com a reação:



Wentorf supôs que nitretos metálicos atuam como solventes do hBN e meio pelo qual ocorre a cristalização do cBN. (Bundy e Wentorf, 1963).

Uma outra hipótese sobre a efetividade da síntese, feita por Filonenko (Filonenko *et al.*, 1966), considerou que o metal catalisador atua como um terceiro componente, resultando em um sistema triplo N-B-Me. Este, sob altas temperaturas, deve separar o hBN com a formação de nitretos e boretos do metal catalisador.

Como exemplo, é interessante notar a evolução do sistema N-B-Mg. São conhecidos sob pressão normal o nitreto de magnésio ( $Mg_3N_2$ ) e alguns boretos, entre os quais os mais fidedignos são  $MgB_2$  e  $MgB_6$ . O estudo foi realizado sobre a cristalização de cBN no sistema Mg-B-N, em condições de altas pressões (4,0-7,0 GPa) e temperaturas (1300-2000°C). Os trabalhos experimentais mostraram que o Mg introduzido na mistura estaria interagindo com hBN levando a formação de fusão eutética primária, cuja temperatura de fusão determina a temperatura mínima de cristalização de cBN a partir de composições que ficam no campo de sua primeira cristalização, na formação da fusão eutética (Fukunaga *et al.*, 1979).

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

- Através da cristalização a partir do nitreto hexagonal de boro supersaturado pelo catalisador/solvente no estado líquido, na forma de cristais com morfologia isométrica e plana. A cor muda em conformidade com as condições termodinâmicas e mudança de componentes.
- Através da cristalização por fase gasosa. Neste caso os cristais aparecem em forma de placas e se apresentam como cristais duplos de cor marrom clara.
- Através de recristalização em fase sólida na presença de pequena quantidade de fusão básica. A forma dos grãos é policristalina e fina com cores que vão do marrom claro ao claro ametístico.



De forma geral, os cristais de cBN não têm uma morfologia definitiva em comparação com os diamantes e possuem microrelevo na interface de crescimento (Okada, 1976).

Próximo aos limites mínimos de temperaturas de formação do cBN, os cristais nucleiam e crescem lentamente, e podem ser formados cristais com morfologia quase que perfeitamente octaédrica (He *et al.*, 2001). Por exemplo, os cristais de cBN com morfologia octaédrica foram produzidos por síntese sob 1350°C e pressão de 6,5GPa em 120 minutos no sistema hBN-Si e podem ser vistos na figura 17.

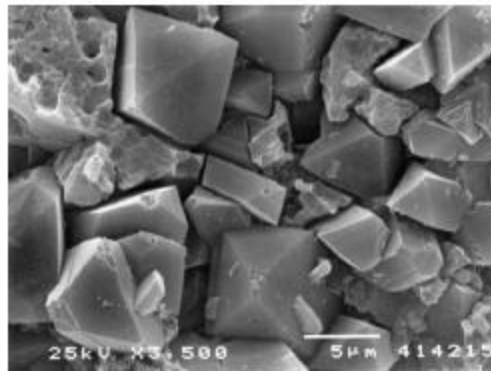


Figura 17- Micrografia obtida pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos cristais de cBN sintetizados sob 6,5GPa e 1350°C em 120 minutos (He *et al.*, 2001).

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

## 2.6 Características do Nitreto Cúbico de Boro em Relação a Outros Abrasivos

Existem cinco tipos de materiais abrasivos naturais, que são quartzo, granada, esmeril, coríndon (composto de óxido de alumínio cristalino) e diamante. Com exceção do diamante, os materiais abrasivos naturais não dispõem de resistência mecânica suficiente. Além disso, nesses materiais a qualidade não pode ser controlada de uma forma tão eficiente e reprodutível como nos produtos sintéticos. Em virtude disto, esses materiais abrasivos, com exceção do diamante, têm atualmente uma importância apenas secundária (Zeilmann, 2004).

Como exemplo de materiais abrasivos sintéticos tem-se coríndon, carbeto de silício, diamante e nitreto cúbico de boro. O carboneto de boro, embora mais duro que o carboneto de silício, devido à sua baixa resistência a elevadas temperaturas, só é empregado como abrasivo na lapidação e no jateamento abrasivo. Em comparação aos abrasivos tradicionais tais como o carbeto de silício e o óxido de alumínio, o cBN possui melhores propriedades para a maioria das exigências. Suas propriedades de alta estabilidade térmica e resistência ao ataque químico o fazem apropriado para a usinagem de materiais ferrosos, uma área onde o diamante normalmente não é aplicado. (Element Six, 2001)

Dentre várias propriedades a dureza é a mais importante propriedade física para um abrasivo. Na figura 18 podem ser vistos os valores de dureza para diferentes abrasivos na temperatura ambiente.

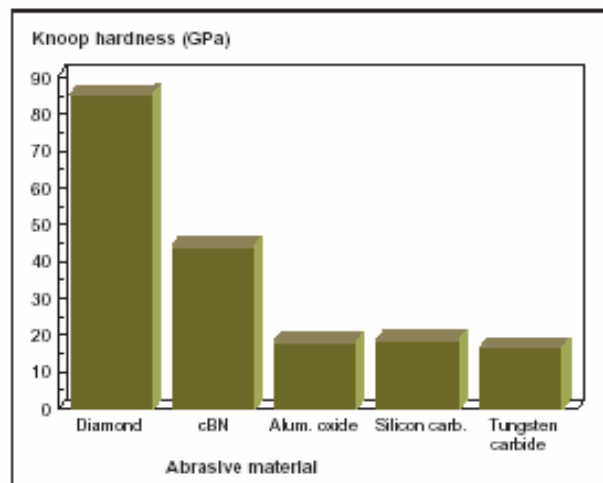


Figura 18- Dureza Knoop dos abrasivos sob temperatura ambiente (Element Six, 2001).

A maioria dos materiais abrasivos perde a dureza em temperaturas elevadas. Uma das vantagens do cBN, em comparação com os abrasivos convencionais, é que ele mantém sua elevada dureza em uma larga escala de temperatura, conforme ilustrado na figura 19.

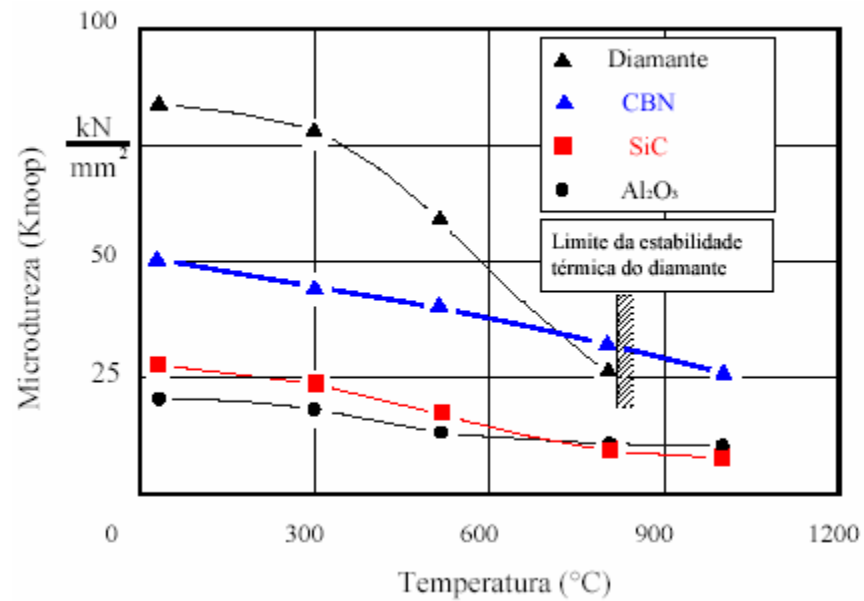


Figura 19- Variação da dureza dos abrasivos com o aumento da temperatura (Zeilmann, 2004).

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

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

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

Para a avaliação dos diferentes fatores, tais como teor de magnésio, pressão e temperatura, que influenciam tanto sobre o processo de síntese quanto nas propriedades dos cristais obtidos, será utilizada a técnica de planejamento de experimentos.

### **3.1 – ELABORAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL**

#### **3.1.1 - PLANEJAMENTO $2^3$**

Para a elaboração do planejamento inicialmente são escolhidos os fatores a serem estudados. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o efeito desta variação. Isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Para o presente estudo as seguintes variáveis foram escolhidas como fatores:

- Teor de magnésio ( $x_1$ )
- Pressão ( $x_2$ )
- Temperatura ( $x_3$ )

Tendo-se em vista que existem 3 fatores, significa que o planejamento será do tipo  $2^3$  (Barros, 1995), totalizando 8 experimentos, onde cada fator varia em dois níveis. A listagem de todas as possíveis combinações, que são chamadas de matriz de planejamento, estão apresentadas na tabela 2. Os valores codificados para os dois níveis dos três fatores estão mostrados na tabela 3. A fixação destes valores foi realizada a partir de dados reportados na literatura (Avevedo et al, 2000a, 2000b, 2001a). Nas tabelas 2 e 3 encontram-se também listados os parâmetros relativos ao ponto médio, o qual é utilizado para a determinação do erro experimental.

Tabela 2 – Matriz de planejamento

<b>Ensaio</b>	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-
9	0	0	0

Tabela 3 - Níveis dos Fatores estudados

<b>Nível</b>	<b>X1(%)</b>	<b>X2(Gpa)</b>	<b>X3 (°C)</b>
+	30	6	1700
-	20	4	1300
0	25	4,5	1500

### 3.1.1.1 - VERIFICAÇÃO DO AJUSTE DO MODELO

Inicialmente, o ajuste do modelo é avaliado através da dispersão dos pontos no gráfico dos resíduos contra as repostas previstas pelo modelo. A avaliação quantitativa foi feita a partir da razão entre as médias relacionadas com a falta de ajuste do modelo e o erro experimental puro. Para este cálculo foi utilizada a seguinte relação:

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{EP}} < F_{Tab}$$

onde:

- $MQ_{faj}$  é a média quadrática da falta de ajuste
- $MQ_{EP}$  é a média quadrática do erro puro
- $F_{Tab}$  é o valor tabelado para a distribuição de Fisher (teste F)

Todos os valores relativos às médias serão calculados pelo programa MODREG.

### 3.1.1.2 – DETERMINAÇÃO DO ERRO EM CADA COEFICIENTE DO MODELO

Para a determinação do erro em cada coeficiente inicialmente é calculada a variância de cada efeito. Para este fim será utilizada a matriz construída pelo programa MODREG e será aplicada a seguinte relação:

$$V(b) = (X^tX)^{-1}S^2$$

onde:

- $V(b)$  representa a variância de cada efeito
- $(X^tX)^{-1}$  representa a matriz
- $S^2$  é a média quadrática da residual ( $MQ_r$ ), quando não há falta de ajuste do modelo.

A partir da determinação da variância, segue-se então o cálculo da variação do erro em cada coeficiente do modelo. Para este fim será utilizada a seguinte relação:

$$\Delta b_i = \pm t S b_i$$

onde:

- $\Delta b_i$  representa o intervalo de variação do erro em cada coeficiente
- t é o valor tabelado para a distribuição de Student para 95% de confiança
- $S b_i$  é a variância de cada efeito.

### **3.1.1.3 – APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

Após a obtenção do modelo (equação) que descreve satisfatoriamente o processo em estudo, ou seja, o processo de síntese, serão construídas as superfícies de resposta e suas respectivas curvas de nível em um próximo trabalho. Para este fim será utilizado o software SURFER. De posse desses dados serão então determinadas as condições otimizadas para a obtenção de um processo com 100% de eficiência, ou seja, maior densificação possível.

### **3.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA EXECUÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE**

Os experimentos foram realizados na prensa hidráulica especial de 630 toneladas, modelo DO138B da Ryazantypressmash (Rússia), figura 20, utilizando como dispositivo de alta pressão (DAP) bigornas de metal duro com concavidade de diâmetro de 13,5 mm tipo toroidal, figura 21.



Figura 20 – Prensa hidráulica, modelo DO138B, 630 toneladas de força

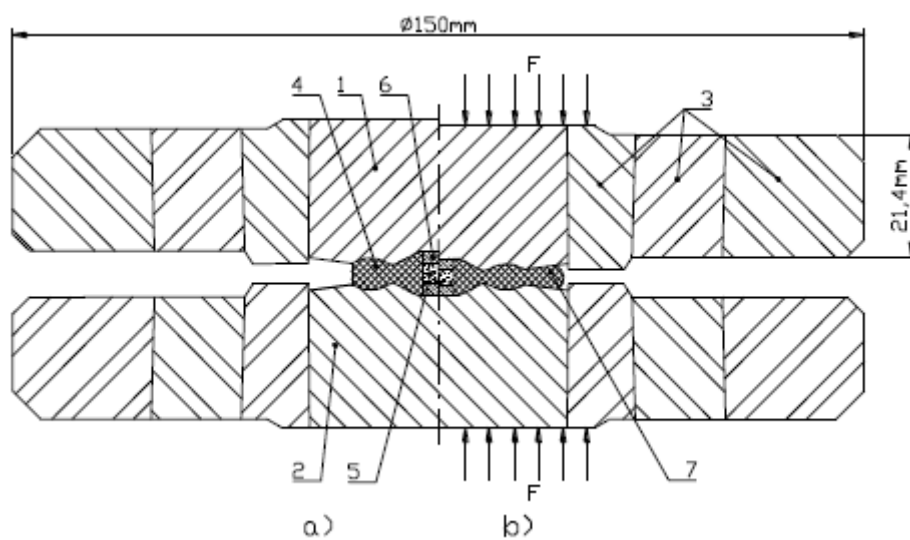


Figura 21 – Dispositivo de alta pressão utilizado nas prensagens. (1 e 2) bigornas; (3) cintamento, (4) cápsula deformável; (5) mistura reativa e os (6) discos de proteção; (7) gaxeta formada. (Ramalho, 2003)



### 3.2.1 – Preparação da Mistura Reativa

Os materiais utilizados durante os experimentos realizados neste trabalho foram os seguintes:

- Nitreto hexagonal de boro em pó fornecido pelo Instituto de Materiais Superduros de Kiev, Ucrânia;
- Magnésio em pó com granulometria  $\leq 53\mu\text{m}$ ;
- Discos constituídos de 50% em peso de calcita e 50% em peso de grafite, fabricados no setor;
- Cápsulas de calcita;
- Tubo aquecedor de grafite com diâmetro externo de 7mm e interno de 5mm;
- Dicromato de Potássio e ácido sulfúrico.

### 3.2.2 – MONTAGEM DA CÉLULA DE REAÇÃO

A célula de reação montada no interior da cápsula deformável é constituída por um aquecedor cilíndrico de grafite, amostra e duas tampas isolantes. O esquema de montagem pode ser observado na figura 22. Para a montagem da célula de reação a mistura foi manualmente compactada no interior da cápsula deformável com auxílio de um pistão e martelo.

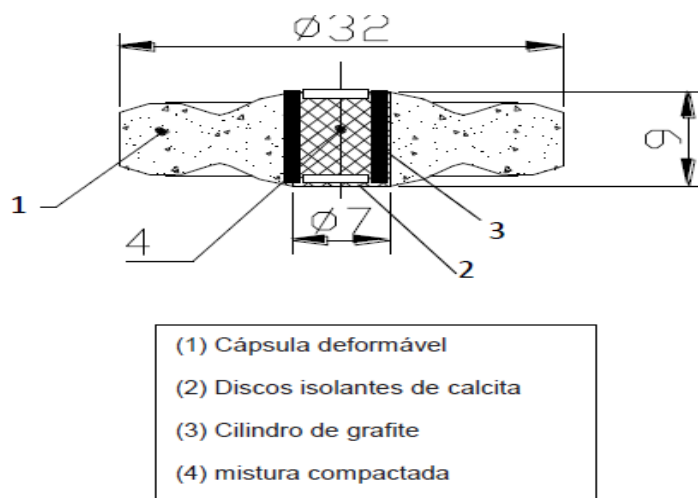


Figura 22 - Célula de reação com cápsula deformável. (Ramalho, 2003)

### **3.2.3 – PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO**

O objetivo desta etapa será o de construir as curvas de calibração do conjunto “prensa-dispositivo-cápsula deformável” para a determinação dos valores de pressão e temperatura no interior da célula de reação.

#### **3.2.3.1 – CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO**

A calibração da pressão foi efetuada com auxílio de metais que apresentam transições de fase em pressões bem definidas, são os chamados calibrantes.

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

$$P_2=f(P_1)$$

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

#### **3.2.3.2 – CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA**

A calibração da temperatura foi efetuada através de termopar do tipo cromel-alumel, inserido diametralmente na cápsula deformável de forma que a junta quente do mesmo se posicione no centro da mistura reativa. Desta forma foi feita a correlação entre a voltagem aplicada durante o aquecimento e a temperatura no interior da câmara de alta pressão indicada pelo termopar. O conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar está apresentado na figura 23.



Figura 23 – Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar pronto. para a execução da calibração da temperatura. (Júnior, 2007)

### 3.2.4 – EXECUÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE

Após a montagem da célula de reação e etapas de calibração da pressão e temperatura, o processo de síntese da mistura reativa ocorre segundo o seguinte procedimento:

- A cápsula montada com a célula de reação é posicionada no dispositivo de alta pressão (DAP);
- O DAP montado é instalado no interior da prensa;
- Aumenta-se a pressão até o valor pré-estabelecido;
- Ao se atingir o patamar de pressão, aciona-se o sistema de aquecimento e eleva-se a temperatura no interior da câmara de alta pressão até o valor desejado;
- As condições de pressão e temperatura são mantidas por determinado tempo;
- Ao fim do tratamento em alta pressão e alta temperatura o sistema de aquecimento é desligado e em seguida diminui-se a pressão até a pressão ambiente. O DAP é então aberto sendo a amostra retirada para realização da limpeza e caracterização.

### **3.3 – CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.3.1 – Morfologia**

A avaliação da morfologia foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO), onde foram analisados os aglomerados e os cristais, sendo estes dispostos de forma aleatória sobre suporte apropriado e observados sob diversos aumentos.

##### **3.3.1.1 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura**

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como objetivo analisar a região de fratura dos aglomerados, ou seja, os detalhes morfológicos tanto do hBN quanto do cBN. Foi utilizado o MEV, marca SHIMADZU, modelo Superscan – SSX – 550 com EDS acoplado. Os cBN obtidos foram observados em MEV em duas etapas distintas; antes e após o ensaio de friabilidade.

##### **3.3.1.2 - Análise de Microscopia Ótica**

A microscopia ótica foi empregada para observação das alterações microestruturais das amostras com e sem dopantes e os cristais foram colocados em recipiente cilíndrico achatado de vidro (placa de petri) e observados sob diversos aumentos no microscópio NEOPHOT-32. Para melhores resultados, durante a análise da superfície das amostras, serão utilizadas técnicas de observação: iluminação com lâmpadas incandescente e xenônio num sistema computadorizado a partir de uma vídeo-câmara que capturarão as imagens.

#### **3.3.2 – Análises da Difração do Raio X**

Os difratogramas de raios x (DRX) das amostras foram obtidos em um equipamento DIFFRACTOMETER XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU. As

interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados DD View PDF- 2 (ICDD, 2006) do software Bruker Diffrac.

O objetivo da análise foi identificar as fases presentes em cada aglomerado (hBN – cBN – liga metálica – outros compostos). A análise dos resultados permitiu uma avaliação preliminar do mecanismo de formação dos cBN. A partir do difratograma foi calculado o grau de transformação do hBN em cBN, a velocidade de crescimento dos cristais e os parâmetros estruturais presente nos aglomerados.

### 3.3.2.1 – Cálculo do Grau de Transformação do hBN em cBN

Segundo metodologia descrita em Skury e colaboradores (2003), a avaliação da produtividade de diamantes pode ser feita a partir da seguinte relação:

$$GT = \frac{I_{cBN111}}{I_{hBN002}}$$

Onde:

GT → grau de transformação do hBN em cBN;

$I_{cBN}$  → intensidade do pico do cBN na direção [111];

$I_{hBN}$  → intensidade do pico do hBN na direção [002].

Embora esta relação tenha sido proposta para avaliação da produtividade de diamantes, a mesma foi utilizada para se analisar sua validade para produtividade de cBN. Os valores de  $I$  foram obtidos a partir dos difratogramas de raios-X.

### 3.3.2.2 – Determinação dos Parâmetros Estruturais

A partir das observações e dos resultados obtidos foi proposta então uma nova forma para a caracterização da tendência de formação do cBN, em alta temperatura e alta pressão, a partir do hBN (Skuy *et al.*, 2003). É dada a partir da seguinte relação:

$$PHP = \frac{\frac{I_{112}}{I_{110}} \cdot 100}{1,5}$$

Onde:

PHP → percentual da estrutura hexagonal perfeita;

$I_{112}$  → intensidade das linhas no espectro de raios-X na direção [112];

$I_{110}$  → intensidade das linhas no espectro de raios-X na direção [110].

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos  $c$  ( $L_c$ ) e  $a$  ( $L_a$  – plano basal) é calculado a partir dos picos (002) e (100), respectivamente, usando a equação de Scherrer (González *et al.*, 2002):

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos\theta} ; L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

$\lambda$  → 1,5405 Å (comprimento de onda da radiação característica do cobre);

$\beta$  → é a largura do pico a meia altura.

A dimensão efetiva dos cristalitos ( $L$ ) pode ser calculada a partir da relação proposta por Emmerich (Emmerich, 1995):

$$L = \left[ \left( \frac{\pi}{4} \right) \cdot L_A - L_C \right]^{1/3}$$

A distância interplanar ( $d_{002}$ ), será calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras, através da equação de Bragg, sendo o ângulo no qual um feixe de raios X incide sobre os planos (Callister, 2000):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

A tensão estrutural ao longo do eixo c ( $\epsilon_c$ ), a qual, segundo Iwashita (Iwashita e Inagaki, 1993), é um dos fatores que provocam a alteração da distância interplanar, será avaliada a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{L_c} = L \cdot \frac{\epsilon_c}{2 \cdot d_{002}}$$

Esta equação é baseada na suposição de que o alargamento dos picos consiste na combinação de dois componentes: alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e devido às tensões provenientes pela flutuação no valor da distância interplanar (Bowman, 1956).

O número médio de camadas por empilhamento  $ns$  é obtido pela relação entre o parâmetro ( $L_c$ ) e a distância interplanar,  $d_{002}$  através da aproximação de Scherrer (Sharma et al., 2000).

$$ns = \frac{L_c}{d_{002}}$$

A densidade também pode ser estimada pela seguinte expressão (Jin et al., 2003):

$$\rho = \frac{7,267}{d_{002}}$$

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 4, são apresentados os resultados obtidos a partir das análises dos difratogramas das amostras preparadas a partir dos parâmetros pré-estabelecidos na matriz de planejamento. As amostras 2 e 5, em destaque na tabela, foram as que apresentaram maior grau de transformação, 0,36 e 0,31 respectivamente. As amostras 9(1), 9(2) e 9(3), foram realizadas com os mesmos parâmetros com o intuito de se fazer uma análise de erro experimental. Todas as amostras tiveram 60 segundos de tempo de síntese na prensa e granulometria de 50 mesh.

Tabela 4 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das análises de DRX

Amostra	Temperatura	Pressão (MPa)	Teor de Mg(%)	GT	PHP	Lc(nm)	La(nm)	L	D <sub>002</sub>	E <sub>c</sub>	N <sub>s</sub>	ρ
1	1700	12	30	0,14	66,66	28,88	42,01	1,92	3,3	0,13	7,84	2,2
2			20	0,36	40,7	36,44	54,37	1,84	3,31	0,1	11,02	2,2
3		7	30	0,12	76,92	31,42	43,83	1,44	3,3	0,15	9,51	2,2
4			20	0,09	85,56	29,33	44,02	1,73	3,28	0,13	8,94	2,22
5	1200	12	30	0,31	74,26	15,71	20,93	0,9	3,27	0,46	4,8	2,22
6			20	0,05	59,25	31,39	43,96	1,46	3,34	0,15	9,4	2,18
7		7	30	0,15	75,49	24,4	33,95	2,3	3,29	0,12	7,42	2,21
8			20	0,08	95,08	22,01	31,77	1,43	3,27	0,21	6,74	2,23
9(1)	1500	9	25	0,04	73,58	29,99	57,75	2,48	3,28	0,09	9,14	2,21
9(2)				0,03	54,94	30,67	46,77	1,82	3,31	0,12	9,26	2,19
9(3)				0,06	93,33	33,81	54,42	2,07	3,32	0,09	10,18	2,18

### 4.1 – Análises dos Parâmetros Estruturais obtidos em cada amostra correlacionados aos seus respectivos DRX

#### 4.1.1 - Amostra 1

A amostra 1 foi produzida a uma temperatura de 1700°C, 12 MPa de pressão e com 30% de Mg tendo 60 segundos de tempo de síntese e o DAP frio. Este parâmetros lhe conferiram relevante grau de transformação de hBN em cBN; GT = 0,14; quando comparado aos demais ensaios realizados. Embora sua tendência a formação do cBN, dado pelo percentual da estrutura hexagonal perfeita (PHP), tenha sido relativamente baixo em relação as demais, PHP=66,66.

A baixa intensidade do Diboreto de Magnésio (MgB<sub>2</sub>); que é considerado um supercondutor segundo trabalhos realizados por JÚNIOR, 2010 sobre a Análise



Microestrutural de MgB<sub>2</sub>; é notada neste ensaio assim como a baixa variação da linha base de intensidade, conforme pode ser visualizado na figura 24.

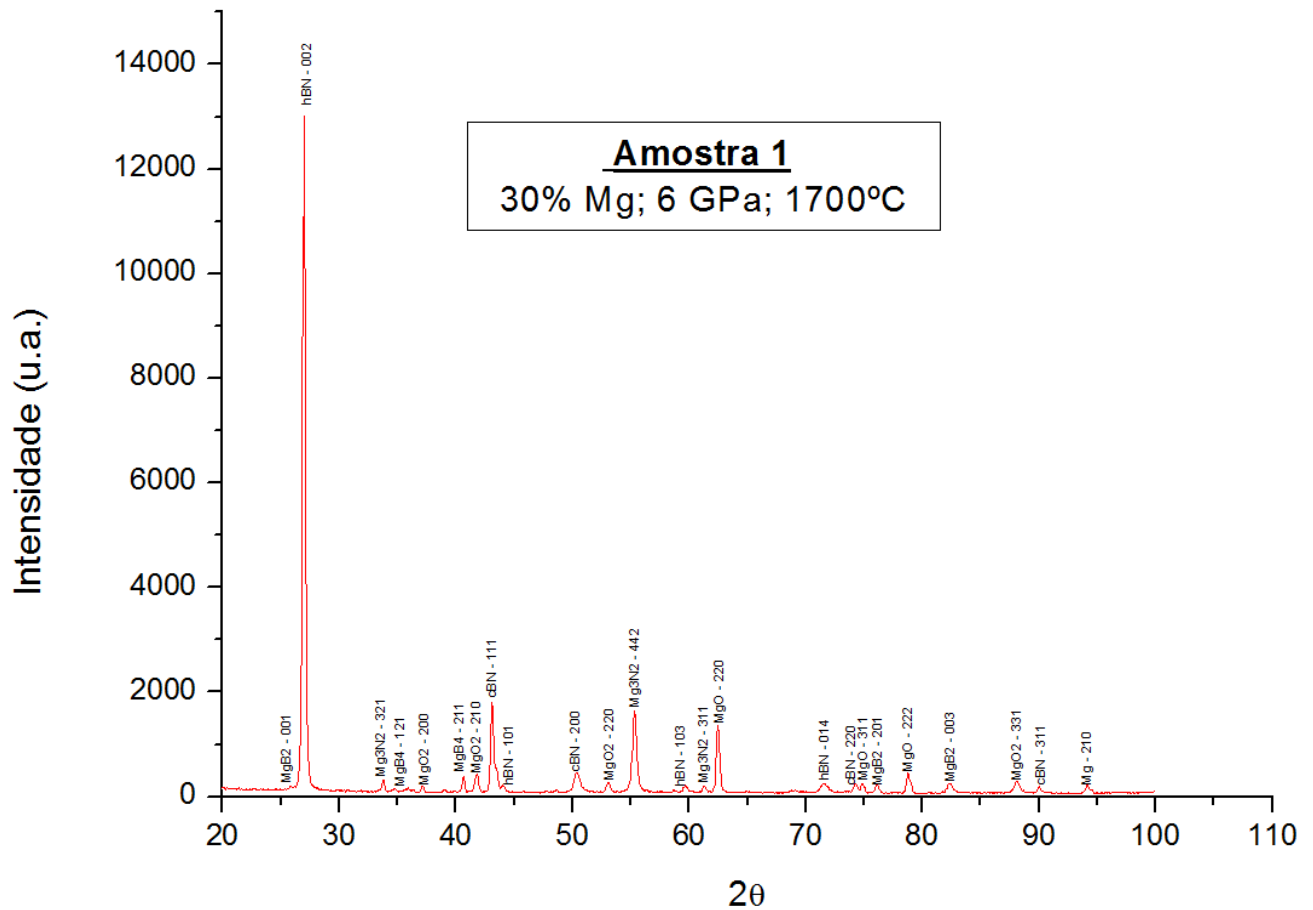


Figura 24 - Difratograma da amostra 1

Também foram identificados os três picos de maior intensidade de cBN neste ensaio, o que torna válido esses parâmetros atribuídos, que quando comparados aos das demais amostra este se torna o de maior pressão, temperatura e teor de Mg.

#### 4.1.2 - Amostra 2

Já a amostra 2 foi produzida a 1700°C, 12 MPa e 60 segundos de síntese, porém com teor de Mg igual a 20% e DAP aquecido. Estes parâmetros lhe atribuíram o maior grau de transformação dentre todos os outros ensaios realizados neste escopo. O valor obtido para NS, que é o número médio de camadas por empilhamento também chama a atenção por ser o maior dentre as amostras; NS=11,02. Este valor está diretamente correlacionado ao alto valor obtido em Lc=36,44, novamente o mais acentuado dentre as

demais. Principalmente ao se notar que as distâncias interplanar ( $d_{002}$ ) das amostras não obtiveram uma discrepância relevante.

Analisando o difratograma da figura 25, nota-se que a linha base é bastante irregular além de começar já com uma certa intensidade quando comparada as demais. Percebe-se também que todos os picos estão mais intensos proporcionalmente falando, nota-se ainda que o pico de maior intensidade do hBN está com intensidade baixa em relação a todas as outras amostras. Isso pode ser atribuído aos parâmetros estabelecidos, a uma inadequada acomodação da amostra ao ser feito o DRX ou uma superfície irregular na amostra formada.

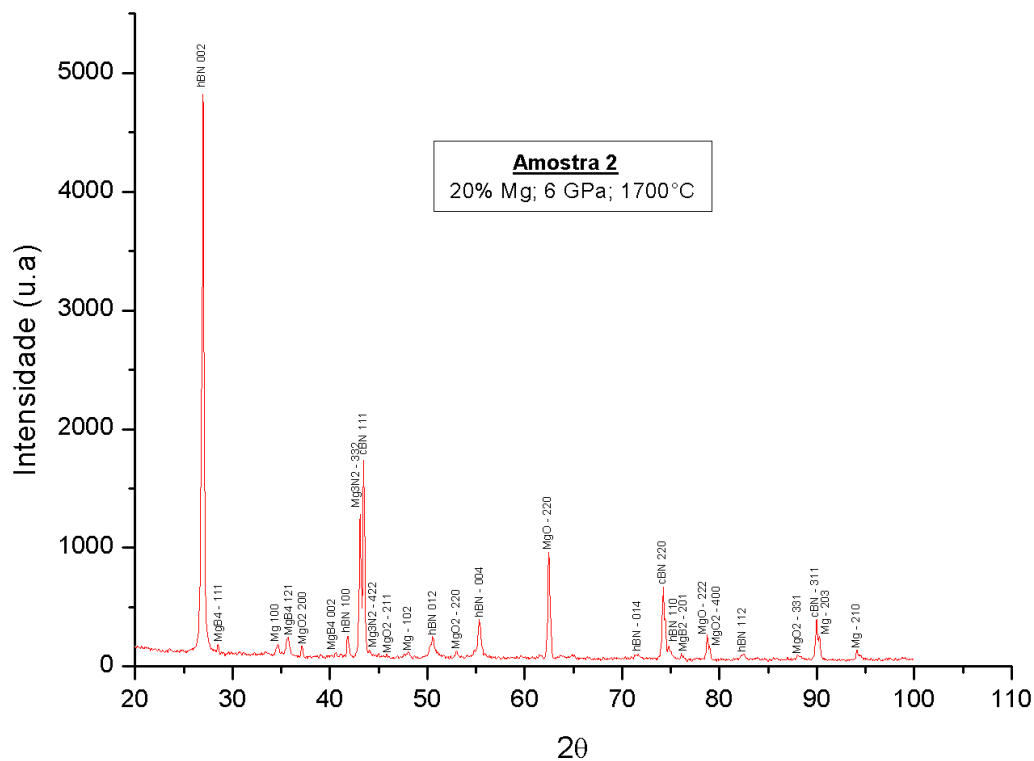


Figura 25 – Difratograma da amostra 2

Outro ponto interessante é que o pico de cBN mais intenso; o de 43,317; possui um outro pico muito próximo de nitreto de magnésio ( $Mg_3N_2$ ). Tendo ainda mais dois picos de considerável intensidade de cBN, com isso pode-se afirmar que esta amostra possui grande potencial para formação de grãos de cBN.

O PHP desta amostra é o mais baixo dentre todas as outras; 40,7; o que indica um baixo percentual de estrutura hexagonal perfeita. Isto implica numa baixa tendência de formação de CBN, embora esta amostra tenha tido um elevado GT.

#### 4.1.3 – Amostra 3

A terceira amostra foi produzido com teor de magnésio na mistura de 30%, sob pressão de 7 MPa, temperatura de 1700°C, tempo de síntese de 60 segundos e DAP aquecido. Estas condições proporcionaram uma linha base de intensidade com poucas variações e com picos não tão intensos como na amostra anterior. O grau de transformação do hBN em cBN foi de  $GT=0,118$ ; valor este considerado intermediário quando comparado aos demais ensaios.

A tendência de formação do cBN, indicada por PHP, teve valor considerável quando comparada as demais;  $PHP=76,92$ . Assim como o número médio de camadas por empilhamento,  $NS = 9,514$ .

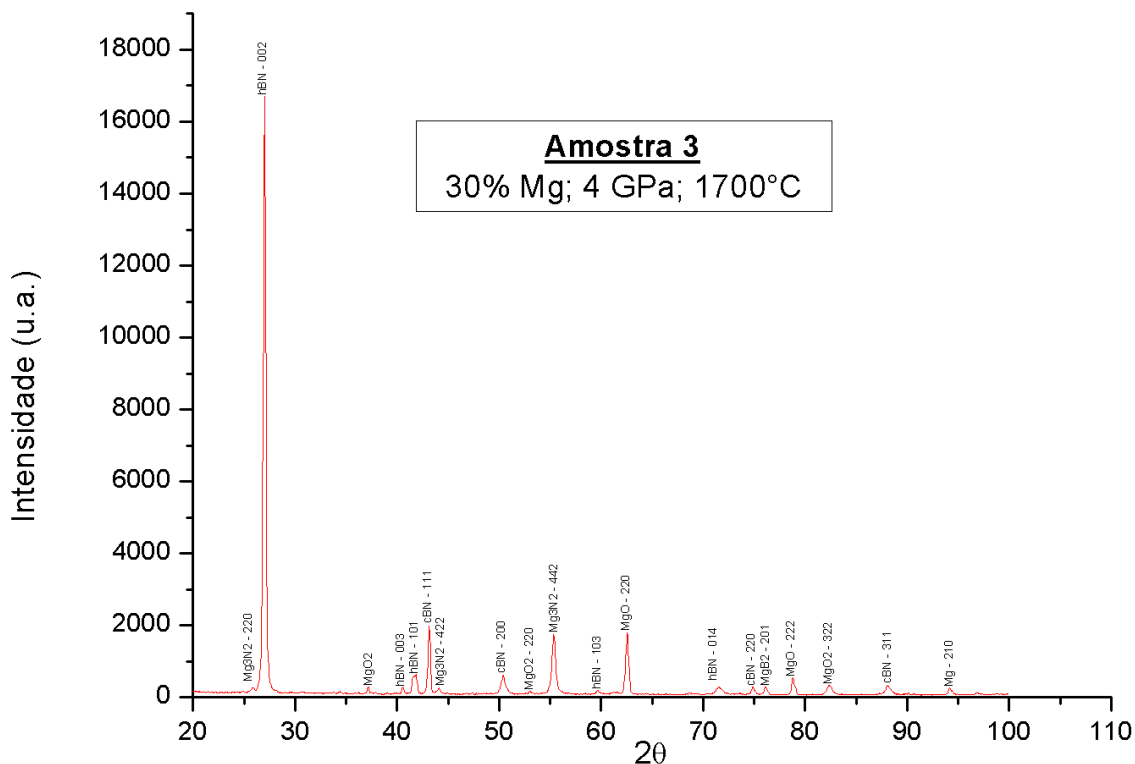


Figura 26 – Difratoograma da amostra 3

Novamente, conforme observado na figura 26, os três picos de maior intensidade do cBN foram registrados, conferindo-lhe uma real tendência de formação de cBN embora isto não tenha ocorrido efetivamente.

A pouca quantidade de picos intensos também chamam a atenção neste ensaio, porém bem definidos.

O aparecimento de um pico de Nitreto de Magnésio ( $Mg_3N_2$ ) antecedendo o pico de maior intensidade de hBN, é identifica mesmo que com baixa intensidade. Assim como os outros três de maior intensidade como podem ser observado neste DRX.

#### 4.1.4 – Amostra 4

O quarto ensaio foi produzido tendo como parâmetros 20% de teor de magnésio na mistura, sob pressão e temperatura de 7 MPa e 1700°C respectivamente, tendo 60 segundos de tempo de síntese e com DAP aquecido. Estas condições resultaram em uma linha base com poucas variações e com picos relativamente intensos, conforme observado na figura 27 abaixo.

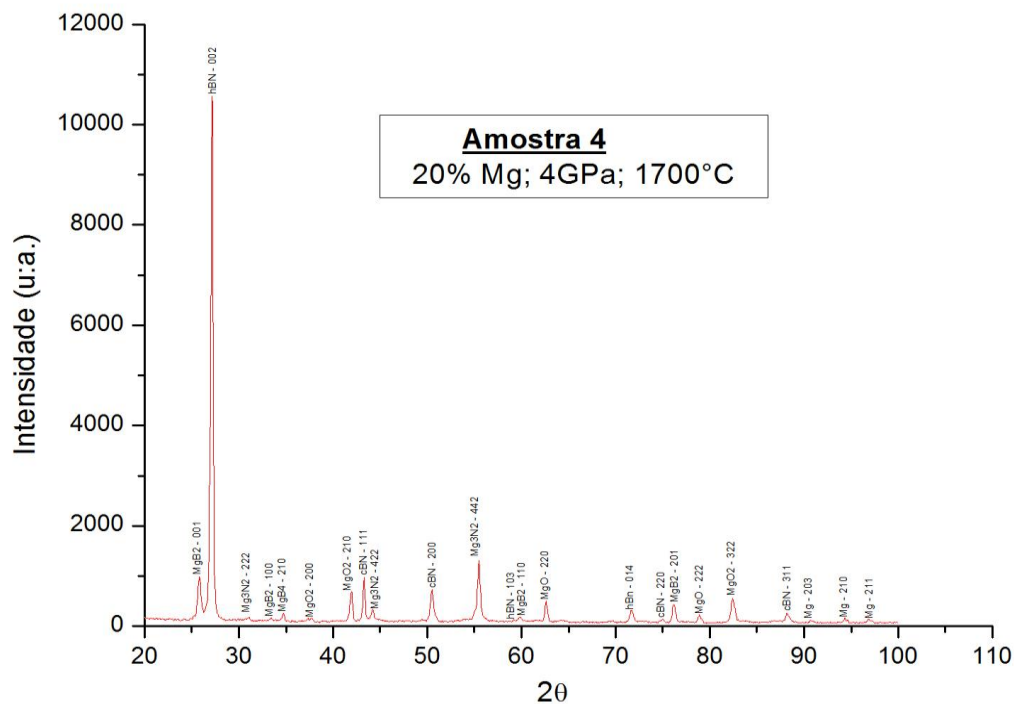


Figura 27 - Difratograma da amostra 4

O Grau de transformação do hBN em cBN foi de 0,091; o menor nessa faixa de temperatura. Por outro lado, houve o maior percentual de estrutura hexagonal perfeita nesta faixa de temperatura, PHP=85,56. Isso mostra mais uma vez que embora haja uma forte tendência de formação do cBN, isso não necessariamente irá se tornar em grãos efetivos.

Todos os outros fatores ficaram com valores na média entre os demais ensaios.

O diboreto de magnésio ( $MgB_2$ ) aparece por várias vezes além dos seus picos de maior intensidade, podendo ainda ser identificado ao lado do pico de maior intensidade do hBN conforme a figura 27.

Há também os três picos de maior intensidade de cBN nestas análises de difração.

#### 4.1.5 - Amostra 5

O quinto ensaio realizado, foi produzido com 30% de teor de magnésio na mistura, 12 MPa de pressão, 1200°C de temperatura, 60 segundos de tempo de síntese e com DAP frio.

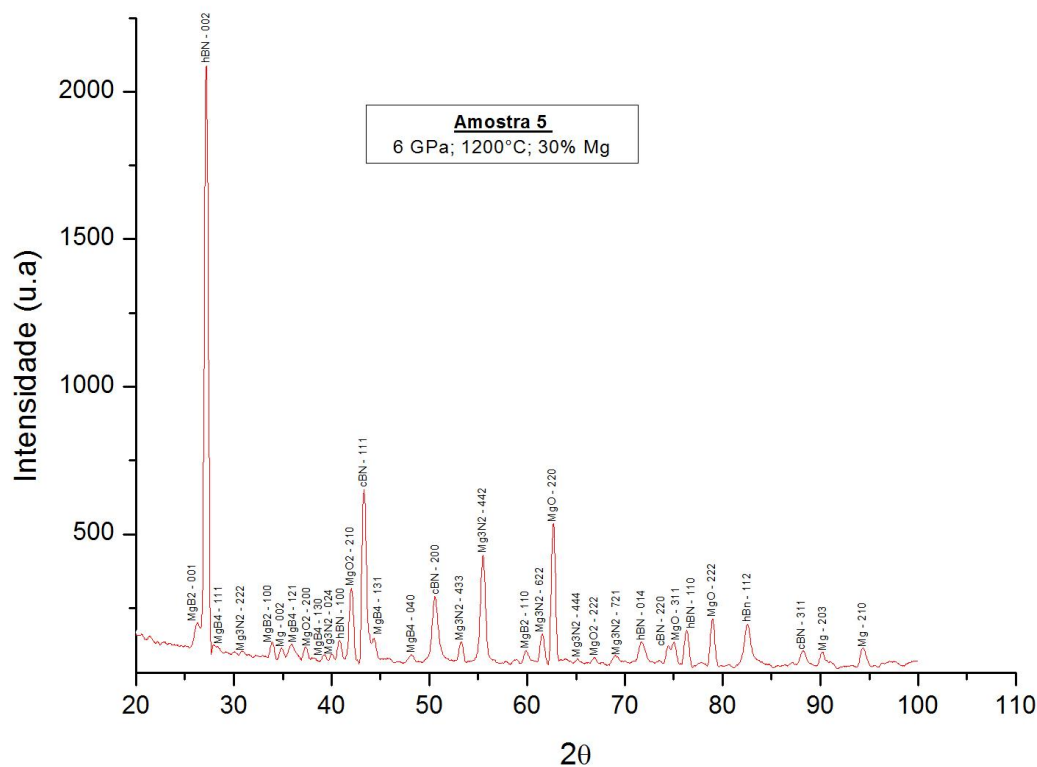


Figura 28 - Difratograma da amostra 5

Como resultado, há uma relativa variação na linha base de intensidade, porém com aumento considerável do número de picos quando comparado às demais amostras realizadas sob temperatura de 1700°C, ficando como amostra que apresentou a maior quantidade de picos, 34. Este aumento substancial no número de picos é identificado em todas as amostras que foram submetidas a 1200°C. Conforme observado na figura 28 acima.

O grau de transformação do hBN em cBN neste ensaio, foi o segundo maior valor dentre todos os ensaios realizados;  $GT=0,311$ . A tendência de formação de cBN atinge valor um pouco acima da média;  $PHP=74,26$ . A tensão estrutural ao longo do eixo c, atinge seu maior valor neste ensaio;  $E_c=0,463$ ; o que segundo Iwashita, 1993, é um dos fatores que provocam a alteração da distância interplanar.

O diboreto de magnésio aparece novamente ao lado do pico mais intenso de hBN. Tendo ainda seus três picos de maior intensidade registrados nestas amostras, o que pode maximizar os aspectos de supercondutividade.

#### **4.1.6 - Amostra 6**

A amostra seis foi produzida com 20% de teor de magnésio, 12 MPa de pressão, 1200°C de temperatura, sendo submetida durante 60 segundos ao processo de síntese com o DAP aquecido.

Este ensaio se caracterizou por apresentar uma linha base de intensidade pouco acentuada e ter o pico de maior intensidade do hBN com intensidade ímpar em relação aos outros ensaios realizados na mesma faixa de temperatura; 16.765,02. Valor este duas ou até oito vezes maior dos encontrados nas demais amostras nesta mesma temperatura. Isto pode ser observado na figura 29.

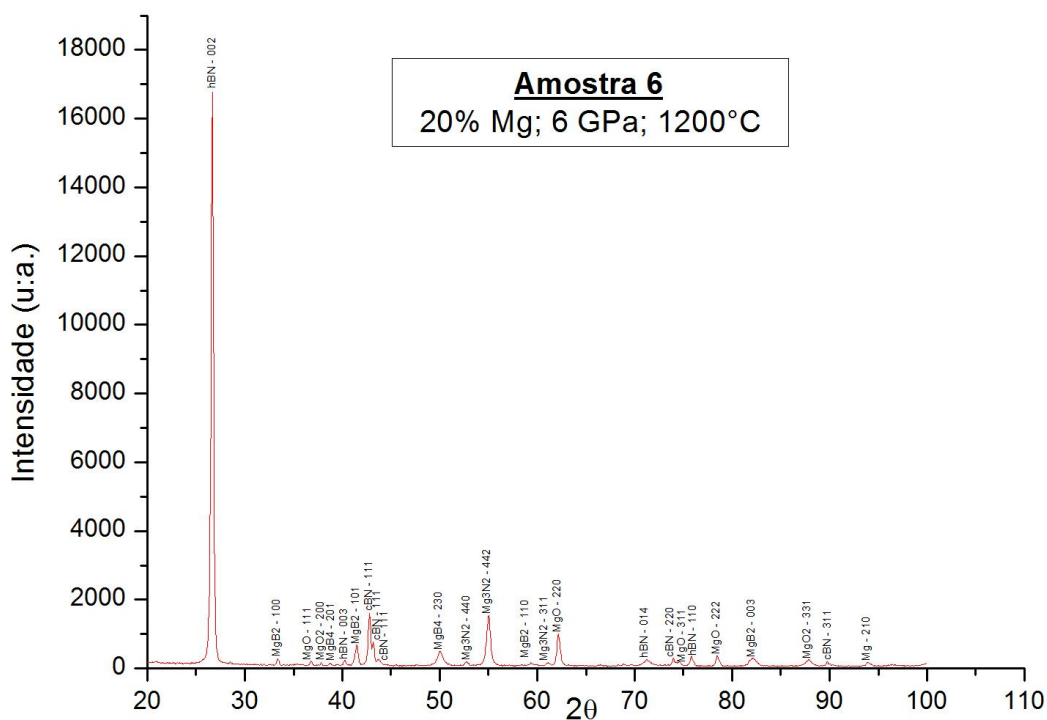


Figura 29 - Difratoograma da amostra 6.

Estes parâmetros conferiram a amostra 6 como um das com menor grau de transformação de cBN,  $GT=0,046$ . Mesmo com uma tendência de formação de quase 60%.

O diboreto de magnésio aparece novamente com seus picos de maior intensidade de acordo com o DRX acima, contudo não há nesta amostra um pico deste composto na zona periférica ao pico de maior intensidade de hBN.

#### 4.1.7 - Amostra 7

A amostra 7 teve como parâmetros pré-estabelecidos 30% de magnésio, 7 MPa de pressão, 1200°C de temperatura, sendo submetida a 60 segundos no DAP aquecido.

A regularidade da linha base se mantém nesta amostra assim como nas outras nesta mesma temperatura. A grande quantidade de picos novamente se faz presente, tendo

uma alta intensidade para o primeiro pico de hBN identificado, porém não tão elevado quanto da amostra anterior, conforme observado na figura 30.

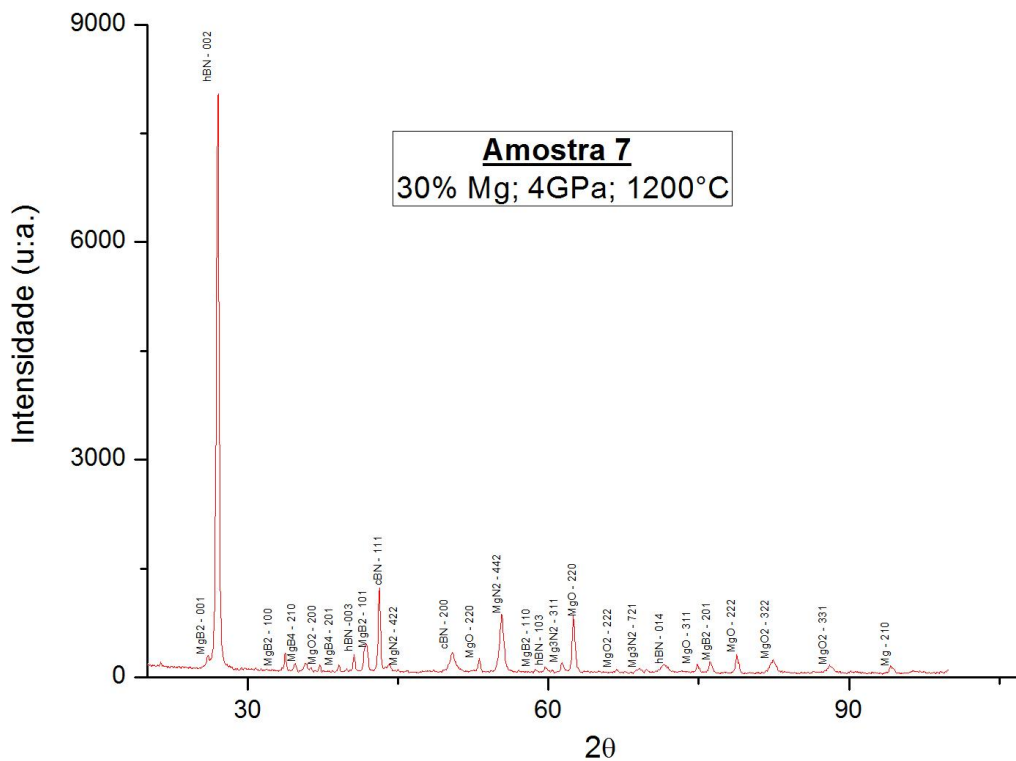


Figura 30 - Difratoograma da amostra 7.

Esta amostra apresentou relevante grau de transformação de hBN em cBN,  $GT=0,153$  sendo a terceira com maior grau dentre todas as outras executadas. Seu  $PHP=75,49$ ; é de considerável relevância uma vez que tenha ficado acima da média de tendência de formação de grãos de cBN.

Há ainda o aparecimento de um pico acentuado de diboreto de magnésio na periferia do pico de maior intensidade de hBN, além dos de maiores intensidades de  $MgB_2$ , como pode ser analisado na figura 30.

#### 4.1.8 - Amostra 8

O oitavo ensaio foi produzido com 20% de magnésio em sua composição sendo submetido à pressão e temperatura de 7 MPa e 1200°C respectivamente, submetido a 60



segundos de síntese no DAP aquecido. Esses parâmetros fizeram com que sua linha base de intensidade ficasse com relativa variação, e com uma quantidade de picos tangencial a média das amostras analisadas.

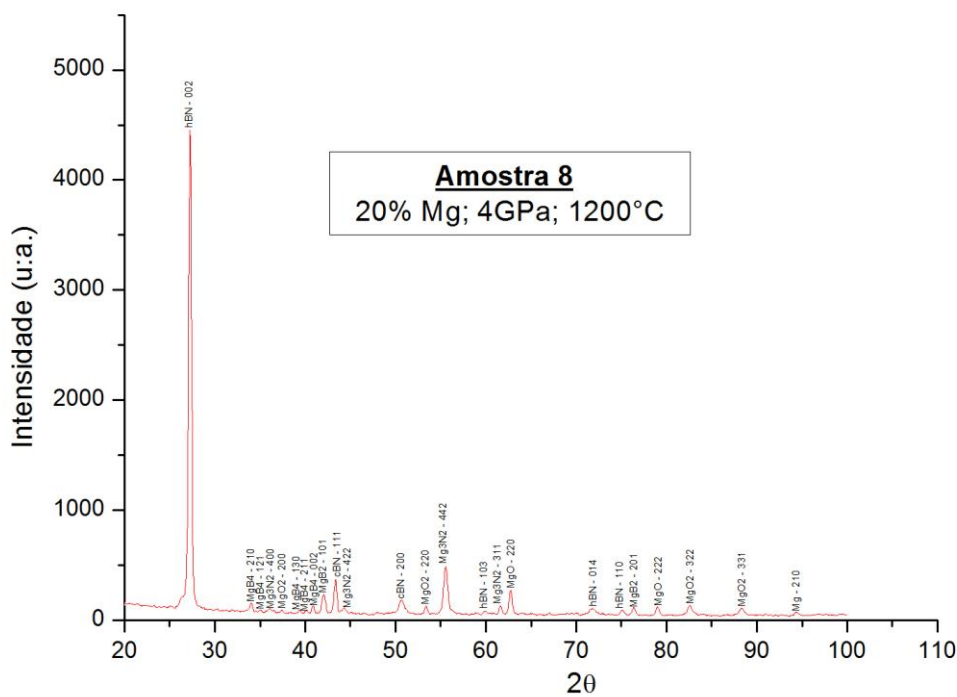


Figura 31 - Difratoograma da amostra 8.

O grau de transformação deste ensaio foi de  $GT=0,083$ , sendo este valor um dos mais baixos dentre as demais amostras. Em contrapartida este ensaio foi o que obteve o maior valor de  $PHP=95,08$ . O valor de  $Ec=0,207$  também chamou atenção por ter sido o segundo maior dentre as amostras, o que segundo Iwashita, 1993, provoca alteração da distância interplanar.

Nesta amostra o diboreto de magnésio não aparece da mesma forma como na maioria das amostras anteriores, onde se fazia presente ao lado do pico de maior intensidade do hBN. Isto pode ser observado na figura 31.

#### 4.1.9 - Amostra 9

A nona amostra foi produzida com 25% de magnésio em sua composição; 4,9 MPa; 1500°C; ficando 60 segundos sendo submetida a síntese com DAP frio. Estes parâmetros fizeram com que a linha base de intensidade tivesse bastante variação, tendo ainda uma baixa quantidade de picos quando comparado aos demais ensaios, conforme pô ser visto na figura 32.

O grau de transformação foi de  $GT=0,043$ , o mais baixo dentre os ensaios realizados. Por outro lado sua tendência de formação de cBN foi de  $PHP=73,58$ ; tendência esta acima da média.

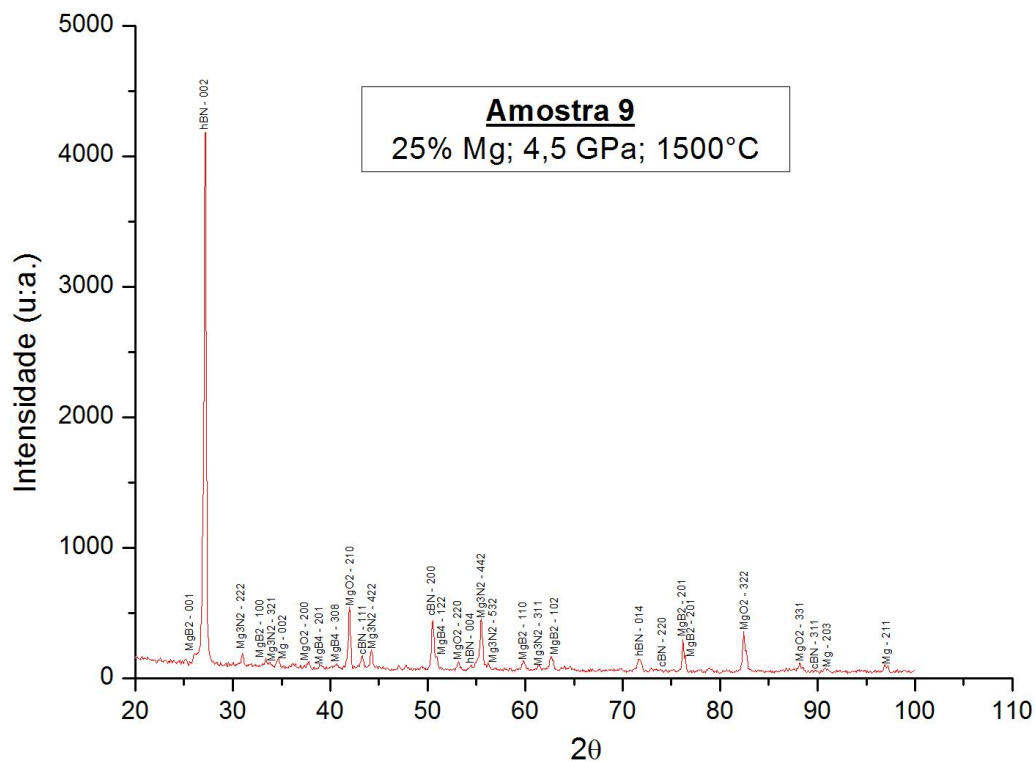


Figura 32 - Difratograma da amostra 9.

A tensão estrutural ao longo do eixo c, também foi a menor em relação às demais,  $E_c=0,088$ . O tamanho dos cristallitos ao longo do plano basal chama a atenção por ter sido o maior dentre os ensaios realizados;  $L_a=57,75$ . Este fato associado ao também baixo  $E_c$  e  $D_{002}$ , podem justificar o baixo grau de transformação deste ensaio.

## 4.2 – Análise gráfica dos parâmetros estruturais obtidos

A partir das observações feitas anteriormente, será visto adiante uma análise gráfica dos parâmetros mais relevantes.

Na figura 33, mostra-se o comportamento do grau de transformação de hBN em cBN (GT) em função das variações dos parâmetros pré-estabelecidos. Nota-se que há uma tendência de aumento da GT em função do aumento da temperatura, cerca de 0,025.

Já em relação a pressão, o aumento desta irá influenciar consideravelmente no GT.

O teor de magnésio inserido na mistura também influenciará no aumento do GT, mas de forma mais amena, cerca de 0,025.

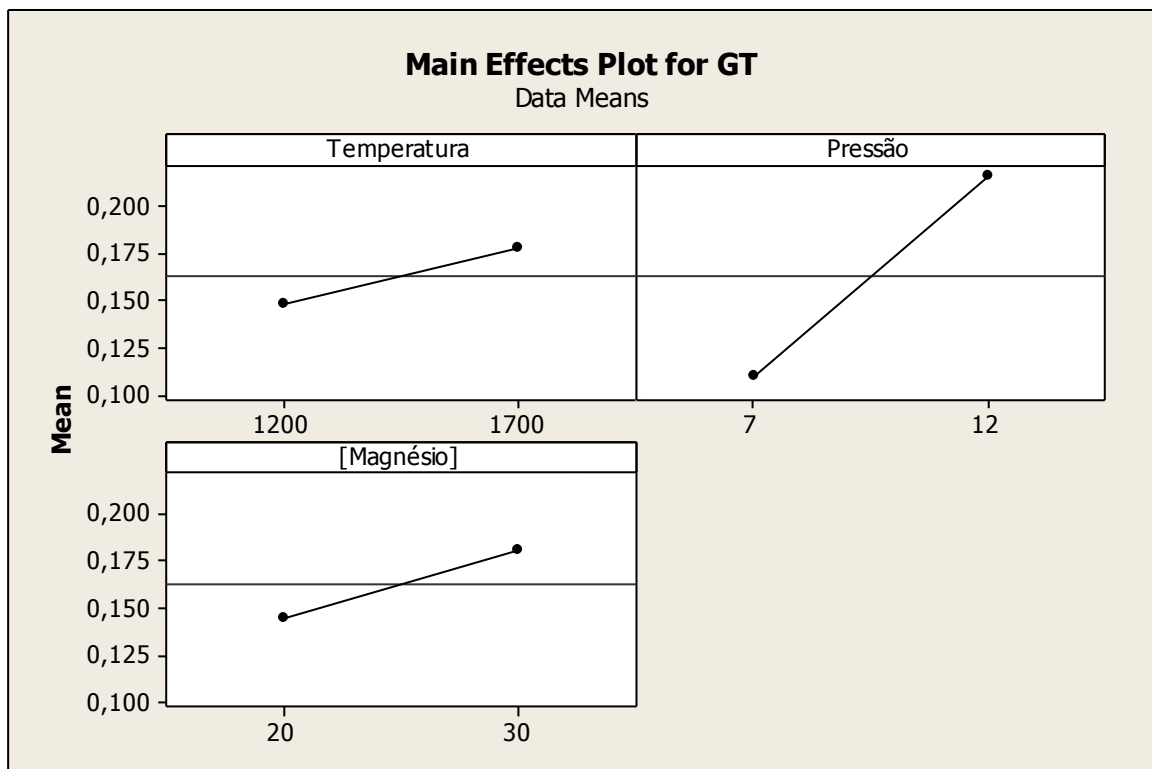


Figura 33 – Influência dos parâmetros isolados em função do GT

Na figura 34, pode-se visualizar a interação dos parâmetros no GT. Na interação temperatura x pressão, nota-se que o aumento da pressão é determinante para o aumento do GT sobretudo a 1700°C. Onde praticamente não há variação do GT a 7 GPa mesmo com diferentes temperaturas.

Já na interação Temperatura x Teor de Magnésio, há uma oposição de comportamentos onde a 1700°C o aumento do teor de magnésio na mistura irá gerar uma queda do GT. Sendo que a 1200°C o aumento do teor de magnésio irá gerar um considerável aumento do GT.

Há ainda a interação Pressão x Teor de Magnésio, onde o aumento de ambos os parâmetros resulta em semelhante aumento do GT. Contudo, o aumento do teor de magnésio sob pressão de 7 GPa resultou em um aumento um pouco mais acentuado do GT quando comparado ao ensaio realizado a 12 GPa.

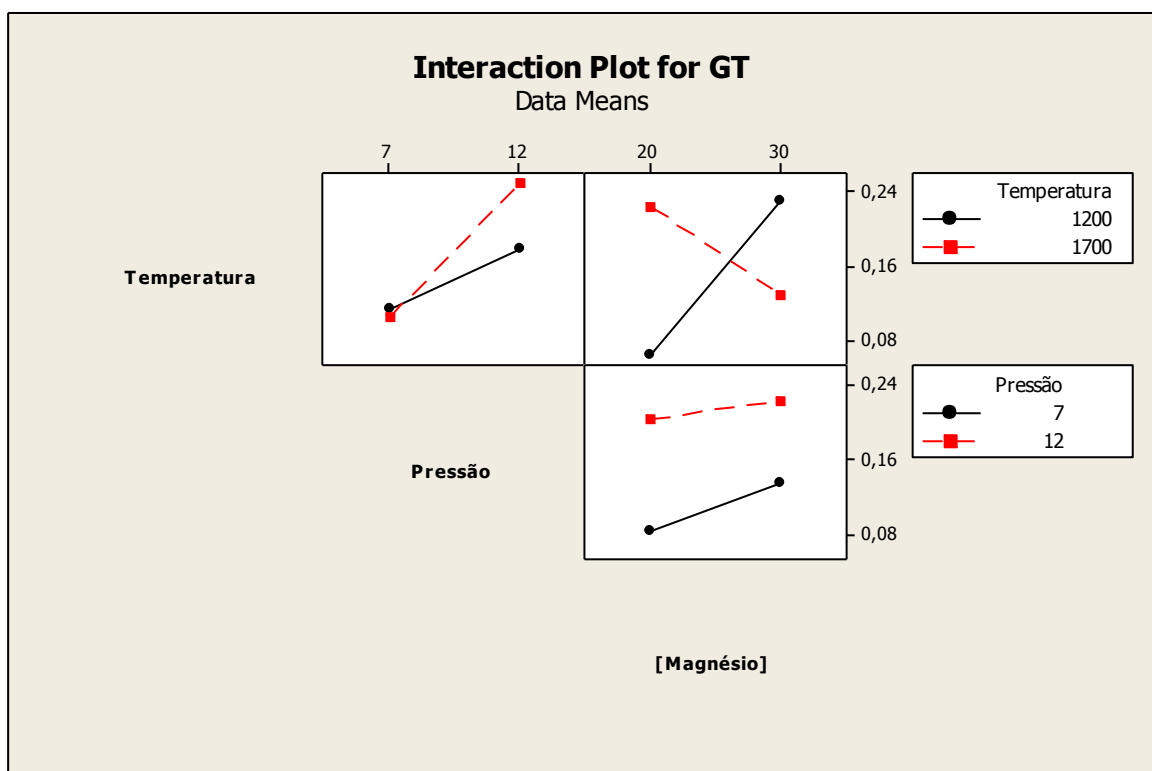


Figura 34 – Interação dos fatores plotados para GT

Na figura 35, é exposto o comportamento do Percentual de estrutura hexagonal perfeita que teoricamente indica a tendência do composto em formar grãos de cBN em função de cada parâmetro estabelecido.

O aumento da temperatura de 1200°C para 1700°C indica uma tendência a diminuição do PHP. Da mesma forma acontece com o aumento da pressão, onde há uma queda acentuada da PHP em função da mudança de pressão de 7 GPa para 12 GPa.

Já o aumento do teor de magnésio na mistura fez com que ocorresse um pequeno aumento do PHP.

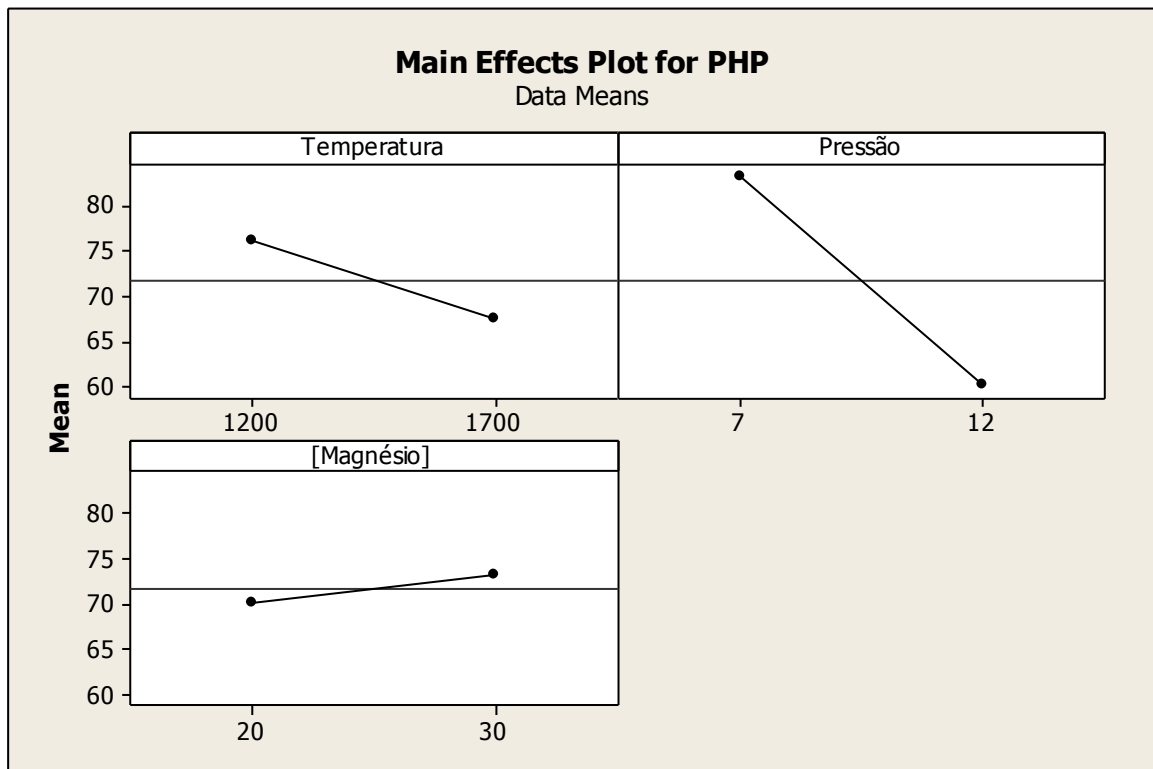


Figura 35 – Influência dos parâmetros isolados em função do PHP

Na figura 36, tem-se a interação dos parâmetros associados ao PHP. No primeiro onde há a interação entre temperatura x pressão, pode-se afirmar que para ambas as temperaturas o aumento da pressão gerou uma diminuição do PHP. Sendo a queda mais acentuada a temperatura de 1700°C.

Já na interação entre a temperatura x Teor de Magnésio, pode-se observar que a 1200°C o aumento do teor de magnésio implica em uma pequena queda do PHP. Enquanto que a 1700°C o aumento do teor de magnésio há um relativo aumento do PHP.

Na interação Pressão x Teor de magnésio, há uma considerável queda do PHP sob pressão de 7 GPa. Tendência essa que se inverte sob pressão de 12 GPa, onde o aumento do teor de magnésio fez com que houvesse um considerável aumento do PHP.

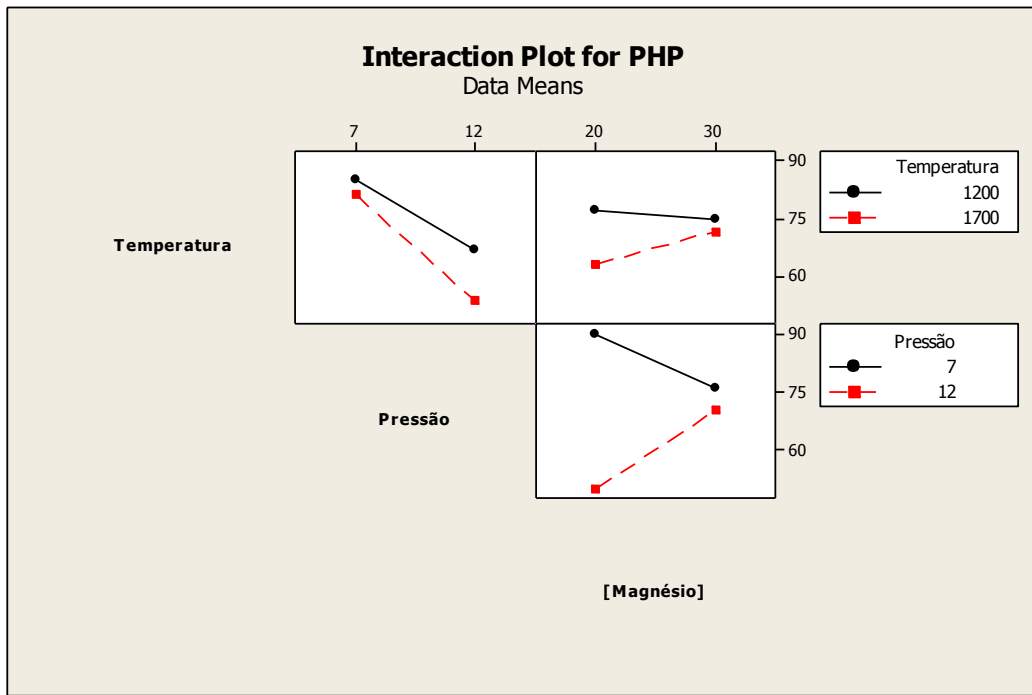


Figura 36 – Interação dos parâmetros plotados para PHP.

Na figura 37, expõe a influência de cada parâmetro sobre o Lc que é a dimensão dos cristalitos na direção do eixo c. Pode-se observar que o aumento da temperatura gera um grande aumento no Lc. Já o aumento da pressão também aumenta o Lc de forma mais branda. O aumento do teor de magnésio gerou uma considerável queda no Lc como pode ser observado.

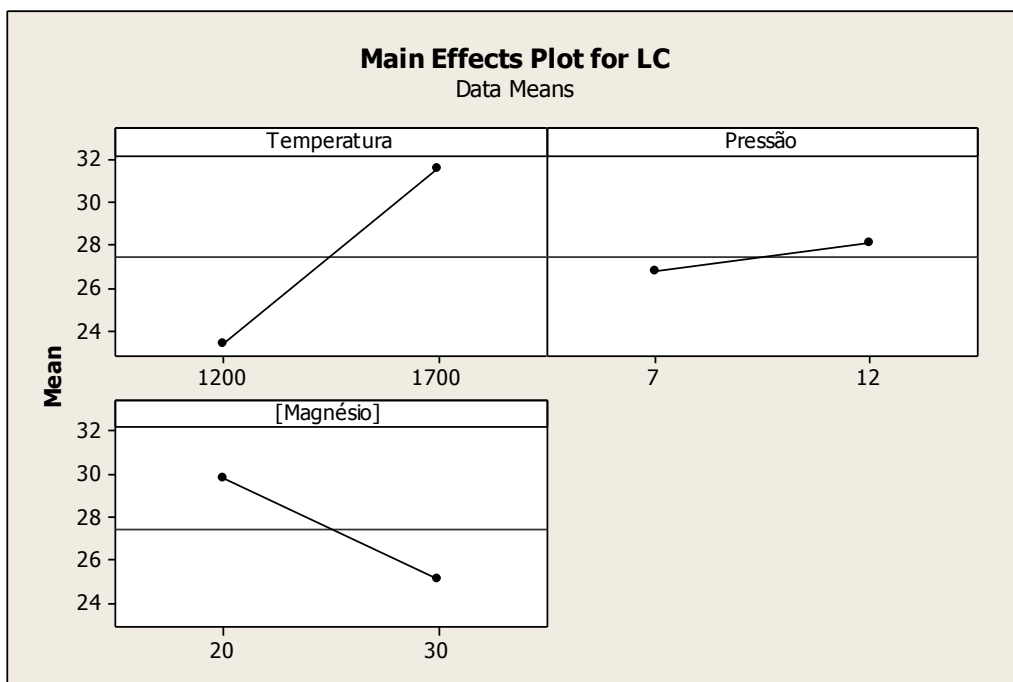


Figura 37 – Influência dos parâmetros isolados em função do Lc.

Na figura 38, foi feita a interação entre os parâmetros estabelecidos em relação a Lc.

A interação entre temperatura e pressão mostrou que a 1200°C o aumento da pressão praticamente não alterou o Lc. Contudo a 1700°C o aumento de pressão gerou um pequeno aumento do Lc.

Já na interação temperatura x teor de magnésio, sob 1700°C o aumento do teor de magnésio na mistura gerou uma queda do Lc. Isto se repetiu sob temperatura de 1700°C, porém a queda do Lc foi mais acentuada.

A interação Pressão x Teor de Magnésio mostrou que sob 7 GPa e com o aumento do teor de magnésio, há uma tendência no aumento do Lc.

Porém, sob 12 GPa o aumento do Teor de Mg gerou uma acentuada queda do Lc.

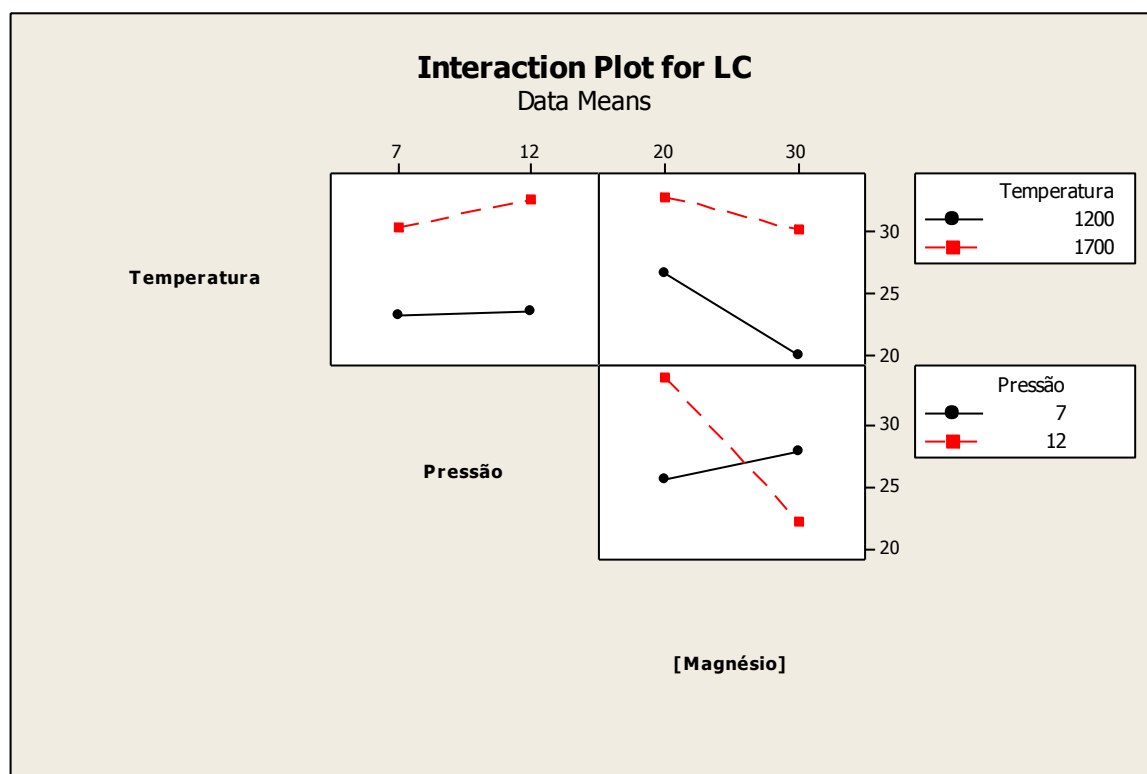


Figura 38 – Interação dos parâmetros plotados para Lc.

Na figura 39 pode-se analisar a influencia de cada parâmetro no La que é o tamanho do cristalito ao longo do plano basal. Pode-se observa que com o aumento da temperatura há um considerável do La. Já com aumento da pressão de 7 GPa para 12 GPa há um pequeno aumento do La.

O aumento do teor de magnésio gerou uma considerável diminuição do La.

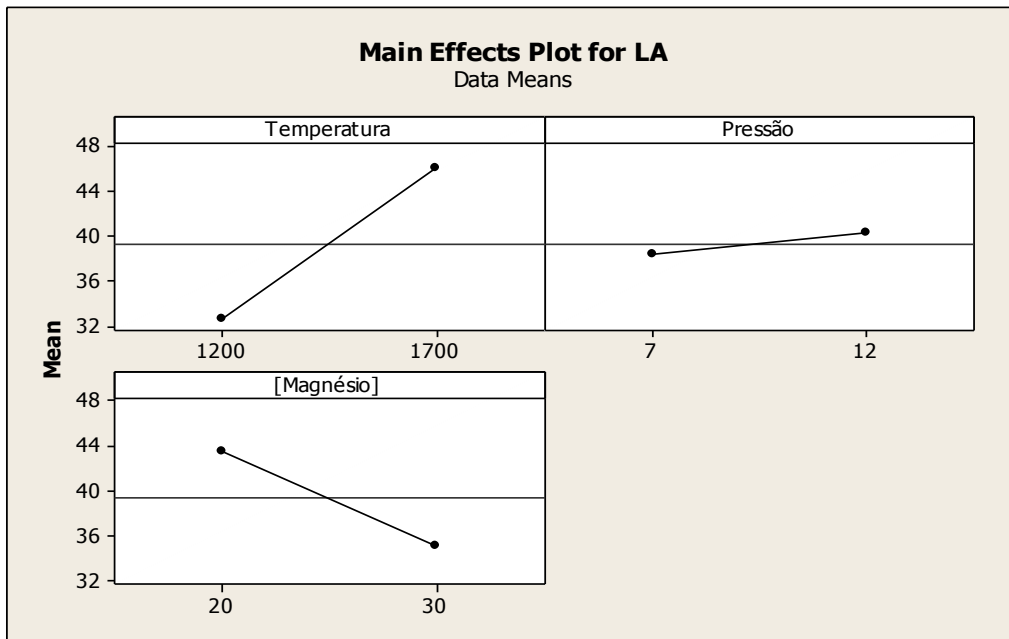


Figura 39 – Influência dos parâmetros isolados em função do La.

Na figura 40, foi feita a interação entre os parâmetros estabelecidos em relação a La. Na relação temperatura x pressão, sob 1200°C o aumento da pressão gerou um decréscimo ínfimo. Porém, sob 1700°C o aumento de pressão gerou um aumento do La. Na relação Temperatura x Teor de Magnésio, sob 1200°C o aumento do teor de magnésio gerou uma diminuição do La variando entre 25 e 40. Já sob 1700°C o aumento do teor de magnésio também gerou uma diminuição do La, tendo valores entre 40 e 50.

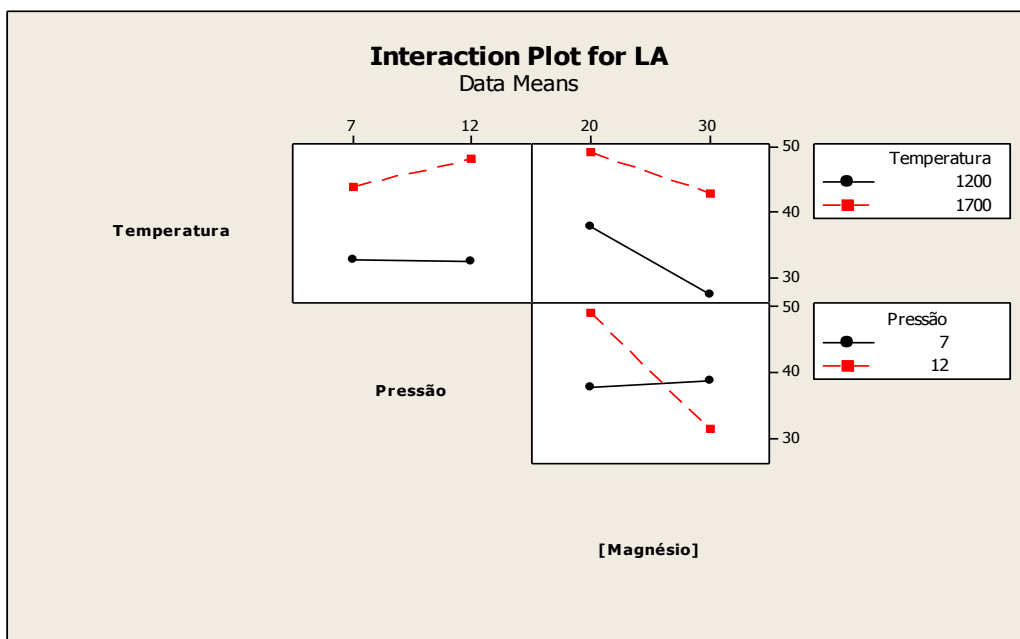


Figura 40 – Interação dos parâmetros plotados para La.



Na figura 41, pode-se analisar o efeito de cada parâmetro sobre L que é a dimensão efetiva do cristalito.

O aumento da temperatura gerou um grande aumento do L, porém o aumento da temperatura obteve um comportamento oposto onde seu aumento gerou uma acentuada diminuição no valor de L. Já o aumento do teor de magnésio não se mostrou tão relevante quanto à variação da pressão e temperatura tendo apenas um pequeno aumento no valor de L.

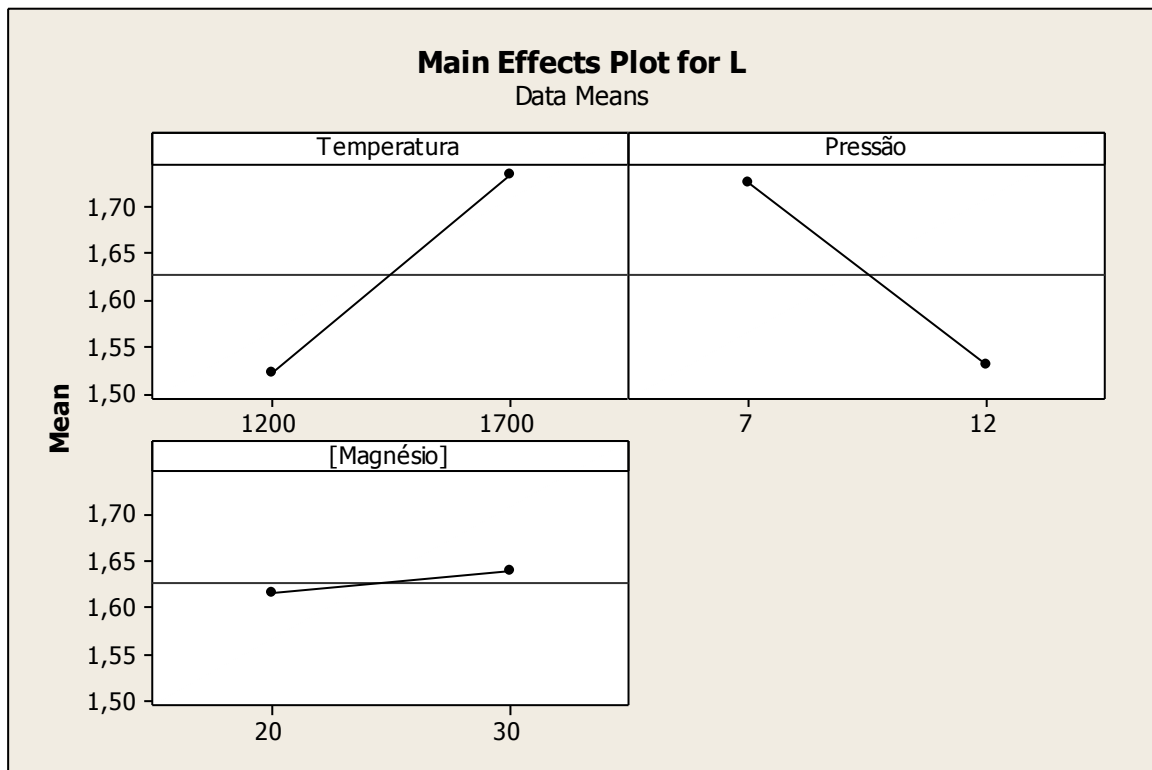


Figura 41 – Influência dos parâmetros isolados em função de L.

Na figura 42, pode-se analisar a interação dos parâmetros em função de L.

Na interação entre temperatura e pressão, sob 1200°C o aumento de pressão gerou uma acentuada queda no valor de L. Já sob 1700°C o aumento de pressão gerou um aumento no valor de L, porém de forma mais amena.

Já no gráfico temperatura x teor de mg, sob temperatura de 1200°C o aumento do teor de Mg faz com que ocorra um aumento no valor de L. Tendência essa que se inverte sob 1700°C onde o aumento do teor de Mg gera uma diminuição no valor de L.

Na interação Pressão x Teor de Mg, sob 7 GPa o aumento do teor de Mg gerou um aumento no valor de L. Sendo que sob 12 GPa, o aumento do teor de Mg gerou uma diminuição no valor de L.

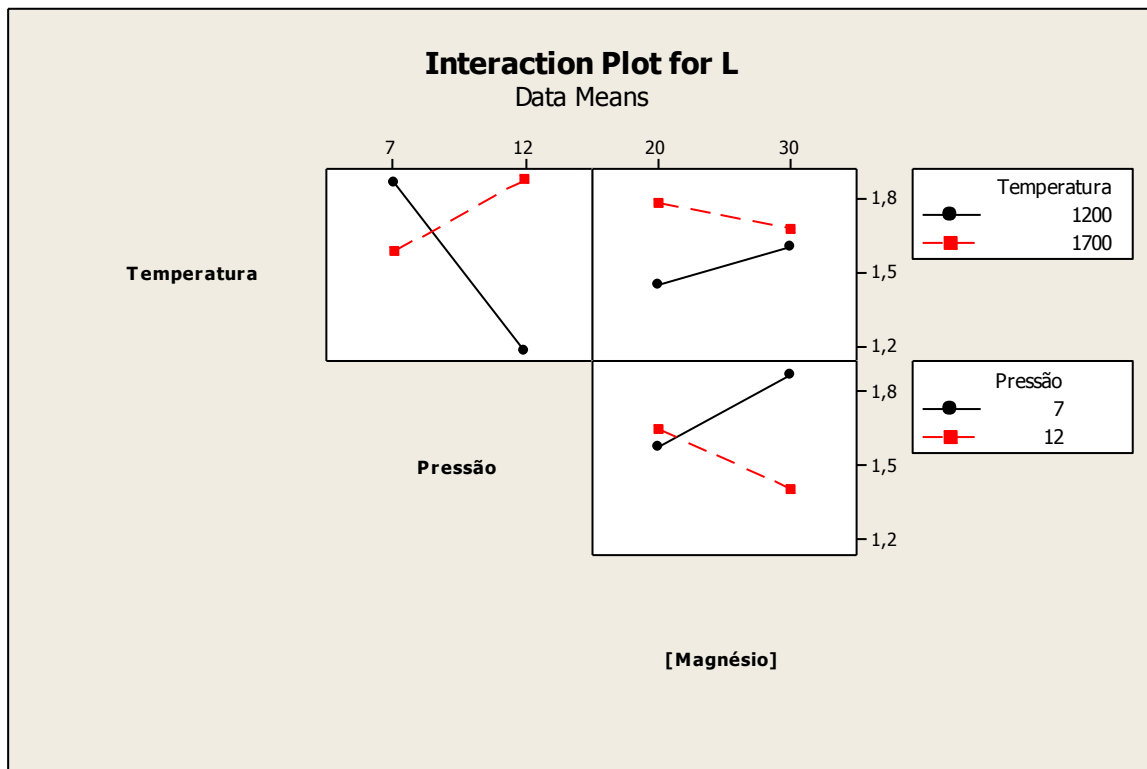


Figura 42 – Interação dos parâmetros plotados para L.

Na figura 43, estão apresentadas a influencia de cada parâmetro sobre o valor de  $N_s$  que é o número médio de camadas por empilhamento.

Nota-se que o aumento da temperatura irá influenciar sobremaneira no valor de  $N_s$ , onde ocorre um elevado aumento de  $N_s$ .

Já a mudança de temperatura não exerce tanta influencia quanto a temperatura, onde o aumento de pressão gerou um ínfimo aumento no valor de  $N_s$ .

Já o aumento do teor de Mg gerou uma considerável queda no valor de  $N_s$  conforme pode ser observado.

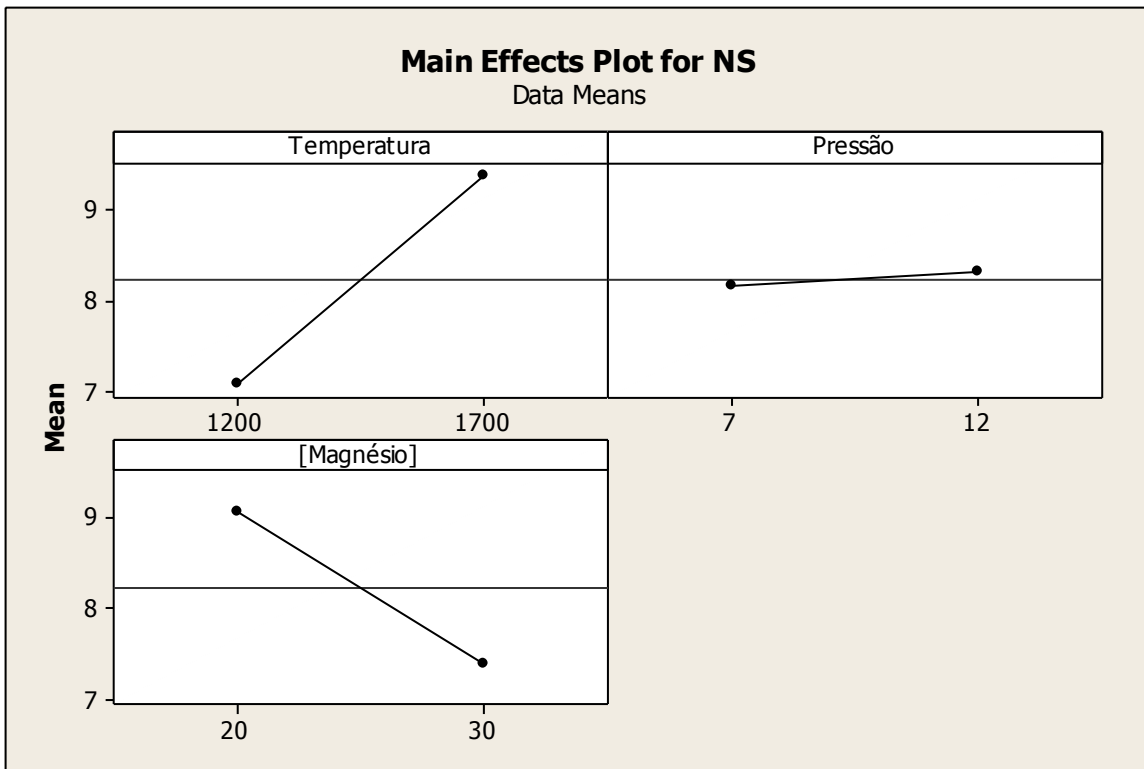


Figura 43– Influência dos parâmetros isolados em função de NS.

Na figura 44, são feitas as análises das interações entre os parâmetros sobre o valor de Ns.

Na interação temperatura x pressão, sob 1200°C o aumento de pressão não influencia no valor de Ns, ficando entes valor o mesmo sob ambas as pressões, como pode ser visualizado. Já sob 1700°C, com o aumento da pressão, há um pequeno aumento no valor de Ns.

Já na interação temperatura x teor de Mg, o aumento do teor de Mg na mistura fez com que houvesse uma diminuição no valor de Ns em ambas as temperaturas, porém sob 1700°C essa queda ocorre em patamares mais elevado.

Na interação Pressão x Teor de Mg, sob 12 GPa há uma queda acentuada no valor de Ns, fato este que se inverte sob 7 GPa onde há um aumento no valor de Ns ao se aumentar o teor de Mg.

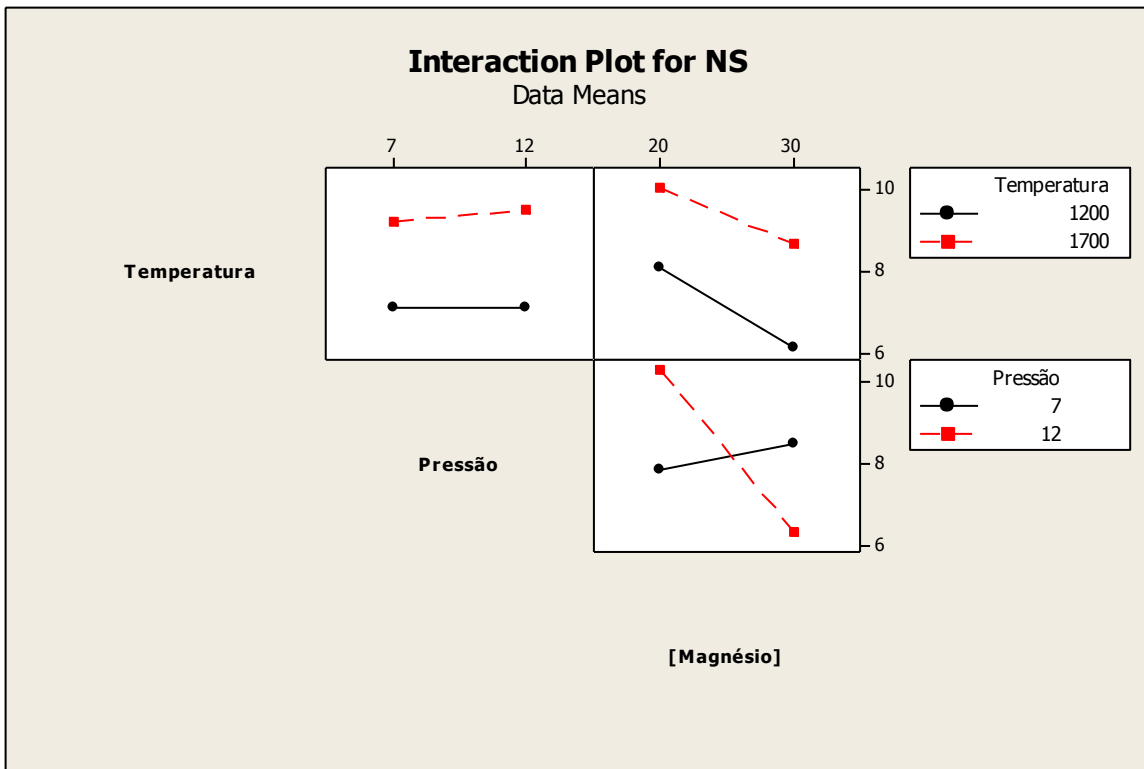


Figura 44 – Interação dos parâmetros plotados para NS.

Na figura 45 pode-se observar o comportamento de cada parâmetro no valor de  $p$ , que é a densidade dos cristalitos.

Em relação a influencia da temperatura, pode-se avaliar que o aumento da temperatura gerou uma diminuição da densidade dos cristalitos.

Já em relação a pressão, ao ser pressurizada, a amostra tende a ter um aumento da densidade dos cristalitos.

Em relação ao aumento do teor de Mg na mistura, a mesma obteve um aumento na densidade.

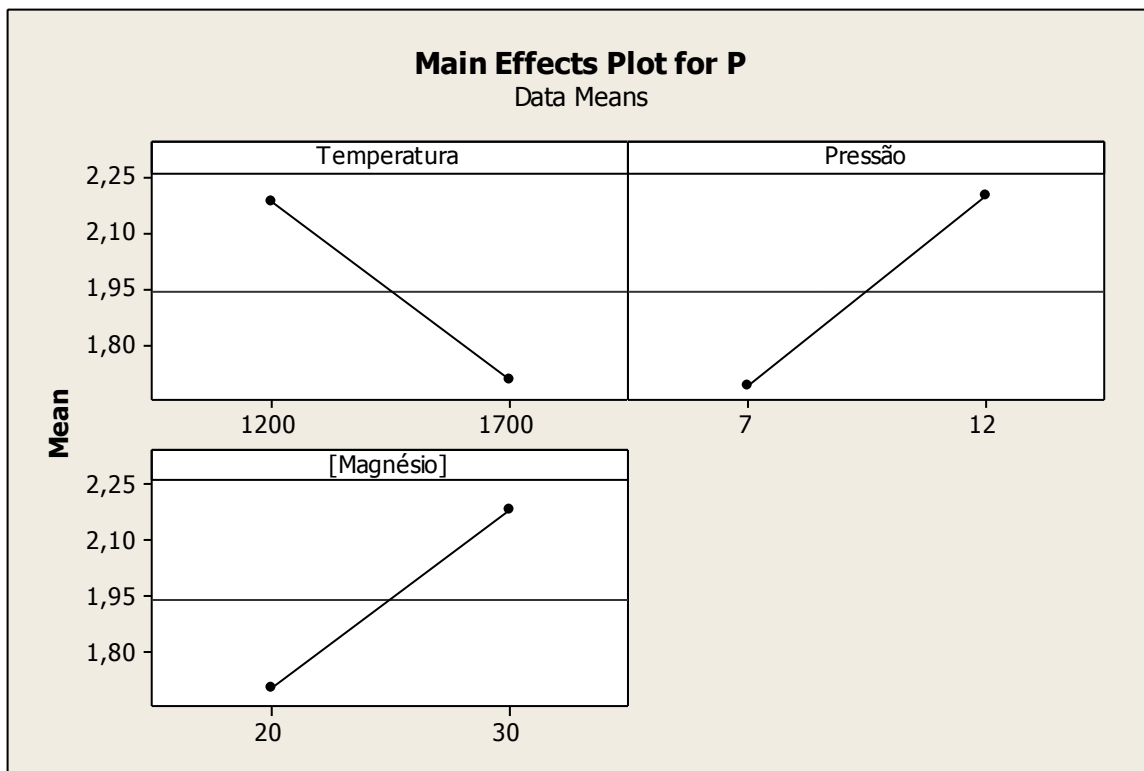


Figura 45 – Influência dos parâmetros isolados em função de p

Na figura 46, foram expostos o comportamento dos parâmetros em função de p.

Na interação temperatura x pressão, pode-se notar que a 1200°C há um ínfimo aumento no valor de p quando submetido a um aumento de pressão. Já a 1700°C o aumento de pressão gerou um forte aumento no valor de p, sendo que a 7GPa o valor de p se encontra muito baixo.

Já na interação temperatura x teor de magnésio, notou-se que sob 1200°C há uma ínfima diminuição no valor de p quando se aumentou o teor de Mg na mistura. Porém sob 1700°C houve um acentuado aumento no valor da mesma, sendo que com 20% de Mg em sua composição sua densidade ficou muito aquém quando com 30% de Mg.

Por fim, na interação pressão x teor de magnésio, sob 7 GPa o aumento do teor de Mg gerou um forte aumento no valor de p. Enquanto que sob 12 GPa o aumento do teor de Mg praticamente não alterou o valor de p.

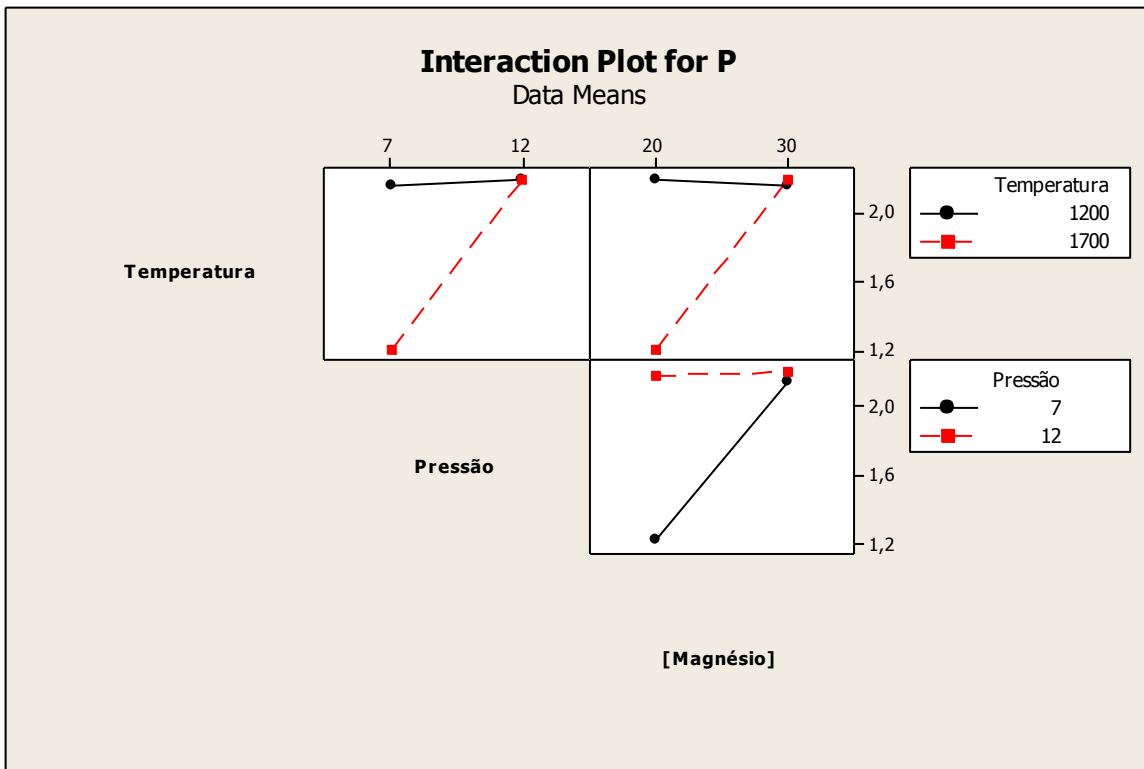


Figura 44 – Interação dos parâmetros plotados para p.

#### 4.3 - Análise comparativa entre as amostras que obtiveram maiores Grau de transformação de hBN em cBN

Conforme pode ser observado no difratograma da figura 45, sendo a que se encontra acima a amostra 2 (em vermelho) e a que se encontra abaixo a amostra 5 (em preto), apresentam traços de similaridade

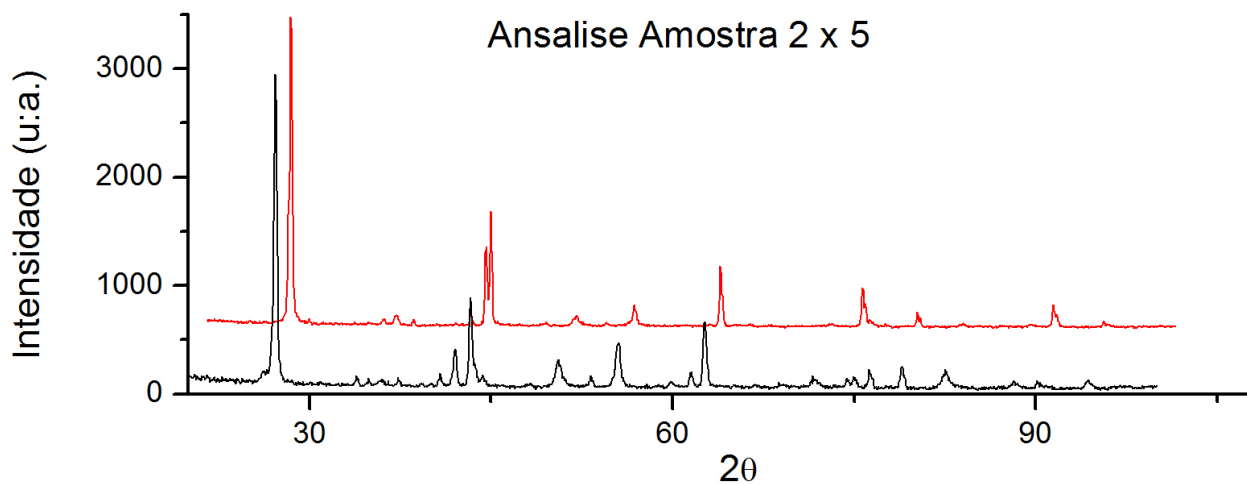


Figura 45 - Análise comparativa do raio-x das amostra 2 e 5 respectivamente.

Estas amostras tiveram a pressão de 6 GPa como único parâmetro em comum, sendo a primeira concebida com 20% de teor de magnésio, 1700°C e DAP aquecido; e a segunda com 30% de teor de magnésio, 1200°C e DAP frio.

Assim como as demais amostras submetidas a 1200°C, a amostra 5 apresenta um maior número de picos em relação a amostra 2.

Na zona periférica ao pico de maior intensidade do hBN, há o aparecimento de tetraboreto de magnésio ( $MgB_4$ ) na amostra 2 logo após a este pico. Enquanto que na amostra 5 aparece um pico de diboreto de magnésio ( $MgB_2$ ) que precede o pico de maior intensidade de hBN.

#### 4.4.- Alterações morfológicas ocasionadas pela variação dos parâmetros estruturais

Nas figuras a seguir, estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV, para todos os aglomerados após tratamento termobárico. Tendo ainda a micrografia do pó de hBN sem tratamento para efeito de comparação.

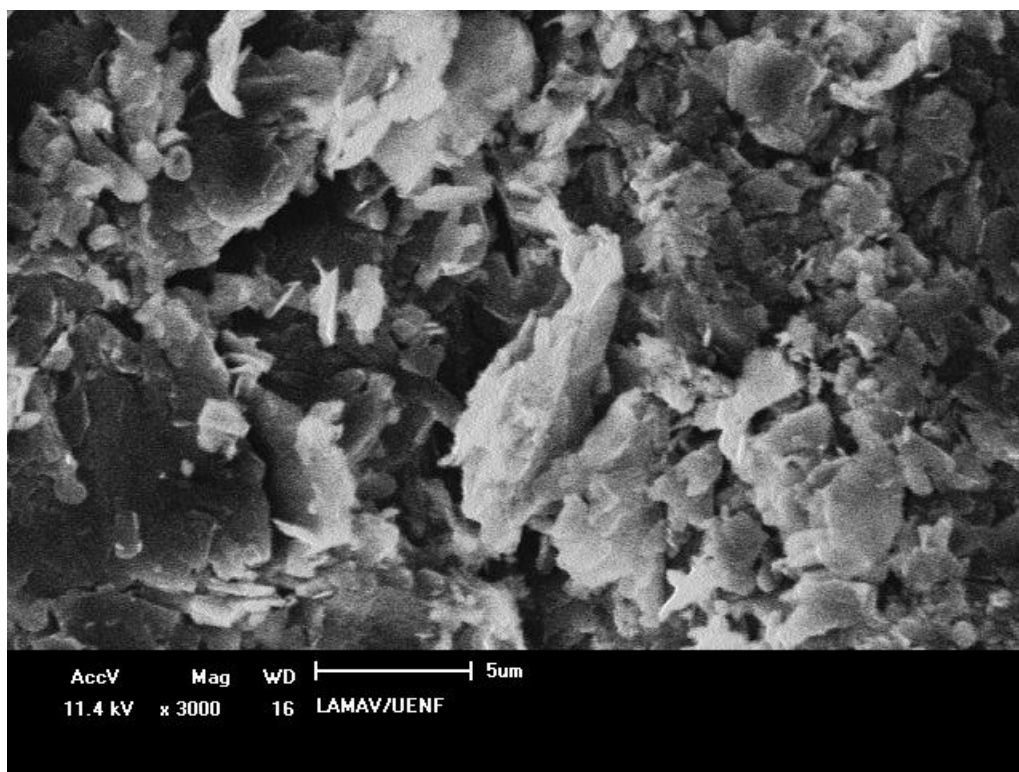


Figura 46 - Micrografia da amostra 1

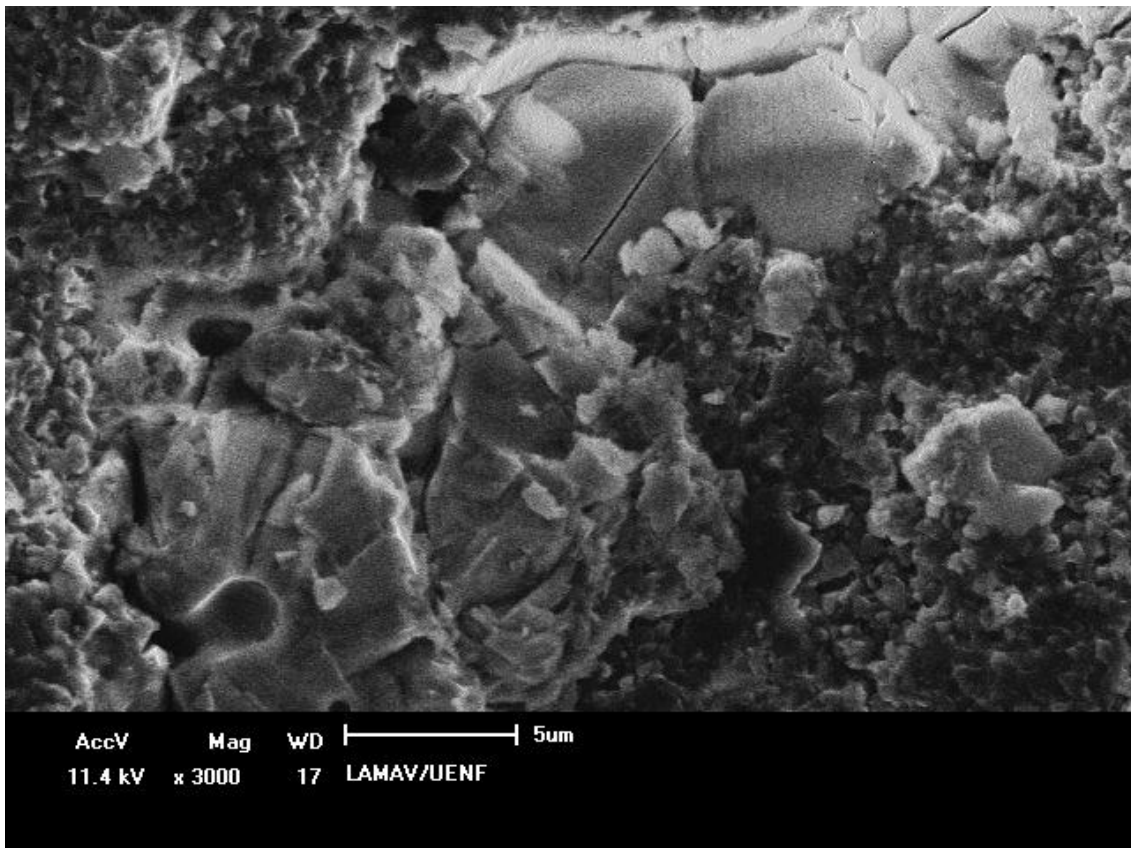


Figura 47- Micrografia da amostra 2

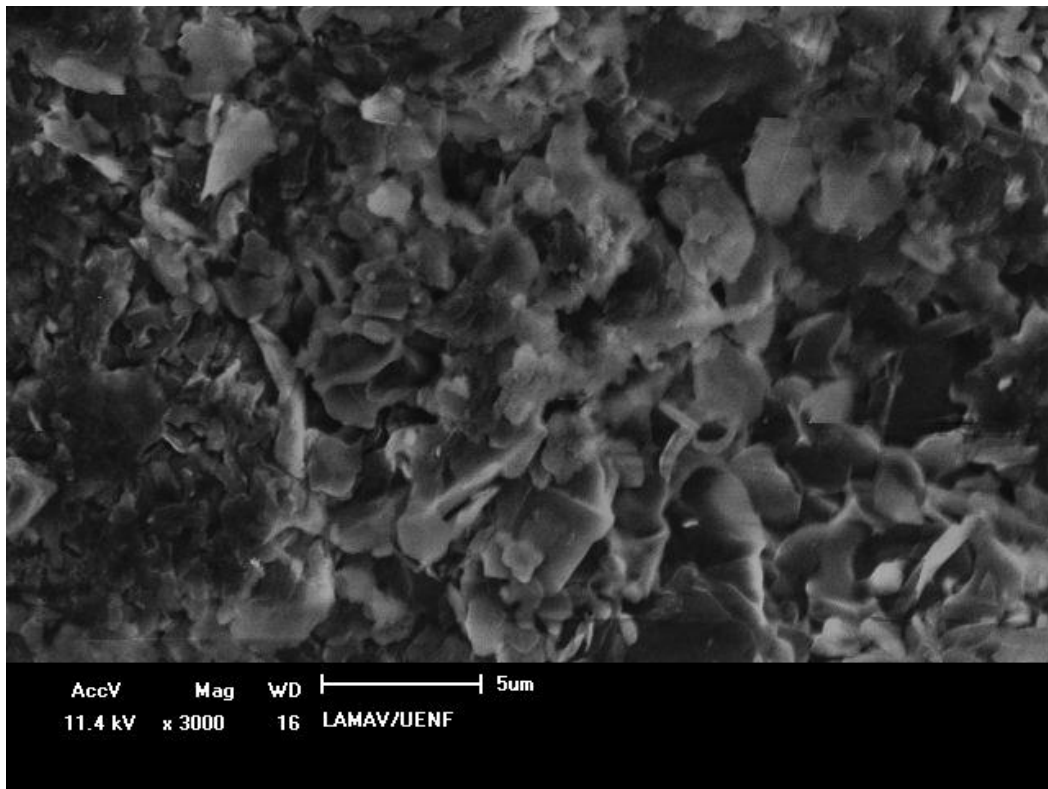


Figura 48 - Micrografia da amostra 3



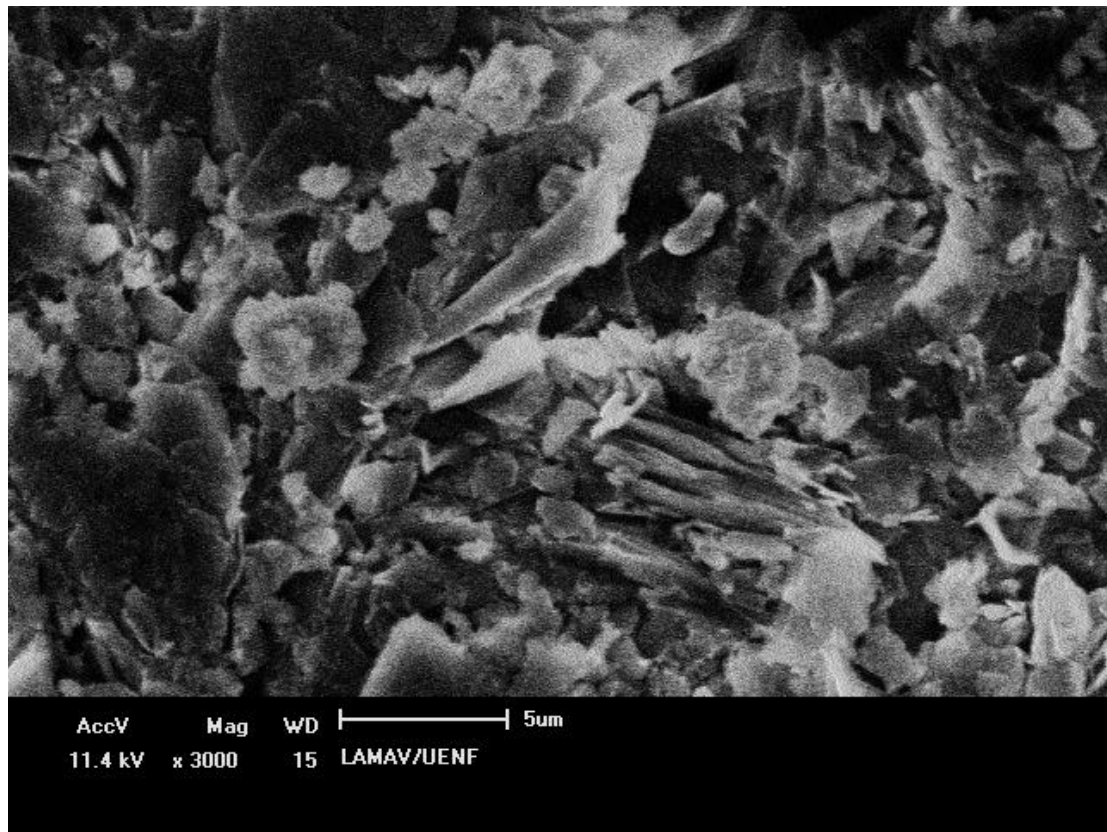


Figura 49 - Micrografia da amostra 4

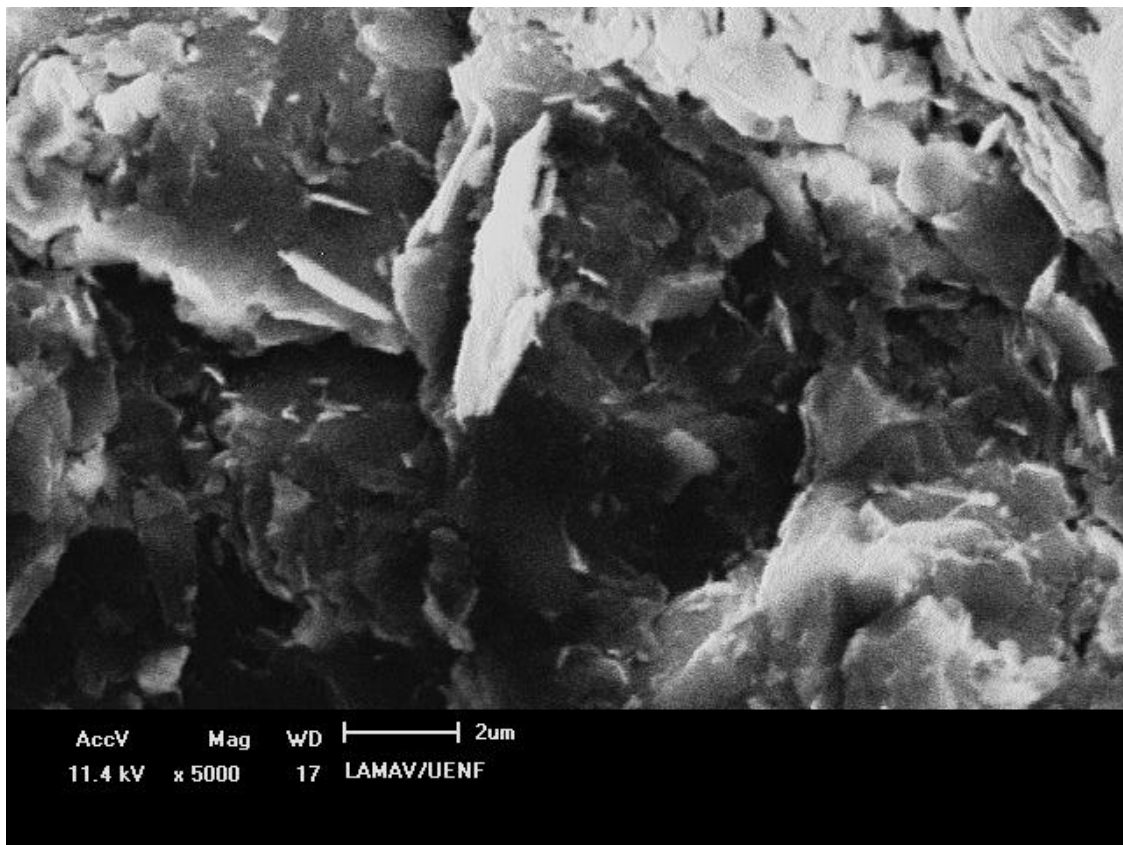


Figura 50 - Micrografia da amostra 5

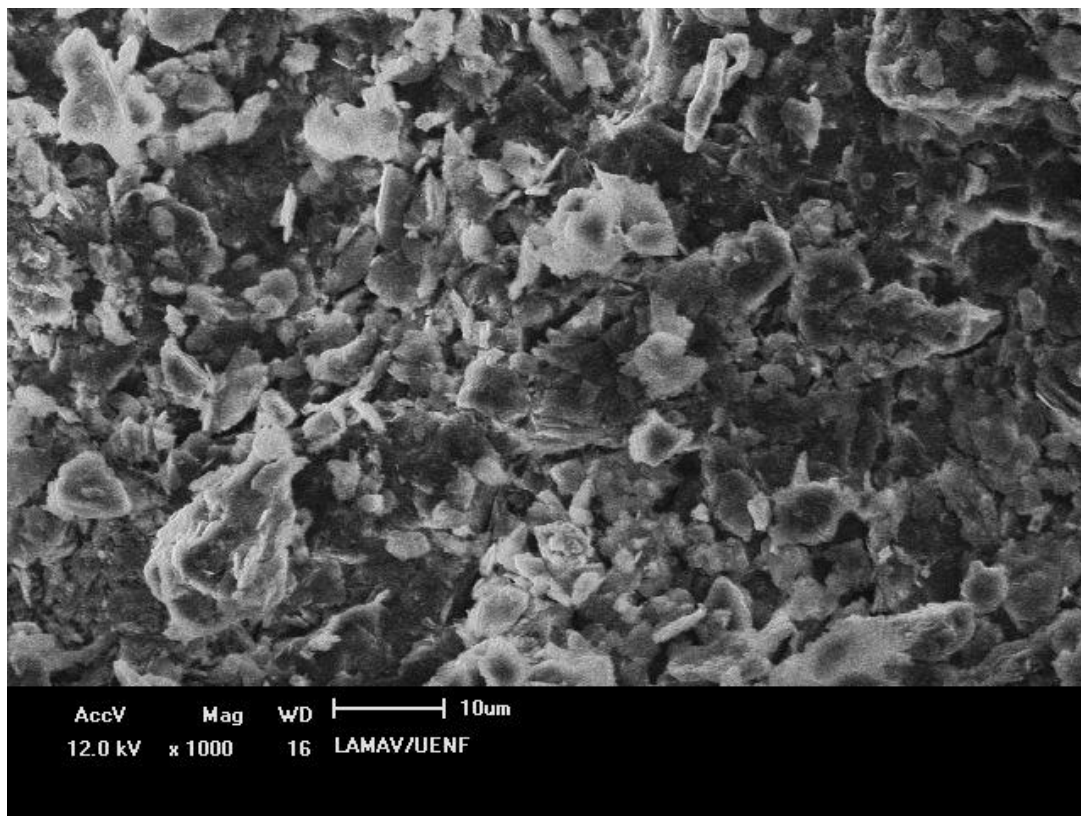


Figura 51 - Micrografia da amostra 6

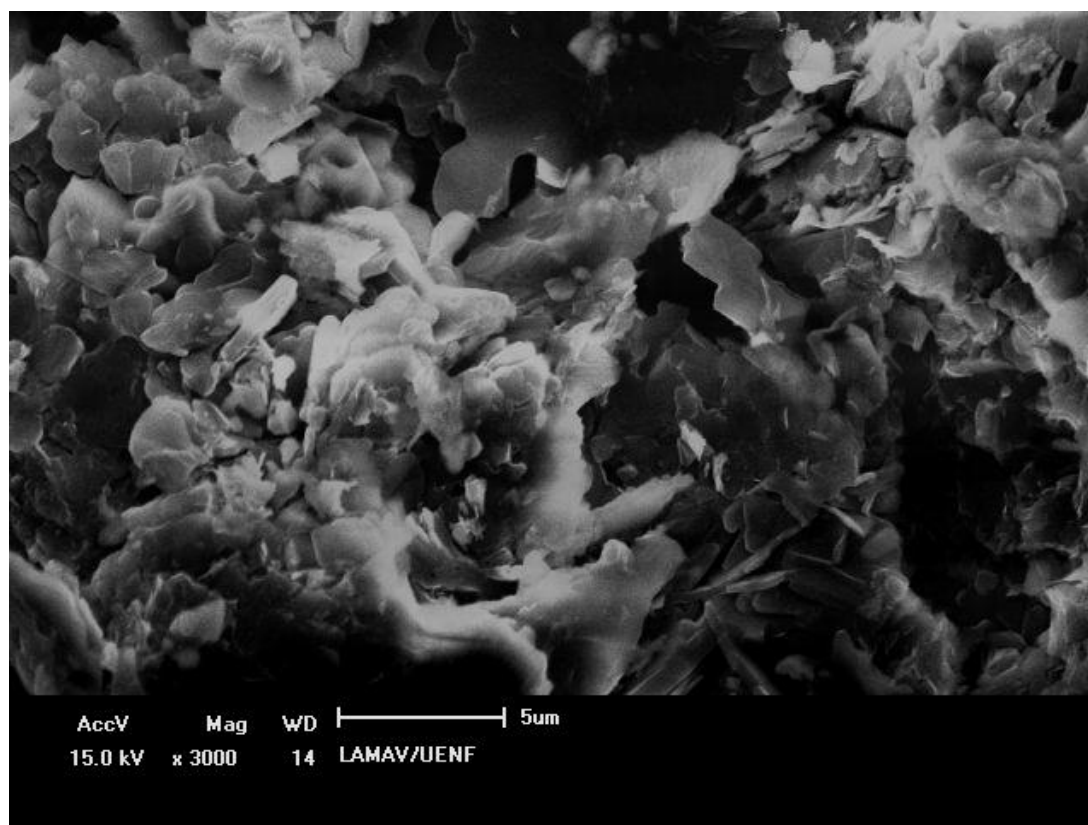


Figura 52 - Micrografia da amostra 7

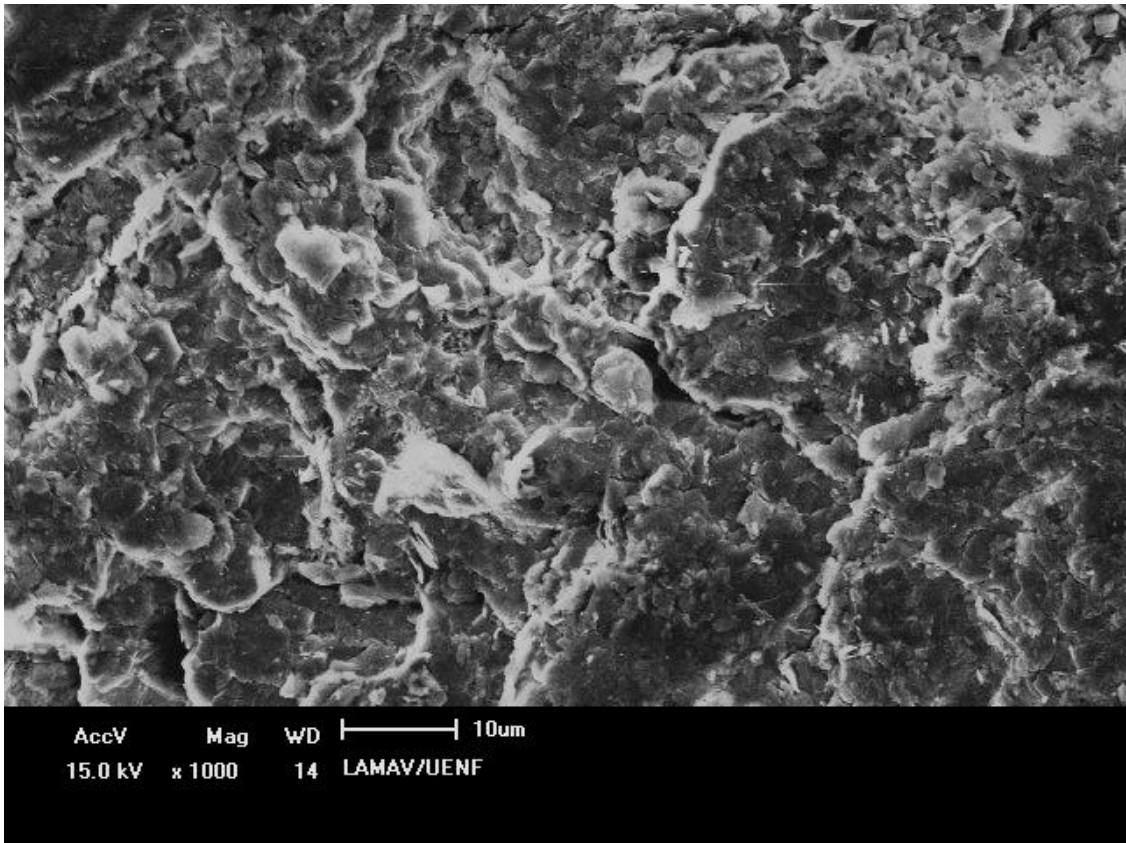


Figura 53 - Micrografia da amostra 8

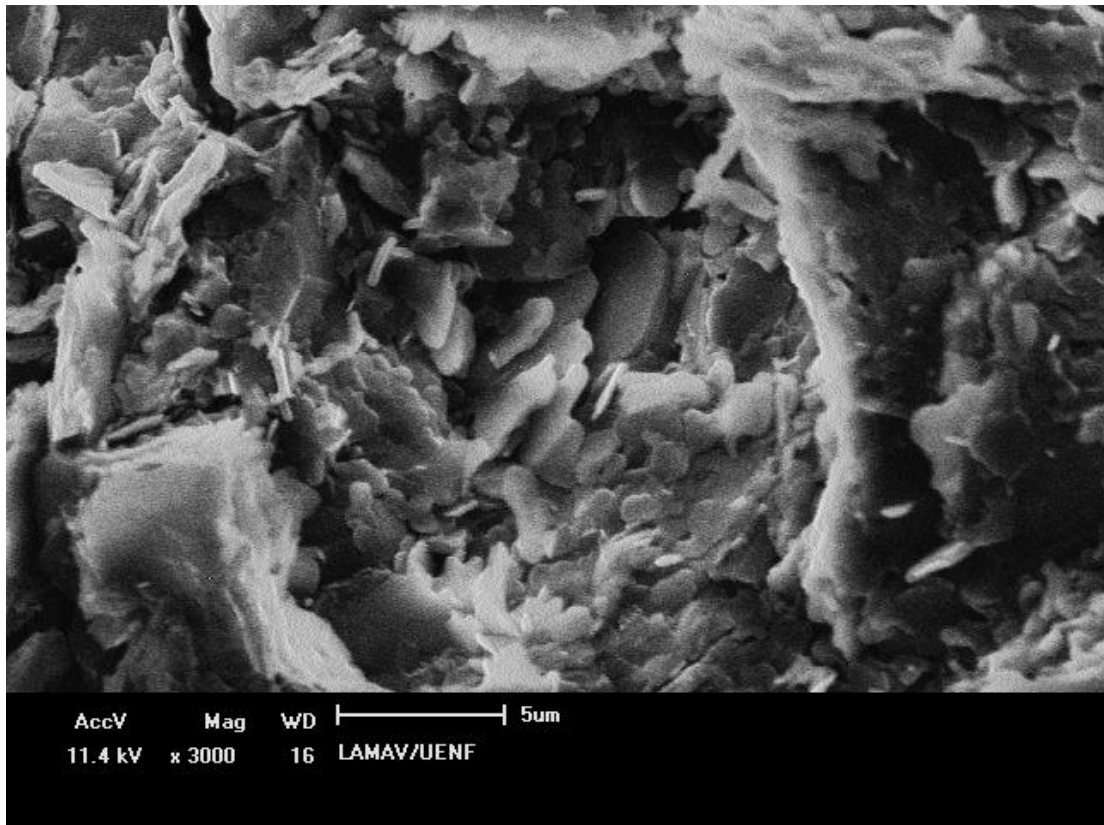


Figura 54 - Micrografia da amostra 9

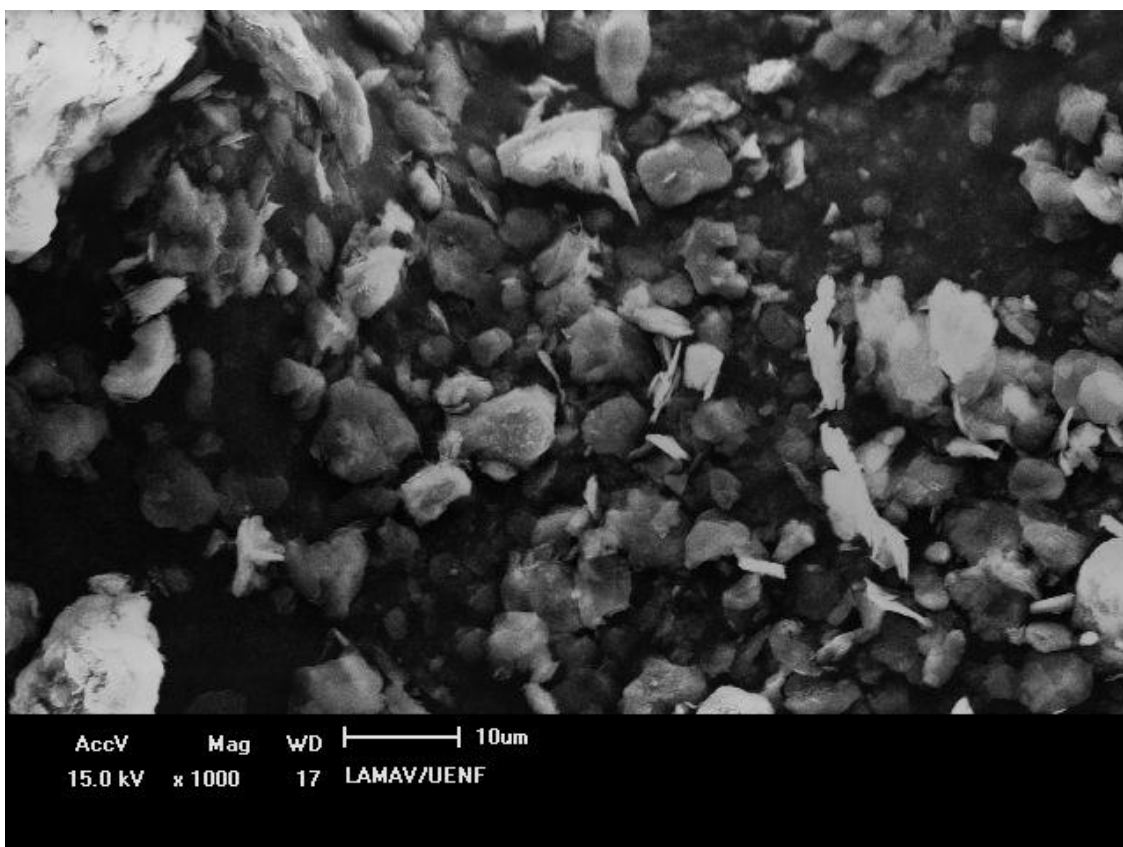


Figura 55 - Micrografia do pó de hBN.

Os cristais obtidos sob temperatura de 1700°C são vistos nas micrografias do MEV nas figuras 46, 47, 48 e 49. Há uma considerável variação de suas respectivas morfologias e dimensões dos cristais formados, o que pode ser atribuídos as variações de pressão, temperatura e teor de magnésio ao qual cada uma das amostras foi produzida.

As figuras 46 e 47 mostra que os cristais obtidos sob pressão de 12 MPa, 1700°C e com 30 e 20% de magnésio respectivamente, apresentaram morfologia e dimensão distintas. O que revela a influência do teor de Mg nesses aspectos citados.

Já nas figuras 42 e 43, os cristais foram obtidos sob pressão de 7 MPa, 1700°C e com 30 e 20 % de magnésio respectivamente. Este decréscimo de pressão já altera os aspectos morfológicos e dimensionais dos cristais obtidos, ficando a amostra 3 com cristais de menor dimensão e com uma tendência ao arredondamento, e a amostra 4 com o aparecimento de estruturas fibrosas.

Observando as figuras 50, 51, 52 e 53; observa-se que com exceção da amostra 5, que apresenta morfologia de estrutura fibrosa, todas as outras apresentam tendência ao

arredondamento dos cristais formados,. O que justifica que sob HPHT o Mg reage de diferentes formas com o hBN.

Já na micrografia da amostra 9 na figura 54, produzida sob pressão de 9M Pa; 25% de Mg e temperatura de 1500°C; nota-se que a morfologia de estrutura fibrosa se faz presente.

Conforme observado na micrografia do pó de hBN na figura 55, essa tendência do arredondamento dos cristais pode esta relacionado a sua estrutura.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

A partir destes ensaios produzidos e das análises realizadas, pode-se notar o aparecimento de grãos de cBN em todos os ensaios realizados. Também pode-se analisar a partir dos parâmetros estruturais obtidos, sobretudo os das amostras que obtiveram maior grau de transformação, que em ambas a pressão foi de 12 MPa (6 Gpa). Contudo, houve uma variação em função da temperatura e teor de magnésio. Conclui-se que a pressão pode ser um fator determinante para um elevado Grau de transformação (GT)

O grau de transformação do hBN em cBN da amostra 5 fica próximo ao da amostra 2 mesmo trabalhando com menos 500°C, isso pode ser justificado pela maior tendência de formação de cBN (PHP) apresentado na amostra 5.

Porém, ao se analisar o PHP das demais amostras, nota-se que um elevado valor de PHP não necessariamente irá se converter em grãos de cBN efetivamente.

A diferença de temperatura mostrou que pode variar a quantidade de picos no difratograma dos ensaios.

A dimensão e morfologia dos cristais foram diretamente afetadas por suas respectivas alterações de parâmetros de produção da amostra.

## **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES**

Com o intuito de dar maior exatidão aos dados obtidos, fica como sugestão para um próximo trabalho, variar o tempo de síntese, a granulometria do hBN e do Mg e aplicar a metodologia de superfície de resposta.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade, G.R.; Ramalho, A.M.; Bobrovnichii, G.S. *Sinterização do nitreto cúbico de boro*. In: 60º Congresso da ABM, Belo Horizonte, 25-28 jul. 2005.

Benko E.; Wyczęsany, A.; Barr, T.L. *cBN-Metal/Metal nitride composites*. *Ceramics International*, 2000. v. 26, p. 639-644.

Bezenkov G.N., et al. *Sobre a cristalização de cNB e diamante sintético*. *DOKL AN URSS*. 1968. v. 179, nº6, p. 1326-1328.

Bertalan, C. *Retificação com rebolos de nitreto de boro cúbico em máquinas-ferramentas convencionais*. Florianópolis, 1997. 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

Bezhenar, N. P. ; Boduchka, A. H. *Compactação a frio do pó de diamante e CNB sob altas pressões*. In: Os materiais novos de pós tecnologias em indústria. IPM NA da Ucrânia, p. 37-42.

Bozhko, S. A.; Ignatucha, A. I. A estrutura de pastilhas duplas à base de CNB. *J. Superhard materials*, nº 04, p. 28-33, 1985.

Bozhko, S. A.; Bezhenar, N. P. Sinterização do CNB com alumínio. *J. Superhard materials*. nº 05, p. 14-17, 1986.

Bundy F. P., (1977) Synthesis of Diamond and Superhard Materials. In: Ian L. Spain and Pac Paauwe, High Pressure Technology – Applications and Processes, Marcel Dekker, USA, Vol. 2, pp. 321 – 337.

Casanova C.A.M.; Balzaretto, N.M.; Voronin G., da Jornada, J.A.H. *Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts*. *Diamond and Related Materials*, 1999. v. 8, p. 1451-1454.

Callister, W. D. *Engenharia e Ciência dos Materiais: uma introdução*. 5. ed. Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p.



Demazeau, G. High pressure diamond and cubico boron nitride synthesis. *Diamond and Related Materials*, vol. 4, p. 284-287, 1995.

Farafontov, V.I.; Kaluchnikov, Y. *O papel dos catalisadores durante síntese de cNB em condições de HPHT*. In: Materiais policristalinos de alta dureza, 1978. p. 3-8.

Feldgum, L.I.; Krylov, V.N. *Estudo da curva de equilíbrio do nitreto de boro hexagonal – nitreto cúbico de boro*. Coletânea das obras de VNIACH, Leningrado, 1968. nº7, p.13-15.

JÚNIOR, Durval Rodrigues - Análise microestrutural de diboreto de magnésio (MgB<sub>2</sub>) dopado com ZrB<sub>2</sub> e TaB<sub>2</sub> através de moagem de alta energia e tratamentos térmicos usando hip. USP, 2010

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

Konig, Wilfried. *Retificação, brunimento e lapidação*. Tradução de Weingaertner, Walter. Florianópolis: UFSC, 1980. 342p. Título original: Fertingungsverfahren Band 2: Schleifen, Honen, Läpen.

Kudaka, K.; Konno, H.; Matuca, T. *Some factors affecting crystal growth of cubic boron nitride*. *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect.* 1966. v. 89, nº3, p. 365-369.

Kurdiumov V. A. *As transformações de fase em carbono e nitreto de boro*. Ed. Naukova Dumka, 1975. p. 380.

Kurdiumov V. A. et AL. *As modificações polimórficas do carbono e NB*. Ed Metalurgia, Moscou, 1994. 320 p.

Kopeliovich, D. (2011). Thermal conductivity of Boron nitride, *SubsTech Substances and Technologies Articles USA*

Li, L.; Kim, H.; Kang, E.S. Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. v. 22, p. 973-977.

Nascimento, E.A. *Síntese do nitreto cúbico de boro no sistema nitreto hexagonal de boro-magnésio*. 2003. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF. Campos dos Goytacazes.

Nikitina, T. P.; Michina, L. I. *A estrutura cristalina e a atividade química de fases do CNB*. J. Abrasivos. Ed. NIINMACH, 1970. v. 03, p. 05-07.

Novikov, N. V.; Shulzhenko, A. A. *Os materiais superduros policristalinos para ferramentas de corte*. VII Internationale Pulvermetallurgische Tagung DDR, Dresden: Institut für Festkörperphysik, 1991. p. 49-60.

Novikov N.V. *As possibilidades da produção de materiais superduros em condições atuais*. IS, 1999. nº4-5, p. 6-9.

Novikov, N.V; Shulzhenko, A.A.; Bezhenar, M.P.; Bozhko, S.A. *O método da sinterização do material composto à base de cNB*.

Okada, A. *Cubic boron nitride today*. Kikay Gindznits, 1976. v. 24, nº13, p. 41-46.

Pacheco, J. L., (2011) Material didático de disciplinas do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRGS

Poulachon G., Moisan A., Jawahir I. S. (2001) Tool-wear mechanisms in hard turning with polycrystalline cubic boron nitride tools. *Diamond and Related Materials*, Elsevier.

Pradyot Patnaik (2003). *Manual de compostos químicos inorgânicos*. McGraw-Hill. p.119. ISBN 0070494398 . <http://books.google.com/books?id=Xqj-TTzkvTEC&pg=PA119> . Obtido: 2009/06/06.

Ramalho A M. *A influência da construção e dos materiais sobre o estado de tensão do cintamento dos dispositivos de alta pressão do tipo bigorna, usados na produção dos materiais superduros*. 1998. 138 p. Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF.

Ramalho, A.M. *Elaboração da metodologia e tecnologia de seleção de materiais e fabricação das cápsulas deformáveis utilizadas nos processos de síntese / sinterização dos materiais superduros*. 2003. 233 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF. Campos dos Goytacazes.

Rudolph, 2000. "CBN: Mineral Review 2000" . *American Ceramic Society Bulletin* **79**: 50. <http://www.am.de/deu/literatur/cb0600.html> .

Saito, H.; Ushio, M.; Nagao, S. Synthesis of cubic boron nitride. *Journal of Japanese Ceramic Society*, 1970. v. 78, nº 893, p.1-8.

Samsonov, G.V. *Nitretos não metálicos*. Ed. Metalurgia, Moscou, 1969. p. 264.

Skury, A. L. D.; Ramalho, AM; Bobrovnichii, GS. *Processo de sinterização de materiais policristalinos e compósitos à base de materiais duros e superduros*. 2007. Patente PI0701534-8,

Skury, A. L. D. *Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites*. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos dos Goytacazes, 2001 – RJ

Schuitek, A. J.; Severiano, A. C.; Bellos, N. L. *Um caso bem-sucedido de uso de rebolos de CBN*. Máquinas e metais, p.112-125, out. 2001.

Schuitek, A. J.; Severiano, A. C.; Bellos, N. L. *Otimização de processo de retificação utilizando rebolos de CBN*. In: I Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Curitiba. 2001. ABCM, 2001.

Wentorf R. H. - Cubic form of boron nitride. *Journal of Chemistry Physics*, 1957. v. 26, nº 4, p. 956-959.

Will G.; Nover G.; Von der Gonna J. New experimental results on the phase diagram of boron nitride . *Journal Of Solid State Chemistry*, 2000, v. 154, p. 280 -285.