

NITRETO DE SILÍCIO COM OXIDO DE LANTÂNIO COMO ADITIVOS NA PRODUÇÃO DE COMPACTOS DE ALTO TEOR DE CBN PARA USO COMO FERRAMENTAS DE CORTE¹

Shirlene Chagas²
Ana Lúcia Diegues Skury³
Gueroold Serguevitch Bobrovnitichii⁴

Resumo

Os materiais compósitos à base de Nitreto Cúbico de Boro (cBN) tem se destacado nas pesquisas visando as aplicações tecnológicas industriais. No entanto, o que impedia uma ampla aplicação de ferramentas de cBN era a sua baixa resistência a flexão e tenacidade à fratura. Com a finalidade de produzir compósitos de cBN com boas propriedades mecânicas, que resulte em alta durabilidade, nesta pesquisa foi feita uma tentativa em associar a dureza do cBN com a alta resistência à flexão e tenacidade a fratura do Nitreto de Silício (Si_3N_4) para produção de insertos abrasivos. Devido à dificuldade de sinterização do Si_3N_4 , via mecanismo de difusão em estado sólido, utilizou-se como auxiliar no processo de sinterização o Oxido de Lantânio (La_2O_3). A caracterização da microestrutura dos compactos foi avaliada utilizando-se das técnicas de Difração de Raios X, e Microscopia Eletrônica de Varredura e a propriedade mecânica em termos de microdureza e tenacidade à fratura. As massas específicas das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes. Os resultados mostraram compactos com densidade e microdureza de $3,22 \text{ g/cm}^3$ de 12 GPa, respectivamente.

Palavras-chave: Nitreto cúbico de boro; Nitreto de silício; Sinterização em altas pressões.

SILICON NITRIDE WITH LANTHANUM OXIDE AS ADDITIVES IN THE PRODUCTION OF COMPACT HIGH LEVELS OF CBN FOR USE IN CUTTING TOOL

Abstract

Composite materials based on Cubic Boron Nitride (cBN) has emerged in technological research aiming to industrial applications. However, what prevented a broad application of cBN tools was their low resistance to bending and fracture toughness. With the aim of producing cBN composites with good mechanical properties, resulting in high durability, this research an attempt was made to associate the hardness of cBN with high flexural strength and fracture toughness of silicon nitride (Si_3N_4) for production abrasive inserts. Due to difficulties in sintering Si_3N_4 via the diffusion mechanism in solid form, was used as auxiliary in the the sintering process lanthanum oxide (La_2O_3). The characterization of the microstructure of the compacts were evaluated using the techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy and mechanical properties in terms of hardness and fracture toughness by method of printing Vicker. The densities of the sintered samples were determined by the Archimedes method. The results showed compact with a density of 3.22 g/cm^3 and hardness of 12 GPa, respectively.

Key words: Cubic boron nitride; Silicon nitride; High pressure sintering; Hardnes.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Msc. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), RJ, Brasil.

³ Dsc. Engenharia de Materiais, UENF, RJ, Brasil.

⁴ PhD. Eng. Mecânica, Emérito, UENF, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos à base de Nitreto Cúbico de Boro (cBN) contendo uma fase matriz selecionada a partir de cerâmicas avançadas de alta dureza visando a aplicações tecnológica industriais tem sido pouco explorada pelos pesquisadores. Um dos principais problemas das ferramentas de cBN é a perda da eficiência de corte causada pela excessiva temperatura gerada durante o processo de usinagem de aço ou ferro fundido, ⁽¹⁾ além disso, é mais frágil do que o diamante. Porém sua alta estabilidade térmica permite resistir ao calor em temperaturas próximas a 1.200°C, enquanto que em diamantes a grafitização já inicia a 900°C. ⁽³⁻²²⁾ Devido ao fato do cBN não conter carbono, não necessita de uma barreira térmica para evitar a difusão na usinagem de aços. No entanto, o que impedia uma ampla aplicação de ferramentas de cBN é a sua baixa resistência a flexão e tenacidade à fratura. ⁽⁴⁾ Uma mistura com alto teor de cBN (superior a 70% em volume) tem maior concentração de grãos, portanto maior condutividade térmica o que lhe confere resistência ao desgaste em condições severas e permite manter os valores de dureza próximos dos teóricos. O ligante de cerâmica agrega resistência ao cBN, sem o qual, tenderia ao desgaste químico. A liga deve ser suficientemente forte para reter os grãos de cBN à medida que eles se desgastam e se reafiam por fratura ou atrito. Os materiais de ligação devem possuir microdureza, temperatura de fusão, resistência à flexão, resistência à fratura e resistência térmica elevada, porém manter uma reatividade química limitada com cBN. Entre as cerâmicas de alta dureza o Nitreto de Silício (Si_3N_4) vem se destacando como um excelente material para uso em ferramentas de corte e sua adição oferece vantagens surpreendentes a propriedades finais do material. ⁽²⁾ Ele agrega um conjunto de características que o classifica como excelente candidato para trabalhar com cBN. Uma dessas vantagens é a elevada tenacidade à fratura atribuída à morfologia alongada dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ proporcionando maior resistência à propagação de trincas. ⁽²⁻⁵⁻¹⁰⁾ Contudo, devido à dificuldade do processo de sinterização de Si_3N_4 , apenas alguns trabalhos foram realizados utilizando-o como agente de ligação para cBN ⁽⁴⁻⁶⁻⁷⁾. Para solucionar este problema, é proposto a adição de um elemento em forma de óxido na matriz cerâmica cujo interesse é fornecer uma fase líquida, em temperaturas elevadas (cerca de 1.800°C), muito benéfica produzindo um bom resultado, ⁽⁸⁾ capaz de auxiliar no processo de sinterização promovendo a densificação e melhorando a resistência mecânica do compósito em temperaturas elevadas. ⁽⁹⁻⁸⁾ O elemento aditivo a ser examinado será o óxido de lantânio (La_2O_3) em quantidade inferior a 2% do conteúdo total da matriz cerâmica. Segundo Santos (2005), Óxidos de terras raras, ocupam posições intersticiais na estrutura do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, promovendo sua estabilização em temperaturas elevadas. ⁽¹¹⁾

Os principais parâmetros de sinterização aos quais as amostras foram submetidas foram: pressão, temperatura e tempo. O controle e monitoração da sinterização são automatizados, o que permitiu acompanhar em tempo real a variação dos parâmetros. ⁽¹²⁾ Foram aplicadas pressões de 7,7GPa e temperaturas entre 1.700 a 1.800°C através de uma metodologia de sinterização cíclica com tempo de 60 segundos por ciclo. ⁽¹³⁻¹⁴⁾ O curto tempo de sinterização inibe a transformação reversa da fase de cBN para hBN durante o aquecimento das amostras. O esquema do processo ciclo de sinterização pode ser visto na Figura 1.

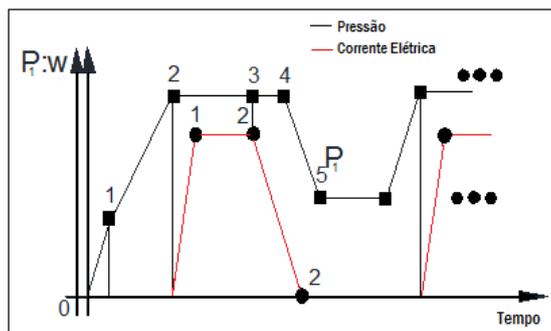


Figura 1. Vista esquemática para a aplicação cíclica dos parâmetros de sinterização.

Este trabalho tem como objetivo a produção de compósitos com alto teor de cBN que exibam grande durabilidade, altos valores de dureza e tenacidade à fratura alcançados com a adição de Si_3N_4 como agente ligação e La_2O_3 como aditivo auxiliar na sinterização, capazes de preencher os poros entre os grãos de cBN e evitar que se descolem prematuramente. Voltou-se para a investigação dos efeitos dos parâmetros de sinterização cíclica em termos de microestrutura e propriedades mecânicas das amostras. Através dos resultados obtidos, foi avaliada a transformação de fase, a microdureza e Tenacidade a Fratura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho utilizou-se como matéria prima pó de cBN com tamanho de partícula de 60/40 μm fornecido pelo Superhard Materials Institute Kiev-Ucrânia. Empregou-se como ligante pó de Si_3N_4 , predominantemente alfa, fornecido pela Aldriche e, como aditivo, oxido La_2O_3 para avaliação das potencialidades da composição. A Tabela 1 apresenta as características do material utilizado na composição das amostras a serem sinterizadas.

Tabela 1 Caracterização dos Pós de partida

Material	Pureza (%)	Tamanho do Grão (μm)	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade Teórica (g/m^3)	Proporção (% peso)
cBN	91	60/40	3100	3,48 [*]	70
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	99,9	44(0,044mm)	1900	3,18 ^{**}	27,9
La_2O_3	99.99	-	2315 (918)	6,51 ^{***}	1,9

Fonte. * Demazeau, C. High pressure diamond and cubic boron nitride. *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 284-287. 1995 **Coutinho, 2005 *** Ficha de segurança. F.Maia Ind. Com. Ltda. FISPQ No. OX – 003. P.1-3.

Os pós foram pesados utilizando uma balança analítica SCALTEC modelo SBC 31-2.220g com resolução de 0,0001ge, em seguida, misturados manualmente até obter um composto homogêneo. A célula reativa foi montada utilizando-se de uma cápsula deformável de calcita, tubo aquecedor e tampa seladora de grafite atuando como resistência elétrica para aquecer o material possibilitando a passagem de corrente direta. A célula reativa atuará como uma gaxeta, garantindo a distribuição homogênea da alta pressão nas amostras durante o processo de sinterização.

Os experimentos foram realizados em 5 ciclo de sinterização numa prensa 630 toneladas com dispositivo de alta pressão (DAP) com bigorna do tipo toroidal. Para aplicação da pressão utilizou-se opatamar máximo de 7,7 GPa, enquanto a corrente elétrica foi acionada, a fim de se alcançar temperatura entre 1.700-1.800 $^{\circ}\text{C}$. Cada ciclo de sinterização foi mantido por um tempo de 60s, após o qual o aquecimento é desligado e a pressão é aliviada reduzindo gradativamente. Foram obtidos

compactos sinterizados de geometria cilíndrica com diâmetro e altura de 4mm. A Figura 2 representa a montagem da célula reativa para o DAP tipo toroidal.

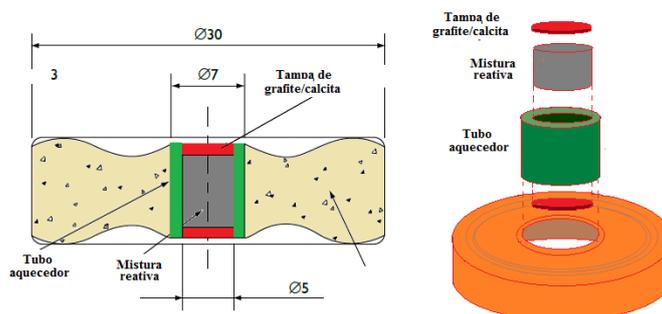


Figura 2. Esquema de Montagem da célula reativa para sinterização na prensa 630 toneladas.

A densidade relativa das amostras sinterizadas foi realizada pelo método de Arquimedes a partir da medição das massas em balança Scaltec SBC 31 – 0,0001g e a densidade teórica foi calculada utilizando a regra da mistura.

De posse dos valores das densidades, as amostras passaram por tratamento metalográfico para realização do teste de microdureza e cálculo da tenacidade à fratura. Para obter resultados satisfatórios, as amostras foram embutidas em resina (baquelite) para conseguir o paralelismo dificultado pela pequena dimensão e irregularidade da geometria cilíndrica do corpo de prova. As amostras foram lixadas com disco diamantado 40µm para obter uma superfície plana e, depois, polidas com pasta de diamante de cranulometria 15µm em pano de polimento silk-200mm de diâmetro, (uso diamante 03 a 15µm) até conseguir uma textura lisa e brilhante para realização dos testes de microdureza. Em virtude da extrema dureza do material sinterizado, foi necessário um tempo mais prolongado de polimento para atingir a qualidade desejada. Foram preparadas três amostras de cada ciclo para confiabilidade dos resultados. É difícil determinar com exatidão os valores de microdureza devido à imprecisão da medição das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide na superfície da amostra, ou seja, devido à deformação plástica ocorrida ao redor da marca de indentação, comum em amostras muito duras. Características que foram acentuadas em decorrência do tamanho das partículas de cBN e teor da composição.

Os testes de microdureza foram realizados em Microdurometro da Shimadzu, Modelo MHV-2 ver.2.04, aplicando carga de 19,614N e tempo de indentação 10 segundos.

Para determinação da microdureza foram feitas dez impressões por ciclo obtendo-se a média para efeito de cálculo de tenacidade à fratura (K_{1c}). Existe, na literatura, uma multiplicidade de modelos e equações de tenacidade à fratura relacionados ao grau de fissuração⁽¹⁵⁾, ou seja, diferentes maneiras de se calcular o valor de K_{1c} . A resistência mecânica, resistência ao choque térmico, controle do desgaste erosivo, são regidos por esta propriedade, conforme afirma Pagani (2003).⁽¹⁶⁾

Este trabalho utilizou a equação 1⁽¹⁷⁾ considerando o fato da indentação não apresentar trincas precisas, apenas as leituras das diagonais L1 e L2.

$$K1c = 0,410 \times (WHv)^{0,324} \quad (\text{eq.1})$$

Sendo $W = \frac{P}{L}$

Para identificação das fases cristalinas formadas durante o processo de sinterização utilizou-se a Difração de raios X (Difratômetro Seifert modelo URD65, radiação $\text{Cu.K}\alpha$), através da medição da intensidades dos picos de difração. Os valores foram estabelecidos a partir da comparação com as fichas do sistema de arquivos JCPDS fornecida pelo software do próprio equipamento, para identificação das fases presentes nas amostras.

As amostras embutidas em baquelite foram metalizadas para análise estrutural e química, ou seja, análise da microestrutura e identificação química das amostras. Foi utilizado o microscópio eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu, operado com voltagem de 10 kV. Utilizou-se, também, a microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de elétrons) para identificar a distribuição dos elementos químicos ao longo da área de varredura da amostra. Através das imagens permite-se avaliar a homogeneidade da estrutura, presença de porosidade, aspecto de fratura e a eficiência da sinterização.

3 RESULTADOS

3.1 Análise da Microestrutura

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), das amostras sinterizadas com 2, 3, 4 e 5 ciclos, podem ser observadas na Figura 3.

De um modo geral, as amostras apresentaram uma boa interação entre os grãos de cBN e o ligante de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{La}_2\text{O}_3$, formando assim, uma estrutura mais homogênea com distribuição uniforme dos grãos de cBN por toda a superfície. Uma densa camada de ligante envolve os grãos de cBN ao longo da superfície das amostras que pode ser percebido na figura 3a. A figura 3b, que corresponde a 3 ciclos, teve alguns desprendimento de grão de cBN da matriz, provavelmente arrancados quando lixadas com disco de diamante e a presença de poros indicados pelas setas. Na figura 3c, aparecem fraturas do tipo intergranulares e transgranular ocorrida pela quebra dos cristais, destacadas com círculos, porém não apresenta poros visíveis. Provavelmente estas características foram decorrentes das altas temperaturas e tensões geradas durante o processo de sinterização. A estrutura que aparece como fibras finas e curtas, é a morfologia típica de cristais de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ aparecem circundadas na imagem de figura 3d e fases intergranulares do Si_3N_4 na figura 3a. Estes cristais alongados, nas amostras estudadas, são melhores observados em aumentos acima de 1.000x. A luminosidade gerada durante realização das micrografias das amostras no MEV é atribuída ao nitreto de silício. Na figura 3d podemos observar que as condições utilizadas não foram adequadas para a obtenção de um compósito sinterizado denso, uma vez que a amostra apresenta grande quantidade de poros, indicados nas setas. Ocorre, também, fratura intergranular, provocando a separação de grãos cristalinos que formam as partículas de cBN. É importante notar que a ruptura (trinca) ocorre principalmente nos limites entre a ligação da matriz e as partículas de cBN. Isto significa que a força de adesão entre o ligante e as partículas de cBN é relativamente fraca.

Acabamento superficial, como lixamento e polimento, e inclusões com coeficiente de expansão térmica ou propriedades elásticas diferentes daqueles da matriz, são fontes comuns de concentração de tensões. Grãos grandes em materiais com coeficiente de expansão térmica anisotrópico, com o padrão aleatório de grãos, ⁽²³⁾ também originam trincas.

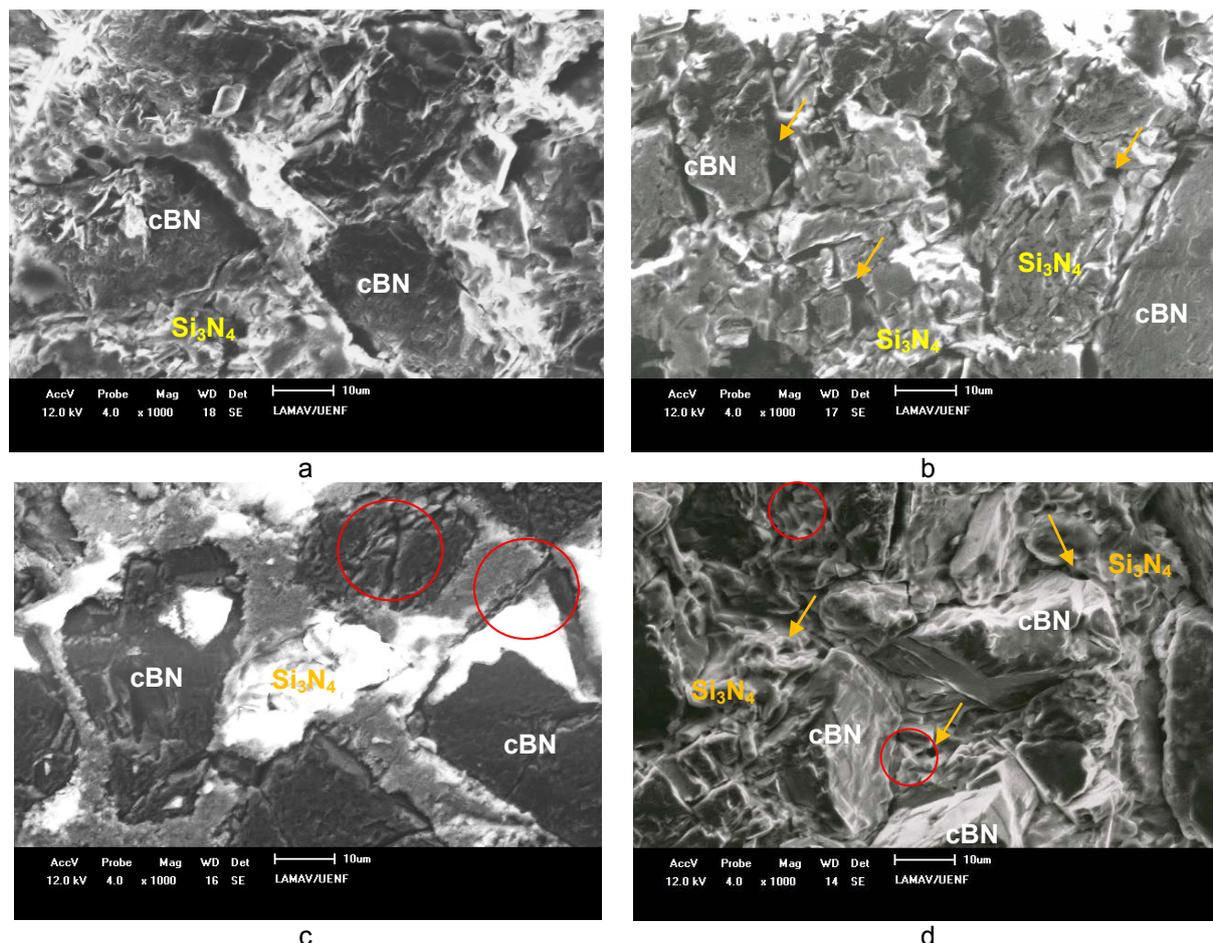


Figura 3 Micrografias obtidas por MEV: microestrutura da amostra após sinterização: a - Amostra de 2 ciclos, b - Amostra de 3 ciclos, c - Amostra de 4 ciclos e d - Amostra de 5 ciclos

Numa análise comparativa das microestruturas, nota-se que as composições sinterizadas apresentaram, predominantemente, estruturas equiaxiais característicos da fase α - Si_3N_4 enquanto amostras sinterizadas com 3 ciclos possuem grãos mais alongados, característicos da fase β - Si_3N_4 . A transformação entre as fases do Si_3N_4 interferiu, principalmente, nos valores de tenacidade.

3.2 Ensaio de Dureza na Escala Vickers e tenacidade a Fratura

As irregularidades das superfícies das amostras foram difíceis de serem eliminadas e isso influenciou nos resultados da medição. A dispersão dos valores em ensaios de dureza em compósitos de materiais superduros é normal de ser encontrado, principalmente quando o compósito tem alta concentração de grãos de cBN, pois durante o ensaio o penetrador pode encontrar um cristal ou um grupo de cristais, e isso dificulta a penetração. Nos resultados obtidos com a medição de microdureza vickers, observou-se um aumento dos valores nas bordas em relação ao centro das amostras (exceto na amostra de 02 ciclos). Porém, a área que obteve melhor planificação com polimento foi o centro da amostra. Este resultado pode ser atribuído à formação imprecisa do losango no teste de indentação que dificultou a leitura das diagonais.

A figura 4 apresenta os resultados de microdureza vickers, obtidos a partir dos testes de indentação. Pode-se associar um menor valor de microdureza a maior

quantidade da fase β - Si_3N_4 e também de fase intergranular, a qual não entrou em solução sólida com a fase α .

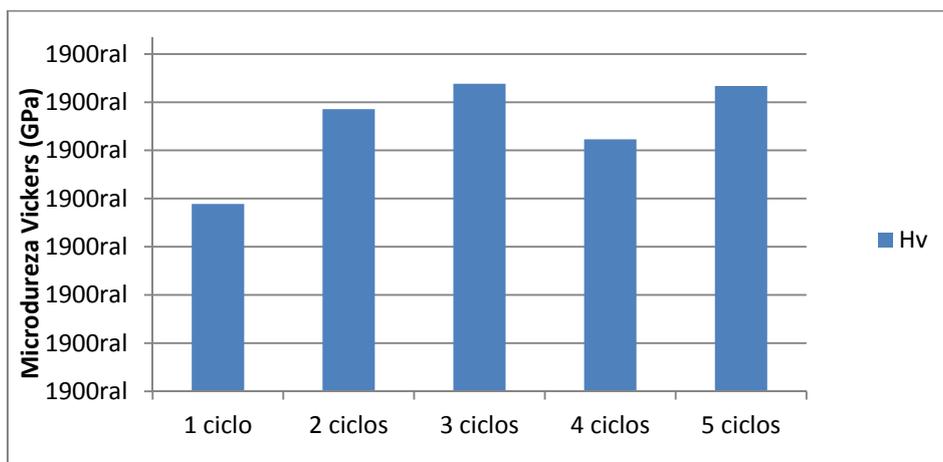


Figura 4 Microdureza Vickers: média dos valores obtidos nos testes.

Os resultados obtidos para densidade teórica, a partir da regra da mistura, foi $3,5\text{g/cm}^3$. Na figura 5, apresenta os valores de densidade aparente das amostras nos diferentes ciclos de sinterização em relação a tenacidade a fratura. Os maiores valores de densidade são atribuídos as amostras de 1 e 2 ciclos. Antagonicamente, amostras de 1 ciclo apresentaram os mais baixos valores de tenacidade a fratura. Tanto as amostras de 4 ciclos, que apresentaram menores valores de densidade, como a de 1 ciclo não obtiveram uma densificação satisfatória. Teoricamente os valores de Dureza Vickers estão diretamente relacionado com a densidade das amostras sinterizadas, o que pode ser mais evidenciado nas amostras de 4 ciclo, sabendo-se que o tempo de sinterização interfere, significativamente, nas propriedades mecânicas da amostra.

De um modo geral, as composições com pouco teor de aditivo produzem, conseqüentemente, baixas quantidades de fase líquida durante a sinterização, o que não facilita os processos difusionais aumentando os níveis de porosidade. ⁽²⁴⁾ A temperatura de formação líquida varia levemente com o tipo de óxido de terras raras adicionado ⁽²⁵⁾. As amostras alcançaram densificação inferior de 95%, visto que o Si_3N_4 não reagem com cBN.

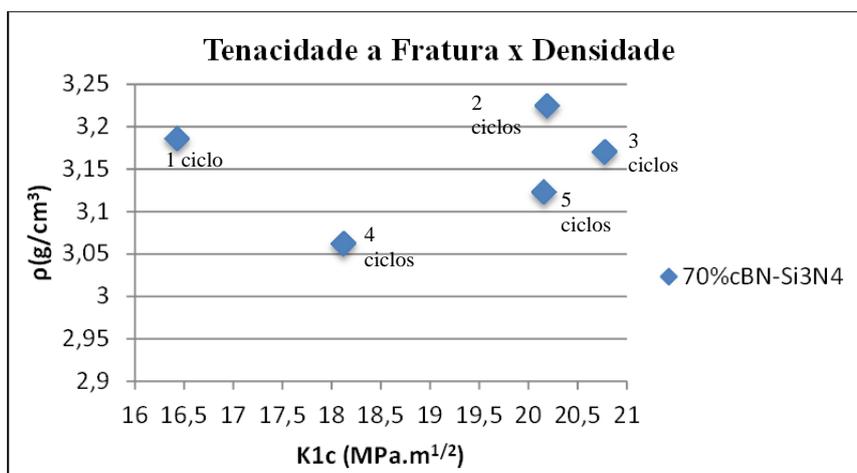


Figura 5 Tenacidade a Fratura x Densidade Aparente das amostras

A difração de raios-X possibilitou o estudo do grau de transformação entre as fases α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄ e detectar a existência de fases indesejadas. O nitreto hexagonal de boro, por exemplo, é prejudicial para dureza do compósito ⁽⁶⁾ devido sua estrutura macia, apresenta propriedades muito inferiores ao cBN e pode surgir nos poros onde a pressão e temperatura são mantidas sob condições inferiores. ⁽¹⁸⁾ O curto tempo de aquecimento das amostras durante a sinterização cíclica inibe a transformação reversa de cBN. O excesso de oxigênio e a presença de carbono, também não são benéficos. É observada a presença de uma nova estrutura, inexistente antes da sinterização que são os nitratos de lantânio e o próprio lantânio. Estas novas fases podem ser observadas nas figuras 6 e 7. Nos espectros de raios X as maiores intensidades de pico são para hBN, seguido pelo cBN e β -Si₃N₄ provenientes da taxa de transformação de α -Si₃N₄. A formação do β -Si₃N₄ é positiva e melhora a ligação interfacial do entre a matriz e o grão de cBN e acelera a densificação. ⁽¹⁹⁾ Amostra de 4 ciclos teve um maior pico de hBN, ou seja transformação de cBN→hBN, o que levou a uma maior densificação, porém menor valor de tenacidade a fratura.

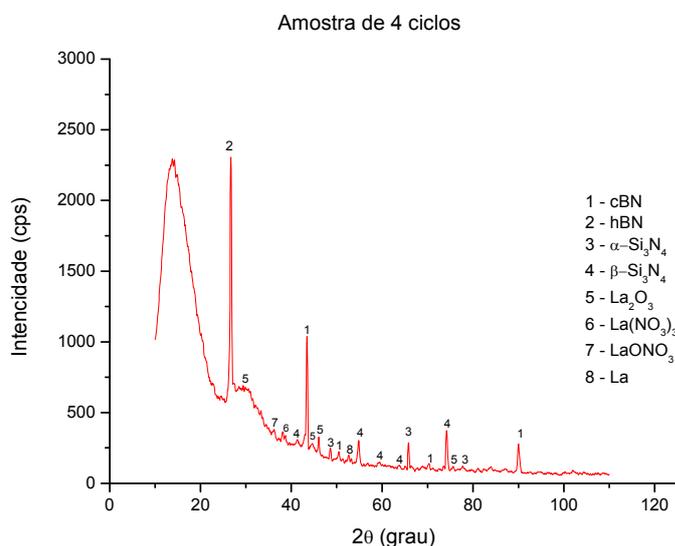


Figura 6 Espectros de raios X para a quantificação das fases na mostra de 4 ciclo

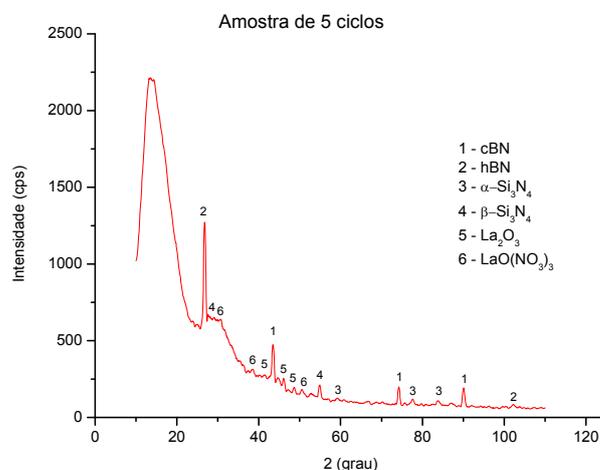


Figura 7 Espectros de raios X para a quantificação das fases na mostra de 5 ciclo

Uma análise EDS revelou que as partículas de cBN, áreas escuras, estão rodeadas pela matriz de Si₃N₄ identificados como silício e nitrogênio, conforme figura 8, e uma distribuição homogênea e considerável de oxigênio pelo superfície da amostra, devido exposição ao ar.

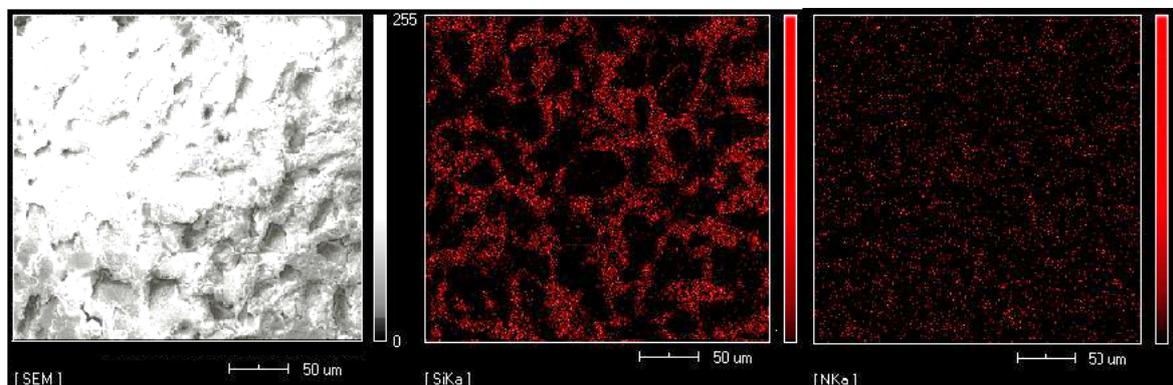


Figura 8 Mapeamento de EDS das amostras de 3 ciclos para Silício e Nitrogênio

O diagrama da Fig. 9 mostra a variação cíclica da pressão e da temperatura com o tempo de processamento para uma amostra de 3. Estes dados foram estabelecidos no comando controlado por computador acoplado com o sistema da prensa 630t para aplicação de pressão e temperatura para a mistura reativa. Não houve variação dos parâmetros durante o processo de sinterização. Os parâmetros de pressão (GPa) e de corrente (A) foram mantidos constantes durante todo o processo.

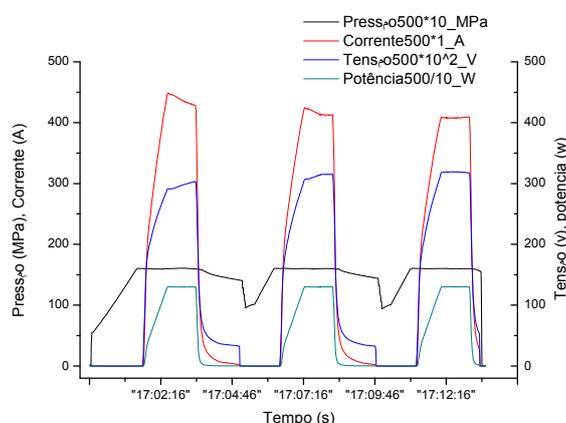


Figura 9 Gráfico de sinterização da amostra de 3 ciclos

4 DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos com a medição de microdureza vicker, observa-se um aumento do valor nas borda em relação ao centro das amostras (exceto na de 02 ciclos), indicando que houve uma melhor sinterização nestas regiões do compacto. Porém, a área que conseguiu um melhor planificação com polimento foi o centro da amostra. Na literatura encontra-se que a fase α - Si₃N₄ possui dureza cerca de 20% maior que a β -Si₃N₄⁽²⁾.

As amostras de 2 e 3 ciclos apresentaram melhores resultados de microdureza, sendo 19,68 e 20,15 (MPam^{1/2}), respectivamente.

De acordo com os dados obtidos, a densidade relativa e porosidade das amostras de 2 e 3 ciclos apresentaram os melhores resultados. Sinterizações de 4 ciclos, com tempo 4min de sinterização, teve densificação insatisfatória e reduziu drasticamente a dureza. A maior densidade atingiu o valor de 96,4% para amostra de 3 ciclos, observados os parâmetros de sinterização de 7,7GPa e 1300 W de Potência. A alta densidade das amostras de 1 ciclo associada a baixa tenacidade a fratura indica que tempo de sinterização não foi suficiente para obter uma densificação aceitável para a composição, o que pode ser justificada nos valores encontrados para amostra de 3 e 5 ciclos. Os valores de tenacidade a fratura apresentados neste trabalho estão acima dos valores apresentados nas pesquisas realizadas por Klimczyk ⁽²⁰⁾ para compósitos de cBN com Si₃N₄ sendo de 10,9 MPa.m^{1/2}. O que confirma a eficiência do método de sinterização cíclica e a composição proposta.

Numa análise geral, as densidades acompanham os valores de tenacidade e os valores obtidos foram eficientes e proporcionaram altos índices de microdureza e tenacidade a fratura indicando que o uso de alta pressão permite a obtenção de corpos densos com curto tempo de sinterização. Nas amostras observa-se a presença de grãos equiaxiais característicos da fase α-Si₃N₄. ⁽²¹⁾

Os resultados de DRX revelam que o compósito não apresenta impurezas significativas. Os grãos de cBN sob as condições de altas pressões e altas temperaturas podem promover a transformação reversa para nitreto hexagonal de boro (hBN). O aparecimento de hBN é prejudicial para dureza devido sua estrutura macia e pode surgir nos poros onde a pressão e temperatura é mantidas sob condições inferiores.

5 CONCLUSÃO

Os níveis de densificação, observados em todas as composições indicam que os parâmetros de sinterização foram satisfatórios proporcionando altos valores de microdureza Vickers e tenacidade a fratura podendo ser utilizados nas ferramentas de corte de materiais ferrosos e superligas. Os resultados revelaram compósitos com melhor resistência ao desgaste, estabilidade química e térmica para aplicações em ferramentas de corte.

A transformação de fases α-Si₃N₄ para β-Si₃N₄ ocorreu em todos os ciclos. O surgimento de fase β-Si₃N₄ que ocorre em altas temperaturas, promoveu elevação dos valores da tenacidade à fratura. A presença de fase intergranular e grãos β levemente mais alongados, e que os grãos α presentes nas amostras, contribuindo para uma maior atuação dos mecanismos responsáveis pela tenacidade do material. A análise estrutural mostrou a complexidade da estrutura do compósito, e não foi detectada a formação de fases prejudiciais que interferisse negativamente nas propriedades do compósito. A adição de La₂O₃ obteve resultado satisfatório, pois conseguiu reagir com a matriz cerâmica durante a sinterização, visto que não houve interação química dos cristais de Nitreto Cúbico de Boro com o ligante de Nitreto de Silício. O compósito obtido apresentou características favoráveis de dureza e tenacidade à fratura exigidos nas operações de usinagem.

O método de sinterização cíclica sob alta pressão e alta temperatura é eficaz na interação entre as fases durante o processo de obtenção do compósito a base de cBN.

É importante ressaltar que este trabalho tem um conteúdo exploratório e investigações, que necessita de um estudo de mais aprofundado da caracterização

das propriedades mecânicas das amostras, tais como desgaste abrasivo e ensaio de flexão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ

REFERENCIAS

- 1 BIANCHI, E.C. et al. Análise do comportamento da microestrutura de materiais endurecidos retificados com rebolos de cBN. *Materials Research*, vol. 3, n. 4, p. 147-154, 2000.
- 2 SOUZA, J. V. C. Recente desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações tribológicas. *Revista Matéria*, v. 10, n. 2, pp. 358 – 363, Junho, 2005.
- 3 KLIMCZYK P. et.al. Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v.44, issue2, fev.2011.
- 4 LIN, Shaojie. et.al. The investigation of ultrahigh pressure sintering of cubic boron nitride with the binding agent of Si₃N₄. *Advanced Materials Research* v. 150-151 (2011) p 1191-1194.
- 5 LEE C.J., et,all. Effect of β-Si₃N₄ starting powder size on elongated grain growth in β-Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), p. 2667-2671.
- 6 HOTTA M. Goto T. Effect of time on microstructure and hardness of β-SiAlON–cubic boron nitride composites during spark plasma sintering. *Ceramics International* 37 (2011), p.521-524.
- 7 HOTTA M., Goto T. Preparation of β-SiAlON-cBN composites by spark plasma sintering. *Key Engineering Materials Vol. 403 (2009) p. 241-242.*
- 8 DOLE, S. Nitreto cúbico de boro compósitos cerâmicos e métodos de produção. *Diamond Innovations*. Patente 20100069224. Disponível em: <<http://www.faqs.org/patents/app/20100069224>. Acesso em: junho-2010
- 9 SILVA, C. C. G. Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio. *Dissertação Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Aplicações*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000
- 10 MELÉNDEZ-Martínez, J.J., DOMÍNGUEZ-Rodríguez, A. Creep of silicon nitride. *Progress in Materials Science* 49 (2004) p.19-107.
- 11 SANTOS, C. et.al. Caracterização estrutural por difração de raios X de alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos. *Revista Cerâmica* 51 (2005) 313-317.
- 12 BOBROVNITCHII, G. S., et.al. Effect of the Pressure and temperature cycling in the sintering of cubic boron nitride composites under HPHT conditions. *Materials Science Forum* v. 660-661 (2010) p. 837-843
- 13 BOBROVNITCHII, G. S; et.al. Effect of cycling the high pressure and the high temperature on the quality of cubic boron nitride composites. In: *Intertech 2008, Orlando - Florida. Conference proceedings of the International Technical Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Applications (Intertech 2008)*, v. 1. p. 1-10.
- 14 BOBROVNITCHII, Guerold S. Processos de síntese e sinterização de materiais superduros em novo sistema automatizado. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.2. n.4, p. 57-62, abr.-jun. 2006
- 15 PONTON, C. B., RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. *Materials Science and Technology* September 1989, v. 5, p.865.
- 16 PAGANI, C. et.al. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. *J Appl Oral Sci* 2003; 11(1):p. 69-75

- 17 HANYALOGLU C., et all. Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. *Materials Characterization* 47 (2001) p.315-322.
- 18 Ferreira, S.M.B. Revestimentos de c-BN/Diamante em bicamada. Dissertação em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidade de Aveiro, 2009.
- 19 GENOVA, L.A. BRESSIANE, J.C. Efeito da adição de sementes de beta-S₃N₄ na microestrutura à tenacidade a fratura do Nitreto de Silício. Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. 28-01 junho de 2004. Curitiba, PR
- 20 KLIMCZYK, P. et all. Mechanical properties of Si₃N₄/SiC composites with various additions. *Acta Metallurgica Slovaca*, v. 17, n.2, p. 90-98, 2011.
- 21 ATILIO R., et.all. Caracterização de cerâmicos de nitreto de silício produzidos por prensagem a quente em forno industrial. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2006. Foz do Iguaçu, Paraná.
- 22 Ming, C. Y. The study of cubic boron nitride/diamond composite films for sensing and mechanical applications. Submitted to Department of Physics and Materials Science - Doctor of Philosophy. City University of Hong Kong, 2009.
- 23 ZABOTTO, F. L., et.all. Dependência da morfologia dos grãos na textura de cerâmicas ferroelétricas de PBN. *Cerâmica* 52 (2006), p. 76-81
- 24 SANTOS C., et. all. Anisotropia no comportamento à fluência de cerâmicas à base de Si₃N₄ prensadas à quente. *Cerâmica* 51 (2005), p. 96-101.
- 25 SILVA, C.C.G. Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio. Dissertação Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Aplicações. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. IPEN, 2000.