

# SINTERIZAÇÃO DO NITRETO CÚBICO DE BORO <sup>(1)</sup>

*Giselle Roza de Andrade* <sup>(2)</sup>

*Alan Monteiro Ramalho* <sup>(3)</sup>

*Guerold S. Bobrovitchii* <sup>(4)</sup>

## Resumo

A produção de materiais superduros para uso como ferramentas de corte e usinagem apresentam grande interesse industrial e econômico. Tais ferramentas, a base de nitreto cúbico de boro ou diamante, são fundamentais em alguns processos como corte/ polimento de rochas ornamentais, perfuração de poços de petróleo, usinagem de metais abrasivos (como a liga alumínio – silício), mecanização de metais ferrosos, etc. O presente trabalho tem por finalidade investigar os parâmetros de pressão e temperatura para sinterização de compactos de nitreto cúbico de boro. Os dados obtidos serão utilizados em pesquisas posteriores para o desenvolvimento de insertos a base desse importante material no Brasil.

**Palavras-chave:** Nitreto cúbico de boro; Sinterização; Materiais superduros.

(1) 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Belo Horizonte, 25 a 28 de julho de 2005.

(2) Aluna de Iniciação Científica do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Email: gisellera@bol.com.br.

(3) D.Sc., Professor da Universidade Salgado Filho (UNIVERSO), Engenheiro do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense. E-mail: alan@uenf.br

(4) PhD., Chefe do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Email: guerold@uenf.br.

## 1 – Introdução:

Dentre as principais tendências tecnológicas industriais, destaca-se a confecção de ferramentas de corte ou usinagem para metais ferrosos usadas, por exemplo, em fabricação de moldes e matrizes. Para isso é necessário o uso de materiais de dureza extrema, boa condutividade térmica, resistência à abrasão entre outras características.

O nitreto cúbico de boro (c-NB) é o segundo material mais duro existente comercialmente, sendo superado apenas pelo diamante. Contudo a vantagem do c-NB sobre o diamante é a sua possibilidade de usinagem de metais ferrosos sem haver qualquer tipo de reação química entre a ferramenta e o material tratado (Nascimento, Ramalho, Bobrovnitchii, 2004, p. 1011). A razão pelo qual o diamante não deve ser utilizado na usinagem e corte de metais ferrosos, está na sua reação química com o ferro cobalto ou níquel sob altas temperaturas, causando grafitação, ou seja, a aresta do corte do diamante volta a ser grafite. Esse fenômeno inicia-se em torno de 700°C (Nascimento, Ramalho, Bobrovnitchii, 2004, p. 1011).

Deve-se salientar, que enquanto o diamante é obtido por síntese ou da natureza, o c-NB pode ser produzido somente por síntese do h-NB, sendo este um material obtido também por um processo físico-químico. Resumidamente, a síntese do c-NB consiste em colocar o pó de h-NB em uma cápsula na presença de um solvente – o mais comum e utilizado é o magnésio em pó – e levado a uma prensa hidráulica especial na qual possui um dispositivo de alta pressão (DAP), capaz de atingir pressões de 6,0GPa e suportar aquecimento de 1700°C, gerado por uma corrente elétrica. Todo processo leva em torno de 1min (Nascimento, Ramalho, Bobrovnitchii, 2004, p. 1011). Esse processo tem por lógica realizar as transformações de fase possíveis indicadas no diagrama de fases do sistema c-NB/h-NB, figura 1. O presente trabalho tem por objetivo a tentativa de sinterização de partículas do c-NB, sem a presença do ligante, pois conforme descrito por (Chou and Evans, 1999, p. 234), o compacto de c-NB sinterizado sem ligantes apresenta algumas propriedades especiais.

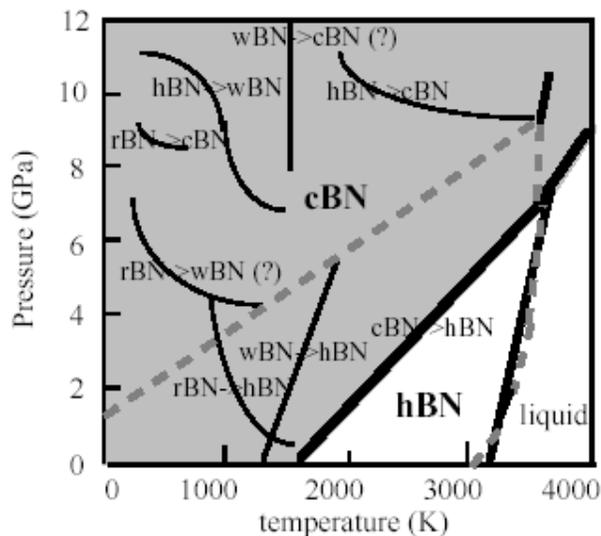


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema c-NB/h-NB (Lam, 1999)

O c-NB foi descoberto em 12 de fevereiro de 1957 no centro de pesquisa da General Eletric, por uma equipe de cientistas norte americanos, liderada por Wentorf. Eles se basearam na semelhança existente entre a estrutura do h-NB e da grafite, figura 2, logo aplicando altas pressões e temperaturas o h-NB muda de fase para a mesma estrutura do diamante, tomando a forma de c-NB, figura 3 (Wentorf, 1993). Na década de 60, os cientistas estudaram as características desse material e foi observado que o c-NB possui algumas variações, tais como a esfarelita e a wurtizita.

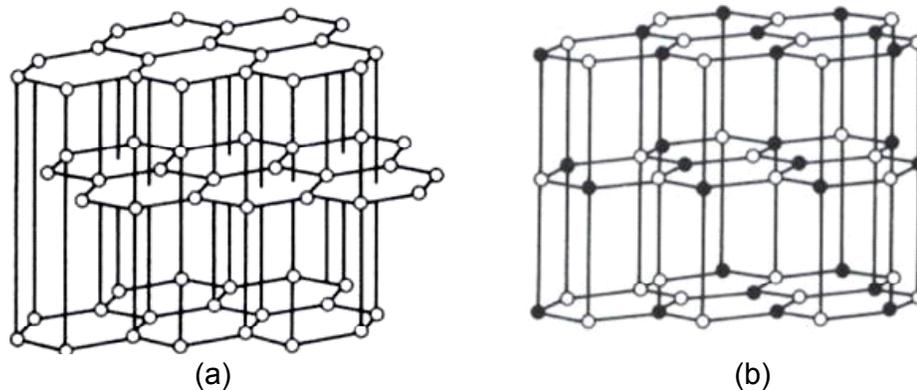


Figura 3 – Estruturas cristalinas, onde: a) grafite; b) h-NB.

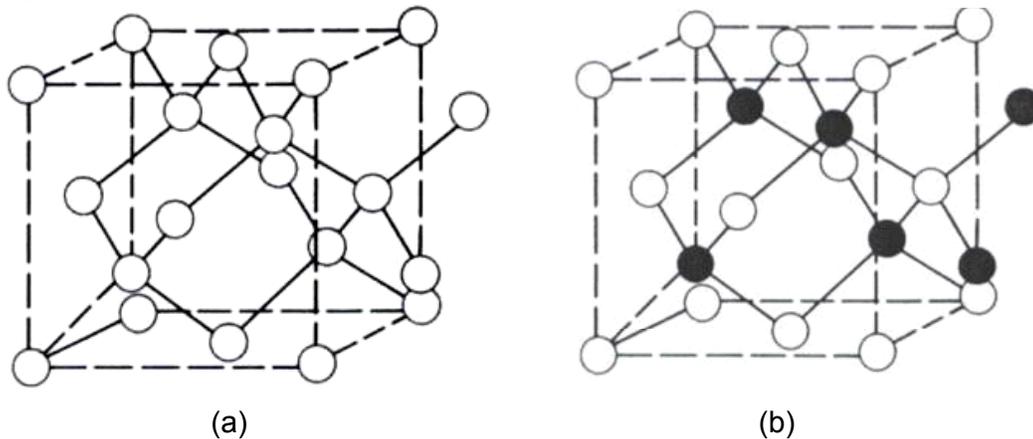


Figura 4 – Estruturas cristalinas, onde: a) diamante; b) c-NB.

## 2- Desenvolvimento Teórico

### 2.1- Síntese/Sinterização das partículas de materiais superduros (MSD)

As partículas de h-NB podem ser obtidas por meio de tratamento de ácido bórico sob temperaturas de 500°C, por períodos de 4 horas, numa atmosfera controlada. Após isso esse material, na forma de pó misturado com 50% em peso de magnésio em pó, é colocado dentro da montagem do tubo de grafite na cápsula deformável (meio comprimível) e as tampas isolantes de calcita. Todo esse conjunto, figura 5, é então posicionado entre as superfícies de trabalho das bigornas (1) de um DAP que depois será deslocado para o interior de uma prensa hidráulica especial, capaz de gerar carregamento mecânico e corrente elétrica, simultaneamente. O DAP com cápsula montada (2) é suavemente comprimido entre os blocos de apoio (3)

da prensa até alcançar o nível da alta pressão necessária para a transformação de fase (acima de 5,0GPa) (Ramalho, 2003, p. 242). A corrente elétrica é então acionada e passa diretamente pelo corpo da amostra (cápsula, tubo de grafite (4), mistura reativa de h-NB+Mg (5) e tampas isolantes (6)) de modo que um aquecimento resistivo é gerado (em torno de 1700°C), e possa retirar os átomos do estado de inércia química, causando agitação dos mesmos e possibilitando a nucleação de cristalitos de c-NB. O magnésio trabalha como um catalisador do processo, pois ao fundir-se serve como um meio de difusão por onde os átomos de boro e nitrogênio continuam a chegar à superfície do cristalito, fazendo com que o mesmo alcance, depois de um determinado período, as dimensões máximas dos cristais, de acordo com o tipo de DAP que está se usando. Depois desse período, a corrente elétrica é desligada e a pressão aliviada. A cápsula/gaxeta (7) esmagada é então retirada de dentro do DAP e quebrada, de modo a se retirar o aglomerado (8), composto da mistura de h-NB+Mg, que não se transformaram, e cristais de c-NB, com a coloração mais clara. Esse aglomerado é triturado e moído em equipamentos adequados e o pó do aglomerado é submetido a um banho de ácido clorídrico durante um determinado tempo, sob uma certa temperatura. Após essa etapa (denominada de purificação), os cristais ficam livres das impurezas de h-NB+Mg que não se transformaram, e são realizadas a separação e classificação dos cristais do c-NB. Esses cristais são separados em função do seu tamanho e morfologia e eles estão prontos a serem utilizados como pastas abrasivas, semelhante aos primeiros BORAZON (Wentorf, 1993), ou podem ser preparados para serem submetidas novamente à alta pressão e alta temperatura, de modo a se realizar a sinterização dos mesmos.

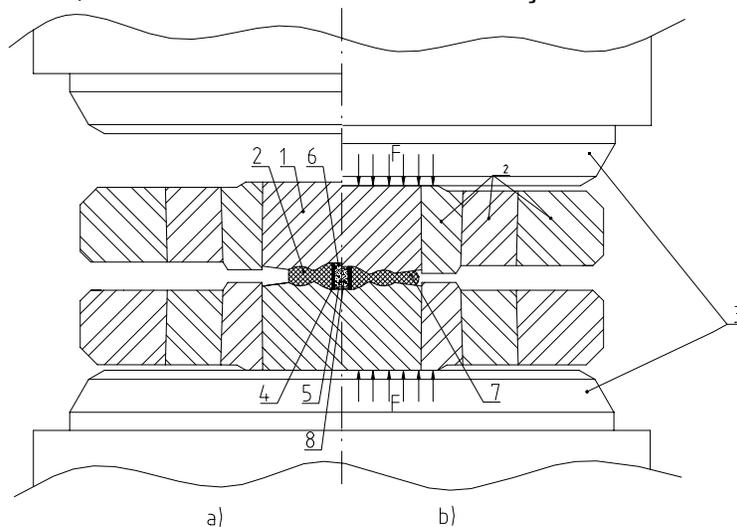


Figura 5 – Esquema de posicionamento da cápsula dentro de um DAP tipo bigorna com concavidade toroidal. a) Posição antes da compressão; b) Posição durante a compressão sob uma carga F qualquer. Onde: 1- Bigorna de metal duro; 2 – Cápsula deformável, 3 – Blocos de apoio da prensa hidráulica; 4 – Tubo de grafite; 5 -Mistura reativa; 6 – Tampas isolantes de calcita; 7 – Cápsula/gaxeta; 8 – Aglomerado da mistura reativa que não se transformou com cristais de c-NB.

A sinterização das partículas de c-NB é realizada seguindo a mesma preparação empregada para a síntese, ou seja, coloca-se os cristais de c-NB em pó no interior do tubo de grafite montado no interior da cápsula deformável e fecha-se as extremidades com tampas isolantes de calcita, figura 6. Todo o conjunto é levado para o DAP, depois colocado na mesma prensa hidráulica especial e segue o mesmo procedimento descrito acima. A grande diferença em relação ao processo de síntese são os parâmetros. Na sinterização a pressão é aumentada até 8,0GPa, sob temperaturas da ordem de 1700°C, por um determinado tempo (limitado pela capacidade do DAP suportar esses elevados parâmetros). Depois o aquecimento (também via corrente elétrica) é desligado, a pressão aliviada, a cápsula/gaxeta esmagada é quebrada e o compacto de MSD à base de c-NB retirado diretamente, conforme a foto da figura 7. Nesta etapa, se a sinterização for realizada com êxito, basta apenas retificar as superfícies do compacto obtido para se ter o produto completo, ou seja, o inserto de c-NB, que poderá ser fixado, mecanicamente ou por braçagem numa haste porta ferramentas.

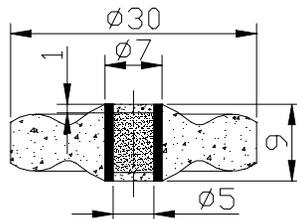


Figura 6 – Esquema da montagem da cápsula deformável, e dimensões, para a sinterização do c-NB.



Figura 7 – Fotografia de um compacto de c-NB.

É importante notar que na preparação da mistura para a sinterização do c-NB pode-se utilizar pó de c-NB com ou sem ligante (Ohashi., Nakajima, Hamada, Omino, Yamamoto, 2001, p. 250). Em geral essa quantidade de ligante varia entre 10% à 40% (Vereschagin, Semerchian, 1979) e sua função é dissolver as camadas de óxido de boro que são formadas nas superfícies dos cristais de c-NB e que atrapalham as ligações entre esses cristais durante o processo de sinterização (Wentorf, 1993); (Vereschagin L. F., Semerchian, 1979). Diversos tipos de ligantes podem ser empregados, sendo comuns o uso de cobalto e nitreto de titânio (Ohashi, Nakajima, Hamada, Omino, Yamamoto, 2001, p.250). De acordo com a quantidade de ligante utilizada o compacto de c-NB pode ser classificado como de alta liga ( $\cong$  90% de c-NB) ou de baixa liga ( $\cong$  60% de c-NB). Há alguma influencia do tipo e quantidade de ligantes sobre as propriedades físicas e mecânicas do compacto. Neste trabalho, como um estudo preliminar, optou-se por realizar uma tentativa de sinterização sem o uso do ligante, a qual apresenta como vantagem principal obter um compacto com maior dureza (Bochko, Bobrovnitchii, 2001, p. 590).

### 3 - Procedimento Experimental e Metodologia.

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos e acessórios:

- a) Prensa hidráulica especial de 630t capaz de gerar aquecimento na região de trabalho por resistência elétrica;
- b) Dispositivo de alta pressão tipo bigornas, feitas de metal duro, com concavidade toroidal em torno da concavidade central semi-esférica com diâmetro de 25mm;
- c) Cápsula deformável feita de calcita sem uso de ligantes, com diâmetro externo de 30mm, diâmetro interno de 7,0mm e altura de 9,0mm;
- d) Tubo aquecedor de grafite com as seguintes dimensões: diâmetro externo de 7,0mm, diâmetro interno de 5,0mm e altura de 9,0mm;
- e) 0,195g de c-NB na forma de pó com aproximadamente 2 $\mu$ m de tamanho;
- f) Tampas isolantes fabricadas pela compactação da mistura de calcita com resina de álcool polivinil, numa proporção de 10% de resina e 90% de calcita. As dimensões aproximadas das tampas são: 5,0m de diâmetro e 1,0mm de espessura.

Foram preparados cinco grupos contendo cinco amostras, onde cada amostra foi preparada de acordo com o seguinte procedimento:

1. O c-NB na forma de pó foi pesado em 0,195g e colocado num matriz de compactação convencional, tipo pistão-cilindro, feita de aço e com 6,5mm de diâmetro interno. Por meio de uma prensa hidráulica automática, previamente calibrada, o pó de c-NB foi compactado sob 200MPa;
2. O pó compactado de c-NB foi retirado da matriz e colocado manualmente no interior do tubo de grafite;
3. O tubo aquecedor de grafite com o pó compactado de c-NB foi colocado dentro da cápsula deformável de grafite e cada extremidade do tubo foi fechada por uma tampa isolante;
4. A amostra foi posicionada entre as superfícies de trabalho do DAP tipo bigorna com concavidade toroidal e este por sua vez foi colocado entre os blocos de apoio da prensa de 630Ton;
5. A pressão hidráulica foi elevada até um nível correspondente a 8,0GPa dentro da cápsula deformável. É importante notar que, para o equipamento utilizado, foi previamente realizada a calibração de pressão utilizando fio de bismuto, onde se determinou que 16MPa de pressão hidráulica da prensa equivale a 7,7GPa de pressão na cápsula. O procedimento de calibração de pressão está descrito nos trabalhos de (Nascimento, Ramalho, Bobrovnitchii, 2004, p. 1011); (Ramalho, 2003, p. 242);
6. A corrente elétrica foi acionada e elevada até um nível correspondente a temperatura de 1700°C dentro do tubo aquecedor. Deve-se ressaltar que, para o equipamento utilizado, foi previamente realizada a calibração de temperatura utilizando termopares, onde se determinou que para alcançar 1700°C é necessário em torno de 800A. O procedimento dessa calibração está descrito nos trabalhos de (Nascimento, Ramalho, Bobrovnitchii, 2004, p. 1011); (Ramalho, 2003, p. 242).
7. Os parâmetros de pressão e temperatura foram mantidos por aproximadamente 10 segundos;

8. A corrente elétrica de aquecimento foi desligada e a pressão aliviada. A cápsula/gaxeta esmagada foi então quebrada e a amostra em forma de compacto de c-NB foi obtida;
9. A amostra/compacto foi quebrada manualmente com um alicate convencional ou por carga cisalhante que provocasse fratura por choque.
10. Devido a imprecisão da calibração de temperatura já relatada em outros trabalhos (Ramalho, 2003, p. 242), optou-se por realizar os experimentos submetendo os grupos de amostras aos níveis de corrente elétrica indicados na tabela 1.

Tabela 1 – Valores de corrente elétrica utilizadas nos experimentos.

Grupo de Amostras	Corrente elétrica de aquecimento (A)
A	500
B	600
C	700
D	800
E	900

As amostras/compactos depois de fraturadas foram metalizadas e levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para análise.

#### 4 – Resultados.

As amostras/compactos do grupo A, B e C apresentaram baixa estabilidade estrutural, ou seja, elas simplesmente se fragmentaram e portanto descartadas. Possivelmente a temperatura alcançada com os valores de corrente elétrica correspondente a essas amostras não foi suficiente para promover o acionamento dos mecanismos de difusão dentro do tempo empregado nos experimentos.

As amostras/compactos do grupo D apresentaram alguma resistência mecânica quando submetidos ao corte com alicate e mesmo sob esmagamento, contudo regiões de interface provocadas pela má densificação na etapa da preparação das amostras (ou outro fenômeno ainda não analisado), estiveram presentes, ou foram notadas trincas, conforme mostra a figura 8. Aumentos mais elevados mostram a possibilidade de ter ocorrido a sinterização entre as partículas de c-NB, figura 9.

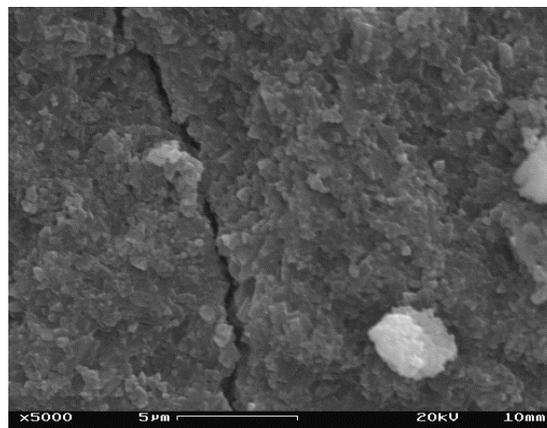


Figura 8 – MEV de uma das amostras/compactos do grupo D sob aumento de 5000x.

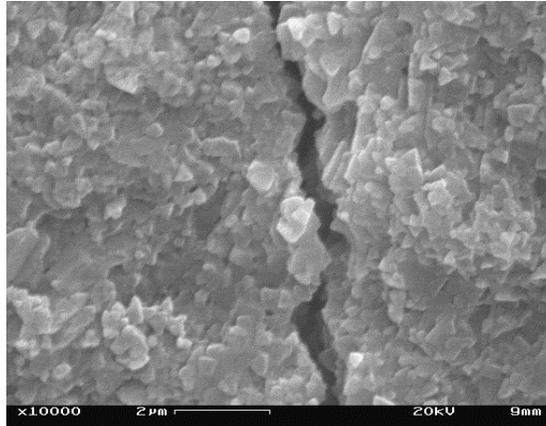


Figura 9 – MEV de uma das amostras/compactos do grupo D sob aumento de 10000x.

As amostras/compactos do grupo E foram as que apresentaram os melhores resultados em termos de resistência mecânica. Quebraram-se somente por choque ou carga cisalhante repentina. Na região central também ocorreu o fenômeno da interface, entretanto as demais partes do compacto apresentam elevada estabilidade. É interessante notar que os experimentos realizados nesse grupo apresentavam uma queda brusca da corrente elétrica para aproximadamente 500A, decorridos uns 5s do início do processo. Esse fenômeno pode estar relacionado ao surgimento de alguma fase líquida e merece mais estudos. Na figura 10 é apresentada a micrografia numa das amostras desse grupo.

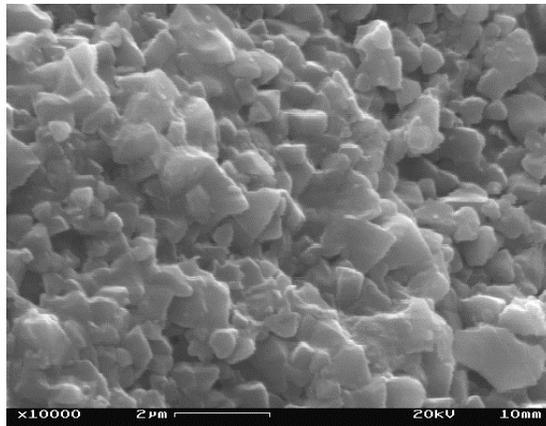


Figura 10 - MEV de uma das amostras/compactos do grupo E sob aumento de 10000x.

## 5 – Conclusões.

Este trabalho é exploratório e mais estudos futuros e outras análises se fazem necessárias, tanto para assegurar o domínio da tecnologia de síntese/sinterização do c-NB quanto para conclusões de teor científicas mais aprofundadas. Contudo, algumas revelações iniciais são:

- Há a possibilidade real de realizar a sinterização do c-NB para fins tecnológicos;

- O problema da interface pode ser ocasionado tanto pela compactação na etapa de preparação da amostra quanto por camadas de óxidos de boro em torno dos cristais de c-NB, ou a combinação entre ambas;
- Ensaaios com menores valores de corrente elétrica (temperatura menor), e maiores tempos de manutenção dos parâmetros de pressão e temperatura, podem ser promissores;
- O estudo do compacto obtido com e sem ligantes deve ser implementado.

## **6 – Agradecimentos.**

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e a TECNORTE pelo apoio as pesquisas.

## **7 – Referências Bibliográficas.**

1. Nascimento A E., Ramalho A M, Bobrovnitchii G. S., Síntese do Nitreto Cúbico de Boro no Sistema Hexagonal de Boro-Magnésio. In: 59° Congresso da ABM, São Paulo, 2004, pp. 1011-1019.
2. Wentorf R. H., Discovering a Material That's Harder Than Diamond. R&D Innovator, Vol. 2, N° 19, October 1993.
3. Chou Y. K., Evans C. J., Cubic Boron Nitrid Tool Wear in Interrupted Hard Cutting. In. Elsevier, Wear 225-229, pp. 234-245, 1999.
4. Ohashi T., Nakajima H., Hamada Y., Omino K., Yamamoto K., Some Properties and Cutting Performance of Polycrystalline Cubic Boron Nitride without Additives. In. Sixth Applied Diamond Conference - Second Frontier Carbon Technology - Joint Conference, 25 Jun., 2001, pp. 250-256.
5. Vereschagin L. F., Semerchian A. A., Cubic Boron Nitride in a Binder and Method for its Production. In. United States Patent 4138252, February 6, 1979.
6. Bochko A., Bobrovnitchii G., Superhard Composites Based on Cubic Boron Nitride. In. Sixth Applied Diamond Conference - Second Frontier Carbon Technology - Joint Conference, 25 Jun 2001, pp 590-594.
7. Ramalho A M., Metodologia de Seleção de Materiais e Tecnologia de Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas nos Processos de Síntese/Sinterização dos Materiais Superduros. Tese de Doutorado, UENF, p. 242, dezembro de 2003.

# SINTERING OF CUBIC NITRIDE BORON <sup>(1)</sup>

*Giselle R. de Andrade* <sup>(2)</sup>  
*Alan M. Ramalho* <sup>(3)</sup>  
*Guerold S. Bobrovnitchii* <sup>(4)</sup>

## **Abstract**

The superhard materials production to use as tools cut and manufacturing presents a great interest industrial and economic. Such tools, with nitride cubic boron or diamond, are basics in some process as cut/polishing of granite and marble, oil exploration, manufacturing abrasive metals (as aluminum alloys – silicon), manufacturing ferrous metals, etc. The main objective of the present work is to examine the parameters of pressure and temperature for sintering the nitride cubic boron compacts. The data obtained will be used in future works for development of compacts with this important material in Brazil.

**Key-words:** nitride cubic boron, sintering, superhard materials.

*(1) 60<sup>th</sup> Annual Congress of ABM, July 25-28, 2005 - Belo Horizonte – MG - Brazil.*

*(2) Graduated Student of Department of Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten (UENF). E- mail: gisellera@bol.com.br.*

*(3) D.Sc., Teacher of Salgado Oliveira University (UNIVERSO) and Engineer of the Department of Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten (UENF). E-mail: alan@uenf.br.*

*(4) Head of Department of Superhard Materials, Laboratory of Advanced Materials, University North Fluminense Staten (UENF). E-mail: guerold@uenf.br.*