

# SINTERIZAÇÃO DO NITRETO CÚBICO DE BORO APLICANDO LIGANTES A BASE DE TITÂNIO <sup>1</sup>

*Desidério Naegele Rodrigues Júnior*<sup>2</sup>

*Vitor Hugo H. M. Silva*<sup>2</sup>

*Alan M. Ramalho*<sup>3</sup>

*Guerold S. Bobrovnitchii*<sup>4</sup>

*Sérgio Neves Monteiro*<sup>4</sup>

## **Resumo**

O nitreto cúbico de boro (cBN) tem apresentado uma elevada demanda industrial devido à sua eficiência na usinagem de peças ferrosas. O pó de cBN é obtido a partir da síntese do nitreto hexagonal de boro (hBN) misturado com catalisador, via processos de altas pressões (6,0~8,0 GPa) e altas temperaturas (1300~1800°C). Já as pastilhas funcionam como ferramentas de usinagem e são fabricadas pela sinterização do pó de cBN com ligante, sob condições semelhantes aos processos de síntese. Na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) estão instaladas prensas hidráulicas especiais, para realização de síntese/sinterização, e atualmente estão sendo realizadas pesquisas objetivando estabelecer uma tecnologia nacional de fabricação de pastilhas de cBN com diâmetro de 4,0mm e altura de 4,0~5,0mm. Essa tecnologia possibilita obter condições específicas para sinterização por meio de diagramas especiais de controle da alta pressão, até 8,0 GPa, e altas temperaturas, até 2300°C, o que diminui ou elimina as tensões residuais nas pastilhas. As amostras obtidas apresentaram valores de dureza Vickers em torno de 3,5 GPa, sendo que algumas apresentaram valores superiores a 5,0 GPa. Testes de usinagem por torneamento em aços AISI-4140, temperado e revenido (dureza acima de 50HRc) tem revelado a efetividade das pastilhas de cBN sinterizadas.

**Palavras chaves:** Usinagem; Nitreto cúbico de boro; Sinterização.

## **SINTERING OF CUBIC BORON NITRIDE USING TITANIUM BINDERS**

### **Abstract**

The cubic boron nitride (cBN) has had a high importance due its efficiency to manufacture ferrous parts, as steel. The cBN powders is obtained by synthesis of hexagonal boron nitride (hBN) mixed with catalyst, by high pressure (6,0~8,0GPa) and high temperature process (1300~1800°C). cBN inserts are manufactured by sintering cBN powders with binders, under parameters similar that is used in the synthesis. In the Northern Fluminense State University (UENF) are installed special hydraulics presses that can be used to synthesis/sintering the superhard materials. In the present moment these presses are being used to research a national technology manufacture of cBN inserts with 4,0mm diameter and 4,0~5,0mm height. This technology uses special diagrams to control the sintering parameters, which possibilities to decrease the residual stress in the inserts. The specimens obtained show 3,5 up to 5,0GPa hardness Vickers. Testing of manufacturing, using steel AISI 4140 with hardness 50HRc, have showed the performance of cBN inserts sintering.

**Key words:**

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *Aluno de graduação do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

<sup>3</sup> *D.Sc., Professor da Universidade Salgado de Oliveira e Técnico de Nível Superior do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

<sup>4</sup> *Ph.D., Professor do Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

## 1 INTRODUÇÃO

O progresso técnico e a efetividade da indústria metal-mecânica estão diretamente relacionados com a aplicação de novos tipos de materiais para abrasivos e ferramentas de corte. O nitreto cúbico de boro (cBN) é somente superado pelo diamante em termos de dureza, como material comercialmente aplicado na indústria. Seu principal uso está relacionado 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 onde as ferramentas de diamantes não atuam.

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 retifica. Para promover a qualidade de superfície das peças produzidas pela indústria acima citada, são empregadas, no momento, 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 (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 as características singulares alcançadas com seu uso.

A primeira suposição teórica sobre a possibilidade de obtenção de cristais de nitreto cúbico de boro foi feita em 1957 por R. Wentorf.<sup>(1)</sup> 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.

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 observou-se que a dureza do cBN quase não é afetada pelas altas temperaturas ocasionada 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 quaisquer outra liga onde 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 o materiais ferrosos sob condições normais de usinagem. O estudo de propriedades de nitreto cúbico de boro (cBN) mostrou que ele aproxima-se da dureza do diamante, mas o supera em termos de resistência térmica, inércia química ao ferro e abrasividade. As propriedades únicas do cBN deram a possibilidade de propor que ele poderia ser utilizado para desenvolvimento de uma série de ferramentas.

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 ao elevado crescimento da produção mundial e consumo nos

mais diversos ramos da indústria metal-mecânica. Na década de 90, a produção de cBN e seus compósitos cresceu em quase 20 vezes .

O Brasil não detém a tecnologia baseada nas técnicas de alta pressão que podem possibilitar o desenvolvimento da produção de policristais a base de cBN. 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), segundo Casanova,<sup>(2)</sup> e por pesquisadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), como observado nos trabalhos de Nascimento<sup>(3)</sup> e Andrade.<sup>(4)</sup> Porém, a presente situação comercial do Brasil neste mercado é da completa importação de ferramentas equipadas com os insertos de cBN.

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

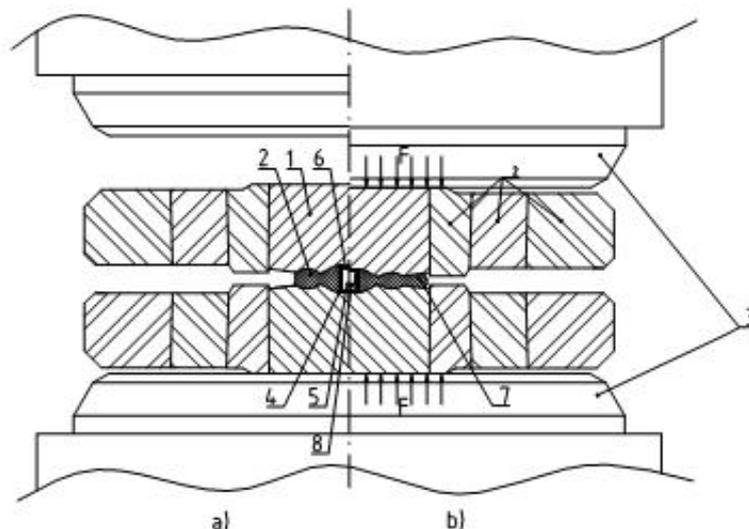
No presente trabalho pretende-se, com base em dados publicados e pela análise de resultados obtidos, contribuir para o desenvolvimento da tecnologia nacional de obtenção de pastilhas de nitreto cúbico de boro.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

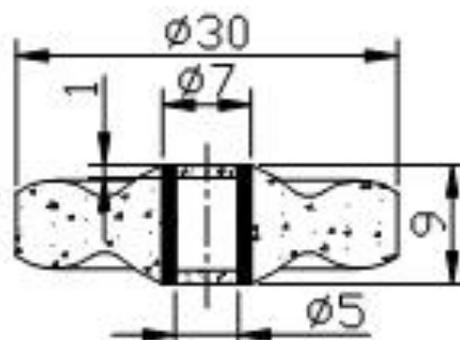
As partículas de hNB podem ser obtidas por meio de tratamento de ácido bórico sob temperaturas de 500°C, por períodos de 4 horas, numa atmosfera controlada. Após isso, esse material, na forma de pó misturado com 50% em peso de magnésio em pó, é colocado dentro do tubo de grafite na cápsula deformável (meio comprimível) e as tampas isolantes de calcita. Todo esse conjunto, figura 1, é então posicionado entre as superfícies de trabalho das bigornas 1) de um dispositivo de alta pressão (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 5,0 GPa). A corrente elétrica é então acionada e passa diretamente pelo corpo da amostra (cápsula, tubo de grafite 4), mistura reativa de hNB+Mg 5) e tampas isolantes 6)) de modo que um aquecimento resistivo, ou efeito Joule, é gerado (em torno de 1700°C), e possa retirar os átomos do estado de inércia química, causando agitação dos mesmo e possibilitando a nucleação de cristalitos de cBN. O magnésio trabalha como um catalisador do processo, pois ao fundir-se serve como um meio difusão por onde os átomos de boro e nitrogênio continuam a chegar a 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 hNB+Mg, que não se transformou, e cristais de cBN, com a coloração marrom escura. Esse aglomerado é triturado e moído em equipamentos adequados e o pó do aglomerado é submetido a um banho de ácidos durante um determinado tempo, para a purificação dos cristais do cBN. Esses cristais são separados em função da sua granulometria e a partir desse ponto os mesmos estão aptos a serem utilizados como pastas abrasivas ou podem ser, normalmente, misturados a um

ligante para serem submetidas novamente a alta pressão e alta temperatura, de modo a se realizar a sinterização do cBN.

A sinterização das partículas de cBN é realizada seguindo a mesma preparação de cápsula, tubo aquecedor e tampas isolantes, como na síntese, ou seja, coloca-se os cristais de cBN em pó, misturado a um ligante, no interior do tubo de grafite montado, por sua vez, no interior da cápsula deformável, e fecha-se as extremidades do tubo com tampas isolantes de calcita, Figura 2. Todo o conjunto é levado para o DAP, depois colocado na prensa hidráulica especial e segue o mesmo procedimento descrito para a síntese. A grande diferença em relação ao processo de síntese são os parâmetros. Na sinterização a pressão é aumentada até 8,0 GPa, sob temperaturas acima 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 composto de cBN retirado diretamente, conforme a foto da Figura 3. 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 cBN, que poderá ser fixado mecanicamente ou brazado numa haste porta ferramentas.



**Figura 1** – 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”. 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 em cristais de cBN.



**Figura 2** – Esquema da montagem da cápsula deformável, e dimensões, para a sinterização do cBN



**Figura 3** – Fotografia de um compacto sinterizado de cBN

É importante notar que na preparação da mistura para a sinterização pode-se utilizar pó de cBN com ou sem ligante. Em geral essa quantidade de ligante varia entre 10% à 40% e sua função é dissolver as camadas de óxido de boro que são formadas nas superfícies dos cristais de cBN e que atrapalham as ligações entre esses cristais durante o processo de sinterização;. Diversos tipos de ligantes podem ser empregados, sendo comuns o alumínio e compostos a base de titânio. De acordo com a quantidade de ligante utilizada o compacto de cBN pode ser classificado como de alta liga ( $\cong$  90% de cBN) ou de baixa liga ( $\cong$  60% de cBN, sendo este último mais tenazes).

As pastilhas de cBN foram preparados de acordo com a seguinte seqüência:

- a) Peneiração do pó de alumínio (amostra 1 com granulometria entre 150/180 $\mu$ m e amostra 2 com 212/250 $\mu$ m);
- b) Peneiração do pó de diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>);
- c) Mistura do pó de TiB<sub>2</sub> com o pó de alumínio (proporção de 70% de TiB<sub>2</sub> em peso), formando o ligante;
- d) Mistura do pó de cBN com o pó do ligante (proporção de 90% de cBN em peso) formando a mistura reativa;
- e) Colocação da mistura reativa dentro do tubo aquecedor de grafite e montagem deste no interior da cápsula deformável de calcita, formando a amostra;
- f) Posicionamento da amostra entre as superfícies de trabalho do DAP tipo bigorna com concavidade toroidal;
- g) Posicionamento do DAP entre os pistões de compressão da prensa hidráulica especial com capacidade de força de 630ton;
- h) Acionamento da prensa para obtenção, e manutenção, dos parâmetros de pressão e temperatura por um determinado tempo (15min);
- i) Diminuição da temperatura e alívio da pressão;
- j) Retirada da amostra processada;
- k) Quebra da cápsula, tubo aquecedor e tampas isolante, para a obtenção do compósito de cBN;
- l) Limpeza ultra sônica, em solução de água e sabão, do compósito de cBN por um período de 10 min;
- m) Retífica das superfícies de trabalho do compósito de cBN;
- n) Medição de dureza Vickers;
- o) Análise por microscopia eletrônica de varredura;
- p) Análise por difração de Raio-X;
- q) Fixação do compósito de cBN no porta ferramentas para testes de torneamento;
- r) Testes de torneamento em aços de dureza superior a 50HRc.

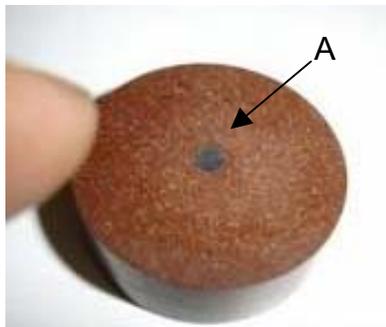
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Medição da Dureza Vickers

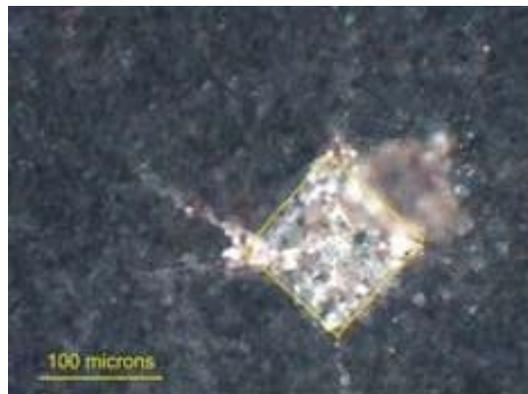
Após a sinterização, os compósitos obtidos foram submetidos a limpeza ultra sônica. Depois disso, os compósitos foram embutidos a quente em resina de baquelite, Figura 4, e a superfície "A" foi retificada usando disco de diamante com granulometria  $5\mu\text{m}$ . O compósito foi, desse modo, posicionado no durômetro marca PANTEC modelo RBSM da PANANBRA. Foi utilizado o penetrador Vickers submetido, durante o ensaio a carga de 30g. O resultado da indentação foi observado microscópio JENAVERT - ZEISS, sob aumento de 100 vezes e apresentado na Figura 5.

De um modo geral pode-se afirmar que:

- 1) É muito difícil obter uma indentação perfeita, ou seja, devido a pouca plasticidade do compósito, sempre ocorre a quebra das extremidades da diagonais, tornando as medições das mesmas, necessárias para calcular a dureza Vickers, bastante imprecisas;
- 2) A superfície opaca do cBN reflete pouca luz, o que prejudica a visualização da indentação.
- 3) Os valores de dureza obtidos nas amostras ficaram entre 22GPa e 35GPa. Benko<sup>(5)</sup> relatou que os compósitos de cBN comercialmente produzidos possuem valores de dureza entre 40 – 50GPa. Além de Benko<sup>(6)</sup> também deve-se notar que a dureza Knoop é recomendada por outros autores na determinação deste parâmetro, já que a mesma provoca menores valores de deformação na superfície de compósito.



**Figura 4** – Compósito de cBN embutido a quente em resina baquelite.



**Figura 5** – Fotografia do indentação sobre a superfície do compósito de cBN.

### 3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Dentre as imagens obtidas, algumas de aspecto interessantes são apresentadas nas Figuras 6 e 7, onde observa-se a superfície sinterizada e as partículas de cBN envolvidas por uma fase contínua de ligantes.

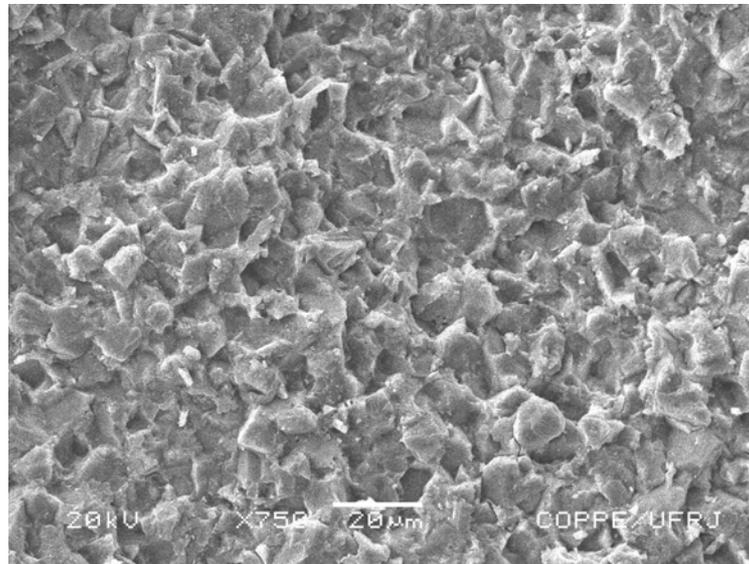


Figura 6 – MEV da amostra 1.

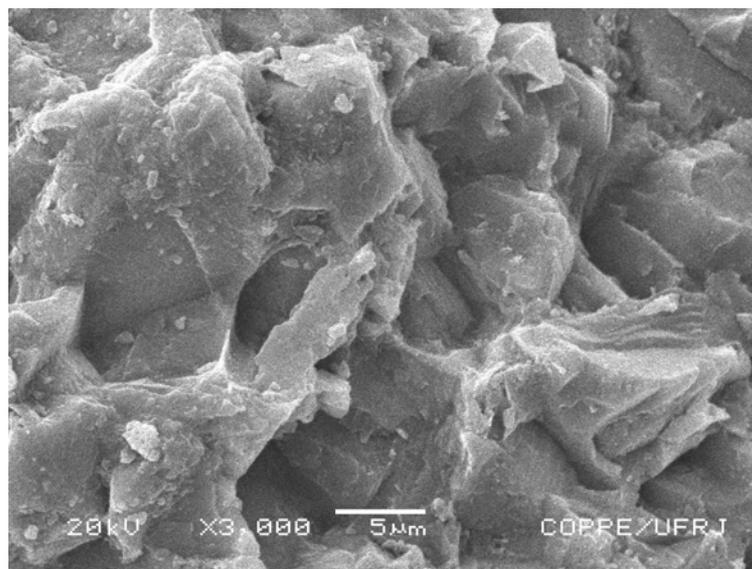
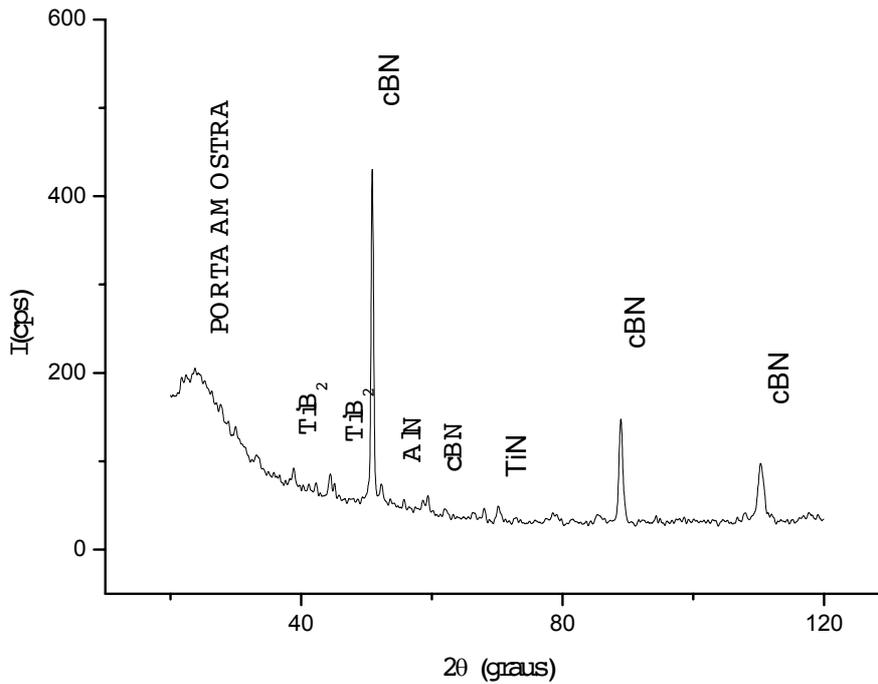


Figura 7 – MEV da amostra 2.

### 3.3 Análise por Raio-X

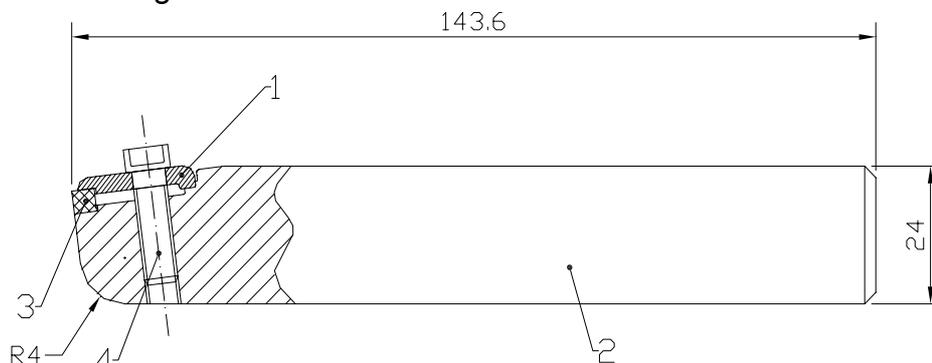
O Difratoograma de Raio-x, Figura 8, foi obtido utilizando um aparelho URD65 - SEIFERT, a qual obtém a radiação do filamento de cobalto. Os picos identificados no difratograma revelam que além das fases iniciais presentes, tais como cBN, Al,  $Al_2O_3$  e  $TiB_2$ , novas fases foram obtidas, revelando a efetividade do processo. Dentre essas fases destacamos o AlN e o TiN, que são compostos que contribuem na formação da fase ligante entre os cristais de Cbn, como foi dito por Bezhenar.<sup>(7)</sup>



**Figura 8 – Difratoograma de Raio-X.**

### 3.4 Testes de Usinagem

Para a realização deste teste foi empregado um porta ferramenta semelhante ao mostrado na Figura 9.



**Figura 9 – Porta ferramentas desenvolvido para testes de torneamento, onde: 1 – Arruela de fixação; 2 – Suporte; 3 – Compósito de cBN; 4 – Parafuso de fixação**

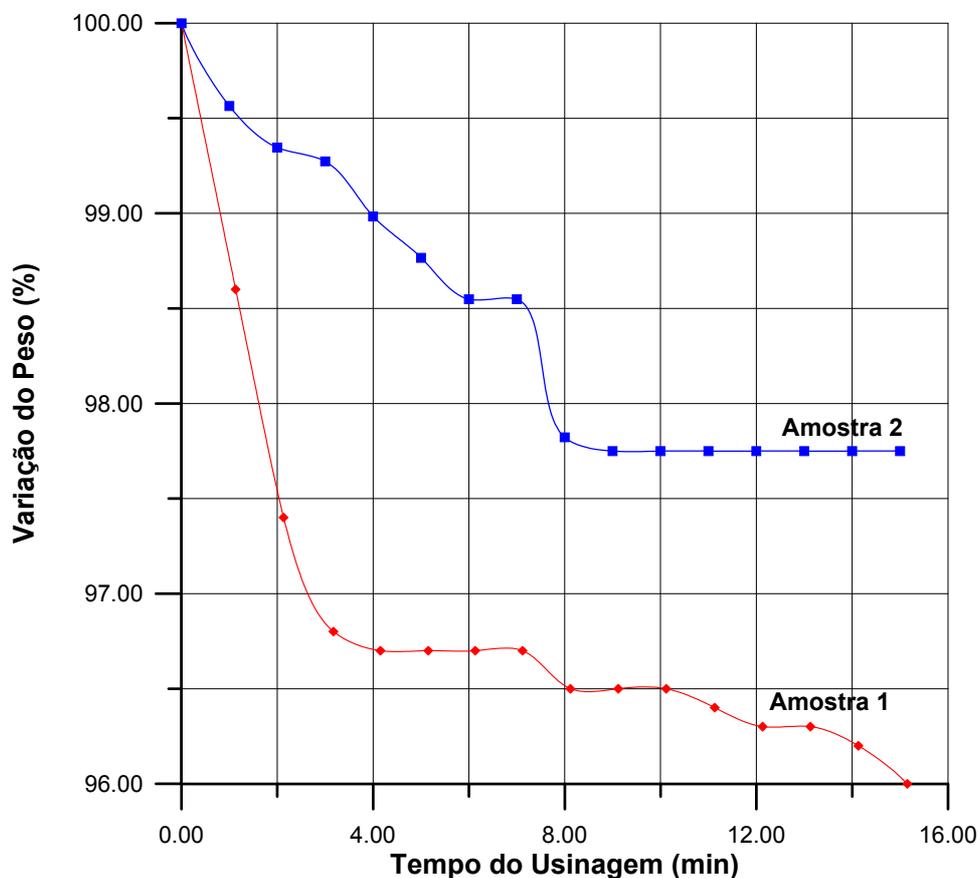
O compósito de cBN foi fixado no porta ferramentas e este, por sua vez, foi preso ao torno mecânico ROMI – TORMAX 20 A. Os parâmetros empregados na usinagem, Tabela 1, estão de acordo as características da máquina ferramenta empregada e as recomendações práticas para operações de acabamento, ou seja, da maior velocidade de corte possível aliados ao menor avanço e profundidade de corte. Para cada ciclo (aproximadamente 1 minuto), a pastilha de cBN foi retirada do porta ferramentas e pesada numa balança de precisão com até 4 dígitos, isso foi realizado por um período de tempo de 16 minutos. A peça usinada é mostrada na Figura 10, sendo a mesma feita de aço AISI-4140, temperado e revenido, com dureza acima de 50Rc. Na Figura 11 a performance da pastilha é avaliada em termos da perda de massa ao longo do processo de usinagem.

**Tabela 1** – Parâmetros empregados para operação de acabamento.

Velocidade de corte (m/min)	Avanço (mm/rev.)	Profundidade de corte (mm)	Refrigerante
1768	0,019	0,05	sem uso



**Figura 10** – Peça usinada durante o ensaio de torneamento.



**Figura 11** – Resultado do ensaio de usinagem, onde: amostra 1 – cBN+10%TiB<sub>2</sub>Al com granulometria do alumínio entre 150/180 $\mu$ m; amostra 2 – cBN+10%TiB<sub>2</sub>Al com granulometria do alumínio entre 212/250 $\mu$ m.

É interessante notar que a quantidade em peso de alumínio na mistura com o TiB<sub>2</sub> é de 3% e que o mesmo tem como função dissolver o diboreto de titânio, para que o mesmo funcione como regulador de velocidade na formação compostos de AlN e TiN, que são os compostos da fase ligante entre as partículas de cBN. O melhor desempenho da pastilha com maior granulometria do alumínio deve-se provavelmente a maior quantidade do mesmo em relação a alumina presente na

mistura do ligante, obviamente mais testes são necessários para comprovar efetivamente este efeito.

#### 4 CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

Foi demonstrada a efetividade das pastilhas, ou compósitos, de cBN fabricados no SMSD/LAMAV/CCT/UENF. Mais estudos e pesquisas são necessários, objetivando custos e otimizações em relação a quantidade dos componentes (ligantes);

A determinação das propriedades mecânicas, principalmente a dureza, tem que ser avaliada por métodos que permitam a melhor visualização da identificação.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Wentorf R. H., Cubic Form of Boron Nitride, Journal of Chemistry Physics, 1957 - Vol. 26, N° 4, pp. 956-959.
- 2 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 - Vol.8, pp. 1451-1454.
- 3 Nascimento E. A., Síntese do Nitreto cúbico de Boro no sistema Nitreto Hexagonal de Boro — Magnésio. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense — UENF. Campos dos Goytacazes, 2003.
- 4 Andrade G. R., Ramalho A. M., Bobrovitchii G. S., Sinterização do Nitreto Cúbico de Boro. In: 60° C. da ABM, Belo Horizonte 25-28 de Julho de 2005.
- 5 Benko E., Wyczesany, A., Barr, T.L., cBN-Metal/Metal nitride composites. Ceramics International, 2000 - Vol. 26, pp. 639-644.
- 6 Benko, E., Klimczyc, P., Mackiencz, S., Barr T.L., Piskorska, E., (2004) cBN-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites, Diamond and Related Materials, Vol.13, pp. 521-525.
- 7 Bezhenar N. P., Bozhko S. A., Belyavina N. N., and Markiv V. Ya. The influence of sintering conditions on the evolution of crystalline structure of phases in cBN—AlN composite materials. 1996 - N°2 pp. 13.