

SÍNTESE DO NITRETO CÚBICO DE BORO NO SISTEMA NITRETO HEXAGONAL DE BORO-MAGNÉSIO¹

Jorge Silva Júnior²
Alan Monteiro Ramalho³
Guerold S. Bobrovitchii⁴

Resumo

O Nitreto Cúbico de Boro (cBN) é um material superado apenas pelo diamante em termos de dureza. Sua importância reside em processos de usinagem de materiais ferrosos de elevada dureza, onde é aplicado na forma de pastilhas sinterizadas. Nesse campo o cBN possui enormes vantagens sobre as ferramentas diamantadas, pois os cristais de diamante reagem quimicamente com o ferro sob temperaturas em torno de 700°C. Os cristais de cBN podem ser sintetizados a partir do Nitreto Hexagonal de Boro (hBN) utilizando altas pressões e altas temperaturas (HPHT) por um determinado tempo. Para facilitar os processos de difusão presentes na síntese, utiliza-se um ou mais catalisadores, tais como: magnésio (Mg), lítio e bário. Neste trabalho foram realizados experimentos com o objetivo de identificar os parâmetros de síntese HPHT e tempo que possibilitam a obtenção de cristais de cBN a partir da mistura reativa de hBN com 20% em peso de magnésio e de purificar os cristais obtidos, para que futuramente possa se produzir cBN em grande quantidade. Os resultados alcançados são apresentados em forma de micrografias e espectros de difração de raios-x (DR-X), que mostram o rendimento de cada síntese e a morfologia dos cristais nucleados.

Palavras-chave: Síntese; Nitreto cúbico de boro; Altas pressões; Altas temperaturas.

SYNTHESIS OF CUBIC BORON NITRIDE IN SYSTEM HEXAGONAL BORON NITRIDE-MAGNESIUM

Abstract

Cubic Boron Nitride (cBN) is a material surpassed only for the diamond in hardness terms. Its importance is in processes of cutting of ferrous materials of raised hardness, where it is applied in the form of sintering inserts. In this field the cBN possess enormous advantages on the tools of diamond, therefore the diamond crystals react with the iron under temperatures around 700°C. The cBN crystals can be synthesized from the Hexagonal Boron Nitride (hBN) using high pressures and high temperatures (HPHT) during determined time. To facilitate to the diffusion processes gifts in the synthesis, it is used one or more catalytic, such as: magnesium, lithium and barium. In this work experiments with the objective had been carried through to identify to the parameters of synthesis HPHT and time that make possible the crystal attainment of cBN from the reactive mixture of hBN with 20% in weight of magnesium and clean gotten crystals, so that future cBN in great amount can be produced. The reached results are presented in form of micrographs and specters of diffraction of rays-x (DR-X), that they show to the income of each synthesis and the morphology of formed crystals.

Key words: Synthesis; Cubic boron nitride; High pessures; High tmperatures.

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

² *Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

³ *D.Sc. em Engenharia e Ciências dos Materiais do Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

⁴ *Prof. Emérito do Setor de Materiais Superduros (SMSD), do Laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Estadual Norte Fluminense.*

1 INTRODUÇÃO

O Nitreto Cúbico de Boro (cBN) ocupa atualmente uma posição estratégica para o desenvolvimento tecnológico de qualquer país, principalmente na indústria metal-mecânica.

O cBN, extremamente duro, é disponível comercialmente como borazon ou amborita, sendo utilizado em serras, lixas, bits de perfuração e diversas outras ferramentas que devem apresentar alta dureza. Embora o diamante seja capaz de cortar qualquer outra substância, ele se dissolve em ferro em altas temperaturas.

Em 1957, Wentorf,⁽¹⁾ pela primeira vez, fez uma suposição teórica da possibilidade de existência da estrutura cúbica do nitreto de boro semelhante à estrutura do diamante.

Foi observada a analogia sobre os processos de obtenção do diamante e do cBN. Por isso os primeiros trabalhos com objetivo de síntese de cBN foram realizados da mesma maneira, ou seja, as sínteses com catalisador foram realizadas sob ação de alta pressão e temperatura. Como catalisadores foram usados Li, Mg, Mg₃N₂, Ca₃N₂ e outros elementos alcalinos. Com a utilização desses elementos, Wentorf⁽²⁾ sintetizou o cBN sob pressões de cerca de 5,5 GPa.

O esclarecimento do mecanismo de formação de cBN é uma questão importante que permite determinar as condições da obtenção de cristais de qualidade exigida, caracterizada pela perfeição determinada da estrutura cristalina e conjunto de propriedades. A geração de condições que garantem a transformação física do nitreto hexagonal de boro (hBN) em cBN e a criação de cristais é bastante complexa.

Como foi notado em Farafontov,⁽³⁾ a transformação de fase pode ser realizada quando são garantidas:

- as condições termobáricas que correspondem à estabilidade da nova fase;
- as condições suficientes para superar as barreiras energéticas do processo.

Considerando isso, pode ser dito que o método de obtenção de cristais de cBN proposto por Wentorf,⁽¹⁾ de modo geral, praticamente não mudou e pode ser apresentado da seguinte forma:

- preparação da mistura de hBN com catalisador na forma de pó;
- instalação da mistura dentro da célula reativa do dispositivo de alta pressão (DAP);
- aplicação de alta pressão (até 9,0GPa) e temperatura (até 2000°C) durante um tempo determinado;
- tratamento químico para extração e purificação dos cristais de cBN.

Por este método podem ser obtidos cristais com tamanho de até 0,5mm. A cor, morfologia e granulometria dependem dos parâmetros de síntese: tempo, pressão, temperatura e também do tipo de catalisador e grau de perfeição do hBN inicial.

De acordo com Wentorf⁽²⁾ e Lysanov,⁽⁴⁾ um dos sistemas mais utilizados para obtenção de cBN é o hBN-Mg. Os cristais obtidos neste sistema têm a forma de cristais octaédricos com faces deformadas. A maioria dos cristais apresenta faces planas e pequenas.

No Brasil, os trabalhos científicos que envolvem a utilização de altas pressões na fabricação de novos materiais começaram com atraso, para obter experiência nesta área, na UENF foram desenvolvidas pesquisas de síntese de cBN usando o sistema hBN-Mg para a obtenção dos parâmetros desse processo que podem permitir a produção de cBN em quantidades suficientes para se fazer pastilhas para a usinagem.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Como na síntese do cBN utiliza-se HPHT e o aquecimento da mistura reativa é gerado por efeito Joule, para uma melhor precisão dos valores de temperatura alcançados foi feita uma calibração de temperatura utilizando uma cápsula deformável com uma mistura reativa de 0,16g de hBN e 0,04g de Mg pré-compactada no seu interior e as medições foram feitas por um termopar ligado ao interior da cápsula. Assim foi obtida a relação entre a variação da temperatura na mistura reativa com o aumento de potência elétrica para diferentes valores de pressão.

Em relação à calibração de pressão, os experimentos realizados no SMSD/LAMAV/UENF vêm demonstrando não existir diferenças significativas quando variam as composições e tipos de mistura reativa.

Portanto, a pressão no circuito hidráulico da prensa de 630 toneladas, modelo 0138B da Rayzanpress march, quando utilizado o DAP tipo bigorna com concavidade toroidal apresentou relações com a alta pressão na mistura reativa durante o processo de compressão, conforme mostrado em Ramalho.⁽⁵⁾

Para a síntese do cBN foram preparadas quatro amostras formadas por uma mistura reativa de 0,16g de hBN e 0,04g de Mg pré-compactada com uma pressão de 509MPa e encaixada dentro de um tubo de grafite contido no interior da cápsula deformável.

As extremidades do tubo aquecedor foram fechadas com discos de 1mm de espessura e 5mm de diâmetro, feitos de uma mistura com 50% em peso de calcita e grafite, a montagem final esta mostrada na Figura 1.

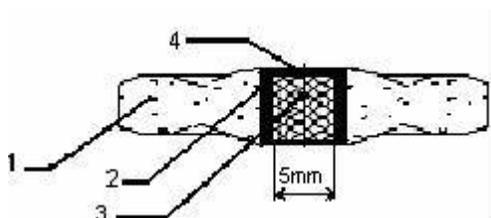


Figura 1. Esquema de arranjo da cápsula deformável para realização da síntese de cBN onde: 1- cápsula deformável; 2-forno de grafite; 3-mistura reativa composta por pó de hBN e Mg; 4-discos.

Em seguida foram aplicadas altas pressões de 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0GPa nas amostras A, B, C e D, respectivamente, sendo que a temperatura foi de aproximadamente 1500°C e o tempo igual a cinco minutos para todas amostras.

Após o período do processo à alta temperatura, a passagem de corrente elétrica que gera o aquecimento foi desativada e a pressão foi aliviada ocorrendo um resfriamento por 20 minutos.

Com o intuito de verificar se houve a formação de cristais de cBN, foram feitas análises das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e para isso cada mistura reativa foi retirada do conjunto de síntese e fraturada.

Foram feitas também análises por DR-X visando à identificação qualitativa dos componentes da mistura reativa ao fim da síntese. E por fim, foi feita a purificação dos cristais por tratamento termoquímico para se saber melhor a morfologia e o tamanho dos cristais.

3 RESULTADOS

Após os experimentos de síntese, cada uma das misturas reativas foi fraturada e foram obtidas imagens por análise no MEV das superfícies fraturadas, que estão apresentadas nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

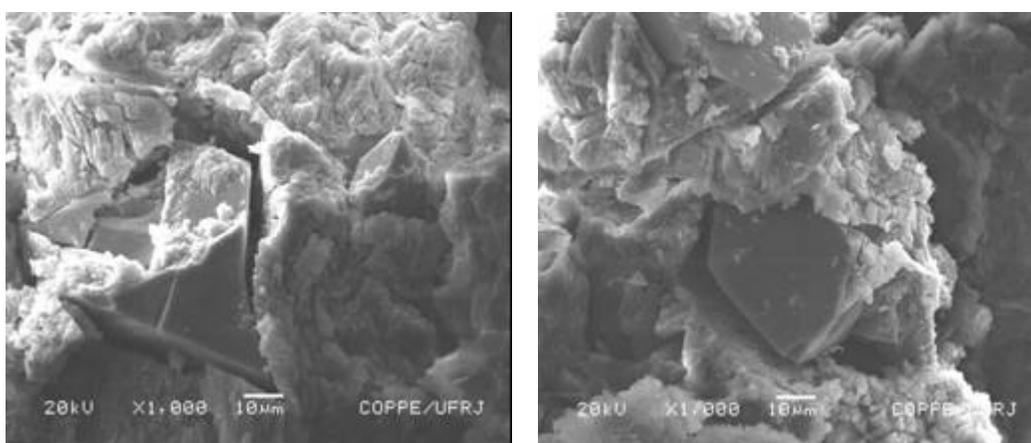
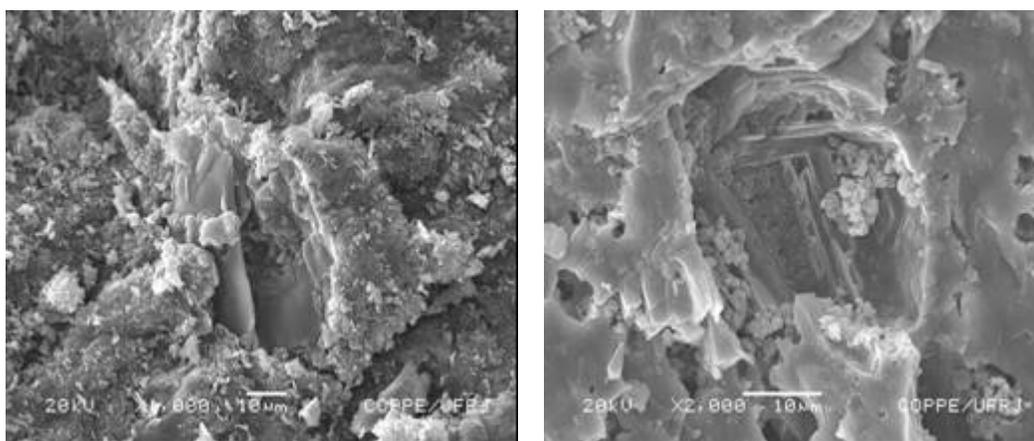


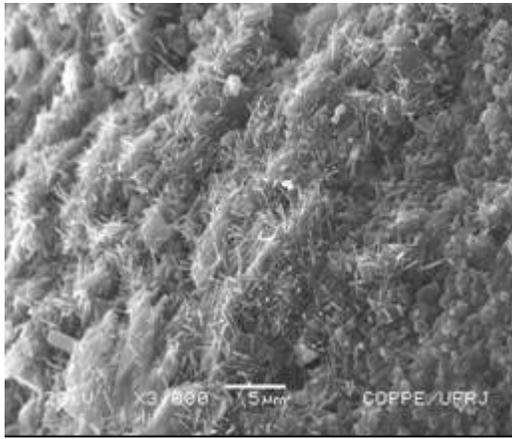
Figura 2. Micrografias da amostra A, aumento de 1000x.



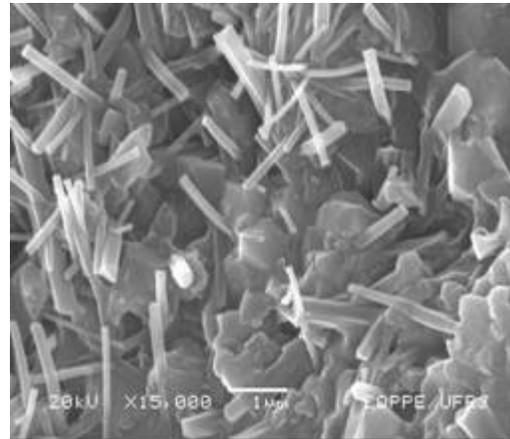
(a)

(b)

Figura 3. Micrografias da amostra B, (a) aumento 1000x, (b) aumento 2000x.

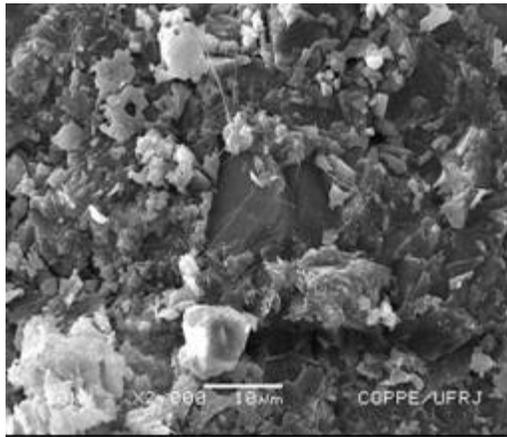


(a)

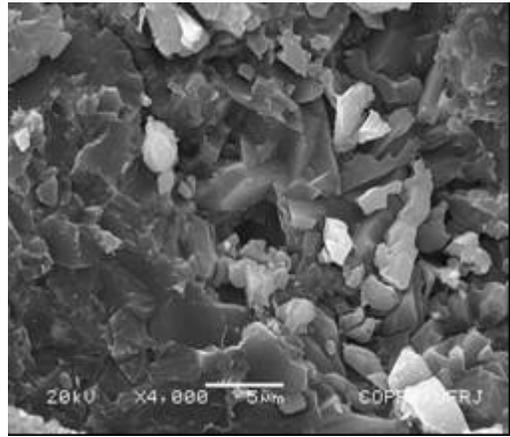


(b)

Figura 4. Micrografias da amostra C, (a) aumento 3000x, (b) aumento 15000x.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografias da amostra D, (a) aumento 2000x, (b) aumento 4000x.

Os picos de cada espectro de DR-X obtido foram identificados para se obter os componentes das amostras ao final da síntese, Figura 6.

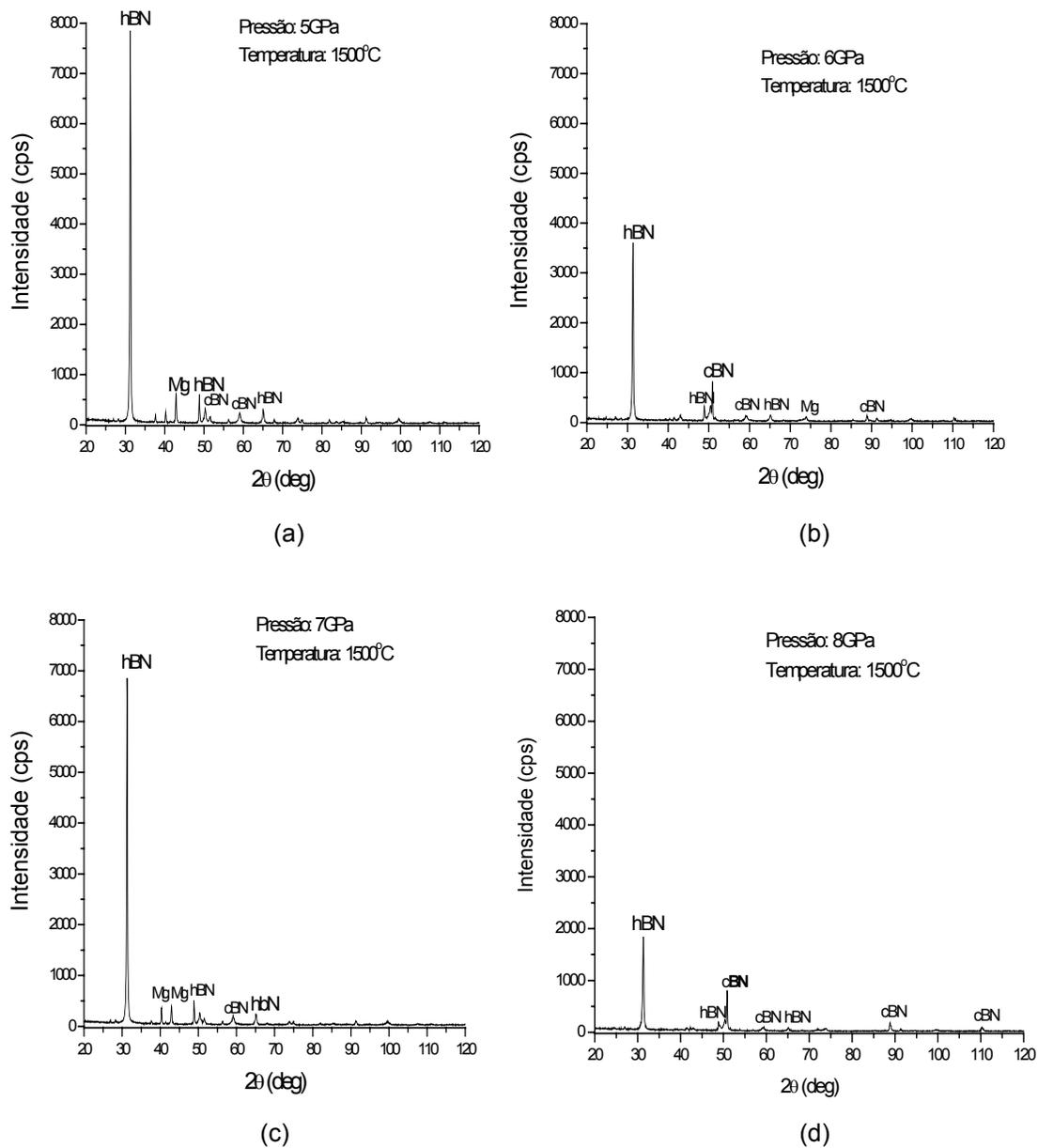


Figura 6. Espectros de raios-x, onde: (a) amostra A; (b) amostra B; (c) amostra C; (d) amostra D.

A Figura 7 mostra as micrografias das quatro amostras ao fim do processo de purificação termoquímica.

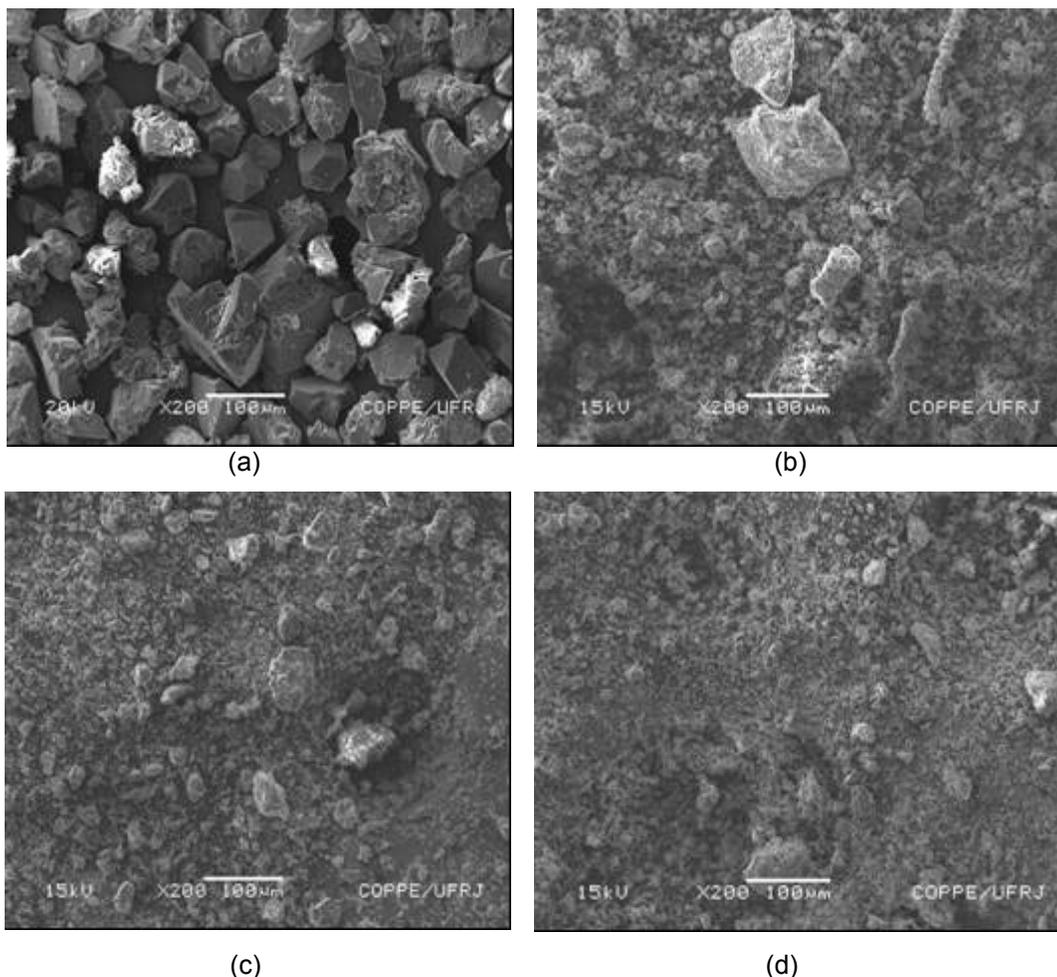


Figura 7. Micrografias das amostras purificadas com aumento de 200x, onde: (a) amostra A; (b) amostra B; (c) amostra C e (d) amostra D.

4 DISCUSSÃO

Os cristais de cBN obtidos sob pressão de 5,0GPa são vistos nas micrografias do MEV (Figura 2). Os cristais formados têm diferentes morfologias e dimensões ($\sim 60\mu\text{m}$) que justificam que o crescimento dos mesmos ocorreu em condições favoráveis, perto da linha de equilíbrio de fases.

A Figura 3 revela que os cristais obtidos sob pressão de 6,0GPa mudaram de morfologia. E com o aumento de pressão até 7,0GPa os cristais de cBN diminuíram e houve a formação de estruturas fibrosas (Figura 4), o que justifica que sob HPHT o Mg reage de diferentes formas com o hBN. Isto pode ser visto também na Figura 5-(a) que mostra substâncias ao redor do cristal formada pela reação do Mg com o boro ou nitrogênio.

De acordo com o resultado mostrado na Figura 6, todas as amostras apresentaram a formação de cristais de cBN, embora nas micrografias umas amostras tenham mostrado nitidamente os cristais e outras não.

As intensidades dos picos do cBN para as amostras A, B e D são mais altas que as da amostra C. Isto mostra que sob 7GPa e temperatura de 1500°C a transformação de hBN para cBN é menor.

Também pode ser visto o desaparecimento do pico do Mg sob 8,0GPa, isto pode estar ligado ao fato de que esse metal, de fácil oxidação, entrou em reação com elementos presentes na mistura reativa.

Na síntese com pressão de 5,0 GPa foram obtidos muitos cristais octaédricos e irregulares como mostra a Figura 7-(a). Já nas outras sínteses os cristais aparecem em menor quantidade e cobertos por Mg e hBN devido a dificuldade de purificação.

5 CONCLUSÃO

As particularidades da síntese de cBN, usando o catalisador Mg, estão mostrando que a formação dos cristais depende de condições tanto mecânicas (pressão, temperatura e tempo) quanto químicas (quantidade de reações do Mg).

Os resultados obtidos justificam que o maior crescimento dos cristais de cBN, sob os parâmetros de pressão e temperatura que estão, ocorre perto da linha de equilíbrio termodinâmico do diagrama de fase do nitreto de boro.

Pode-se utilizar os parâmetros de síntese da amostra A para se fazer várias sínteses e obter uma quantidade de cBN suficiente pra a fabricação de uma pastilha que será testada na usinagem de aços de alta dureza.

As pesquisas em relação ao cBN como material de perspectiva para a usinagem devem continuar em relação a obtenção de cristais grandes e de propriedades únicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa de bolsas de auxílio à pesquisa de graduação da UENF e ao setor de microscopia eletrônica da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 WENTORF, R. H. Cubic form of boron nitride. *Phys.*, 26, p. 956-968, 1957.
- 2 WENTORF, R. H. Synthesis of cubic born nitride. In: *Physics at high pressure*. Ed. By C. A. Swenson. Academic Press, NY-London, p. 194-203, 1960.
- 3 FARAFONTOV, V. I., KALASHNIKOV, Y. A. Ligação dos efeitos superficiais com estabilidade de fases durante o polimorfismo do carbono e nitreto de boro. *DAN USSR*, p. 377-380, 1978.
- 4 LYSANOV, V. S., VEPRINTSEV, V. I., et. al. Patent Germany, nº 3030362, ICL C01 B21/064. *Verfahren zur herstellung von kubischen bornitrid*. Pub: 21.11.86.
- 5 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 apresentada na Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.