

Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio

JUNIOR, J.S.¹; RAMALHO, A.M.¹; BOBROVNITCHII, G.S.¹;

¹ Setor de Materiais Superduros – Laboratório de Materiais Avançados – Centro de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual do Norte Fluminense – SMSD/LAMAV/CCT/UENF
Av. Alberto Lamego, 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ. CEP: 28013-600
e-mail: jorgeuenf@yahoo.com.br, alan_ramalho@hotmail.com, guerold@uenf.br

RESUMO

A importância do Nitreto cúbico de Boro (cBN) reside em processos de usinagem de metais ferrosos de elevada dureza. Apesar do cBN ser superado pelo diamante em termos de dureza, ele é mais resistente a oxidação provocada pelo ferro sob altas temperaturas em torno de 700°C. Os cristais de cBN podem ser obtidos pela síntese a partir da mistura de Nitreto hexagonal de Boro (hBN), aplicando altas pressões e altas temperaturas (HPHT), durante um determinado tempo. Para facilitar os processos de transformação do hBN em cBN, podem ser utilizados um ou mais catalisadores, tais como o magnésio, lítio e bário e outros. No presente trabalho o magnésio na forma de partículas de até 53µm foi utilizado como catalisador nas tentativas de síntese de cBN. Com o objetivo de identificar os parâmetros de síntese (HPHT) que possibilitam a obtenção de partículas de cBN, foram feitas calibrações de temperatura e pressão na prensa hidráulica de 630 toneladas utilizada nos experimentos. As sínteses foram realizadas, utilizando a mesma temperatura para quatro pressões de 5,0; 6,0; 7,0; e 8,0 GPa, durante 5 minutos. E logo após as sínteses foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cada amostra fraturada, o que mostrou algumas formações de cBN.

Palavras chaves: nitreto cúbico de boro, síntese, altas pressões, altas temperaturas.

Transformation of Hexagonal Boron Nitride in Cubic Boron Nitride with Catalytic Magnesium

ABSTRACT

The importance of the cubic Boron Nitride (cBN) lies in processes of machining of ferrous metals of raised hardness, where it substitutes the diamond. Despite the cBN being surpassed by the diamond in hardness terms, it has more oxidation resistance provoked by the iron under high temperatures around 700°C. The cBN crystals can be gotten by the synthesis through the hexagonal boron nitride (hBN) applying High Pressures and High Temperatures (HPHT), during determined time. To facilitate the transformation of hBN to cBN, there can be applied one or more catalytic, such as magnesium, lithium, barium and others. In this work the magnesium in the particle form of until 53µm was used as catalytic in the attempts of cBN synthesis. With the objective to identify the synthesis parameters (HPHT) that they make possible the cBN particle attainment, calibrations of temperature and pressure in the hydraulic press of 630 ton used in the experiments had been made. Synthesis was carried out with the same temperature and four different values of pressure 5.0; 6.0; 7.0 and 8.0 GPa, for 5 minutes. After the synthesis, images had been gotten for Scanning Electron Microscope (SEM) of each broken sample, what it showed some formations of cBN.

Keywords: cubic boron nitride, synthesis, high pressure, high temperature.

1 INTRODUÇÃO

O progresso técnico e a efetividade da produção industrial atual estão intimamente ligados à aplicação de novos materiais ferramentais, principalmente materiais superduros. Um destes materiais é o nitreto cúbico de boro (cBN).

Nitreto de boro (BN) e materiais a sua base ocupam o lugar marcante na área de materiais neoorgânicos importantes e são a base de muitas tecnologias modernas que são ligadas com aspecto largo das

propriedades de quatro modificações polimórficas de BN: duas semelhantes ao grafite, Nitreto de Boro hexagonal (hBN) e romboédrico (rBN); Nitreto cúbico de Boro (cBN) e wurtzite (wBN).

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.

Na época de anos 80 do século passado as noções existentes sobre aspecto termodinâmico do poliformismo do BN foram baseadas em dados experimentais sobre as transformações mútuas das suas modificações sob altas pressões [1-3] e em analogia adotada de p,T-parâmetros dos diagramas de fase do carbono e BN [4,5].

Então, 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 foi possível sintetizar o cBN sob pressões acima de 5,5 GPa [6].

Como é conhecido, a nucleação e o crescimento de cristais de uma mesma substância podem transcorrer diferentemente e levar a formação de cristais tanto perfeitos quanto de estruturas complexas em dependência da composição do meio de cristalização, condições termobáricas e cinética do processo [7].

Por isso 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 hBN em cBN e a criação de cristais é bastante complexa.

Como foi notado em [8], a transformação de fase pode ser realizada quando são garantidas:

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

Mas o resultado depende das condições de tratamento.

Considerando isso pode ser dito que o método de obtenção de cristais de cBN proposto por Wentorf R. H. [1], de modo geral, praticamente não se mudou e pode ser apresentado da seguinte forma:

- preparação a mistura de hBN com catalisador na forma de pó ou em camadas alternadas;
- instalação a mistura dentro da capsula deformável do dispositivo de alta pressão (DAP);
- aplicação de alta pressão (até 8,0GPa) e temperatura (até 2000°C) durante o tempo determinado;
- tratamento químico para extração e purificação dos cristais de cBN.

Por este método podem ser obtidos cristais com tamanho de até 0,4mm. 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.

Um dos sistemas mais utilizados para obtenção de cBN é o hBN-Mg [9, 10]. Os cristais obtidos neste sistema têm a forma de cristais octaédricos com faces deformadas. A maioria dos cristais apresenta faces planas e alongadas.

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 nas condições nacionais.

2 MATERIAIS 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 necessários foi feita uma calibração de temperatura utilizando uma capsula 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 capsula. Assim foi obtida a relação entre a variação da temperatura na mistura reativa com a mudança de potência elétrica para diferentes valores de pressão.

Em relação à calibração de pressão, os experimentos realizados na 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 D0138B da fabricação da Rayzantyzhpressmach (Rússia), quando utilizado o DAP tipo bigorna toroidal com concavidade central de diâmetro de 13,5mm, apresentou relações com a alta pressão na mistura reativa durante o processo de compressão, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Relação entre pressão do circuito hidráulico com a alta pressão na mistura reativa durante o processo de compressão sem aquecimento

Ponto	Pressão Hidráulica, MPa	Alta Pressão no DAP, GPa
1	3,2	2,55
2	8,5	4,30
3	16,0	7,70

Na Tabela 1, os pontos 1 e 3 foram obtidos através do monitoramento da transformação de fase do Bismuto (Bi-I→Bi-II - 2,55GPa; Bi-II→Bi-III - 7,70GPa) e o ponto 2 foi obtido em função da transformação de fase do seleneto de chumbo (PbSe) à 4,30GPa [11].

Antes da montagem das amostras para a síntese de cBN, os pós a serem utilizados na mistura reativa foram analisados por difração de raios-x (DR-X) para ter-se informações sobre a pureza dos mesmos.

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 500MPa 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.

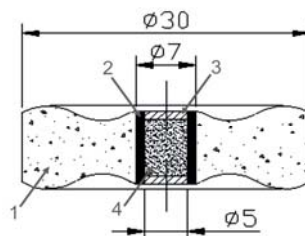


Figura 1: Esquema de arranjo da cápsula deformável para realização da síntese de cBN onde: 1-cápsula deformável; 2-forno de grafite; 3-discos; 4-mistura reativa composta por pó de hBN e Mg.

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 2 minutos.

Com o intuito de verificar se houve a formação de cristais de cBN, foram feitas análises das rupturas dos aglomerados (amostras) obtidos como produtos da síntese por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Após as análises por MEV, foram feitas outras sínteses idênticas para a análise por DR-X visando à identificação qualitativa dos componentes da mistura reativa ao fim da síntese.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os difratogramas de DR-X dos pós de hBN e Mg, utilizados para a confecção das amostras.

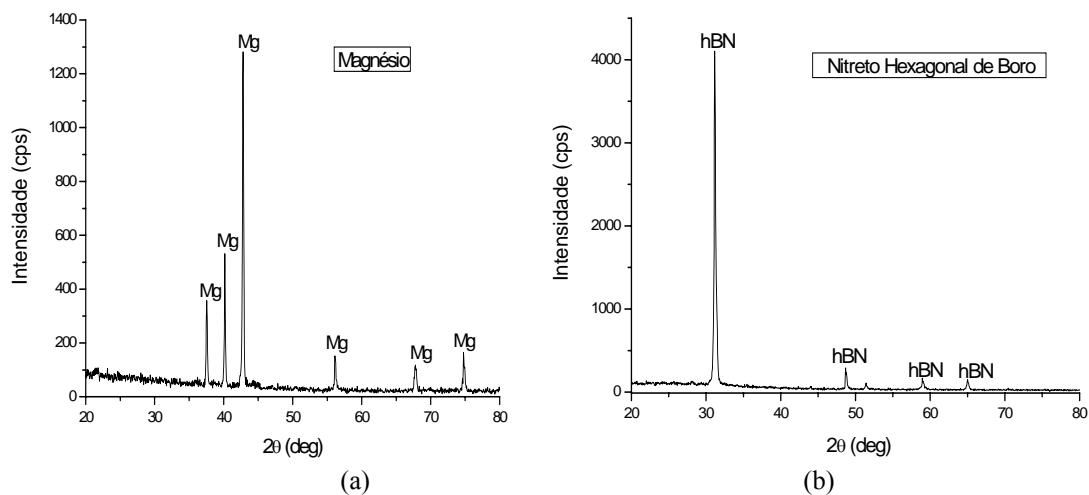


Figura 2: Difratogramas de DR-X: (a) do magnésio; (b) do hBN.

Os resultados revelam que o hBN e o Mg não têm impurezas significativas, isto facilita a formação preferencial de cBN.

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 4, 5, 6 e 7.

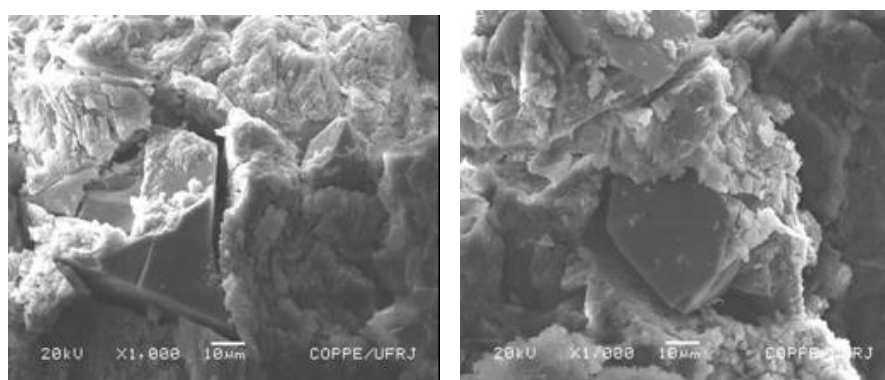


Figura 4: Micrografias da amostra A, aumento de 1000x.

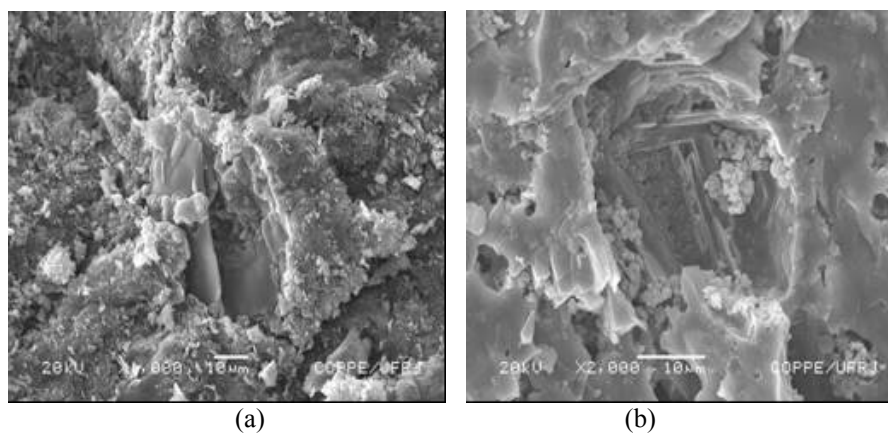


Figura 5: Micrografias da amostra B, (a) aumento 1000x, (b) aumento 2000x.

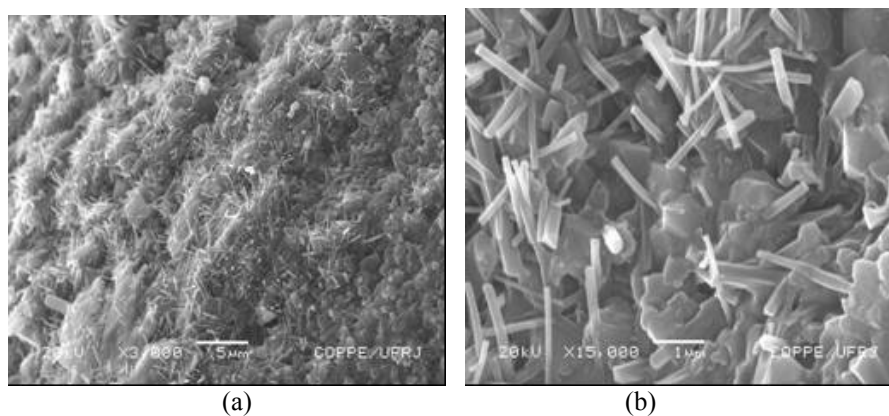


Figura 6: Micrografias da amostra C, (a) aumento 3000x, (b) aumento 15000x.

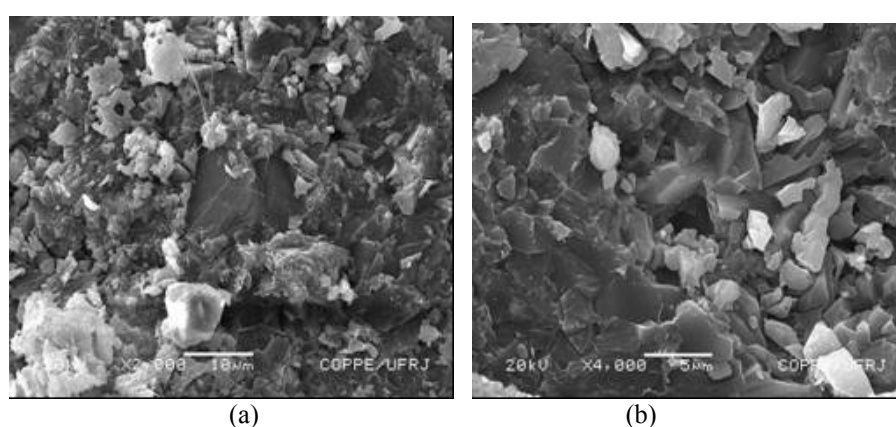


Figura 7: Micrografias da amostra D, (a) aumento 2000x, (b) aumento 4000x.

Os cristais de cBN obtidos sob pressão de 5,0GPa são vistos nas micrografias do MEV (Figura 4). Os cristais formados têm diferentes morfologias e dimensões (~60μm) que justificam que o crescimento dos mesmos ocorreu em condições favoráveis, perto da linha de equilíbrio de fases.

A Figura 5 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 6), o que justifica que sob HPHT o Mg reage de diferentes formas com o hBN. Isto pode ser visto também na Figura 7-(a) que mostra substâncias ao redor do cristal formada pela reação do Mg com o boro ou nitrogênio.

Foi feita uma análise da amostra C por espectrometria por dispersão de energia (EDS) no MEV, para a identificação dos elementos que compõem as estruturas fibrosas.

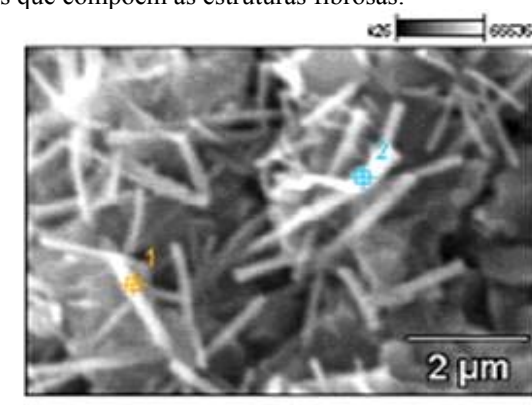


Figura 8: Região da amostra C analisada por EDS, aumento 15000x; 1 e 2 são os pontos analisados.

A Figura 8 mostra a região analisada por EDS com a identificação dos pontos utilizados. Os elementos identificados nos pontos 1 e 2 estão mostrados na Figura 9.

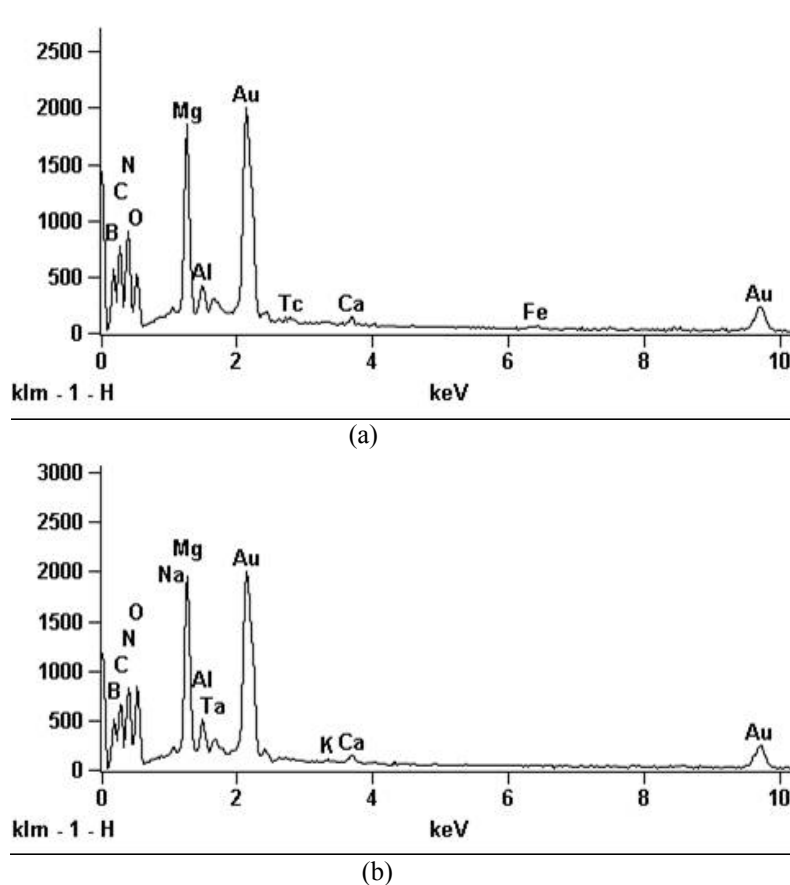


Figura 9: Espectrograma da amostra C, onde: (a) ponto 1; (b) ponto 2.

Nota-se que as fibras são formadas principalmente por Mg, B e N, mas também contêm elementos não presentes na mistura reativa. Apareceram Al, Ca, Fe e Na que somente podem ser provenientes dos discos feitos de calcita mineral com grafite ou do tubo de grafite, também carbono e oxigênio provenientes da atmosfera em contato com materiais da mistura reativa.

Foram feitos experimentos de síntese idênticos com quatro aglomerados idênticos e em seguida as mesmas foram trituradas para a análise por DR-X. Os picos de cada difratograma obtido foram identificados para se obter os componentes das amostras ao final da síntese, Figura 10. De acordo com os difratogramas de DR-X mostrados nessa figura, 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.

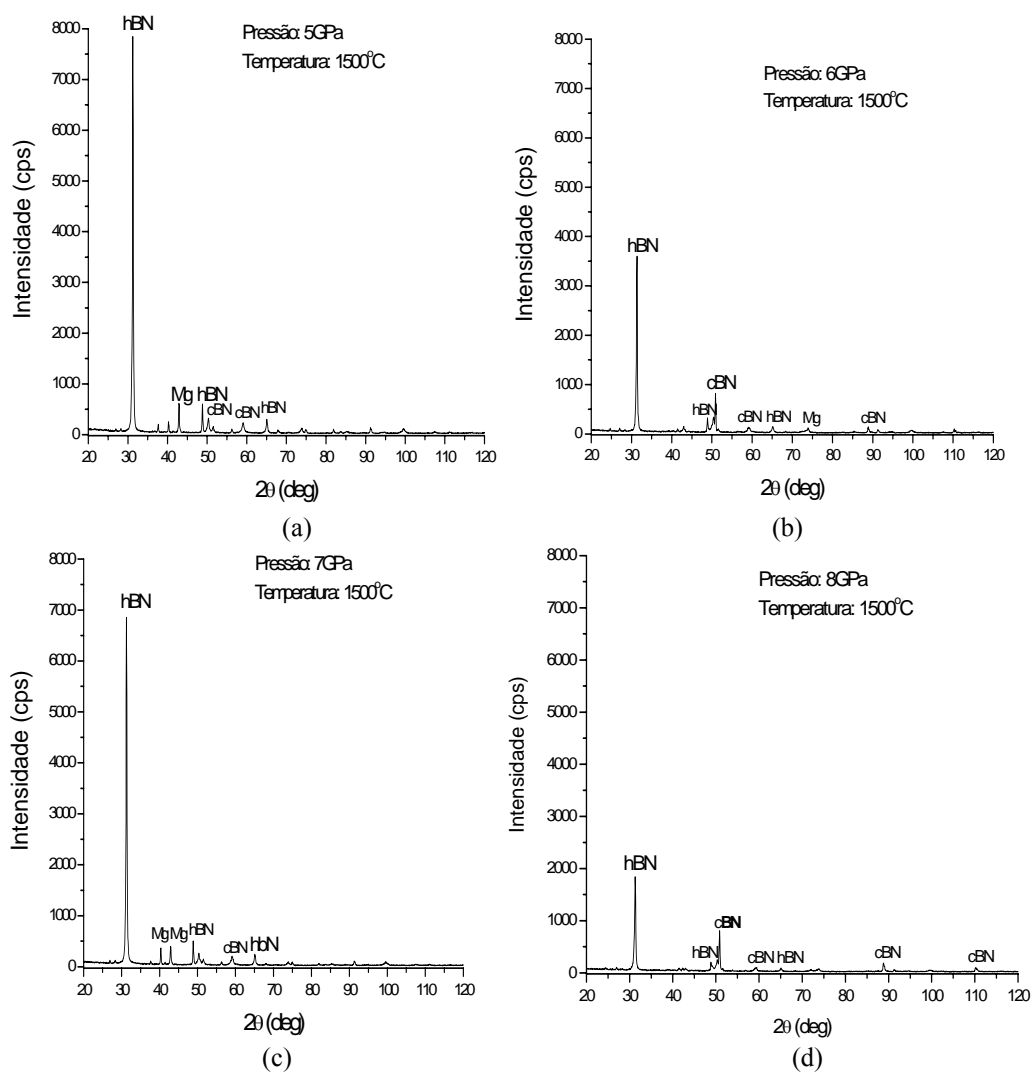


Figura 10: Difratogramas de raios-x, onde: (a) amostras A; (b) amostra B; (c) amostra C; (d) amostra D.

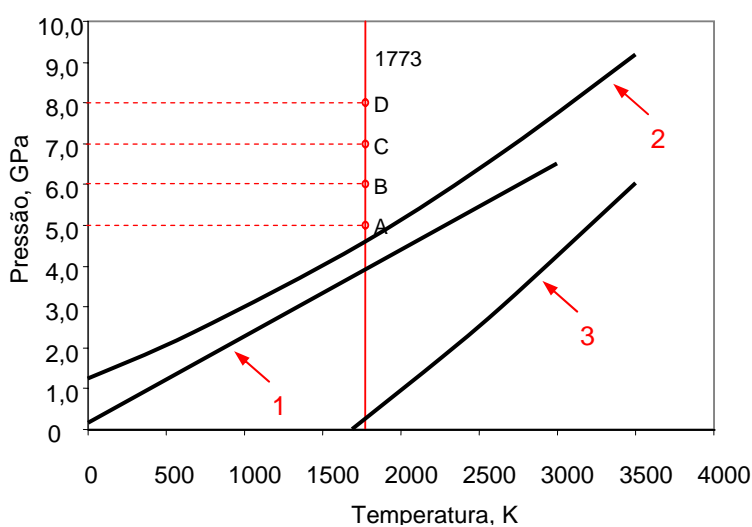


Figura 11: Linhas de equilíbrio termodinâmico de cBN \leftrightarrow hBN em conformidade com dados de diferentes pesquisadores: 1 – Corregan; 2 – Fukunaga; 3 – Solozhenko, com os parâmetros de síntese das amostras A,B,C e D.

Neste trabalho foram utilizados parâmetros, para cristalização do cBN, que estão localizados acima da linha de equilíbrio proposta por CORREGAN [5], em relação à pressão (Figura 11). Portanto, os dados obtidos testemunham a favor do que foi estabelecido no trabalho do autor acima citado, com relação ao diagrama de equilíbrio. A relação obtida por FUKUNAGA [12], onde $p(\text{GPa})=T(^{\circ}\text{C})/465+0,79$, está localizada em uma posição intermediária entre as dependências de equilíbrio hBN↔cBN apresentadas por CORREGAN [5] e SOLOZHENKO [13]. Isto pode significar a não existência de uma linha de equilíbrio, mas sim de uma faixa.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos justificam que o maior crescimento dos cristais de cBN ocorre sob pressão 5,0GPa, temperatura 1500°C e tempo 5min, estando assim perto da linha de equilíbrio termodinâmico do diagrama de fase do nitreto de boro. Mas os parâmetros de síntese próximos à linha de equilíbrio podem mudar se a concentração de magnésio na amostra variar.

Os cristais da amostra A, que apresentou o melhor resultado, foram nucleados na forma de placas facetadas, podendo ser utilizados na sinterização de pastilhas de cBN para a usinagem de metais ferrosos. Os parâmetros utilizados nesta amostra podem ser repetidos em várias amostras, para que se possa produzir cBN em grande quantidade e aplicá-lo na sinterização de pastilhas, medindo assim suas propriedades físico-químicas e sua capacidade de corte.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] WENTORF, R.H., “Cubic form of boron nitride”, *Journal of Chemical Physics*, v. 26, pp. 956-968, 1957.
- [2] WENTORF, R.H., “Synthesis of the cubic form of boron nitride”, *Journal of Chemical Physics*, v. 4, n. 3, pp. 809-812, 1961.
- [3] WENTORF, R.H., “High pressure chemistry”, *Journal of Chemical. Engeneering*, v. 68, pp.177-186, 1961.
- [4] BUNDY, F.P., WENTORF, R.H., “Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser form”, *Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 5, pp. 1144-1149, 1963.
- [5] CORRIGAN, F.R., BUNDY, F.P., “Direct transition among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and high temperatures”, *Journal of Chemical Physics*, v. 63, n. 9, pp. 3812-3820, 1975.
- [6] WENTORF, R.H., “Synthesis of cubic boron nitride”, In: *Physics at high pressure*, Ed. by C. A. Swenson. Academic Press, NY-London, pp. 194-203, 1960.
- [7] STERNBERG, A.A., “Morfologia, cinética e mecanismo do crescimento de cristais”, *Jornal Crescimento de Cristais*, v. 9, ed. Nauka, Moscou, pp. 34-40, 1972.
- [8] 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*, pp. 377-380, 1978.
- [9] WENTORF, R.H., Patent USA, n 294617, ICL B01 D9/00, Abrasive boron nitride, Pub: 02.08.60.
- [10] LYSANOV, V. S., VEPRINTSEV, V.I., *et al.*, Patent Germany, n° 3030362, ICI C01B 21/064, Verfahren zur herstellung von kubischen born nitrid, Pub: 21.11.86.
- [11] 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 D.Sc.*, LAMAV/UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2003.
- [12] FUKUNAGA, O., “The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride”, *Diamond and related materials*, v. 9, pp 7-12, 2000.

- [13] SOLOZHENKO, V.L., TURKEVICH, V.Z., HOLZAPFEL, W., “Refined phase diagram of boron nitride”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 130, pp. 2903-2905, 1999.