

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jaime Domingos Teixeira

**Processamento e Caracterização de Vitrocerâmica do Sistema Li_2O -
 ZrO_2 - SiO_2 (LZS) aplicada em Ferramenta de corte**

Florianópolis
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jaime Domingos Teixeira

Processamento e Caracterização de Vitrocerâmica do Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ (LZS) aplicada em Ferramenta de corte

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Lourival Boehs

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

T266p Teixeira, Jaime Domingos
Processamento e caracterização de vitrocerâmica do sistema
Li₂O-ZrO₂-SiO₂ (LZS) aplicada em ferramenta de corte [tese] /
Jaime Domingos Teixeira ; orientador, Antonio Pedro Novaes de
Oliveira. - Florianópolis, SC, 2012.
118 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3.
Vidrocerâmicos. 4. Cerâmica (Tecnologia). 5. Máquinas de
cortar. 6. Usinagem. I. Oliveira, Antonio Pedro Novaes de.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Jaime Domingos Teixeira

Processamento e Caracterização de Vitrocerâmica do Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) aplicada em Ferramenta de corte

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 21 de maio de 2012.

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (Orientador – UFSC)

Prof. Dr. Lourival Boehs (Coorientador – UFSC)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli (UFRN)

Prof. Dr. Dachamir Hotza (EQA/PGMAT/UFSC)

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto (EMC/UFSC Araranguá)

Prof. Dr. Paulo Victor Prestes Marcondes (UFPR)

Prof. Dr. Rolf Bertrand Schroeter (EMC/UFSC)

Aos meus companheiros de
jornada; minha esposa Dilmar e meus
filhos Mateus e Marina e aos meus
pais Domingos e Venina Teixeira pela
benção da vida.

“Claro que há respostas certas e erradas. O equívoco está em ensinar ao aluno que é disso que a ciência, o saber, a vida são feitas. E com isso, ao aprender as respostas certas, os alunos desaprendem a arte de se aventurar e de errar, sem saber que, para uma resposta certa, milhares de tentativas devem ser feitas. Espero que haja um dia em que os alunos serão avaliados também pela ousadia de seus voos!...Pois isso também é conhecimento.”

(Rubem Alves)

AGRADECIMENTOS

Seriam necessárias muitas páginas para o registro dos agradecimentos, pois inúmeros seriam os citados. Entretanto, mesmo correndo risco de cometer alguma injustiça, agradecerei a alguns colaboradores:

A Deus pelo dom da vida, por ter me dado saúde e sabedoria e pelos momentos de inspiração na realização deste trabalho.

À minha esposa Dilmar e aos meus filhos Mateus e Marina pelo amor, dedicação, incentivo, carinho, confiança e por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos desta etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira pelo tema proposto, pela sua orientação, pelo apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Lourival Boehs pela coorientação.

Ao meu amigo do IFSC Campus Florianópolis, Manoel Alfredo Pereira pelas sugestões e companheirismo.

Ao Secretário Rogério Antonio Campos, por estar sempre disponível durante todos esses anos.

Aos colegas do Vitrocerlab Francielly Roussenq Cesconeto, Graziela Moraes, Ida Eunice Pozzobom e Sabrina Arcaro pela amizade, apoio e diversão durante os momentos de convivência.

Aos bolsistas de iniciação científica Rafael Paiotti, Marina Beltrão Cabral, Eloisa Marcon Bascheroto, Luiza Bonin e Mariana de Souza.

Ao amigo Fernando de Souza Pereira do USICON pelo companheirismo e realização dos ensaios de usinagem.

Aos colegas do LCM pelo acolhimento e pela constante colaboração.

Aos colegas do LABMAT pela constante colaboração.

Ao professor Guilherme Barra por sua colaboração na realização do ensaio de condutividade térmica.

À professora Cristina Siligardi da Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)/Itália pela constante colaboração.

Ao professor Vicente Cantavella Soler do Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC)/Castellón (Espanha).

Aos professores de Física do IFSC pelo companheirismo.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada para a

realização deste trabalho. Da mesma maneira, se agradece ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de pesquisa.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esta tese de doutorado está relacionada ao estudo de material vitrocerâmico do sistema LZS e ao projeto e à obtenção de uma ferramenta de usinagem com geometria definida. Essa ferramenta foi caracterizada do ponto de vista de suas propriedades típicas, visando a uma aplicação específica que inclui a definição de parâmetros de usinagem e tipos de materiais para usinagem. Uma composição vitrocerâmica de formulação $9,56\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,36\text{ZrO}_2 \cdot 68,08\text{SiO}_2$ (% em massa) foi preparada e obtida, sob a forma de uma frita, a qual foi caracterizada química e fisicamente e, posteriormente foi moída, compactada uniaxialmente (100 MPa) e tratada termicamente (sinterização/cristalização) nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C durante diferentes intervalos de tempo (15, 30, 60 e 120 min). As principais fases cristalinas, identificadas por difração de raios X, após os tratamentos térmicos, foram o silicato de zircônio e o dissilicato de lítio. Os vitrocerâmicos obtidos foram caracterizados do ponto de vista físico-mecânico e térmico. As melhores propriedades, tipicamente requeridas para uma ferramenta de corte, foram alcançadas para amostras tratadas a 900°C por 120 min. As amostras preparadas, na condição otimizada, apresentaram densidade relativa de $96,0 \pm 1,6\%$ com resistência mecânica à flexão, $\sigma_f = 191 \pm 12$ MPa, dureza, $\text{HV}_{300g} = 8,14 \pm 0,53$ GPa, módulo de elasticidade, $E = 115,7 \pm 1,1$ GPa e tenacidade à fratura, $K_{Ic} = 3,6 \pm 0,2$ MPa.m^{-1/2}. O coeficiente de expansão térmica linear foi $\alpha = 12,5 \pm 0,1 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ e a condutividade térmica, $k = 4,89 \pm 0,03$ Wm⁻¹K⁻¹. As ferramentas de corte produzidas foram submetidas a testes de usinagem de torneamento de longa duração em aço AISI/ABNT 1019, ferro fundido cinzento FC200 e bronze TM23, utilizando velocidade de corte entre 100 e 200 m/min, profundidade de corte de 1 mm e avanço de 0,2 mm/rot sem uso de fluido de corte. Os testes de usinagem indicaram que a ferramenta produzida é adequada para a usinagem de bronze com velocidades de corte de até 150 m/min. O mecanismo de desgaste da ferramenta, predominante na usinagem dos materiais considerados neste estudo, foi o desgaste por abrasão.

Palavras-chave: Vitrocerâmicas; cerâmicas; ferramentas de corte; usinagem.

ABSTRACT

This doctoral thesis is related to the study of a glass-ceramic material belonging to the LZS system and to the design and production of a cutting tool with defined geometry which was characterized under the point of view of its typical properties aiming a specific application including the definition of machining parameters and selection of materials to be machined. A $9.56\text{Li}_2\text{O}.22.36.\text{ZrO}_2.68.08\text{SiO}_2$ (wt.%) glass-ceramic composition was prepared and obtained as a glass frit which was chemically and physically characterized and then milled, uniaxially compacted (100 MPa) and heat-treated (sintering/crystallization) at 800, 850, 900 e 950°C during different time intervals (15, 30, 60 and 120 min). The main crystalline phases, identified by X-ray diffraction, after heat-treatments, were zirconium silicate and lithium disilicate. The obtained glass-ceramics were characterized under the view point of its physical-mechanical and thermal properties. The best typically required properties for a cutting tool were achieved for samples heat-treated at 900°C for 120 min. The samples prepared in the optimized condition showed relative density of $96.0\pm 1.6\%$ with bending strength, $\sigma_f=191\pm 12$ MPa, hardness, $\text{HV}_{300g}=8.14\pm 0.53$ GPa, Young's modulus, $E=115.7\pm 1.1$ GPa and fracture toughness, $K_{Ic}=3.6\pm 0.2$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. The coefficient of thermal expansion was $\alpha=12.5\pm 0.1\times 10^{-6}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ and the thermal conductivity, $k=4.89\pm 0.03$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. The cutting tools produced were subjected to long time machining tests using an AISI/ABNT 1019 steel, a FC200 gray cast iron and a TM23 bronze by applying cutting speeds between 100 and 200 m/min, depth of cut of 1mm and advance of 0.2 mm/rotation without the use of cutting fluid. The tests indicated that the machining cutting tool produced is suitable for the machining of bronze with cutting speeds of up to 150 m/min. The predominant cutting tool wear mechanism for the machining of the materials considered in this study was the abrasion wear.

Keywords: Glass-ceramics; ceramics, cutting tools, machining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Principais ângulos e raios da ferramenta de corte (MARCKUS, 2001).	34
Figura 2- Principais áreas de desgaste de uma ferramenta de corte (MELO; FRANCO; MACHADO, 2005).	35
Figura 3- Forma e grandezas de desgaste avaliadas na ferramenta de corte (ISO 3685, 1993).	36
Figura 4- Causa do desgaste na usinagem (KÖNIG; KLOCKE,1997).	38
Figura 5- (a) região de desgaste da ferramenta de corte de cerâmica; (b) ampliação do ponto A (LUO et al., 1999).	47
Figura 6- Fluxograma geral do processamento de materiais vitrocerâmicos (OLIVEIRA, 2002).	50
Figura 7- Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho.	57
Figura 8- Fotografia da matriz de compactação projetada e produzida para este trabalho.	67
Figura 9- Geometria da ferramenta de vitrocerâmico LZS: a) projeto e b) fotografia de uma pastilha produzida.	67
Figura 10- Fotografia do torno utilizado nos experimentos de usinagem.	68
Figura 11- Esquema e fotografia do corpo-deprova utilizado nos testes de usinagem.	69
Figura 12- Difratoograma de raios X do pó de vidro LZS.	74
Figura 13- Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZS. ..	75
Figura 14- Micrografia (MEV) do pó de vidro LZS.	75
Figura 15- Curva de retração térmica linear em função da temperatura para o pó de vidro LZS e sua primeira derivada.	76
Figura 16- Gráfico do $\ln(\Delta l/l_0)$ vs. $1/T$ para o primeiro estágio da sinterização do vidro LZS. ($R^2=99,55\%$).	77
Figura 17- Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.	77
Figura 18- Curva de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico LZS e sua primeira derivada.	78
Figura 19- Densidade relativa em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (15 min; 30min; 60min; 120min).	80
Figura 20- Retração térmica linear em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (15 min; 30min; 60min; 120min).	80
Figura 21- Difratoogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 800°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); C= SiO_2 (cristobalita); D= Li_2ZrO_3 ; E= $Li_2Si_2O_5$; F= ZrO_2 ; G= Li_2SiO_3).	81

Figura 22- Difratoigramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 850°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); D= Li_2ZrO_3 ; E= $Li_2Si_2O_5$).....	82
Figura 23- Difratoigramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 900°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); D= Li_2ZrO_3 ; E= $Li_2Si_2O_5$).....	83
Figura 24- Difratoigramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 950°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); C= SiO_2 (cristobalita); E= $Li_2Si_2O_5$).....	83
Figura 25- Micrografias (MEV) referentes a vitrocerâmicos tratados termicamente: a) 800°C 120 min; b) 850°C 120 min; c) 900°C 120 min; d) 950°C 120 min.....	85
Figura 26- Micrografias (MEV) referentes a vitrocerâmico tratado termicamente: a) 800°C 15 min; b) 800°C 30 min; c) 800°C 60 min; d) 800°C 120 min; e) 850°C 15 min; f) 900°C 15 min; g) 950°C 15min (atacada com HF a 2% por 25s).	87
Figura 27- Micrografia obtida por MEV (BSE) do vitrocerâmico tratado termicamente a 950°C por 120min (atacada com HF a 2% por 25s)	88
Figura 28- Composição química (semi-quantitativa) obtida por EDS das fases cristalinas identificadas nos pontos 1 e 2 na Figura 27.	89
Figura 29- Microdureza <i>Vickers</i> em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (15 min; 30min; 60min; 120min).....	90
Figura 30- Módulo de elasticidade em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (15 min; 30min; 60min; 120min).....	90
Figura 31- Resistência à flexão em função da temperatura no intervalo de 120 min.	91
Figura 32- Fotografia mostrando corpos de prova utilizados no ensaio de flexão.....	92
Figura 33- Tenacidade à fratura em função da temperatura no intervalo de 120 min.	93
Figura 34- Coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura no intervalo de 120 min.	94
Figura 35- Condutividade térmica em função da temperatura no intervalo de 120 min.	95
Figura 36- Micrografias obtidas por MEV referentes : a) aspecto da face da ferramenta; b) aspecto do flanco da ferramenta.	97
Figura 37- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco e de cratera da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de aço AISI/ABNT 1019.....	98

Figura 38- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco e de cratera da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de ferro fundido cinzento FC 200.	99
Figura 39- Curvas de desgaste das ferramentas de vitrocerâmico LZS na usinagem de bronze, em função do tempo de usinagem e da velocidade de rotação.	100
Figura 40- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de bronze TM 23	101
Figura 41- Composição química (semi-quantitativa) obtida por EDS da região desgastada na Figura 40.	101
Figura 42- Fotografia da peça de bronze usinada com velocidade de 100 m/min.	102
Figura 43- Fotografia da peça de bronze usinada com velocidade de 150 m/min.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações (SOUSA, 2004).	53
Tabela 2- Propriedades do vitrocerâmico LZS e alguns materiais de ferramenta, (OLIVEIRA, 1997; FERRARESI, 2003; XAVIER, SCHRAMM, 2007).	55
Tabela 3- Dimensões dos corpos de prova utilizados nos testes de usinagem.	69
Tabela 4- Composição química dos corpos de prova utilizados nos testes de usinagem.	70
Tabela 5- Composição química do precursor vitrocerâmico LZS.	73
Tabela 6- Quantificação das fases cristalinas das amostras tratadas termicamente de 800 a 950°C, por 15, 30, 60 e 120min.	84
Tabela 7- Estimativa da quantidade de fase vítrea residual de amostras tratadas termicamente em temperaturas e tempos diferentes.	88
Tabela 8- Resumo das propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos LZS (120min).	96
Tabela 9- Medidas de rugosidade das superfícies usinadas das peças de bronze.	102
Tabela 10- Intervalos de velocidades de corte (m/min) sugeridas por Walsh e Cormier (2006), para profundidade de corte entre 0,40 e 2,40 mm, avanço de 0,13 e 0,38 mm/rot com relação ao material a ser usinado e o material da ferramenta.	104
Tabela 11- Propriedades do vitrocerâmico LZS tratado 900°C, por 120 min e do aço rápido, FERRARESI, 2003; SILVA, 2002.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI: *American Iron and Steel Institute*
 a_p : profundidade de corte
ASTM: *American society for testing and Materials*
ATD: Análise térmica diferencial
CBN: *Nitreto Cubic boron nitride*
Cermet: Compósito cerâmico metálico
CETL: Coeficiente de expansão térmica linear
CIMM: Centro de informação metal mecânica
CNC: Controle numérico computadorizado
DIN: *Deutsches Institut für Normung*
DRX: Difração de Raios X
E: Módulo de elasticidade
EDS: *Energy dispersive spectroscopy*
f: Avanço
FC: Ferro fundido cinzento
Gof: *Goodness-of-fit*
HSS: *high-speed steel*
ICSD: *Inorganic crystal structure*
IFSC: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
ISO: *International Organization for Standardization*
ITC: *Instituto de Tecnología Cerámica*
KM: distância medida da posição do gume até o centro da cratera
KT: Profundidade de cratera
LABMAT: Laboratório de Materiais
LCM: Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME: Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV: Microscópio eletrônico de varredura
PCD: Polycrystalline diamond
POLICOM: Laboratório de polímeros e compósitos
Q: Energia de ativação
 r_g : Raio de quina
R: Constante dos gases perfeito
SENB: *Single edge notch bend*
 T_c : Temperatura de cristalização
 T_f : Temperatura de fusão
 T_g : Temperatura de transição vítrea
UNIMORE: *Università degli studi di Modena e Reggio Emilia*

USICON: Laboratório de Usinagem e Comando Numérico

VB_B : Desgaste de flanco médio

$VB_{B_{max}}$: Desgaste de flanco máximo

VB_N : Largura da marca de desgaste de entalhe

v_c : velocidade de corte

VITROCER Lab: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos

γ : Ângulo de saída

α : Ângulo de incidência

β : Ângulo da cunha

ϵ : Ângulo de quina

λ : Ângulo de inclinação

ρ : Raio do gume

χ : Ângulo de direção do cume ou posição

Sumário

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo Geral.....	29
1.1.2 Objetivos Específicos	30
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	30
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 FERRAMENTAS DE USINAGEM COM GEOMETRIA DEFINIDA... 33	
2.1.1 Geometria da parte cortante da ferramenta de corte	33
2.1.2 Desgaste e avarias da ferramenta	34
2.1.3 Materiais para ferramentas de corte.....	38
2.1.4 Descrição dos materiais para ferramentas.....	39
2.2 MATERIAIS VITROCERÂMICOS	48
2.2.1 Definição e características	48
2.2.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos.....	49
2.2.3 Propriedades e aplicações dos vitrocerâmicos.....	52
2.2.4 Sistema Li₂O-ZrO₂-SiO₂ (LZS).....	54
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO (VIDRO)..... 58	
3.1.1 Obtenção do precursor vitrocerâmico	58
3.1.2 Caracterização do precursor vitrocerâmico LZS.....	58
3.1.2.1 Análise química	58
3.1.2.2 Análise granulométrica e morfológica	58
3.1.2.3 Análise estrutural	59
3.1.2.4 Determinação da densidade	59
3.1.2.5 Análises térmicas	59
3.1.2.6 Energias de ativação para sinterização e cristalização	60
3.2 PROCESSAMENTO, OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS LZS	61
3.2.1 Obtenção de compactos de pós	61
3.2.2 Sinterização e cristalização	62
3.2.3 Variação dimensional e densificação.....	62
3.2.4 Identificação e quantificação de fases	63
3.2.5 Análise microestrutural.....	64
3.2.6 Caracterização mecânica.....	64
3.2.6.1 Dureza.....	64
3.2.6.2 Módulo de elasticidade (E)	64
3.2.6.3 Resistência à flexão	65
3.2.6.4 Tenacidade à fratura.....	65
3.2.7 Caracterização térmica	66
3.2.7.1 Coeficiente de expansão térmica linear (CETL).....	66
3.2.7.2 Condutividade térmica	66

3.3	PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS FERRAMENTAS DE USINAGEM DE VITROCERÂMICO	66
3.3.1	Ferramenta de vitrocerâmico LZS.....	67
3.3.2	Testes de usinagem	68
3.3.3	Avaliação de desempenho das ferramentas de usinagem	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	PRECURSOR VITROCERÂMICO	73
4.1.1	Composição química, estrutura e densidade	73
4.1.2	Distribuição granulométrica e morfológica dos pós	74
4.1.3	Comportamento térmico	75
4.2	MATERIAL VITROCERÂMICO	79
4.2.1	Comportamento durante sinterização e cristalização	79
4.2.2	Estrutura e microestrutura.....	81
4.2.3	Propriedades mecânicas.....	89
4.2.4	Propriedades térmicas.....	93
4.3	CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO DAS FERRAMENTAS DE MATERIAL VITROCERÂMICO NA USINAGEM	95
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	107
5.1	CONCLUSÕES	107
5.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	109
	REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A ferramenta de corte como instrumento que possibilita a produção de outros utensílios, principalmente domésticos, já era utilizada pelo homem desde a pré-história. Com o tempo a ferramenta de corte foi sendo aperfeiçoada e também a qualidade dos materiais utilizados na sua fabricação, como madeiras cada vez mais duras, pedras e vidros naturais afiados e, mais recentemente, metais, compósitos e cerâmicos que evoluíram de maneira a permitir a obtenção de ferramentas e matrizes com melhores desempenhos para uma aplicação específica (FERRARESI, 2003). De fato, na década de 80, estimava-se que grande parte (cerca de 80%) de todas as peças e componentes manufaturados necessitava de usinagem antes de serem consideradas peças acabadas (DIETER, 1986). Atualmente, mesmo com métodos de manufatura que, em muitos casos, possibilitam a obtenção de peças e componentes praticamente na forma final, as operações de usinagem não podem ser eliminadas. Há casos em que os requisitos de projetos, quanto à forma, geometria e dimensões de uma determinada peça/componente, somente são atendidos por meio de operações de usinagem. Portanto, existe a preocupação com o desenvolvimento de novos materiais para produção de ferramentas de corte com melhor desempenho e competitivas no mercado (JESUS, 2004), haja vista que a etapa de usinagem normalmente contribui com aproximadamente 30% dos custos finais de fabricação de um componente (LUIZ; GALVANINI; MACHADO, 2008).

Das diversas variáveis que afetam o bom desempenho das operações de usinagem, a ferramenta de corte, embora pequena e de custo relativamente baixo, é a mais crítica. Além disso, os acessórios e as máquinas constituem outro elemento chave no desenvolvimento da tecnologia de usinagem, tanto em relação aos materiais quanto ao projeto (NOVASKI; CORRÊA, 1998). Na produção de componentes, dois fatores são fortemente influenciados pelas ferramentas de usinagem: a qualidade dos produtos fabricados e os custos de fabricação. De fato, os principais parâmetros que determinam um processo de usinagem, com desempenho otimizado para uma dada aplicação, são: a seleção do material da ferramenta, a geometria da ferramenta, o método de usinagem, a velocidade de corte, o avanço da ferramenta de corte, a profundidade de corte, entre outros, como a lubrificação e a refrigeração.

Controlando-se adequadamente os parâmetros de usinagem, pode-se aumentar a vida das ferramentas durante o processo. Assim, os

materiais utilizados para a fabricação de ferramentas de corte devem apresentar algumas características e propriedades fundamentais, entre as quais, dureza à temperatura ambiente e à temperatura elevada, resistência ao desgaste, resistência à flexão, tenacidade à fratura, resistência ao choque térmico, alta condutividade térmica e suficiente estabilidade química (SHAFFER, 1999; EZUGWU; WANG; MACHADO, 1999).

Nesse contexto, os vitrocerâmicos são materiais que vêm despertando, nos últimos anos, o interesse por parte de pesquisadores e empresas, devido ao seu elevado potencial aplicativo em consequência de sua boa resistência mecânica, química e à abrasão, elevada dureza e coeficiente de expansão térmica variável, de acordo com a composição química. As características e propriedades dos materiais vitrocerâmicos dependem basicamente das propriedades intrínsecas e da morfologia dos cristais formados, da fase vítrea e da porosidade residuais. A fase cristalina, responsável por determinar as propriedades finais de um material vitrocerâmico, é controlada por meio da composição química do precursor vitrocerâmico (vidro) e por meio do ciclo de tratamento térmico aplicado. Desse modo, um número ilimitado de materiais vitrocerâmicos pode ser preparado por meio de processos usuais de fabricação de materiais cerâmicos, visto que a tecnologia mais recente de produção de vitrocerâmicos consiste na sinterização e cristalização de um compacto de pós do precursor vitrocerâmico. Oliveira (1997) pesquisou e desenvolveu um material vitrocerâmico sinterizado, processado a partir do pó, pertencente ao sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$), com propriedades interessantes, particularmente do ponto de vista de sua resistência mecânica e relativamente altas durezas e resistências à abrasão e ao ataque químico.

Com base nos resultados obtidos por Oliveira (1997), vislumbrou-se a possibilidade de experimentar o vitrocerâmico do sistema LZS como uma ferramenta de usinagem. Assim, a utilização de um material vitrocerâmico pode ser uma alternativa válida e completamente nova para a obtenção de uma ferramenta de usinagem com propriedades adequadas e com baixo custo relativo para uma aplicação específica. De fato, os vitrocerâmicos do sistema LZS podem ser fabricados a partir de matérias-primas de uso industrial com custos análogos (preço médio de uma frita industrial igual R\$ 2,00-5,00/kg) ao de uma frita destinada à produção de esmaltes de revestimento cerâmico em escala industrial. Os vitrocerâmicos são consolidados por sinterização de compactos de pó de vidro sob atmosfera oxidante a

temperaturas compreendidas entre 750°C e 950°C, em curtos espaços de tempo (40-60 min).

Nesse contexto, e baseado em testes preliminares e informações da literatura, foi possível ainda melhorar algumas propriedades (tenacidade, dureza, resistência à flexão) dos materiais vitrocerâmicos e, em particular, as do sistema LZS procurando modificar variáveis típicas de processamento mediante aplicação de maiores pressões de compactação, uso de matérias-primas de maior pureza e pós do precursor vitrocerâmico mais finos e intervalos de tempo de tratamento térmicos mais longos.

Assim sendo, essa tese está relacionada ao estudo de material vitrocerâmico do sistema LZS e ao projeto e à obtenção de uma ferramenta de usinagem com geometria definida, a qual foi caracterizada a partir do ponto de vista de suas propriedades típicas, visando a uma aplicação específica que inclua parâmetros de usinagem adequados e materiais a serem testados e identificados. Nesse caso, sem dúvida, é muito importante fixar os principais parâmetros de usinagem e as propriedades intrínsecas do material que afetam a vida da ferramenta. A identificação do principal mecanismo de desgaste atuante foi uma variável considerada para o projeto de uma microestrutura, fundamental para a obtenção de ferramentas com melhor desempenho.

Convém salientar que, até o momento, não foram encontradas informações na literatura sobre o uso de materiais vitrocerâmicos para a fabricação de ferramentas de usinagem. Assim, os resultados obtidos neste trabalho poderão contribuir para esclarecimentos e para trabalhos futuros sobre essa classe de materiais nesse campo de aplicação.

Porém, a principal contribuição desta tese de doutorado está relacionada ao domínio da tecnologia de fabricação de materiais vitrocerâmicos com propriedades melhoradas, possibilitando uma inovação tecnológica, a obtenção de ferramentas de usinagem com custos menores, a partir de um material vitrocerâmico do sistema LZS.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta tese de doutorado está relacionado ao estudo de material vitrocerâmico do sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$), e também à apresentação de projeto para a obtenção de uma ferramenta de usinagem com geometria definida, a qual foi caracterizada do ponto de vista de suas propriedades típicas, visando a uma aplicação específica que inclua

parâmetros de usinagem adequados e materiais a serem testados e identificados.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Preparar e produzir, a partir de formulação selecionada na literatura, certa quantidade de frita do sistema LZS visando à produção de pós adequados para a produção de amostras e corpos de prova;
- b) Caracterizar e avaliar as principais propriedades do precursor vitrocerâmico (frita LZS) produzido de maneira a obter informações que permitam definir critérios para o processamento e a obtenção de vitrocerâmicos com propriedades adequadas;
- c) Caracterizar as principais propriedades do vitrocerâmico do sistema LZS, os quais foram sinterizados, em diferentes temperaturas, por diferentes tempos, e avaliar os resultados, objetivando a seleção das propriedades mais adequadas para a produção de ferramentas de usinagem;
- d) Avaliar a vida das ferramentas preparadas com os materiais produzidos, com propriedades adequadas, e identificar o campo de aplicação, por meio da seleção de materiais normalmente usinados com cerâmicos.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. No primeiro capítulo, faz-se uma breve introdução sobre o tema estudado, procurando-se, assim, justificar o seu desenvolvimento e, também, apresentar os objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo descreve alguns conceitos sobre ferramentas de usinagem com geometria definida e materiais vitrocerâmicos.

No terceiro capítulo são apresentadas as matérias-primas e as metodologias utilizadas para a formulação, processamento e caracterização do precursor vitrocerâmico e dos vitrocerâmicos. Nesse capítulo são também descritas as etapas para obtenção e caracterização da ferramenta de usinagem.

O quarto capítulo apresenta os resultados e a discussão. Nesse capítulo são apresentadas as caracterizações do precursor vitrocerâmico e dos vitrocerâmicos, bem como os resultados dos testes de usinagem.

O quinto capítulo apresenta as conclusões relacionadas aos resultados obtidos e as sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi organizado com o propósito de situar o leitor no contexto do objetivo final do trabalho, já que um maior número de informações e atividades está relacionado ao desenvolvimento e à caracterização dos materiais envolvidos. Assim sendo, a sequência de apresentação foi organizada na ordem inversa do procedimento experimental.

2.1 FERRAMENTAS DE USINAGEM COM GEOMETRIA DEFINIDA

A indústria de ferramentas de usinagem com geometria definida, em particular, busca, constantemente, desenvolver novas ferramentas que inclui substratos e revestimentos adequados às necessidades do mercado, haja vista a grande quantidade de componentes obtidos por usinagem. A usinagem constitui-se em uma técnica de processamento com remoção de material por vezes imprescindível, já que as técnicas de conformação e obtenção de materiais por fusão e solidificação e por sinterização têm limitações quanto à obtenção de componentes com certas geometrias.

2.1.1 Geometria da parte cortante da ferramenta de corte

As ferramentas, de um modo geral, podem ser construídas em forma reta, inclinada, excêntrica, circular e em outras formas que permitam colocar o gume ou gumes cortantes em posições convenientes de trabalho e em equipamentos variados (JESUS, 2004).

Existem algumas normas que objetivam definir os ângulos de corte das ferramentas, dentre elas, a mais completa e conhecida é a DIN 6581 que se refere à “geometria na cunha cortante das ferramentas”. Essa norma, criada em 1960, tem a vantagem de se aplicar a todas as operações de usinagem (JESUS, 2004). Ela considera a distinção entre os ângulos da ferramenta e os ângulos efetivos de trabalho. Os primeiros são obtidos pela medida direta na ferramenta por meio da utilização de instrumentos de medidas e são invariáveis; já os últimos são de grande importância na operação de corte.

A Figura 1 mostra os ângulos e os raios que descrevem a parte cortante da ferramenta de corte.

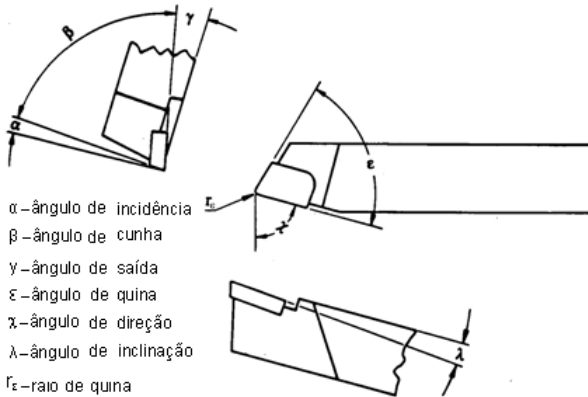


Figura 1- Principais ângulos e raios da ferramenta de corte (MARCKUS, 2001).

Os ângulos da parte cortante da ferramenta servem para determinar a posição e a forma do gume, da face e dos flancos (STEMMER, 1995). Os ângulos na parte cortante são os de incidência (α), cunha (β), saída (γ), direção do gume ou posição (χ), inclinação (λ) e de quina (ϵ). Já os raios são raio de quina (r_ϵ) e o raio do gume (ρ) (FERRARESI, 2003; DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE, 1997).

2.1.2 Desgaste e avarias da ferramenta

Um dos objetivos deste trabalho de pesquisa é avaliar o desempenho da ferramenta projetada quanto aos mecanismos de desgaste, portanto, torna-se necessário reportar algumas considerações sobre o tema.

As ferramentas de corte estão sujeitas a solicitações térmicas, mecânicas e químicas, sendo muito difícil isolá-las durante o processo de usinagem. Essas condições provocam o desgaste da ferramenta, que, por sua vez, afeta negativamente a vida da ferramenta, a qualidade da superfície usinada e sua precisão dimensional (KUMAR; RAJA DURAI; SORNAKUMAR, 2006b).

As principais áreas de desgaste em uma ferramenta de corte estão mostradas na Figura 2, na qual é possível identificar pelo menos três formas:

- a) desgaste de cratera (área A);
- b) desgaste de flanco (área B);

c) desgaste de entalhe (C e D).

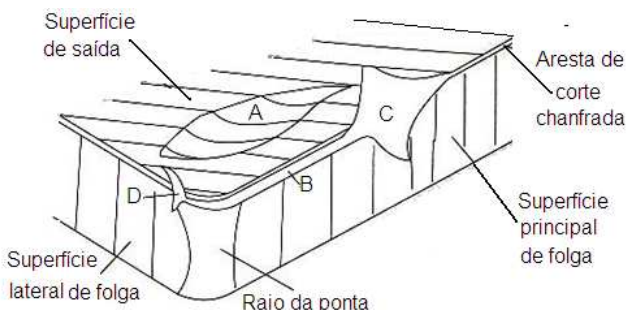


Figura 2- Principais áreas de desgaste de uma ferramenta de corte (MELO; FRANCO; MACHADO, 2005).

- a) **desgaste de cratera:** o desgaste de cratera ocorre na face da ferramenta e a geometria da interface ferramenta/cavaco é afetada. Os fatores mais significativos que influenciam o desgaste de cratera são: temperatura na interface ferramenta/cavaco e afinidade química entre o material da ferramenta e o material da peça. O desgaste de cratera é um desgaste triboquímico, pois resulta da afinidade química entre material da peça e ferramenta (KUMAR; RAJA DURAI; SORNAKUMAR, 2006b). A forma da cratera é caracterizada pela sua profundidade KT e pela distância KM medida da posição do gume até o centro da cratera, conforme a Figura 3. Quando o desgaste de cratera aumenta muito e de flanco estão presentes ou são dominantes, pode ocorrer a quebra da ferramenta;
- b) **desgaste de flanco:** o desgaste de flanco ocorre na face do flanco da ferramenta e é geralmente atribuído ao atrito entre a superfície usinada e a ferramenta. O desgaste de flanco não pode ser evitado, contudo pode ser minimizado pela correta escolha dos parâmetros e das condições de corte, tais como material da ferramenta, geometria da ferramenta, parâmetros de usinagem, refrigeração e lubrificação, entre outros. A largura e altura da marca de desgaste estão mostradas no esquema da Figura 3. Esse desgaste determina o grau de comprometimento da ferramenta para continuar ou não a usinagem;

- c) **desgaste de entalhe:** é uma forma de desgaste de origem química e ocorre normalmente fora da área de contato entre a ferramenta e a peça. Essa forma de desgaste afeta a face e o flanco da ferramenta, podendo causar a falha catastrófica da ferramenta (XAVIER, 2009).

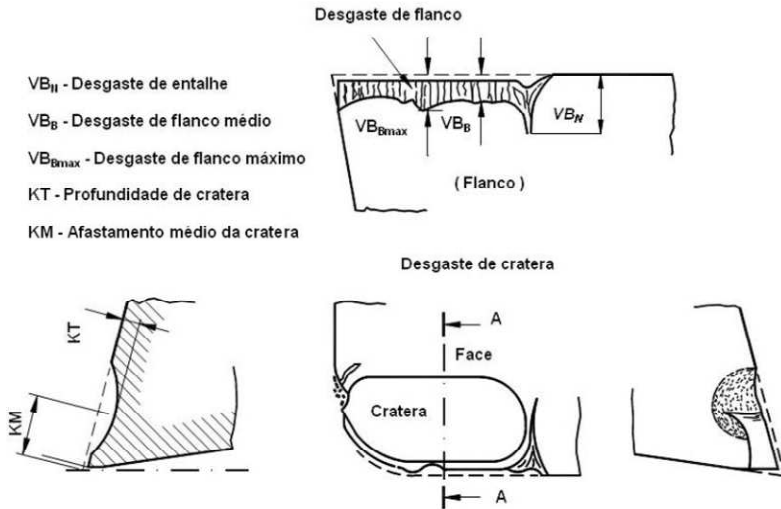


Figura 3- Forma e grandezas de desgaste avaliadas na ferramenta de corte (ISO 3685, 1993).

A norma ISO 3685 (1993) determina os parâmetros de medida dos desgastes desenvolvidos no flanco e na superfície de saída da ferramenta, como mostrado na Figura 3. No flanco mede-se a largura da marca de desgaste (VB); na face mede-se a profundidade de cratera (KT) e a distância do centro da cratera ao gume (KM).

No caso das avarias, elas podem ser subdivididas em:

- a) deformações plásticas;
- b) trincas;
- c) fraturas (lascamentos e quebras).

Em geral, os desgastes se apresentam como falhas contínuas, isto é, possuem comportamento determinístico (podem ser modelados matematicamente) ao longo de sua progressão até a deterioração

completa da ferramenta. Isso permite um controle maior da vida da ferramenta. Por outro lado, as avarias (ou fraturas) são falhas transitórias que ocorrem aleatoriamente, levando a ferramenta ao colapso e, frequentemente são detectáveis depois de ocorridas (WEINGAERTNER; SOUZA, 2002). No lascamento do gume, por exemplo, a superfície usinada pode ficar extremamente danificada, além da quebra, que pode acarretar danos irreversíveis à peça (SOUZA, 2004).

Essas formas de desgaste aparecem na ferramenta de corte, de acordo com o uso durante o processo de usinagem, devido ao surgimento de mecanismos de desgastes que dependem de uma série de fatores. Trent & Wright (2000) citam alguns desses mecanismos:

- a) **abrasão:** caracterizada pelo arrancamento de partículas de material da ferramenta de corte por microsulcamento, microcorte ou microlascamento, em decorrência do escorregamento sob alta pressão e temperatura entre a peça e a ferramenta;
- b) **aderência:** desgaste que ocorre quando o material da peça usinada e a superfície da ferramenta aderem um ao outro, devido à ação das altas temperaturas, pressões na zona de corte e ao fato de que a superfície inferior do cavaco estar quimicamente mais ativa, facilitando a adesão. Durante a usinagem, poderá formar o gume postiço;
- c) **difusão:** quando a temperatura entre a peça e a ferramenta atinge valores elevados, os átomos se tornam móveis procurando uma nova posição de equilíbrio. Esse fenômeno consiste na transferência de átomos de um material para outro, constituídos de elementos químicos que apresentam afinidade entre si. Quanto maiores forem a afinidade química, a temperatura de contato e o tempo de contato, maior será a difusão entre a ferramenta e o cavaco;
- d) **oxidação do material:** é um mecanismo de ação direta. Se o material da ferramenta apresenta afinidade com o oxigênio, sob altas temperaturas, ocorrerá a formação de filmes de óxidos em certas regiões da ferramenta, que são facilmente removidos pelo atrito, gerando desgaste.

O mecanismo de abrasão ocorre em toda faixa de temperatura à qual é submetida uma ferramenta de corte. A adesão se limita a velocidades de corte baixas, ao passo que o mecanismo de difusão e

oxidação só ocorre de forma acentuada para velocidades de corte elevadas, conforme mostra a Figura 4 (KÖNIG; KLOCKE,1997).

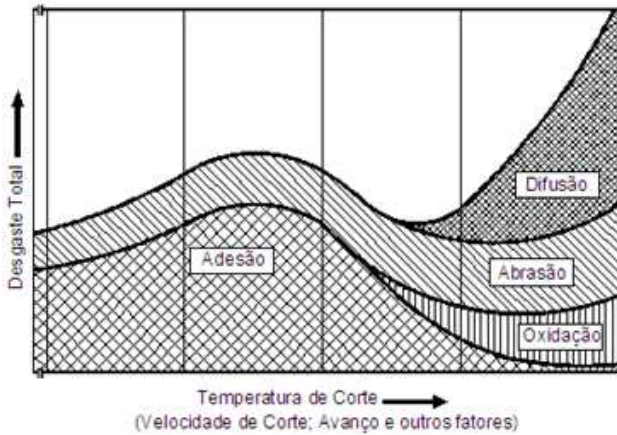


Figura 4- Causa do desgaste na usinagem (KÖNIG; KLOCKE,1997).

2.1.3 Materiais para ferramentas de corte

Existem muitos materiais para ferramentas utilizados e com diferentes propriedades, desempenhos e custos, dependendo da aplicação. De acordo com Diniz et al. (2006), para a seleção criteriosa do material da ferramenta, uma série de fatores devem ser considerados, tais como:

- a) material a ser usinado;
- b) processo de usinagem;
- c) condição da máquina-ferramenta;
- d) forma e dimensões da ferramenta;
- e) custo e material da ferramenta;
- f) condições de usinagem;
- g) condições de operações.

Para Ferraresi (2003) e Diniz (2006), não existe uma classificação geral para os materiais de ferramentas. Entretanto, com base na sua ordem cronológica de desenvolvimento e suas características químicas, eles podem ser agrupados da seguinte maneira:

- a) aços carbono (com ou sem liga);
- b) aços rápidos;
- c) ligas fundidas;
- d) metal duro;
- e) cerâmicas de corte;
- f) nítreto de boro cúbico;
- g) diamantes.

Os materiais de ferramentas têm seu desempenho afetado pela velocidade de corte para usinar uma unidade em volume de material assumindo tempos de vidas iguais, pois altas velocidades de corte e/ou elevadas taxas de remoção de material normalmente culminam com aumento de produtividade (JESUS, 2004).

Com o aumento da velocidade de corte, normalmente o desgaste das ferramentas também é incrementado, em razão das cargas térmicas, abrasivas, adesivas e triboquímicas mais elevadas exercidas sobre as arestas de corte. Por esse motivo, principalmente para processos de usinagem de precisão ou de materiais endurecidos, os materiais de corte mais procurados são aqueles com maior dureza, como por exemplo, a cerâmica (XAVIER; SCHRAMM, 2007).

Velocidades e avanços precisam ser mantidos baixos o suficiente para possibilitar uma vida aceitável da ferramenta, ou então, o tempo perdido com a troca de ferramenta pode diminuir a produtividade ganha pelo aumento da velocidade de corte. As ferramentas de corte devem satisfazer, além das características geométricas, características físicas e mecânicas como elevada dureza a frio e a quente, elevada tenacidade, resistência à abrasão, estabilidade química (SHU,1980), além de baixos custos de produção (STEMMER, 1995).

Verifica-se que nenhum dos materiais utilizados em ferramenta de corte possui todas as qualidades em mais alto grau, pelo contrário, se é excelente em uma em outra não é. Dessa forma, em cada trabalho específico devem-se observar quais exigências primordiais e quais as secundárias para escolher a ferramenta de material apropriado ao caso (STEMMER, 1995).

2.1.4 Descrição dos materiais para ferramentas

Aço carbono

Os aços para trabalho a frio podem ser divididos em aços comuns ao carbono e aços ligados. Os aços não ligados (ao carbono) são os que

têm teor de carbono (C) de até 1,25% e com pequenas quantidades de Si e Mn. Os aços ligados têm aproximadamente 1,25% de carbono, podendo ter até 1,5% de Cr, 1,2% de W, 0,5% Mo e 1,2% de V. As vantagens dos aços ligados em relação aos não ligados são o aumento da resistência ao desgaste e da resistência a quente e maior dureza. Podem ser aplicados para temperaturas de corte de até 200°C. Em razão de sua baixa resistência a quente e da baixa velocidade de corte utilizável, atualmente os aços carbonos, com ou sem ligas, são raramente utilizados para usinagem de metais, sendo utilizados principalmente como ferramentas manuais (SCHROETER; WEINGAERTNER, 2002).

Ligas fundidas

As ligas são constituídas por altas percentagens de tungstênio, cromo e cobalto, podendo variar com o objetivo de se obter variações de dureza e resistência ao desgaste. Em lugar do tungstênio pode ser usado, também em parte, manganês, molibdênio, vanádio, titânio e tântalo e, em lugar do cobalto, o níquel. As ligas fundidas caracterizam-se por sua elevada resistência a quente, o que permite sua utilização em temperaturas de 700 a 800°C, e suas qualidades são intermediárias entre o aço rápido e o metal duro (STEMMER, 1995). Atualmente praticamente não são aplicadas industrialmente.

Aços rápidos

O aço rápido, do inglês “*high-speed steel*” (HSS) é um aço ferramenta de alta liga normalmente contendo elevados teores de carbono, tungstênio, molibdênio, cromo, vanádio, cobalto e nióbio. É assim denominado, porque, quando do seu desenvolvimento, no início do século XX (primeira apresentação pública na Exposição mundial de Paris em 1900) (SANTOS, 1999), era o material de ferramenta que suportava as maiores velocidades de corte (STEMMER, 1995). É um material tenaz, de elevada resistência ao desgaste e elevada dureza a quente (se comparado com os aços carbono para ferramenta), podendo ser utilizado até em temperaturas de corte da ordem de 600°C sem perder sua dureza original. A microestrutura de um aço rápido no estado temperado e revenido é constituída de carbonetos de ligas complexas dispersos em uma matriz de martensita revenida (STEMMER, 1995).

Os aços rápidos fabricados por metalurgia do pó apresentam uma série de vantagens quando comparados com os obtidos pelo processo convencional, devido, principalmente, a uma melhor homogeneidade

macroestrutural (BOEHS et al., 2000). Além disso, existem outras possibilidades de melhorar a qualidade das ferramentas de aço rápido, como por exemplo, a utilização de revestimentos.

Metal duro

O metal duro é um material de ferramenta desenvolvido inicialmente por volta de 1927. Obtido por meio da metalurgia do pó, é constituído por partículas duras (carbonetos) e um ligante, geralmente o cobalto sinterizados. O ligante tem como função constituir a ligação dos carbonetos frágeis, obtendo um corpo resistente. Já os carbonetos fornecem a alta dureza a quente, resistência ao desgaste e à compressão. O metal duro tem como constituição básica carbonetos de tungstênio e cobalto (WC-Co), em que o WC é a parte com elevada dureza, e o Co é o ligante (DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE,1997).

Objetivando melhorar as propriedades físicas e mecânicas de metais duros convencionais, foram desenvolvidos metais duros com a adição de outros elementos de liga (sob a forma de carbonetos e nitretos), cujo objetivo foi obter uma melhoria significativa da durabilidade da ferramenta. Os elementos constituintes adicionados são: carboneto de titânio (TiC), carboneto de tântalo (TaC), carboneto de nióbio (NbC) e nitreto de titânio (TiN), em que cada um destes elementos apresentam propriedades distintas de dureza, resistência à abrasão, tenacidade, condutividade térmica e estabilidade química. O TiC possui um menor coeficiente de atrito, reduzindo o calor gerado. Já o TaC e o de NbC aumentam a tenacidade devido ao refinamento do grão da matriz do metal duro, tendo como consequência o aumento da resistência do gume. Quanto ao TiN, este exibe uma maior estabilidade química que o TiC, propiciando uma menor tendência à difusão na ferramenta (DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE,1997). Outro fator que contribuiu para a melhoria do desempenho das ferramentas de metal duro foi o desenvolvimento de processos de revestimentos duros aplicados sobre o substrato. Isso possibilitou uma expressiva redução dos desgastes das ferramentas, com consequente aumento da produtividade nas linhas de produção da indústria (STEMMER, 1995). Esse processo utiliza determinadas vantagens de alguns materiais com elevada dureza e estabilidade química, que são depositados sobre matrizes de metal duro com propriedades intermediárias. Sua utilização proporciona a redução do coeficiente de atrito entre o cavaco e a ferramenta, redução do fator de recalque do cavaco e do calor gerado no flanco e na face da ferramenta (BORK, 1995).

Cermets

Os Cermets recebem este nome, pois contém uma ou mais fases cerâmicas e uma fase metálica que serve como ligante. Estruturalmente, é um metal duro, isto é, são constituídos de partículas duras ligadas por um metal ligante. As partículas duras são nitretos de titânio e carbonitretos de titânio com diferentes proporções de Ta, W e algumas vezes Mo. O metal ligante pode ser Ni ou Co (DINIZ et al., 2006). A resistência ao desgaste, estabilidade química e dureza a quente são intermediárias entre o metal duro e o material cerâmico; já, a tenacidade no gume é compatível ao metal duro. Além dessas propriedades, os Cermets apresentam alta resistência à oxidação, à formação de gume postiço e alta resistência à deformação plástica (DINIZ et al., 2006). As principais aplicações dos Cermets acontecem no torneamento e fresamento leve, principalmente sem fluido de corte, de aços dúcteis e de aços inoxidáveis e no fresamento em acabamento ou semiacabamento de aços para moldes e matrizes com dureza de até 50 HRC (DINIZ et al., 2006).

CBN

O nitreto de boro cúbico (CBN) é caracteriza-se como o segundo material mais duro utilizado na produção de ferramentas de corte. Foi obtido pela primeira vez em 1957, pela transformação do nitreto de boro de estrutura hexagonal em estrutura cúbica (STEMMER, 1995; KÖNIG; KLOCKE, 1997). O grão de CBN pode ser obtido pelo aquecimento de nitrogênio com boro, em cápsula de metal, com temperatura aproximada de 1800 °C e pressão de 8,5 GPa. Outra maneira de se obter o grão dá-se por meio da alteração da estrutura de forma hexagonal para cúbica, sob grande pressão e altíssima temperatura, mantida, no entanto, em segredo pelos fabricantes. A fabricação na forma de insertos se dá mediante o processo de sinterização, em que os grãos de CBN, juntamente com catalisador, são submetidos à alta temperatura e pressão (KÖNIG; KLOCKE, 1997). Na usinagem, é um material quimicamente mais estável que o diamante e pode usinar algumas ligas ferrosas sem o problema de difusão. Quanto às propriedades mecânicas, sua tenacidade exibe valores similares ao material cerâmico, mas possui uma dureza quase duas vezes maior que a da alumina (DINIZ et al., 2006). A utilização do CBN se dá em operações em que o diamante policristalino não pode ser utilizado ou quando o metal duro não possui a dureza requerida para realizar a tarefa. Seu uso proporciona um tempo de vida

maior à ferramenta, com conseqüente diminuição do tempo em que a máquina permanece parada para troca de ferramenta e ajustagem, além de permitir velocidades e avanços maiores do que as outras ferramentas (DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE,1997). Como desvantagem, pode-se mencionar o alto custo da ferramenta de CBN, sensivelmente maior do que as ferramentas de metal duro e cerâmica (DINIZ et al., 2006).

Diamante

Atualmente existem dois tipos de diamante utilizados na fabricação de ferramentas para usinagem: o natural e o sintético, ambos podendo ocorrer tanto na forma mono como policristalina. Apesar da produção de diamantes sintéticos monocristalinos ser possível tecnicamente, na fabricação de ferramentas de geometria definida, basicamente, são empregados apenas diamantes naturais, pois a produção de diamantes sintéticos monocristalinos com dimensões de 1 a 5 mm ainda não é economicamente viável (KÖNIG; KLOCKE,1997).

Em 1973 foi apresentada, pela primeira vez uma ferramenta com uma camada de diamante sintético policristalino (PCD), constituída de partículas muito finas desse material (DINIZ et al., 2006). O diamante sintético possui dureza inferior ao diamante natural. Apresenta uma estrutura policristalina com distribuição irregular de grãos e, desse modo, uma estrutura isotrópica (STEMMER, 1995; KÖNIG; KLOCKE,1997).

O diamante policristalino, como ferramenta de usinagem, é indicado na usinagem de metais leves, pesados e nobres, além de outros materiais, como: borracha dura e mole, vidro, plásticos, pedras, carvão, grafite e metal duro pré-sinterizado. A aplicação de diamante policristalino como ferramenta não se restringe à usinagem de precisão, pode também ser utilizada na usinagem de desbaste. As ferramentas de diamante monocristalino são adequadas para usinagem de metais leves, pesados e nobres, para a usinagem de borracha mole e dura, usinagem de vidro, de plásticos e, pedras. Sua aplicação principal é a usinagem de precisão, pois as dimensões restritas do gume e a baixa resistência à flexão impossibilitam a utilização de grandes profundidades de corte e avanços. A aplicação de ferramentas monocristalinas é vantajosa quando se tem a exigência de alta qualidade dimensional e de superfície. Assim é possível, por exemplo na usinagem brilhante, com o emprego de ferramentas de diamante superpolidas, fazer uma usinagem praticamente

sem estrias com uma rugosidade R_t na ordem de $0,02 \mu\text{m}$ (KÖNIG; KLOCKE,1997).

Uma limitação da utilização do diamante enquanto ferramenta de corte está na usinagem de ferro e aço, devido à afinidade do ferro ao carbono. O diamante se transforma em grafite na região de contato entre ferramenta e peça, consequência das elevadas temperaturas nesta região. O grafite, por sua vez, reage com o ferro, destruindo rapidamente o gume, tanto na ferramenta monocristalina como na ferramenta policristalina de diamante.

Cerâmica de corte

O material cerâmico é citado como ferramenta de corte antes do início da Segunda Guerra Mundial (WERTHEIM; AGRANOV, 1986), quando os primeiros experimentos foram realizados, passando por uma série de aperfeiçoamentos na sua fabricação até que alcançasse uma parte significativa do consumo de ferramentas na década de 80 (DINIZ et al., 2006).

As cerâmicas de corte são classificadas de acordo com a sua composição, e estão divididas em cerâmicas (DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE,1997):

- a) óxidas;
- b) mistas;
- c) sem óxidos à base de nitreto de silício (Si_3N_4).

Como ferramenta de corte, a cerâmica mostra as seguintes qualidades (STEMMER, 1995; KÖNIG; KLOCKE,1997):

- a) alta dureza a quente, permitindo altas velocidades de cortes;
- b) elevada estabilidade química do óxido de alumínio (por exemplo), não havendo fenômenos de oxidação e difusão;
- c) alta resistência à compressão;
- d) baixo coeficiente de atrito.

Isso permite que operem com velocidades de corte superiores às das ferramentas de metal duro, resultando em aumento da taxa de remoção de cavaco e melhor acabamento da superfície. Outra vantagem que pode ser citada é a grande quantidade de calor gerado que é liberado juntamente com os cavacos, tendo como consequência menos calor gerado na peça usinada, no inserto e no porta-ferramenta. O maior

problema das cerâmicas, que limita sua aplicação mais ampla na usinagem, é a falta de tenacidade, o que resulta em quebra ou lascamento. Devido à fragilidade das cerâmicas, os defeitos superficiais nas ferramentas (como lascamento produzidos durante a usinagem) agem como amplificadores de tensão, provocando a fratura da ferramenta durante a usinagem (MALÈRE; RIBEIRO; RIBEIRO, 2007; CAIN; MORRELL, 2001). Sendo assim, o uso mais apropriado para as cerâmicas é aquele que provoca desgaste apenas por abrasão ou desgaste químico, evitando lascamentos, que encurtam a vida da ferramenta ao se propagarem ou ao induzir fraturas. Outro problema que limita a aplicação das cerâmicas de corte, com exceção do diamante, é sua baixa condutividade térmica, sendo muito sensível a variações bruscas de temperatura. Por esse motivo, as ferramentas de cerâmicas não são recomendadas para usinagem de corte interrompido ou com uso de refrigerante (CAIN; MORRELL, 2001).

As cerâmicas óxidas ou puras são caracterizadas por apresentarem um teor superior a 90% de óxido de alumínio (Al_2O_3), que lhe confere a cor branca característica desse material. São largamente empregadas para usinagem de materiais duros como ferros fundidos com larga faixa de dureza, aço-carbono e aço-liga com faixa de dureza de 34 a 66HRC, porque possuem alta dureza a quente e estabilidade química muito boa (KUMAR; RAJA DURAI; SORNAKUMAR, 2006a).

Ao grupo das cerâmicas mistas pertencem os materiais óxidos com menos de 90% de Al_2O_3 , mas que são complementados com fases metálicas de carbeto e/ou nitreto de titânio (TiC/TiN) que proporcionam sua cor mais escura. Essas combinações aumentam a resistência à abrasão e reduzem a sensibilidade ao choque térmico da cerâmica, devido ao aumento da condutividade térmica. São aplicadas na usinagem de desbaste e acabamento de ferro fundido branco, maleável, nodular e cinzento, até uma dureza de 700 HB (DINIZ et al., 2006; KÖNIG; KLOCKE, 1997).

As ferramentas de cerâmica à base de nitreto de silício (Si_3N_4) são cristais Si_3N_4 , com uma fase intergranular de óxido de silício (SiO_2) que são sinterizados na presença de alumina e/ou de óxido de ítrio (Y_2O_3) e de manganês (MgO) (DINIZ; FERRER, 2008). Sua fabricação é realizada pela técnica da metalurgia do pó, mas de difícil sinterização. O nitreto de silício é reconhecido como um dos materiais cerâmicos mais tenazes, apresentando elevada qualidade em função de sua dureza, resistência ao desgaste abrasivo, choque térmico e boa tenacidade, porém é péssimo em relação à estabilidade química. Seu principal

campo de aplicação é na usinagem do ferro fundido cinzento, em que o cavaco de característica curta não tende a causar difusão na ferramenta (SANDVIK, 2006).

Para utilizar ferramentas de cerâmica, a máquina-ferramenta deve ser capaz de operar à alta velocidade para aproveitar a característica de resistência a quente desse material. A máquina não deve apresentar vibrações indevidas durante o corte, pois estas aumentam a probabilidade de lascamento e trincas na ferramenta. As tensões nas regiões de pressão dos grampos sobre as ferramentas devem ser baixas, para evitar as concentrações de tensão. Os calços e as superfícies de apoio das ferramentas devem ser planos ou ajustar-se perfeitamente à forma das mesmas. O porta-ferramenta adequado deve ser posicionado com o menor comprimento em balanço e sempre que possível o torneamento deverá se iniciar com chanfro (MALÈRE; RIBEIRO; RIBEIRO, 2007).

O comportamento do desgaste das ferramentas de cerâmicas tem que ser bem compreendido para sua efetiva aplicação na usinagem dos materiais. Estudos realizados por Kumar, Raja Durai e Sornakumar (2006a) sobre o desgaste de ferramentas de cerâmicas na usinagem de aço inoxidável martensítico (60HRC), mostraram que todas as ferramentas investigadas sofreram desgaste de flanco a baixas velocidades de corte. As ferramentas de alumina com 3,5% de zircônia e as cerâmicas mistas sofreram desgaste de entalhes com velocidades acima de 220 m/min, enquanto que a ferramenta de alumina reforçada com *whiskers* de SiC foi afetada por desgaste de cratera com velocidades acima de 200 m/min, devido à afinidade química entre o carbetto de silício e o ferro. O estudo também mostrou que a vida das ferramentas de cerâmica mista foram ligeiramente superior a vida das outras ferramentas.

Lo Casto et al. (1999) investigou o desempenho de insertos de cerâmicas comerciais na usinagem de aço inox AISI 310 e verificou que as ferramentas de cerâmicas óxidas (alumina + zircônia) são muito sensíveis ao desgaste de entalhe. Já, as ferramentas de cerâmicas (alumina reforçada com *whiskers* de SiC) apresentam desempenho ligeiramente melhor, apesar do mecanismo de desgaste relacionado à afinidade química.

Hong (1990) conduziu estudos sobre o desgaste de várias ferramentas de cerâmica na usinagem de aço AISI H13 (43-48 HRC). Observou que as ferramentas de cerâmicas óxidas e mistas são mais adequadas para a usinagem de aços endurecidos do que outras ferramentas de cerâmicas. Isso se dá devido à maior resistência ao

desgaste de flanco. Foi observado também que o desgaste de cratera foi significativo nas ferramentas de alumina reforçada com *whiskers* de SiC.

De acordo com Luo et al. (1999), ocorreu desgaste do tipo abrasivo e adesivo nas ferramentas de cerâmicas na usinagem do aço AISI 4340 (50HRC). A Figura 5a mostra as características de desgaste da face da ferramenta e a Figura 5b evidencia o ponto A da figura 5a, em que mostra os pontos B e C. O ponto B indica vestígios abrasivos, e ponto C, uma camada aderida ao gume.

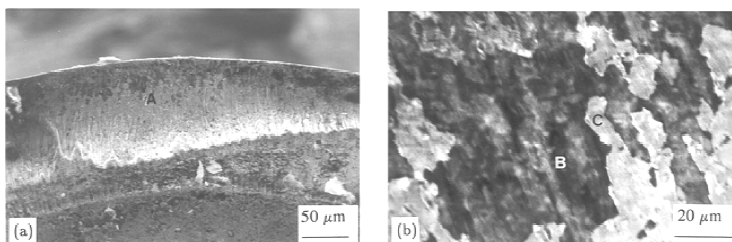


Figura 5- (a) região de desgaste da ferramenta de corte de cerâmica; (b) ampliação do ponto A (LUO et al., 1999).

Xu et al. (2009) desenvolveram um compósito cerâmico multifásico de $Al_2O_3/Ti(C,N)/SiC$ para ferramenta de corte, que apresentou boa resistência ao desgaste na usinagem de aço ferramenta e ferro fundido cinzento, sob diferentes condições de corte. Na usinagem do aço ferramenta, em baixas velocidades de corte, o principal tipo de desgaste foi o desgaste de flanco, com desgaste de cratera desprezível e para altas velocidades de corte o principal tipo de desgaste foi o adesivo. Por outro lado, na usinagem do ferro fundido o principal tipo de desgaste foi o desgaste abrasivo e para altas velocidades o desgaste adesivo foi intensificado.

Dessa forma os principais mecanismos de desgaste das ferramentas de cerâmicas são: abrasão, adesão e fratura. As ferramentas de cortes estão sujeitas à alta tensão localizada, a altas temperaturas, ao atrito do cavaco com a face da ferramenta, ao atrito das superfícies usinadas com o flanco da ferramenta. Essas condições induzem ao desgaste da ferramenta que, por sua vez, afeta negativamente a vida da ferramenta, a qualidade da superfície usinada e a precisão dimensional.

2.2 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

2.2.1 Definição e características

Os vitrocerâmicos são materiais sólidos inorgânicos policristalinos contendo uma fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros sujeitos à cristalização controlada (PARTRIDGE; PHILLIPS, 1991; STRNAD, 1986). No entanto, vitrocerâmicos obtidos a partir de compactos de pós de seus precursores (vidros) e consolidados por sinterização e cristalização podem possuir, além da fase ou das fases cristalinas e da fase vítrea residual, porosidade residual.

As primeiras tentativas de preparar materiais vitrocrystalinos foram feitas por Reamur em 1739, mas o problema da transformação controlada de um material vítreo em uma cerâmica policristalina foi resolvido nos laboratórios da Corning Glass Works (USA), por S.D. Stookey, somente em 1957. A técnica utilizada, que previa um primeiro tratamento térmico de nucleação seguido de cristalização, obteve grande sucesso, tanto no campo da pesquisa quanto na indústria, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades interessantes do ponto de vista estético e tecnológico (STOOKEY, 1958).

Os vitrocerâmicos são materiais relativamente novos, com aplicações em diferentes setores da indústria, devido as suas características específicas e propriedades que variam dentro de grandes intervalos (SOUSA, 2007).

As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da fase vítrea residual formada e também da porosidade residual que constitui esses materiais. O tipo de fase cristalina e as propriedades dos materiais vitrocerâmicos podem ser controlados, portanto, pela composição química do precursor vitrocerâmico e do tratamento térmico aplicado (sinterização e cristalização) (OLIVEIRA; ALARCON, 1998; MARGHUSSIAN et al., 2000; YU et al., 2003).

De acordo com a principal fase cristalina presente, podem-se agrupar os vitrocerâmicos em seis grupos (OLIVEIRA; ALARCON, 1998):

a) espodumênio- β : o espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) é obtido pela nucleação a 780°C e sucessivo tratamento térmico de crescimento de cristais a 1125°C . A nucleação é promovida pelo TiO_2 . Esse vitrocerâmico tem sua principal aplicação em utensílios usados para assar alimentos.

b) quartzo-β: com composição química similar à dos vitrocerâmicos contendo espodumênio-β, é caracterizado por apresentar cristais finíssimos (solução sólida de quartzo-β), os quais conferem transparência e baixíssimo coeficiente de expansão térmica. A temperatura de tratamento térmico é limitada a 900°C, pois temperaturas superiores transformariam o quartzo-β em espodumênio-β. Como agente nucleantes são utilizados TiO_2 e ZrO_2 . São adequados à fabricação de espelhos de telescópio e podem ser usados como utensílios para assar alimentos.

c) cordierita: vitrocerâmicos à base de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) são caracterizados por apresentarem elevada resistência mecânica e resistividade elétrica, sendo muito utilizados como cápsula de antenas de radares e para contenção de pontas de mísseis.

d) micas: esses vitrocerâmicos são constituídos de micas de vários tipos, todas contendo flúor. Devido às estruturas dos cristais de mica (em forma de lâminas), esses vitrocerâmicos podem ser usinados com tolerâncias dimensionais relativamente estreitas ($\pm 0,01$ mm).

e) silicatos de lítio: esses vitrocerâmicos são fotossensíveis, a cristalização é induzida pela luz ultravioleta devido à presença de CeO_2 que age como sensibilizante e da prata metálica que age com nucleante de cristais de metasilicato de lítio (Li_2SiO_3). O disilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) é outra fase cristalina que normalmente está presente nessa classe de vitrocerâmicos. O vitrocerâmico do sistema LZS, foco desse trabalho, apresenta, entre outras, essas fases cristalinas.

f) vitrocerâmicos à base de escórias siderúrgicas: obtidos a partir de escórias, estes materiais vitrocerâmicos são utilizados principalmente, devido a sua elevada resistência à abrasão, para pavimentação e, em geral, como material de construção (sobretudo industrial).

2.2.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Portanto, na fabricação de vidros projetados para a produção de materiais vitrocerâmicos sinterizados, isto é, a partir dos pós de seus precursores, é importante observar alguns cuidados especiais em cada etapa do processo (Figura 6) (OLIVEIRA, 2002).

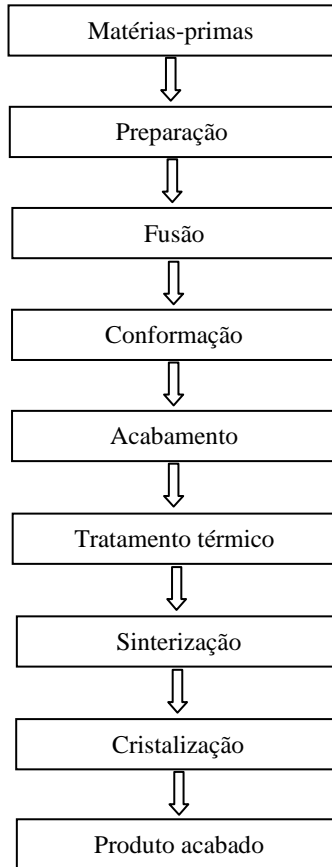


Figura 6- Fluxograma geral do processamento de materiais vitrocerâmicos (OLIVEIRA, 2002).

As matérias-primas, devidamente selecionadas para atender uma determinada composição química, são misturadas a seco e fundidas, e o líquido homogêneo obtido é vazado em água para a obtenção de uma frita do precursor vitrocerâmico. A frita obtida é moída, geralmente, a úmido, de modo que pós, com tamanhos médios de partículas entre 5 e 20 μm , dependendo do processo, são utilizados. Os pós obtidos são granulados a úmido com a adição de agentes plastificantes/ligantes e/ou defloculantes de maneira que resultem adequados para o processo de conformação/compactação. Diversas formas de processamento têm sido estudadas, tais como compactação uniaxial (RABINOVICH, 1985),

extrusão, (RABINOVICH, 1985; BERTAN et al., 2009), moldagem por injeção (RABINOVICH, 1985; OLIVEIRA et al., 2005) e laminação (REITZ et al., 2008). Dentre as aplicações de maior interesse, pode-se mencionar a aplicação de uma fina camada desse material como proteção ao desgaste (MONTEDO; OLIVEIRA, 2007), como filtros (RAMBO et al., 2007) e, mais recentemente, como placas na indústria eletrônica (GOMES, 2008).

Operações de acabamento, algumas vezes, são requeridas após a etapa de conformação, quando se tratar de vitrocerâmicos obtidos pelo processo clássico da tecnologia do vidro. Por outro lado, os vitrocerâmicos sinterizados, após processo de conformação, são tratados termicamente tal que a sinterização e a cristalização normalmente ocorrem em um único ciclo. Algumas vezes, quando são adicionados ligantes orgânicos para melhorar a resistência a verde dos compactos de pós, deve-se prever uma etapa de eliminação (queima: $\sim 300\text{-}400^\circ\text{C}$) desses ligantes antes que ocorra o processo de densificação do material. A sinterização, nesse caso, ocorre por fluxo viscoso.

A cristalização dos vidros é um fenômeno que está relacionado, do ponto de vista termodinâmico, com a diminuição da energia livre do sistema. O mecanismo relacionado ao fenômeno da nucleação cristalina pode ser de tipo homogêneo ou heterogêneo. Quando a nucleação dos cristais acontece de maneira homogênea, a composição química do cristal formado é a mesma do precursor vitrocerâmico. No entanto, quando a nucleação dos cristais se produz de modo heterogêneo, estes apresentam composição química diferente do precursor vitrocerâmico. Nesse caso, a nucleação se origina na superfície de impurezas, em partículas introduzidas como agente de nucleação e também na superfície livre do material. Na prática, a nucleação de cristais é produzida majoritariamente de maneira heterogênea, pois a energia de ativação envolvida, nesse caso, é sempre menor e, no limite, é igual àquela necessária para a nucleação homogênea (NAVARRO, 1991).

A cristalização pode ocorrer de duas maneiras:

- a) na superfície: os cristais crescem perpendicularmente à superfície;
- b) volumétrica: os cristais são nucleados uniformemente em todo o volume do material. Nesse caso, a nucleação pode ser também heterogênea.

A cristalização de superfície ocorre mais facilmente porque a superfície é mais susceptível à contaminação e à mudança de

composição devido à evaporação seletiva (menor energia de ativação); enquanto a cristalização volumétrica requer um maior grau de super-resfriamento (maior energia de ativação). Uma importante consequência do mecanismo de cristalização ser do tipo de superfície é que a sinterização do vitrocerâmico é melhorada (RABINOVICH, 1982). Segundo esse autor, na cristalização volumétrica há um aumento da viscosidade do sistema, piorando a sinterabilidade.

A introdução de agentes de nucleação pode induzir à cristalização, ao longo de todo o volume do material, e aumenta o número de núcleos formados por unidade de volume e de tempo. Os vidros, especialmente aqueles formulados para serem convertidos em vitrocerâmicos, requerem geralmente um ou mais ciclos de tratamentos térmicos. A relação entre tempo e temperatura pode ser crítica. A taxa de aquecimento e o tempo de tratamento a diferentes temperaturas assumem um papel importante na nucleação e no desenvolvimento da fase cristalina desejada e, portanto, na microestrutura resultante. Quando ocorre a cristalização de um vidro, sua densidade aumenta e por consequência, o vitrocerâmico se contrai. Essa contração é geralmente pequena, da ordem de 1 a 5% do volume, e devem-se ter cuidados especiais durante o processamento para garantir uniformidade do produto acabado (OLIVEIRA, 2002).

2.2.3 Propriedades e aplicações dos vitrocerâmicos

O conjunto de propriedades inerentes aos cristais formados a partir do precursor vitrocerâmico determina, por sua vez, o potencial de aplicação dos vitrocerâmicos. Entre as características mais interessantes desses materiais, incluem-se baixos coeficientes de expansão térmica, transparência ótica, elevada resistência química e mecânica e ao desgaste por abrasão, além de boa tenacidade.

A escolha do sistema vitrocerâmico, o desenvolvimento da morfologia dos cristais e a microestrutura nas várias fases do processo determinam o comportamento do material para uma determinada aplicação.

Durante os últimos 30 anos, uma grande quantidade de materiais vitrocerâmicos foi introduzida no mercado. A Tabela 1 apresenta alguns dos mais importantes materiais vitrocerâmicos comerciais, com indicações de suas principais fases cristalinas, propriedades e aplicações (OLIVEIRA, 2002).

Tabela 1- Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações (SOUSA, 2004).

Sistema	Nome comercial	Fase cristalina	Propriedades	Aplicações
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Pyroceram (9608)	Espudomênio- β	Material opaco com baixo coef. de expansão e quimicamente durável	Utensílios de cozinha resist. ao choque térmico e ao calor, etc
	Fotoceram	Metassilicato de lítio e dissilicato de lítio	Material opaco, com excelentes propriedades dielétricas e boa resistência mecânica e química.	Pequenos componentes de precisão, etc
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Cer-vit	Quartzo- β	Pode ser transparente ou opaco. Coef. de expansão térmico muito baixo, alta resistência ao choque térmico, boa resistência mecânica e química.	Muitas aplicações. espelhos, componentes de telescópios, ópticos em geral, lasers, placas de aquecimento para alimentos, etc
	Pyroceram (9606)	Cordierita	Elevada resistência mecânica, opaco, excelente propriedade elétricas, elevada resistência à abrasão, transparente a ondas de radar.	Cápsulas de mísseis, cápsulas de radares, antenas de micro-ondas.
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Slagceram	Wollastonita, anortita, diopsita.	Alta resistência mecânica e ao desgaste abrasivo.	Pavimentos que necessitam de elevada resistência ao desgaste abrasivo.

2.2.4 Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS)

Os vitrocerâmicos pertencentes ao sistema LZS apresentam uma série de interessantes propriedades técnicas, tais como: elevada resistência mecânica, elevada dureza na superfície, elevada resistência à abrasão e química, boa resistência ao choque térmico, entre outras que podem variar dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregados (OLIVEIRA, 1997).

O vitrocerâmico do sistema LZS é obtido por sinterização do pó do precursor vitrocerâmico, mediante aplicação de um único ciclo de tratamento térmico (sinterização e cristalização). Isso acontece devido à elevada energia de superfície das partículas do pó de vidro, que exerce um efeito catalítico na etapa de sinterização e cristalização.

Oliveira (1997) investigou amplamente esse sistema ternário, variando a composição de ZrO_2 entre 0 e 13,04% molar para vidros de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ de 70/30 a 78/22. Oliveira experimentou várias adições de ZrO_2 a um vidro do Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e concluiu que o teor molar de ZrO_2 de 13% representa o limite máximo de solubilidade permitido desse óxido nesse sistema, sem formar silicato de zircônio cristalino no precursor vitrocerâmico.

Oliveira (1997) observou, ainda, que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ resulta em um aumento da viscosidade do sistema induzindo à cristalização de silicatos de zircônio e de lítio em uma temperatura bem definida (cerca de 900°C para composições contendo ~11% em mol de ZrO_2).

Oliveira et al. (2000) investigaram a cinética de cristalização de um vidro de composição molar igual a $22,6\text{Li}_2\text{O}.11,4\text{ZrO}_2.66,0\text{SiO}_2$. Essa composição apresentou temperatura de transição vítrea em torno de 600°C e um pico de cristalização em torno de 860°C . A esse pico de cristalização está associada à formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio, que são responsáveis pelas boas propriedades desse material em relação a essa nova aplicação. A cristalização dessas fases no sistema investigado ocorre sem a adição de qualquer agente nucleante. A máxima densidade de cristais foi de $1,33 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ a 670°C . Com base nos resultados obtidos, Oliveira et al (2000) concluíram que o vitrocerâmico produzido e investigado tem grande potencial para a aplicação em superfícies sujeitas a intenso desgaste por abrasão, como é o caso de pavimentos cerâmicos já que sua dureza e resistência ao desgaste é superior a do quartzo. Tais características, de elevadas durezas e resistências ao desgaste por abrasão e a ataques químicos,

estão relacionadas, sobre tudo, aos cristais de silicato de zircônio formados durante a etapa de cristalização.

Assim, vislumbrou-se, com essa proposta, o estudo desse sistema (LZS) vitrocerâmico como uma ferramenta de usinagem com geometria definida. No entanto, quando se comparam os resultados das propriedades físicas e mecânicas obtidos por Oliveira com as propriedades dos materiais já consagrados como ferramentas de usinagem (Tabela 2), as propriedades do vitrocerâmico LZS, em princípio, estão aquém do esperado, em alguns casos, para um material de ferramenta de elevado desempenho. É importante mencionar que as propriedades do vitrocerâmico LZS, apresentadas na Tabela 2, não foram otimizadas para essa finalidade.

Porém, o estudo visa entre outras coisas encontrar um campo de aplicação desse material como ferramenta de usinagem com geometria definida.

Tabela 2- Propriedades do vitrocerâmico LZS e alguns materiais de ferramenta, (OLIVEIRA, 1997; FERRARESI, 2003; XAVIER, SCHRAMM, 2007).

Propriedades	Vitrocerâmico LZS	Aço rápido	Metal duro	Al ₂ O ₃ (96,5%) ZrO ₂ (3,5%)
Densidade (g/cm ³)	2,65	~8,0	7-15	4,02
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	107±1,2	260-300	520-630	380
Módulo de Resistência à Flexão, σ_f (MPa)	163±9	2500-4000	750-2100	700
Micro Dureza Vickers HV (GPa)	6,05±0,4	7,0-9,0	13,0-17,5	17,30
Coefficiente de Expansão Térmica Linear, α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8,0 – 10,0	9-12	5,0-6,5	8,0
*Temperatura de trabalho (°C)	~640	~600	800-900	>1000

*Temperatura de trabalho: temperatura em que o material começa a perder sua dureza e rigidez.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização desta tese foi utilizada, principalmente a estrutura de laboratórios disponibilizada pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), como:

- a) CERMAT - Núcleo Pesquisa de Materiais Cerâmicos e Vidro
- b) VITROCER Lab - Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
- c) POLICOM - Laboratório de Polímeros e Compósitos
- d) LABMAT- Laboratório de Materiais
- e) USICON - Laboratório de Usinagem e Comando Numérico
- f) LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- g) LCM - Laboratório de Caracterização Microestrutural

Além de outras instituições, como:

- a) Laboratórios do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC);
- b) Università di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)/Itália;
- c) Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Castellón/Espanha.

O fluxograma da Figura 7 apresenta as etapas envolvidas na realização deste trabalho de pesquisa.

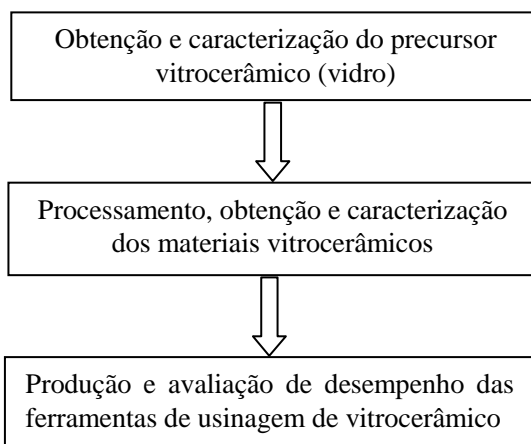


Figura 7- Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho.

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO (VIDRO)

3.1.1 Obtenção do precursor vitrocerâmico

Uma batelada de um vidro de composição/formulação $9,56\text{Li}_2\text{O}.22,36\text{ZrO}_2.68,08\text{SiO}_2$ (% em massa) foi preparada, a partir de matérias-primas disponíveis comercialmente, carbonato de lítio (Li_2CO_3), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2). A batelada, para produzir aproximadamente 2 kg de vidro, foi introduzida em cadinho de platina e fundida a $1550 \pm 5^\circ\text{C}$, em forno elétrico, por 7 h. O fundido foi vazado em água e as fritas obtidas foram secas em estufa a 110°C . Uma pequena quantidade do fundido foi vertido em molde de cobre para obtenção de um bastão para a análise de expansão térmica. A frita obtida (vidro) foi, então, colocada em um jarro revestido de porcelana, contendo bolas de alumina e moída a seco em um moinho de alta energia (tipo periquito), por 30 min. O pó obtido foi passado em peneira de malha 270 mesh ($53\ \mu\text{m}$). O pó peneirado foi colocado em um tubo plástico com bolas de alumina e água, permanecendo por 48 h no moinho cilíndrico rotativo (tipo gira jarro), até que o tamanho médio de partícula fosse de 5 a $10\ \mu\text{m}$. Posteriormente, a suspensão foi seca em estufa a 110°C por 2 h e desagregada.

3.1.2 Caracterização do precursor vitrocerâmico LZS

O precursor vitrocerâmico foi caracterizado por meio de análise química, análise granulométrica e morfológica, análise estrutural, medida de densidade real e análise térmica.

3.1.2.1 Análise química

A análise química da composição do precursor vitrocerâmico foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X, num equipamento Philips, modelo PW 2400 com tubo de 3 kW e alvo de ródio. A fração de lítio foi determinada por absorção atômica em um equipamento da marca Unican, modelo 969.

3.1.2.2 Análise granulométrica e morfológica

Para determinar a distribuição e o tamanho médio de partículas do precursor vitrocerâmico foi utilizado um analisador de tamanho de

partículas de varredura a laser, modelo CILAS 1064L. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água), com 10% em massa de sólidos e submetidas à agitação para completa desaglomeração das partículas. Uma porção de suspensão foi, então, inserida no equipamento e realizada a leitura para determinação da distribuição de tamanho das partículas. Já, a morfologia das partículas do pó vítreo foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL-30). As amostras foram dispostas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

3.1.2.3 Análise estrutural

Para investigar a natureza amorfa do precursor vitrocerâmico, foi utilizado um difratômetro de raios X Philips modelo X'Pert. Os parâmetros de análises foram:

- a) radiação = $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$;
- b) tensão = 40 kV;
- c) corrente elétrica = 30 mA;
- d) passo = $0,02^\circ$;
- e) tempo por passo = 2 s
- f) ângulo de varredura (2θ) = $03 - 80^\circ$.

3.1.2.4 Determinação da densidade

A densidade real do precursor vitrocerâmico foi determinada por picnometria ao hélio, utilizando o equipamento (AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA).

3.1.2.5 Análises térmicas

A curva de retração térmica linear do precursor vitrocerâmico (vidro) foi obtida por meio de um dilatômetro ótico (Expert System solution S.r.l. Misura). O vidro foi aquecido até 1100°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante. A partir dessa curva, foi possível determinar as temperaturas de início e fim do processo de densificação, e a energia de ativação para o primeiro estágio de sinterização com taxa de aquecimento constante.

A curva de expansão térmica foi obtida, a partir do vidro não tratado termicamente, na forma de um bastão. Essa curva foi utilizada para determinar o coeficiente de expansão térmica linear do vidro LZS

(CETL), na faixa de temperatura de 26-500°C e as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_s). Para se obter essa curva foi utilizado um dilatômetro Netzsch DIL 402 C.

Por meio de um equipamento Netzsch, STA EP 409, foi obtida a curva de análise térmica diferencial (ATD). A partir da mesma, foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_f), o mecanismo predominante de cristalização, a energia de ativação para cristalização e as reações físico-químicas que ocorrem com o material, quando tratado termicamente. As análises foram feitas em atmosfera oxidante, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 1100°C, usando-se um cadinho de alumina vazio como material de referência.

3.1.2.6 Energia de ativação para sinterização e cristalização

Foram utilizados dois métodos para determinar a energia de ativação para o primeiro estágio da sinterização. O primeiro baseia-se nos dados de retração linear ($\Delta l/l_0$) de acordo com Young e Cutler (1970). Assim, construiu-se o gráfico $\ln(\Delta l/l_0)$ vs. $1/T$, e a partir da curva desse gráfico, foi possível determinar, por meio da função matemática (Equação 1), proposta por Woolfrey e Bannister (1972), a energia de ativação térmica para o primeiro estágio de sinterização.

$$\ln\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = -\frac{Q}{R(n+1)}\frac{1}{T} + C \quad (1)$$

Em que: Q (kJmol^{-1}) é a energia de ativação; R ($8,314 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) é a constante dos gases perfeitos, T (K) é a temperatura e n é uma constante associada ao mecanismo dominante de sinterização no estágio inicial e pode assumir valor zero para fluxo viscoso, um para difusão através da estrutura cristalina e dois quando a difusão é por meio do contorno de grão.

O segundo, o método de Dorn, descrito por Bacmann e Cizeron (1968), utiliza a expressão matemática (equação 2) para determinar a energia de ativação (Q), para o primeiro estágio de sinterização.

$$Q = \left[\frac{RT_1T_2}{T_1-T_2}\right] \ln\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right) \quad (2)$$

Em que: γ_1 e γ_2 são as retrações térmicas lineares nas temperaturas $T_1(K)$ e $T_2(K)$, respectivamente.

O método da primeira derivada da curva ATD para cristalização de superfície (dATD/dT), sugerido por Marota et al. (1982) e utilizado por Barbieri et al. (1993), foi usado para determinar a energia de ativação para cristalização de superfície por meio da equação 3.

$$\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = 1,59 \quad (3)$$

Em que: Q é a energia de ativação para cristalização (kJ.mol^{-1}); R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); $T_{f1}(K)$ e $T_{f2}(K)$ são, respectivamente, os picos (temperatura) da derivada correspondentes ao primeiro e segundo pontos de inflexão da curva ATD; e o valor 1,59 é a constante quando o mecanismo de cristalização de superfície é dominante.

3.2 PROCESSAMENTO, OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS LZS

3.2.1 Obtenção de compactos de pós

O pó do precursor vitrocerâmico LZS obtido foi prensado uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica em matrizes de aço, com diferentes geometrias, a 100 MPa, visando à obtenção de corpos de prova para fins específicos e com as seguintes dimensões:

- a) corpos de prova com diâmetro e altura nominais de 10 e 6 mm, utilizados para os ensaios de dureza *Vickers*, retração térmica linear, densidade, difração de raios X e dilatométrica;
- b) corpos de prova na forma de paralelepípedo com dimensões nominais de 6x12x46 mm, utilizados em ensaio de flexão, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura;
- c) corpos de prova na forma de paralelepípedo com dimensões nominais de 16,5x16,5x7,0 mm, utilizados para a preparação das ferramentas de usinagem;
- d) corpos de prova com diâmetro e altura nominais de 30 e 8 mm, utilizados para ensaios de condutividade térmica.

3.2.2 Sinterização e cristalização

Os corpos de prova obtidos foram secos em estufa a 110°C, por 2 h. Posteriormente, foram tratados termicamente (sinterização/cristalização) nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C, durante diferentes intervalos de tempo (15, 30, 60 e 120 min), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriados até a temperatura ambiente. Para o tratamento térmico (sinterização/cristalização) foi utilizado um forno elétrico Jung, modelo 0213.

3.2.3 Variação dimensional e densificação

A fim de determinar a retração térmica linear dos vitrocerâmicos LZS, tratados termicamente, foram utilizados cinco corpos de prova, citados na letra (a) do item 3.2.1, para cada condição de tratamento térmico. As dimensões dos corpos de prova foram medidos antes e depois da sinterização/cristalização, com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, CD-6" CSX-B) com 0,01 mm de resolução. A retração térmica linear foi calculada por meio da Equação 4.

$$R_t = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Em que: R_t é a retração térmica linear (%), L_i é a medida da altura da amostra não tratada termicamente (mm) e L_f é a medida da altura da amostra sinterizada/cristalizada (mm).

A densidade aparente foi medida, aplicando-se o princípio de Arquimedes com imersão em água a 20°C, utilizando-se um equipamento Mettler Toledo modelo XS205 Dual Rangel. A densidade real de cada amostra foi determinada por picnometria ao gás hélio, utilizando-se um equipamento AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA. A densidade relativa foi calculada, relacionando as medidas de densidade aparente e real das amostras conforme a Equação 5.

$$D_{rel} = \left(\frac{D_{ap}}{D_{real}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Em que: D_{rel} é a densidade relativa (%), D_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3) e D_{real} é a densidade real do sólido (g/cm^3). Portanto, a porosidade de cada uma das amostras pode ser calculada por meio da Equação 6.

$$P (\%) = (1 - D_{rel}) \cdot 100 \quad (6)$$

Em que: P é a porosidade (%).

3.2.4 Identificação e quantificação das fases

Com o intuito de analisar as fases cristalinas formadas, após as diferentes condições de tratamento térmico, foi utilizado o difratômetro de raios X, já descrito no item 3.1.2.3 (Análise estrutural). Para identificação das fases cristalinas formadas, utilizou-se o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD 2011).

O método de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi utilizado para determinar as quantidades relativas das fases cristalinas presentes nos vitrocerâmicos LZS, após tratamentos térmicos. O método desenvolvido por Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração. É fundamental conhecer a estrutura das fases cristalinas presentes com um bom grau de aproximação e possuir informações sobre o tipo de estrutura cristalina, coordenadas atômicas, número de ocupação, estado de oxidação dos átomos. Esses dados cristalográficos podem ser encontrados no ICSD (2011). Com auxílio de programas computacionais e dos dados das fases cristalinas presentes, simula-se o espectro teórico das fases cristalinas do material. De modo geral, o índice *goodness-of-fit* (GOF) e a análise gráfica são suficientes para julgar a adequação dos resultados simulados. O valor do GOF deve estar próximo de 1,0, ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado (YOUNG, 1995). Na prática, valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

Partindo-se do difratograma teórico, o próprio programa quantifica as porcentagens de cada fase cristalina presente. No entanto, ele considera o material como estando 100% cristalizado, o que não se aplica aos materiais vitrocerâmicos em estudo. Como não foi possível quantificar com precisão a fase vítrea residual, as quantidades de fases cristalinas determinadas não representam valores absolutos, porém possibilita a identificação das principais fases cristalinas. A porção amorfa das amostras estudadas foi estimada por meio do cálculo da área do *background* amorfo em relação à área total do difratograma.

3.2.5 Análise microestrutural

As micrografias dos vitrocerâmicos (LZS), tratados termicamente a 800, 850, 900 e 950°C por 15, 30, 60 e 120 min, foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). Os corpos de prova foram seccionados transversalmente, embutidos em resina de cura a frio, lixados, polidos com pasta de alumina de 0,3 µm, lavados, secos e atacados com HF 2,0%, por 25 segundos. Após lavagem e secagem, todos os corpos de prova foram recobertos com um fino filme de ouro (Au) e, então, levados ao MEV para análise da microestrutura. Corpos de prova fraturados também foram levados ao microscópio para análise da porosidade.

3.2.6 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica dos vitrocerâmicos LZS foi realizada por meio de medidas de microdureza *Vickers*, módulo de elasticidade, resistência à flexão e tenacidade à fratura.

3.2.6.1 Dureza

Foi utilizado um microdurômetro SHIMADZU, modelo HMV 2000 com carga de 300 g e tempo de indentação de 15 s. Para calcular o valor da dureza *Vickers*, foi utilizada a equação 7.

$$Hv = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (7)$$

Em que: Hv_{300} é o valor da dureza *Vickers* (GPa), F é a carga aplicada (N) e d é a média dos comprimentos (mm) das diagonais da impressão.

3.2.6.2 Módulo de elasticidade (E)

As medidas de módulo de elasticidade dos vitrocerâmicos LZS, tratados termicamente por 800, 850, 900 e 950°C, em diferentes intervalos de tempos, 15, 30, 60 e 120 min, foram realizadas em um equipamento Grindo Sonic MK5, “Industrial”, de acordo com a norma ASTM C 1198 (2001). A equação 8 foi utilizada para calcular o módulo de elasticidade.

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{h^3} \right) T_1 \quad (8)$$

Em que: E é o módulo de elasticidade (GPa), f é a frequência fundamental de ressonância em flexão (kHz), m é a massa do corpo de prova (g), b é a largura do corpo de prova (mm), L é o comprimento do corpo de prova (mm), h é a espessura do corpo de prova (mm) e T₁ é o fator de correção, considerando uma espessura finita.

3.2.6.3 Resistência à flexão

Ensaio de flexão a três pontos foram realizados numa máquina EMIC, modelo DL 2000, com célula de carga de 2000 kgf. O corpo-de-prova foi posicionado, de tal forma que a carga fosse aplicada no centro do mesmo, com velocidade de carregamento de 1 mm/min. A equação 9 foi utilizada para calcular a resistência à flexão (σ_f).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (9)$$

Em que: σ_f é a resistência à flexão (MPa), F é a carga no momento da fratura (N), L é a distância entre apoios (mm), b é a largura (mm) e h é a espessura do corpo-de-prova (mm).

Foram produzidos 12 corpos de prova para cada condição de temperatura 800, 850, 900 e 950°C de tratamento térmico.

No entanto, em função dos melhores resultados de microdureza *Vickers* e do módulo de elasticidade obtidos para os materiais caracterizados, foi escolhido um único intervalo de tempo (120 min) de tratamento térmico (sinterização/cristalização), reduzindo, assim, o número de corpos de prova.

3.2.6.4 Tenacidade à fratura

Para determinar a tenacidade à fratura (K_{IC}) dos corpos de prova, foi utilizado o método *SENB* (*single edge notch bend*). Esse método consiste em determinar o valor de resistência à flexão aparente (σ_f) dos corpos de prova entalhados, usando o teste de flexão a três pontos. A equação 10 foi utilizada para determinar o valor da tenacidade à fratura (K_{IC}).

$$K_{IC} = \sigma_f Y \sqrt{a} \quad (10)$$

Em que: σ_f é a resistência à flexão aparente (MPa), a é a profundidade do entalhe (m), Y é um fator geométrico que depende da razão a/h e h é a espessura do corpo de prova (m). A profundidade do entalhe foi de aproximadamente 40% da espessura do corpo de prova. Para a realização do ensaio, foi utilizada uma máquina de ensaio universal *Instron* modelo 4500 com célula de carga de 1kN para medir o pico de carga, bem como, um microscópio ótico para medir a profundidade do entalhe.

3.2.7 Caracterização térmica

A caracterização térmica dos vitrocerâmicos LZS consistiu de medidas do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) e da condutividade térmica.

3.2.7.1 Coeficiente de expansão térmica linear (CETL)

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) dos vitrocerâmicos, sinterizados e cristalizados a diferentes temperaturas 800, 850, 900 e 950°C por 120 min, foi medido a partir de curvas de expansão térmica produzidas em um dilatômetro Netzsch DIL 402 C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera oxidante (ar).

3.2.7.2 Condutividade térmica

A condutividade térmica (k) dos vitrocerâmicos, sinterizados e cristalizados a diferentes temperaturas (800, 850, 900 e 950°C), por 120 min, foi medida por meio do equipamento: TCi Thermal Conductivity Analyzer, fabricante: C-THERM TECHNOLOGIES.

3.3 PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS FERRAMENTAS DE USINAGEM DE VITROCERÂMICO

Após caracterização dos vitrocerâmicos do sistema LZS, nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C e nos intervalos de tempos de 15, 30, 60 e 120 min, escolheu-se o vitrocerâmico tratado a 900°C, por 120 min por apresentar os melhores resultados para a produção das ferramentas (pastilhas) que foram utilizadas nos testes de usinagem.

3.3.1 Ferramenta de vitrocerâmico LZS

Para produção das ferramentas de vitrocerâmico LZS confeccionou-se uma matriz bipartida (Figura 8) para evitar qualquer tipo de defeito provocado no momento da extração do compacto.

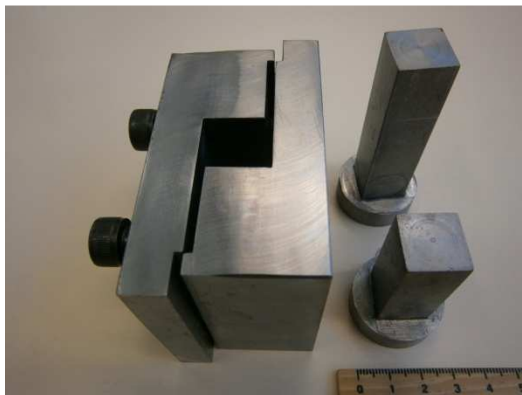


Figura 8- Fotografia da matriz de compactação projetada e produzida para este trabalho.

As pastilhas obtidas foram afiadas na empresa Rolltecnica Ferramentas de Precisão LTDA, em máquina apropriada, de tal modo que a geometria fosse semelhante às pastilhas de material cerâmico comercial para torneamento geral, código SNGN120408T02520 de acordo com Sandvik (2006).foi utilizado o rebolo D46-C75-40/60 para o faceamento e rebolo D20-C75-15/25 para acabamento. As Figuras 9a e 9b mostram o projeto e a fotografia da ferramenta já afiada, respectivamente.

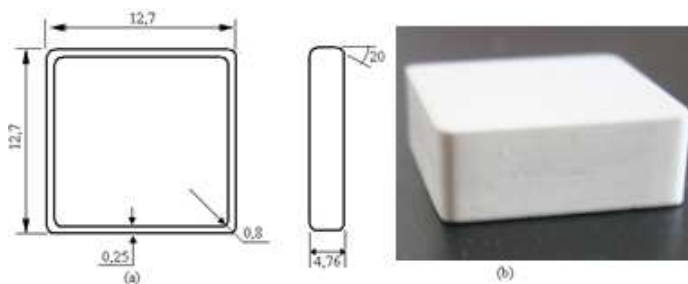


Figura 9- Geometria da ferramenta de vitrocerâmico LZS: a) projeto e b) fotografia de uma pastilha produzida.

3.3.2 Testes de usinagem

O teste de usinagem, proposto neste trabalho, com a finalidade de avaliar o desempenho da ferramenta de usinagem, foi o de torneamento externo longitudinal de longa duração. A escolha desse procedimento justifica-se pela sua simplicidade e por estar próximo ao que ocorre nas indústrias que utilizam pastilhas de usinagem.

Os experimentos foram realizados em um torno de fabricação alemã do fabricante Heyligenstaedt, modelo Heynumat 10U, com potência do eixo árvore de 75kW, rotação máxima de 4500 rpm e equipado com comando CNC Siemens 802D. Tal equipamento está disponível no Laboratório USICON da Universidade Federal de Santa Catarina (Figura 10). Esse equipamento permitiu o controle da velocidade de corte, mantendo-a constante com a variação do diâmetro no processo de usinagem.



Figura 10- Fotografia do torno utilizado nos experimentos de usinagem.

Parâmetros de usinagem são informações de entrada, que são função do processo de usinagem, máquina-ferramenta, do tipo de material a ser usinado, e da ferramenta de corte utilizada. Os parâmetros de corte são: velocidade de corte, avanço, profundidade de corte e fluido de corte. Com base em ensaios preliminares foi escolhido 1,0 mm para profundidade de corte, 0,2 mm/rot para avanço, 100, 150 e 200 m/min para velocidade de corte e sem a utilização de fluido de corte. É importante observar que esta é uma ferramenta nova. Trata-se de uma inovação tecnológica, a utilização de um material vitrocerâmico (sistema LZS) como material para ferramenta de usinagem, dificultando muito a escolha dos parâmetros de usinagem.

Para os experimentos de usinagem foram preparados corpos de prova do aço AISI/ABNT 1019, ferro fundido cinzento ABNT FC200 e bronze TM23, os quais foram produzidos de acordo com a geometria mostrada na Figura 11 e as dimensões apresentadas na Tabela 3. Os corpos de prova foram pré-usinados e chanfrados a 45° para suavizar a entrada da ferramenta. A composição química desses materiais, de acordo com CIMM - Centro de Informação Metal Mecânica (2012), está mostrada na Tabela 4.

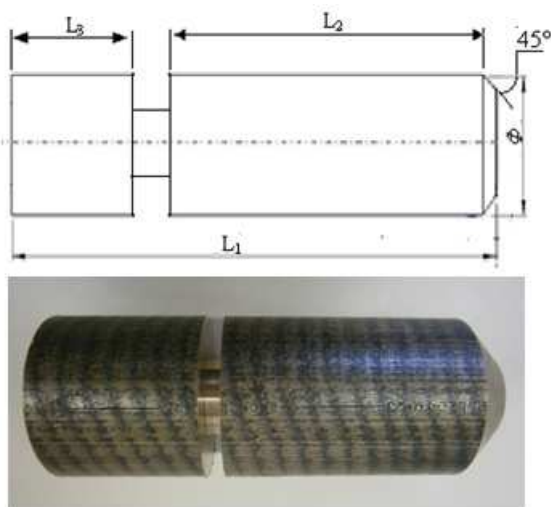


Figura 11- Esquema e fotografia do corpo-deprova utilizado nos testes de usinagem.

Tabela 3- Dimensões dos corpos de prova utilizados nos testes de usinagem.

Materiais	Dimensões (mm)			
	Ø	L ₁	L ₂	L ₃
bronze TM23	100	275	200	60
bronze TM23	50	185	110	60
ABNT FC200	50	185	110	60
AISI/ABNT 1019	100	185	110	60

Tabela 4- Composição química dos corpos de prova utilizados nos testes de usinagem.

Elementos	Composição química (% massa)		
	ABNT FC200	AISI/ABNT 1019	Bronze TM23
C	2,90-3,90	0,15-0,20	-
Si	2,20-2,60	-	-
Mn	0,40-0,60	0,70-1,0	-
S	0,05-0,25	0,05 máx.	-
P	0,10 máx.	0,04 máx	-
Cr	0,05 máx.	-	-
Cu	-	-	70,0 mín.
Sn	-	-	4,0 mín.
Pb	-	-	20,0 máx.
Zn	-	-	9,0 máx.

3.3.3 Avaliação de desempenho das ferramentas de usinagem

Para avaliar o desempenho da ferramenta, optou-se pela medição do desgaste de flanco médio de acordo com a norma ISO 3685 (1993), por meio da identificação dos mecanismos de desgaste e pelo acabamento da superfície do corpo de prova usinado.

A cada passe de usinagem, foram medidos o intervalo de tempo e o desgaste de flanco médio (VB_B), estando este último descrito no item 2.1.2 do capítulo 2 deste trabalho de pesquisa. A medição do tempo de usinagem foi realizada por meio de um cronômetro digital Casio, modelo HS-30W-N1V. A medição do desgaste de flanco médio foi realizada por meio de um microscópio de ferramentaria Nikon, modelo Measurescope, com resolução de mesa micrométrica de 0,001 mm.

Os mecanismos de desgaste das ferramentas testadas foram avaliados pelas micrografias produzidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Philips, modelo XL-30). A microanálise química por EDS (espectrometria por dispersão de energia) nas regiões desgastadas das ferramentas possibilitou uma avaliação mais precisa e complementar dos mecanismos de desgaste que atuaram no processo de usinagem.

O acabamento da superfície do corpo de prova usinado foi determinado pela medida da rugosidade, parâmetro Ra, utilizando-se um rugosímetro Mitutoyo, modelo Surftest SJ-301.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos neste trabalho de tese.

4.1 PRECURSOR VITROCERÂMICO

4.1.1 Composição química, estrutura e densidade

A Tabela 5 apresenta o resultado da análise química referente ao precursor vitrocerâmico LZS utilizado neste trabalho. Como pode ser verificado pela análise dessa tabela, existe uma pequena diferença entre os valores de composição química teórica e analisada do pó de vidro LZS. Pode-se observar uma pequena diminuição nos percentuais referentes aos óxidos de lítio, zircônio e silício, em decorrência do aparecimento de outros óxidos, associados às matérias-primas utilizadas. No caso do óxido de alumínio, a contaminação pode, ainda, estar associada ao processo de moagem do pó de vidro, já que foram utilizadas esferas de alumina nesse processo. Mesmo assim, esses óxidos, em pequenas quantidades, aparentemente, não afetaram o desempenho esperado do vitrocerâmico LZS, pois a estrutura, a microestrutura e as propriedades, que serão apresentadas no decorrer deste trabalho, não foram afetadas, já que o percentual de pureza é superior a 99%.

Tabela 5- Composição química do precursor vitrocerâmico LZS.

Óxidos constituintes	Composição do vidro (%massa)	
	Teórica	Analisada
Al ₂ O ₃	---	0,37
CaO	---	0,01
Fe ₂ O ₃	---	0,05
K ₂ O	---	0,03
Li ₂ O	9,56	9,45
Na ₂ O	---	0,03
SiO ₂	68,1	67,7
TiO ₂	---	0,07
ZrO ₂	22,4	22,3
Total	100,0	100,0

A Figura 12 mostra o padrão de DRX do pó de vidro LZS. O difratograma de raios X mostrado nesta Figura exibe uma banda em torno de 23°, característica de fase amorfa.

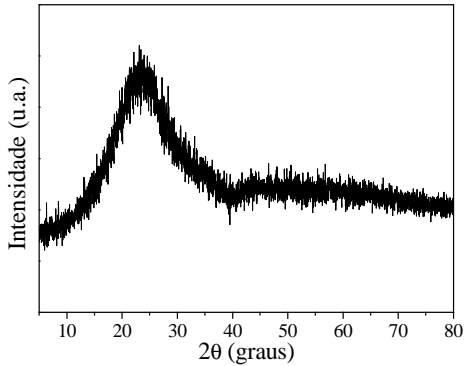


Figura 12- Difratograma de raios X do pó de vidro LZS.

A densidade real medida do precursor vitrocerâmico foi $D_{\text{real}}=2,67\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e está coerente, já que a calculada segundo Appen (NAVARRO, 1991) foi de $2,68 \text{ g/cm}^3$.

4.1.2 Distribuição granulométrica e morfológica dos pós

As Figuras 13 e 14 apresentam a distribuição granulométrica do pó de vidro LZS e a sua morfologia, após o processo de moagem. O pó apresentou uma distribuição de tamanho de partículas (Figura 13) uniforme (monomodal), com tamanho médio de partícula (d_{50}) em torno de $4,0 \mu\text{m}$. As partículas do pó apresentam forma irregular e formaram aglomerados que podem ser observados na Figura 14.

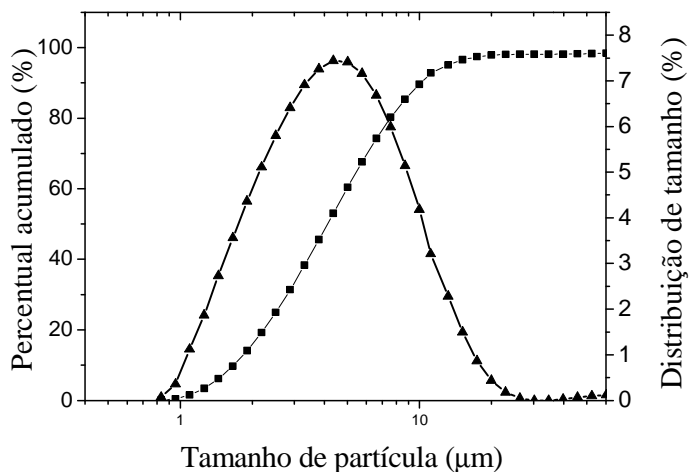


Figura 13- Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZS.

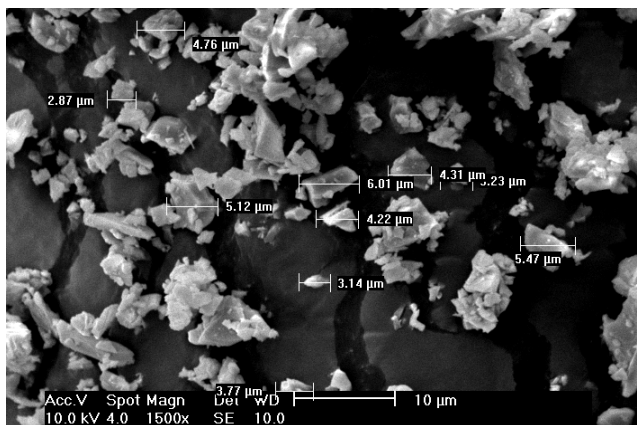


Figura 14- Micrografia (MEV) do pó de vidro LZS.

4.1.3 Comportamento térmico

A Figura 15 mostra a curva de retração térmica linear ($\Delta l/l_0$) em função da temperatura para o vidro LZS e sua primeira derivada.

Observa-se, a partir da curva, que a densificação começa em torno de 640°C, completando-se num intervalo de temperatura de

aproximadamente 280°C. O gráfico da primeira derivada $d(\Delta l/l_0)/dT$ permitiu determinar a temperatura de máxima taxa de retração térmica linear, isto é, em torno de 800°C (Figura 15), sendo que, próxima da temperatura de 940°C, a taxa de retração tende a zero. Taxas maiores de retração foram inibidas, provavelmente, pelo início do processo de cristalização que ocorreu em torno da temperatura de 820°C. O máximo valor de retração térmica corresponde a 21,80%.

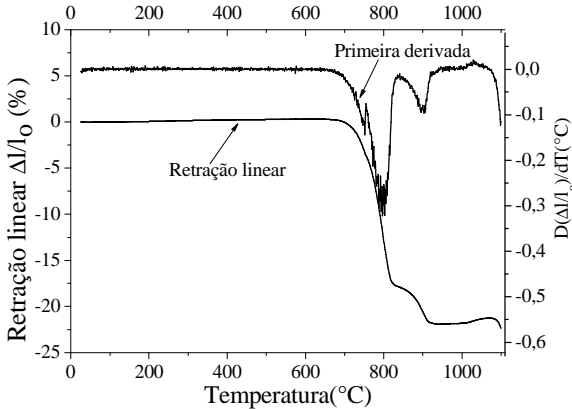


Figura 15- Curva de retração térmica linear em função da temperatura para o pó de vidro LZS e sua primeira derivada.

A Figura 16 mostra o gráfico de $\ln(\Delta l/l_0)$ vs. $1/T$ utilizando os dados relativos ao primeiro estágio da sinterização (659-750°C) (Figura 15). Os dados apresentaram baixa dispersão para esse intervalo de temperatura. A partir da inclinação da reta (Figura 16) e considerando $n=0$ para sinterização por fluxo viscoso na equação 01 do item 3.1.2.6 (Energia de ativação para sinterização e cristalização), foi possível determinar o valor da energia de ativação, $Q=411 \text{ kJmol}^{-1}$ no primeiro estágio da sinterização.

Aplicando o método de Dorn em temperaturas na faixa de sinterização ($\gamma_1=0,24715\%$, para $T_1=968,7 \text{ K}$ e $\gamma_2=0,77956\%$, para $T_2=988,8 \text{ K}$), o valor da energia de ativação no primeiro estágio da sinterização, da composição de LZS investigada, foi de $455 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A pequena diferença entre os valores de energia de ativação, determinados pelo gráfico de $\ln(\Delta l/l_0)$ vs. $1/T$ e pelo método de Dorn, confirma a hipótese inicial, ou seja, o mecanismo predominante de sinterização da composição estudada é por fluxo viscoso no início do processo, isto é, $n \cong 0$.

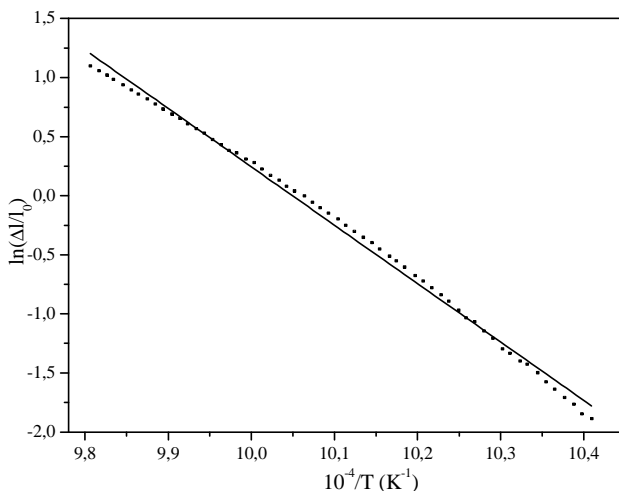


Figura 16- Gráfico do $\ln(\Delta l/l_0)$ vs. $1/T$ para o primeiro estágio da sinterização do vidro LZS. ($R^2=99,55\%$).

A Figura 17 mostra a curva de expansão térmica de um bastão de vidro LZS, não tratado termicamente. A amostra foi aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C .

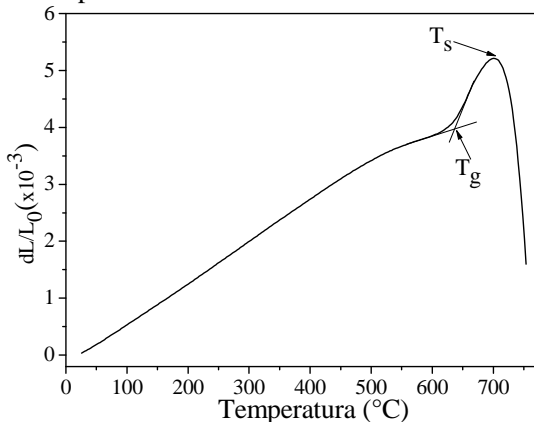


Figura 17- Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.

O coeficiente de expansão térmica linear (α) é igual ao coeficiente angular da reta que está presente na curva de expansão térmica do vidro. Determina-se a melhor reta e, por meio da equação da

reta, o valor do α . Portanto, o valor do coeficiente de expansão térmica linear (α), entre 26 e 500°C, do precursor vitrocerâmico LZS, é de $7,14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A partir dessa curva, foi possível também estimar os valores de temperaturas de transição vítrea ($T_g=640^\circ\text{C}$) e de amolecimento ($T_s=700^\circ\text{C}$), respectivamente.

A Figura 18 mostra a curva da análise térmica diferencial (ATD), em função da temperatura, para o precursor vitrocerâmico LZS e sua primeira derivada.

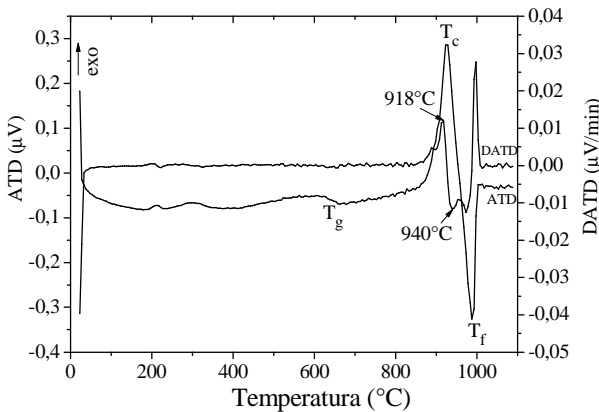


Figura 18- Curva de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico LZS e sua primeira derivada.

A curva de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico permite observar três fenômenos que determinam transformações estruturais importantes. O primeiro fenômeno está relacionado a uma descontinuidade, em aproximadamente 640°C, que caracteriza uma reação endotérmica típica da transição vítrea (T_g); o segundo fenômeno é fortemente exotérmico e inicia, aproximadamente, a 820°C. Nesse caso, a temperatura (T_c) atinge seu ponto máximo a 921°C, quando da cristalização do vidro LZS. O terceiro fenômeno fortemente endotérmico, com máximo na temperatura (T_f) de 998°C, correspondente à fusão das fases cristalinas formadas.

A cristalização pode ser observada paralela ao processo de densificação, apresentando um aumento significativo no intervalo de temperatura, compreendido entre 800 a 950°C, como pode ser visto no gráfico (Figura 15).

Com base na curva de retração térmica linear e na análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico, determinou-se a temperatura

máxima de sinterização, em torno de 950°C, portanto, abaixo da temperatura de fusão (998°C).

O mecanismo predominante de cristalização (volumétrico ou de superfície) pode ser avaliado pela razão entre as temperaturas de transição vítrea e fusão [$T_g/T_f(K)$] (ZANOTTO, 1987; JAMES; JONES 1992). Segundo os autores, se $T_g/T_f < 0,58$ o mecanismo de cristalização é preferencialmente volumétrico e se $T_g/T_f > 0,58$ o mecanismo de cristalização é, preferencialmente, de superfície ou misto. Para composição estudada neste trabalho, o valor da razão T_g/T_f é, aproximadamente, 0,72, portanto o mecanismo de cristalização é, predominantemente, de superfície. Além disso, quando são utilizados pós finos, como os deste trabalho, a cristalização de superfície é esperada. Segundo Rabinovich (1982), o mecanismo de cristalização, sendo de superfície, favorece à densificação de compactos de pó de vidro.

Por meio do método da primeira derivada da curva ATD ($dATD/dT$), para cristalização de superfície, foi possível determinar a energia de ativação, $Q=868 \text{ kJ.mol}^{-1}$ necessária para formação das fases cristalinas.

4.2 MATERIAL VITROCERÂMICO

4.2.1 Comportamento durante sinterização e cristalização

O efeito do tempo e da temperatura de sinterização/cristalização sobre a densificação é mostrado na Figura 19. Essa figura mostra que a densidade relativa das amostras sinterizadas aumenta à medida em que a temperatura diminui de 950 para 800°C, apresentando um comportamento, quase constante, com o aumento do tempo de aquecimento para amostras sinterizadas a 850°C. Para amostras sinterizadas a 800 e 950°C, a densidade relativa diminui à medida em que aumenta o tempo de tratamento térmico. Mesmo comportamento pode ser observado nas amostras sinterizadas a 900°C, no intervalo de tempo entre 15 e 60 min. No entanto, para o intervalo de tempo entre 60 e 120 min a densidade relativa aumenta. Isso indica que de modo geral a densificação ocorre em uma estreita faixa de tempo de tratamento térmico (15 min). O mesmo ocorreu nas amostras sinterizadas a 900°C. Nesse caso, a densidade relativa atingiu um máximo de 96% após 120 min na temperatura de sinterização. As mudanças na densidade relativa, em relação às temperaturas e tempos de sinterização, podem ser relacionadas com os processos de cristalização.

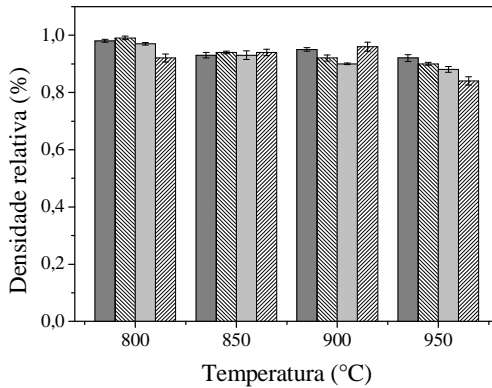


Figura 19- Densidade relativa em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (■ 15 min; ▨ 30min; ■ 60min; ▨ 120min).

A Figura 20 apresenta gráfico de barras referentes à retração térmica linear do vitrocerâmico LZS, nas temperaturas de tratamento térmico de 800, 850, 900 e 950°C, nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 120 min.

Pode-se observar, por meio da Figura 20 que a retração térmica linear permanece praticamente constante nas temperaturas de 800, 850 e 900°C para todos os tempos de tratamento térmico. No entanto, a 950°C, a retração diminui à medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, comportamento esse que está de acordo com os dados de densificação.

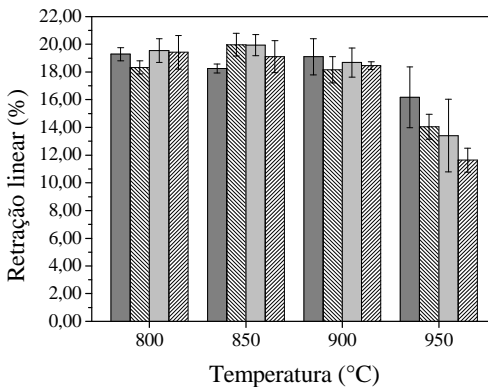


Figura 20- Retração térmica linear em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (■ 15 min; ▨ 30min; ■ 60min; ▨ 120min).

4.2.2 Estrutura e microestrutura

As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os difratogramas de raios X do vitrocerâmico LZS, nas temperaturas de tratamento térmico de 800, 850, 900 e 950°C, nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 120 min. Já, a Tabela 6 apresenta os resultados das análises quantitativas referentes às fases cristalinas formadas.

Nas Figuras 21 a 24, pode-se verificar que as principais fases presentes são silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) (arquivo ICSD n° 01-083-1377) e dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$) (arquivo ICSD n° 01-082-2396). Além disso, foram também identificadas outras fases, como: metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) (arquivo ICSD n° 01-070-0330), quartzo β (SiO_2) (arquivo ICSD n° 01-085-0796), cristobalita (SiO_2) (arquivo ICSD n° 01-082-0512), zircônia (ZrO_2) (arquivo ICSD n° 01-079-1770), e zirconato de lítio (Li_2ZrO_3) (arquivos ICSD n° 01-075-2157).

Percebe-se, a partir da Figura 21 a e b (temperatura 800°C, intervalos tempos 15 e 30 min) que o fenômeno de cristalização praticamente não aconteceu. Porém, para os intervalos de tempos de 60 e 120 min, Figura 21 c e d, ocorreu um aumento considerável da fração cristalizada das amostras, chegando a valores próximos de 65 e 73%, respectivamente. Esse alto percentual de cristalização é verificado também nas temperaturas de 850, 900 e 950°C em todos os intervalos de tempo de tratamentos térmicos (15, 30, 60 e 120 min), valores que variaram entre 79 e 90%, que podem ser confirmados nos difratogramas das Figuras 22, 23 e 24 e também na Tabela 6.

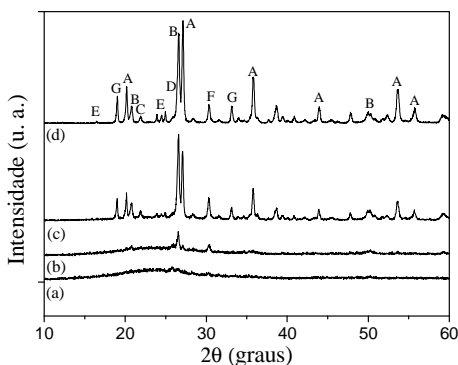


Figura 21- Difratogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 800°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); C= SiO_2 (cristobalita); D= Li_2ZrO_3 ; E= $Li_2Si_2O_5$; F= ZrO_2 ; G= Li_2SiO_3).

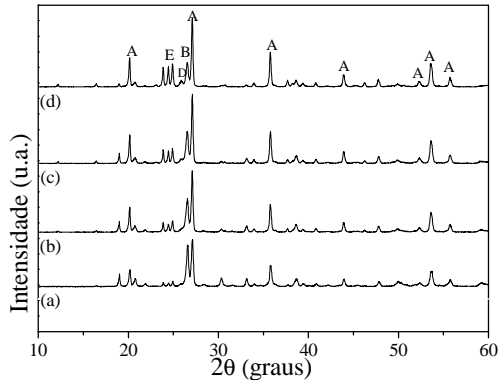


Figura 22- Difratomogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 850°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= $ZrSiO_4$; B= SiO_2 (quartzo β); D= Li_2ZrO_3 ; E= $Li_2Si_2O_5$).

A fase cristalina silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), observada nos difratogramas das Figuras 21 a 24, apresenta pouquíssima variação nos picos, mantendo-se praticamente constante (28 a 38%, Tabela 6) em todas as temperaturas e tempos de tratamentos térmicos, com exceção da temperatura de 800°C, nos tempos de 15, 30 e 60 min, em que se observam valores menores da fração de cristalização. No caso das fases metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$), bem como o quartzo β (SiO_2), a cristobalita (SiO_2), zircônia (ZrO_2) e zirconato de lítio (Li_2ZrO_3), os difratogramas mostram variações nos picos, indicando que os valores percentuais dessas fases se alteram, em decorrência dos tratamentos térmicos aplicados.

Segundo Hammett e Loehman (1987), a cristalização do Li_2SiO_3 é favorável em baixas temperaturas em decorrência da reação química apresentada na expressão 11. Isso acontece devido à menor energia de ativação, quando comparada à energia de ativação para a formação do $Li_2Si_2O_5$. Porém, quando a temperatura aumenta (850-900°C) o $Li_2Si_2O_5$ aumenta em decorrência da reação química apresentada na expressão 12, bem como na expressão 13, enquanto o $ZrSiO_4$ aumenta em função da reação química mostrada na expressão 14. A Tabela 6, a qual reporta a quantidade relativa das fases cristalinas das amostras de vitrocerâmico LZS tratadas termicamente de 800 a 950°C, por 15, 30, 60 e 120min, mostra o mesmo comportamento apresentado no trabalho de Hammett e Loehman (1987) e nos trabalhos de Oliveira et.al. (1996, 1998(b) e 2000) para outras composições do vitrocerâmico LZS.

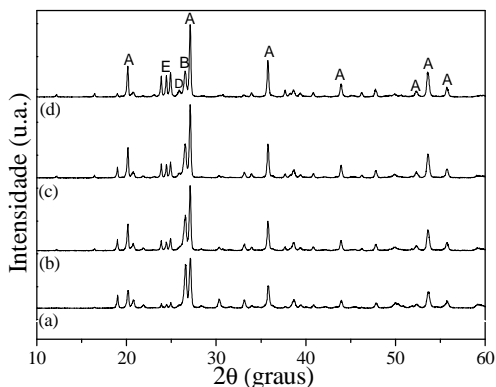
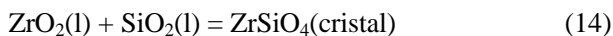
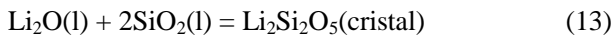
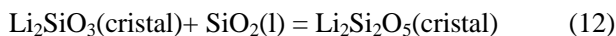
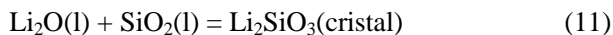


Figura 23- Difratoogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 900°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= ZrSiO_4 ; B= SiO_2 (quartzo β); D= Li_2ZrO_3 ; E= $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

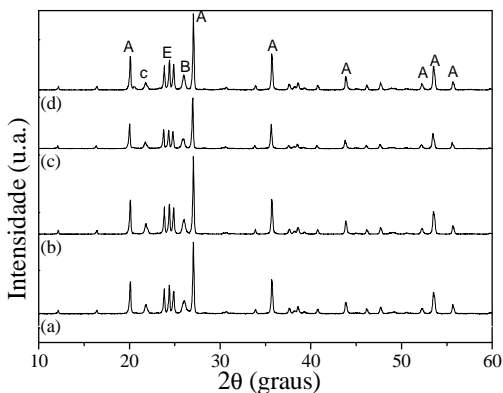


Figura 24- Difratoogramas de raios X de amostras tratadas termicamente a 950°C, por: a) 15 min; b) 30min; c) 60min; d) 120 min . (A= ZrSiO_4 ; B= SiO_2 (quartzo β); C= SiO_2 (cristobalita); E= $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Tabela 6- Quantificação das fases cristalinas das amostras tratadas termicamente de 800 a 950°C, por 15, 30, 60 e 120min.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fases cristalinas (%)								GOF	
		ZrSiO ₄	SiO ₂ Qβ	SiO ₂ C	ZrO ₂	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ ZrO ₃			
800	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60	20,7	43,6	5,0	5,4	21,8	3,4	-	-	2,32	-
	120	26,9	34,4	2,5	3,3	22,4	6,6	3,9	3,15	3,15	-
850	15	28,6	26,1	4,1	0,2	17,5	14,7	8,8	3,24	3,24	-
	30	30,6	25,7	0,7	0,5	14,9	21,5	6,1	2,90	2,90	-
	60	32,1	17,1	0,4	0,2	3,9	37,5	8,9	3,41	3,41	-
	120	32,4	16,2	0,0	-	0,1	40,5	10,7	3,16	3,16	-
900	15	36,2	13,7	1,8	-	-	40,0	8,3	3,55	3,55	-
	30	29,4	14,5	0,7	-	-	37,4	17,9	4,17	4,17	-
	60	29,1	11,7	0,4	-	-	37,4	21,4	3,72	3,72	-
	120	30,2	14,7	0,0	-	-	39,2	15,9	4,64	4,64	-
950	15	38,2	22,5	10,5	-	-	28,8	-	4,00	4,00	-
	30	34,4	18,0	12,4	-	-	35,2	-	3,08	3,08	-
	60	34,5	18,2	10,4	-	-	37,0	-	2,38	2,38	-
	120	36,9	18,5	10,7	-	-	33,8	-	3,31	3,31	-

Quando a temperatura aumenta de 900 para 950°C, observa-se uma redução na quantidade do Li₂Si₂O₅ e um aumento na sílica cristalina (quartzo β e cristobalita), fenômeno que pode ser explicado pela fusão do Li₂Si₂O₅.

A cristalização do Li₂Si₂O₅ e do ZrSiO₄ ocorreu num único evento exotérmico, a aproximadamente 921°C, como mostra a Figura

18, e exigiu uma energia de ativação, $Q=868 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como calculada no item 4.1.3 (Comportamento térmico).

A Figura 25 mostra micrografias (MEV), evidenciando a porosidade dos vitrocerâmicos sinterizados nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C, por 120 min. A Tabela 7, por outro lado, apresenta uma estimativa da quantidade de fase vítrea residual.

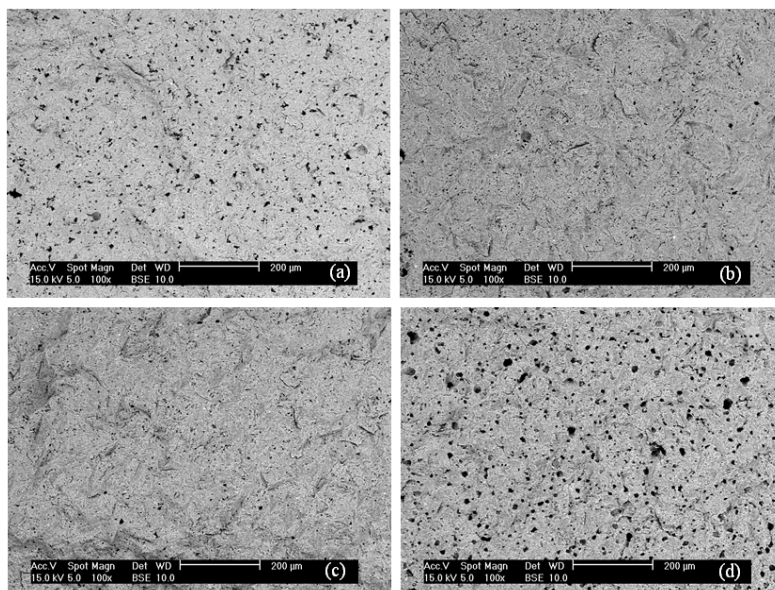


Figura 25- Micrografias (MEV) referentes a vitrocerâmicos tratados termicamente: a) 800°C 120 min; b) 850°C 120 min; c) 900°C 120 min; d) 950°C 120 min.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 25 que a porosidade diminuiu, com os poros diminuindo em quantidade e tamanho à medida que a temperatura aumentou de 800 para 850 e 900°C, porém na temperatura de 950°C a porosidade aumentou muito, pois a quantidade e tamanho dos poros cresceram em relação aos poros dos vitrocerâmicos nas temperaturas de 800, 850 e 900°C.

De fato, análises de DRX mostraram que as principais fases cristalinas formadas nas temperaturas de tratamento térmico estudadas são silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). A cristalinidade relativa atingiu valores entre 79 e 90% (Tabela 7) para as amostras tratadas nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C em todos

os intervalos de tempos de tratamento térmico. Como as fases cristalinas têm diferentes relações volumétricas específicas em relação à fase vítrea residual, a porosidade pode ser gerada também, nesse caso, na fase vítrea. Assim, o decréscimo da densidade, provocado pelo aumento do tempo de tratamento térmico na temperatura de 950°C, pode ser associado ao aumento da porosidade secundária causada pelo crescimento dos cristais, especialmente os cristais de silicato de zircônio que apresentam um volume específico muito menor do que aquele da fase vítrea residual (densidade da fase vítrea residual=2,67gcm⁻³, densidade do silicato de zircônio=4,71g.cm⁻³, densidade do dissilicato de lítio=2,46 g.cm⁻³ (ICSD 2011)).

As micrografias apresentadas na Figura 25, onde se pode observar a evolução da porosidade em função do aumento da temperatura de tratamento térmico (800 a 950°C) por 120 min, vêm ao encontro dos resultados de densificação, já que as densidade relativas, calculadas nessas temperaturas, foram 92, 94, 96 e 84%, respectivamente.

A Figura 26 mostra micrografias obtidas por MEV referentes à evolução da microestrutura para os vitrocerâmicos tratados termicamente: a) 15 min, b) 30 min, c) 60 min e d) 120 min, todas na temperatura de 800°C e também vitrocerâmicos tratados termicamente nas temperaturas de: e) 850°C, f) 900°C e g) 950°C, todas no intervalo de tempo de 15 min.

Os resultados observados nessa figura confirmam as informações obtidas a partir das curvas de retração térmica e análise térmica diferencial (ATD) do precursor vitrocerâmico LZS, já apresentada e discutida no item 4.1.3 (Comportamento térmico), onde a máxima taxa de retração ocorre próxima a 800°C e o pico de cristalização próximo a 921°C.

Vê-se na Figura 26a (800°C 15min) que a microestrutura é formada de fase vítrea, aproximadamente 98%, e, à medida que o tempo de tratamento térmico de sinterização/cristalização aumenta (Figuras 26b, 26c e 26d) o percentual da fase vítrea residual diminui com o conseqüente aumento da fração cristalizada chegando próximo a 73%, conforme Tabela 7. Pode-se ainda constatar, observando as micrografias das Figuras 26a, 26e, 26f e 26g que, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a fração cristalizada aumenta rapidamente, chegando a valores que passam de 90%, no entanto difíceis de serem quantificados pelo método proposto (Tabela 7), e, mais, é possível perceber as fases cristalinas bem distribuídas por toda a estrutura.

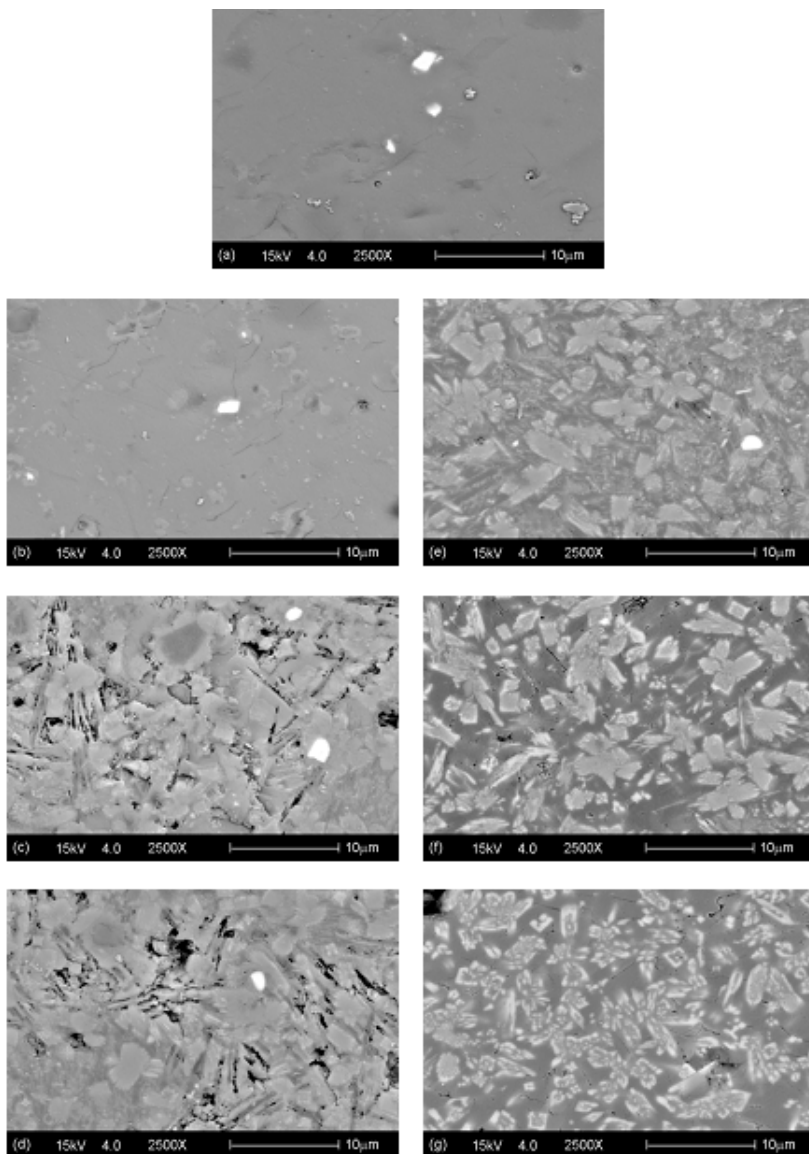


Figura 26- Micrografias (MEV) referentes a vitrocerâmico tratado termicamente: a) 800°C 15 min; b) 800°C 30 min; c) 800°C 60 min; d) 800°C 120 min; e) 850°C 15 min; f) 900°C 15 min; g) 950°C 15min (atacada com HF a 2% por 25s).

Tabela 7- Estimativa da quantidade de fase vítrea residual de amostras tratadas termicamente em temperaturas e tempos diferentes.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fase vítrea residual (%)
800	15	98,6
	30	82,2
	60	35,0
	120	27,0
850	15	21,0
	30	14,0
	60	10,0
	120	10,0
900	15	15,0
	30	10,0
	60	<10,0
	120	<10,0
950	15	<10,0
	30	<10,0
	60	<10,0
	120	<10,0

A Figura 27, micrografia do vitrocerâmico LZS, tratado termicamente (sinterizado/cristalizado) na temperatura de 950°C, por 120 min, obtido por MEV, evidencia as fases cristalinas formadas, por exemplo, partículas de cor branca, distribuídas ao longo de toda a microestrutura, cujo tamanho varia entre 1 a 3 µm.

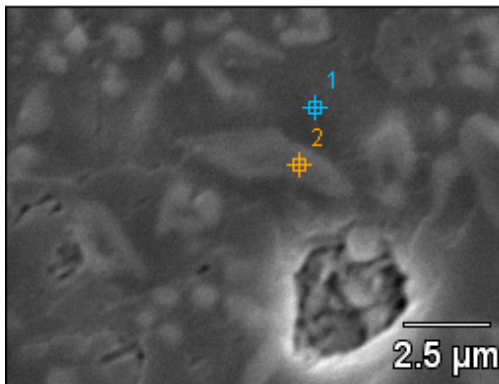


Figura 27- Micrografia obtida por MEV (BSE) do vitrocerâmico tratado termicamente a 950°C por 120min (atacada com HF a 2% por 25s)

A análise química pontual, por meio de microsonda EDS, isto é, de espectrometria por dispersão de energia, Figura 28, mostra que os elementos químicos presentes no ponto 1 são silício e oxigênio. Entretanto, como o elemento químico lítio não pode ser determinado por essa técnica, devido ao baixo número atômico, acredita-se que essa fase cristalina seja o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), ou, então, uma das fases da sílica (quartzo β ou cristobalita) ou, ainda, a fase vítrea residual. Já, no ponto 2, os elementos químicos são silício, oxigênio e zircônio, podendo-se, então, afirmar que essa fase cristalina é o silicato de zircônio (ZrSiO_4). Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados no difratograma da Figura 24d.

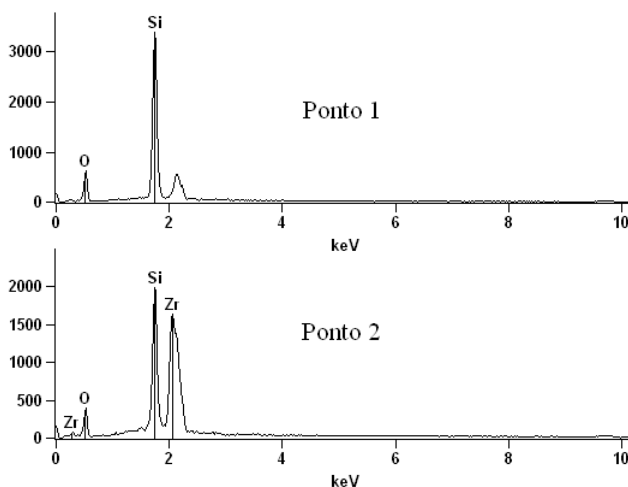


Figura 28- Composição química (semi-quantitativa) obtida por EDS das fases cristalinas identificadas nos pontos 1 e 2 na Figura 27.

4.2.3 Propriedades mecânicas

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deve ser eliminada. Entretanto, é comum a permanência de poros. Segundo Thompson et al. (2006), qualquer porosidade residual exerce uma influência negativa tanto sobre o comportamento elástico, como sobre a resistência mecânica da cerâmica sinterizada. De acordo com Yoshimura et al. (2005), há duas principais vertentes de modelos que preveem esse efeito: modelos baseados em geometrias ou área da seção

transversal que suporta o carregamento, isto é, os poros reduzem a área de seção reta (ocupada pela fase sólida) na qual a carga é aplicada; e modelos baseados em micromecanismos, que envolvem a concentração de tensão ao redor dos poros.

As Figuras 29 e 30, respectivamente, apresentam os resultados referentes à microdureza *Vickers* e ao módulo de elasticidade (E) de amostras do vitrocerâmico LZS para temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C e tempos de 15, 30, 60 e 120 min.

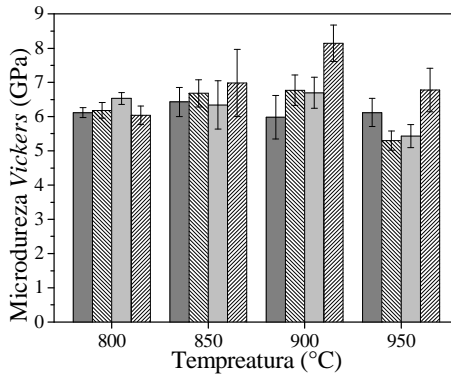


Figura 29- Microdureza *Vickers* em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (■ 15 min; ▨ 30min; □ 60min; ▩ 120min).

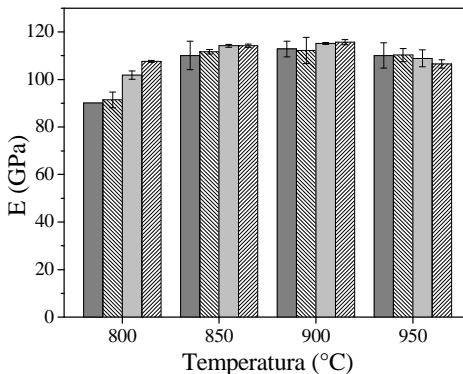


Figura 30- Módulo de elasticidade em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. (■ 15 min; ▨ 30min; □ 60min; ▩ 120min).

Confrontando os resultados obtidos para cada temperatura, observa-se que os valores das propriedades, de modo geral, são

máximos para o tempo de tratamento de 120 min, com exceções na temperatura de 800°C, em que o máximo da microdureza *Vickers* aconteceu em 60 min, e na temperatura de 950°C em que o máximo do módulo de elasticidade (E) ocorreu em 15min. Variações significativas não foram observadas nos valores de microdureza e de módulo de elasticidade nas temperaturas e tempos de tratamento térmico. No entanto, as magnitudes dos valores de microdureza e módulo de elasticidade são de interesse prático, sendo que a microdureza e o módulo de elasticidade atingiram máximos de 8 GPa e 115,7 GPa, respectivamente, para amostras sinterizadas a 900°C durante 120 min. Esses bons resultados podem ser associados à menor porosidade (4%) e aos cristais de silicato de zircônio que possuem dureza entre 9 e 10 GPa (SHI et al., 1997) e módulo de elasticidade de 244 GPa (HAMIDOUCHE et al., 2007).

A Figura 31 apresenta gráfico de barras referentes à resistência à flexão do vitrocerâmico LZS tratado a 800, 850, 900 e 950°C por 120 min. A Figura 32 mostra os corpos de prova fraturados no ensaio de flexão em três pontos.

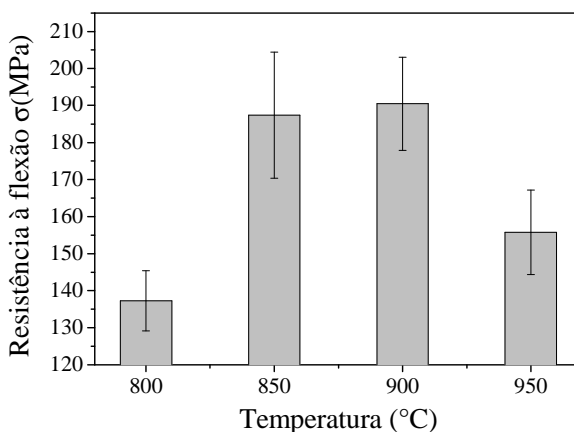


Figura 31- Resistência à flexão em função da temperatura no intervalo de 120 min.

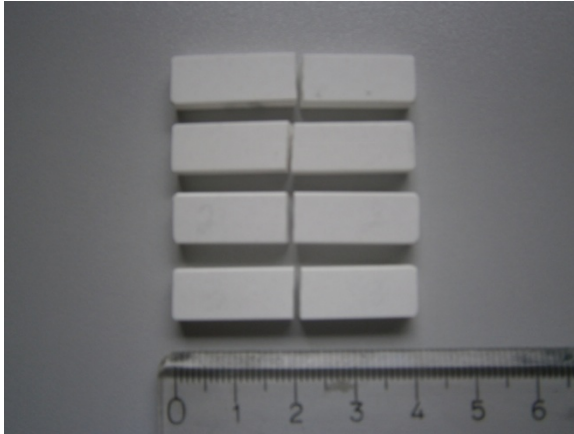


Figura 32- Fotografia mostrando corpos de prova utilizados no ensaio de flexão.

A partir da Figura 31, fica claro que os melhores resultados de resistência à flexão aconteceram nas temperaturas de tratamento térmico de 850 e de 900°C, sendo que o valor máximo encontrado foi a 900°C, $\sigma_f = 190 \pm 12$ MPa, e ligeiramente mais consistente, isto é, baixa dispersão, mostrando uniformidade no processamento com baixo nível de defeitos e bem distribuídos na estrutura do material, já que os corpos de prova fraturam na região central como pode ser observado na Figura 32.

De acordo com Shi et al. (1997), que trabalhou com silicato de zircônio de alta pureza, o valor da resistência à flexão foi de 320 MPa, o que justifica o bom resultado encontrado para o vitrocerâmico LZS, objeto de estudo desse trabalho. De fato, de acordo com Strnad (1986), materiais vitrocerâmicos possuem resistência à flexão entre 70 e 320 MPa; já, cerâmicas de alta alumina apresentam resistência à flexão entre 212 a 353 MPa.

A Figura 33 mostra gráfico de barras referentes à tenacidade à fratura dos vitrocerâmicos LZS, nas temperaturas de tratamento térmico de 800, 850, 900 e 950°C, no intervalo de tempo de 120 min.

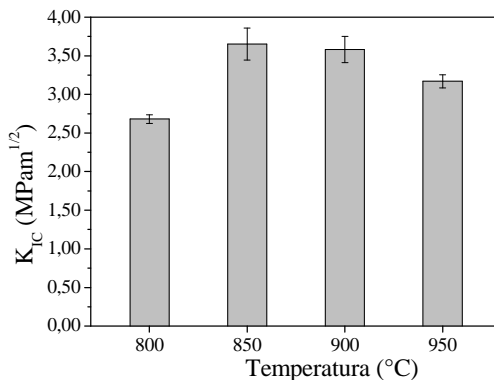


Figura 33- Tenacidade à fratura em função da temperatura no intervalo de 120 min.

Pode-se observar, a partir da Figura 33, que a tenacidade à fratura dos vidrocerâmicos apresentou variação. O vidrocerâmico tratado a 800°C é o menos tenaz, com valor de $2,7 \pm 0,1 \text{ MPa (m)}^{1/2}$, enquanto que os vidrocerâmicos tratados a 850 e 900°C, com valores de $3,7 \pm 0,2$ e $3,6 \pm 0,2 \text{ MPa (m)}^{1/2}$, respectivamente, são os mais tenazes. De acordo com Strnad (1986) e Höland; Beall, (2002) a tenacidade à fratura dos vidros varia de 0,6 a 0,9 $\text{MPa (m)}^{1/2}$, enquanto que os materiais vidrocerâmicos podem atingir valores de até $3,0 \text{ MPa(m)}^{1/2}$. De fato, o vidrocerâmico tratado a 800°C apresenta 27% de fase vítrea residual e os tratados a 850 e 950°C, menor que 10%, o que justifica a variação nos valores de tenacidade à fratura desses vidrocerâmicos. O valor de tenacidade à fratura de $3,2 \pm 0,1 \text{ MPa (m)}^{1/2}$ para o vidrocerâmico tratado a 950°C, que apresenta quantidade de fase vítrea menor que 10%, provavelmente, está associado à alta porosidade, aproximadamente 16%.

Em termos de tenacidade à fratura esses materiais vidrocerâmicos apresentam comportamento semelhante à alumina, que possui tenacidade à fratura de $3,5 \text{ MPa (m)}^{1/2}$ e à zircônia estabilizada com 3% de óxido de ítrio que apresenta valores que variam entre 4,0 e 6,0 $\text{MPa (m)}^{1/2}$ (SILVA, 2010).

4.2.4 Propriedades térmicas

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL ou α) é uma propriedade do material relacionada à energia de ligação e a distância interatômica média. No caso de materiais formados por várias fases, o CETL é função, dentre outros fatores, da natureza e percentual de cada fase presente no material, ou seja, é uma propriedade aditiva das fases

crystalinas e vítrea presentes (STRNAD, 1986). Neste trabalho, pelo mesmo tratar de materiais vitrocerâmicos, o CETL não foi avaliado sob o ponto de vista das ligações interatômicas existentes, mas, sim, da microestrutura, isto é, das fases presentes no material obtido.

A Figura 34 mostra gráfico de barras referentes aos coeficientes de expansão térmica linear dos vitrocerâmicos LZS, nas temperaturas de tratamento térmico de 800, 850, 900 e 950°C, no intervalo de tempo de 120 min.

Observa-se, a partir da Figura 34, que os valores dos coeficientes de expansão térmica linear diminuem à medida que a temperatura de tratamento térmico de sinterização/cristalização aumenta. A causa provável está relacionada ao aumento da fração volumétrica do silicato de zircônio, provocado pelo aumento da temperatura de tratamento, de 27% (800°C) para 38% (950°C), já que o coeficiente de expansão térmica do silicato de zircônio é $4,2 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$, enquanto que outras fases que compõe estes vitrocerâmicos, como: quartzo, cristobalita, dissilicato de lítio apresentam valores de coeficientes de expansão térmica linear iguais a 11,2; 12,5; $11,0 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$, respectivamente (STRNAD, 1986).

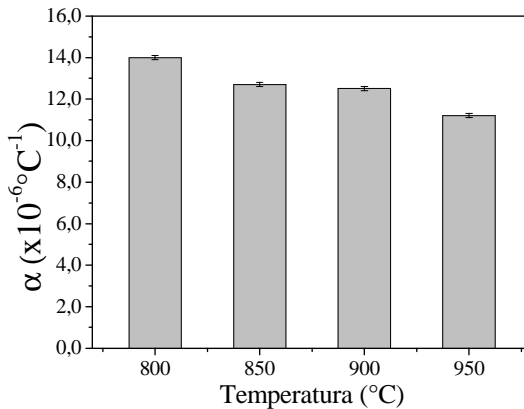


Figura 34- Coeficiente de expansão térmica linear (α) em função da temperatura no intervalo de 120 min.

A Figura 35 mostra gráfico de barras referentes à condutividade térmica dos vitrocerâmicos LZS, nas temperaturas de tratamento térmico 800, 850, 900 e 950°C, a 120 min. Pode-se observar, por meio da mesma, que a condutividade térmica variou entre 3,56 e 4,92 W/mK, sendo que a amostra tratada a 900°C apresenta o maior valor de condutividade térmica, $k=4,89 \pm 0,03$ W/mK. O calor é transportado em

materiais sólidos, tanto por meio de ondas de vibração do reticulado (fônons), como por meio de elétrons livres, isto é, a condutividade total é normalmente a soma das duas contribuições. Nos materiais cerâmicos, há pouca disponibilidade de elétrons livres; portanto, o transporte de calor é feito, preferencialmente, por fônons que não são tão efetivos, o que justifica os valores baixos encontrados para os vitrocerâmicos LZS. E, ainda, cabe ressaltar a influência negativa da porosidade sobre a condutividade térmica, que vem ao encontro dos resultados encontrados, já que as porosidades dos vitrocerâmicos LZS são: 8,0; 6,0; 4,0 e 16% para 800, 850, 900 e 950°C, respectivamente.

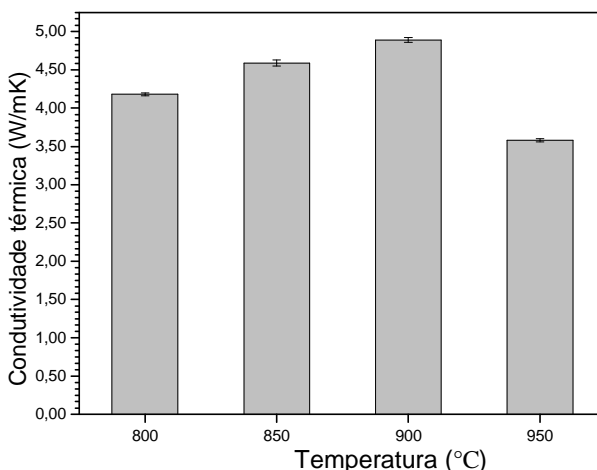


Figura 35- Condutividade térmica em função da temperatura no intervalo de 120 min.

4.3 CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO DAS FERRAMENTAS DE MATERIAL VITROCERÂMICO NA USINAGEM

Para alcançar os objetivos deste trabalho, é essencial que a ferramenta de corte, produzida a partir de um material vitrocerâmico do sistema LZS, apresente algumas características e propriedades fundamentais, entre as quais, dureza à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, resistência ao desgaste, resistência à flexão, tenacidade à fratura, resistência ao choque térmico, boa condutividade térmica e suficiente estabilidade química. Dessa forma, analisando-se os resultados obtidos, observou-se que o vitrocerâmico, tratado

termicamente na temperatura de 900°C, por 120 min, apresentou um conjunto de resultados mais adequado, como pode ser observado na Tabela 8. Essa tabela apresenta um resumo das propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos vitrocerâmicos LZS tratados, por 120 min, nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C. Tais resultados motivaram o estudo e a obtenção da ferramenta de usinagem.

Tabela 8- Resumo das propriedades mecânicas e térmicas dos vitrocerâmicos LZS (120min).

Propriedades	Temperatura (°C)			
	800	850	900	950
Densidade relativa(%)	92±1	94±1	96±2	84±1
Dureza Vickers (GPa)	6,04±0,27	6,98±0,98	8,14±0,53	6,78±0,63
Módulo de elasticidade (GPa)	107,6±0,4	114,2±0,7	115,7±1,1	106,5±1,8
Resistência à flexão (MPa)	137±8	187±17,	191±12	156±11
Tenacidade à fratura (MPam ^{-1/2})	2,7±0,1	3,7±0,2	3,6±0,2	3,2±0,1
CETL (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	14,0±0,1	12,7±0,1	12,5±0,1	11,2±0,1
Condutividade térmica (W/mK)	4,18±0,02	4,59±0,04	4,89±0,03	3,58±0,02

As Figuras 36a e 36b ilustram, respectivamente, o acabamento da superfície na face e no flanco da ferramenta de material vitrocerâmico LZS, antes de ser utilizada no teste de usinagem. Essas figuras mostram as ranhuras, consequência do processo de afiação, tanto na face, como no flanco da ferramenta, microlascamentos do gume e presença de poros

abertos. Esses defeitos contribuem negativamente, diminuindo a vida da ferramenta, porém são decorrentes de um processo de afiação industrial.

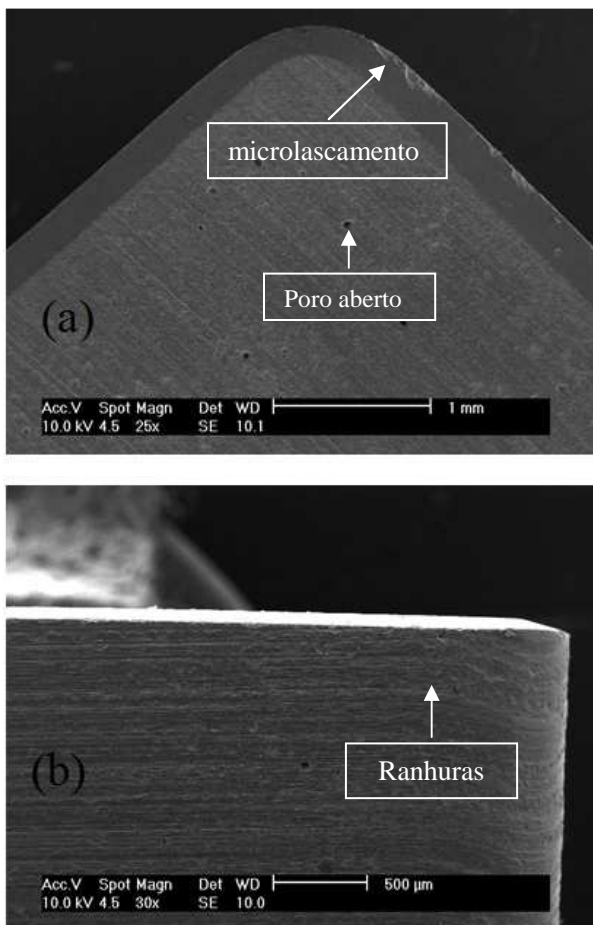


Figura 36- Micrografias obtidas por MEV referentes: a) aspecto da face da ferramenta; b) aspecto do flanco da ferramenta.

Com as ferramentas já afiadas e o material a ser usinado preparado, iniciaram-se os testes de usinagem. Foi utilizado um programa CNC específico para os testes, permitindo alterar quando necessária, a velocidade de corte.

Como já descrito no item 3.3.3 (Avaliação de desempenho das ferramentas de usinagem), o critério de fim da vida da ferramenta foi o desgaste de flanco médio (VB_B). De acordo com a norma ISO 3685 (1993), a ferramenta deve ser trocada, quando o desgaste médio alcançar 0,3 mm.

As Figuras 37 e 38 mostram o flanco da ferramenta de vitrocerâmico LZS desgastado após usinagem do aço AISI/ABNT 1019 e do ferro fundido cinzento FC200 com velocidade de corte de 100 m/min, avanço de 0,2 mm/rot, profundidade corte de 1 mm e sem utilização de qualquer fluido de corte, com tempo de usinagem para o aço, aproximadamente, de 2 min e para ferro fundido, aproximadamente, de 4 min.

Pode-se observar um desgaste bastante acentuado, com características de desgaste por abrasão, devido ao forte atrito entre o flanco da ferramenta e a peça usinada. As causas prováveis para esse tipo de desgaste, segundo Diniz et al. (2006), foram a velocidade de corte muito alta e a resistência ao desgaste insuficiente da ferramenta. O desgaste de flanco não pode ser evitado, contudo, pode ser minimizado pela correta escolha dos parâmetros e das condições de corte, tais como, geometria da ferramenta, parâmetros de usinagem, refrigeração e lubrificação.

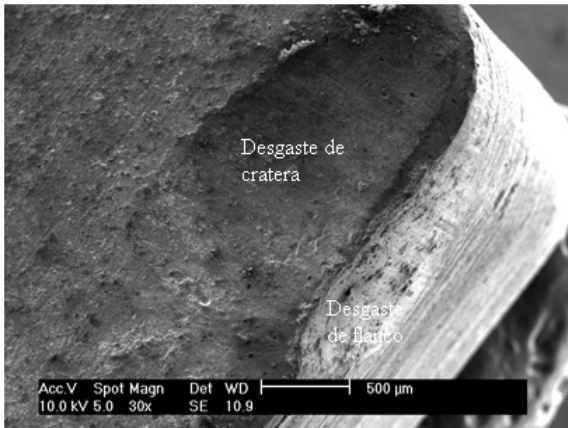


Figura 37- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco e de cratera da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de aço AISI/ABNT 1019.

Outro aspecto mostrado pelas Figuras 37 e 38 é o desgaste de cratera. Segundo Diniz et al. (2006) é o tipo de desgaste que ocorre na

superfície de saída (face) da ferramenta, causado pelo atrito entre ferramenta e cavaco. De modo geral, esse desgaste não ocorre em ferramentas cerâmicas ou quando a usinagem gera cavaco curto.

A geometria da ferramenta de material vitrocerâmico LZS, utilizada no teste de usinagem para o aço AISI/ABNT 1019, não foi a mais adequada, já que a mesma não apresentava quebra cavaco, ângulo de folga e corte positivo. Assim, o resultado ficou dentro do esperado, no entanto, para usinagem de ferro fundido cinzento, que gera cavaco curto, o desgaste de cratera surpreendeu, ou seja, não era esperado. Para trabalhos futuros, sugere-se adequar a geometria da ferramenta e trabalhar com parâmetros de corte menos severos.

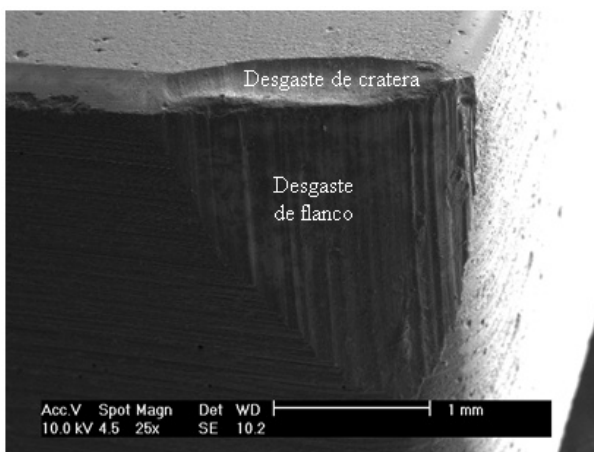


Figura 38- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco e de cratera da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de ferro fundido cinzento FC 200.

A Figura 39 apresenta a evolução do desgaste de flanco das ferramentas de vitrocerâmico LZS, nas velocidades de corte de 100, 150 e 200 m/min na usinagem do bronze TM 23. Pode-se observar claramente que, nas velocidades de 100 e 150 m/min, o desgaste de flanco foi inferior ao estabelecido pela norma; já, para a velocidade de corte de 200 m/min, em aproximadamente 5 min, o desgaste ultrapassou o estabelecido pela norma. Portanto, os testes de usinagem indicaram que a ferramenta produzida é adequada para a usinagem de bronze com velocidade de corte de até 150 m/min.

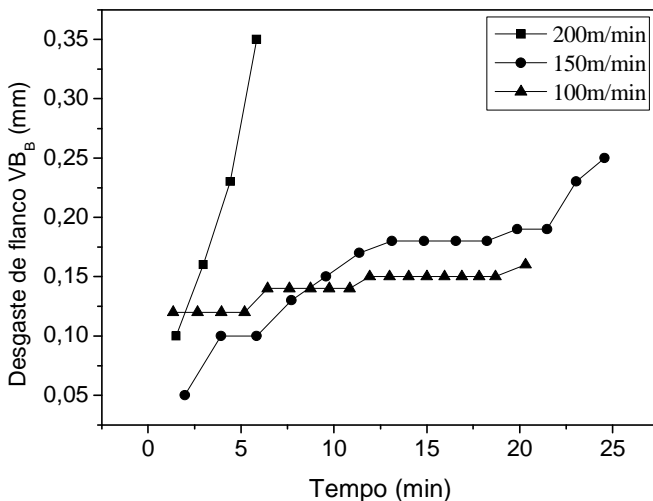


Figura 39- Curvas de desgaste das ferramentas de vitrocerâmico LZS na usinagem de bronze, em função do tempo de usinagem e da velocidade de rotação.

A Figura 40 mostra o flanco da ferramenta de vitrocerâmico LZS desgastado após a usinagem do bronze TM 23, com velocidade de corte de 150 m/min, avanço de 0,2 mm/rot, profundidade corte de 1 mm e sem utilização de qualquer fluido de corte, tempo de usinagem de aproximadamente 25 min. Essa figura permite identificar, com mais segurança, qual o principal mecanismo de desgaste que atuou na ferramenta. O mecanismo de desgaste da ferramenta, predominante na usinagem deste material, foi o desgaste por abrasão.

É possível também o desgaste por aderência, isto é, desgaste que ocorre quando o material da peça usinada e a superfície da ferramenta aderem um ao outro, arrancando partículas de material da ferramenta, em pequena escala. A análise química da região desgastada da Figura 40 realizada, por meio de microsonda EDS, ou seja, por meio de espectrometria por dispersão de energia, Figura 41, mostra que os elementos químicos presentes nesta região são: cobre, chumbo, estanho e zinco, elementos que fazem parte da composição do bronze, confirmando-se, assim, a suspeita de material da peça usinada depositado na superfície da ferramenta.

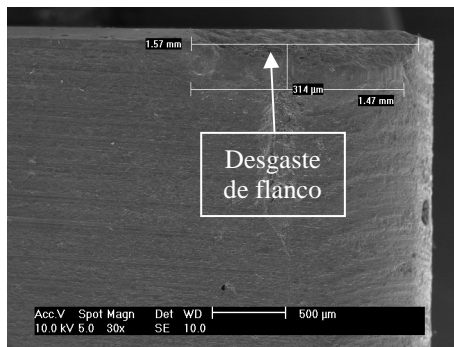


Figura 40- Micrografia (MEV) mostrando o desgaste de flanco da ferramenta de vitrocerâmico LZS na usinagem de bronze TM 23

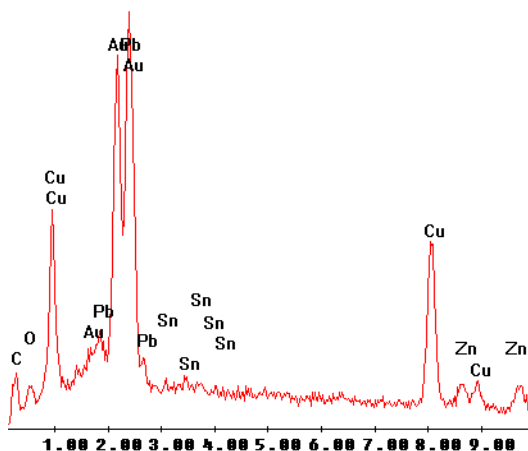


Figura 41- Composição química (semi-quantitativa) obtida por EDS da região desgastada na Figura 40.

Por último, foi medida a rugosidade das superfícies usinadas das peças de bronze com mais de 20 min, com velocidades de corte de 100 e 150 m/min, como pode ser visto nas fotografias mostradas nas Figuras 42 e 43, em pontos assinalados por letras (a, b e c). O parâmetro medido foi Ra que é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m).

A Tabela 9 apresenta os resultados medidos dessa rugosidade.

Tabela 9- Medidas de rugosidade das superfícies usinadas das peças de bronze.

v_c (m/min)	Rugosidade, Ra (μm)		
	a	b	c
100	$1,2\pm 0,1$	-	$1,4\pm 0,1$
150	$1,8\pm 0,1$	$1,2\pm 0,1$	$1,0\pm 0,1$

Os resultados indicam um ótimo acabamento da peça, mostrando que o desgaste sofrido pela ferramenta, durante teste de usinagem, não comprometeu a integridade da mesma. O aspecto visual das peças usinadas, mostradas nas Figuras 42 e 43, confirmam esses resultados.

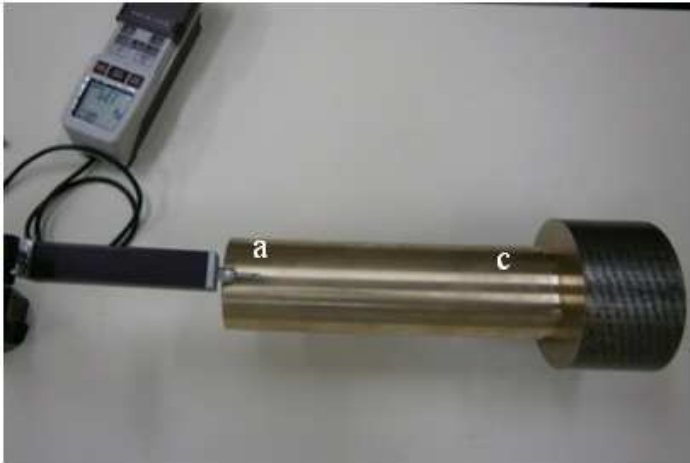


Figura 42- Fotografia da peça de bronze usinada com velocidade de 100 m/min.

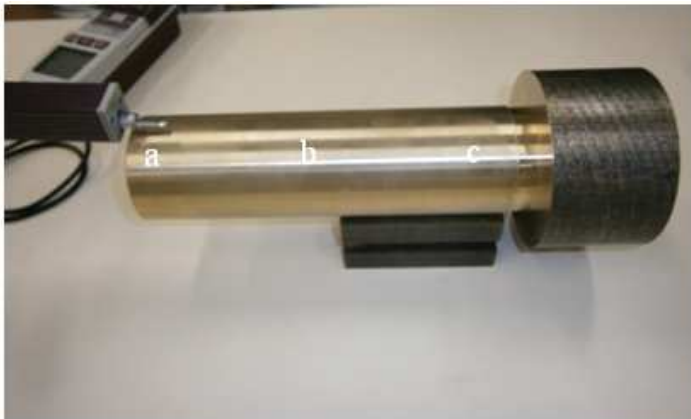


Figura 43- Fotografia da peça de bronze usinada com velocidade de 150 m/min.

Após a apresentação e a discussão dos resultados referentes aos testes de usinagem com a ferramenta de material vitrocerâmico LZS, é interessante uma comparação com outros materiais utilizados na produção de ferramenta de corte; nesse caso, o aço rápido e o metal duro, já há muito consolidados no mercado de ferramentas de corte. O objetivo é verificar onde se enquadra esse novo material.

Walsh e Cormier (2006) sugerem intervalos de velocidades de corte para usinagem de materiais, levando em consideração o material a ser usinado, o material da ferramenta, a profundidade de corte e avanço. A Tabela 10 apresenta essas velocidades, e, também, para efeito comparativo, as velocidades de corte aplicadas nos testes de usinagem com o material vitrocerâmico LZS, objeto de estudo neste trabalho de tese.

Pode-se verificar, a partir dessa tabela que os valores de velocidades de corte sugeridos para usinagem de ferro fundido cinzento, aço AISI/ABNT 1020 e bronze macio com ferramentas de aço rápido, são menores do que os utilizados nos testes de usinagem com ferramenta de vitrocerâmico LZS para os mesmos materiais. Para o metal duro esses valores estão acima dos valores usados nos testes de usinagem.

Portanto, considerando o bom desempenho da ferramenta de material vitrocerâmico na usinagem de bronze, com velocidades de corte superiores, sugeridas pelos autores Walsh e Cormier (2006), pode-se concluir que o comportamento da ferramenta de vitrocerâmico LZS é semelhante ao do aço rápido. A Tabela 11 apresenta as propriedades

típicas de uma ferramenta de corte dos materiais aço rápido e do vitrocerâmico do sistema LZS tratado termicamente na temperatura de 900°C, por 120 min. Comparando algumas propriedades como dureza, temperatura de amolecimento, coeficiente de expansão térmica, percebe-se a proximidade desses materiais quanto ao possível desempenho como ferramenta de usinagem.

Tabela 10- Intervalos de velocidades de corte (m/min) sugeridas por Walsh e Cormier (2006), para profundidade de corte entre 0,40 e 2,40 mm, avanço de 0,13 e 0,38 mm/rot com relação ao material a ser usinado e o material da ferramenta.

Materiais	Aço rápido	Metal duro	Vitrocerâmico LZS
Ferro fundido cinzento	37-46	107-137	<100
Aço AISI/ABNT 1020	68-91	167-213	<100
Bronze macio	91-122	244-305	100-150

Outro aspecto importante que poderia ser favorável à utilização do vitrocerâmico LZS, como material para ferramenta de corte na usinagem de material, como por exemplo, o bronze, é o custo da matéria-prima, quando comparado com outros materiais, como o aço rápido e o metal duro (mais consumido entre os materiais para ferramentas). De fato, os vitrocerâmicos do sistema LZS podem ser fabricados a partir de matérias-primas de uso industrial, com custo análogo (preço médio de uma frita industrial igual R\$ 2,00-5,00/kg) ao de uma frita para a produção de esmaltes de revestimento cerâmico em escala industrial, podendo ser consolidados por sinterização e cristalização de compactos de pó de vidro sob atmosfera oxidante, a temperatura de 900°C, em 120 min. Porém, o custo de produção de uma ferramenta leva em consideração outros aspectos como: processamento, afiação, etc.

Tabela 11- Propriedades do vitrocerâmico LZS tratado 900°C, por 120 min e do aço rápido, FERRARESI, 2003; SILVA, 2002.

Propriedades	Vitrocerâmico	Aço rápido
Densidade	2,64±0,04	~8,0
Dureza <i>Vickers</i> (GPa)	8,14±0,53	7,0-9,0
Módulo de elasticidade (GPa)	115,7±1,1	260-300
Resistência à flexão (MPa)	191±12	2500-4000
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{-1/2})	3,6±0,2	16-30
CETL (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	12,5±0,1	9-12
*Temperatura de trabalho (°C)	~640	~600

*Temperatura de trabalho: temperatura em que o material começa a perder sua dureza e rigidez.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÕES

Levando-se em consideração a sequência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, chega-se as seguinte conclusões:

Do precursor vitrocerâmico LZS (vidro LZS):

- a) A densificação do precursor vitrocerâmico LZS começa em torno de 640°C, completando-se num intervalo de temperatura aproximado de 280°C e máxima taxa de densificação em torno de 800°C;
- b) A sinterização do precursor vitrocerâmico LZS é por fluxo viscoso e o valor da energia de ativação para o primeiro estágio da sinterização foi 411 kJ.mol⁻¹;
- c) A curva de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico LZS permite observar três fenômenos que determinam transformações estruturais importantes: o primeiro relacionado à temperatura de transição vítrea ($T_g=640^\circ\text{C}$), o segundo relacionado à temperatura de cristalização ($T_c=921^\circ\text{C}$) e o terceiro relacionado à temperatura fusão das fases cristalinas formadas ($T_f=998^\circ\text{C}$);
- d) Para o precursor vitrocerâmico LZS o valor da razão T_g/T_f é aproximadamente 0,72, portanto o mecanismo de cristalização é predominantemente de superfície;
- e) O valor da energia de ativação para cristalização do precursor vitrocerâmico LZS é 868 kJ.mol⁻¹;
- f) Com base nas curvas de retração térmica linear e de análise térmica diferencial do precursor vitrocerâmico LZS, conclui-se que a temperatura máxima de trabalho é de aproximadamente 950°C.

Do vitrocerâmico LZS:

- a) As principais fases cristalinas presentes são silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$);

- b) À medida que a temperatura de tratamento térmico aumentou a fração cristalizada aumentou rapidamente chegando a valores que ultrapassaram os 90%;
- c) A densidade relativa variou entre 84 e 99%, sendo que na temperatura de 900°C e intervalo de tempo de 120 min de tratamento térmico de sinterização/cristalização a densidade relativa foi de 96%, isto é 4% de porosidade, com menos de 10% de fase vítrea residual;
- d) O material vitrocerâmico tratado a 900°C e intervalo de tempo de 120 min apresentou um conjunto de resultados mais adequados à fabricação da ferramenta de corte de geometria definida.

Ferramenta de usinagem:

- a) O principal mecanismo de desgaste que ocorreu na ferramenta de vitrocerâmico LZS decorrente da usinagem dos materiais aço AISI/ABNT 1019, ferro fundido cinzento FC200 e bronze TM23 foi o de abrasão;
- b) A ferramenta de material vitrocerâmico LZS não apresentou resultados satisfatórios na usinagem do aço AISI/ABNT 1019 e do ferro fundido cinzento FC200, com 100 m/min de velocidade de corte, 1mm de profundidade de a, 0,2mm/rot de avanço e sem fluido de corte;
- c) O desgaste de flanco médio VB_B na ferramenta de material vitrocerâmico LZS, após 20 min de usinagem no bronze, com os parâmetros de corte de 100 e 150m/min de velocidade de corte, 1mm de profundidade de corte, 0,2mm/rot de avanço e sem fluido de corte, ficou abaixo do recomendado pela norma ISO 3685 (1993) para troca da ferramenta;
- d) O ótimo acabamento da superfície das peças de bronze usinadas pela ferramenta de vitrocerâmico LZS mostrou que o desgaste sofrido pela mesma, durante teste de usinagem, não comprometeu a integridade da ferramenta;
- e) O material vitrocerâmico do sistema LZS, estudado e caracterizado neste trabalho de tese, a partir dos resultados de testes de usinagem, se mostrou adequado para ser utilizado como ferramenta de corte com geometria definida na usinagem de bronze com velocidades de corte de até 150 m/min, 1mm de profundidade de corte, 0,2mm/rot de avanço e sem fluido de corte.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para estudos futuros, sugere-se:

- a) Estudar a redução da porosidade do vitrocerâmico LZS por meio de processamento em que o tratamento térmico de sinterização e cristalização seja assistido por compactação uniaxial, melhorando as propriedades desse material;
- b) Estudar materiais compósitos do vitrocerâmico LZS com materiais de reforço, como por exemplo, alumina, zircônia, etc;
- c) Estudar o desenvolvimento da ferramenta de vitrocerâmico LZS adaptando a geometria da mesma a cada tipo de material a ser usinado;
- d) Estudar o desenvolvimento da ferramenta de vitrocerâmico LZS por meio de deposição de material resistente ao desgaste ou pela modificação de sua superfície por meio de tratamentos de têmpera química (troca iônica).

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-72**: Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 1972.

BACMANN, J. J.; CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 51 (4), p. 209–212. (1968).

BARBIERI, L. et al. Non-isothermal kinetic equations applied to crystallization of glasses. **Thermochimica Acta**. v. 227. p. 125-133. 1993. (1993)

BERTAN, F. M. et al. Extruded ZrSiO₄ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.1134-1142, February. 2009.

BOEHS, L. et al. De que forma o cobalto influi na resistência ao desgaste de ferramenta de aço rápido. **Máquinas e Metais**, abril. 2000.

BORK, C. A. **Otimização de variáveis de processo para a furação do aço inoxidável austenítico DIN 1.4541**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, 1995.

BRENNAN, J. J.; PREWO, K.M. Silicon carbide yarn reinforced glass matrix composites. **Journal of Materials Science**, v.17, p. 1201-1206, Apr. 1982.

CAIN, M.; MORRELL, R. Nanostructured ceramics: a review of their potential. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, p.321-330, 2001. Published by John Wiley & Sons, Ltd.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5 ed. LTC, 2002.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3 ed. McGraw-hill, 1986.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 6581**: Geometrie am Schneidkeil des Werkzeuges. Berlin, 1966.

DINIZ, A. E. et al. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. 5. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 242 p.

DINIZ, A. E.; FERRER, J. A. G. A Comparison between silicon nitride-based ceramic and coated carbide tools in the face milling of irregular surfaces. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 206, p. 294–304. 2008.

EZUGWU, E. O.; WANG, Z. M.; MACHADO, A. R. The machinability of nickel-base alloys: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, n.86, p.1-16. 1999.

FERRARESI, D. **Fundamentos da usinagem dos metais**. 11. ed. São Paulo: Blücher, 2003. 751p.

GOMES, C. M. **Produção e Caracterização de Laminados Vitrocerâmicos do Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) por Manufatura de Objetos Laminados (LOM)**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

HAMIDOUCHE, M. et al. Thermomechanical behavior of a zircon-mullite composite. **Ceramics International**, v. 33, p. 655-662. 2007.

HAMMETTER, W. F.; LOEHMAN R. E. Crystallization Kinetics of a Complex Lithium Silicate Glass-Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**. V.70 (8), p. 577–582. 1987.

HÖLAND, W. et al. Glass development and controlled crystallization in the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system. **Glastech. Ber. Glass-Sci. Technol.**, v. 69, p. 25-33. 1996.

HÖLAND, W.; Beall, G. **Glass-Ceramic Technology**. Published by The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2002.

HONG, X. Wear behaviour and wear mechanism of ceramic tools in machining hardened alloy steel. **Wear**. v.139, p.439-451. 1990.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. **ICSD**. Gmchin-Intitut fur Anorganische Chemie and Fachinformationzentrum FIZ.

Karlsruhe, Germany. CAPES 2011. www.portaldapesquisa.com. acessado outubro de 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3685**: Tool-life testing with single-point turning tools. 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10545-4**: Determination of modulus of rupture and breaking strength. 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10545-6**: Determination of resistance to deep abrasion for unglazed tiles. 1995.

JESUS, E. R. B. **Ferramentas de usinagem em aço rápido AISI M2 obtido por conformação por “spray”**. 2004. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear – Materiais, Ipen,usp, São Paulo. 2004.

JOINT COMMITTEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **JCPDS**. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA. 2001.

KÖNIG, W.; KLOCKE, F. **Fertigungsverfahren: Drehen, Fräsen, Bohren**. 5. ed, Berlin: Springer, 1997. 471 p.

KUMAR, A. S.; RAJA DURAI, A.; SORNAKUMAR, T. The effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cutting tools while machining hardened martensítica stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v.173, p. 151-156. 2006a.

KUMAR, A. S.; RAJA DURAI, A.; SORNAKUMAR, T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. **Tribology International**. v 39, p. 191-197. 2006b.

LO CASTO, S. et al. Ceramic materials wear mechanisms when cutting nickel-based alloys. **Wear**. v.225, p.227–233. 1999.

LUIZ, N. E.; GALVANINI, L. T. B.; MACHADO, A. R. Tecnologias de melhoria da usinabilidade dos aços: uma revisão. **Máquinas e Metais**, p.162-178, maio. 2008.

LUO, S. Y. et al. Wear characteristics in turning high hardness alloy steel by ceramic and CBN tools. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 88, p. 114-121. 1999.

MALÈRE, E. P.; RIBEIRO, J. C; RIBEIRO, M. V. Uso de pastilhas cerâmicas na produção de cilindros laminados de aço e de fofo. **Máquinas e Metais**, São Paulo, n. 497, p.88-113, jun. 2007.

MARCKUS, W. **Aspectos tecnológicos da minimização e eliminação do fluido de corte no processo de torneamento com insertos de metal duro revestido com TiN**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFSC, Florianópolis, 2001.

MARGHUSSIAN, V. K. et al. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ system. **Ceramics International**. v. 26(4), p. 415-420. 2000.

MAROTA, A. et al. Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves. **Journal of Materials Science**. v. 17. P. 105-108. 1982.

MELO, A. C. A.; FRANCO. S. D.; MACHADO. A. R. Desgaste e avarias em ferramentas de metal duro. **Máquinas e Metais**, n. 479, p. 118-155, dezembro, 2005.

MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato. **Esmaltado Cerâmica Industrial**, v. 12 (5) p. 14-21. 2007.

NAVARRO, J. M. F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El vidrio**. 2. ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. p. 47-123.

NOVASKI, O.; CORRÊA, M. A HSC como vantagem competitiva. **Máquinas e Metais**, n. 394, p.74-89, Nov. 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. de et al. The effect of the addition of ZrSiO₄ on the crystallisation of 30LiO₂/70SiO₂ powdered glass. **Thermochimica Acta**. V.81 (3), p. 375–386. 1996.

OLIVEIRA, A. P. . de. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . 1997. Tese (Douttorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali) - Università degli Studi di Modena, Modena, Itália, 1997.

OLIVEIRA, A. P. N. de; ALARCON, O. E. Vitrocerâmicos: características, propriedades, e aplicações industriais. **Cerâmica Informação**, n.1, p. 85-92, Nov/dez. 1998.(a)

OLIVEIRA, A. P. N. de et al. Sintering and crystallisation of a glass powder in the $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Journal of the American Ceramic Society**. V.81 (3), p. 777-780. 1998. (b)

OLIVEIRA, A. P. N. de et al. Crystallisation kinetics of a $2/3\text{Li}_2\text{O}.1/1\text{ZrO}_2.6/6\text{SiO}_2$ glass. **Phys.Chem. Glasses**, v. 41, n. 2, p. 100-3, april. 2000.

OLIVEIRA, A. P. N. de. **Materiales vitrocerámicos**: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Duran, A. Introducción a los esmaltes cerámicos,1. ed., Faenza, Faenza editrice iberica, S. L., Cap. 6, p. 91-109, 2002.

OLIVEIRA, A. P. N. de. et al. Injection moulding of $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46 (3), p. 277-280. 2005.

PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, V. A review of transparency in glass ceramics. **Glass Technology**. v. 32, p. 82-92. 1991.

RABINOVICH, E.M. Cordierite glass-ceramics produced by sintering. In: SIMMONS, J.H., UHLMANN, D.R., BEALL, G.H. Advances in Ceramics. **American Ceramic Society,Columbus**, v. 4. p. 327-333. 1982.

RABINOVICH, E. M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-97. 1985.

RAMBO, C. R. et al. High Temperature Properties of Fibrous Ceramic Filters. **Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden**, p. 2008-2014. 2007.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and agnetic structures. **J. Appl. Cryst.** v. 2, p. 65-71. 1969.

REITZ, G. M. et al. Revestimentos Obtidos por Laminação de Pós de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA. **Cerâmica Industrial**, v. 13 (6). 2008.

SAHA, A., AGRAWAL D. C. Strengthening of alumina by cerium-zirconate ($Ce_2Zr_2O_7$). **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3931 – 3937. 2000.

SANDVIK. Ferramentas de corte. **Sandvik Coromant, Catálogo**, Sweden, 2006.

SANTOS, R. S. **Ferramentas de torneamento de aço rápido sinterizado e aços rápidos convencionais**: Análise de propriedades. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UFSC, Florianópolis, 1999.

SCHROETER, R. B., WEINGAERTNER, W. L. **Tecnologia da usinagem com ferramenta de geometria definida**. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Mecânica de Precisão, Florianópolis. Apostila, 2002.

SHAFFER, W. Cutting tool edge preparation. In: **International Machining & Grinding Conference**, 3. p. 799-808, Oct, 1999.

SHI, Y., HUANG, X., YAN, D. Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: mechanical properties and microstructure. **Ceramics International**, v. 23, p. 457-462. 1997.

SHU, N. P. New theories of wear and their implications for tool material. **Wear**, v. 62, p.1-20. 1980.

SILVA, F.R. **Caracterização de zircônia estabilizada por ítria para aplicações odontológicas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, W. S. et al. Tenacidade à fratura do aço rápido M2 fundido, modificado e tratado termicamente. **CBECIMAT**. 2002, Natal, RN.

SOUSA, E. **Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA**. 2007. Tese (em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, 2007.

SOUZA, A. J. **Aplicação de multisensores no prognóstico da vida da ferramenta de corte em torneamento**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UFSC, Florianópolis, 2004.

STEMMER, C. E. **Ferramentas de corte I**. 2. ed. Florianópolis: UFSC, 1995. 249 p.

STOOKEY, S. D. History of the development of pyroceram. **Research Manag**, v. 1, p. 155-163. 1958.

STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, 1986. v. 8. 268p.

THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R., Ceramics for Restorative Dentistry: Critical Aspects for Fracture and Fatigue Resistance. **Materials Science Engineering**. V. 5, n. 3, p. 327-334. 2006.

TRENT, E. M.; WRIGHT, P. K. **Metal cutting**. 4 ed, London: Butterworths, 2000. 446p.

WALSH, R. A.; CORMIER, D. **Machining and metalworking handbook**. 3 ed, USA: McGraw-Hill, 2006. 976p.

WEINGAERTNER, W. L.; SOUZA, A. J. Aplicação de um sistema de monitoramento inteligente no diagnóstico de falhas em ferramenta de corte: uma abordagem teórica. In: **II Congresso nacional de engenharia mecânica**, 2002, João Pessoa, PB, 10p

WERTHEIM, R.; AGRANOV, D. Wear Behaviour of Silicon Nitride Tools as a Function of Their Specific Properties. **Annal of the CIRP**. v. 35/1. 1986.

WOOLFREY, J.L.; BANNISTER, M.J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. V.55 (8), p. 390-394. 1972.

XAVIER, F. A. **Estudo dos mecanismos de desgaste em ferramentas de nitreto de silício aplicadas no torneamento dos ferros fundidos vermicular e cinzento**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UFSC, Florianópolis, 2009.

XAVIER, F. A.; SCHRAMM, B. Materiais cerâmicos de corte. **Máquinas e Metais**, n. 493, p.32-49, fevereiro. 2007.

XU, C. H. et al. Wear behavior of $Al_2O_3/Ti(C,N)/SiC$ new ceramic tool material when machining tool steel and cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, p. 4633-4637. 2009.

YOSHIMURA, H. N. et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**. v. 51(319), p. 239-251. 2005.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, 1995.

YOUNG, W. S.; CUTLER, I. B. Initial sintering with constants rates of heating. **Journal of the American Ceramic Society**. v.53 (12), p. 659–663. 1970.

YU, B. et al. Effect of the microstructure on mechanical properties of $CaO-P_2O_5-MgO-F$ - glass ceramics. **Ceramics International**. v. 29(6), p. 695-698. 2003.