

GUILHERME AUGUSTO CANOSA
FABIO MATUEDA

**Caracterização de cerâmicas a base de nitreto de silício para aplicações
estruturais**

Guaratinguetá-SP

2015

GUILHERME AUGUSTO CANOSA

FABIO MATUEDA

**Caracterização de cerâmicas a base de nitreto de silício para aplicações
estruturais**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza

Guaratinguetá-SP

2015

Matueda, Fabio

M445c Caracterização de cerâmicas a base de nitreto de silício para aplicações estruturais/ Fabio Matueda, Guilherme Canosa – Guaratinguetá, 2014.

45 f. : il.

Bibliografia: f. 39-45

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

Orientador: Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza


1. Cerâmica 2. Nitreto de silício 3. Tribologia 4. Material cerâmico
I. Canosa, Guilherme II. Título

CDU 666.3

FABIO MATUEDA
GUILHERME CANOSA


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE “GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CÂNDIDO DE SOUZA
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO
UNESP-FEG


Prof. SERGIO FRANCISCO DOS SANTOS
UNESP-FEG

Fevereiro de 2015

MATUEDA, F.; CANOSA, G. **Caracterização de cerâmicas a base de nitreto de silício para aplicações estruturais**. 2014. 45 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratingueta, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta, 2014.

RESUMO

A necessidade de desenvolvimento de novos materiais é um processo natural no ponto de vista tecnológico das empresas, visando melhorias dos materiais e processos. Especificamente, entre os materiais, os cerâmicos apresentam propriedades importantes, principalmente os cerâmicos covalentes que possuem excelentes propriedades para aplicações onde requer: a resistência à abrasão, dureza, resistência a altas temperaturas, etc. sendo um material que possui aplicações nas mais diversas áreas. Grande parte dos estudos, estão relacionados a melhoria de propriedades, principalmente a tenacidade a fratura que possibilita a ampliação de sua aplicação. Entre os materiais cerâmicos mais promissores está o nitreto de silício (Si_3N_4), que apresenta excelentes propriedades. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização de cerâmicas a base de Si_3N_4 , aditivadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), concentrado de terras raras (CTR_2O_3) e óxido de cério (CeO_2) nas mesmas proporções para avaliação das propriedades. As misturas dos pós foram homogeneizadas, secadas e compactadas por pressão uniaxial e isostática. A sinterização foi realizada a $1850\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão de $0,1\text{MPa N}_2$ por 1h, com taxa de resfriamento de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento na inércia do forno. As caracterizações foram realizadas utilizando princípio de Arquimedes para densidade relativa, perda de massa pela medida antes e após sinterização, análise das fases por difração de raios-X, microestrutura pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), e dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação Vickers. Os resultados obtidos mostraram densidade relativa de 97 a 98%, microdureza Vickers de 17 a 19 GPa, tenacidade a fratura de 5,6 a $6,8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com fases variando entre $\alpha\text{-SiAlON}$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ em função dos tipos de aditivos utilizados. Os resultados obtidos são promissores para aplicações tribológicas, podendo ser definidos em função dos tipos de aditivos a ser utilizado.

Palavras-chave: Si_3N_4 . Diferentes aditivos. Tribologia. Fases, Propriedades Físicas e Mecânicas.

MATUEDA, F.; CANOSA, G. **Characterization of the ceramic base silicon nitride for structural applications**. 2014. 45 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratingueta, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta, 2014.

ABSTRACT

The need for development of new materials is a natural process in the companies' technological point of view, seeking improvements in materials and processes. Specifically, among the materials, ceramic exhibit valuable properties, especially the covalent ceramics which have excellent properties for applications which requires the abrasion resistance, hardness, high temperatures, resistance, etc. being a material that has applications in several areas. Most studies are related to improvement of properties, specially fracture toughness that allows the expansion of its application. Among the most promising ceramic materials are silicon nitride (Si_3N_4) which has excellent properties. The goal of this work was the development and characterization of Si_3N_4 -based ceramics, doped with yttrium oxide (Y_2O_3), rare earth concentrate (Ce_2O_3) and cerium oxide (CeO_2) in the same proportion for the evaluation of properties. The powders' mixtures were homogenized, dried and compressed under pressure uniaxial and isostatic. Sintering was carried out in $1850\text{ }^\circ\text{C}$ under pressure of $0,1\text{MPa N}_2$ for 1 h with a heating rate of $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ and cooling in the furnace inertia. The characterizations were performed using Archimedes principle to relative density, weight loss by measuring before and after sintering, phase analysis by X-ray diffraction, microstructure by scanning electron microscope (SEM), hardness and fracture toughness by the method Vickers indentation. The results obtained showed relative density of 97-98%, Vickers hardness 17 to 19 GPa, fracture toughness $5.6\text{ to }6.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, with phases varying from α -SiAlON and β - Si_3N_4 depending the types of additives used. The results are promising for tribological applications and can be defined according to the types of additives to be used.

Keywords: Si_3N_4 . Different additives. Tribology. Phases, Physical and Mechanical properties.

Figura 1 - Cerâmica avançada (conceito visual).....	12
Figura 2 - Projeção do crescimento do mercado de cerâmicas.....	15
Figura 3 - Área formadora de vidro para o sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2	18
Figura 4 - Imagem do sistema Y-Si-Al-O-N, onde forma-se o vidro a 1700°C.....	18
Figura 5 - Micrografia de amostras sinterizadas a: (a) 1400°C, (b) 1600°C, (c) 1700°C, (d) 1750°C.....	21
Figura 6 - Diagramas de fases do sistema Si_3N_4 -AlN-YN- SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 a 1750 °C.....	24
Figura 7 - Corte isotérmico do sistema Si_3N_4 -AlN- Y_2O_3 a 1750°C.....	25
Figura 8 – Processo de congelamento.....	27
Figura 9 - Imagens do MEV evidenciando as diferenças do tamanho dos poros no pré processamento em diferentes temperaturas de congelamento. a) corpo à verde - 18°C b) corpo à verde - 198°C c) sinterizado a 1800°C do corpo a -18°C d) sinterizado a 1800°C do corpo a - 18°C.....	28
Figura 10 - Efeito da temperatura de sinterização e diferentes percentuais de aditivos, na porosidade final.....	29
Figura 11 - Mostra os difratogramas de raios-X das cerâmicas: (a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c) CeO_2	Er
ro! Indicador não definido.4	
Figura 12 - Mostra as microestruturas das cerâmicas: (a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c)	

Tabela 1 – Produção de materiais refratários(mil toneladas).....	15
Tabela 2 - Composição das ferramentas.....	310
Tabela 3 - Análise química do concentrado de terras raras oxide (CTR_2O_3).....	31
Tabela 4 - Mostra os valores de densidade relativa, perda de massa e retração linear das cerâmicas.....	32
Tabela 5 - Dureza e tenacidade à fratura.....	35

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS	10
2.2 CARACTERÍSTICAS DAS ARGILAS	10
2.3 CERÂMICAS AVANÇADAS	11
2.4 NITRETO DE SILÍCIO.....	14
2.5 PROPRIEDADES DO NITRETO DE SILÍCIO	166
2.6 SINTERIZAÇÃO	16
2.6.1 Sinterização via fase líquida	Erro! Indicador não definido.
2.6.2 Influência do tamanho de partículas na sinterização	19
2.6.3 Temperatura de sinterização	200
2.7 Aditivos de sinterização.....	222
2.7.1 Óxido de ítrio (Y_2O_3)	222
2.7.2 Nitreto de Alumínio (AlN)	22
2.7.3 Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	23
2.8 PROPRIEDADES DAS CERÂMICAS DE SIALONS	23
2.8.1 Processamento e propriedades de cerâmicas α-SiAlON	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4 RESULTADOS	32
4.1 DENSIDADES RELATIVAS, PERDA DE MASSA E RETRAÇÃO LINEAR	32
4.2 ANÁLISES DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	33
4.3 ANÁLISES DAS MICROESTRUTURAS DAS CERÂMICAS.....	34
4.4 DUREZA E TENACIDADE À FRATURA DAS CERÂMICAS	35
5 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais, e com propriedades superiores, têm sido cada vez maior devido ao constante desenvolvimento tecnológico que motiva uma procura por materiais cada vez mais leves, resistentes e usuais (SOUZA, 2005 p.21)

Dessa forma as cerâmicas avançadas apresentam um amplo caminho a ser percorrido por pesquisadores e engenheiros devido a suas propriedades diferenciadas quando comparadas com materiais poliméricos, metálicos e também das cerâmicas convencionais.

As cerâmicas estruturais a base de nitreto de silício são muito utilizadas na indústria automobilística, em motores de combustão interna nas válvulas de exaustão, por exemplo, e também nos motores a diesel, adiabáticos, Souza (2005) afirma que são utilizados além do uso em ferramentas de cortes e também em sensores eletromagnéticos.

Um fator limitante da utilização destes materiais era a baixa resistência mecânica devido aos seus poros. Por este motivo, estudos foram realizados e novas cerâmicas vêm sendo desenvolvidas, apresentando melhores desempenhos mecânicos.

O nitreto de silício é um material que apresenta grande resistência química e a abrasão e mecânica razão pela qual vem sendo muito estudado desde as décadas de 1950 e 1960.

A dificuldade de processamento de cerâmicas covalentes que existia no passado, deu margem a estudos e desenvolvimento de técnicas tais como prensagem a quente e prensagem isostática a quente. Essas novas rotas de processamento permitiram o desenvolvimento de outras, assim pode-se obter cerâmicas com diferentes microestruturas e propriedades, cada uma voltada para sua determinada aplicação.

Após o desenvolvimento das cerâmicas covalentes, os esforços são voltados na obtenção de materiais com propriedades melhoradas, pois a baixa tenacidade a fratura é um problema nas cerâmicas e também representa um vasto e importante campo de pesquisa no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos. Outro caminho que as pesquisas sobre novos materiais avançam é buscando uma diminuição de custo e também de material.

O uso do nitreto de silício em ferramentas de corte vêm como um facilitador do processo de usinagem, pois o desenvolvimento de novas ferramentas de corte permite a indústria operar em velocidades mais altas, obter melhores resultados e com menor custo (SILVA, 2000 p.1)

Por ser um material de difícil densificação da fase sólida, a sinterização do nitreto de silício é feita por via líquida, devido a ser uma cerâmica covalente e também a sua alta pressão de vapor em temperaturas muito elevadas.

A sinterização por via líquida é feita através da adição de aditivos, que geralmente são óxidos de terras raras. Esses aditivos de sinterização reagem com a sílica da superfície do pó de Si_3N_4 , formando uma fase líquida, onde ocorre a reação de dissolução do α - Si_3N_4 , e a reprecipitação na fase β - Si_3N_4 . O papel dos aditivos está diretamente relacionado a formação da microestrutura do material, isso acontece porque após o resfriamento, a fase líquida formada permanece nos contornos de grão como uma fase amorfa ou como uma fase cristalina secundária, que tem grande influência nas propriedades finais do material (MARCHI, 1999 p.26).

Os óxidos de terras raras como aditivos, são capazes de elevar a viscosidade da fase intergranular e também por formarem fases cristalinas durante o processo de resfriamento ou ainda, após tratamentos térmicos específicos, posteriores à sinterização, dando origem a materiais de elevada resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas. O uso de óxidos de terras raras resulta, ainda, no desenvolvimento de estruturas com grãos finos, com elevada razão de aspecto, aumentando a tenacidade à fratura do material.

Esse trabalho visa abordar as características de cerâmicas estruturais a base de nitreto de silício, utilizando-se diferentes aditivos afim de melhorar as propriedades e características desse material para aplicações estruturais, as quais apresentam uma gama de uso muito ampla e particularidades que as tornam interessantes na indústria. Essas cerâmicas são formadas por ligações predominantemente covalentes que confere à elas alta refratariedade alta dureza e também alta tenacidade. (SILVA, 2000 p.23)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica teve como base livros, teses de mestrado e doutorado, além de artigos, com objetivo de fornecer conteúdos recentes e importantes à pesquisa realizada.

2.1 Materiais cerâmicos

A definição de materiais cerâmicos compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Em casos específicos pode ser suprimida algumas etapas desse processamento. Podemos destacar como a matéria prima essencial e básica de uma cerâmica tradicional a argila.

De acordo com o que diz Norton (1988) Os materiais cerâmicos apresentam-se como combinações de elementos metálicos e não metálicos, e podemos mencionar como os principais; os óxidos, nitretos e carbonetos. Temos também os argilominerais, os vidros e o cimento. Para Van Vlack (1998) as ligações químicas podem ser predominantemente iônicas e também covalentes. Eles são tipicamente isolantes térmicos e elétricos e apresentam uma resistência muito maior do que os materiais poliméricos e metálicos a altas temperaturas e ambientes corrosivos. Após o processo de queima denominado sinterização, adquirem extrema dureza, porém são frágeis.

2.2 Características das argilas

São materiais terrosos, naturais, que quando misturados com a água apresentam alta plasticidade. Elas são constituídas de partículas coloidais de diâmetro inferior a 0,005mm, com alta plasticidade quando úmidos e que formam torrões de difícil desagregação quando sob pressão. Callister (2002) classifica as argilas como cerâmica vermelha que diz respeito às telhas, tijolos, cerâmica artística, e também a cerâmica branca que são os revestimentos, louça sanitária e porcelanas.

Para Tanno (2000 apud Ranieri, 2007) esses dois tipos são constituídos de silicatos hidratados de alumínio tais como, a caulinita, illita e montmorilonita. Estes três tipos de minerais argílicos são os mais empregados pelas indústrias cerâmicas A matéria-prima básica da indústria de cerâmica vermelha é a argila. A argila possui um alto teor de óxidos tais como o óxido de ferro, que é o responsável pela cor avermelhada das peças, daí provém o nome “cerâmica vermelha”. A argila é normalmente plástica e, quando misturada com uma

quantidade apropriada de água, poderá ser conformada no modo desejado. Após o processo de secagem, ela se torna rígida e, após a queima, normalmente a altas temperaturas, a massa adquire uma alta dureza.

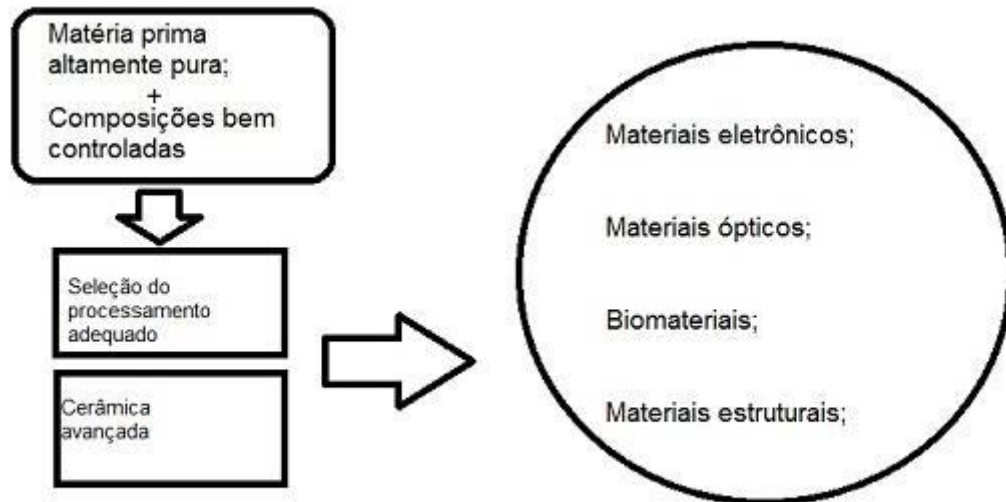
A indústria de cerâmicas tradicionais, utiliza-se de matérias-primas naturais como as argilas e areias. Kingery (1960) traz uma abordagem onde afirma que as matérias-primas naturais são usadas como foram extraídas da natureza, ou que passaram por algum tratamento físico para eliminar impurezas que são indesejadas em certos casos. Portanto, as matérias-primas naturais são aquelas que não sofreram nenhuma alteração na sua composição química ou mineralógica dos seus principais componentes. As mais utilizadas nas indústrias são: argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxito, grafita e zirconita.

De acordo com Kingery (1960), traçando um breve paralelo com as cerâmicas avançadas, as matérias primas utilizadas para a indústria de cerâmica avançadas são geralmente muito puras e são constituídas de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos. Estas são matérias primas que passaram por tratamentos que foram capazes de mudar suas composições mineralógicas e químicas, razão pela qual também são chamadas de matérias primas sintéticas, além disso elas podem também ter sido completamente produzidas em laboratório, com base na aplicação desejada. As mais conhecidas e utilizadas são: alumina, alumina calcinada, alumina eletrofundida marrom (óxido de alumínio eletrofundido marrom), alumina eletrofundida branca (óxido de alumínio eletrofundido branco), alumina tabular, carbetos de silício, cimento aluminoso, mulita zircônia, espinélio, sílica ativa, magnésia e mulita sintética .

2.3 Cerâmicas avançadas

As cerâmicas avançadas são definidas como sendo substâncias não metálicas, iônicas ou covalentes, que possuem propriedades específicas e devido a isso, uma série de aplicações tecnológicas, se destacando nesse contexto os óxidos de alumínio e de zircônio, nitretos de silício, de boro ou de alumínio e carbetos de silício e de boro, (SOUZA, 2005, p 23).

Figura 1 - Cerâmica avançada (conceito visual)



Fonte: próprio autor

As cerâmicas avançadas podem ser utilizadas de várias maneiras conforme a função que irão desempenhar. Podem possuir apenas um material base, atuando na forma de produtos monolíticos, e também como compósitos, que são produtos que apresentam como composição uma matriz cerâmica e uma fibra que pode ser obtida através da inclusões de whiskers ou plaquetas nessa matriz, onde a qualidade da interface formada, está diretamente relacionada com a qualidade e estabilidade do compósito formado. Para Kim (2000) estas cerâmicas são empregadas como componentes estruturais sujeitos à abrasão, ataque químico, a corrosão, oxidação, como por exemplo: ferramentas de corte para usinagem, elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes, dentre outras aplicações.

Esses materiais sofrem condições de uso extremas e com um rigor de serviço muito elevado, dessa maneira é imprescindível e fundamental que as cerâmicas avançadas apresentem propriedades superiores, tais como elevada temperatura de fusão, elevada resistência mecânica em altas temperaturas, elevada resistência à abrasão, alta resistência ao ataque químico, massa específica relativamente baixa e baixo coeficiente de expansão térmica (SANTOS, 2003).

A presença de ligações iônicas e covalentes nos materiais cerâmicos, faz com que esses

materiais tenham uma maior facilidade para atender a esse alto nível de solicitação mencionado anteriormente, quando comparamos com as outras classes de materiais tais como metais e polímeros. Dentre esses materiais cerâmicos especiais, se encontram o nitreto de silício (ASKELAND, 1990).

A ligação covalente apresenta como ponto principal, a alta força de ligação, o que acarreta numa restrição da mobilidade atômica, que nesse caso é baixa, razão pela qual as cerâmicas onde predominam as ligações covalentes apresentam alta dureza, e alta resistência a flexão. Porém essa dificuldade de mobilidade dos átomos, torna essas cerâmicas muito frágeis, e dependendo da solicitação à qual a cerâmica é submetida a propagação da trinca é catastrófica, o que reduz o campo de aplicações e principalmente aplicações estruturais para esse tipo de material.

Nesse âmbito, ao longo dos anos os avanços obtidos na engenharia, seja na ampliação do conhecimento técnico e científico, e no aprimoramento das técnicas de processamento de materiais cerâmicos têm sido possível, cada vez mais, aproveitar-se melhor as propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos, aumentando a resistência a tenacidade a fratura, através da diminuição de defeitos e um melhor controle da microestrutura através da obtenção de grãos mais finos. Essa melhoria na microestrutura e por sua vez a utilização de fases mais resistentes acarreta numa diminuição da fragilidade, com base no que afirma Gomes (1995), alcançando materiais com alta resistência mecânica, estabilidade dimensional, alta dureza, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito e módulo de elasticidade relativamente alto.

Devido ao avanço dos conhecimentos da ciência dos materiais o homem automaticamente foi levado ao desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. (GON; 2007 p.8)

A fase cristalina desses produtos se desenvolve na obtenção da matéria-prima. A fase vítrea é quase inexistente e a queima do produto tem apenas a finalidade de aglomerar, isto é, juntar, as partículas cristalinas. Estes produtos, de acordo com Gon (2007), podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares.

A utilização de produtos do segmento de cerâmicas avançadas é enorme e a cada dia aumenta mais. Podemos mencionar diversos exemplos, dentre os quais citamos: naves

espaciais, satélites, usinas nucleares (como os combustíveis para reatores nucleares), os componentes de motores automotivos - que aumentam o rendimento e propiciam a utilização de combustíveis menos nobres, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte de alta velocidade, brinquedos, acendedor de fogão, dentre outros. (GON, 2007 p.21).

Porém esse tipo de material também apresenta desvantagens, muito atreladas a dificuldade de processamento devido a altas temperaturas e ao custo atrelado a esse processamento, razão pela qual se busca o desenvolvimento de novas tecnologias. A cerâmica avançada, para atingir as elevadas propriedades a qual destina, é processada com matérias primas sintéticas e relativamente caras. Para Gon (2007), os equipamentos de processo também são mais sofisticados e trabalham em condições mais críticas, como altas temperaturas (pode-se chegar a temperaturas de processo de 1850 °C ou mais, como para alumina translúcida, nitreto de silício e SiC). Assim, existe um maior custo envolvido para produção destes materiais, entretanto o valor agregado deles é muito superior ao da cerâmica tradicional.

2.4 Nitreto de silício

O nitreto de silício foi observado pela primeira vez em 1857 por Henri Etienne Sainte-Claire Deville e Wöhler Friedrich. Porém muito devido a falta de aplicabilidade e conhecimento técnico a respeito desse tipo de material, o nitreto de silício demorou por volta de cem de anos antes de ser usado. Porém em 1958, o nitreto de silício já era aplicado na produção comercial de tubos termopar, tubeiras de foguetes, barcos e cadinhos de fusão. Na Inglaterra por exemplo, nessa mesma década o nitreto de silício era empregado em turbinas a gás em temperaturas muito elevadas. Carter (2007) diz que com base nisso, ampliou-se o interesse em estudar esse tipo de material, que cada vez mais foi sendo desenvolvido, o que acarretou no desenvolvimento de novos compostos e novas propriedades. Norton (2007) também relata que em 1971, a Agência do Projeto de Pesquisa Avançada do Departamento de Defesa dos EUA firmou um contrato de 17 milhões dólares EUA com a Ford e a Westinghouse por duas turbinas a gás de cerâmica.

A partir dessa época já se conhecia as propriedades do nitreto de silício, e algumas aplicações, mas somente por volta de 1990 a sua ocorrência natural foi descoberta, como pequenas inclusões (cerca de $2 \times 0,5$ microns de tamanho) em meteoritos. O mineral foi nomeado nierite por um pioneiro da espectrometria de massa Alfred OC Nier. (M. R.LEE et

al,1995).

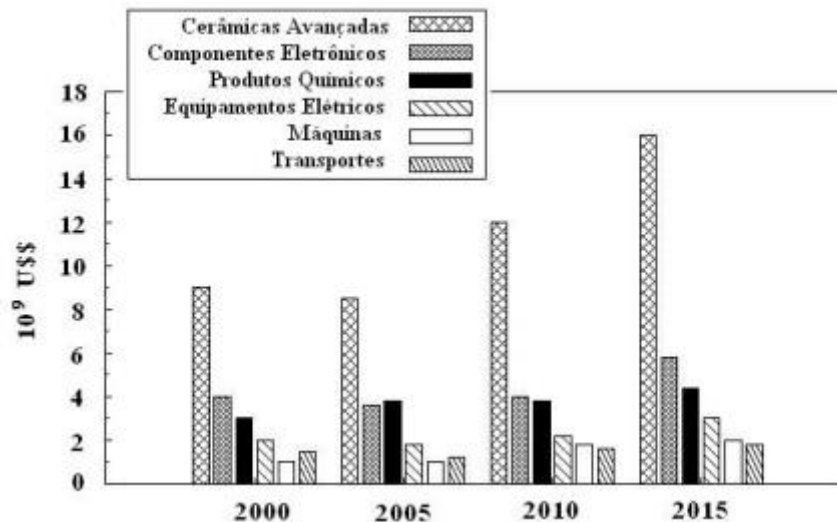
O Brasil conta com aproximadamente 68 indústrias de materiais refratários, porém existe hoje uma deficiência muito grande em dados estatísticos e indicadores de desempenho, os quais são ferramentas muito importantes para o desenvolvimento do setor e aumentar a competitividade com outros países. Porém o site da Associação Latino Americana de Materiais Refratários estima que em 2013 o Brasil produziu aproximadamente 262 mil toneladas desse tipo de material.

Tabela 1 - PRODUÇÃO DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS (MIL TONELADAS)

	Produção anual	Capacidade instalada
Argentina	64	85
Brasil	262	408
Chile	13	24
Colombia	18,5	21

Fonte: www.alafar.org; Publicaciones: estadísticas; acessado em 11/02/2015

Figura 2 - Projeção do crescimento do mercado de cerâmicas



Fonte: (BARBIERI, 2011, p 9).

2.5 Propriedades do Nitreto de silício

São cristais de Si_3N_4 com uma fase intergranular de SiO_2 que são sinterizados na presença da alumina e o óxido de ítrio (Y_2O_3) e manganês (MgO). Este tipo de cerâmica também é chamado de SiAlON. Trent (2000) nos diz que o SiAlON tem excelentes propriedades como alta dureza, melhor tenacidade quando comparado com a Alumina e baixo coeficiente de expansão térmica, resultando em boa resistência a choques térmicos. Os insertos de SiAlON são fabricados pelo processo similar ao processo do metal duro sinterizado.

O SiAlON é um inserto cerâmico à base de nitreto de silício (Si_3N_4), possuindo excelentes propriedades em termos de dureza à quente e resistência ao choque térmico, porém é péssimo com relação à estabilidade química. Devido a essa característica, é principalmente utilizado na usinagem do ferro fundido em desbaste, onde a dureza à quente, a resistência ao choque térmico e a tenacidade são fundamentais e também, onde o cavaco curto não tende a causar difusão na superfície de saída da ferramenta. (SILVA, 2012, p.36)

2.6 Sinterização

Processo onde partículas de pó são consolidadas e submetidas a altas temperaturas, com o intuito de obter materiais com determinadas propriedades, entre elas: resistência mecânica e a corrosão, tenacidade, dureza entre outras.

2.6.1 Sinterização Via Fase Líquida

De acordo com Silva (2000), há 3 estágios via fase líquida para o nitreto de Silício

1. Rearranjo das partículas

Forma-se líquido e posteriormente rearranjo das partículas como resultado da pressão de capilaridade. No nitreto de silício, especificamente, a parte líquida é formada pela reação entre a sílica da superfície do pó do nitreto de silício e os aditivos de sinterização, entre 1100 e 1500 ° C.

Através do escorregamento das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umas sobre as outras, ocorre o rearranjo inicial. Em seguida há formação de pontes líquidas entre as partículas, após essa etapa, forças atrativas são geradas. No final da primeira etapa, partículas de Si_3N_4 tornam-se

empacotadas, com isso, um filme muito fino de líquido as separas.

2. Dissolução-reprecipitação

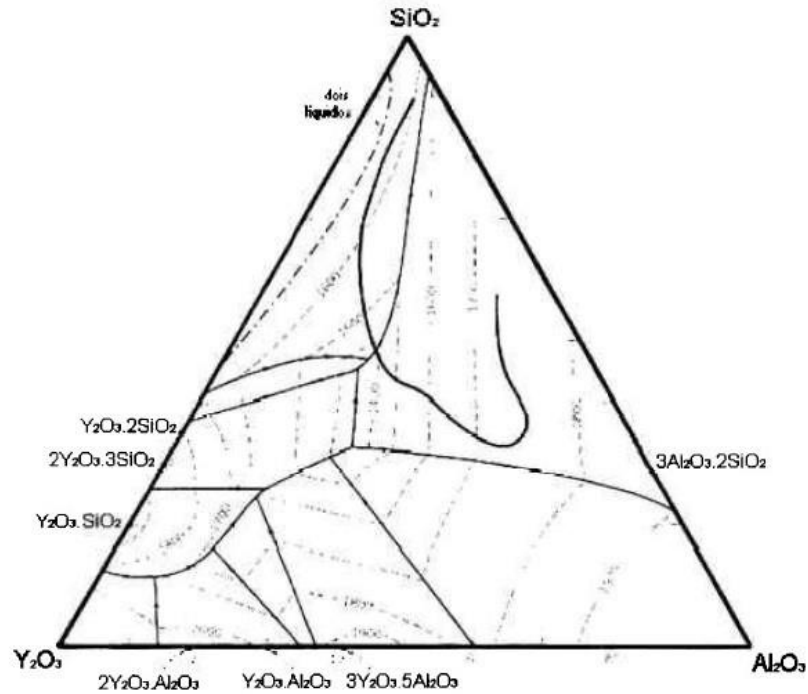
Nesse segundo estágio, onde a solubilidade do sólido no líquido é o fator primordial, passando a ser a força motriz, há um aumento na solubilidade no contato entre as partículas devido a uma elevada tensão de compressão, dessa forma, gera-se um gradiente de concentração e de difusão dos átomos de Si e N dissolvidos no líquido para fora desta região de alta solubilidade.

3. Coalescência

Por fim no terceiro estágio da sinterização, ocorre à diminuição da energia de superfície decorrente da fase β indicado pelo crescimento dos grãos, ou seja, inicia-se o crescimento das partículas maiores decorrente da dissolução das menores. Nesse processo o crescimento pode afetar as propriedades do produto final ao diminuir a razão entre diâmetro e comprimento dos grãos.

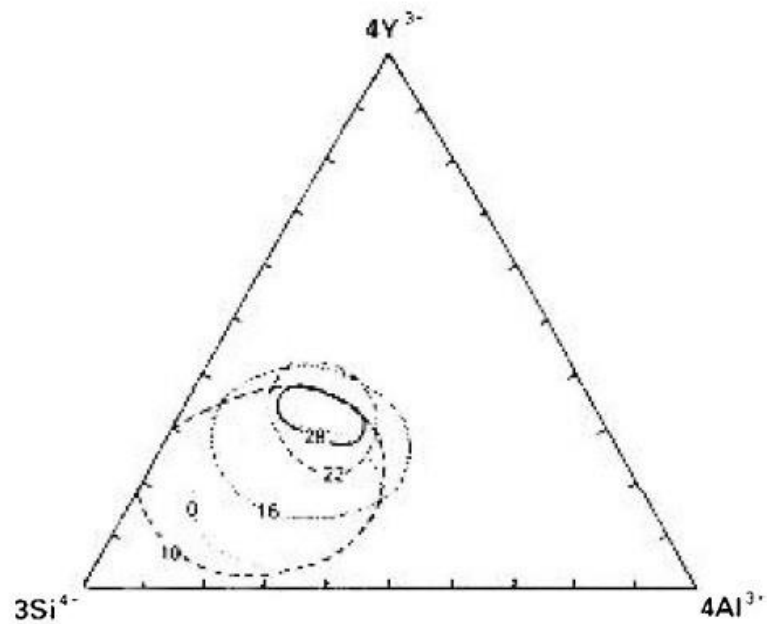
A seguir será mostrado 2 imagens, na figura 2, temos o diagrama do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 , onde $1300^\circ C$ é a temperatura eutética do sistema. Já na figura 3, é do sistema Y-Si-Al-O-N, formadora de vidro, a $1700^\circ C$ onde apresenta a máxima quantidade de nitrogênio da composição $Y_3Si_3Al_2O_9N_3$.

Figura 3 - Área formadora de vidro para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



Fonte: Coutinho, 2005 p. 23

Figura 4 - Imagem do sistema Y-Si-Al-O-N, onde forma-se o vidro a $1700\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Coutinho, 2005 p. 24.

2.6.2 Influência do tamanho de partículas na sinterização

Segundo Callister (2002) de um modo geral, nas cerâmicas avançadas é requerido um tamanho de partícula muito pequeno, geralmente menor que $1\mu\text{m}$, o que acarreta numa maior energia de superfície e uma energia de superfície maior diminui a temperatura e tempo necessário para a sinterização, além de um aumento da densificação obtida. De um modo geral, se utilizam uma distribuição granulométrica variada dentro dos limites necessário para cerâmicas avançadas, pois isso maximiza a densidade a verde do composto, isto é, antes da sinterização.

A sinterização é o tratamento térmico na qual às amostras de cerâmica “verde” são submetidas, de modo que, no processo de sinterização ocorre uma transição progressiva do estado de aglomeração inicial, na qual as partículas se encontram em simples justaposição, para uma unidade na qual as partículas se unem umas com as outras. Durante esse processo, diversos fenômenos nas cerâmicas são observados. A diminuição da área de superfície, diminuição do volume da amostra, aumento da fase cristalina e aumento das propriedades mecânicas, estão dentre os fenômenos que acontecem durante a sinterização dos materiais. A diminuição do volume da amostra se dá como consequência da densificação da cerâmica durante a sinterização, a qual, por sua vez, determina o nível de porosidade (ROSA,2000 p.274).

A temperatura e o tempo de sinterização influenciam diretamente a porosidade da amostra, de modo que são parâmetros que necessariamente devem ser controlados, além da pressão aplicada. De acordo com Rosa (2000), a pressão aplicada durante a conformação exerce um efeito, de modo que a um aumento de carga, corresponde a uma diminuição da porosidade. Outro fator de relevância nessa pesquisa, foi que utilização de pós mais finos, sempre resultou em amostras com menor porosidade do que aquelas produzidas com a utilização de qualquer um dos aglomerados. Atrelando a pressão aplicada com a granulometria dos pós, Rosa (2000) também afirma que considerando-se a mesma carga, as amostras preparadas com aglomerados sempre apresentaram porosidade maior do que aquelas preparadas com pó fino, evidenciando-se o efeito do tamanho das partículas sobre a porosidade, isto se deve ao fato de que na preparação ocorre um empacotamento mais próximo de partículas menores e mais frouxo de partículas maiores; dessa forma, as amostras

“verdes” já apresentavam porosidades diferentes.

Quanto ao tempo de sinterização, pode-se observar que foi o fator que menos acarretou em mudanças na porosidade da amostra, pois tanto pressão como já mencionado acima, quanto temperatura exerceram grande influência na porosidade final da amostra. Rosa (2000) afirma que a temperatura de sinterização apresentou efeito bastante evidente sobre a porosidade das amostras, sendo que, ao aumento da temperatura correspondeu uma redução na porosidade das amostras.

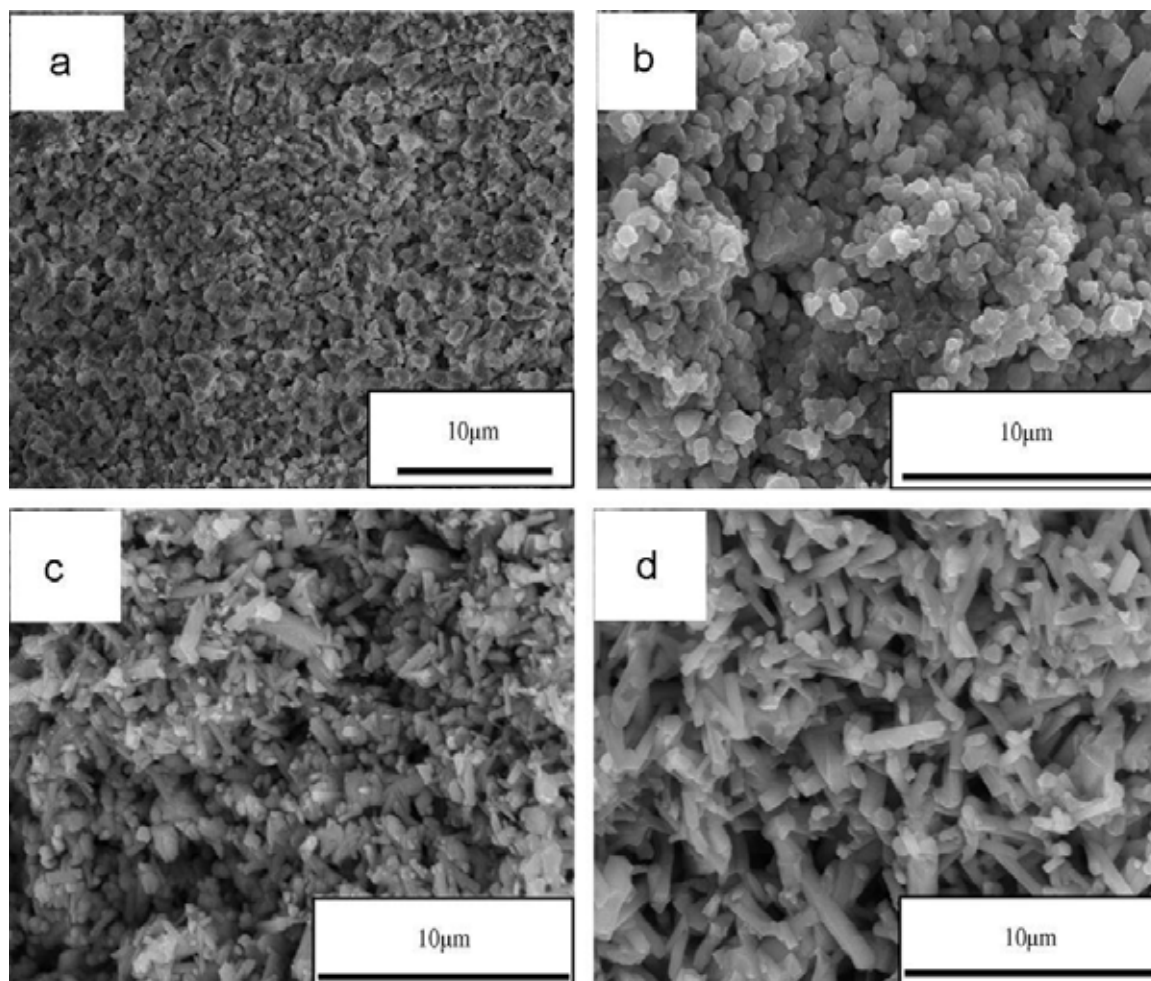
O tamanho das partículas à verde é um fator fundamental também na sinterização, pois influencia diretamente na qualidade do produto final e na temperatura de sinterização na qual esse produto é obtido. Furukawa (1999) fabricando contatos elétricos utilizando carbeto de tungstênio como aditivos estudou a influência desse parâmetro na sinterização, e concluiu que quanto menor for o tamanho de partícula do pó de WC maior será a densificação. Indo um pouco mais além, a utilização de recobrimento de Ni permitiu nesse caso específico a obtenção de alta densificação, em temperaturas menores de sinterização, evidenciando o efeito da utilização de aditivos de sinterização.

2.6.3 Temperatura de sinterização

De acordo com Delsing *et al.*, (2010), acreditava-se que a microestrutura acicular era resultado do crescimento anisotrópico dos grãos hexagonais de Si_3N_4 para maximizar a área de baixa energia (1 0 0) no plano prismático. Em altas temperaturas, o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ transforma-se em $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, isso pode ser identificado, de forma simples, através do MEV, pois o $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ apresenta em sua morfologia grãos alongados.

A seguir, será apresentado 4 figuras, cada uma com uma determinada temperatura de sinterização.

Figura 5 - Micrografia de amostras sinterizadas a: (a) 1400°C, (b) 1600°C, (c) 1700°C, (d) 1750°C



Fonte: (DELSING *et al.*, 2010).

Na figura (a), o material foi sinterizado por 2h a 1400°C e apresentou grãos equiaxiais. Nas figuras (b) e (c), a sinterização ocorreu a 1600°C e 1700°C durante 2h, a microestrutura apresentou grãos equiaxiais, isso implica que ocorreu apenas uma transformação parcial de

fase. Com o aumento da temperatura os grãos de Si_3N_4 se formam e desenvolvem as fases que dão origem ao crescimento dos grãos, conforme demonstrado na figura 5 (d).

2.7 Aditivos de sinterização

Tendo em vista o grande interesse pelas propriedades mecânicas a temperatura elevada, tem se buscado aditivos que possam cristalizar-se, ou como no caso dos "sialons", formando solução sólida com o nitreto de silício preexistente. Outra linha de aditivos sugere a formação de líquidos transientes que podem evaporar a partir de tratamentos térmicos posteriores à densificação (MELO, 1994).

Para Niesz (1995 apud SOUZA 2005, p. 30) esses aditivos são extremamente importantes para que a sinterização ocorra da maneira correta e conseqüentemente, para obtenção de resultados mais eficientes de propriedades mecânicas. Isso se explica, pois a fase intergranular possui características que influenciam no comportamento mecânico em serviço de uma peça produzida a partir do Si_3N_4 . Um procedimento muito utilizado é a formação de eutéticos com baixo ponto de fusão através da mistura de materiais. Esse procedimento evita que ocorra decomposição da matriz de Si_3N_4 , e, conseqüentemente, que haja perda de massa do material sinterizado. Baldacim (2000) as misturas de aditivos, como o CeO_2 , MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 e AlN , têm sido utilizadas por proporcionarem a formação de uma fase líquida com temperatura suficientemente baixa (quando na estequiometria do eutético) e, conseqüentemente, sejam obtidos materiais com alta densidade relativa e composições de fases que favoreçam as propriedades a frio do material

2.7.1 Óxido de ítrio (Y_2O_3)

Sendo da família das terras raras, o ítrio possui propriedades químicas semelhantes com lantanídeos. Devido a suas propriedades, geralmente é usado para constituição de cerâmicas transparentes resistentes a altas temperaturas, supercondutores e ferramentas de corte para usinagem (SOUZA, 2005).

2.7.2 Nitreto de Alumínio (AlN)

Trata-se de um material cerâmico covalente, muito utilizado na indústria microeletrônica. A sinterização desse material ocorre por reações em altas temperaturas, como por exemplo a deposição química em fase gasosa assistida por plasma reativo, redução carbotérmica e nitretação direta.

De acordo com Souza (2005) é um material semiconductor com alta condutividade térmica e boa dissipação de calor, por apresentar alta resistência mecânica e excelente estabilidade a temperaturas elevadas, vem sendo estudado para aplicações termo-mecânica.

2.7.3 Óxido de Alumínio (Al₂O₃)

É um material cuja ocorrência de sua forma alfa, ou coríndon, na natureza é pequeno. O óxido de alumínio ocorre em formas de grãos ou massas uniformes, ou ainda em cristais com cor variável, apresentando dureza 9 (escala mohs), densidade de aproximadamente 3,98 g/cm³ e brilho que pode ser caracterizado com vítreo ou diamantino.

É encontrado como acessório em rochas metamórficas, “tais como os calcários cristalinos, micaxistos, nos contatos de corpos peridotíticos, lanprófirios, pegmatitos e depósitos dentríticos, pode também ocorrer como gema dando origem a safira e ao rubi”. (SOUZA, 2005, p.31)

2.8 Propriedades das cerâmicas de SiAlONs

SiAlONs são soluções sólidas, substitucionais e/ou intersticiais utilizadas com a função de melhorar a resistência à fluência e à oxidação de cerâmicas à base de Si₃N₄ através da incorporação na estrutura cristalina do Si₃N₄. Nesse material, aditivos ricos em Al, O, e Y, formam uma fase líquida no aquecimento e, durante a dissolução parcial das partículas de α-Si₃N₄ nessa fase líquida, os íons Al e O, substituem Si e N, respectivamente, e Y, ocupa vazios intersticiais na estrutura, estabilizando a fase a em temperaturas elevadas. O resultado é um material sinterizado, com densidade relativa um pouco inferior ao Si₃N₄, mas com alta dureza e resistência à fluência e à oxidação superiores. (SANTOS, C.; 2005)

A tenacidade a fratura desse tipo de material assim como no universo dos materiais cerâmicos é um grande desafio, razão pela qual se busca incessantemente uma melhoria nos aspectos microestruturais desse material, porém, existe muita dificuldade no controle efetivo do crescimento de grão desse material que nos dificulta o controle desse parâmetro do

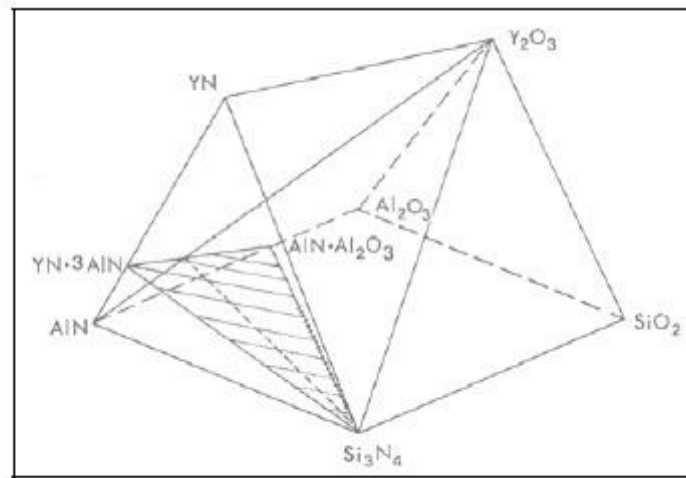
processo. Para tanto, novas técnicas vêm sendo utilizadas, e são baseadas no controle de parâmetros de sinterização, tais como taxas de aquecimento e patamares de aquecimento. O resultado, são materiais com microestrutura de grãos alongados de elevada razão de aspecto, que ativam mecanismos de tenacificação melhorando a tenacidade à fratura desses materiais.(SANTOS,C.;2005)

Oyama (1971) nos permite observar a influência dos aditivos de sinterização nas fases do Si_3N_4 . Por exemplo, investigando as reações de sinterização entre Si_3N_4 e vários aditivos, Oyama (1971) observou que houve certa dissolução de Al_2O_3 no $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. O diagrama de fase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, revela que existe uma região de solubilidade de Al e O, no $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. GaucklerEsses elementos, Al e O, substituem posições de Si e N, respectivamente (GAUCKLER,1975; JACK, 1976) na estrutura, formando uma solução sólida substitucional referida como sendo $\beta\text{-SiAlON}$, e sua fórmula geral é $\text{Si}(6\text{-Z})\text{Al}(\text{Z})\text{O}(\text{Z})\text{N}(8\text{-Z})$.

Um outro tipo de SiAlON, denominado $\alpha\text{-SiAlON}$, possui a estrutura do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, e foi desenvolvido há pouco mais de 30 anos (HAMPSHIRE, *et al.*, 1978; MITOMO, *et al.*,1980). A estabilização da estrutura do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ em temperaturas elevadas ocorre pela dissolução de Li, Mg, Ca e Y, ou terras raras (exceto La e Ce) nos vazios intersticiais da estrutura $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. A compensação de valência é feita pela substituição parcial de Si com Al e N com O.

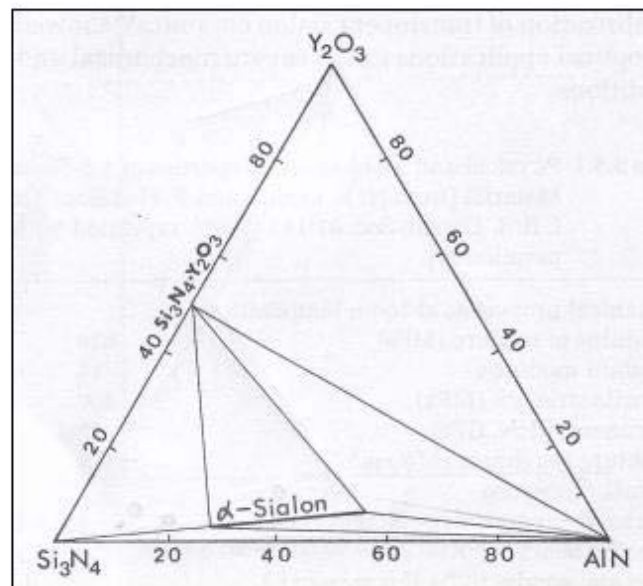
A região para formação de β e $\alpha\text{-SiAlON}$ é representada por dois campos trifásicos de um triângulo de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-YN}$. 3AlN e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, no diagrama de fases do sistema Y-Si-Al-O-N (MITOMO, *et al.*, 1982; SOUZA, 2005,). O sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlNY}_2\text{O}_3$, vem sendo empregado para facilitar a fabricação deste tipo de SiAlON, que por sua vez apresenta resistência à oxidação, resistência à abrasão, à fluência e dureza, superiores ao $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ convencional.

Figura 6 - Diagramas de fases do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-YN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ a $1750\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: (HUANG,1983)

Figura 7- Corte isotérmico do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$ a $1750\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: (SOUZA, 2005).

2.8.1 Processamento e propriedades de cerâmicas $\alpha\text{-SiAlON}$

Como mencionado no capítulo anterior, os SiAlONs apresentam duas fases cristalinas, α e β , resultantes das fases α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pela substituição do Si e N por Al e O, e ocupação dos vazios intersticiais por Y. Huang (1983) afirma que a fase beta SiAlON caracteriza-se por

grãos alongados e apresenta tenacidade a fratura superior a fase α -SiAlON, a qual é mais dura e formada por grãos equiaxiais.

De acordo com Souza (2003) as microestruturas majoritariamente de grãos α -SiAlON favorecem a redução da tenacidade a fratura devido a menor deflexão das trincas quando comparado com β -Si₃N₄ que possui grãos mais alongados e com características de deflexão de trincas, o que acarreta num aumento da tenacidade a fratura.

Diversos fatores e parâmetros influenciam a dureza dos cerâmicos. A composição química, teores de aditivos, tamanho de grão, cristalinidade, orientação cristalográfica e diversos outros como a temperatura de ensaio, atmosfera ou ambiente químico. O aumento da quantidade da fase intergranular, em geral mais frágil que o grão cristalino, diminui a dureza do nitreto de silício. Além disso, o aumento da quantidade da fase β , também acarreta na diminuição da dureza do nitreto de silício. Assim um material com maior dureza, possuirá menor quantidade de fase intergranular e desta forma, proverá melhores propriedades de resistência ao desgaste aliadas com a maior dureza por elas apresentadas. (SOUZA; 2003)

Assim como a dureza, a tenacidade à fratura também diminui com o aumento da porosidade, seja por diminuição do volume, quer por aumento de tensões residuais, e concentração de tensões nos poros. A resistência à propagação de trincas está relacionada com a maior ou menor dissipação de energia por mudança de direção das trincas, na sua ramificação em trincas menores, e, ainda no arrancamento de grãos β -Si₃N₄ alongados, mecanismos estes absorvedores de energia. Souza (2003) nota que microestruturas finas ricas em fase β -Si₃N₄, com maiores valores de razão de aspecto, conduzem a maior tenacidade à fratura. Assim conclui-se que a fase intergranular degenera as propriedades do corpo cerâmico em aplicações onde alta temperatura é exigida, tais como em ferramentas de corte e abrasivos. Recentemente, diversas técnicas têm sido desenvolvidas a fim de aprimorar e melhorar o processamento e obtenção de α -SiAlON, visando várias melhorias relacionadas à densificação, dureza, resistência à fluência, e principalmente a tenacidade à fratura destes materiais aditivos, ricos em Y e outras terras raras, ou ricos em Ca (ZHANG, *et al.*, 2000; KIM, 2000), contribuíram para a obtenção de α -SiAlONs com microestrutura de grãos alongados. Com isso foi possível a obtenção de corpos cerâmicos com tenacidade à fratura similares aos materiais com predominância de β -Si₃N₄ (ou β -SiAlONs), em torno de 5,5 MPa.m^{1/2} com vantagens de possuir maiores dureza e resistência à oxidação (SANTOS, 2004).

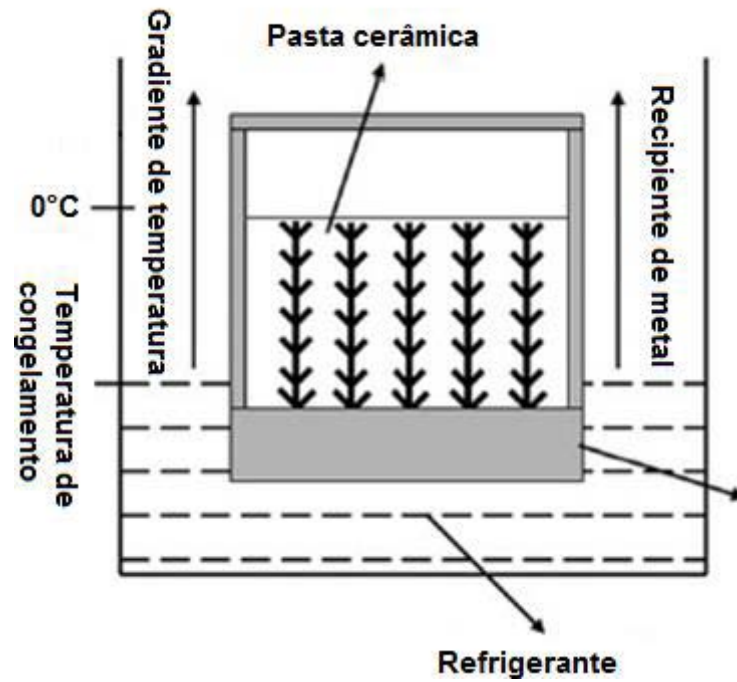
A literatura nos oferece algumas diretrizes para a composição de pós cerâmicos. Wu (2015) demonstra que técnicas como a utilização de pós de partida de β -Si₃N₄ ou misturas de

pós aditivos de sinterização (1% em peso de Al_2O_3 e 2% em peso de Y_2O_3 , com base no pó de Si_3N_4) são utilizadas visando obter α -SiAlONs com microestrutura refinada, de grãos alongados e com alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro dos grãos α), seguidas de sinterização a temperaturas muito elevadas tais como 1750°C em atmosfera de nitrogênio o que permite obtenção de cerâmicas com porosidade entre 2 a 5% (SOUZA,2005).

A densidade a verde de compactados de pós cerâmicos nanoparticulados apresenta uma grande dependência da escoabilidade baixa, da quantidade de gases adsorvidos nas superfícies das partículas, da superfície específica alta e fricção interpartícula alta. Esta densidade afeta a capacidade de densificação da cerâmica na etapa de sinterização. Na compactação de pós nanoparticulados a prensagem a quente apresenta grande potencial para obtenção destas cerâmicas, mas está limitada à produção de peças com formatos simples e de tamanho pequenos (FONSECA, 2007). Para reduzir a quantidade de aditivos utilizada na sinterização e melhorar a densidade a verde é comum utilizar-se o processo de prensagem isostática à quente, que leva a excelentes propriedades, tais como densificação alta e a peça fica livre de defeitos (BARBIERI, 2011, p.19), porém é de alto custo. Diante desse alto custo a prensagem uniaxial à quente é muito utilizada também, pois apesar de não apresentar o melhor resultado com respeito à densidade a verde e compactação dos corpos ela apresenta vantagens significativas no processamento de pós, pois desfavorece o processo de nucleação heterogênea e prematura de alguns grãos preferenciais de α -SiAlON, facilitando desta forma a obtenção de microestruturas mais finas, com grãos de elevada razão de aspecto, e conseqüentemente, com melhor tenacidade à fratura (SANTOS, 2004, SOUZA, 2005).

Técnicas mais recentes tais como o freeze-casting têm sido experimentadas afim de melhorar a uniformidade dos poros obtidos durante a etapa de pré-processamento(JIANG; XIA; ZENG, 2012.) Autores afirmam que manter as amostras por 12 h em temperaturas de -18°C e por 10 min a -198°C acarretam em resultados significativos e interessantes.

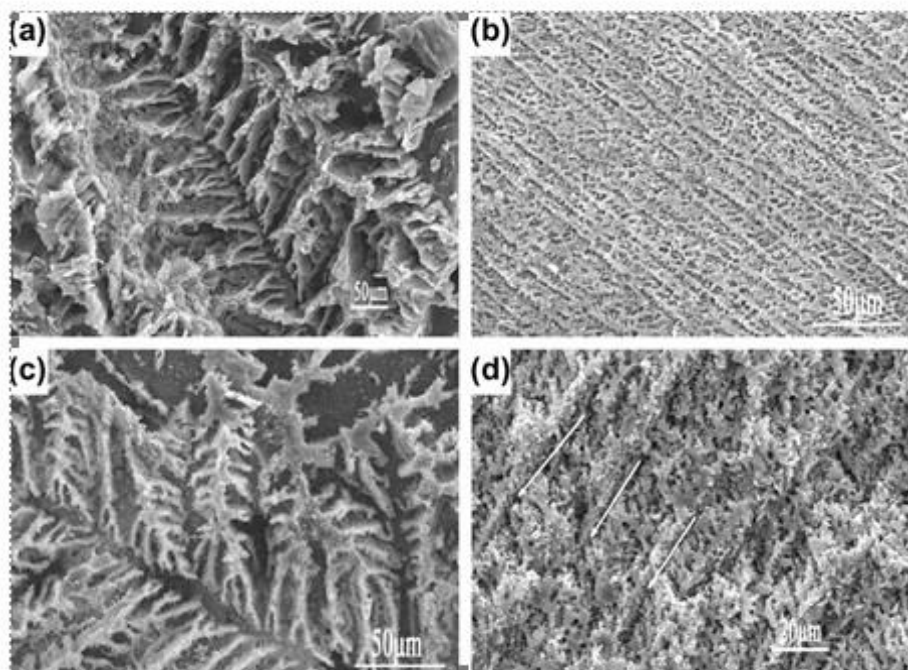
Figura 8- Processo de congelamento



Fonte: (JIANG; XIA; ZENG, 2012).

Nesse caso o corpo à verde mostra boa reprodutibilidade das dendritas de gelo com canais de poros uniformes.(JIANG; XIA; ZENG, 2012).

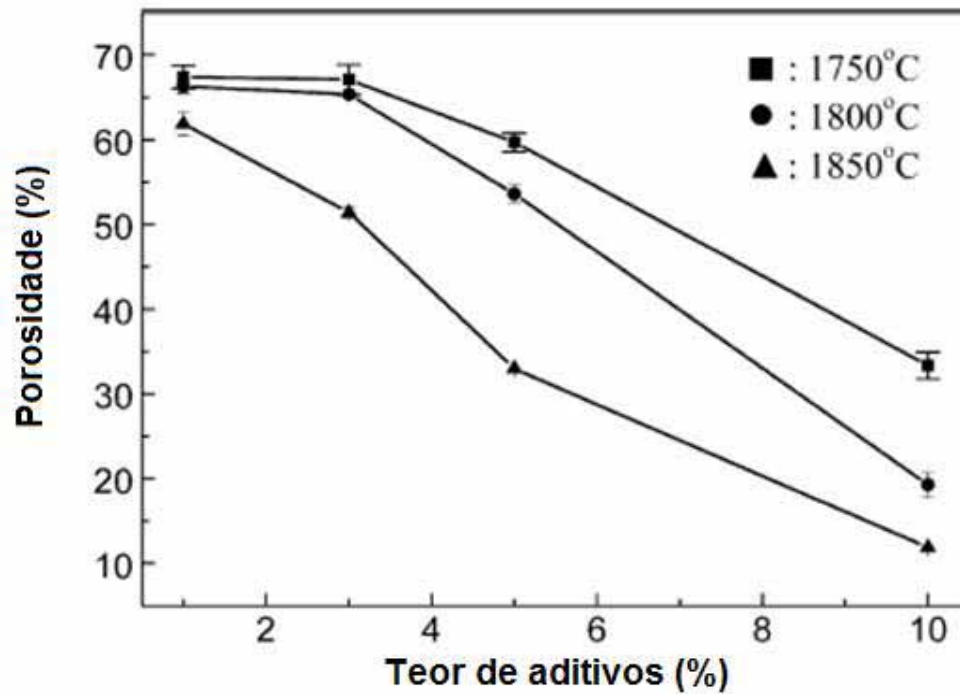
Figura 9 - Imagens do MEV evidenciando as diferenças do tamanho dos poros no pré processamento em diferentes temperaturas de congelamento. a) corpo à verde - 18°C b) corpo à verde - 198°C c) sinterizado a 1800°C do corpo a -18°C d) sinterizado a 1800°C do corpo a -18°C



Fonte: (JIANG; XIA; ZENG, 2012).

Cerâmica porosas com alinhamento de poros unidirecional preparadas por "freeze-casting" após sinterizadas em atmosfera de nitrogênio apresentaram resultados significativos. A fase α - Si_3N_4 foi transformada completamente em grãos fibrosos da fase β - Si_3N_4 , com microestrutura única e muito semelhante ao aspecto das dendritas de gelo. (JIANG; XIA; ZENG, 2012). Porém a microestrutura é notavelmente diferente à diferentes temperaturas de congelamento. Ao mesmo tempo, a razão de aspecto da fase β - Si_3N_4 aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, além disso os canais dos poros tornam-se mais estreitos com o aumento da quantidade de aditivo. Na literatura Jiang (2012) a porosidade das amostras diminuiu com uma maior temperatura de sinterização e com um maior teor de aditivos devido ao rearranjo das partículas e a reprecipitação da densificação da fase líquida. Na figura abaixo, um gráfico da porosidade diante da influência de diferentes percentuais de aditivos, em diferentes temperaturas de sinterização.

Figura 10 - Efeito da temperatura de sinterização e diferentes percentuais de aditivos, na porosidade final



Fonte: (JIANG; XIA; ZENG, 2012).

Apesar dos níveis de porosidade obtido serem acima do usual necessário para cerâmicas para fim estrutural, tal rota de processamento permitiu controlar a microestrutura da cerâmica e também a porosidade final uniforme que foi obtida, sendo assim um novo caminho a ser desvendado no desenvolvimento das cerâmicas estruturais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As composições a base de Si_3N_4 foram preparadas utilizando materiais de alta pureza. As composições foram desenvolvidas usando pós $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Grade M11, H.C. Starck), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Grade A16SG, Alcoa Chemicals, USA), Y_2O_3 (Grade C-Fine, H.C. Starck), CeO_2 (Grade C-Fine, H.C. Starck) e CTR_2O_3 (concentrado de terras raras) produzido pela DEMAR-FAENQUIL (EEL-USP), conforme Tabela 1. As composições foram pesadas e as misturas dos pós foram moídas e homogeneizadas em um moinho planetário com esferas de alumina, por 4 horas, via úmido utilizando álcool etílico. Após a moagem verificou a perda de massa das esferas e do copo do moinho, para uma total segurança de não contaminação. Os resultados indicam que contaminação é $<0.2\%$. Em seguida os pós foram secados em uma estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e peneirado em malhas de 100 mesh (0,15mm). Os corpos a verde foram prensados uniaxialmente em uma matriz metálica na forma quadrada de $16,36\text{mm} \times 16,36\text{mm} \times 7,5\text{mm}$ com carga de 80 MPa, seguida de prensagem isostaticamente com carga de 300 MPa/2min. Os corpos a verde foram acomodados em um cadinho de grafite, dentro de uma mistura de 70 % de BN e 30 % de Si_3N_4 . Os corpos a verde foram sinterizados na temperatura de $1850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, em atmosfera de nitrogênio sobre a pressão de 0.1MPa e taxa de resfriamento de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a sinterização as cerâmicas a base de nitreto de silício foram submetidas análises das fases por difração de raios-X usando radiação Cu-K α . A análise de densidade relativa das amostras foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes, e as propriedades mecânicas foram realizadas com uso do método de indentação Vickers. Após análise das propriedades, as ferramentas foram submetidas ao processo de retifica (lapidação) para obtenção das geometrias final de acordo com a norma 1832.

Tabela 2 - Composição das ferramentas

Composição (wt.%)	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Al_2O_3	Y_2O_3	CTR_2O_3	CeO_2
A	78,50	12,50	9,00		
B	78,50	12,50		9,00	
C	78,50	12,50			9,00

Fonte: próprio autor

Tabela 3 - Análise química do concentrado de terras raras oxide (CTR2O3)

Y_2O_3	Yb_2O_3	Er_2O_3	Dy_2O_3	HO_2O_3	Tm_2O_3	Outros
44%	17%	14%	10%	3%	3%	9%

Fonte: próprio autor

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos são discutidos em função das propriedades físicas e mecânicas, os quais demonstraram diferentes valores em função dos diferentes tipos de aditivos utilizados.

4.1 Densidades Relativas, Perda de Massa e Retração Linear.

A densidade relativa, perda de massa e retração linear das amostras sinterizadas são mostradas e discutidas tomando como base os diferentes aditivos utilizados, conforme Tabela 4.2. A perda de massa é um fenômeno que ocorre durante a sinterização, e esta diretamente relacionada com a volatilização dos óxidos durante a sinterização. A diferença de perda de massa entre as composições analisadas estão relacionada com a formação de SiO e AlO volátil cuja formação é favorecida pela presença de O₂, mesmo com o uso de atmosfera nitrogênio com pressão de 0.1 MPa (JOHNSTON, 1990). De acordo com recentes estudos, a retração linear, densificação e a perda de massa iniciam-se em torno da temperatura de 1250 °C, e vai aumentando sua proporção em função do tempo e da temperatura de sinterização, fazendo uma sequência de três estágios. Na temperatura de 1250 °C começa a ocorrer o rearranjo das partículas, posteriormente em 1750 °C acontece o segundo estágio, onde a partir desse e somado ao patamar, a retração linear, perda de massa e densidade relativa ocorre de maneira mais atuante. Em função das temperaturas serem pontual para cada composição, a amostra C, que possui a presença de Y₂O₃, a densificação a 1850 °C foi a mais baixa, devido à menor concentração de líquido existente, o que reduziu a total transformação do α -Si₃N₄ (KURAMA,2002).

Tabela 4 - Mostra os valores de densidade relativa, perda de massa e retração linear das cerâmicas.

Composição (wt.%)	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)	Perda de massa(%)
A	98,40 ± 0,18	16,34 ± 0,34	2,80 ± 0,22
B	97,94 ± 0,25	15,96 ± 0,23	3,75 ± 0,35
C	97,21 ± 0,43	15,38 ± 0,18	4,48 ± 0,41

Fonte: próprio autor

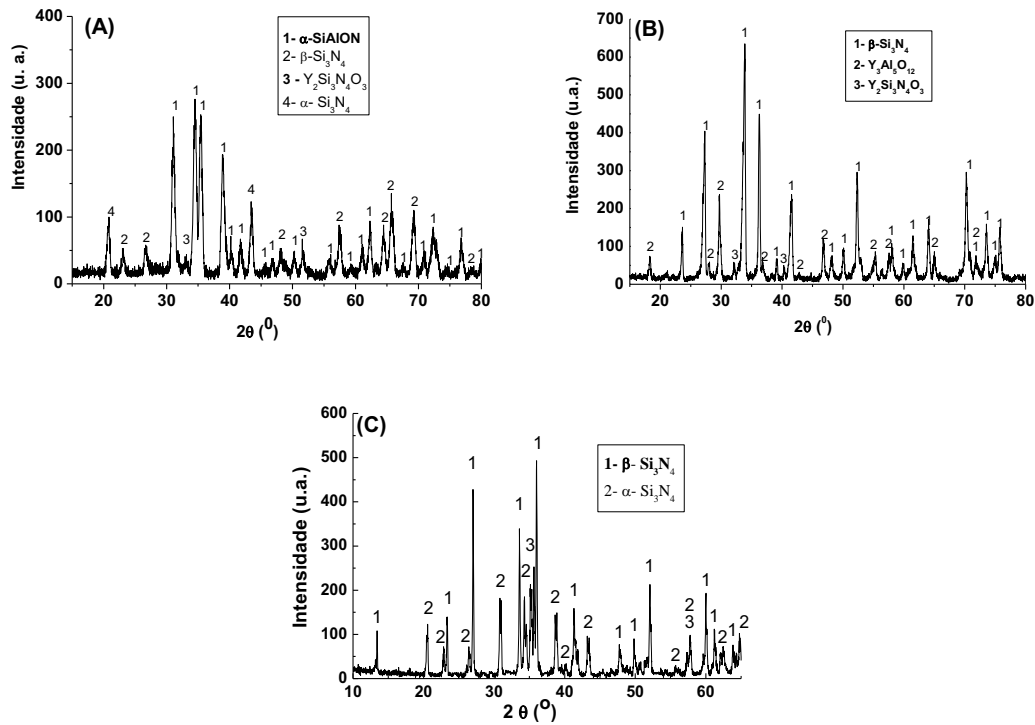
Os resultados mostrados na Tabela 4.2 ocorrem em função do tipo de aditivos utilizados que para sinterização. Possivelmente esses aditivos formam menor quantidade de fase líquida nas temperaturas de 1750 a 1850 °C, e conforme o tempo de patamar (1h) pode não ocorrer

uma densificação total. Assim podemos concluir que os líquidos formados apresentam baixa viscosidade promovendo rápida densificação. Nessas condições vários elementos vão sendo volatilizados principalmente, em função dos elementos como: Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 , HO_2O_3 , Tm_2O_3 e CeO_2 . Na temperatura de $1850\text{ }^\circ\text{C}$ a composição que apresentou maior quantidade de Y_2O_3 mostrou maior presença da fase $\alpha\text{-SiAlON}$ e melhor densificação. Isso também explica a baixa densidade das cerâmicas em função da baixa viscosidade e das características volátil dos aditivos quando utilizados na sinterização por fase líquida. Nessas condições os rearranjos, solução e precipitação são prejudicadas e dessa maneira aparecem os poros nos materiais prejudicando as propriedades mecânicas dos mesmos.

4.2 Análises das Cerâmicas Sinterizadas por difração de raios-X

Os resultados de difração de raios-X mostrando na Figura 11 mostram as fases obtidas em função dos tipos de aditivos utilizados. As cerâmicas que foram aditivadas com Y_2O_3 (Fig. 1a) mostrou predominância da fase $\alpha\text{-SiAlON}$, enquanto que as amostras com CeO_2 (Fig. 1b) e CeO_2 (Fig. 1c) mostraram predominância da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Entretanto as cerâmicas com adição de CeO_2 mostraram que além da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, presença da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Isso pode ter ocorrido em função da alta temperatura que promoveu a volatilização de materiais e não houve tempo suficiente para a transformação de fases. Esses resultados mostraram que o Y_2O_3 promoveu uma melhor estabilização da fase $\alpha\text{-SiAlON}$. Esse comportamento tem sido explicado em recente literatura, Kurama, (2002).

Figura 1 Erro! Indicador não definido. - Mostra os difratogramas de raios-X das cerâmicas:
(a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c) CeO_2 .



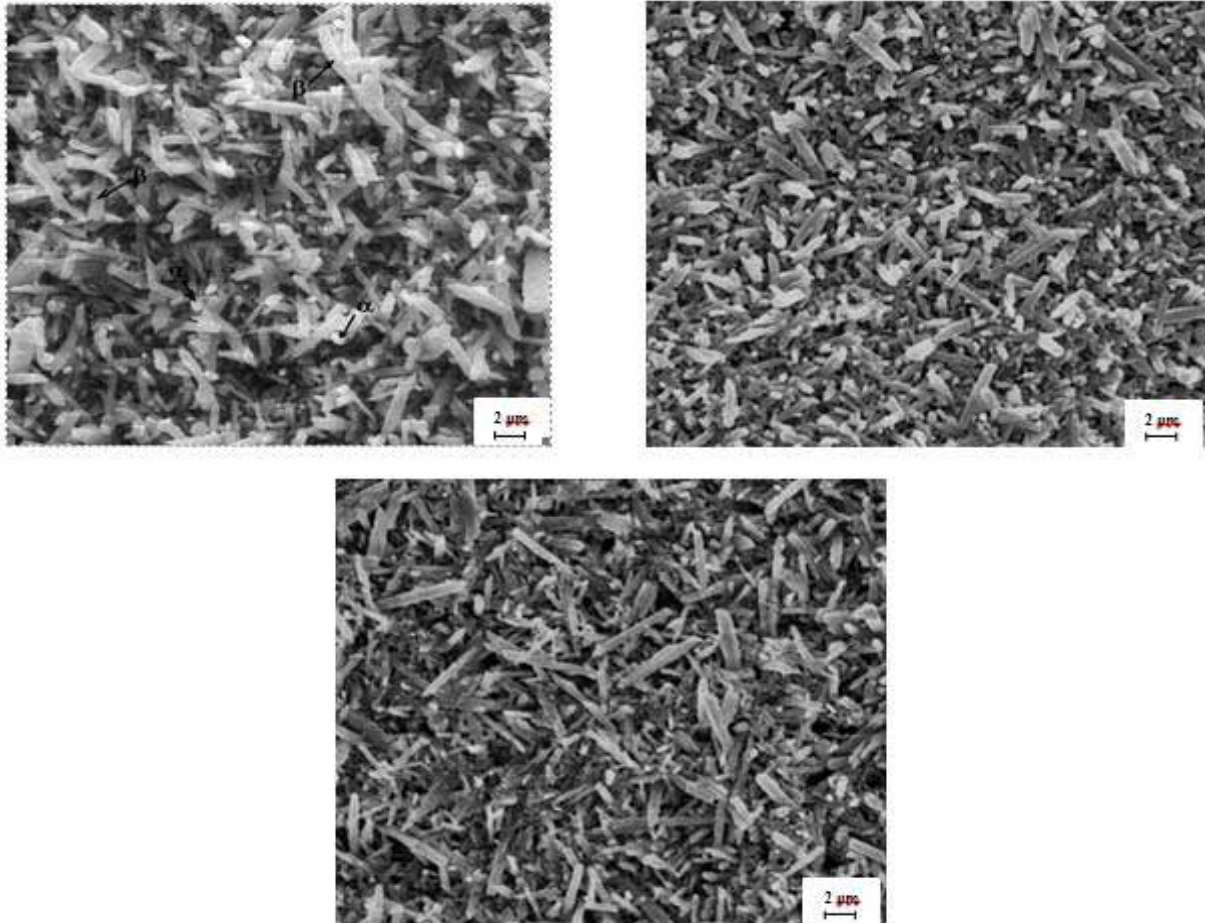
Fonte: próprio autor

4.3 Análises das Microestruturas das Cerâmicas

As microestruturas das cerâmicas sinterizadas são mostradas na Figura 12. Analizando os resultados podemos observar microestruturas com grãos alongados para as amostras B e C, característica da fase β - Si_3N_4 . Entretanto na amostra C, podemos observar que microestrutura apresenta-se de maneira grosseira com misto de grãos muitos grandes e alguns pequenas, com características de vazios entre os arranjos de grãos. Na microestrutura da amostra A é possível observar uma microestrutura de arranjo de grãos mais denso, onde as regiões que apresenta menor quantidade de grãos por área pode ser em função do arranchamento durante a preparação da amostra. De uma maneira geral nas Fig. 12a e 12b mostram uma tendência de microestrutura com menos incidência de falhas microestruturais, mesmo apresentando diferentes percentuais de fases existentes em cada uma. Isso pode ser em função da quantidade de óxido de ítrio existente em cada composição, conforme Tab.1. Entretanto a amostra que não recebeu adição de Y_2O_3 apresenta uma microestrutura totalmente irregular

devido a possível distribuição dos aditivos, o que influencia na formação da fase líquida e como consequência na densificação da cerâmica.

Figura 12 - Mostra as microestruturas das cerâmicas: (a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c) CeO_2 .



Fonte: próprio autor

4.4 Dureza e Tenacidade à Fratura das Cerâmicas

A dureza e tenacidade a fratura obtidas por ensaios são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 5 - Dureza e tenacidade à fratura

Composição	Propriedades mecânicas	
	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})
A	19,07 ± 0,15	5,60 ± 0,21
B	18,58 ± 0,14	5,89 ± 0,23
C	17,20 ± 0,25	6,80 ± 0,34

Nessa tabela poder ser observado que o uso dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ apresentaram importantes valores de microdureza Vickers e tenacidade a fratura, devido a presença da fase $\alpha\text{-SiAlON}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e as fases remanescentes. Na amostra aditivada com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ podemos observar um maior valor de tenacidade a fratura, porem o valor de microdureza pode ser considerado baixo para cerâmicas a base de Si_3N_4 . As cerâmicas a base de Si_3N_4 tem como característica aumento da tenacidade à fratura com aumento da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ devido à razão de aspectos apresentados pelos grãos. Na amostra aditivada com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ um outro fator pode ter contribuído para aumento da tenacidade a fratura é a presença da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e possíveis porosidades existentes.

Os valores das propriedades mecânicas obtidas podem ser considerados satisfatórios para diversas aplicações tribológicas, incluído o uso como ferramentas de corte, mas faz necessário conhecer as especificações dos materiais a ser usinado e suas mudanças durante o processo de usinagem. Os resultados de propriedades mecânicas obtidas nesse trabalho estão de acordo com (STRECKER,2000; RIBEIRO, S.; STRECKER, K.,VERNILLI, Jr F, 1997; RIBEIRO, S.; VERNILLI, Jr F; STRECKER, K, 1998).

5 CONCLUSÃO

Os materiais cerâmicos se tratam de um grande objeto de estudo da engenharia e para fins estruturais cada vez mais se apresentam como uma grande alternativa, principalmente como ferramentas de abrasão e usinagem. O trabalho de um modo geral abordou diversas técnicas de processamento e diferentes resultados obtidos em materiais cerâmicos, principalmente constituídos de Si_3N_4 . Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram a versatilidade desse material diante da diversificação de propriedades obtidas em função dos diferentes aditivos utilizados. Como resultados podemos observar que o CTR_2O_3 apresenta propriedades promissoras para substituição do Y_2O_3 como aditivos. Entretanto para cada tipo de aditivos se faz necessários estudos mais aprofundados dos parâmetros de sinterizações. Isso também é possível para o uso de CeO_2 como aditivos que na análise de DRX apresentou uma microestrutura mais uniforme, constituída apenas das fases α e β - Si_3N_4 , além de ganho na tenacidade a fratura. Dotado de conhecimentos específicos para as aplicações das cerâmicas desenvolvidas nesse trabalho é possível utiliza-las em diversos meios.

Por fim esse trabalho permitiu o desenvolvimento de um novo material para aplicações estruturais, de modo que os resultados obtidos qualificam esse material para tal. Além disso as propriedades mecânicas obtidas permite concluir que diferentes processamentos podem aliar em materiais cerâmicos tenacidade e dureza, além de observar a influência dos efeitos da retração linear que especificamente em materiais cerâmicos é um efeito crítico.

Na análise do DRX, a amostra utilizando CTR_2O_3 apresentou picos da fase β - Si_3N_4 superiores aos picos obtidos na amostra “A” que utilizou como aditivo Y_2O_3 , que representa um ganho de performance pois as microestruturas na qual a concentração da fase β - Si_3N_4 é maior, apresentam maior tenacidade a fratura, pois vale lembrar que a fase β - Si_3N_4 , possui grãos mais alongados e com características de deflexão de trincas.

REFERÊNCIAS

ACCHAR, Wilson. **Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Editora Universitária, 2000, 125 p.

AGUZZOLI, Cesar. **Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si₃N₄ e TiN/Ti**. 2011. 153f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ALBARO, J.L.A. (Ed.). Revista Cerâmica Industrial. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: Descrição da etapa de prensagem**, São Paulo. Maio/ Junho.;v.6 (3), 2001. 26-32.

ARDEN et al. **Nierite(Si₃N₄), a new mineral from ordinary and enstatite chondrites**. Meteoritics, USA, v.30, n.7, p.387, 1995.

ASKELAND, D.R. **The Science and Engineering of Materials**, 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1990. XVI, 880 p. : ill. ; 24 cm.

BALDACIM, S. A. **DESENVOLVIMENTO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS Si₃N₄-SiC(^)**. 2000. 198f. f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BARBIERI, R. A. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão**. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2002. p.589.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**.

2nd ed. New York: Springer , 2007. 734p.

CHAGAS, S. **Desenvolvimento de Compósitos a Base de Nitreto Cúbico de Boro com Matriz de Nitreto de Silício Para Produção de Ferramentas**. 2012. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF, Rio de Janeiro, 2012.

COUTINHO, A. C. DE S., **Influencia da Adição de Carbetos (NbC, TaC, SiC e TiC) Na Sinterização de Cerâmicas a Base de Si₃N₄**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Universidade de São Paulo, 2005.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2., 2003, Caxambu (Minas Gerais). **Desenvolvimento de Pastilhas de Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ com Elevada Resistência Mecânica**. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlandia: UFU, 2003.

FERREIRA, V. **Ultra-Baixo Coeficiente de Atrito Entre o Par Cerâmico Si₃N₄-Al₂O₃ em Água**. f.108, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2008.

FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Nanotecnologia, nano partículas, cerâmica) - INPE, São Jose dos Campos, 2007.

FURUKAWA, E.; BERNARDINI, P.A.N.; MARCONDES, P.V.P.; **Influência do tamanho de partícula na sinterização de contatos elétricos com alta fração de fase líquida**, Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Águas de Lindóia – São Paulo, 1999

GOMES, U. U. **Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações**, Natal/RN. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Editora Universitária, 1995

GON, R.; SANTOS, P. S. B.; SOUZA, M. R. **Estudo De Caso Sobre Materiais Cerâmicos**. 2007. 37f. Monografia (Tecnologia em Materiais de construção mecânica) -

Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium de Araçatuba SP, Araçatuba, 2007.

GUI, Liu-cheng et al. **Effects of whisker-like b-Si₃N₄ seeds on phase transformation and mechanical properties of a/b Si₃N₄ composites using MgSiN₂ as additives.** *Ceramics International*, China, n.39, p.2743-2751, 2013.

JANSSEN *et al.* **Mechanical characterization of highly porous b-Si₃N₄ ceramics fabricated via partial sintering & starch addition.** *Journal of The European Ceramic Society*, Germany/Turkey, n.33, p.1507-1515, 2013.

JIANG, D.; XIA, Y.; ZENG, Y. **Microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared by freeze-casting.** *Materials and Design*, China, n.33, p.98-103, 2012.

JIN, F et al. **Effect of porous Si₃N₄ preform on the mechanical properties of Si₃N₄/Al composites with interpenetrating network structure.** *Materials Science & Engineering A*, Japan/China, n.607, p.307-312, 2014.

JOHNSTON, M.W. and Little, J.A.; **Degradation of oxidized SiC–Si₃N₄ in molten aluminium.** *J. Mater. Sci.* 25 (1990), pp. 5284–5290.

KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D. R., **Introduction to Ceramics.** 2nd.ed. New York: John Wiley, 1976, p. 1032.

KIM, J., ROSENFLANZ, A ., CHEN, I.-W., *J. Amer. Ceram Soc.*, 83 [7], 1819-1821, 2000.

KURAMA, S.; HERRMANN, M. and MANDA, H.; **The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α -SiAlON ceramics,** *Journal of the European Ceramic Society* , Volume 22, January 2002, p 109-119.

MARCHI, J. **Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio.** 1999. Dissertação (Mestrado em

Ciência na área de tecnologia nuclear) - São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, p.139.

MARIN, C. **Revestimentos protetores de nitreto de silício para aplicações tribológicas extremas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxia do Sul/RS 2010, p.70.

MELO, F. C. L. **Efeito de aditivos na sinterização de carbetos de boro**. 1994. 127f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNOM L. C.; ZANARDO, A.; **As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. **As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. **As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.

NORTON, F. H. **Introdução a tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. 324 p.

PEREIRA *et al.* **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE FERRAMENTA DE CORTE CERAMICAS DE NITRETO DE SILICIO (SI3N4) USANDO DIFERENTES ADITIVOS**. *Cadernos Unifoa*, Volta Redonda/RJ, n.6, p.11, 2013.

RANIERI, M.G.A.; **Caracterização tecnológica das argilas da cidade de Cunha para fins de cerâmica artística** / – Guaratinguetá : [s.n.], 2007 104 f. : il.

RIBEIRO, S.; **Estudo comparativo das propriedades do nitreto de silício**

sinterizado com óxido de ítrio/óxido de silício e concentrado de óxidos de ítrio e terras raras/óxido de silício. Faculdade de Engenharia Química de Lorena FAENQUIL, PhD thesis. 1997. p. 194

RIBEIRO, S.; STRECKER, K., VERNILLI, Jr F; **Estudo comparativo da oxidação do nitreto de silício sinterizado com óxidos de ítrio e de terras raras**, in: L. Guerra Rosa (Ed.), Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais 8, Materiais'97, vol. 2, Marinha Grande, Portugal, Anais, Sociedade Portuguesa de Materiais, Aveiro, 1997, pp. 133–141.

RIBEIRO, S.; VERNILLI, Jr F; STRECKER, K.; **Microestrutura e fases presentes em Si₃N₄ aditivado com Y₂O₃ /SiO₂ ou concentrado misto de terras raras (RE₂O₃)/SiO₂**. Cerâm. ABC 44 285/286 (1998), p. 43.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design**. Inc New York, Marcel Dekker, 1992. Cap. 16: Failure Analysis, p. 680-730.

ROSA, A. L.; SHAREEF, M. Y.; van NOORT, R. **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita**. Pesqui Odontol Bras, v. 14, n. 3, p. 273-277, jul./set. 2000

SANTOS, A. de O. **Multicamadas Antirrefletoras de Dióxido de Silício (SiO₂) e Nitreto de Silício (Si₃N₄) Para Células Solares**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro.

SANTOS, C. et al . **Obtenção in situ do composto alfa-SiAlON-SiC**. Cerâmica, São Paulo, v.51, n.320, Dez. 2005.

SANTOS, C. et al. **Caracterização estrutural por difração de raios X de alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos**. Cerâmica, Dez 2005, vol.51, no.320, p.313-317. ISSN 0366-6913.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas: aplicação às argilas brasileira**. São Paulo:

Edgard Blucher, 1975. 340 p.

SILVA C.C.G. **Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio.** 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências) - São Paulo, S.P, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

SILVA, J.R.R; PORTELLA, K.F. **Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos.** Cerâmica Industrial, v. 10, 2005.

SILVA, J. S. R. **Comparação do desempenho de ferramentas de cerâmica no faceamento de ferro fundido nodular no estado endurecido .** 2012. 53f. Dissertação (Mestrado em Exatas) - Universidade Federal de São João del-Rei. Departamento de Engenharia Mecânica, .. 2012..

SILVA, R.F., VIEIRA, J. M., **Int. J. Hard Met Ref. Mater..**, 3(1), 1992, 63.

SOUZA, J. V. C. **Desenvolvimento de pastilhas cerâmicas à base de Si₃N₄ para aplicações tribológicas.** 2005. 134f. Tese (Doutorado em Exatas) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista, 2005.

SOUZA, J. V. C. **Estudo dos tipos e mecanismos de desgastes na usinagem do ferro fundido vermicular (CGI) usando ferramenta de corte a base de Si₃N₄.** Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, n.52, p.Anais, 2008.

STRECKER, K., et al.; **Substitution by a rare earth oxide mixtures ats sintering additive of Si₃N₄ ceramics.** Mater. Lett. 45 (2000), pp. 39–42. 17 Cadernos UniFOA Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais - Junho/2013

TRENT, E. M., WRIGHT, P. K., (2000),“**Metal Cutting**”, Butterworth Heinemann 4th ed., Woburn, United States, 446p.

TRENT, E.M.; **Metal cutting and the tribology of seizure: I seizure in metal cutting**

Wear, Volume 128, Issue 1, 15 November 1988, Pages 29-45.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. 14. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher; USP, 1976. 318p.

WU, J.; YANG, J.; ZHANG, X. **Pore morphology designs of porous Si₃N₄-based ceramics using Si₃N₄ and Al₂O₃ poly-hollow microspheres as pore-forming agents**. *Materials Letters, China*, v.39, n.144, p.www.elsevier.com/locate/matlet, 2015.

YU *et al* (Ed.). Preparation, characterization and luminescence properties of porous Si₃N₄ ceramics with Eu₂O₃ as sintering additive. **Journal of Luminescence**, China/Holanda, n.130 (12), p.2298-2304, 2010.