

PAULO GIDEÃO DOMINGOS LEAL

**Caracterização microestrutural do revestimento de
micro diamante e do substrato de
nitreto de silício (Si₃N₄)**

Paulo Gideão Domingos Leal

**Caracterização microestrutural do revestimento de
micro diamante e do substrato de
nitreto de silício (Si₃N₄)**

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. Sérgio Francisco dos Santos

Guaratinguetá - SP
2017

L435c Leal, Paulo Gideão Domingos
Caracterização microestrutural do revestimento de micro diamante e do substrato de nitreto de silício (Si₃N₄) / Paulo Gideão Domingos Leal – Guaratinguetá, 2018.
75 f. : il.
Bibliografia: f. 69-75

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos

1. Nitreto de silício. 2. Usinagem. 3. Tribologia. I.Título.

CDU 621.9

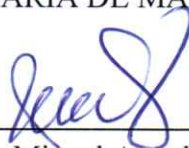

Luciana Maximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

PAULO GIDEÃO DOMINGOS LEAL

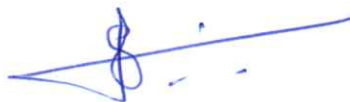
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

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




Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

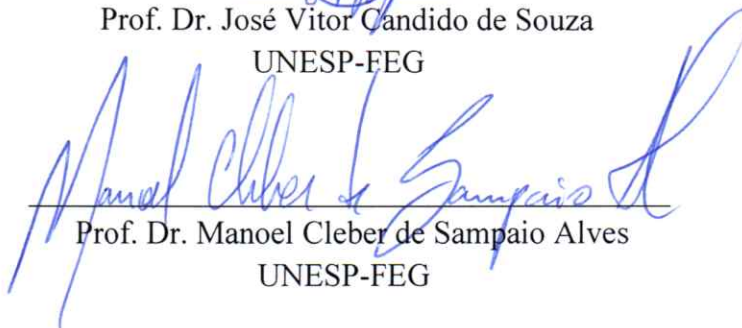
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza
UNESP-FEG



Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

PAULO GIDEÃO DOMINGOS LEAL

NASCIMENTO	30.01.1987 – Pindamonhangaba / SP
FILIAÇÃO	Sebastião Domingos Leal Irene Kameyama Leal
2013/2017	Curso de Graduação em Engenharia de Produção Mecânica Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2007/2009	Curso de Tecnólogo em Metalurgia Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba

Dedico este trabalho,
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder saúde e capacidade intelectual,

aos meus pais que foram meus primeiros professores por seus ensinamentos e apoio através de seus trabalhos,

aos meus irmãos que sempre me serviram de exemplo e me ajudaram nos momentos necessários,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos*, pela orientação, pelo conhecimento passado e pelo auxílio sem o qual este trabalho não seria possível,

aos membros da banca examinadora pelas sugestões fornecidas, em especial ao *Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza*, por contribuir com o material utilizado neste trabalho,

à esta Universidade e ao seu corpo docente que contribuíram para minha formação pessoal e profissional,

as unidades do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) e da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) de São José dos Campos que permitiram o uso de suas instalações e equipamentos,

à minha namorada e meus amigos de longa data pelo apoio e momentos de descontração necessários em meio à jornada acadêmica

e aos meus amigos da República 333 pelo companheirismo e boa convivência durante os anos de faculdade.

Se você não puder se destacar pelo talento,
vença pelo esforço.

Dave Weinbaum

RESUMO

A usinagem representa um dos mais importantes processos de fabricação em todo o mundo e sua produtividade está diretamente relacionada à capacidade das ferramentas de corte, assim, ao longo dos anos novos materiais para ferramentas são desenvolvidos e as cerâmicas covalentes surgem com grande potencial para esta aplicação. Dentro desse contexto, neste trabalho realizou-se a caracterização microestrutural de uma cerâmica de nitreto de silício (Si_3N_4), usada como substrato, e do revestimento de micro diamante, depositado sobre o substrato, para então verificar o potencial uso deste compósito na confecção de ferramentas de corte para metais não ferrosos. A cerâmica de Si_3N_4 foi preparada a partir de matérias-primas com elevada pureza: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (78,5%), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12,5%) e CeO_2 (9,0%). Estas matérias-primas foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX) antes de serem misturadas e sinterizadas em temperatura de 1850 °C por 1h. Para a caracterização do substrato, foi utilizada a técnica de DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de serem avaliada sua densidade relativa e tenacidade à fratura. O crescimento do filme de diamante foi realizado pelo método HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). Após a deposição, o revestimento de micro diamante foi analisado por meio da microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de espalhamento Raman. Para avaliar a interação entre substrato e revestimento e a resistência do filme, testes de desgaste por deslizamento foram realizados em um tribômetro, utilizando esferas de zircônia (ZrO_2). O resultado da difratometria de raios-X do substrato cerâmico revelou remanescente de Si_3N_4 na fase α , indicando uma reação incompleta, além da presença de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e de fases minoritárias com o alumínio e o cério, bem como indicações da formação de fase vítrea e oxinitreto de silício. A análise de MEV demonstrou grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na forma alongada, como agulhas. A formação do diamante pôde ser observada através do espectro Raman que apresentou o pico característico deste material, enquanto a micrografia e as imagens AFM do revestimento revelaram uma boa uniformidade superficial. Os resultados dos testes tribológicos indicaram uma boa resistência ao desgaste, apesar de algumas trincas. Com isso, verificamos que a cerâmica de Si_3N_4 com revestimento de micro diamante necessita ser estudada como ferramenta de corte para metais não ferrosos através de pesquisas adicionais.

PALAVRAS-CHAVE: Nitreto de silício. Micro diamante. Usinagem de não ferrosos. Tribologia. *Diamond Like Carbon* (DLC).

ABSTRACT

Machining represents one of the most important manufacturing processes in the world and its productivity is directly related to the ability of cutting tools, so over the years new tool materials are developed and covalent ceramics arise with great potential for this application. In this context, the microstructural characterization of a ceramic of silicon nitride (Si_3N_4), used as a substrate, and of the micro-diamond coating, deposited on the substrate, was carried out to verify the potential use of this composite in the making of cutting tools for non-ferrous metals. The Si_3N_4 ceramic was prepared from high purity raw materials: α - Si_3N_4 (78.5%), α - Al_2O_3 (12.5%) and CeO_2 (9.0%). These raw materials were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) before being mixed and sintered at a temperature of 1850 °C for 1 h. To characterize the substrate, the XRD technique and scanning electron microscopy (SEM) were used, in addition to evaluating its relative density and fracture toughness. The growth of the diamond film was performed by the HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) method. After deposition, the micro diamond coating was analyzed by means of atomic force microscopy (AFM) and Raman scattering spectroscopy. To evaluate the interaction between substrate and coating and film strength, slip wear tests were performed on a tribometer using zirconia balls (ZrO_2). The results of the X-ray diffraction of the ceramic substrate revealed a remnant of Si_3N_4 in the α phase, indicating an incomplete reaction, besides the presence of β - Si_3N_4 and minority phases with aluminum and cerium, as well as indications of the formation of glassy phase and silicon oxynitride. SEM analysis demonstrated β - Si_3N_4 grains in the elongated form, such as needles. Diamond formation could be observed through the Raman spectrum which showed the characteristic peak of this material, while the micrograph and AFM images of the coating revealed good surface uniformity. The results of the tribological tests indicated a good resistance to wear, despite some cracks. With this, we verified that Si_3N_4 ceramics with micro diamond coating need to be studied as a cutting tool for non-ferrous metals through further research.

KEYWORDS: Silicon nitride. Micro diamond. Machining of non-ferrous metals. Tribology. Diamond Like Carbon (DLC).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação da distribuição da energia térmica gerada com a velocidade de corte ...	17
Figura 2 – Direção dos movimentos de corte (V_c), de avanço (V_f) e efetivo (V_e) no torneamento	18
Figura 3 – Esquema dos quatro modos representativos do desgaste	19
Figura 4 – Rolamentos em componentes mecânicos sujeitos aos efeitos do atrito e do desgaste	21
Figura 5 – Desgaste de cratera na superfície de saída de uma ferramenta de corte	23
Figura 6 – Representação esquemática de cada parte de um tribômetro modelo UMT	24
Figura 7 – Esquema de uma unidade tetraédrica (SiN_4) do nitreto de silício	26
Figura 8 – Camadas Si-N para a construção das estruturas (a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (empilhamento ABCD) e (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (empilhamento ABAB)	27
Figura 9 – Esquema do desenvolvimento do Si_3N_4 durante a sinterização	27
Figura 10 – Diagrama demonstrando os óxidos que seriam eficientes como aditivos de sinterização para o Si_3N_4	33
Figura 11 – (a) Ponto triplo em grãos de Si_3N_4 com fase amorfa secundária formada. (b) Mudança de volume devido à cristalização da fase amorfa secundária leva a tensões internas	34
Figura 12 – Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do nitreto de silício mostrando o ponto triplo e o filme intergranular de vidro de oxinitreto de silício. A distância entre as barras paralelas é $\sim 1\text{nm}$	35
Figura 13 – Representação esquemática da estrutura do vidro de oxinitreto de silício	35
Figura 14 – Estrutura do diamante	38
Figura 15 – Morfologias de diamante obtido por diferentes métodos: (a) diamante natural; (b) alta-pressão/alta-temperatura (HPHT); (c) deposição química a partir da fase vapor (CVD)	42
Figura 16 – Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.....	43
Figura 17 – Micrografia da interface formada entre substrato de Si_3N_4 e revestimento de diamante, obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET)	45
Figura 18 – Micrografia da interface diamante/ Si_3N_4 obtida por MET de alta resolução e escaneamento MET acompanhado por espectroscopia de perda de energia	

eletrônica (EPEE), demonstrando a presença de grãos de carbono tipo diamante (DLC)	46
Figura 19 – Fenômeno físico envolvido na (a) espectroscopia de absorção no IV e (b) espectroscopia Raman	48
Figura 20 – Fluxograma de preparação e caracterizações da amostra.....	49
Figura 21 – Representação do sistema HFCVD.....	53
Figura 22 – Difratoograma do pó de α -Al ₂ O ₃ utilizado no substrato.....	55
Figura 23 – Difratoograma do pó de CeO ₂ utilizado no substrato.....	56
Figura 24 – Difratoograma do pó de α -Si ₃ N ₄ utilizado no substrato	57
Figura 25 – Micrografia obtida do MEV da superfície polida da cerâmica de Si ₃ N ₄ sinterizada	58
Figura 26 – Difratoograma da amostra de Si ₃ N ₄ com os aditivos α -Al ₂ O ₃ e CeO ₂	59
Figura 27 – A estrutura do Ce ₂ (Si ₂ O ₇) vista na direção [010] (a) e sistema ortorrômbico da fase CeSi ₃ N ₅ (b)	61
Figura 28 – Espectro Raman do filme de micro diamante depositado	62
Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de Si ₃ N ₄ recoberta com micro diamantes. (a) Ilustra as diversas geometrias e tamanhos dos cristalitos. (b) Mostra os detalhes geométricos dos cristalitos	63
Figura 30 – Micrografia de microscopia de força atômica(AFM) do micro diamante sobre o substrato de nitreto de silício	64
Figura 31 – Gráficos dos coeficientes de atrito (a) 0,5N : 1Hz, (b) 3N : 1Hz e (c) 5N : 5Hz.....	65
Figura 32 – Perfil em 3D das bolas de zircônia, antes do ensaio (a) e depois do desgaste: (b) 0.5 N:1 Hz, (c) 3 N:1 Hz e(d) 5 N:5 Hz	66
Figura 33 – Revestimento de micro diamante na cerâmica Si ₃ N ₄ após os testes de desgaste	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do diamante	37
Tabela 2 – Propriedades e áreas de aplicação do diamante CVD	39
Tabela 3 – Matérias-primas de partida da cerâmica de Si_3N_4	50
Tabela 4 – Valores dos parâmetros usados para o crescimento do filme de micro diamante .	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	USINAGEM.....	15
2.1.1	Processo de torneamento	17
2.1.2	Tribologia	14
2.1.2.1	<i>Desgaste por difusão no processo de usinagem</i>	22
2.1.2.2	<i>O Tribômetro e o ensaio de tribometria</i>	23
2.2	NITRETO DE SILÍCIO	25
2.2.1	Desenvolvimento	25
2.2.2	Estrutura cristalina	26
2.2.3	Sinterização do nitreto de silício	28
2.2.4	Aditivos de sinterização	31
2.3	DIAMANTE.....	36
2.3.1	Breve histórico	36
2.3.2	Propriedades e aplicações	37
2.3.2.1	<i>Limitações do diamante como ferramenta de corte</i>	40
2.3.3	Filmes de diamante CVD	42
2.3.4	Técnicas de deposição	42
2.3.4.1	<i>CVD por filamento aquecido</i>	14
2.4	INTERFACE DIAMANTE/NITRETO DE SILÍCIO.....	44
2.5	ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	OBTENÇÃO E CARATERIZAÇÕES DO SUBSTRATO DE Si ₃ N ₄	49
3.2	DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DO REVESTIMENTO DE MICRO DIAMANTE.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS DO SUBSTRATO DE Si ₃ N ₄	55
4.2	ANÁLISE DA CERÂMICA DE Si ₃ N ₄ SINTERIZADA	57
4.3	ANÁLISE DO REVESTIMENTO DE MICRO DIAMANTE.....	62
4.4	ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE SUBSTRATO E REVESTIMENTO E A RESISTÊNCIA DO FILME.....	64

5	CONCLUSÕES	68
	REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

Os processos de usinagem representam uma parcela importante no desenvolvimento e na economia de vários países, estando presente em diversas indústrias, como a automotiva, a naval, a aeroespacial, a eletrônica, entre outras. É difícil citar algum produto que, em algum momento de sua manufatura, direta ou indiretamente, não necessite da operação de usinagem. Algumas vantagens, como alto grau de precisão dimensional e acabamento, obtenção de geometrias complexas e a manutenção das propriedades do material, fazem com que a usinagem, na maioria das vezes, não possa ser substituída por outro processo (AMORIM, 2002). Assim, a capacidade das ferramentas de corte utilizadas nesses processos é de extrema importância, equilibrando velocidade de trabalho com a vida da ferramenta, para se obter a maior eficiência aliada à redução de custos. Dessa maneira, o desenvolvimento de novas ferramentas de usinagem tem se destacado ao longo dos anos. As cerâmicas covalentes como o nitreto de silício (Si_3N_4), Sialon (Si-Al-O-N), carbeto de silício (SiC), entre outras, possuem propriedades intrínsecas, como elevada resistência estrutural a altas temperaturas, elevada resistência ao desgaste e boa inércia química, que são superiores a materiais como aço rápido e metal duro, também utilizados como ferramentas de corte. No entanto, o comportamento frágil desses materiais é um dos principais fatores que limitam suas aplicações como ferramenta de usinagem, necessitando de ajuste em suas propriedades físicas e mecânicas através do controle microestrutural (PEREIRA et al, 2013). As aplicações com base no nitreto de silício vêm sendo pesquisadas desde a década de 50, porém, após 30 anos de desenvolvimento, este material cerâmico atingiu níveis tecnológicos que permitissem seu uso em escala industrial. Apesar de suas boas características inerentes, o nitreto de silício necessita de um controle cuidadoso dos parâmetros de processamento e de determinados aditivos de sinterização para se atingir a microestrutura desejada, fator este, que refletirá nas propriedades finais e conseqüentemente em suas aplicações.

Também na década de 50, houve a primeira síntese de diamante em laboratório, este material com propriedades únicas e de alto valor comercial foi obtido através de dois processos distintos, o primeiro similar a sua formação natural (*High-Pressure/High-Temperature* - HPHT) e, o segundo, baseado no recobrimento de um substrato sólido com um filme de diamante, originado de átomos de carbono dissociados de um gás (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). Através dos avanços tecnológicos das últimas décadas, esta técnica de revestimento, Deposição Química de Vapor (CVD) se desenvolveu, permitindo o uso nos mais diversos substratos, de variados materiais, formas e tamanhos. Com isso, o

nitreto de silício surge como um material em potencial de substrato para ser revestido com microdiamante, pois além de suas propriedades intrínsecas já mencionadas, há compatibilidade química e térmica com o diamante, o que representa uma melhor aderência entre esses dois materiais (SANTOS et al, 2015).

1.1 OBJETIVOS

É proposto neste trabalho realizar a caracterização microestrutural de um substrato de nitreto de silício a ser revestido com uma camada de micro diamante. Efetuando-se também a caracterização do revestimento formado como filme de micro diamante. Deste modo, propôs-se também, verificar o potencial uso deste compósito cerâmico como material para ferramenta de usinagem em operações de torneamento de ligas não ferrosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 USINAGEM

A usinagem é um processo de fabricação que modifica uma matéria prima (ou matéria bruta), alterando sua forma, dimensão e acabamento, através da retirada de material (cavaco). Essa necessidade de transformação dos materiais acompanha o homem desde os primórdios de sua história. No caso dos metais, os primeiros utilizados foram o cobre e o ouro, utilizados na fabricação de armas e ferramentas no fim da pré-história. No entanto, estudos mais aprofundados sobre a usinagem iniciaram-se somente no início do século XIX e em 1900, o americano F. W. Taylor descobriu o aço rápido, determinando um passo marcante no desenvolvimento tecnológico da usinagem (DINIZ et. al, 2010).

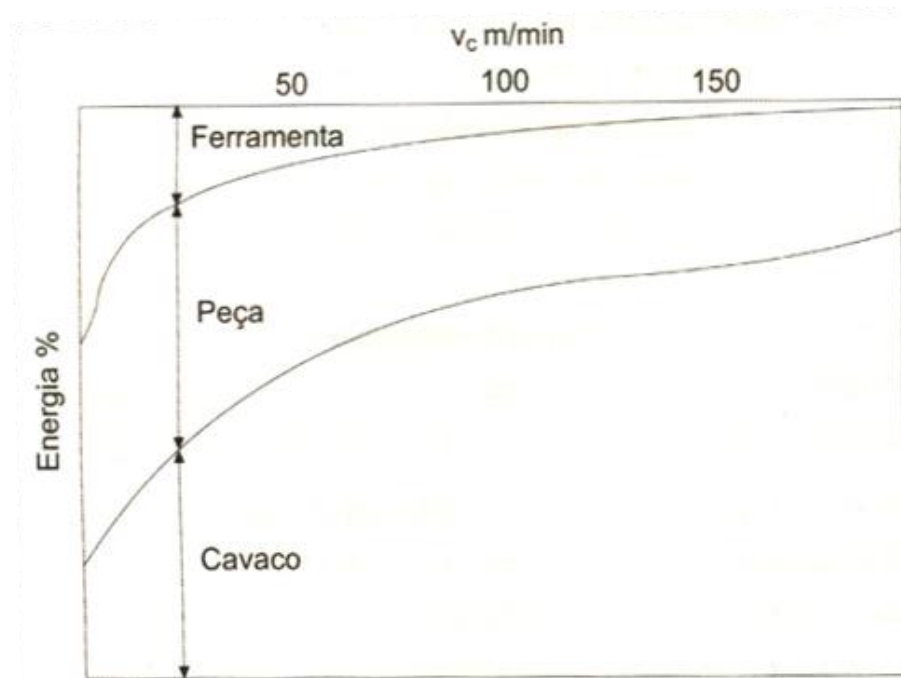
Pode-se classificar os processos de usinagem como convencionais e não convencionais. Os processos convencionais retiram material através de esforço mecânico, dentre os mais conhecidos temos as operações de torneamento, fresamento, furação, entre outras. Outra característica dos processos convencionais é a utilização de uma ferramenta com geometria definida para a remoção do material. Os processos não convencionais utilizam outros tipos de energia para a remoção de material, tais como eletroquímica, eletroerosão, feixe de elétrons, laser e plasma, por exemplo (GOMES et. al, 2014).

As ferramentas utilizadas nos processos de usinagem convencionais devem possuir dureza maior do que o material usinado, esta propriedade provém das características do

material da ferramenta. Além da dureza podemos destacar a tenacidade e a resistência ao desgaste como as principais propriedades necessárias de materiais para ferramentas de corte. O equilíbrio entre dureza e tenacidade é o maior desafio no desenvolvimento dessas ferramentas, devido à dificuldade de se obter essas duas propriedades no mesmo material. Outras importantes propriedades que os materiais para ferramentas de corte devem ter são: resistência à compressão, resistência ao cisalhamento, boas propriedades mecânicas e térmicas em altas temperaturas, resistência ao choque térmico e inércia química (AMORIM, 2002).

Nas operações de usinagem convencionais, a velocidade de corte, o avanço da ferramenta e a profundidade de usinagem aumentam a quantidade de calor gerado. Este aumento de calor (e de temperatura) acelera o desgaste da ferramenta, o qual promove maior atrito e força de corte. A energia térmica durante o processo é dissipada através do cavaco, da peça, da ferramenta e do fluido de corte (Figura 1). Outros parâmetros como o comprimento de contato entre cavaco e ferramenta e os esforços de usinagem, também influenciam na temperatura da zona de corte. Dessa maneira, é de grande importância conseguir meios para se reduzir a temperatura gerada, ou se adaptar a ela sem grandes danos, já que o aumento da produtividade está diretamente relacionado ao aumento da velocidade de corte, avanço e profundidade de usinagem (DINIZ et al, 2010).

Figura 1 - Variação da distribuição da energia térmica gerada com a velocidade de corte.



Fonte: Diniz et. al.(2010).

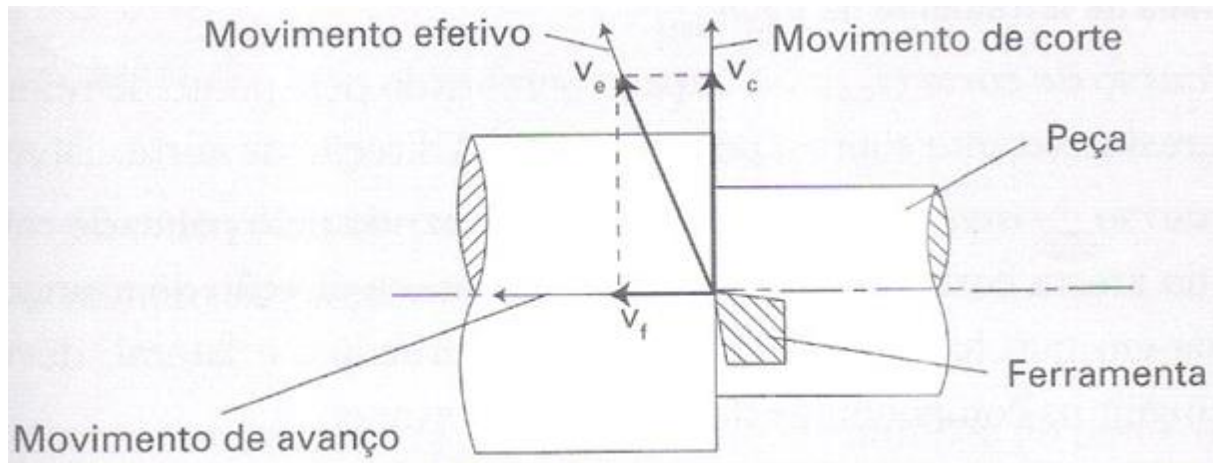
Os meios que vem sendo praticados para diminuir a temperatura ou os problemas gerados pela temperatura na usinagem são: (i) uso de fluido de corte que além de refrigerar a peça, também lubrifique. Este fluido deve possuir características que permitam sua presença na interface ferramenta-peça e ferramenta-cavaco; (ii) desenvolvimento de materiais com maior usinabilidade, com menores coeficientes de atrito e tensão de cisalhamento, facilitando a formação do cavaco; (iii) desenvolvimento de materiais para ferramentas com maior resistência a altas temperaturas e ao desgaste, como por exemplo, metal duro revestido e material cerâmico (em especial as cerâmicas covalentes).

2.1.1 Processo de torneamento

Dentre as operações de usinagem convencionais com ferramentas de geometria definida, o processo de torneamento é um dos mais utilizados na indústria de diversos segmentos. O torneamento é um processo mecânico que permite usinar peças através de movimento rotativo uniforme sobre um eixo fixo, podendo ser classificado como torneamento de desbaste ou torneamento de acabamento. No desbaste, deve-se extrair a maior quantidade de material com a maior rapidez possível, sendo, portanto, limitado pela potência da máquina ferramenta. No acabamento, procura-se produzir uma superfície lisa, com baixíssima

rugosidade, utilizando-se principalmente de avanço lento e alta velocidade de corte, onde a qualidade final da peça é a prioridade (MACHADO et al, 2011). Os movimentos que permitem a remoção de material da peça em rotação estão descritos na Figura 2.

Figura 2 - Direção dos movimentos de corte (V_c), de avanço (V_f) e efetivo (V_e) no torneamento.



Fonte: Machado et. al.(2011).

A deformação plástica na formação do cavaco e o atrito entre ferramenta e peça, convertem energia mecânica em energia térmica, gerando o calor no processo de torneamento, onde a interface cavaco-peça-ferramenta pode atingir temperaturas elevadas. Estas temperaturas tornam a ferramenta mais susceptível a defeitos e falhas, aumentam seu desgaste e reduzindo sua vida (CARVALHO et al, 2003).

A produtividade de uma máquina-ferramenta como o torno, está diretamente relacionada com a capacidade da ferramenta utilizada e, para o desenvolvimento de novas ferramentas e condições de trabalho, tornam-se necessários os conhecimentos tribológicos relacionados às interações cavaco-peça-ferramenta.

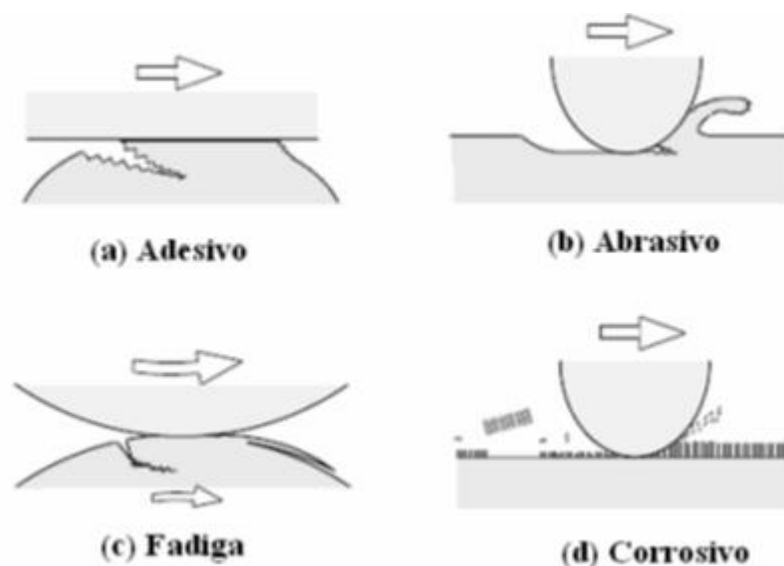
2.1.2 Tribologia

Durante a história da humanidade, o conhecimento tribológico é visto em pinturas rupestres no Egito, em estudos de Leonardo da Vinci e foi pesquisada por diversas pessoas que contribuíram para o seu desenvolvimento. O termo “tribologia”, que vem do grego: Tribo (esfregar, atritar) e Logos (estudo), foi utilizado oficialmente pela primeira vez no ano de 1966, por H. Peter Jost que a definiu como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas

em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados”. Em geral, a tribologia lida com conceitos de fricção, desgaste e lubrificação. O conhecimento do estudo tribológico está relacionado a aspectos econômicos e ambientais, como exemplo, apenas 12% da potência do motor de um carro são transmitidas às rodas, o que é menor do que as perdas por atrito (cerca de 15%). Considerando melhorias de 20% a economia seria de 300 milhões de reais por ano e uma redução de 37.500 toneladas de CO₂ emitidos para atmosfera, isso apenas na cidade de São Paulo (RADI et al, 2007).

A tribologia é uma ciência multidisciplinar que reúne conhecimentos da física, química, engenharia mecânica e ciência dos materiais para explicar e prever o comportamento de sistemas físicos que são utilizados em sistemas mecânicos, assim como promove o desenvolvimento de novas metodologias para obter produtos com melhores propriedades em relação ao desempenho tribológico. Um dos principais focos de estudo da tribologia é o desgaste, onde tradicionalmente são aceitos quatro modos de desgaste: adesivo, abrasivo, fadiga e corrosivo (Figura 3). Estes são classificados de acordo com a deformação e reações causadas na superfície. Em geral, o desgaste ocorre através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante. O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema. Pode variar entre, deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces (RADI et al, 2007).

Figura 3 - Esquema dos quatro modos representativos do desgaste.



Fonte: Radi et. al. (2007).

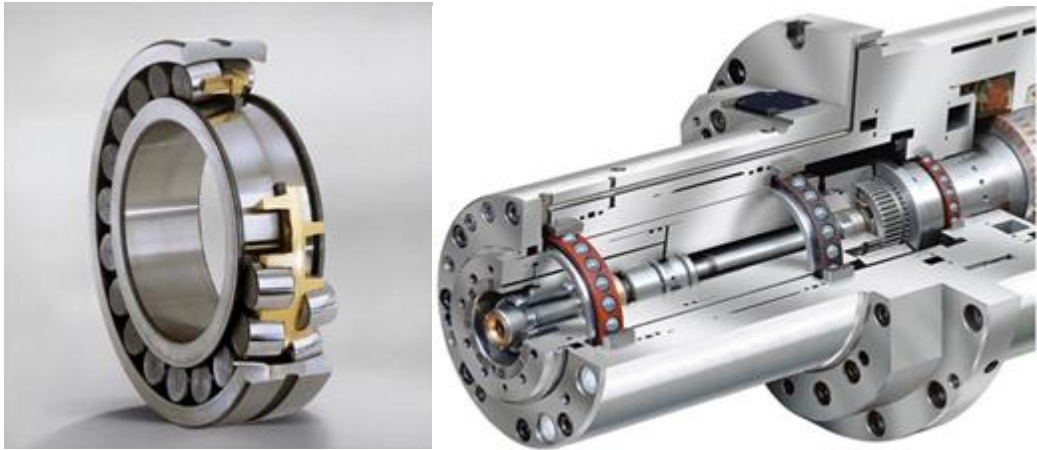
Souza (2014) também descreve os quatro modos de desgaste como são descritos abaixo:

- No desgaste adesivo, ocorre a deformação plástica e remoção de material na região de contato, através do movimento relativo das duas superfícies. O material é removido em pedaços ou fragmentos e isso acontece devido às forças de ligação internas serem inferiores as forças adesivas formadas no contato. Esse tipo de desgaste é muitas vezes causado por elevados valores de coeficiente de atrito.
- O desgaste abrasivo é caracterizado quando partículas ou saliências suficientemente mais duras que a superfície, são forçadas a se moverem contra e ao longo de uma superfície sólida, que está sofrendo atrito.
- O desgaste por fadiga ocorre, normalmente, pelo contato cíclico de um elemento rolante com a superfície do material, esse movimento gera tensões de cisalhamento alternadas, formando trincas e descamações através dos movimentos repetitivos.
- Por fim, no desgaste corrosivo existe a remoção ou degradação superficial do material pela ação química ou eletroquímica de meios agressivos, ou também, pela remoção de material mecanicamente em ambiente corrosivo (líquido ou gasoso). Durante este processo pode ocorrer simultaneamente às condições de desgaste por adesão ou por abrasão.

O estudo da tribologia faz a conexão entre todos os fatores associados aos processos tribológicos, sendo voltada para o conhecimento do atrito, desgaste e lubrificação de superfícies que estão em movimento relativo.

A compreensão científica da tribologia tem relevância tecnológica significativa para várias indústrias de engenharia. Centros de pesquisas em Universidades com em Cambridge e Imperial College de Londres, conveniados com empresas como a SKF (*SvenskaKullagerfabriken*, empresa Sueca), onde desenvolvem pesquisas acadêmicas de longo prazo com o objetivo de resolver alguns dos problemas mais desafiantes da tecnologia de rolamento. A cooperação industrial/acadêmica reforça a importância do estudo tribológico. A Figura 4 mostra alguns elementos de máquina, na área de tecnologia de rolamentos, desenvolvidos pela SKF usando os conhecimentos tribológicos (SKF, 2013).

Figura 4 - Rolamentos em componentes mecânicos sujeitos aos efeitos do atrito e do desgaste.



Fonte:SKF (2013).

Além disso, o estudo tribológico se torna muito importante para o entendimento dos fenômenos ocorridos em usinagem, nas interações entre ferramentas cerâmicas e peça metálica. Renz et. al. (2016) analisaram o comportamento de desgaste de um SiAlON e uma combinação de Al_2O_3 reforçada com SiC usando um ensaio tribológico de contato por deslizamento a seco em um substrato de superliga de Inconel 718. Para a caracterização tribológica, as superfícies de contato usadas foram analisadas usando dados do tribômetro e cálculo do volume de desgaste, além da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). As temperaturas de contato da superfície foram estimadas por simulações de elementos finitos. O comportamento tribológico é distinto para cada cerâmica. O desgaste em SiAlON sofre um resultado exponencial com o aumento do poder de fricção devido à formação de tribo camadas de lubrificantes que separam as duas superfícies de contato. Uma vez que o poder de fricção é alto, o desgaste triboquímico domina e a delaminação das tribo camadas ocorre. O desgaste do Al_2O_3 -SiC é menor do que o do SiAlON, especialmente o poder de fricção, o qual pode ser atribuído principalmente à estabilidade química da matriz de alumina e à formação de tribo camadas lubrificantes estáveis. As simulações de elementos finitos indicaram altas temperaturas de contato com gradientes de profundidade (RENZ et. al., 2016).

2.1.2.1 Desgaste por difusão no processo de usinagem

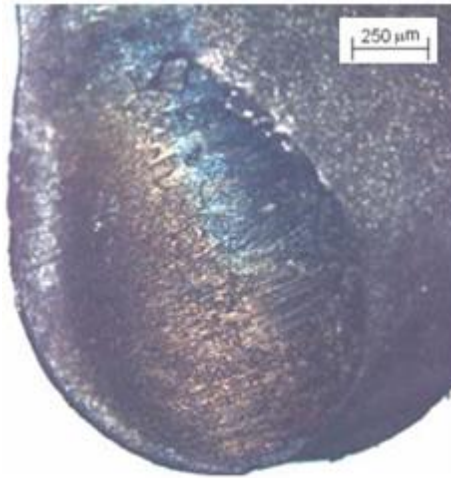
Além dos quatro modos de desgaste descritos anteriormente, outro modo bastante importante e observado nos processos de usinagem é o desgaste por difusão que, em geral, ocorre em combinação com outros modos. A difusão consiste em uma alteração química devido à migração de átomos de um material ao outro em temperaturas elevadas (ATTANASIO et. al., 2009). Dessa maneira, a afinidade química entre os materiais que estão interagindo tem grande influência nesse processo. Dependendo do material da ferramenta e do material a ser usinado, as altas temperaturas e pressões na interface cavaco-ferramenta geram condições favoráveis à difusão de átomos da ferramenta no cavaco, provocando o desgaste da ferramenta. Algumas análises microscópicas dos processos difusivos podem ajudar a quantificar o dano sofrido pelas ferramentas, com a perda progressiva de material, observando a taxa de transição das partículas que passam de uma superfície à outra (D'ACUNTO, 2003). Outra maneira para se avaliar o desgaste difusivo, é através de modelos matemáticos, como o descrito no trabalho de Osorio et al, 2009 (Equação 1):

$$\left(\frac{m}{m_0} \right) = \exp \left(- \frac{D t}{l^2} \right) \quad (1)$$

Na Equação 1 m representa a difusão de massa através da interface cavaco-ferramenta, m_0 é a concentração inicial do elemento, l é a espessura de corte, x é o comprimento da interface ferramenta-cavaco, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo do fenômeno de difusão, E é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta média na superfície de saída da aresta. Nesta relação a temperatura é um fator muito significativo para a ocorrência do desgaste difusivo.

A difusão também tem sido vista como a principal responsável pelo desgaste de cratera (Figura 5), este ocorre quando o cavaco aquecido entra em contato com a superfície de saída da ferramenta de corte, causando uma rápida reação química durante o atrito.

Figura 5 - Desgaste de cratera na superfície de saída de uma ferramenta de corte.



Fonte: Attanasio(2009).

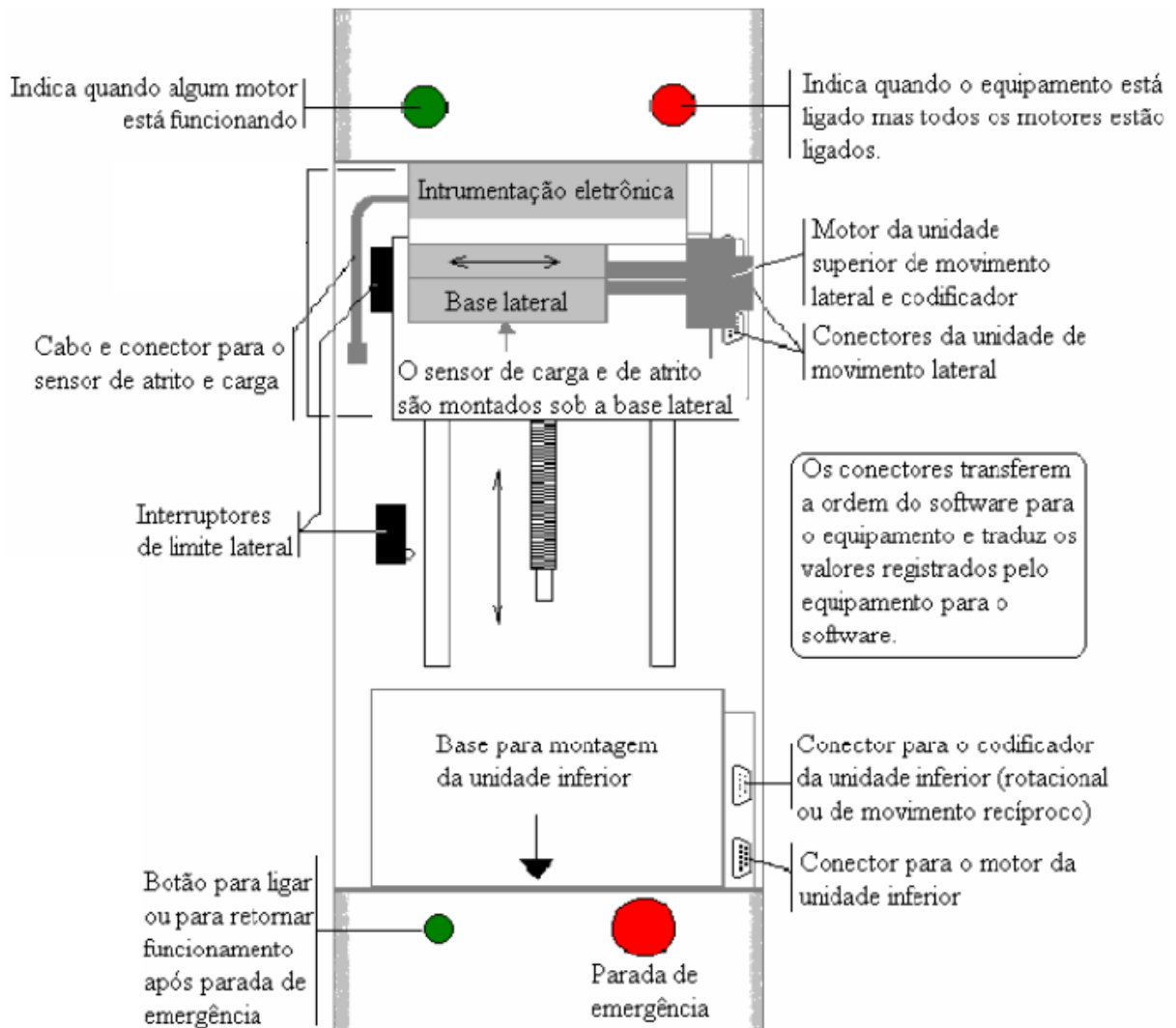
Este tipo de defeito é comum em processos de usinagem, porém, pode não ocorrer em ferramentas revestidas, ferramentas cerâmicas ou quando o material a ser usinado é frágil, gerando cavacos curtos (RIBEIRO et. al., 2013).

2.1.2.2 O Tribômetro e o ensaio de tribometria

As análises realizadas por um tribômetro podem ser utilizadas em diversas áreas como a automotiva, a aeroespacial, a eletrônica, a biomédica, entre outras. A caracterização tribológica envolve a avaliação das condições reais de uso de vários materiais (metais, polímeros, cerâmicos) para a medição de propriedades de atrito e desgaste, sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera (RADI et al, 2007). Variados ensaios podem ser realizados com este equipamento, tais como, ensaio de riscamento, de indentação, de fadiga e ainda alguns específicos da indústria automotiva para frenagem veicular, com exceção destes últimos, que requerem um equipamento diferenciado, os tribômetros são classificados como rotativos e alternativos, de acordo com o tipo de movimento entre as superfícies atritadas (NEIS, 2012).

A Figura 6 representa o esquema de um tribômetro modelo UMT.

Figura 6 - Representação esquemática de cada parte de um tribômetro modelo UMT.



Fonte:Radi et. al.(2007).

Um tribômetro como o representado na Figura 6 é composto por unidades que se localizam acima da amostra, sendo classificadas como superiores e unidades que ficam abaixo da amostra, utilizadas para sua fixação, denominadas inferiores. Dentre as unidades superiores têm-se os sensores de carga, os quais aplicam as cargas determinadas durante o ensaio através de um programa. E uma unidade de posicionamento, a qual controla o movimento do pino (ou esfera), além de realizar movimentos intermitentes. As unidades inferiores são compostas de uma unidade de movimento rotacional, que além de fixar a peça é utilizada quando se necessita realizar movimentos rotacionais com a amostra. E uma unidade de movimento recíproco linear, que fixa a amostra e realiza movimentos intermitentes (vai-e-vem). A combinação das funções e movimentos de cada unidade permite ao tribômetro simular diversas situações no ensaio das amostras (RADI et al, 2007).

2.2 NITRETO DE SILÍCIO

2.2.1 Desenvolvimento

Dentre as cerâmicas de alto desempenho como o carbetto de silício, a zircônia e a alumina, o nitreto de silício (Si_3N_4) se apresenta como uma que contém as melhores combinações de propriedades como: excelente resistência ao desgaste e dureza, alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, à oxidação e à corrosão. O nitreto de silício também foi a primeira cerâmica estrutural a ser utilizada em motores de turbina a gás. Mesmo com o desenvolvimento alcançado nos últimos anos, em termos de processamento e propriedades, levando a um aumento da confiabilidade e reprodutibilidade de peças de nitreto de silício, sua aplicação comercial ainda é bem restrita e específica (GENOVA, 2003; NASCIMENTO, 2015).

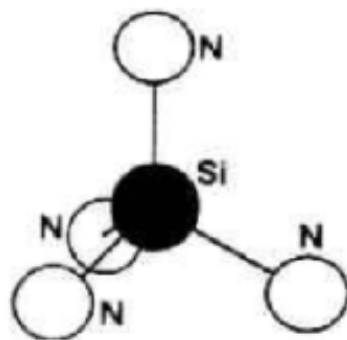
O nitreto de silício (Si_3N_4) foi o primeiro material da família dos nitretos utilizado para aplicações em engenharia, em 1950 e ao longo dessa década foram desenvolvidos tubos termopares, cadinhos para metais fundidos e também bicos de foguetes a base deste material (NASCIMENTO, 2015). Apesar de apresentar vantagens no processo de fabricação e posteriormente ao ser trabalhado, uma das desvantagens do nitreto de silício era a baixa resistência mecânica devido à presença de microporosidades resultante da densificação incompleta durante o processamento. Em resposta a este problema, abordagens alternativas eram desenvolvidas e, o aumento da densidade foi obtido a partir de prensagem a quente e a utilização de vários aditivos de sinterização. A procura de melhorias no material levou a uma melhor compreensão do papel dos aditivos de sinterização na densificação e no desenvolvimento da microestrutura do nitreto de silício e as consequências para suas propriedades finais (HAMPSHIRE, 2007). Com estas propriedades, o nitreto de silício também pode ser utilizado na produção de ferramentas de corte, na confecção de rolamentos, componentes de motores a combustão, componentes da indústria de processamento de metais, pás de turbina, válvulas e anéis de vedação em ambientes agressivos, e componentes de motores para indústria automobilística e aeroespacial (DANTE, 2012; NASCIMENTO, 2015). Portanto, ainda há muito que se avançar, científica e tecnologicamente, para se ter o domínio deste material e suprir as necessidades para a expansão de suas aplicações.

2.2.2 Estrutura cristalina

A microestrutura da cerâmica de nitreto de silício tem um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas e tribológicas. A morfologia dos grãos, em particular, é um fator importante para controlar a resistência ao desgaste (NAKAMURA et. al., 2003).

O nitreto de silício existe em duas principais variedades cristalográficas, α e β , ambas hexagonais, sendo o parâmetro “c” da estrutura α aproximadamente o dobro da β . Porém, a estrutura básica de ambas as formas é um tetraedro composto por átomos de silício e nitrogênio, onde o átomo de silício se posiciona no centro tendo os quatro átomos de nitrogênio nos vértices, como é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema de uma unidade tetraédrica (SiN_4) do nitreto de silício.



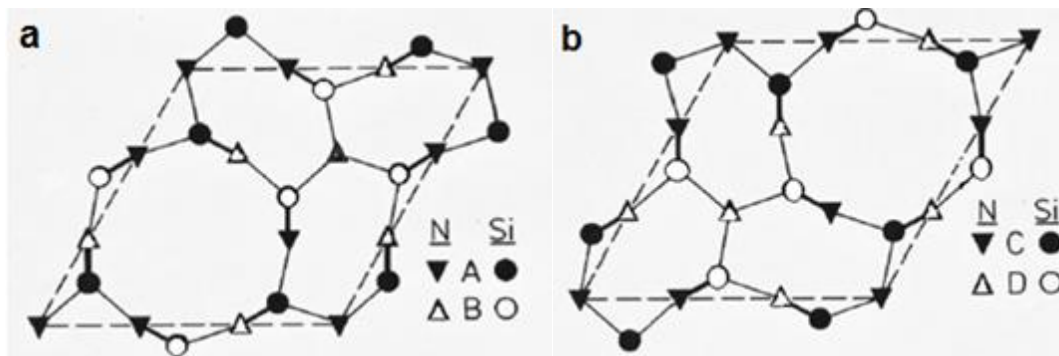
Fonte: Nascimento(2015).

A transformação de nitreto de silício $\alpha \rightarrow \beta$, requer uma reconstrução de sua estrutura, sendo que este tipo de processo ocorre, geralmente, apenas quando existe alto teor de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, de forma a favorecer a conversão na sinterização para a fase β com morfologia hexagonal tipo bastonete.

Além disso, normalmente são introduzidos aditivos de sinterização (óxidos como Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , etc.) que reagem com a camada de sílica na superfície do nitreto, formando uma fase líquida. O pó de nitreto de silício α usado para produzir cerâmicas de nitreto de silício densas, se transforma em fase β durante o processo de sinterização em temperaturas superiores a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (HAMPSHIRE, POMEROY, 2012).

Com a elevação da temperatura, a estrutura do Si_3N_4 pode ser descrita pelo empilhamento ideal de camadas atômicas Si-N, em uma sequência ABCDABCD (fase α) ou ABAB... (fase β) (GENOVA, 2003).

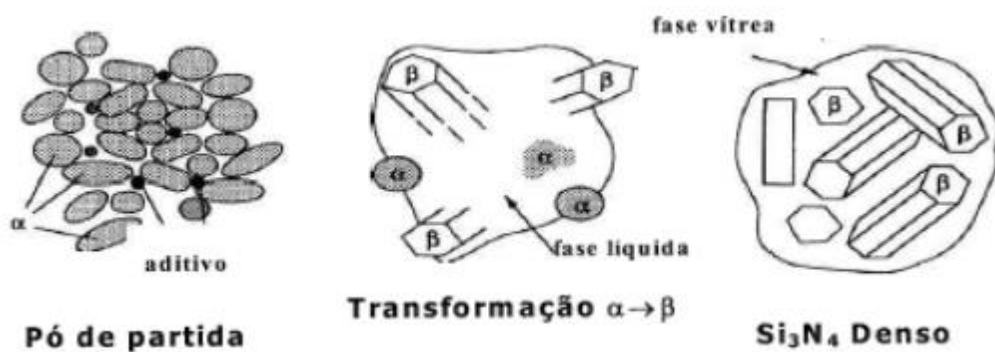
Figura 8 - Camadas Si-N para a construção das estruturas (a) α - Si_3N_4 (empilhamento ABCD) e (b) β - Si_3N_4 (empilhamento ABAB).



Fonte: Nascimento (2015).

Tanto na configuração atômica α quanto na β , o nitreto de silício é um sólido covalente construído sobre tetraedros Si-N₄ ligados em uma rede tridimensional. Durante a fase líquida as partículas de α - Si_3N_4 , dissolvem continuamente e com a supersaturação da mesma, ocorre à precipitação de grãos β - Si_3N_4 . Após o resfriamento, surge uma microestrutura composta basicamente de grãos de Si_3N_4 (β - Si_3N_4 podendo ocorrer α - Si_3N_4 residual) e uma fase intergranular amorfa (podendo ocorrer à cristalização parcial desta) (NASCIMENTO, 2015). O esquema do desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício durante a sinterização com a transformação $\alpha \rightarrow \beta$, pode ser observado na Figura 9.

Figura9 - Esquema do desenvolvimento microestrutural do Si_3N_4 durante a sinterização.



Fonte: Genova(2003).

Dentre as principais variáveis microestruturais que afetam as propriedades mecânicas do Si_3N_4 estão à distribuição de tamanhos de grãos, a razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro), quantidade dos grãos β , a composição química e o estado (vítreo ou não) da fase intergranular. Se tratando de controle microestrutural, primeiramente deve-se compreender

como os parâmetros de processamento afetam a sinterização e o desenvolvimento da microestrutura. Os principais destes parâmetros são: as características físico-químicas do pó de partida, a atmosfera de sinterização, o ciclo térmico e o método empregado na sinterização, o teor e composição dos aditivos, etc. A mencionada fase vítrea que envolve os grãos do nitreto afeta enormemente as propriedades finais do material, sendo particularmente prejudicial às suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. A fase líquida formada durante o processo de sinterização também influencia vários fenômenos que ocorrem, tais como: a densificação, a cinética de transformação $\alpha \rightarrow \beta$, o crescimento e a razão de aspecto dos grãos β , etc, determinando assim, grande parte da microestrutura e conseqüentemente as propriedades e por fim as aplicações (GENOVA, 2003; HAMPSHIRE, POMEROY, 2013).

2.2.3 Sinterização do nitreto de silício

Devido à dificuldade de sinterização do nitreto de silício, muitos processos foram desenvolvidos ao longo dos anos. Como dito, devido à baixa difusibilidade das ligações covalentes do nitreto de silício, são necessários aditivos de sinterização e a presença de uma fase líquida para se obter uma alta densidade. Segundo Nascimento (2015) o processo de densificação possui três estágios:

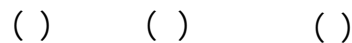
- No primeiro estágio é formada a fase líquida pela reação da sílica presente na superfície do pó de Si_3N_4 e os aditivos de sinterização em temperaturas entre 1100 e 1500°C, dependendo do tipo e da mistura dos aditivos utilizados. Na presença desta fase líquida, há o rearranjo inicial das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, que deslizam umas sobre as outras devido à ação lubrificante e viscosa do líquido. Conseqüentemente, pontes líquidas são formadas entre as partículas, fazendo surgir forças atrativas e conduzindo a um empacotamento significativo do sólido. Como resultado final desse primeiro estágio do processo, as partículas de Si_3N_4 tornam-se empacotadas, separadas apenas por um filme muito fino de líquido.
- No segundo estágio, a elevada tensão de compressão nos pontos de contato entre as partículas aumenta a solubilidade nestes locais, gerando um gradiente de concentração e de difusão dos átomos de Si e N dissolvidos no líquido para fora desta região de alta solubilidade. Quando este líquido se satura, a fase termodinamicamente mais estável nas temperaturas de sinterização, o $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, começa a precipitar. Nesta etapa da sinterização do nitreto de silício, o principal fator

é a solubilidade do sólido no líquido, que passa a ser a força motriz do processo, podendo ser ainda acelerada pela aplicação de uma pressão externa.

- A coalescência, o terceiro estágio do processo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício, é caracterizada pelo crescimento dos grãos da fase β de maneira a minimizar a energia de superfície, assim as partículas menores dissolvem-se em benefício das partículas maiores, que começam a crescer. Entretanto, este crescimento pode prejudicar as propriedades do produto final ao reduzir a razão de aspecto dos grãos. Dessa maneira, os dois primeiros estágios do processo, rearranjo e dissolução-reprecipitação, determinam a densidade final do material, sendo que os principais fatores a serem considerados são o volume do líquido, a molhabilidade do sólido pelo líquido, e a solubilidade do sólido no líquido.

Sinterização Reativa do Nitreto de Silício (RBSN)

Na sinterização reativa do nitreto de silício ocorre à prensagem do pó de silício à temperatura ambiente, em seguida é realizado um aquecimento a temperaturas acima de 1350 °C, sob atmosfera de nitrogênio. A reação que representa este processo é:



Alguns fatores como: a composição e pureza do material de partida, a densidade do compacto antes da queima, a temperatura da reação e a composição do gás empregado, são essenciais para a obtenção de um Si_3N_4 sinterizado reativamente de alto desempenho. Através de um tratamento térmico abaixo de 1300°C obtém-se $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ na forma de agulhas, esta estrutura torna o corpo do Si_3N_4 mais tenaz. Por outro lado, em temperaturas acima de 1300 °C, sob atmosfera de nitrogênio, o calor da reação faz o Si residual se fundir e, enquanto se difunde sobre a superfície do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, reage com o gás presente para formar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Neste momento, a força reativa do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ pré-existente tem a função de evitar que o corpo colapse pela fusão do Si (HASEGAWA et. al., 1988).

O processo de transformação do Si em Si_3N_4 gera um aumento de volume de aproximadamente 23%, mas como a forma do compacto é fixada pelo $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, o volume total apresenta um aumento de apenas 0,1%, mesmo após o final do processo. Devido a esta característica, a sinterização por reação é usada para produção em larga escala de corpos sinterizados com formas complexas. Em contrapartida, este processo gera corpos sinterizados com alta porosidade. Geralmente, a porosidade do compacto a verde após a prensagem a frio é

de aproximadamente 40-50% e mesmo após a nitretação, permanece em torno de 17-20% (HASEGAWA et al, 1988).

Sinterização Normal do Nitreto de Silício (NSSN)

Como descrito anteriormente, o Si_3N_4 sinterizado reativamente é poroso e conseqüentemente suas propriedades não são muito elevadas. Uma alternativa para este problema é misturar óxidos aos corpos sinterizados e então submetê-los a tratamentos a altas temperaturas. Na sinterização normal do Si_3N_4 , primeiramente os óxidos adequados para sua sinterização são misturados e, após prensagem a frio, o compacto a verde é sinterizado a temperaturas de 1750-1800°C sob atmosfera de N_2 puro. Os aditivos de sinterização formam a fase líquida com SiO_2 na superfície das partículas de Si_3N_4 a altas temperaturas, promovendo a sinterização do Si_3N_4 por fase líquida e pelo processo descrito no início do capítulo como reprecipitação do soluto. Com a sinterização normal é possível se obter cerâmicas densas com 1-5% de porosidade (HASEGAWA et. al., 1988).

Sinterização do Nitreto de Silício por Prensagem a Quente (HSPN)

Este processo de sinterização é capaz de produzir peças cerâmicas totalmente densas e com alta resistência mecânica, que podem ser utilizadas numa faixa de trabalho com temperaturas entre 1000-1100°C sem a perda de suas propriedades, com isso sua utilização aumentou nos últimos anos. No entanto, existe perda na resistência desses materiais para faixas de trabalho acima das temperaturas mencionadas, que ocorrem pelo amolecimento da fase amorfa no contorno de grão, sempre presente na microestrutura das cerâmicas à base de Si_3N_4 . Este processo utiliza menores quantidades de aditivos e uma limitação é para produção de peças com formatos geométricos simples, pois há grande dificuldade quanto à usinagem dessas cerâmicas totalmente densas, tornando um método caro para aplicação a peças especiais (SILVA, 1994).

Sinterização do Nitreto de Silício por Prensagem Isostática a Quente (HIPSN)

Nessa técnica o material compactado é encapsulado num recipiente de vidro de sílica, em seguida submetido a vácuo e sinterizado a altas temperaturas e sobre uma alta pressão de gás, na ordem de 70-400 MPa. Assim foi possível obter cerâmicas com uma boa combinação de

propriedades mecânicas e termomecânicas, além da possibilidade de produzir componentes de formato complexo. Existem duas maneiras de se realizar a HIPSN:

- Na primeira é feita uma pré-sinterização sem aplicação de pressão e a seguir é realizada a prensagem isostática a quente. Isso permite uma completa densificação com uma mínima retração, gerando peças acabadas e sem necessidade de acabamento. Neste caso não é necessário o encapsulamento das peças, sendo uma grande vantagem, pois se estabelece uma maior área livre no forno de prensagem isostática a quente. O ponto negativo é a ocorrência de defeitos microestruturais originados na pré-sinterização.
- No segundo método, também chamado de prensagem isostática a quente direta, as amostras são prensadas a frio e em seguida encapsuladas em um invólucro vítreo ou metálico que passa a constituir uma membrana transmissora de pressão e nos casos de elevadas temperaturas impede a decomposição das peças. Com isso é possível sinterizar peças de Si_3N_4 a uma massa específica igual a teórica, sem a utilização de aditivos, uma vez que a elevada pressão uniformemente aplicada em todo corpo, aliado à alta temperatura reduzem a quantidade em volume das fases secundárias amorfas que possam aparecer, melhorando também as propriedades mecânicas dessas cerâmicas (SILVA, 1994).

Sinterização por Prensagem com Pressão Gasosa em Excesso (GPS)

Neste processo pode-se aplicar altas pressões (até 10MPa) utilizando N_2 , o que possibilita também elevadas temperaturas, de até 2000°C, sem que haja decomposição. As altas pressões se justificam para a obtenção de corpos sinterizados densos e com um mínimo de aditivos. A microestrutura gerada possui grãos alongados e melhores propriedades mecânicas. É o método que vem sendo mais utilizado para se processar nitreto de silício de alto desempenho, a contrapartida é seu alto custo (GENOVA, 2003).

2.2.4 Aditivos de sinterização

Os aditivos de sinterização reagem com a sílica da superfície do pó do Si_3N_4 , formando um líquido, onde ocorre a reação de dissolução do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a re-precipitação na fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Esta fase líquida permanece, após o resfriamento, nos contornos de grão como uma fase

amorfa que vai controlar as propriedades do material a altas temperaturas (HIROSAKI et. al., 1993).

Portanto, um dos pontos mais importantes e estudados sobre a sinterização do nitreto de silício é a influência dos aditivos no processamento, na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades finais do material (TATARKO et. al., 2010). Os aditivos definem a temperatura de início da densificação e são responsáveis pela formação, o teor e a quantidade da fase líquida durante o processo. Esta por sua vez afetará a densidade, a cinética de transformação de fases, o crescimento de grãos, a formação de fases secundárias, etc. Após o resfriamento, a fase líquida irá formar uma fase vítrea entre os grãos e nos pontos triplos (espaços formados pela junção de três ou quatro grãos) onde pode sofrer cristalização parcial. A fase vítrea afeta enormemente as propriedades finais do nitreto de silício, sobretudo a altas temperaturas (GENOVA, 2003; HAMPSHIRE, POMEROY, 2013).

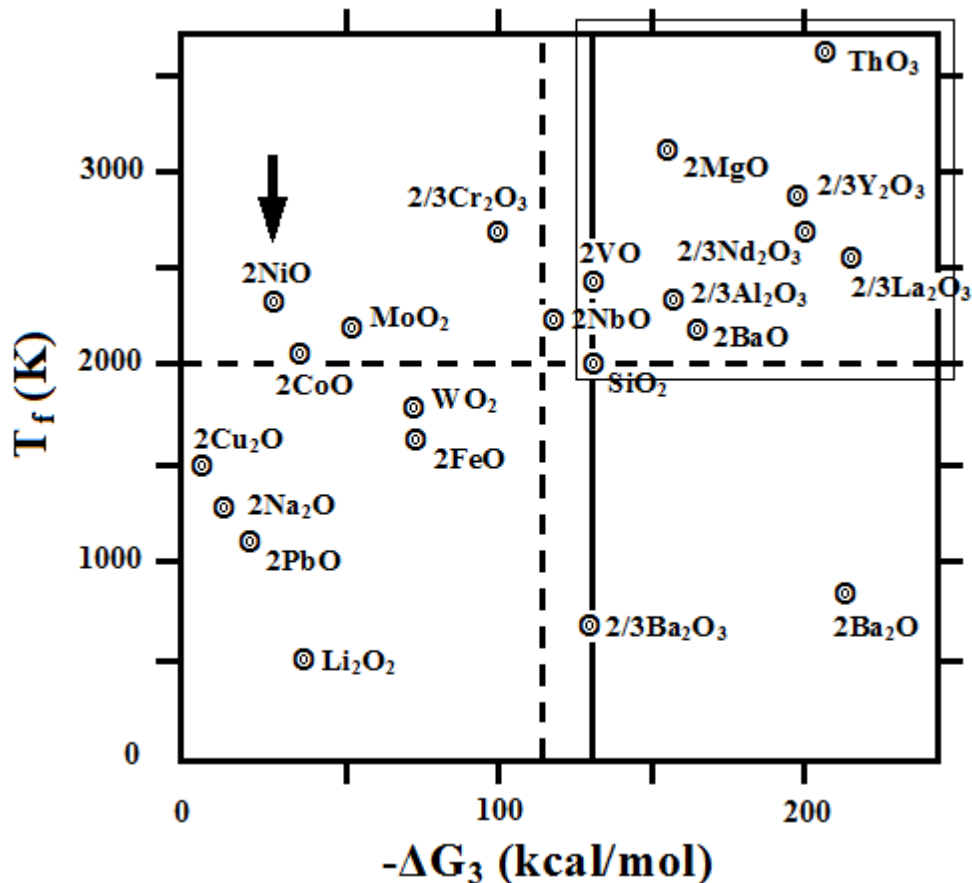
Algumas características como: estabilidade a altas temperaturas, formação da fase líquida no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-óxido(s)}$ aditivo(s) e haver solubilidade do Si_3N_4 na fase líquida formada, são importantes para que os aditivos de sinterização sejam efetivos. Dentre os mais utilizados na densificação do Si_3N_4 , foram classificados por Nascimento (2015) em três grupos:

1. Óxidos metálicos e mistura de óxidos que não formam soluções sólidas com Si_3N_4 (MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , LiO_3 , SrO , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4).
2. Aditivos óxidos ou não-óxidos, ou misturas que formam soluções sólidas com Si_3N_4 (BeO , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$, $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$, BeSiN_2). Neste caso, quando $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se dissolve no líquido, soluções sólidas à base de Si_3N_4 que incorporam uma certa quantidade de aditivos são formadas. Nesta classe se destacam os Sialons.
3. Aditivos não-óxidos ou misturas com Mg_3N , Be_3N , ZrN , ZrC , $\text{Zr} + \text{AlN}$ são usados para melhorar as propriedades a altas temperaturas e evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grão.

Uma maneira de avaliar a eficiência de possíveis aditivos de sinterização é através de alguns parâmetros, tais como, a energia livre para a reação de oxidação dos materiais envolvidos, a temperatura de fusão dos aditivos em relação à temperatura de sinterização, a eletronegatividade e o raio iônico do metal componente do óxido. Assim é possível estabelecer limites e construir um diagrama auxiliar na escolha dos aditivos. A região destacada da Figura 10 ilustra que a temperatura de fusão é maior que a temperatura de sinterização do Si_3N_4 (2000K) e o valor da energia de oxidação do metal é maior que a energia de oxidação do

Si_3N_4 , SiO_2 ou SiO (representado pelas linhas verticais), com isso, os óxidos presentes nesta região apresentariam as condições ideais para serem utilizados como aditivos (GENOVA, 2003).

Figura10 - Diagrama demonstrando os óxidos que seriam eficientes como aditivos de sinterização para o Si_3N_4 .



Fonte: Adaptado de Genova(2003).

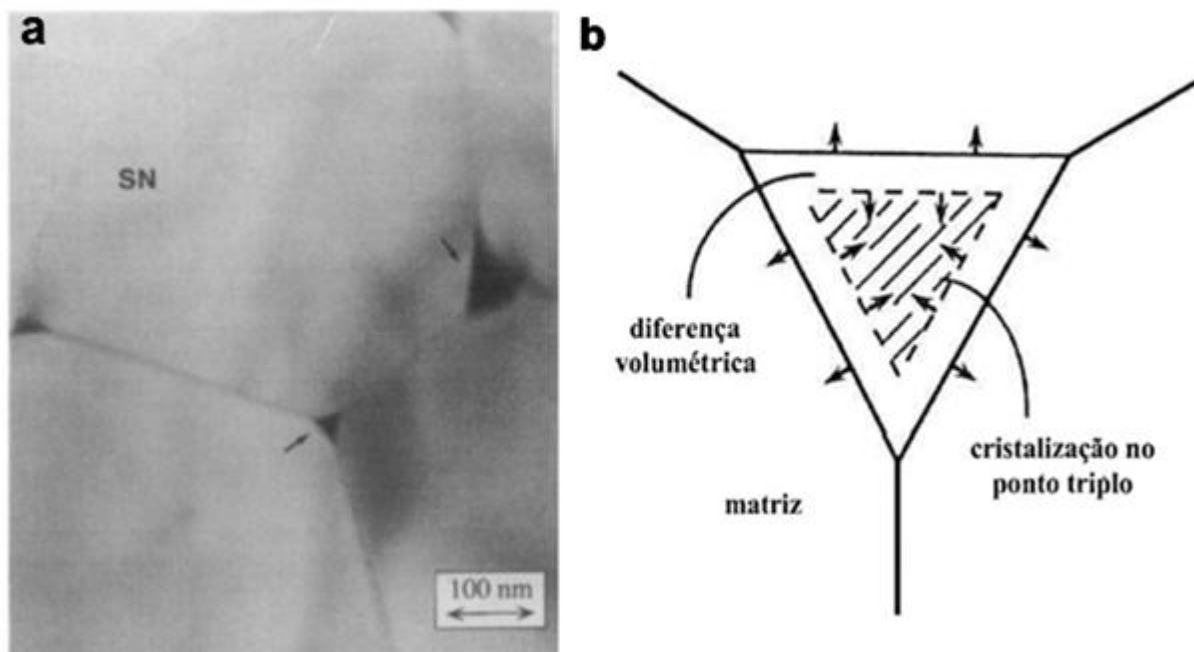
Utilizando este critério e tomando como exemplo o óxido de níquel, observa-se que ele apesar de ter uma temperatura de fusão adequada, não seria um aditivo eficiente, pois causaria a oxidação do Si_3N_4 . Por outro lado, óxidos como Al_2O_3 , Y_2O_3 e MgO , que já vem sendo utilizados como aditivo se apresentam valores da energia de oxidação do metal maiores que a energia de oxidação do Si_3N_4 , são adequados para a sinterização. Apesar destes parâmetros servirem como um guia existe a necessidade de uma análise mais profunda quanto a efetividade dos aditivos no processo de sinterização. Essa análise deve levar em conta o tipo de processamento utilizado, as propriedades esperadas do material, a reação de formação de óxidos complexos, a cinética das reações, a energia superficial e dos contornos dos grãos, a

molhabilidade da fase líquida, a formação de soluções sólidas, os mecanismos de transição das fases $\alpha \rightarrow \beta$, o movimento difusional dos átomos, entre outros (PEZZOTTI, PAINTER, 2002; GENOVA, 2003).

Sabe-se que a fase líquida é necessária durante a sinterização do nitreto de silício, porém, é prejudicial ao desempenho final do material, por isso algumas medidas ajudam a reduzir este problema, entre elas, utilizar a menor quantidade possível de aditivos adequados ao tempo, temperatura e pressão (PAINTER et. al., 2002; PEZZOTTI, PAINTER, 2002). Outro ponto é a utilização de aditivos que proporcionem fases vítreas mais refratárias, ou ainda, tratamento térmico posterior com objetivo de promover a cristalização da fase vítrea. A composição química dos aditivos deve permitir essa cristalização, que por melhor que seja não ocorre totalmente, conforme a parte vítrea cristaliza sua composição se torna diferente, reduzindo esse processo. Além disso, devido à fase cristalina em geral ser mais densa, ocorre também uma mudança volumétrica (contração), gerando tensões que podem agir como uma barreira termodinâmica para o avanço da cristalização (KESSLER et. al., 1992).

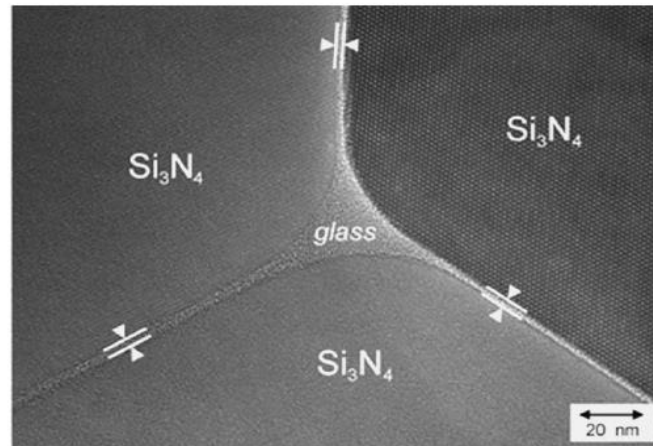
As figuras 11e 12 exemplificam a fase vítrea nos pontos triplos dos contornos de grão em microestrutura de nitreto de silício sinterizado via fase líquida.

Figura 11 - (a) Ponto triplo em grãos de Si_3N_4 com fase amorfa secundária formada. (b) Mudança de volume devido à cristalização da fase amorfa secundária leva a tensões internas.



Fonte: Kessler(1992).

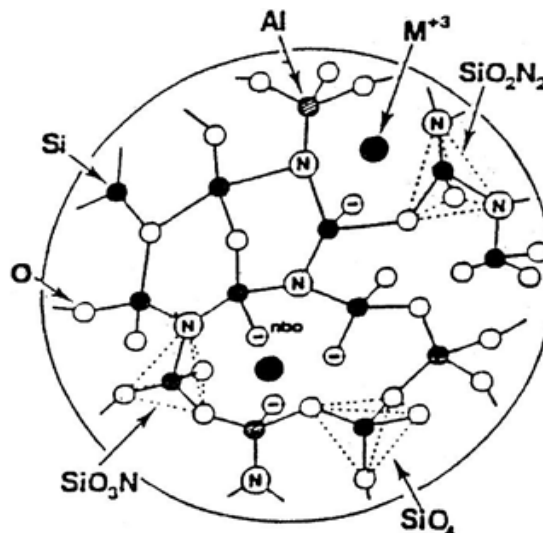
Figura 12 - Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do nitreto de silício mostrando o ponto triplo e o filme intergranular de vidro de oxinitreto de silício. A distância entre as barras paralelas é ~ 1nm.



Fonte: Painter et.al.(2002).

A Figura 13 é uma representação da estrutura de vidro de oxinitreto de M-Si-Al-O-N sugerida por BUNKER et. al. (1987) que pode ser formada nos pontos triplos dos contornos de grão. Nesta estrutura, Si (4+) e Al (3+) são os cátions de rede que aparecem em posições tetraédricas e estão interligados entre átomos de oxigênio ou nitrogênio. Dependendo da concentração de nitrogênio, as unidades estruturais $\text{Si}(\text{O}_4)$, $\text{Si}(\text{O}_3\text{N})$ e $\text{Si}(\text{O}_2\text{N}_2)$ podem se formar na rede. O mecanismo de modificação de rede (M (3+)) carrega a carga extra negativa em $[\text{AlO}_4]^-$, tetraedros, caso em que é um cátion de "habitação de rede", mas também atua como um modificador de rede se a proporção de M: Al > 1:3, caso em que cria espécies de oxigênio sem ponte e átomos de N coordenadas inferiores.

Figura13 -Representação esquemática da estrutura do vidro de oxinitreto de silício.



Fonte: Bunker et. al.(1987).

2.3 DIAMANTE

2.3.1 Breve histórico

No final do século 18, mais precisamente em 1797, foi descoberto que o diamante é uma das formas do carbono. Isso ocorreu através do experimento do químico inglês Smithson Tennant, que queimou diamante na presença de oxigênio, revelando sua composição química ao se formar dióxido de carbono e cinzas. A partir disso, muitos tentaram realizar a síntese de outras formas de carbono em diamante, pelo fato deste último ter uma densidade maior, esperava-se que altas pressões levariam a conversão do carbono em diamante. De fato, esta maneira de pensar estava correta, porém, a tecnologia e os recursos disponíveis na época não permitiram alcançar os parâmetros necessários, pois a conversão do grafite em diamante requer pressões na faixa de 11-12 GPa e temperaturas entre 2700-3700°C (SANTOS, 2004).

Na década de 1950, dois métodos foram desenvolvidos quase simultaneamente para a síntese de diamante, um se baseava na deposição química a partir da fase vapor (do inglês “*chemical vapor deposition*”, sigla CVD) e o outro no crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “*high-pressure/high-temperature*”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Então, houve um avanço na técnica CVD com trabalhos realizados por pesquisadores dos EUA, Rússia e Japão, até que a primeira tentativa documentada bem sucedida de gerar diamante a baixas pressões foram feitas por William G. Eversole, da Union Carbide Corporation (EUA) em 1952, tornando Eversole a primeira pessoa a conseguir sintetizar algum tipo de diamante. Na mesma época, pesquisadores da General Electric (GE) trabalhavam na síntese de diamantes pelo método HPHT e em 1954 obtiveram sucesso, apresentando patentes e desenvolvendo o processo no ano seguinte (BARROS et. al., 2005).

Inicialmente, os processos de deposição se limitavam ao crescimento unicamente de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante ou a partir de outro material à base de carbono. As pesquisas e experimentos que se seguiram, permitiram o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas de crescimento, tornando então possível a produção de filmes de diamante sobre os mais variados tipos de substratos. Os dois processos possuem grandes diferenças quanto aos parâmetros de trabalho, enquanto o método HPHT necessita de temperaturas iguais ou maiores a 1400°C e de pressões elevadíssimas, da ordem de 5 GPa, o método CVD trabalha a temperaturas da ordem de 1000°C e pressões subatmosféricas, da ordem de 1000-10000 Pa.

A possibilidade de aplicação nas mais diversas áreas, devido às propriedades únicas do diamante em relação a outros materiais utilizados na indústria em geral, levou a um grande interesse nos últimos anos. O desenvolvimento da técnica CVD, aumentou sua versatilidade, permitindo o crescimento de filmes em diversos substratos, de diferentes formas e tamanhos, reduziu seus custos de processamento e gerando condições de produção em série (BARROS et. al., 2005).

2.3.2 Propriedades e aplicações

O diamante é reconhecido por ter a maior dureza dentre todos os materiais naturais, sendo referência e estando no topo da escala Mohs, porém, esta não é a única de suas propriedades notáveis como pode-se ver na Tabela 1.

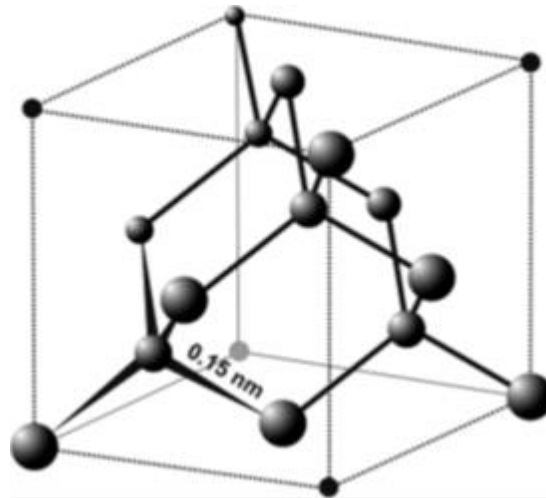
Tabela 1 - Propriedades do diamante.

Dureza mecânica	100 GPa
Módulo de elasticidade	$1,2 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$
Condutividade térmica (temperatura ambiente)	$2 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficiente de expansão térmica (dilatação)	$0,8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$
Isolação elétrica	$10^{16}\Omega\text{cm}$
Temperatura de fusão	4000 °C
Temperatura máxima de operação	1900 °C

Fonte: Autoria própria.

Estas propriedades excepcionais decorrem de dois fatores: (i) os átomos de carbono são relativamente pequenos e leves, com uma distância curta de ligações em sua estrutura; (ii) essas ligações covalentes são muito fortes (347 kJ mol^{-1}), necessitando de energias muito elevadas para se retirar um átomo de carbono dessa rede. A figura 14 mostra a célula unitária da estrutura do diamante. Por isso, um diamante se mantém íntegro no contato com outros materiais, só podendo ser arranhado por outro diamante e ser polido através de diamante em pó (GRACIO et. al., 2010).

Figura 14 -Estrutura do diamante.



Fonte: Gracio et.al.(2010).

Com todas essas características, além de sua beleza, o diamante possui limitações devido ao seu elevado custo e também a forte anisotropia no comportamento tribológico. No entanto, estas limitações podem ser superadas pela utilização de revestimentos de diamante obtidos por deposição química em fase vapor (CVD), que pela sua natureza policristalina combinada com a retenção das propriedades singulares do diamante, proporcionam superfícies com elevado desempenho tribológico (ABREU et. al., 2002).

O diamante no seu estado natural vem sendo utilizado como adornos e gemas desde sua descoberta, a milhares de anos, porém, seu uso como um material na ciência e engenharia é mais complexo. Como é sabido, devido as suas propriedades (principalmente a dureza), alterar sua forma para uma aplicação mais específica é difícil. Assim, o desenvolvimento das técnicas de crescimento de diamante sintético na forma de filmes CVD, possibilitou o revestimento dos mais diversos substratos, com as mais variadas formas, permitindo a aplicação do diamante em diversas áreas (Tabela 2), de acordo com suas excelentes propriedades (BARROS et. al., 2005).

Tabela 2 - Propriedades e áreas de aplicação do diamante CVD.

Propriedade	Valor	Comentários e comparação com outros materiais	Aplicações possíveis
Dureza Vicker's (kg mm ⁻²)	12000 – 15000	Tão duro quanto o diamante natural	Brocas, materiais para polimento, ferramentas de corte, compactos de diamante sinterizados ou soldados, revestimentos para maior resistência ao desgaste
Coefficiente de fricção	~0,1 (em ar)	Depende do tamanho de grão	
Módulo de Young (N m ⁻²)	1,2x10 ¹²	Duas vezes o valor da alumina, alta resistência mecânica	Membrana rígida para máscaras de litografia, osciladores micromecânicos
Velocidade de propagação do som (km s ⁻¹)	18,2	1,6 vezes o valor da alumina	Filtros de onda acústica de superfície (SAW)
Inércia química Continuação Tabela 2:	Inerte	Em temperatura ambiente resiste a todos ácidos, bases e solventes	Revestimento para vasos de reatores, eletrodos de diamante
Faixa de alta transmitância (µm)	0,22 – 0,25 e > 6	Nas ordens de magnitude IR, inferior a outros materiais	Janelas e revestimentos UV-VIS-IR, janelas de microondas, filtros ópticos, guias de ondas ópticas
Índice de refração	2,41	1,6 vezes o valor da sílica	
Condutividade térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	20	4 vezes o valor do Cu ou Ag	Dissipadores de calor para dispositivos eletrônicos, filmes de propagação de calor em dispositivos RF, dispositivos de laser
Coefficiente de dilatação (K ⁻¹)	0,8x10 ⁻⁶	Em temperatura ambiente, valor próximo da sílica de 0,57 × 10 ⁻⁶	Substratos termoestáveis como máscaras de litografia de raios-x
Função de trabalho	Negativa	Nível de vácuo abaixo da banda de condução	Emissores de luz, displays

Fonte: Adaptado de Gracio et.al.(2010).

A alta resistência ao desgaste e a inércia química fazem com que as aplicações tribológicas se desenvolvam naturalmente como uma das principais áreas de uso do diamante.

Ferramentas revestidas com este material podem ser utilizadas na usinagem e microusinagem de ultraprecisão em materiais não metálicos, como compósitos poliméricos e metais não ferrosos, como ligas de alumínio, cobre, titânio, entre outras, a alta condutividade térmica e resistência à oxidação do diamante permitem usinagens de altas velocidades e sem lubrificação, ferramentas com revestimento de diamante, devido a sua elevada resistência ao desgaste, tem seu tempo de uso prolongado, o que representa uma economia nos processos de usinagem. Essas ferramentas podem ser fabricadas de duas maneiras: (i) através de técnicas de metalurgia do pó, onde as partículas de diamante são misturadas e sinterizadas em conjunto com uma matriz de metal em pó e (ii) ferramentas CVD, onde um fino filme de diamante é depositado na superfície de um substrato (a ferramenta) (GRACIO et. al., 2010). A adesão entre o filme e o substrato ainda representam um desafio tecnológico, fazendo com que as ferramentas CVD não sejam extensivamente produzidas. Mesmo assim, estas ferramentas já desempenham um importante papel em diversos setores industriais, como a medicina e a odontologia, através de brocas, rebolos, serras e incertos, que reduziram o tempo de operação e as despesas com ferramental (CAMERINI, 2008).

Através da técnica CVD, também é possível a produção de um tipo de diamante sintético chamado de amorfo, devido a sua estrutura não definida, diferentemente dos cristalinos. Este material recebeu o nome de DLC (sigla de *diamond-like carbon*) e apesar de ser considerado menos “nobre”, ainda possui uma dureza maior do que qualquer metal e seu processamento é basicamente igual ao do diamante cristalino. Algumas pesquisas com o DLC estão relacionadas à confecção de ferramentas médicas e ortodônticas, devido às suas propriedades biocompatíveis e bactericidas. Quando o diamante amorfo DLC é aplicado em instrumentos médicos ou peças de transplantes, ele funciona também como inibidor de formação de coágulos sanguíneos. Além disso, este material possui uma elevada aderência a superfícies metálicas. Aços inoxidáveis ao receberem uma camada de DLC, se tornam bactericidas e adquirem propriedades como baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão química e ao desgaste (ERENO, 2012).

2.3.2.1 Limitações do diamante como ferramenta de corte

Apesar de suas excelentes propriedades, o diamante possui limitações na sua aplicação como ferramenta de corte, devido à afinidade química do carbono com o ferro, sobretudo a altas temperaturas. Dessa maneira, não é recomendada a utilização de ferramentas diamantadas na usinagem de ligas ferrosas, como os aços. O ferro age como um forte

catalisador da transformação reversa do diamante em grafite, comprometendo o desempenho e a vida da ferramenta (CABRAL et. al., 2010; LI et. al., 2013). Na presença de ar a grafitização do diamante se inicia em temperaturas abaixo dos 900 °C, assim, a usinagem de materiais que geram temperaturas muito elevadas também podem comprometer a qualidade e durabilidade das ferramentas diamantadas (ANDRETTA et. al., 2007). E mesmo em temperaturas abaixo dessa faixa, na usinagem de aços carbono, pode ocorrer a difusão de átomos de carbono da ferramenta diamantada no ferro presente na peça (FURUSHIRO et. al., 2010).

Para a usinagem de ultraprecisão de materiais com afinidade ao carbono ou que geram elevadas temperaturas, como ligas de ferro ou titânio, uma técnica foi desenvolvida e é descrita no trabalho de Andretta et. al., 2007, nela um sistema de vibração ultrassônica da ferramenta de diamante monocristalinogera um corte interrompido, com movimentos periódicos entre ferramenta e peça, o que permite uma melhor ação do fluido lubri-refrigerante e uma lubrificação aerodinâmica na área de remoção do material, proporcionando uma redução da temperatura naquela região. Diversos estudos demonstraram que a aplicação do sistema de vibração leva a uma considerável redução do desgaste, podendo elevar o tempo de vida da ferramenta em até 100 vezes.

No entanto, as ferramentas de corte revestidas de diamante entraram no mercado aproximadamente no início dos anos90 para materiais não ferrosos e não metálicos. No início, a aplicação possível foi limitada à usinagem de grafite e polímeros duros, devido à fraca adesão do revestimento de diamante nos substratos de metal duro. Intensivos esforços teóricos e experimentais resultaram finalmente em uma adesão significativamente maior das camadas de diamante. Este desenvolvimento abriu novas oportunidades para ferramentas revestidas com diamantes. Agora, novos materiais compósitos, como as ligas AlSi, os polímeros reforçados com fibras e mesmo os compósitos a base de metal (*Metal Matrix Composites*, MMC), são usinados. (KÖPF et. al., 2006). Como, por exemplo, micro-perfuração (faixa diametral nominal: 0,03-3,0 mm) pode ser considerada como um elemento de fabricação chave para uma série de aplicações, como placas de circuito impresso na indústria eletrônica, estruturas compostas de fibra na indústria aeroespacial, lentes/óculos para aplicações ópticas e para procedimentos ortopédicos na indústria médica e odontológica (BUTLER-SMITH et. al., 2015).

2.3.3 Filmes de diamante CVD

Apesar de terem sido desenvolvidos quase simultaneamente, o método CVD apresenta algumas diferenças e vantagens sobre a técnica HPHT (*high-pressure/high-temperature*), necessitando de temperaturas menos elevadas e pressões muito menores, o que significa diretamente um menor custo. A morfologia dos grãos de diamante também gerada por ambos os métodos são diferentes, os grãos do diamante pelo método HPHT se apresenta com cantos não definidos, enquanto os grãos de diamante pelo método CVD apresenta dois planos preferenciais de crescimento, um em formato cúbico e outro em formato octaédrico, já o diamante natural tem, em geral, grãos de formato octaédrico (Figura 15). Várias importantes propriedades do diamante, como condutividade térmica, resistência elétrica, não variam com a orientação dos grãos (BARROS et. al., 2005).

Figura 15 -Morfologias de diamante obtido por diferentes métodos: (a) diamante natural; (b) alta-pressão/alta-temperatura (HPHT); (c) deposição química a partir da fase vapor (CVD).



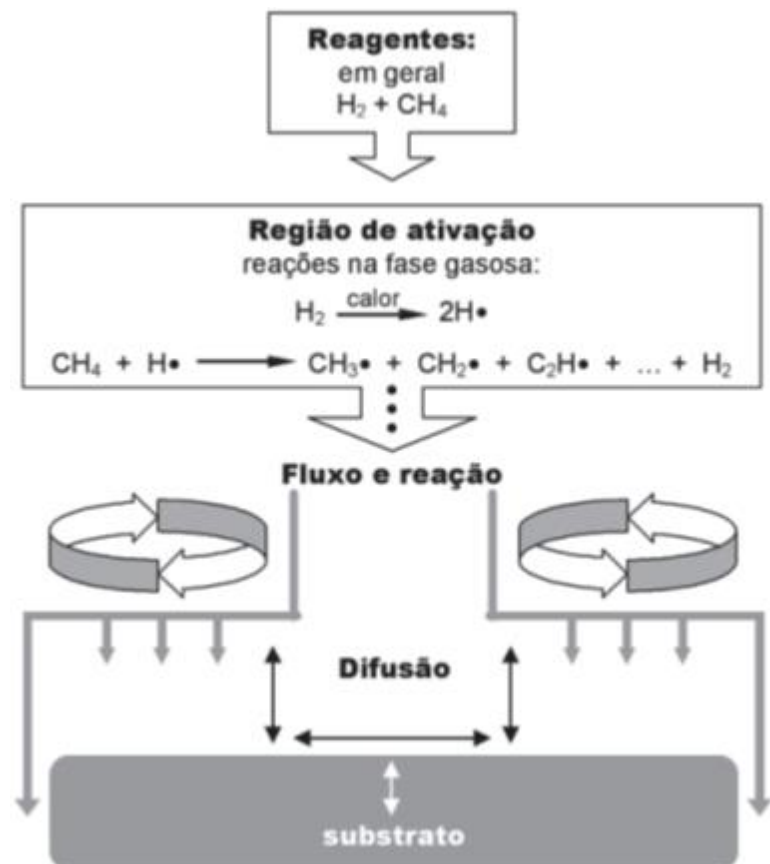
Fonte: Barros et. al.(2005).

2.3.4 Técnicas de deposição

O método CVD (Figura 16) consiste na deposição de átomos de carbono na superfície de um substrato, este pode ser de diamante ou não, o segundo caso requer um passo de nucleação extra, visto que o diamante não cresce espontaneamente em materiais não diamantados. Este passo fornece ao substrato as “sementes” de diamante necessárias, que promovem o crescimento tridimensional até os grãos se unirem, formando um filme policristalino contínuo. Os átomos se originam da dissociação de um gás carbonáceo, principalmente o metano, diluído em hidrogênio, podendo ainda conter outros componentes,

como o oxigênio. A ativação desses gases é promovida por uma fonte de energia, que pode ser um filamento aquecido de tungstênio (térmica), por plasma de microondas, por plasma de rádio-frequência, por chama de oxi-acetileno, dentre outras. As espécies químicas resultantes da ativação dos gases, são transportadas para o substrato através de convecção ou difusão, na superfície ocorrem fenômenos físico-químicos de adsorção-dessorção, quebra e formação de ligações químicas e difusão, que influenciam no crescimento do filme, gerando mecanismos concorrentes como a formação de diferentes fases de carbono. Devido às condições de processo ocorrerem em altas temperaturas e baixas pressões, a nucleação e o crescimento dos grãos de diamante não ocorrem em equilíbrio termodinâmico. Os filmes resultantes podem ser poli, nano ou ultra-cristalinos, dependendo do tamanho médio dos grãos formados. A duração do processo determina a espessura do filme, se o tempo for maior, gera um revestimento de micro diamante, se for menor, gera um revestimento de nano diamante. As condições de deposição referem-se à temperatura do substrato, pressão, composição dos gases, etc (CAMERINE, 2008; BARROS et. al., 2005; GRACIO et. al., 2010; SANTOS, 2004).

Figura 16 -Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.



Fonte: Barros et. al.(2005).

2.3.4.1 CVD por filamento aquecido

Uma das técnicas de deposição mais utilizadas, devido ao seu baixo custo e simplicidade relativa, é a HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), onde filamentos de tungstênio (ou outro metal de alto ponto de fusão) próximos ao substrato, são aquecidos e promovem a ativação dos gases presentes. Estes filamentos podem atingir temperaturas de 2200°C, e sua principal função é dissociar o hidrogênio molecular a hidrogênio atômico. Em baixas pressões, a superfície dos filamentos atua como catalisador da adsorção de hidrogênio molecular e da dessorção de hidrogênio atômico, em pressões altas (3-4 kPa), a dissociação ocorre próxima aos filamentos, sem adsorção e dessorção, devido a elevada temperatura dos gases. A resistência dos filamentos deve ser bem controlada, através da tensão e corrente, para manter a temperatura constante. Além disso, foi observado que os filamentos aquecidos reagem com o gás metano, sofrendo carburação e consumido parte do carbono, assim é necessário um tempo específico para a nucleação do diamante, podendo afetar o início do estágio de crescimento dos grãos. Mesmo com isso, essa técnica apresenta grandes vantagens, como a possibilidade de revestir peças grandes, com formatos complexos e superfícies internas, além das já mencionadas, simplicidade e baixo custo (GRACIO et. al., 2010).

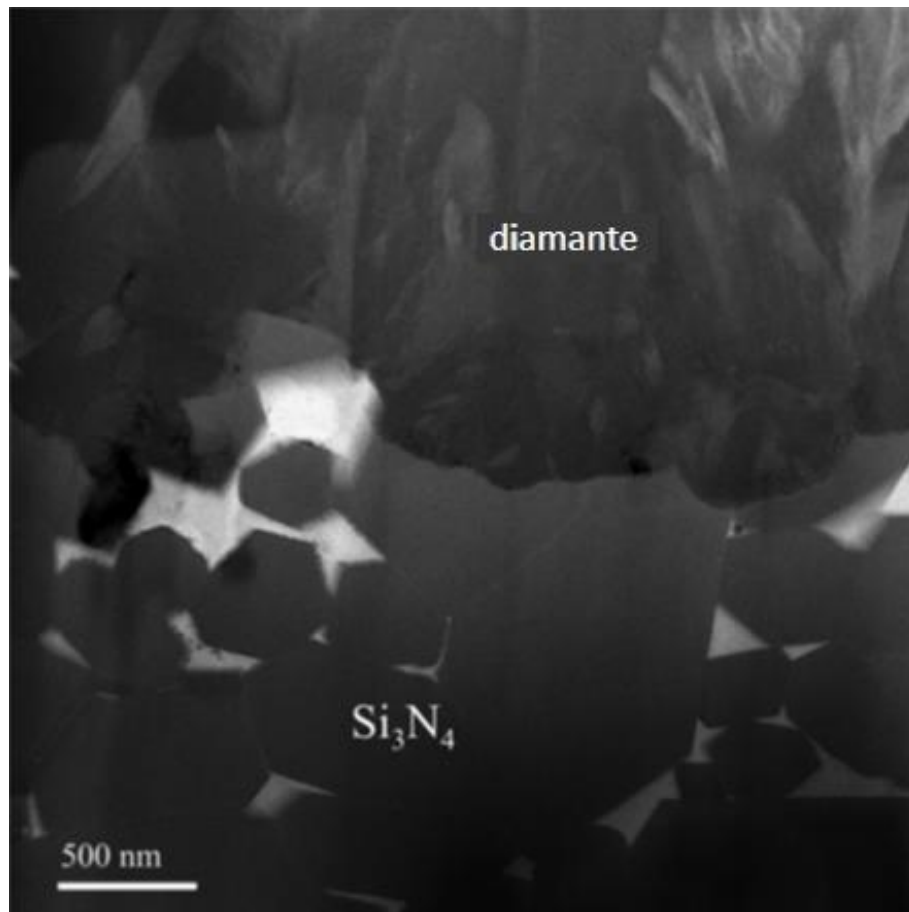
2.4 INTERFACE DIAMANTE/NITRETO DE SILÍCIO

A combinação de substrato de Si_3N_4 com revestimento de diamante é utilizada em aplicações tribológicas severas, como aquelas observadas em ferramentas de corte, juntas mecânicas e brocas ortodônticas, ou seja, aplicados em materiais não ferrosos e não metálicos. Como já mencionado, a compatibilidade química e térmica entre estes materiais favorece sua aderência. No entanto, os mecanismos de formação e a estrutura da interface diamante/nitreto de silício ainda não são claros, havendo discordâncias entre diferentes estudos. Alguns apontando que micro poros, presentes no substrato, revestidos com estruturas de carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon, DLC*), contribuem para o ancoramento e o alívio de tensões residuais na interface. Outros trabalhos indicam que a formação decarbeto de silício (SiC) explica a forte interação interfacial. Porém, nenhum desses estudos é conclusivo (ALMEIDA et. al., 2011).

No trabalho de Almeida et. al. (2011) foi realizado um estudo detalhado da interface diamante/nitreto de silício, utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta

resolução. A Figura 17 ilustra grandes grãos prismáticos de β - Si_3N_4 , cercados por uma fase vítrea intergranular rica em ítrio (elemento químico utilizado como aditivo na sinterização do Si_3N_4). A camada de revestimento do diamante é formada por cristais aleatoriamente orientados, além disso, os cristais maiores apresentaram morfologia em coluna e os menores morfologia equiaxial.

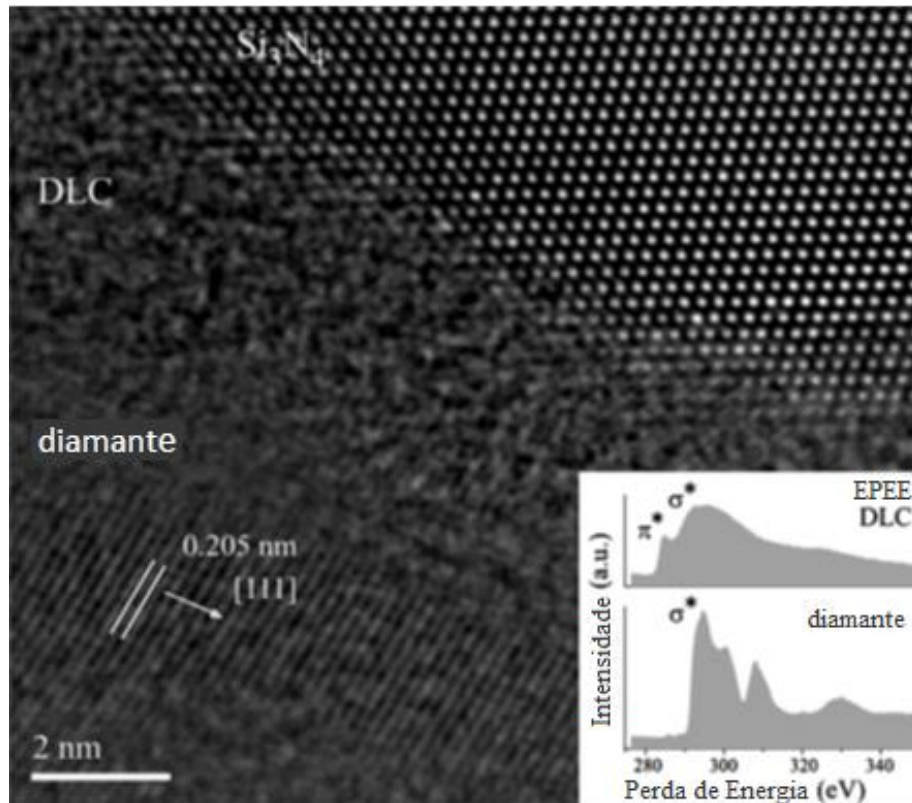
Figura 17 - Micrografia da interface formada entre substrato de Si_3N_4 e revestimento de diamante, obtida por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET).



Fonte: Adaptado de Almeida et. al.(2011).

Ao observarem a interface diamante/nitreto de silício, foi revelada a presença de carbono amorfo (DLC) entre o filme de diamante e os grãos de Si_3N_4 . Essa camada pode ser vista na Figura 18, com uma espessura de DLC de aproximadamente 3 nm, o que é bastante significativo para os valores da interface. E surge como uma possível fonte de nucleação dos cristais de diamante, podendo também dar origem ao crescimento de carbetos metálicos e grafite (ALMEIDA et. al., 2011).

Figura 18 -Micrografiada interface diamante/ Si_3N_4 obtida por MET de alta resolução e escaneamento MET acompanhado por espectroscopia de perda de energia eletrônica (EPEE), demonstrando a presença de grãos de carbono tipo diamante (DLC).



Fonte: Adaptado de Almeida et. al.(2011).

A camada intermediária de DLC, que se forma espontaneamente, possui um coeficiente de expansão térmica maior do que o diamante CVD e um baixo módulo de Young, reduzindo a defasagem térmica com o Si_3N_4 e promovendo um alívio de tensões na interface. Isso explica o comportamento mecânico da interface diamante/nitreto de silício. Por outro lado, a observação meticulosa com o auxílio da MET de alta resolução, não revelou a presença de partículas de interligação de SiC, como foi proposto em outros estudos, demonstrando que esse mecanismo de ancoragem química pode não ocorrer com a cerâmica Si_3N_4 .

2.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

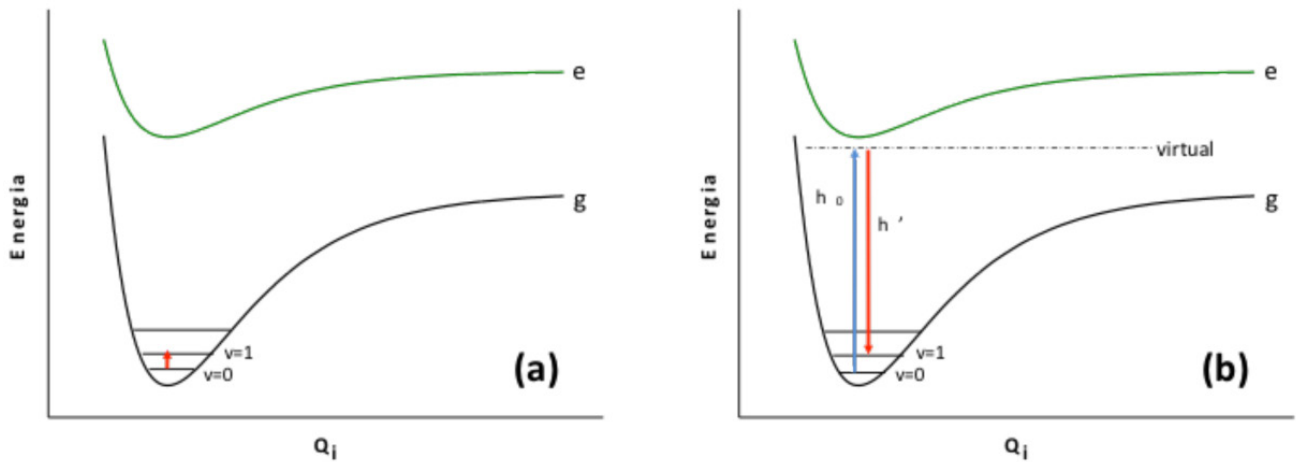
Quando ocorre a interação entre radiação eletromagnética e a matéria, esta radiação pode ser absorvida pela matéria, ela pode passar direto (sem interação) ou ela pode ser espalhada. Diferente do que ocorre na espectroscopia de absorção no infravermelho, onde os estudos envolvem o fenômeno de absorção, na espectroscopia de espalhamento Raman o

fenômeno físico envolvido é o espalhamento inelástico da radiação. No final da década de 1920 e início de 1930, os estudos do pesquisador indiano C. K. Raman indicaram que a partir da interação da radiação eletromagnética monocromática (com valor exato de comprimento de onda) com a matéria, uma pequena parcela dessa radiação era espalhada com valores diferentes da radiação original, desta maneira, um espalhamento inelástico da luz. Essa observação foi extremamente difícil devido à tecnologia da época, visto que a cada 100 mil fótons que chegam a um composto químico e são espalhados, apenas um terá seu comprimento de onda alterado. Com os avanços tecnológicos, atualmente existem equipamentos que possibilitam a obtenção de espectros Raman de vários tipos de amostras (OLIVEIRA, 2001).

A radiação eletromagnética possui duas componentes vetoriais perpendiculares entre si, uma representa o campo magnético e outra o campo elétrico, quando a radiação interage com matéria, do ponto de vista de transição de estados moleculares, apenas o efeito da componente elétrica é importante, pois é o campo elétrico que irá interagir com a molécula para originar o fenômeno de espalhamento. Todas as moléculas possuem uma geometria de equilíbrio, descrita pelo estado eletrônico fundamental, com seus $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais. Como a espectroscopia no infravermelho e a espectroscopia Raman possuem princípios físicos distintos, os modos vibracionais que podem ser observados em cada técnica também são distintos, tornando uma técnica complementar à outra e sendo necessário o emprego de ambas para uma análise completa da estrutura vibracional de um sistema químico (OLIVEIRA, 2001).

A Figura 18 mostra o processo físico envolvido em cada uma das técnicas descritas anteriormente. Na primeira imagem (Figura 19a), tem-se a espectroscopia no infravermelho, onde o princípio envolvido é o de absorção de radiação, o que significa que a radiação utilizada deve possuir energia igual à diferença de energia entre os dois níveis vibracionais da molécula. Já na espectroscopia Raman (Figura 19b), a radiação espalhada detectada possui energia menor que a radiação incidente e a diferença de energia entre elas corresponde à diferença de energia entre os dois níveis vibracionais da molécula (FREDERICCI et. al., 2016).

Figura 19: Fenômeno físico envolvido na (a) espectroscopia de absorção no IV e (b) espectroscopia Raman.



g = estado eletrônico fundamental da molécula;

e = estado eletrônico excitado da molécula;

Q_i = coordenada normal do i -ésimo modo normal de vibração da molécula, que representa a distância interatômica entre os átomos envolvidos na vibração molecular;

as setas representam a intensidade da energia da radiação envolvida em cada espectroscopia.

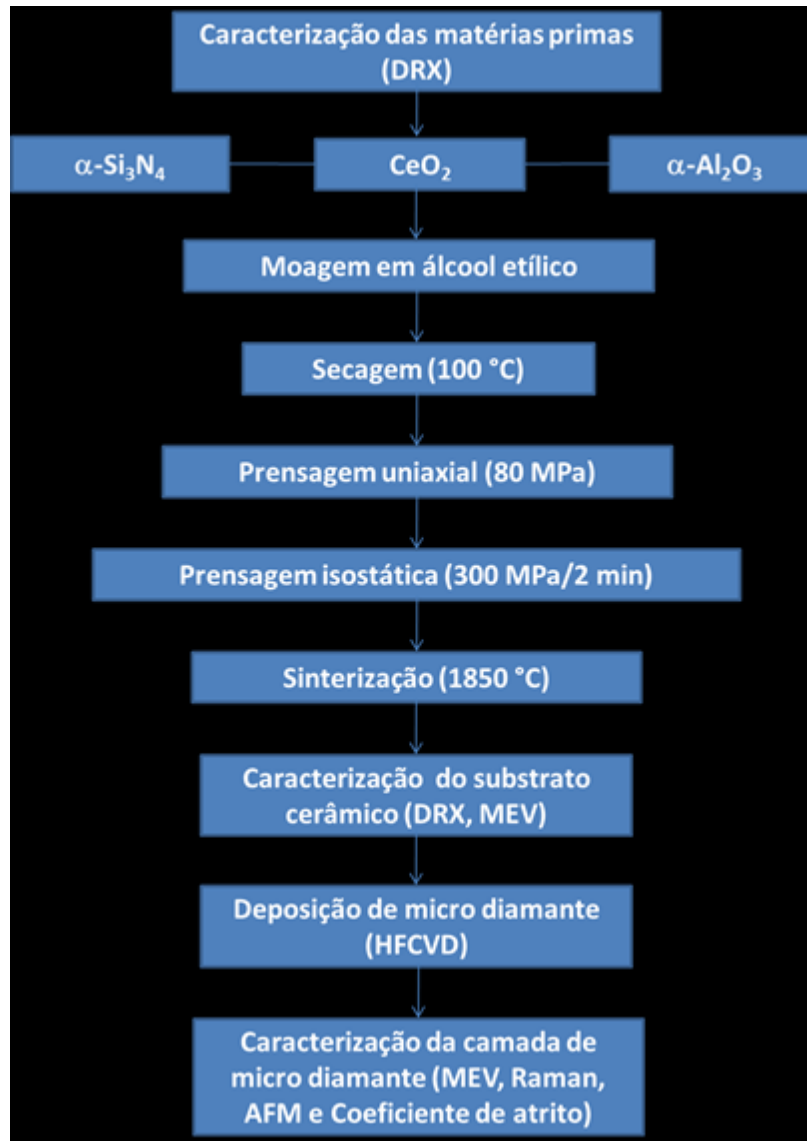
Fonte: Adaptado de Fredericci et. al.(2016).

Ambas as técnicas de espectroscopia são utilizadas para se obter informações sobre a natureza de ligações químicas, geometria molecular, conformação e interações intermoleculares, entre outras. Algumas vantagens que podem ser atribuídas à espectroscopia de espalhamento Raman incluem a não necessidade de pré-tratamento da amostra, a não alteração ou destruição da amostra, a possibilidade de se trabalhar em meio aquoso, o que permite a caracterização de materiais biológicos, por exemplo. Dentre as desvantagens podemos citar a baixa intensidade do sinal Raman e a possível interferência pelo fenômeno de fluorescência (FREDERICCI et. al., 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

É apresentado no fluxograma da Figura 20 um resumo da metodologia empregada neste trabalho para preparar e caracterizar o compósito cerâmico.

Figura 20 - Fluxograma de preparação e caracterizações da amostra.



Fonte: Autoria própria.

3.1 OBTENÇÃO E CARATERIZAÇÕES DO SUBSTRATO DE Si_3N_4

Para garantir a pureza e a determinação dos elementos e fases presentes no substrato, foi realizada a caracterização de cada matéria prima através de difratometria de raios-X (DRX), no equipamento Bruker D8 Advance, com geometria Bragg-Brentano. Os parâmetros

utilizados foram: passo de 0.02° , tempo em cada passo de 0,35 s, com radiação Cu-K α de 1.54 Å, fenda de 0,6 mm e filtro de níquel. Em seguida, os difratogramas foram usados para identificar e confirmar as fases esperadas a partir de fichas cristalográficas do programa CrystallographicaSearch-Match, versão 2.1.1.1.

Dessa maneira, a cerâmica de nitreto de silício foi preparada a partir das matérias-primas descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Matérias-primas de partida da cerâmica de Si₃N₄.

Materiais	Quantidade (% em massa)	Especificação
α -Si ₃ N ₄	78,5	M11, HC Starck
α -Al ₂ O ₃	12,5	A16SG, Alcoa Chemicals, USA
CeO ₂	9,0	Fine Grade-C, HC Starck

Fonte: Autoria própria.

As composições foram pesadas e as misturas dos pós foram homogeneizadas em um moinho planetário com esferas de alumina, por 4 h, via úmido, utilizando álcool etílico. Após a moagem verificou-se a perda de massa das esferas e do copo do moinho, para uma total segurança de não contaminação. Os resultados indicam que contaminação é inferior a 0,2%. Em seguida, os pós foram secos em uma estufa a 100 °C, por período de 24h e peneirados em malhas de 100 mesh(0,15mm). Os corpos a verde foram prensados uniaxialmente em uma matriz metálica com dimensões nominais de 16,36 mm x 16,36 mm x 7,5 mm e carga de 80 MPa, seguido de prensagem isostática com carga de 300 MPa/2 min. Após isso, os corpos a verde foram acomodados em um cadinho de grafite, dentro de uma mistura de 70% de nitreto de boro (BN) e 30% de Si₃N₄. Por fim, foram sinterizados a temperatura de 1850 °C por 1h, em atmosfera de nitrogênio, sob a pressão de 0,1 MPa e resfriados com uma taxa de 25 °C/min..

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) foi usada para observar a transformação de fase do nitreto de silício, para isso, utilizou-se um difratômetro Bruker D8 Advance, com radiação Cu-K α e um monocromador de grafite, com geometria Bragg-Brentano, com os mesmos parâmetros utilizados para caracterização, assim como a metodologia utilizada para identificar as fases também foi aquela usada para as matérias-primas.

Monitorando-se a dimensão longitudinal e o peso, foram analisadas a contração linear e a perda de massa respectivamente, antes e após a sinterização.

Após a sinterização, a microestrutura das superfícies polidas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio do microscópio Zeiss (LEO), modelo 1450VP.

A densidade relativa da amostra foi calculada através do método de Arquimedes, e comparada com a densidade teórica do Si_3N_4 ($3,18 \text{ g/cm}^3$). Para tanto, a determinação da densidade foi pelo método da imersão em água. O método consistiu em obter-se os valores de densidade aparente e relativa, **Da** e **Dr**, respectivamente, a partir do peso seco do corpo de prova, **Ps**, peso úmido que é o peso do corpo de prova após 24 h de imersão em água, **Pu**, e o peso imerso, **Pi**, que é o peso do corpo de prova imerso em água e suspenso por um fio ligado ao braço de uma balança com precisão de 0,001g, da marca Ohaus[®].

Ocupando-se **Ps**, **Pu** e **Pi**, calculou-se as densidades, conforme as seguintes relações:

$$\frac{\text{---}}{(\text{---})} \quad (2)$$

$$\text{---} \quad (3)$$

onde **Dt** é a densidade teórica do nitreto de silício e o fator 1 da Equação 2 corresponde à densidade da água, que foi o meio de imersão. Depois da caracterização física os corpos de prova foram secos em estufa a 100°C por 24 h.

Outra propriedade mecânica que pode ser importante considerar é a dureza, que é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada. Com isso, foi realizado o teste de dureza Vickers (Hv), em temperatura ambiente, que é um método de classificação da dureza dos materiais baseada num ensaio laboratorial. Neste método, é usada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° que é comprimida, com uma força arbitrária "F", contra a superfície do material. Calcula-se a área "A" da superfície impressa pela medição das suas diagonais. Para tanto, foi utilizado o equipamento de micro-dureza da marca Mitutoyo e o valor foi calculado através da Equação 4:

$$\text{---} \quad (4)$$

onde P é a carga aplicada e d é o valor médio dos dois comprimentos diagonais para dureza Vickers.

Por fim, a tenacidade à fratura K_{IC} foi calculada com base na Equação 5, usando a metade do comprimento da trinca formada próxima à marca do ensaio de dureza.

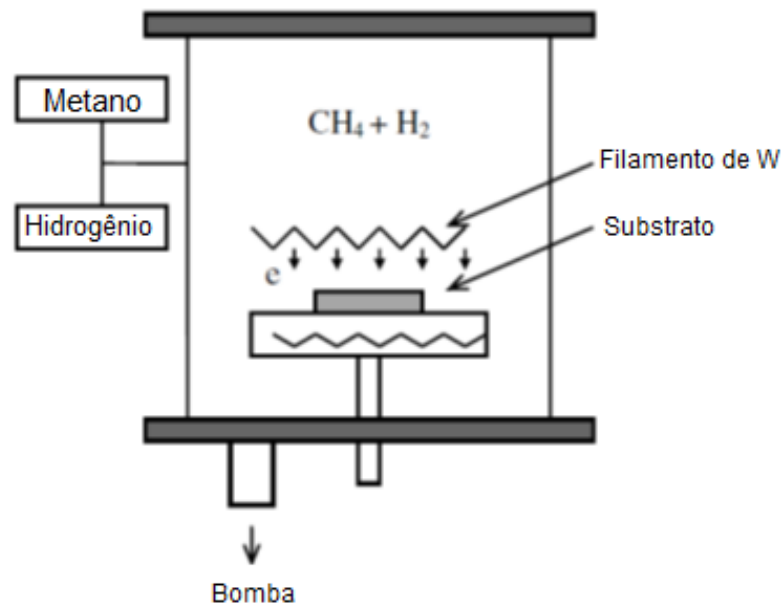
$$\frac{P}{c\sqrt{a}} = K_{IC} \quad (5)$$

Em que P é a carga aplicada e c é a metade do comprimento médio da trinca. A tenacidade da fratura é especialmente útil para prever fraturas catastróficas em materiais que possuem comportamento mecânico frágil.

3.2 DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DO REVESTIMENTO DE MICRODIAMANTE

O crescimento do filme de diamante foi realizado pelo método HFCVD (*Hot filament Chemical Vapor Deposition*), que em grandes superfícies necessita de um equipamento esquematizado na Figura 21. O sistema consiste em um reator com controle de pressão, temperatura, tipo de atmosfera (tipo de gases), fluxo de gases, intensidade de corrente elétrica total nos filamentos, tempo de deposição e crescimento do diamante, os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 4. O aquecimento é proporcionado por seis filamentos retos de tungstênio, com diâmetro de 125 μm , distantes 3 mm entre si, com temperaturas de 2200 $^{\circ}\text{C}$. A pressão total utilizada foi de $6,5 \times 10^3 \text{ Pa}$, a taxa do fluxo de gás 100 centímetros cúbicos padrão por minuto. O sistema conta ainda com um aquecimento independente do substrato em temperaturas de 600-800 $^{\circ}\text{C}$, medidas através de um termopar cromel-alumel. O equipamento pertence ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE.

Figura 21 - Representação do sistema HFCVD.



Fonte: Gracio et. al.(2010).

Tabela 4 - Valores dos parâmetros usados para o crescimento do filme de micro diamante.

Escala dos grãos	Tempo (h)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	Ar (%)	Temperatura(°C)
micro	24	24,5	0,5	75	550-600

Fonte: Autoria própria.

Após a deposição, o substrato revestido foi analisado por microscopia de força atômica (AFM) (Digital Instruments, IIIa, USA), com o propósito de distinguir suas características topográficas. O revestimento de micro diamante foi caracterizado por espectroscopia de espalhamento Raman, utilizando-se um sistema Renishaw 2000 com laser de íons ($\lambda = 514 \text{ nm}$) em geometria de retroespalhamento. A potência do laser (aproximadamente 0,6 mW) bastante baixa teve por objetivo evitar danos na amostra, o diâmetro do feixe de laser foi de 2,5 μm . O deslocamento Raman foi calibrado em relação ao pico de diamante em 1332 cm^{-1} e os espectros foram ajustados utilizando duas linhas de Gauss. Todas as medições foram realizadas ao ar e à temperatura ambiente.

Para os materiais gráfiticos, essa região é referente às bandas D e G, onde a banda G ($1500 \text{ a } 1600 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias e, as banda D ($1200 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$) e D' ($1600\text{-}1630\text{cm}^{-1}$), devido aos modos de respiração dos átomos sp^2 nos anéis. A origem das bandas D e D' em

materiais carbonosos têm sido comumente atribuídas como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite (LOBO et. al., 2004).

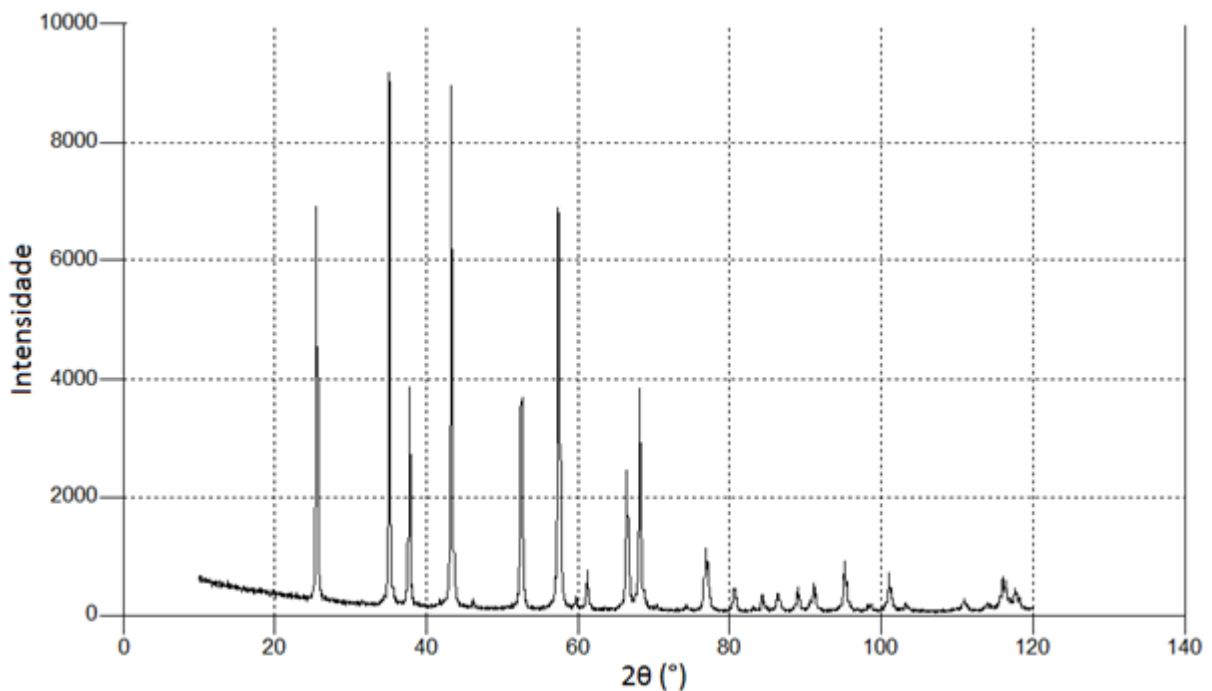
Para avaliar a interação entre substrato e revestimento e a resistência do filme de diamante, testes de desgaste por deslizamento foram realizados no tribômetro CETR-Bruke, modelo UMT-2, utilizando esferas de zircônia (ZrO_2) de 5 mm de diâmetro para riscar o revestimento de micro diamante. As cargas normais empregadas foram de 0,5, 3,0 e 5,0 N. Foram utilizadas diferentes velocidades tangenciais e comprimentos totais de desgaste. Através de um medidor de perfil Veeco, modelo Wyko NT 1100, foi observado o desgaste das esferas de zircônia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS DO SUBSTRATO DE Si_3N_4

O resultado da difração de raios-X do pó de α -alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) pode ser observado na Figura 22. A análise do difratograma por meio do programa Search-Match demonstrou a presença exclusiva de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, assim como confirmou uma excelente correspondência com o difratograma referente ao arquivo PDF n° 88-826 do banco de dados do programa, o qual indica que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem um sistema cristalino trigonal e grupo espacial $R\bar{c}$, com parâmetros de rede a: 4.7607 Å, c: 12.997 Å e densidade 3,981 g/cm³.

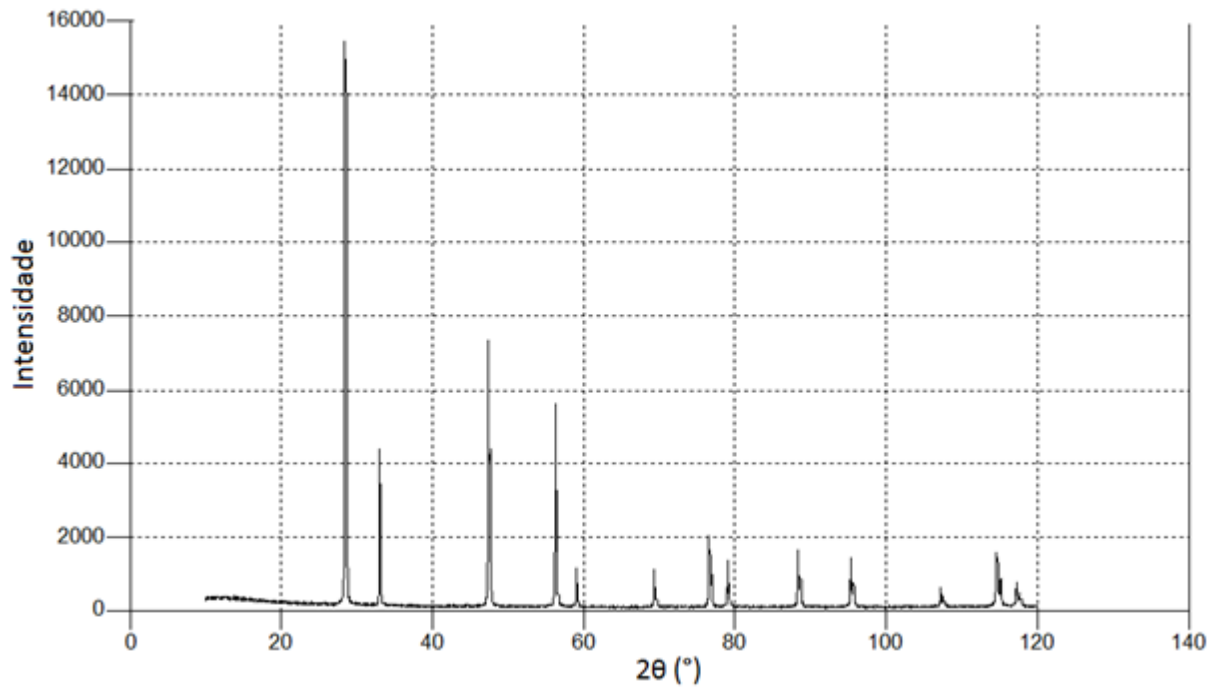
Figura 22 - Difratograma do pó de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizado no substrato.



Fonte: Autoria própria.

A análise do pó de óxido de cério (CeO_2) está relacionada com o difratograma da Figura 23. O difratograma de óxido de cério referente ao arquivo PDF n° 89-8436 presente no banco de dados do programa Search-Match apresentou uma excelente correspondência com o difratograma gerado, indicando a elevada pureza do pó usado e um sistema cristalino cúbico e grupo espacial $Fm\bar{m}$ (WOIKE, JEITSCHKO, 1996).

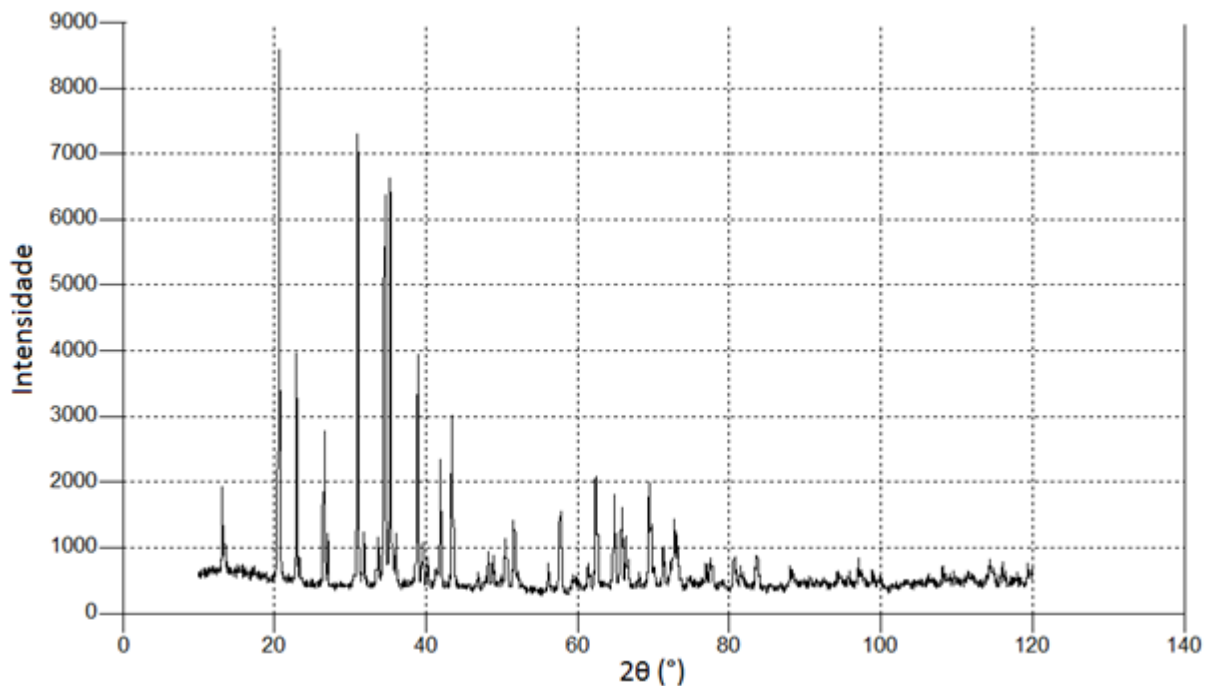
Figura 23 - Difratoograma do pó de CeO_2 utilizado no substrato.



Fonte: Autoria própria.

Assim como as matérias-primas anteriormente analisadas, o difratogramagerado do pó de nitreto de silício ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), Figura 24, mostrou uma ótima correspondência com o difratogramareferente ao arquivo PDF n° 76-1412 do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ do programa Search-Match, indicando um elevado grau de pureza dessa matéria-prima que tem sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P 1c.

Figura 24 - Difratoograma do pó de α - Si_3N_4 utilizado no substrato.



Fonte: Autoria própria.

4.2 ANÁLISE DA CERÂMICA DE Si_3N_4 SINTERIZADA

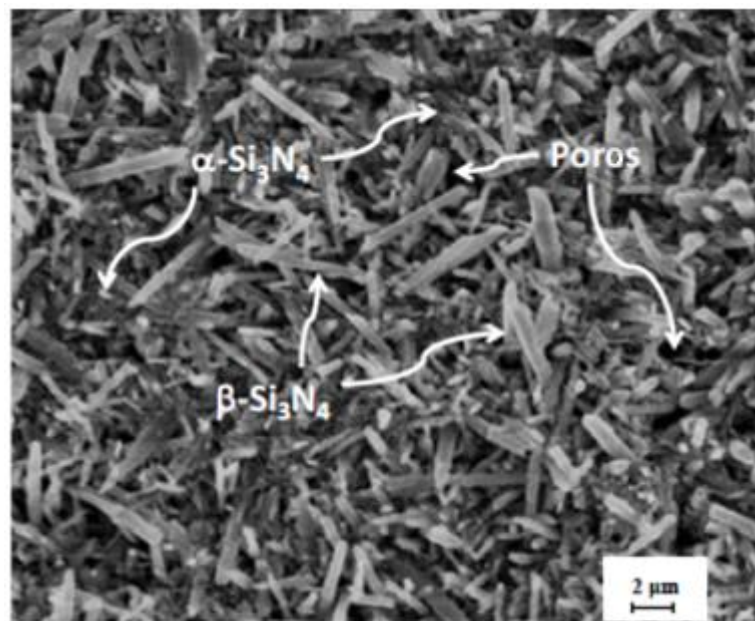
A cerâmica de Si_3N_4 foi sinterizada em temperaturas de 1250 a 1750 °C, permanecendo por um período de 1h em isotérmica a 1850 °C. Após isso, sua densidade relativa foi de $97,2 \pm 0,4\%$, sua contração linear $15,4 \pm 0,2\%$ e sua perda de massa $4,5 \pm 0,4\%$. Esta perda de massa é um fenômeno que ocorre durante o processo de sinterização e está diretamente relacionada à volatilização de monóxidos como SiO , AlO e CeO , os quais tem sua formação favorecida pela presença de oxigênio, mesmo com a utilização de atmosfera de nitrogênio e pressão de 0,1 MPa (SANTOS et al, 2015).

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se a imagem através de elétrons secundários da Figura 25. Os grãos de β - Si_3N_4 na microestrutura possuem a forma alongada, como agulhas. Pode-se ver também o α - Si_3N_4 remanescente em grande quantidade e a presença de alguns poros, inerentes ao processo de sinterização. Sabe-se que a formação do sistema líquido Al-Si-Ce-O-N e oxinitreto de silício em temperaturas de aproximadamente 1470 °C interfere nas características microestruturais.

Segundo o estudo de Hampshire e Pomeroy (2012), a viscosidade de alguns líquidos para um determinado nível de nitrogênio, deve promover mais facilmente a densificação do

Si_3N_4 . Existem alguns trabalhos que desenvolvem microestrutura de nitrato de silício com ajuda de aditivos químicos baseados em elementos químicos do grupo das terras-raras, justamente para promover sinterização via fase líquida. Por exemplo, há a influência do CeO_2 na energia superficial do Si_3N_4 e conseqüentemente na microestrutura resultante, essa influência pode ser observada no diâmetro dos grãos e na razão de aspecto, o que por sua vez, altera o comportamento em fratura (BRESSIANI et. al., 1999; SATET et. al., 2006; ACIKBAS et. al., 2012).

Figura 25 - Micrografia obtida do MEV da superfície polida da cerâmica de Si_3N_4 sinterizada.



Fonte: Autoria própria.

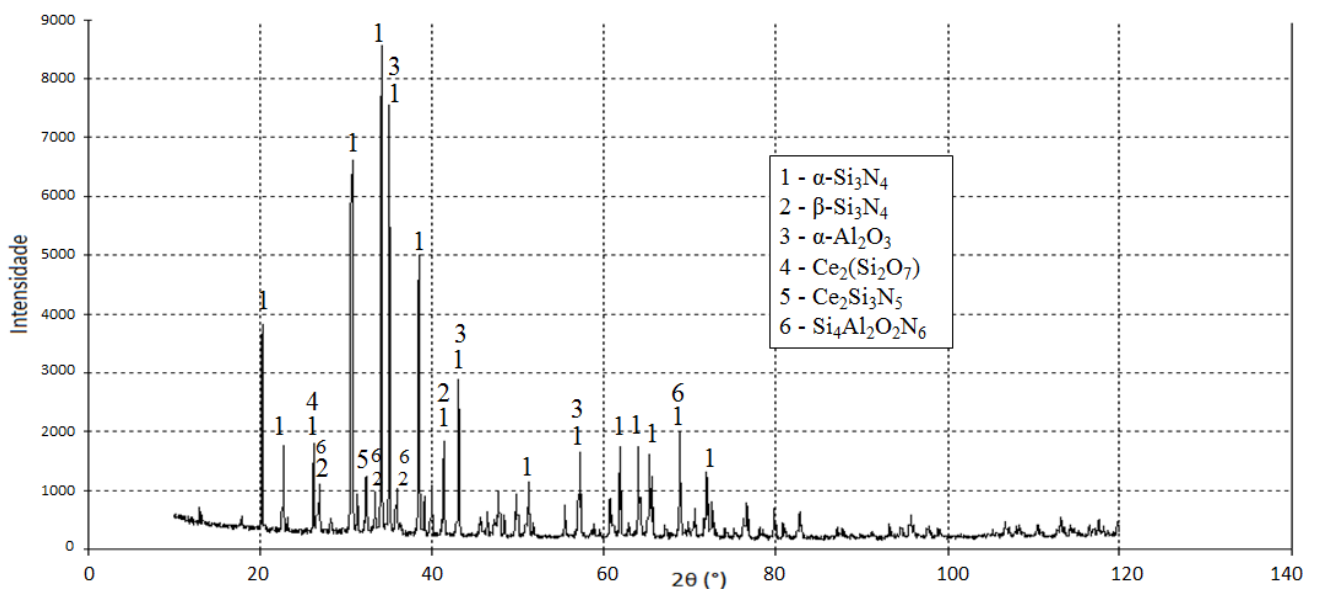
As avaliações das propriedades mecânicas do substrato, antes de ser submetido ao revestimento de diamante, demonstraram que o tamanho grande dos grãos e a elevada razão de aspecto induzem a um alto grau de deflexão a fratura, o qual determina uma alta tenacidade à fratura de $6,8 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, valor elevado se comparado com outras cerâmicas utilizadas como ferramentas de corte, como a da alumina, de aproximadamente $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$. E também um bom valor de dureza Vickers como $17,2 \pm 0,3 \text{ GPa}$, valor compatível com o encontrado na literatura, que varia entre 14 GPa à 22 GPa (NASCIMENTO, 2015).

A difração de raios-X (DRX) do substrato cerâmico (Figura 26) revelou a presença de Si_3N_4 nas fases α e β , sendo a grande maioria ainda na fase α . Essa quantidade de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ remanescente representa uma reação de transformação incompleta, que pode ter sido causada

pela pouca formação da fase líquida durante o processo de sinterização. Como visto no trabalho de Nascimento (2015), a formação da fase líquida ocorre pela reação da sílica com os aditivos de sinterização, dessa maneira, essa reação incompleta leva a algumas hipóteses envolvendo o CeO_2 , a primeira é que a temperatura de sinterização ($1850\text{ }^\circ\text{C}$), relativamente alta, como também o tempo (de 1h), possivelmente promoveram uma rápida volatilização do óxido de cério impedindo uma reação completa com o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas faixas de temperaturas utilizadas. Outra hipótese é a reação do CeO_2 com os elementos químicos introduzidos no sistema, formando diferentes fases, as quais podem ser observadas no difratograma da Figura 26. E por fim, sabe-se que o potencial de oxidação da sílica (SiO_2), equivalente a $-0,857\text{ V}$, é maior do que o potencial de oxidação do CeO_2 ($-1,72\text{ V}$) e de acordo com o trabalho de Genova (2003) esta condição faz do CeO_2 um aditivo inadequado para a sinterização do Si_3N_4 .

Mesmo com a volatilização de parte do CeO_2 , a presença deste material é esperada na composição final após a sinterização, tendo em vista a quantidade considerável utilizada (9% de CeO_2) e que na análise das matérias-primas foi observado que os materiais de partida possuem um elevado grau de pureza e tem grande similaridade na comparação com o banco de dados do programa Search-Match.

Figura 26 -Difratograma da amostra de Si_3N_4 com os aditivos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 .



Fonte: Autoria própria.

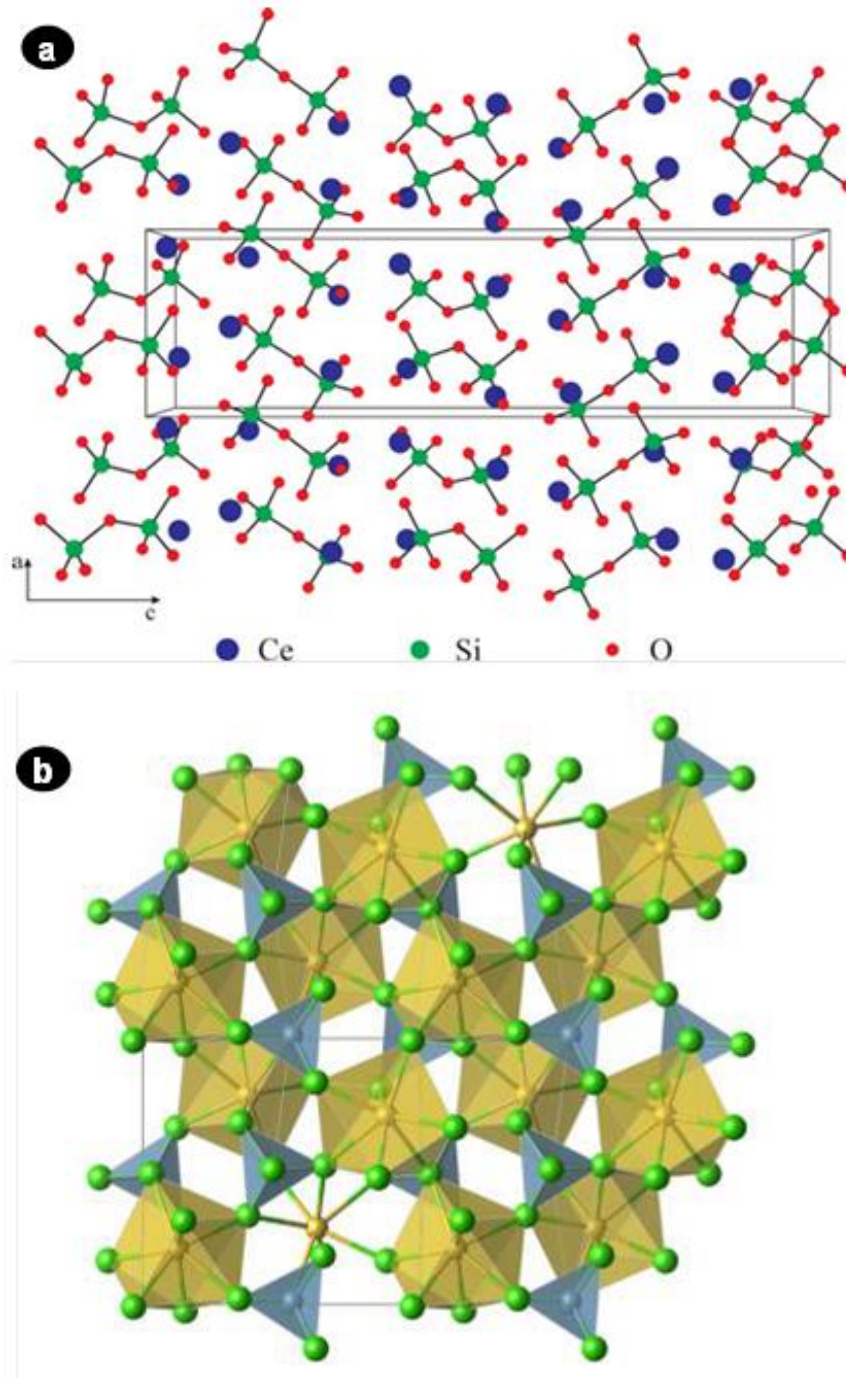
No difratograma da amostra sinterizada, a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser relacionada aos picos nos ângulos de difração (2θ) 35° , 43° e 57° , estes estariam sobrepostos aos picos de $\alpha\text{-}$

Si_3N_4 . Existe a possibilidade da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ter contribuído para formação da fase $\beta\text{-SiALON}$, de acordo com a ficha cristalográfica n° 76-599, grupo espacial $P6_3/m$, identificada no programa Search-Match, mas como fase minoritária, ou seja, fase que ocupa em torno de 5% do volume total da microestrutura do material cerâmico. Os picos principais da fase $\beta\text{-SiALON}$ estão representados pelos picos dos ângulos de difração (2θ): 27° , $33,5^\circ$, 36° e 70° . A cerâmica com base de nitreto de silício combinado com "Al" e "O", o SiALON, oferece uma excelente resistência ao calor, força mecânica mesmo sob alta temperatura, resistência ao choque térmico e resistência ao desgaste adicionando a tenacidade do nitreto de silício. SiALON mostra um ótimo desempenho em usinagem de alta velocidade em ligas de alta temperatura. Nitreto de alumínio, silicato de alumínio, óxido de nitrato de silício e alumínio também pode ser fases minoritárias que não foram identificadas na microestrutura do material cerâmico.

O CeO_2 não foi identificado em sua forma original, porém, duas fases potenciais foram encontradas, combinando elementos químicos introduzidos no sistema cerâmico a partir das matérias-primas. É bem sabido que a evolução da microestrutura tem efeito sobre as propriedades mecânicas da cerâmica Si_3N_4 e a microestrutura é influenciada pelo tipo de aditivos de sinterização, condições de sinterização e tipo das características iniciais do pó Si_3N_4 . Para esse fim, a maior parte da pesquisa concentrou-se no efeito de aditivos para facilitar a sinterização, na formação de novas fases, no crescimento de grãos e fases intergranulares.

Essas fases podem ser relacionadas aos picos próximos aos ângulos de difração 26° e 32° . A fase $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ se encontra no difratograma com o arquivo PDF n° 82-730 do banco de dados do programa Search-Match, está no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$, com parâmetros de rede a: 5.401 \AA , b: 8.723 \AA , c: 14.169 \AA e densidade $4,832 \text{ g/cm}^3$. A fase CeSi_3N_5 de acordo com a ficha cristalográfica n° 86-1858, pertence ao sistema ortorrômbico e ao grupo espacial $P2_12_12_1$, com parâmetros de rede a: 4.799 \AA , b: 7.837 \AA , c: 11.233 \AA e densidade de $4,628 \text{ g/cm}^3$. A estrutura cristalina de CeSi_3N_5 contém compartilhamento de tetraedra SiN_4 nos vértices, formando assim uma rede infinita tridimensional. Cada átomo de cério é coordenado por nove átomos de nitrogênio e os íons Ce^{3+} ocupam cavidades formadas por átomos de nitrogênio. Portanto, a estrutura do CeSi_3N_5 está relacionada aquelas estruturas de silicatos chamadas de zeólitos. As Figuras 27a e 27b ilustram respectivamente os sistemas cristalinos da fase $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ e da fase CeSi_3N_5 .

Figura 27 - A estrutura do $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ vista na direção $[010]$ (a) sistema ortorrômbico da fase CeSi_3N_5 (b).

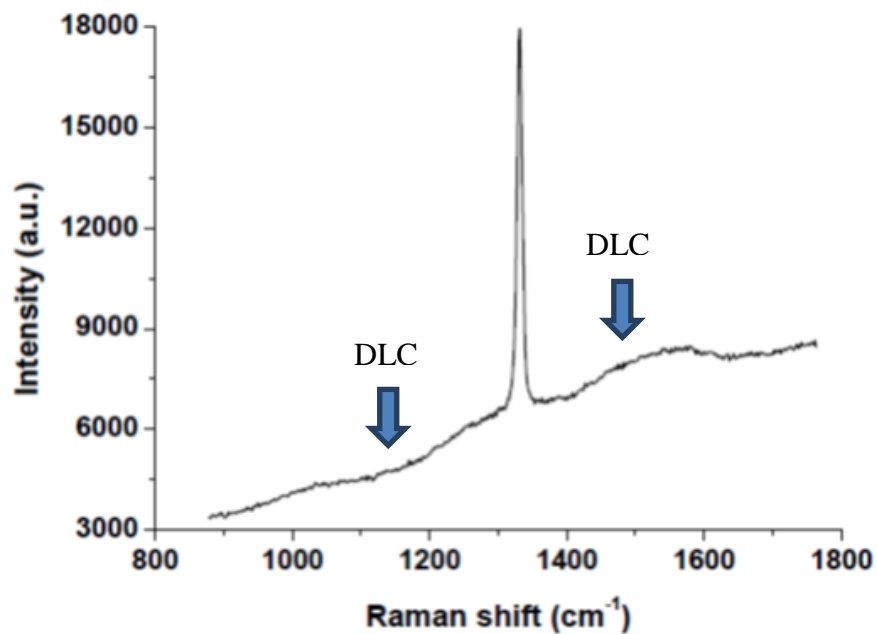


Fonte: Deng, Ibers, (2005); Momma, Izumi, (2011).

4.3 ANÁLISE DO REVESTIMENTO DE MICRO DIAMANTE

A formação do diamante pode ser observada através do espectro Raman da Figura 28, que apresenta o pico característico deste material em 1332 cm^{-1} . Em 1140 e 1480 cm^{-1} existem características da formação de carbono amorfo hidrogenado (diamante DLC), que é uma forma alotrópica do carbono com propriedades semelhantes as do diamante.

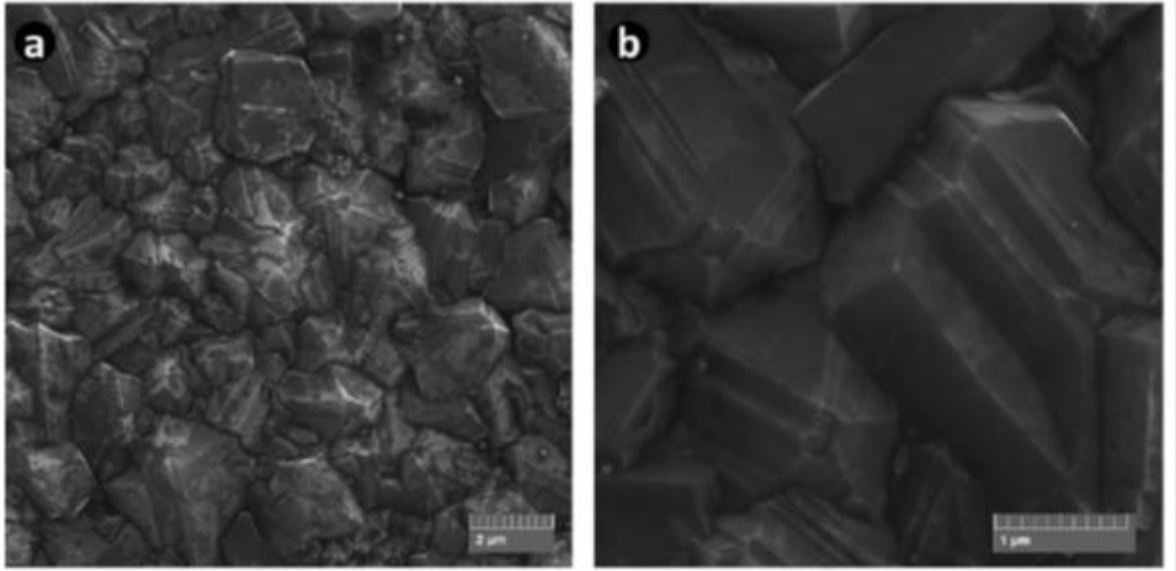
Figura 28 - Espectro Raman do filme de micro diamante depositado.



Fonte: Autoria própria.

A micrografia do revestimento de micro diamante formado sobre o substrato de nitreto de silício (Figura 29) revela uma boa uniformidade superficial. Também podem ser observadas finas camadas de cor diferente, formadas sobre a superfície do diamante, que provavelmente são carbonos amorfos hidrogenados.

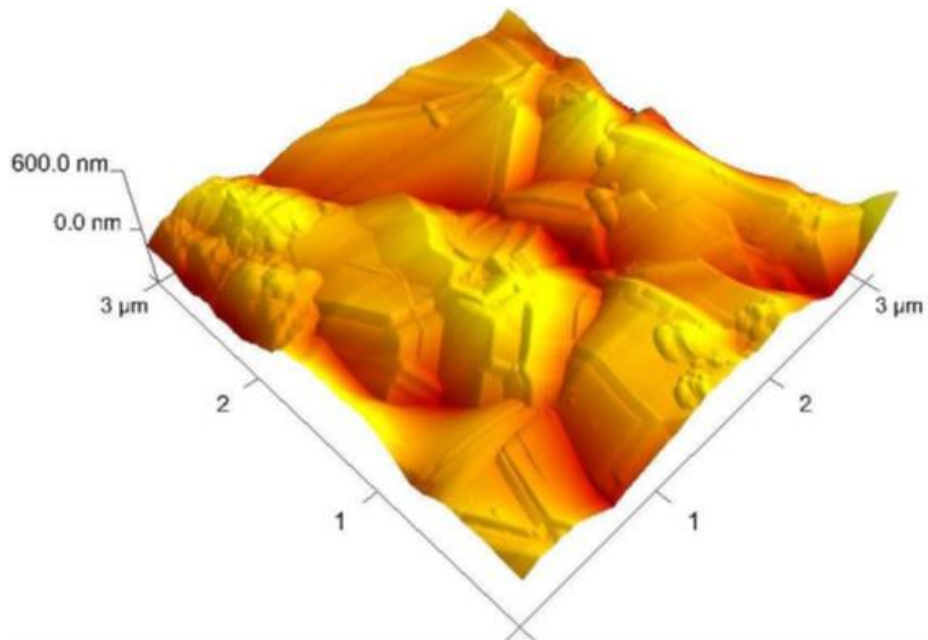
Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de Si_3N_4 recoberta com micro diamantes. (a) Ilustra as diversas geometrias e tamanhos dos cristalitos. (b) Mostra os detalhes geométricos dos cristalitos.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da micrografia obtida por microscopia de força atômica (Figura 30) pode-se analisar o acabamento superficial do revestimento, os tamanhos e alturas dos cristais de diamante CVD, os quais apresentam predominantemente faces triangulares. A forma dos cristais de diamante depende das condições de deposição, que por sua vez influenciam a taxa de crescimento relativa dos planos cristalográficos, assim, as formas destes cristais podem ser usadas para determinar a relação entre as taxas de crescimento em diferentes direções.

Figura 30 -Micrografia de microscopia de força atômica(AFM) do micro diamante sobre o substrato de nitreto de silício.



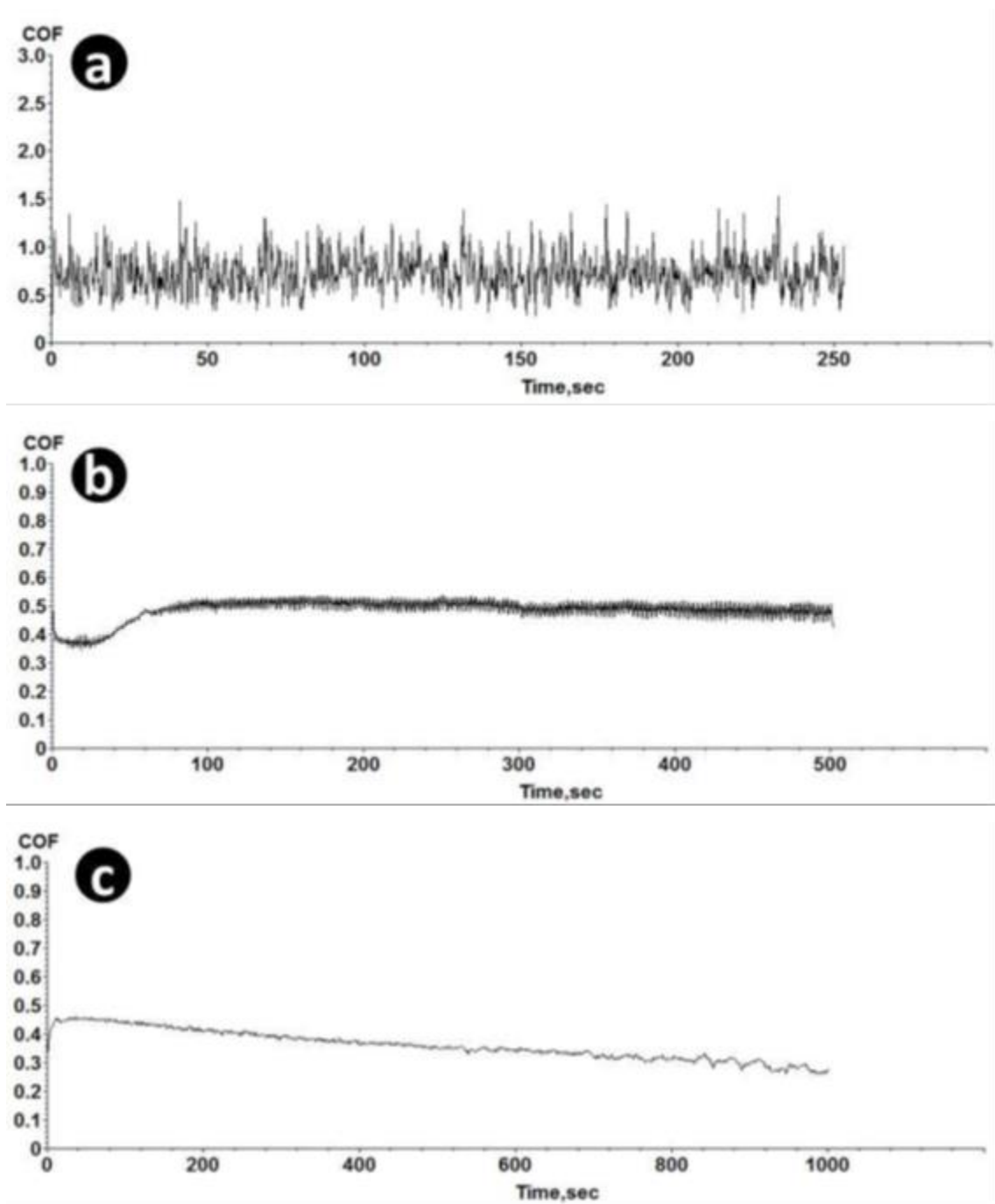
Fonte: Autoria própria.

4.4 ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE SUBSTRATO E REVESTIMENTO E A RESISTÊNCIA DO FILME

Os resultados dos testes tribológicos para avaliação do desgaste e coeficiente de atrito estão descritos nas Figuras 31 e 32. O gráfico da Figura 31a mostra uma grande oscilação no valor do coeficiente de atrito nos 250 segundos do teste, devido à baixa força utilizada (0,5 N). Já o segundo gráfico, onde se aplica uma força de 3 N, apresenta um aumento inicial do coeficiente de atrito até se estabilizar em aproximadamente 100 segundos, se mantendo assim até os 500 segundos do teste. O terceiro gráfico, onde é aplicada uma força de 5 N, indica que o coeficiente de atrito também possui um aumento no início, porém, gradualmente com o tempo do teste há redução deste coeficiente até atingirem e permanecerem em valores mínimos. Isso ocorre devido ao efeito da degradação progressiva na superfície das esferas de zircônia e no filme de micro diamante. Nas Figuras 31b e 31c pode-se observar a curva de coeficiente de atrito apresentando o pico inicial que se origina devido ao bloqueio mecânico da aspereza do filme em contato com as esferas de zircônia, seguido por uma fase de transição relativamente curta onde há a redução dessa aspereza até que o alojamento das superfícies das esferas com a superfície da amostra. Por fim, devido ao polimento generalizado, com ambas

as superfícies desgastadas, os níveis de coeficiente de atrito atingem valores baixos na faixa de 0,2 – 0,3.

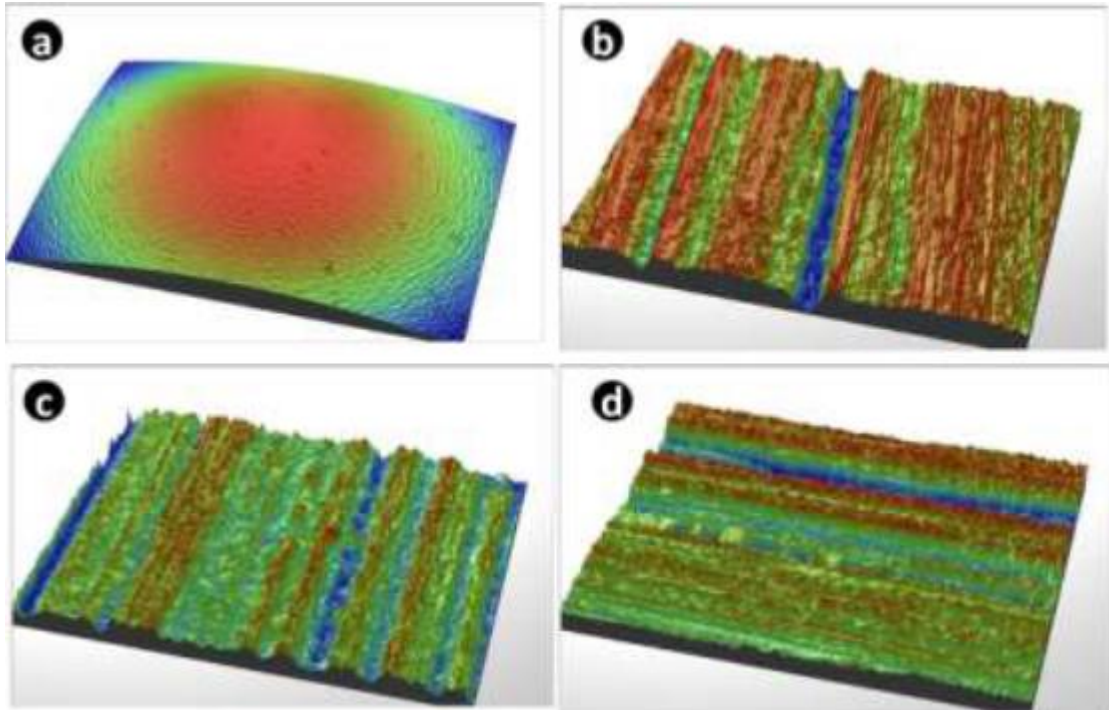
Figura 31 - Gráficos dos coeficientes de atrito (a) 0,5N : 1Hz, (b) 3N : 1Hz e (c) 5N : 5Hz.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 32 é ilustrado o antes e o depois do desgaste da esfera de zircônia utilizada no ensaio tribológico nas condições: 0,5 N: 1 Hz, 3 N: 1 Hz e 5 N: 5 Hz.

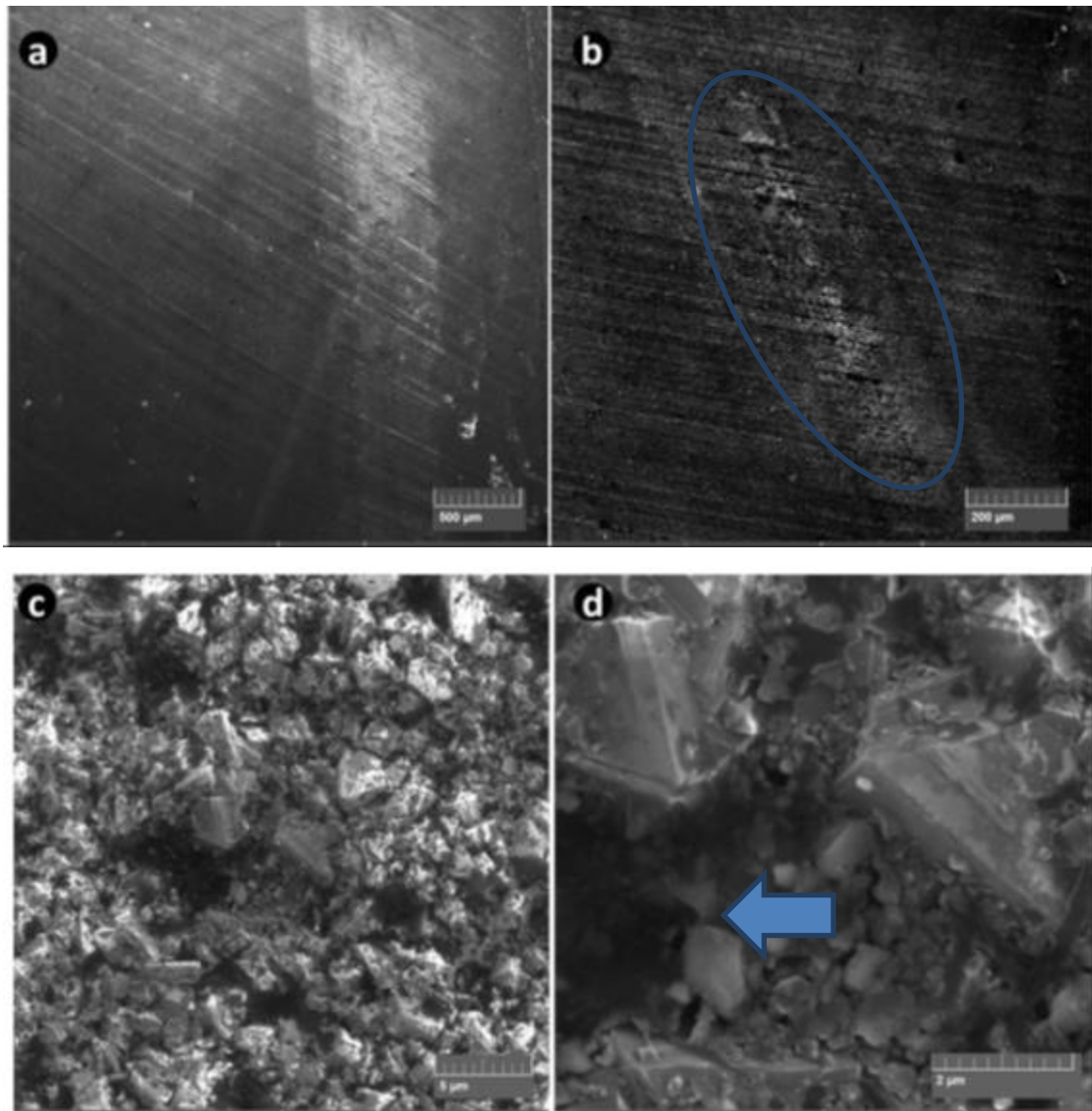
Figura 32 - Perfil em 3D das bolas de zircônia, antes do ensaio (a) e depois do desgaste: (b) 0.5 N:1 Hz, (c) 3 N:1 Hz e(d) 5 N:5 Hz.



Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 33a e 33b pode-se ver um padrão de desgaste em que é observado parte do material (esfera de zircônia) usado como para-impacto depositado na superfície da camada de diamante como consequência da pressão de contato e interação deslizante. Além disso, durante os testes, tensões foram geradas nas amostras, devido ao fato de que a carga aplicada é transmitida para as amostras pela superfície da esfera de zircônia na linha de contato, consequentemente, as tensões máximas de cisalhamento que atuam sobre o sistema são elevadas, gerando o desgaste que se propaga através do revestimento causando algumas falhas na camada de micro diamante (Figuras 33c e 33d).

Figura 33 - Revestimento de micro diamante na cerâmica Si_3N_4 após os testes de desgaste. A seta indica falha na camada de micro diamante.



Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÕES

A cerâmica de Si_3N_4 apresenta potencial uso como substrato a ser revestido com micro diamante para a confecção de ferramentas de corte. Os valores encontrados de dureza ($17,2 \pm 0,3$ GPa) e tenacidade à fratura ($6,8 \pm 0,3$ MPa.m^{1/2}) nos levam a confirmar as propriedades mecânicas que tornam o substrato de Si_3N_4 interessante para aplicação como ferramenta de corte. No entanto, a influência dos aditivos de sinterização envolve muitas variáveis em relação às fases da cerâmica de Si_3N_4 , as características e composição e conseqüentemente nas propriedades da microestrutura, dessa maneira, este amplo assunto requer novos estudos.

As análises do revestimento de micro diamante demonstraram uma deposição e crescimento deste material de maneira adequada sobre o substrato. Porém, os testes para verificar a aderência do revestimento ao substrato e a resistência ao desgaste abrasivo do micro diamante não são conclusivos. São necessários novos testes tribológicos com outros parâmetros, diferentes daqueles propostos neste trabalho, abrangendo uma maior gama de valores e com uma aproximação maior das condições reais de usinagem. A otimização dos parâmetros do método HFCVD pode significar melhores resultados nos ensaios tribológicos, assim, pesquisas adicionais são necessárias.

Com relação ao potencial do sistema nitreto de silício e camada de micro diamante como base para desenvolver uma ferramenta de corte para materiais não ferrosos e não metálicos ainda precisa ser avaliado, pois os ensaios tribológicos não são suficientes para atestar a capacidade de usinagem do sistema mencionado acima.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. S. et. al. Revestimentos de diamante CVD em Si_3N_4 : atrito e desgaste no deslizamento de pares próprios sem lubrificação. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, Aveiro, v. 18, n. 1-2, p. 27-34, 2006.
- ACIKBAS, N. C. et. al. Effect of sintering conditions and heat treatment on the properties, microstructure and machining performance of α - β -SiAlON ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Turkey, v. 32, p. 1321–1327, 2012.
- ALMEIDA, F. A. et. al. High resolution study of the strong diamond/silicon nitride interface. **AIP: Applied Physics Letters**, Aveiro, v. 98, p. 1-3, 2011.
- AMORIM, H. J. **Estudo da relação entre velocidade de corte, desgaste de ferramenta, rugosidade e forças de usinagem em torneamento com ferramenta de metal duro**. 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2002.
- ANDRETTA, J. M.; WEINGAERTNER, W. L. Análise da influência de parâmetros do processo sobre a qualidade da superfície usinada da liga STAVAX-ESU® no torneamento de ultraprecisão assistido por vibração ultrassônica da ferramenta. In: CONGRESSO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA MECÂNICA, 14., 2007, Uberlândia. **Anais...**Uberlândia, 2007.
- ATTANASIO, A.; UMBRELLO, D. Abrasive and diffusive tool wear FEM simulation. **International Journal of Material Forming**, Italy: University of Brescia - Dept. of Mechanical & Industrial Engineering and University of Calabria - Dept. of Mechanical Engineering, v. 2, p. 543-546, 2009.
- BARROS, R. C. M. et. al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, v. 28, n. 2, 2005.
- BRESSIANI, J. C.; IZHEVSKYI, V.; BRESSIANI, A. H. A. Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics. **Materials Research**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Pedro, São Paulo, v. 2, n. 3, p. 165-172, 1999.
- BUNKER, B. C. et. al. Structure of phosphorus oxynitride glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, United States of America, v. 70, n. 9, p. 675–681, 1987.
- BUTLER-SMITH, P. W. et. al. A study of an improved cutting mechanism of composite materials using novel design of diamond micro-core drills. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, United Kingdom: University of Nottingham, v. 88, p. 175-183, 2015.
- CABRAL, S. C. et. al. Influência do ferro sobre a grafitização de diamantes durante a prensagem a quente. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6., 2010, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande, 2010.

CAMERINE, R. V. **Efeitos do processamento em altas pressões e altas temperaturas na aderência de filmes de diamante CVD depositados sobre metal duro**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2008.

CARVALHO, S. R. et. al. Determinação da temperatura na interface cavaco-peça-ferramenta durante o processo de torneamento usando a técnica do simulated annealing. **Science and Engineering Journal**, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.

D'ACUNTO, M. Wear and diffusive processes. **Tribology International**, Italy: University of Pisa, v. 38, p. 553-558, 2003.

DANTE, R. C.; KAJDAS, C. K. A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry. **Wear: International Journal on the Science and Technology of Friction Lubrication and Wear**, v. 288, 2012.

DENG, B.; IBERS, J. A. Dicerium disilicate, $Ce_2[Si_2O_7]$. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports**, United States of America, v.61, p.i76–i78, 2005.

DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, N. L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. 7. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 268 p.

ERENO, D. Diamantes versáteis. **Revista Pesquisa FAPESP: Novos Materiais**, São Paulo, v. 195, p. 166-169, 2012.

FREDERICCI, C. et al. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, São Paulo, 2016.

FURUSHIRO, N. et al. Tool wear in diamond turning of steels. **The Norms of Manufacturing and Machine Tools**, Osaka, Japan, 2010.

GENOVA, L. A. **Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício**. 2003. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Nuclear e Materiais) – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOMES, M. C.; ANDRADE, P. C. R.; GONÇALVES, R. A. Análise estatística da usinagem de compósitos metálicos. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 12, n. 1, p. 38-47, 2014.

GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Portugal: Nanotechnology Research Division, Centre for Mechanical Technology and Automation, University of Aveiro, Aveiro, v. 43, 2010.

HAMPSHIRE, S. Silicon nitride ceramics: review of structure, processing and properties. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Ireland: University of Limerick, Limerick, v. 24, 2007.

HAMPSHIRE, S.; POMEROY, M. J. Grain boundary glasses in silicon nitride: a review of chemistry, properties and crystallisation. **Journal of the European Ceramic Society**, Ireland: University of Limerick, Limerick, v. 32, 2012.

HAMPSHIRE, S.; POMEROY, M. J. Silicon nitride, grain boundary oxynitride glass interfaces: deductions from glass bulk properties. **International Journal: Applied Ceramic Technology**, Ireland: University of Limerick, Limerick, v. 10, n. 5 p. 747–755, 2013.

HASEGAWA, Y. T. et. al. Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes. **Cerâmicas Avançadas**, Japan: National Institute of Research in Inorganic Materials – Nirim, 1988.

HIROSAKI, N.; AKIMUNE, Y.; MITOMO, M. Effect of grain growth of silicon nitride on strength, Weibull modulus, and fracture toughness. **Journal of the American Ceramic Society**, Japan, v. 76, n. 7, p. 1892-1894, 1993.

KESSLER, H. et. al. Influence of internal stresses on crystallization of intergranular phases in ceramics. **Acta metall mater**, United States of America: University of California, v. 40, 1992.

KÖPF, A.; FEISTRITZER, S.; UDIER, K. Diamond coated cutting tools for machining of non-ferrous metals and fiber reinforced polymers. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Poland, v. 24, n. 5, p. 354-359, 2006.

LI, Z. J. et. al. Review of diamond-cutting ferrous metals. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, China, v. 68, n. 5–8, p. 1717–1731, 2013.

LOBO, A. O. et. al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais ePrint**, São Paulo, v. 1, 2004.

MACHADO, A. R. et. al. **Teoria da Usinagem dos Materiais**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2011. 397 p.

MOMMA, K.; IZUMI, F. Crystal structures drawn with VESTAK. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.

NAKAMURA, M. et. al. Wear behaviour of α -Si₃N₄ ceramics reinforced by rod-like β -Si₃N₄ grains. **Wear:International Journal on the Science and Technology of Friction Lubrication and Wear**, Japan, v. 254, 2003.

NASCIMENTO, A. L. N. **Sinterização de nitreto de silício por altas pressões e altas temperaturas**. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2015.

NEIS, P. D. **Projeto e construção de um tribômetro com controle independente da temperatura do disco**. 2012. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2012.

OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Juiz de Fora, Minas Gerais, n. 4, 2001.

OSORIO, J. M. A. et. al. Desempenho de ferramenta de metal duro texturizadas a laser antes da cobertura no fresamento a seco de aço ferramenta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 5., 2009, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2009.

PAINTER, G. S. et. al. First-principles study of the effects of halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics. **Physical Review**, United States of America, v. 65, n. 6, p. 1-11, 2002.

PEREIRA, J. L. et. al. Análise das propriedades de ferramenta de corte de cerâmicas de nitreto de silício (Si_3N_4) usando diferentes aditivos. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda: Centro Universitário de Volta Redonda. Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais, jun. 2013.

PEZZOTTI, G.; PAINTER, G. Mechanisms of dopant-induced changes in intergranular SiO_2 viscosity in polycrystalline silicon nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, United States of America, v. 85, n. 1, p. 91–96, 2002.

RADI, E. S. et. al. Tribologia, conceitos e aplicações. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO INSTITUTO TECNOLÓGICO DA AERONÁUTICA, 13., 2007, São Paulo. QDLV« São Paulo, 2007.

RENZ A.; KHADERA I.; KAILERA A. Tribochemical wear of cutting-tool ceramics in sliding contact against a nickel-base alloy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 705–717, 2016.

RIBEIRO, M. V.; MONQUEIRO, L. H. C. Aplicação de MQF no torneamento de Ti-6Al-4V. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 7., 2013, Itatiaia, Rio de Janeiro. **Anais...** Itatiaia, Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, S. F. et. al. Analysis of friction and wear of microcrystalline diamond deposited by HFCVD process on silicon nitride (Si_3N_4). In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 23., 2015, Guaratinguetá, São Paulo. **Anais...**Guaratinguetá, São Paulo, 2015.

SANTOS, S. I. **Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal duro**. 2004. 112 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.

SATET, R. L.; HOFFMANN, M. J.; CANNON, R. M. Experimental evidence of the impact of rare-earth elements on particle growth and mechanical behaviour of silicon nitride. **Materials Science and Engineering: A**, v. 422. P. 66–76, 2006.

SILVA, V. A. **Estudo da densificação de cerâmicas à base de nitreto de silício (Si_3N_4) aditivado com concentrados de terras raras (CTR) e Alumina (Al_2O_3)**. 1994. 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo, 1994.

SKF (Svenska Kullagerfabriken). **Tribologia: uma história inspiradora**, 2013. Disponível em: <<http://www.skf.com/br/index.html>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

SOUZA, M. M. **Avaliação do comportamento tribológico e das propriedades de superfície do aço 4140 revestido pelos processos HVOF e cromo duro eletrodepositado.** 2014. 160 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Santa Catarina, 2014.

TATARKO, P. et. al. Influence of various rare-earth oxide additives on microstructure and mechanical properties of silicon nitride based nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 4771–4778, 2010.

WOIKE, M.; JEITSCHKO, W. Crystal structure of cerium silicon nitride (1/3/5), CeSi_3N_5 . **Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials**, v. 211, n. 11, p. 813-816, 1996.