

UNESP  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE GUARATINGUETÁ

"Processamento e Caracterização do Nitreto de Silício Aditivado  
com Carbonato de Ítrio e Concentrado de Terras Raras"

GUARATINGUETÁ  
2000



unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

"PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO  
ADITIVADO COM CARBONATO DE ÍTRIO  
E CONCENTRADO DE TERRAS RARAS"

OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. José Luiz Silveira  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA  
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA  
Unesp-Feg

Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN  
Unesp-Feg

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO  
CTA

1110000431



STOCKER

Maio de 2000



“PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO  
ADITIVADO COM CARBONATO DE ÍTRIO  
E CONCENTRADO DE TERRAS RARAS”

*OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

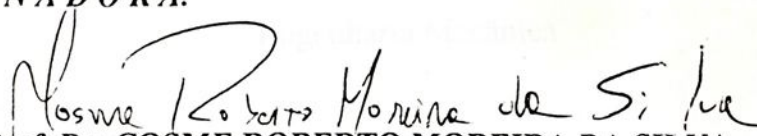
ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

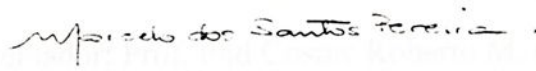


Prof. Dr. José Luz Silveira  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**




Prof. Dr. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA  
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA  
Unesp-Feg



Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN  
Unesp-Feg



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO  
CTA



Prof. Dr. KURT STRECKER  
FAENQUIL

Maio de 2000

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO NITRETO DE  
SILÍCIO ADITIVADO COM CARBONATO DE ÍTRIO E  
CONCENTRADO DE TERRAS RARAS

CARO LEITOR NÃO  
RISQUE O LIVRO

OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá da  
Universidade Estadual Paulista para  
A obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Phd Cosme Roberto M. da Silva

Co-Orientador: Dr. Francisco C. L. de Melo

431

431

Guaratinguetá

2000

FACULDADE DE ENGENHARIA  
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA

Ficha catalográfica preparada na Seção de Aquisição e Tratamento da  
Informação da Biblioteca

Silva, Olivério Moreira de Macedo

S 586p

Processamento e caracterização do nitreto de silício aditivado com  
carbonato de ítrio e concentrado de terras raras/ Olivério M. M.  
Silva. Guaratinguetá, 2000

154 f.: il.; 30 cm

Bibliografia: f. 137 - 154

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2000.

Orientador: Prof. Phd Cosme Roberto Moreira da Silva

1. Cerâmica, propriedades físicas e mecânicas I. Título

CDU 666.3.017

## DADOS CURRICULARES

**OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA**

NASCIMENTO	17/03/63 - CUNHA/SP
FILIAÇÃO	José Moreira da Silva Odete de Oliveira Macedo Silva
1985/1990	Curso de Graduação Universidade de Taubaté – UNITAU
1995/1996	Curso de Pós-Graduação em Ciências, nível de Mestrado, no Centro Tecnológico de Aeronáutica - ITA
1997/1999	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, José e Odete que nunca faltaram  
nos momentos mais difíceis,

As minhas irmãs, Vera, Rosana, Rosiane e meu irmão Anderson  
pelos incentivos prestados,

A minha esposa, Izabel e a meu filho Rafael pela compreensão e ajuda  
em todos os instantes.

## **DADOS CURRICULARES**

### **OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA**

<b>NASCIMENTO</b>	17/03/63 - CUNHA/SP
<b>FILIAÇÃO</b>	José Moreira da Silva Odete de Oliveira Macedo Silva
<b>1985/1990</b>	Curso de Graduação Universidade de Taubaté – UNITAU
<b>1995/1996</b>	Curso de Pós-Graduação em Ciências, nível de Mestrado, no Centro Tecnológico de Aeronáutica - ITA
<b>1997/1999</b>	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

## AGRADECIMENTOS

Ao Ministério da Aeronáutica ao Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço - Divisão de Materiais e a Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá - Faculdade de Engenharia, por proporcionarem o apoio técnico e financeiro tornando possível a realização deste trabalho.

quero registrar aqui meu eterno agradecimento ao Prof. Phd Cosme Roberto Moreira da Silva, meu mestre e orientador, que tão pacientemente me guiou estimulando-me para a conclusão deste trabalho.

ao Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo, meu mestre e co-orientador pelas valiosas informações que muito contribuíram na elaboração deste trabalho.

ao Pesquisador Dr. Carlos Alberto Alves Cairo pela ajuda e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

aos Pesquisadores Chen Yun Hoo, Dalcy Roberto dos Santos, Mário Lima de Alescastro Graça e Luiz Cláudio Pardini pelo incentivo e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

aos Técnicos Ronaldo Rodrigues da Cunha, Jefferson Rodrigues Tavares e Dario Sumizo Yamagishi, pela ajuda amizade e colaboração na execução deste trabalho.

ao Pesquisador Pedro Paulo de Campos, pelo grande incentivo, ajuda e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

aos Professores, Dr. Joaquim Manuel Vieira, Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva da Universidade de Aveiro - Aveiro - Portugal e ao Prof. Dr. José Maria Ramos Gomes da Universidade do Minho em Guimarães, Portugal, manifesto a minha mais profunda gratidão.

ao Professor Isaias Lopes do Amaral, pela grande colaboração técnica, durante o desenvolvimento deste trabalho.

aos colegas do curso de Pós-Graduação, José Rubens de Camargo , Robson de Camargo, Sandro Aparecido Baldacin, Marcio Tury, Dalton Reis Momose, pelo incentivo e convívio.

aos professores Dr. Tomáz Manabu Hashimoto, Dr Herman Jacobus Cornelis Voorwald, Dr. Luis Rogério Oliveira Hein, Dr. Aécio Zangrandi, Dr. Sérgio João Crnkovic, Dr Marcelo do Santos Pereira e ao Dr. Mário Perez, pela formação acadêmica e pelo incentivo à realização deste trabalho.

às secretárias do departamento de Pós-Graduação, Regina Célia Galvão Faria Alves e a Elisa Mara de carvalho Nunes, à secretária do Departamento de Materiais e Tecnologia, Maria Aparecida Alkmin às bibliotecárias Nilza Maria Rabello Marino e Ana Maria Ramos Antunes pelos excelentes serviços prestados.

à empresa Sandwick, em nome de Francisco Marcondes, José Carlos Fiorezi, José Roberto Meireles, Ricardo Ruiz Cereto, Odair Cezar e Flávia da Silva, não mediram esforços na colaboração, tornando possível a realização deste trabalho.

a todos os meus amigos de trabalho do CTA e SENAI, que direta ou indiretamente ajudaram na concretização deste trabalho.

Meu muito obrigado

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Resumo

Abstract

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	24
2.1 Cerâmicas covalentes	24
2.2 Nitretos	25
2.2.1 Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	25
2.3 Métodos comerciais de obtenção de pós de $\text{Si}_3\text{N}_4$	27
2.4 Métodos laboratoriais de obtenção de pós de $\text{Si}_3\text{N}_4$	27
2.5 Terras Raras	28
2.6 Nitreto de Alumínio	28
2.7 Concentrado de Ítrio e Terras Raras	29
2.8 Prensagem uniaxial de pós à frio	29
2.9 Sinterização	32
2.9.1 Sinterização no estado sólido	34
2.9.2 Mecanismo de transporte de massa no estado sólido	35
2.9.3 Sinterização via fase líquida	37
2.9.4 Mecanismos de sinterização via fase líquida	37
2.9.5 Condições de molhabilidade de um sólido por um líquido	38
2.9.6 Sinterização ativada	40
2.9.7 Sinterização de corpos à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$	40
2.10 Sinterização reativa de $\text{Si}_3\text{N}_4$	41
2.11 Sinterização normal de $\text{Si}_3\text{N}_4$	42



2.12 Sinterização sob pressão a quente do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	43
2.13 Sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ sob pressão uniaxial a quente .....	43
2.14 Sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ por prensagem isostática a quente .....	44
2.15 Comportamento mecânico dos cerâmicos .....	45
2.15.1 Dureza dos cerâmicos .....	47
2.15.2 Tenacidade à fratura .....	48
2.16 Materiais cerâmicos para ferramentas de corte .....	49
2.17 Classificação e aplicação dos materiais cerâmicos como ferramenta de corte para usinagem .....	49
2.18 Geometria das ferramentas de corte de material cerâmico .....	50
2.19 Usinagem .....	51
2.19.1 Torneamento .....	51
2.19.2 Calor desenvolvido no torneamento .....	53
2.19.3 Usinagem de ligas com pastilhas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	54
2.19.4 Usinagem sem refrigeração .....	54
2.19.5 Máquinas operatrizes para torneamento .....	55
2.20 Torno mecânico universal .....	55
2.21 Torno automático com comando numérico .....	56
2.22 Desgaste das ferramentas de corte .....	56
2.23 Dureza da ferramenta de corte .....	58
2.24 Resistência ao desgaste .....	59
2.25 Materiais C/C reforçado com fibras de carbono .....	60
2.26 Ensaio de usinabilidade .....	61
2.27 Usinagem de compósito C/C .....	63
2.28 Tribologia .....	64
2.28.1 Mecanismo de desgaste .....	65
2.28.2 Coeficiente e taxa de desgaste .....	66
2.28.3 Coeficiente de atrito .....	66
2.28.4 Desgaste de materiais cerâmicos .....	68
2.28.5 Desgaste por abrasão de materiais cerâmicos .....	68

2.28.6	Desgaste por dissolução química de materiais cerâmicos	.....68
2.28.7	Desgaste severo e moderado	.....69
<b>3</b>	<b>- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>.....71</b>
3.1	Preparação das composições	.....71
3.1.1	Matéria-Prima	.....72
3.2	Moagem/Mistura	.....73
3.3	Compactação à verde	.....74
3.4	Sinterização das misturas	.....77
3.4.1	Sinterização à pressão atmosférica	.....77
3.4.2	Sinterização sob pressão uniaxial a quente	.....78
3.5	Preparação dos pinos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ para os ensaios tribológicos	.....80
3.6	Preparação dos discos de C/C	.....82
3.7	Etapas de caracterizações	.....83
3.7.1	Tamanho médio das partículas	.....83
3.7.2	Massa específica	.....84
3.7.3	Análise por difração de raios-X	.....84
3.7.4	Microscopia eletrônica de varredura	.....85
3.7.5	Microdureza	.....85
3.7.6	Tenacidade à fratura	.....86
3.7.7	Coefficiente de atrito	.....87
3.7.8	Desgaste	.....88
3.8	Limpeza e pesagem dos corpos-de-prova	.....89
3.9	Parâmetros para os ensaios tribológicos	.....90
3.10	Ensaio de atrito e desgaste	.....91
3.10.1	Controle da variação da umidade relativa	.....91
3.10.2	Aquecimento do disco de C/C	.....92
3.11	Metodologia utilizada na fabricação das ferramentas	.....92
3.12	Ensaio de usinabilidade	.....94



<b>4 - RESULTADOS E DISCUSÃO</b> .....	96
4.1 Características da partículas do pós utilizados .....	96
4.2 Características do pós compactados .....	97
4.3 Massa Específica .....	98
4.4 Fases presentes .....	101
4.5 Aspecto microestrutural .....	110
4.5.1 Amostras sinterizadas à pressão atmosférica .....	110
4.5.2 Amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente .....	114
4.6 Ensaio de dureza .....	117
4.6.1 Amostras sinterizadas à pressão atmosférica .....	117
4.6.2 Amostras sinterizadas por prensagem uniaxial a quente .....	118
4.7 Tenacidade à fratura .....	119
4.7.1 Amostras sinterizadas à pressão atmosférica.....	119
4.7.2 Amostras sinterizadas por prensagem uniaxial a quente .....	121
4.8 Coeficientes de atrito e desgaste .....	122
4.8.1 Umidade variável .....	122
4.8.2 Temperatura variável .....	126
4.9 Ensaio de usinabilidade .....	129
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	134
5.1 Sugestões para trabalhos futuros .....	136
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	137



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Distribuição de densidade aparente total .....	30
FIGURA 2 - Pressão em função do comprimento/diâmetro .....	31
FIGURA 3 - Linhas isostáticas na compactação de pós .....	31
FIGURA 4 - Variação da porosidade durante o processo de sinterização sólida .....	34
FIGURA 5 - Caminho da difusão no processo de sinterização .....	36
FIGURA 6 - Ângulo de contato do molhamento líquido .....	38
FIGURA 7 - Ângulo diedro no contorno da partícula .....	39
FIGURA 8 - Ângulo de ponta das ferramentas .....	51
FIGURA 9 - Torneamento .....	52
FIGURA 10 - Perfis de temperaturas no cavaco e pastilha de corte .....	54
FIGURA 11 - Forma de desgaste das ferramentas de corte .....	57
FIGURA 12 - Parâmetros de desgaste .....	58
FIGURA 13 - Dureza em função da temperatura para ferramentas de corte cerâmicas e metal duro .....	58
FIGURA 14 - Coeficiente de atrito do pino de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sobre aço .....	67
FIGURA 15 - Vista geral da matriz prismática .....	74
FIGURA 16 - Vista geral da matriz cilíndrica .....	75
FIGURA 17 - Vista geral da matriz quadrada .....	75
FIGURA 18 - Vista geral da prensa isostática .....	76
FIGURA 19 - Detalhe da câmara de prensagem isostática .....	76
FIGURA 20 - Forno para sinterização à pressão atmosférica .....	77
FIGURA 21 - Vista geral dos cadinhos de grafite .....	78
FIGURA 22 - Forno para sinterização sob pressão uniaxial .....	79
FIGURA 23 - Vista geral dos pinos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	80
FIGURA 24 - Geometria do pino em suporte de aço .....	81
FIGURA 25 - Aspecto geral do pino .....	81



FIGURA 26 - Geometria e dimensões do disco C/C .....	82
FIGURA 27 - Aspecto geral dos discos C/C .....	83
FIGURA 28 - Aspecto das trincas obtidas por impressão Vickers .....	87
FIGURA 29 - Representação esquemática da montagem pino/disco .....	88
FIGURA 30 - Planta e vista lateral do porta ferramenta .....	93
FIGURA 31 - Vista geral das ferramentas desenvolvidas .....	94
FIGURA 32 - Curvas de distribuição granulométrica, antes da mistura .....	96
FIGURA 33 - Curvas de distribuição granulométrica, após a mistura .....	97
FIGURA 34 - Difratoograma, amostra SN, com 2,5 % de CTR .....	102
FIGURA 35 - Difratoograma, amostra SN, com 5,0 % de CTR .....	102
FIGURA 36 - Difratoograma, amostra SN, com 10 % de CTR .....	103
FIGURA 37 - Difratoograma, amostra SN, com 2,5% de $Y_2O_3$ .....	103
FIGURA 38 - Difratoograma, amostra SN, com 5,0 % de $Y_2O_3$ .....	104
FIGURA 39 - Difratoograma, amostra SN, com 10 % de $Y_2O_3$ .....	104
FIGURA 40 - Difratoograma, amostra HP, com 2,5 % de CTR .....	105
FIGURA 41 - Difratoograma, amostra HP, com 5,0 % de CTR .....	106
FIGURA 42 - Difratoograma, amostra HP, com 10 % de CTR .....	106
FIGURA 43 - Difratoograma, amostra HP, com 2,5% de $Y_2O_3$ .....	107
FIGURA 44 - Difratoograma, amostra HP, com 5,0 % de $Y_2O_3$ .....	107
FIGURA 45 - Difratoograma, amostra HP, com 10 % de $Y_2O_3$ .....	108
FIGURA 46 - Micrografia, amostra SN, com 5,0% de CTR .....	111
FIGURA 47 - Micrografia, amostra SN, com 10,0 % de CTR .....	111
FIGURA 48 - Micrografia, amostras SN, com 5,0% de $Y_2O_3$ .....	113
FIGURA 49 - Micrografia, amostras SN, com 10 % de $Y_2O_3$ .....	113
FIGURA 50 - Micrografia, amostras HP, com 2,5 % de CTR .....	114
FIGURA 51 - Micrografia, amostras HP, com 5,0 % de CTR .....	115
FIGURA 52 - Micrografia, amostras HP, com 10 % de CTR .....	115
FIGURA 53 - Micrografia, amostras HP, com 2,5 % $Y_2O_3$ .....	116
FIGURA 54 - Micrografia, amostras HP, com 5,0 % de $Y_2O_3$ .....	116
FIGURA 55 - Micrografia, amostras HP, com 10% de $Y_2O_3$ .....	117

FIGURA 56 - Coeficiente de atrito, umidade relativa do ar 1% .....	123
FIGURA 57 - Coeficiente de atrito, umidade relativa do ar 48% .....	124
FIGURA 58 - Coeficiente de atrito, umidade relativa do ar 98% .....	124
FIGURA 59 - Pista de deslizamento, após 10 km .....	125
FIGURA 60 - Pista de deslizamento, carga 25 N .....	126
FIGURA 61 - Coeficiente de atrito, temperatura 600 <sup>0</sup> C .....	127
FIGURA 62 - Coeficiente de atrito, temperatura 300 <sup>0</sup> C .....	128
FIGURA 63 - Pista de deslizamento disco C/C .....	128
FIGURA 64 - Coeficiente de atrito, temperatura 100 <sup>0</sup> C .....	129
FIGURA 65 - Fotoestereografia das pastilhas à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> importada, antes da usinagem .....	130
FIGURA 66 - Fotoestereografia das pastilhas desenvolvidas, antes da usinagem .....	131
FIGURA 67 - Fotoestereografia das pastilhas à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> importada, após a usinagem .....	131
FIGURA 68 - Fotoestereografia das pastilhas com 5,0% de CTR, após a Usinagem .....	132
FIGURA 69 - Fotoestereografia das pastilhas com 5,0% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , após a Usinagem .....	132

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Características do $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtidas por diversas técnicas .....	27
TABELA 2 - Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço .....	36
TABELA 3 - Propriedades típicas de cerâmicas estruturais .....	46
TABELA 4 - Aplicações de cerâmicos para fins tribológicos .....	47
TABELA 5 - Coeficiente de atrito para superfícies limpas não Lubrificadas .....	67
TABELA 6 - Parâmetros de desgaste moderado e severo .....	70
TABELA 7 - Composições das amostras com aditivos de sinterização .....	71
TABELA 8 - Características das Materias-Primas .....	72
TABELA 9 - Análise química do CTR .....	73
TABELA 10 - Valores de massa específica, amostras SN .....	99
TABELA 11 - Valores de massa específica, amostras HP .....	100
TABELA 12 - Quantidade de fases $\alpha$ e $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , amostras SN .....	108
TABELA 13 - Quantidade de fases $\alpha$ e $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , amostras HP .....	109
TABELA 14 - Valores de microdureza Vickers das amostras SN .....	118
TABELA 15 - Valores de microdureza Vickers das amostras HP .....	119
TABELA 16 - Valores de tenacidade à fratura das amostras SN .....	120
TABELA 17 - Valores de tenacidade à fratura das amostras HP .....	122

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNC	- Comando numérico computadorizado
CTR	- Carbonato de ítrio e concentrado de terras raras
C/C	- Compósito carbono/carbono
EDS	- Energia dispersiva de raios-X
HB	- Dureza Brinell
HRC	- Dureza Rockwell
HV	- Dureza Vickers
HPSN	- Hot pressed silicon nitride
HIPSN	- Hot isostatic silicon nitride
KT	- Profundidade máxima de craterização
KM	- Distância entre a aresta de corte e o centro da cratera de desgaste
MEV	- Microscópio eletrônico de varredura
NSSN	- Normal sintering silicon nitride
RX	- Raio-X
SiAlON	- Silício (Si), Alumínio (Al), Oxigênio (O), Nitrogênio (N)
SN	- Sinterização normal
TR	- Terras raras
VB	- Desgaste linear médio na face de saída

**SILVA, O. M. M.** *Processamento e caracterização do nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras.* Guaratinguetá, 2000. 155 p. Tese (Doutorado em engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o processamento e caracterização do nitreto de silício aditivado com carbonato de ítria e concentrado de terras raras (CTR) com nitreto de alumínio em quantidades dissimilares. No processamento foram utilizados os métodos de sinterização à pressão atmosférica e prensagem uniaxial a quente. Para efeito de comparação foram também sinterizados pelos mesmos processos, amostras de nitreto de silício contendo nitreto de alumínio e óxido de ítrio, como aditivo, comumente utilizado no mercado. O nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras apresentou características físicas e mecânicas que o coloca em condições favoráveis perante o nitreto de silício aditivado com óxido de ítrio. O desempenho dos dois cerâmicos se alternam em função de algumas propriedades específicas, como por exemplo dureza, tenacidade, massa específica, mas as variações dos valores não foram tão expressivos, nos testes realizados à temperatura ambiente. Foram obtidas ferramentas de corte utilizando-se as composições que apresentaram boas características físicas e mecânicas à temperatura ambiente, tanto nas amostras aditivadas com CTR, quanto nas obtidas com  $Y_2O_3$ , para a confecção de ferramentas de corte para o processo de usinagem por torneamento, de acordo com normas pré-estabelecidas para este tipo de produto. Ambos materiais foram sinterizados à pressão atmosférica. As ferramentas obtidas foram utilizadas em processo de usinagem por torneamento de um compósito Carbono/Carbono. Foram obtidos previamente aos testes de usinagem do compósito Carbono/Carbono parâmetros tribológicos relativos à interação pino e disco cerâmico/compósito.

Foi avaliado o coeficiente de atrito e o desgaste dos pinos em função da umidade relativa do ar e da temperatura de ensaio, mantendo-se constante a velocidade e a carga. Nos testes realizados obtiveram-se parâmetros que transferidos ao processo real de usinagem, proporcionaram a ferramenta com menor coeficiente de desgaste e ao composto Carbono/Carbono bom acabamento superficial. Nos testes realizados com as ferramentas cerâmicas obtidas no presente trabalho, foi observado desgaste por abrasão, semelhante à ferramenta importada, com características similares, à velocidade de corte de 250m/mim. Conclui-se que o aditivo carbonato de ítrio e concentrado de terras raras é uma alternativa de baixo custo e bom desempenho como precursor na sinterização e densificação do nitreto de silício a ser utilizado em temperatura ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitreto de silício, sinterização, tribologia, carbonato de ítrio e concentrado de terras raras.

**SILVA, O. M. M.** *Processing and characterization of silicon nitride sintered with carbonate of yttrium and rare earth concentrate.* Guaratinguetá, 2000. 155 p. Tese (Doutorado em engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## **ABSTRACT**

This work had as a main objective processing and characterization of silicon nitride sintered with yttrium carbonate of yttrium and rare earth concentrate with aluminium nitride. The sintering process has been performed using atmospheric pressure and uniaxial hot pressing. Silicon nitride was also sintered using aluminium nitride and yttrium oxide as sintering aids. The use of yttrium carbonate and rare earth concentrate as additive during silicon nitride sintering gives rise to materials with similar physical and mechanical characteristics, in relation to yttrium oxide-added silicon nitride. The hardness, fracture toughness and density from both materials, at room temperature, showed quite small differences. Cutting tools were obtained using compositions that presented the best results in terms of physical and mechanical characteristics, at room temperature, from both rare earth concentrate sintered silicon nitride and  $Y_2O_3$  sintered silicon nitride. The sintering of both materials has been performed at atmospheric pressure. These cutting tools were tested at Carbon/Carbon Composites machining.

Tribological tests were performed prior to the Carbon/Carbon machining process and parameters influencing the pin-disc ceramic/composite interaction



were evaluated. Friction coefficient and wear of the pins as a function of relative humidity and temperature were measured. Load and cutting speed were kept constant. Considering the results obtained in the tribological tests an actual machining process was performed. A cutting tool presenting a low wear and a Carbon/Carbon composite having a good surface finish was obtained.

The tests showed that the cutting tools obtained in the present work, in relation to wear, behave in the similar way when compared to a commercial foreign cutting tool, which have similar characteristics, at a cutting speed of 250 m/min. As a conclusion, the carbonate of yttrium and rare earth concentrate additives are alternatives of low cost and good performance as precursors during sintering and densification of silicon nitride at room temperature.

**KEYWORD** – Silicon nitride, sintering, tribological, carbonate of yttrium and concentrated rare earth.



## 1 INTRODUÇÃO

O nitreto de silício possui inúmeras vantagens, dentre as quais se incluem a baixa expansão térmica e alto módulo elástico, apresentando alta resistência a choques térmicos<sup>1</sup>. A dificuldade na sua densificação, via mecanismo de sinterização em fase sólida, pressupõe o uso de aditivos formadores de fase líquida geralmente óxidos metálicos, que reagindo com a sílica presente na superfície dos pós de nitreto de silício produzem um líquido à alta temperatura.<sup>73</sup>

A fase líquida formada, um oxinitreto, permite a atuação do mecanismo de solução de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e subsequente reprecipitação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , formando uma fase intergranular, que poderá ser vítrea ou cristalina na temperatura ambiente. A referida fase terá um importante papel nas propriedades mecânicas do sinterizado.

Normalmente, são utilizados como aditivos de sinterização do nitreto de silício o  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ , para obtenção de alta densidade e melhoria nas propriedades físicas e mecânicas. Outros aditivos tem sido pesquisados isoladamente ou em conjunto, buscando sempre melhores níveis de desempenho e redução de custos.<sup>36</sup>

O presente trabalho teve como objetivo a utilização de um aditivo à base de óxido de ítrio e concentrado de terras raras (CTR), em quantidades dissimilares em substituição aos aditivos comumente utilizados pelas indústrias na obtenção de materiais estruturais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Uma das vantagens da utilização do CTR é que, sendo ele um subproduto do processo de obtenção do óxido de ítrio puro, seu custo é aproximadamente 75% menor. Tem sido dada atenção especial aos métodos de densificação associados à aplicação de pressão em auxílio à força motriz de sinterização, seja por prensagem uniaxial a quente ou por prensagem isostática a quente. Estes métodos constituem as principais técnicas utilizadas na fabricação de produtos de nitreto de silício para aplicações estruturais. Por

outro lado, busca-se também, a utilização de uma rota de sinterização que dispensa a aplicação de altas pressões, visando uma redução do custo de produção.

A segunda parte desse trabalho compreende a aplicação dos cerâmicos obtidos pelo processo de sinterização à pressão atmosférica, que apresentaram propriedades compatíveis com dados de literatura, na fabricação de ferramentas de corte, visando sua utilização na usinagem de compósitos C/C. A escolha do compósito C/C para a execução dos testes de usinabilidade deve-se à algumas de suas características como a elevada resistência à ablação e ao choque térmico, boa resistência mecânica, baixa condutividade térmica. Estas características do compósito C/C fazem com que a maior parte do calor gerado, durante o processo de usinagem, seja dissipado pela ferramenta, o que exigirá da mesma alta resistência.

Em razão das dificuldades de encontrar referências na literatura sobre este assunto, surgiu a necessidade de estudar o comportamento tribológico do cerâmico à base de nitreto de silício em deslizamento sobre compósito C/C. Sendo este estudo, de suma importância para o entendimento do fenômeno de desgaste do compósito C/C.

Neste trabalho faz-se um estudo do comportamento tribológico desses materiais, variando-se as condições ambientais tais como umidade relativa do ar e temperatura, mantendo-se constantes a velocidade e a carga.

Finalmente, após os testes tribológicos foram confeccionadas as ferramentas de corte para a operação de usinagem por torneamento do compósito C/C. Nos primeiros testes realizados foi verificado um bom desempenho das ferramentas fabricadas.



## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Cerâmicas covalentes

Materiais cerâmicos covalentes são compostos por dois não metais (como, por exemplo, o nitreto de silício  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou, ocasionalmente, se apresentam como um elemento puro (como, por exemplo, o diamante ou silício). Os átomos, nessa classe de cerâmica, unem-se pelo compartilhamento de elétrons que se completam gerando ligações fortemente direcionais.<sup>100</sup>

A grande vantagem dos cerâmicos covalentes, no que concerne às suas aplicações em temperaturas elevadas, diz respeito à sua resistência à fluência. As fortes ligações covalentes desses materiais mantêm a sua estabilidade estrutural em temperaturas muito elevadas.<sup>32</sup>

Uma característica comum nesse caso é o fato de que as cerâmicas covalentes normalmente não ocorrem naturalmente, sendo necessária a sua síntese, a partir dos componentes isolados.

Devido a grande dificuldade no processo de sinterização dos materiais cerâmicos covalentes (forte caráter direcional de sua ligação química, baixa concentração de defeitos, alta pressão de vapor a altas temperaturas), grandes progressos vêm sendo realizados para a obtenção dos referidos materiais por meio da otimização de aditivos de sinterização<sup>5</sup>, do desenvolvimento de rotas não convencionais de preparação de pós e precursores, de processos especiais de conformação e, também, de esforços em desenvolver métodos de sinterização, sem aplicação de pressão, que resultam em materiais com densidade próxima à teórica.<sup>60,117</sup>

Dentre os processos especiais para a obtenção de alguns materiais cerâmicos covalentes densos e resistentes, particularmente o Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), incluem-se a Sinterização Reativa (RBSN - Reaction Bonded Silicon Nitride)<sup>2,7,16,32,33,53,56,87,93</sup>, Sinterização Normal (NSSN - Normal Sintering Silicon Nitride)<sup>27,31,41</sup>; Sinterização por Prensagem Uniaxial a Quente (HPSN - Hot Pressed Silicon Nitride)<sup>8,7,11,28,29,62,68,69,79,82,85,86,128</sup>, Sinterização por

Prensagem Isostática a Quente (HIPSN - Hot Isostatic Pressing Silicon Nitride)<sup>26,71,99,134,144</sup>, que serão discutidos mais adiante.

## 2.2 - Nitretos

A despeito de muitos nitretos existentes, poucos são, no entanto, os que apresentam aplicações industriais, sendo os principais os nitretos de boro (BN), alumínio (AlN), titânio (TiN) e silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).<sup>4,64</sup>

### 2.2.1- Nitreto de Silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é um produto com particular interesse nas indústrias aeronáutica e espacial, em virtude da sua dureza, resistência mecânica, e à oxidação a altas temperaturas, bem como alta condutividade e baixo coeficiente de expansão térmica. Essas propriedades fazem com que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mantenha alta resistência a elevadas temperaturas, superando ligas e superligas metálicas.<sup>83,107,145</sup>

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é um composto sintético,<sup>56</sup> o qual apresenta uma boa combinação de propriedades, onde a tenacidade e dureza se mantêm para altas temperaturas (1500 °C), com elevada resistência ao desgaste e à oxidação até 1350 °C, valor que passa para um máximo de 1000 °C no desgaste químico com os aços.<sup>18</sup>

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui uma boa condutibilidade térmica e menor expansão, por isso possui boa resistência ao choque térmico.<sup>132</sup>

Os valores comparativamente elevados de dureza e tenacidade (principalmente a alta temperatura), resistência ao choque térmico e estabilidade química<sup>35</sup> tornam o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> um dos materiais cerâmicos capazes de substituir as ligas metálicas ou o metal duro em aplicações estruturais e de resistência ao desgaste, como por exemplo, ferramentas de corte.<sup>17,35</sup> Como ferramenta de corte, sua principal aplicação é na usinagem de ferro fundido cinzento a altas velocidades de corte, com boa estabilidade química por



ausência de interdifusão e conseqüente alta resistência ao desgaste da ferramenta.<sup>18,132</sup> Para a usinagem de aços são preferíveis as cerâmicas de alumina, mais resistentes ao desgaste.<sup>18</sup>

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta-se à temperatura ambiente em duas formas alotrópicas, designadas de fases alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). Ambas possuem a mesma composição química e aproximadamente mesma massa específica ( $3,19 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ).<sup>5, 38</sup> O alfa nitreto é hexagonal, com a células unitária apresentando as seguintes dimensões:

$$\begin{array}{ll} a- 7,748 \pm 0,001 \text{ \AA} & c- 5,617 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c/a- 0,7250 & V- 292,0 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

O beta nitreto é hexagonal, com as células unitárias apresentando as seguintes dimensões:<sup>37</sup>

$$\begin{array}{ll} a- 7,608 \pm 0,001 \text{ \AA} & c- 2,9107 \pm 0,0005 \text{ \AA} \\ c/a- 0,3826 & V- 145,9 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

A temperatura de transição de  $\alpha \rightarrow \beta$  situa-se entre 1400 e 1500 °C, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .<sup>90</sup>

Devido à natureza covalente das ligações o coeficiente de difusão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é muito baixo;<sup>70</sup> por isso, para-se obter um corpo à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com propriedades mecânicas satisfatórias recorre-se ao processo de sinterização por fase líquida, com a adição de aditivos.<sup>63,92,129</sup>

Os cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são sinterizados com óxidos como:  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A estrutura final é bifásica, formada por grãos cristalinos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sobretudo grãos prismáticos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  com elevada razão de aspecto circundados por uma fase intergranular amorfa ou parcialmente cristalina, rica nas composições dos aditivos de sinterização.



### 2.3 Métodos comerciais de obtenção de pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- Nitretação direta do pó de silício<sup>5, 75,88</sup>
- Redução carbotérmica do pó de sílica<sup>39, 42</sup>
- Amonólise do tetracloreto, via intermediário diimida de silício<sup>8,88,89,116,125</sup>

### 2.4 Métodos laboratoriais de obtenção de pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- Processo Sol-Gel<sup>75, 101</sup>
- Amonólise do tetracloreto de silício via fase vapor<sup>23, 143</sup>

A Tabela 1 apresenta as características de alguns pós de nitreto de silício comerciais, obtidos por diferentes técnicas de síntese.

TABELA 1- Características dos pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obtidas por diversas técnicas<sup>142</sup>

Fabricante	Toshiba	H. C. Stark	Toyo-Soda	UBE ind.
<b>Característica</b>				
Tamanho médio de partícula (µm)	0,4 - 1,5	0,1 - 3,0	0,2 - 3,0	0,2
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,43	0,64	0,77	-
SiO <sub>2</sub> (%) em peso	5 - 6	2 - 4	-	-
Nitrogênio (%) em peso	37,1	37,6	38	37,9
Impureza metálica(%)	0,1 (a)	0,1	0,009	0,008
Impureza não metálica(%)	4,1 (b)	1,7	1,2	1,4
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	5	9	12	14
Método de preparação	Redução carbotérmica	Nitretação do silício	Reação em fase vapor	Amonólise do SiCl <sub>4</sub> via intermediário

(a) Fe; Al; Ca

(b) O; C; Cl



## 2.5 - Terras Raras

A série dos elementos terras raras (símbolo TR), também chamada de série dos lantanídeos, abrange os 15 elementos do grupo III-A da Tabela Periódica, cujos números atômicos variam de 57 a 71, mais o elemento ítrio ( $Z=39$ ). Este último, embora não sendo exatamente um lantanídeo, é incluído entre as terras raras por ocorrer invariavelmente associado a estas, e pela semelhança entre suas propriedades químicas. Com base em diferenças observadas em algumas dessas propriedades, principalmente na variação do raio iônico, que decresce em função do número atômico (fenômeno conhecido como contração dos lantanídeos), as terras raras foram subdivididas em dois grupos, a saber:

- a) grupo do Cério (ou TR leves,  $57 \leq Z \leq 63$ ): Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio, Samário e Európio;
- b) grupo do Ítrio (ou TR pesadas,  $64 \leq Z \leq 71$ ): Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio.

O conjunto de suas propriedades peculiares possibilita o emprego das terras raras e seus compostos nas mais variadas formas de utilização, tais como, catalisadores para produção de derivados de petróleo, na síntese de amônia e outros produtos químicos, na constituição de cerâmicas transparentes resistentes a altas temperaturas, e mais recentemente, na tecnologia de cerâmicos especiais, como supercondutores e ferramentas de corte para usinagem.<sup>135</sup>

## 2.6 – Nitreto de Alumínio

O nitreto de alumínio ( $AlN$ ) tem atraído grande interesse devido a sua capacidade de dissipação de calor, sendo empregado, por exemplo, na fabricação de substratos de circuitos impressos.<sup>21,104</sup> De acordo com a literatura,<sup>118</sup> a condutividade térmica do  $AlN$  à temperatura ambiente pode atingir  $320 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

O AlN é um composto covalente sintético. A síntese do AlN foi relatada pela primeira vez em 1862,<sup>76</sup> sendo que uma das suas aplicações foi como fixador de nitrogênio na fabricação de fertilizantes.

Existem vários métodos para sintetizar o AlN,<sup>25,118</sup> sendo dois os mais utilizados:

- a) redução carbotérmica de alumina ou hidróxido de alumínio
- b) nitretação direta de alumínio metálico

## 2.7 – Concentrado de Ítrio e Terras Raras

O concentrado de terras raras empregado neste trabalho foi fornecido à Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN). A matéria-prima precursora deste concentrado é a areia monazítica, cujo componente mineral principal é a monazita. Este mineral é um silicofosfato de cério, lantânio, neodímio e tório.<sup>12</sup> Em estado puro contém cerca de 60% de óxidos de terras raras. O processamento industrial da areia monazítica bruta até a obtenção de vários compostos de terras raras, inclusive o utilizado nesta pesquisa, urânio e tório foi realizado pela NUCLEMON.

O concentrado de terras raras, resultante da calcinação do carbonato de terras raras, possui alta concentração de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ). Este composto complexo de terras raras apresenta cerca de 75% de  $Y_2O_3$ , 12%  $Dy_2O_3$ , além de outros óxidos de terras raras (tais como  $Gd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  e  $Tb_2O_3$ ).<sup>44</sup>

## 2.8 - Prensagem uniaxial de pós a frio

Na prensagem unidirecional de pós a frio em matriz de aço, o atrito do pó com as paredes da mesma é um fator que deve ser levado em consideração. A Figura 1 ilustra a influência desse atrito. Observa-se que parte da força

utilizada para comprimir o pó é absorvida pela parede do molde. Assim sendo, quando a relação comprimento/diâmetro ( $L/D$ ) do corpo-de-prova que está sendo compactado assume valor elevado, provoca grande variação no gradiente de pressões aplicadas, resultando em corpos com diferentes graus de densificação.

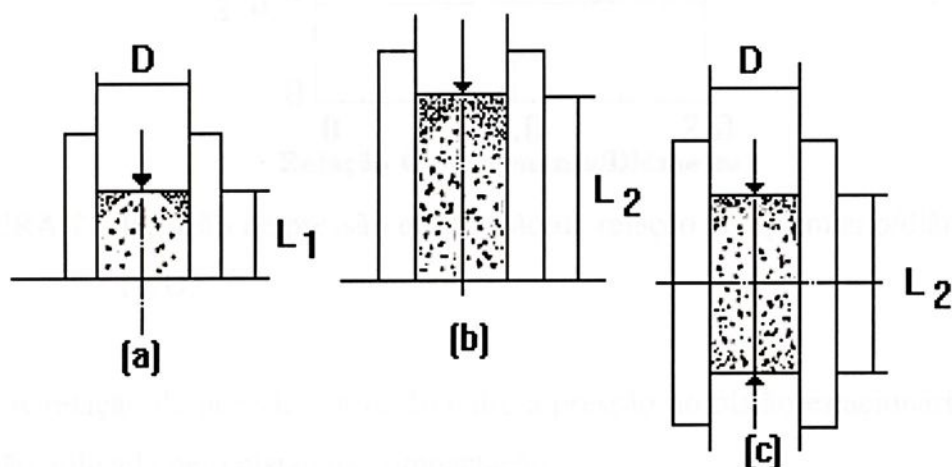


FIGURA 1 - Distribuição de densidade aparente, nos casos (a)  $L/D = 0,9$ , e (b)  $L/D = 1,8$ . Com (c)  $L/D = 1,8$ .<sup>125</sup>

Os efeitos ocasionados ao material a ser compactado, devido ao atrito com as paredes do molde com base fixa, Figura 1 (a) e (b), foram demonstrados por Duwez & Zwi<sup>20</sup> de duas maneiras:

a) através da relação de pressão em função da relação  $L/D$ , Figura 2, onde se observa que a relação de pressão entre o êmbolo superior (móvel) e o inferior (fixo) aumenta com o crescimento da razão  $L/D$ ; e

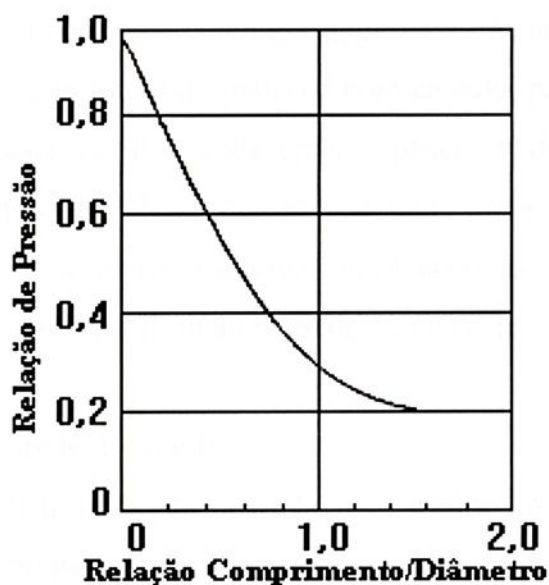


FIGURA 2 - Relação de pressão em função da relação comprimento/diâmetro (L/D).<sup>119</sup>

Obs: A relação de pressão é a razão entre a pressão no pistão estacionário e a pressão aplicada pelo pistão na compactação.

b) através da distribuição de pressões das faixas compactadas, utilizando-se moldes com razões:  $L/D = 0,42$  e  $1,66$ , Figuras 3 (a) e (b).

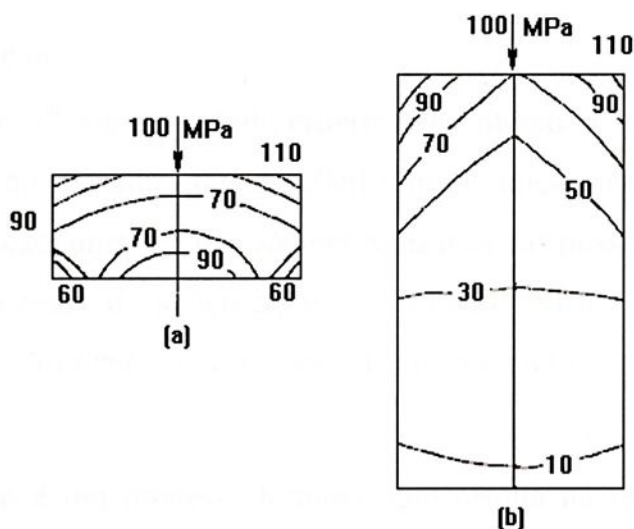


FIGURA 3 - Linhas isostáticas na compactação de pós.<sup>119</sup>

Observa-se, conseqüentemente, que existirá uma diferença nas densidades aparentes, ao longo do material compactado, provocando variações na contração e resistência mecânica após o processo de sinterização. Para minimizar essa heterogeneidade, ocasionada pelo processo de compactação unidirecional, adotam-se soluções alternativas, tais como:

- a) prensagem em molde flutuante, onde ambas as extremidades serão compactadas; e
- b) lubrificação da parede do molde.

Com a lubrificação da parede do molde pode-se melhorar a homogeneidade na prensagem, desde que não existam movimentos laterais dos grãos. Como exemplo, esse movimento pode ser ocasionado por grãos de formatos irregulares. Nesse caso será necessária a lubrificação da superfície dos grãos com aditivos. Este aditivo ou sistema de aditivos devem-se volatilizar na secagem ou nos primeiros estágios de sinterização sem afetar o produto final. Não devem, por exemplo, interferir na remoção de poros, não podem reagir com componentes da cerâmica, não deve haver produção de resíduos combustíveis, e a taxa de volatilização deve ser de tal modo a não intumescer o produto cerâmico.<sup>20</sup>

## 2.9 - Sinterização

Hausner,<sup>57,58</sup> em um estudo criterioso na literatura sobre tecnologia do pó e sinterização, concluiu que é difícil uma definição única e universal do termo sinterização, uma vez que são várias as técnicas possíveis para obter um corpo pelo processo de sinterização.<sup>138</sup> Portanto, existem varias definições elaboradas por diferentes autores para o termo sinterização. As mais usuais são:

- a) **sinterização** é um processo térmico, que resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e, normalmente, densificação;<sup>109</sup>

- b) sinterização** é um fenômeno termicamente ativado que ocorre sobre um sistema de partículas. É o termo utilizado para descrever o processo pelo qual as partículas de um compacto poroso, intimamente em contato entre si, unem-se quando aquecidas à temperatura da ordem de 70% da temperatura de fusão;<sup>91</sup>
- c) sinterização** é a ligação das partículas de uma massa de pó por atração molecular (ou atômica) no estado sólido por aplicação de calor, causando fortalecimento de massa e resultando em uma possível densificação e recristalização por transporte de matéria;<sup>57</sup>
- d) sinterização** é o processo segundo o qual partículas finas de um material se unem entre si. O processo é acompanhado, geralmente, por um aumento na resistência mecânica, ductilidade e, ocasionalmente, por um aumento na densidade;<sup>15</sup>
- e) sinterização** é um conjunto de fenômenos à temperatura elevada que levam à agregação de um pó na forma de um corpo sólido resistente e coerente;<sup>126</sup>
- f) sinterização** é a aglomeração de partículas por meios térmicos, dividindo-se em sinterização em sólidos, quando a aglomeração se dá por difusão sólida e, sinterização em fase líquida, quando por ação capilar e difusão através de um líquido, o qual solidificará mais tarde.<sup>102</sup>

O principal objetivo de qualquer tratamento teórico sobre sinterização é determinar os mecanismos de transporte de material e calcular, quantitativamente, a influência dos principais parâmetros no processo, como tempo, temperatura, tamanho de partícula, área superficial, atmosfera de sinterização, entre outros.<sup>59</sup>

### 2.9.1 Sinterização no estado sólido

Para facilitar o desenvolvimento de modelos matemáticos para sistemas ideais, o processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios:<sup>109</sup>

- estágio inicial: caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação seguida pela formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde eles começam a interferir entre si.
- estágio intermediário: caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados.
- estágio final: caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.

A Figura 4 mostra, esquematicamente, a variação da porosidade durante o processo de sinterização no estado sólido, durante os três estágios, de quatro partículas esféricas.<sup>125</sup>

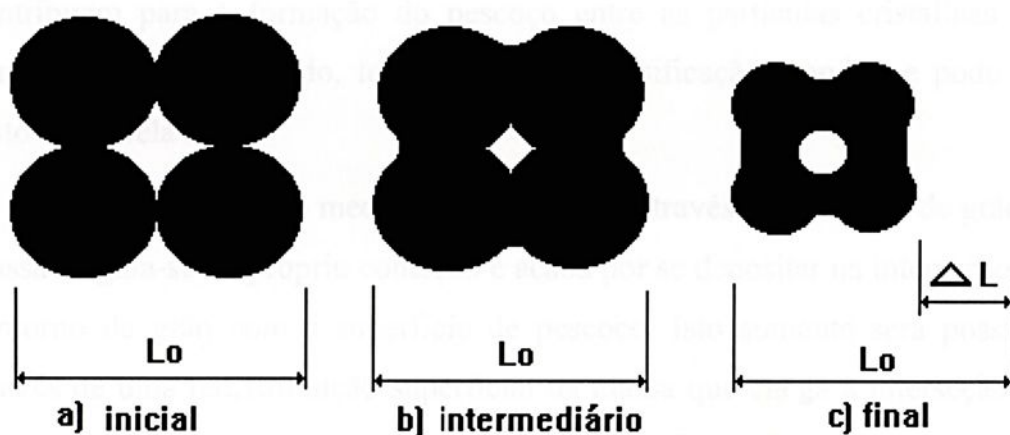


FIGURA 4 - Variação da porosidade durante o processo de sinterização no estado sólido.<sup>125</sup>

Os caminhos de transportes de massa responsáveis pela sinterização devem incluir fenômenos como difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos, evaporação/condensação ou qualquer combinação das mesmas. Em todos os casos, a força termodinâmica é a responsável pela redução da energia superficial, pois ela é induzida, pelo excesso de energia

superficial, a transportar material durante a sinterização. Na consideração dos mecanismos de transporte durante a sinterização devem-se incluir, além dos caminhos, a fonte e o sumidouro de massa.<sup>91,137</sup>

### 2.9.2 Mecanismos de transporte de massa no estado sólido

Na análise dos mecanismos de transporte de material durante a sinterização devem-se considerar as possíveis fontes, caminhos e sumidouros de material.

A Figura 5 mostra, basicamente, seis possíveis mecanismos para transporte de massa, durante a sinterização em fase sólida de duas esferas cristalinas. Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço. No entanto, somente os mecanismos 4, 5 e 6 levam à densificação, pois o material não é originário da superfície. Os mecanismos 1, 2 e 3 contribuem para a formação do pescoço entre as partículas cristalinas em contato, não contribuindo, todavia, para a densificação, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Por outro lado, no mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na interseção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Isto somente será possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão através do contorno de grão dá-se em dois estágios consecutivos: difusão de material através do contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

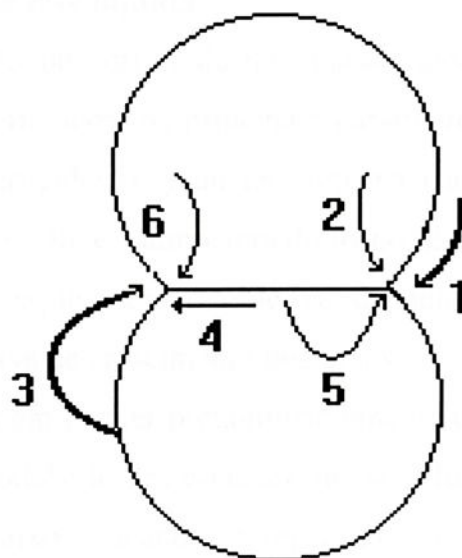


FIGURA 5 - Caminho da difusão no processo de sinterização no estado sólido.<sup>137</sup>

TABELA 2 - Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço.<sup>91,137</sup>

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte de massa	Sumidouro
1	Difusão pela Superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Difusão por Evaporação/Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão por Contorno de grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de Grão	Pescoço
6	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

### 2.9.3 Sinterização via fase líquida

Para a obtenção de corpos de alta massa específica a partir de pós metálicos e óxidos cerâmicos, os principais parâmetros a serem trabalhados são o tamanho de partículas, o grau de compactação dos pós, o ciclo e a temperatura de sinterização, e a atmosfera do forno. Em alguns casos utilizam-se aditivos de sinterização, com o objetivo de aumentar o coeficiente de difusão e diminuir a taxa de crescimento dos grãos.

Nos materiais com caráter predominantemente covalente, a mobilidade e o coeficiente de autodifusão das espécies que se difundem através do sólido são extremamente baixos, quando comparados com os sólidos iônicos, tornando, na prática, extremamente difícil a sinterização dos mesmos pelos mecanismos de difusão no estado sólido. Faz-se, portanto, necessário a adição de outras substâncias para ativar o processo de densificação, via formação de fase líquida.<sup>137</sup>

### 2.9.4 Mecanismo de sinterização via fase líquida

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial, que decresce com o decorrer do processo pela eliminação das interfaces sólido/vapor, com o surgimento da interface sólido/sólido ocorre, nesse caso, a substituição dos poros por contornos de grãos, bem como, pelo aumento do tamanho dos grãos.<sup>59</sup> O transporte de massa dá-se por meio dos seguintes caminhos:

- a) difusão no estado sólido via rede e contorno de grão;
- b) formação de fase líquida, com fração volumétrica de fase líquida geralmente menor que 5,0%, tendo como requisito a solubilidade do sólido no líquido e molhamento do sólido pelo líquido;
- c) pela formação de líquido viscoso, mecanismo predominante nos vidros e nas cerâmicas com alto percentual de fase vítrea.

O mecanismo de sinterização via fase líquida de uma mistura de pós cerâmicos ou metálicos envolve os seguintes estágios, iniciados logo após a fusão de um ou mais dos componentes da mistura:

- rearranjo das partículas;
- solução/reprecipitação; e
- coalescência.

Para que ocorra uma excelente densificação à temperatura de sinterização, devem ser atendidos três requisitos básicos:

- formação apreciável de fase líquida;
- solubilidade do sólido no líquido; e
- relação de molhamento entre as fases.

### 2.9.5 Condições de molhabilidade de um sólido por um líquido

A eliminação da interface sólido/vapor durante o processo de sinterização via fase líquida ocorre quando a fase líquida cobre as partículas sólidas, e isto depende da molhabilidade sólida pelo líquido, Figura 6.

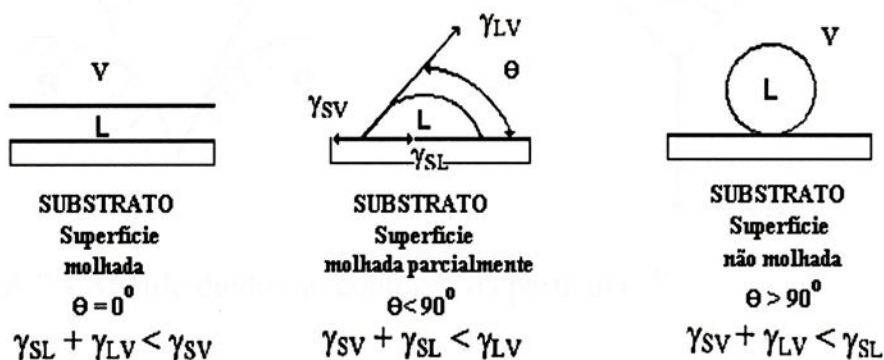


FIGURA 6 - Ilustração para  $\theta=0^\circ$  (molhamento total do sólido pelo líquido),  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  (molhamento parcial do sólido pelo líquido) e  $\theta > 90^\circ$  (não ocorre molhamento do sólido pelo líquido).<sup>126</sup>

$$\theta = \arccos\left[\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}\right] \quad (1)$$

onde:

$\theta$  = ângulo de contato;

$\gamma_{LV}$  = energia interfacial na superfície líquido/vapor;

$\gamma_{SL}$  = energia interfacial na superfície sólido/líquido;

$\gamma_{SV}$  = energia interfacial na superfície sólido/vapor;

$\gamma$  = tensão superficial;

S = sólido;

L = líquido; e

V = vapor.

Alem do ângulo de contato ( $\theta$ ), a densificação pelo processo de sinterização em fase líquida depende do ângulo diedro  $\Phi$ . Este ângulo é formado na junção, onde as partículas sólidas interceptam o líquido (Figura 7). O ângulo diedro é dado pela Equação 2.

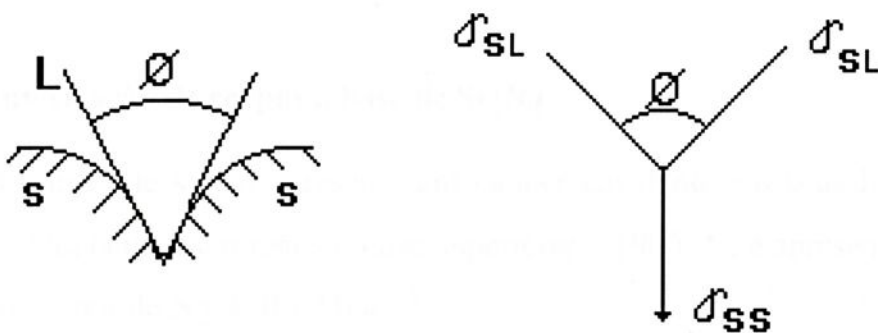


FIGURA 7 - Ângulo diedro no contorno da partícula.<sup>138</sup>

$$\Phi = 2 \arccos\left[\frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}}\right] \quad (2)$$

onde:

$\Phi$  = ângulo diedro;

$\gamma_{SL}$  = energia interfacial na superfície sólido/líquido; e

$\gamma_{SS}$  = energia interfacial na superfície sólido/sólido.

### 2.9.6 Sinterização ativada

A sinterização ativada consiste em mudar as propriedades superficiais das partículas constituintes do pó através de um agente ativador do processo de sinterização. Para esse fim, existem vários métodos de ativação dentre eles, há aditivos que resultam na formação de uma fase líquida, aditivos que resultam na formação de novas fases sólidas, e outros.

A principal função do ativador é promover aumento da força motriz do processo (a partir do aumento da tensão superficial e/ou área superficial) e aumentar a taxa teórica de sinterização através da criação de mecanismos adicionais de transporte de massa.

Pelo processo de sinterização ativada, tem-se uma redução significativa na temperatura de sinterização, em relação à sinterização sólida.<sup>115</sup> Como exemplo, pode-se citar a sinterização do tungstênio. Através desse processo, a temperatura de sinterização deste metal é da ordem de 1400 °C, enquanto que através da sinterização no estado sólido a temperatura seria da ordem de 2800 °C.

### 2.9.7 Sinterização de corpos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

O nitreto de silício apresenta um caráter covalente em suas ligações atômicas. Dissocia-se em temperaturas superiores a 1900 °C, e apresenta uma pressão de vapor de N<sub>2</sub> de 0,1 MPa.<sup>115</sup>

Se, por um lado, a natureza covalente das ligações do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permitem-lhe vantajosas propriedades mecânicas, constituem-se, por outro lado, num sério obstáculo para uma plena densificação do material durante o processo de sinterização. Grandes barreiras de energia têm de ser superadas para a formação e movimento de defeitos estruturais que permitam a sinterização por difusão. Como a densificação (contração macroscópica) de compactados a partir de um pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se realiza principalmente por mecanismos de

difusão por contorno de grão e/ou volumétrica, aditivos químicos e altas temperaturas são necessários para elevar o coeficiente de difusão da espécie controladora do processo, que se acredita ser o nitrogênio.<sup>49</sup> Além dos aditivos que são utilizados para melhorar principalmente as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, estuda-se também a devitrificação da fase vítrea intergranular em fases cristalinas.<sup>27,66</sup>

A utilização de óxidos como aditivos permite a sinterização via fase líquida. O processo ocorre em três estágios, a saber:

- a) o primeiro estágio exibe a densificação mais rápida e prossegue por rearranjo de partículas na presença de uma fase líquida;
- b) o segundo estágio ocorre por uma reação de solução e reprecipitação de soluto, onde predominam os mecanismos de difusão; e
- c) o terceiro estágio envolve a coalescência de cristalitos.

### 2.1.10 Sinterização reativa do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (RBSN)<sup>117</sup>

O nitreto de silício sinterizado reativamente (RBSN) é obtido através da prensagem do pó de silício, a frio, seguido por aquecimento, sob atmosfera de nitrogênio. A reação neste processo está discriminada a seguir:



Os fatores essenciais para a obtenção de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de alto desempenho pelo processo RBSN são a composição e pureza do material de partida, a massa específica a verde (antes da queima) do compacto, a temperatura da reação e a composição do gás empregado.

O produto final obtido é bastante poroso. Geralmente, a porosidade do compacto a verde após a prensagem a frio situa-se aproximadamente entre 40 e 50% da massa específica aparente e, mesmo após a nitretação, permanece entre 17 e 20%.

Um outro fator que influencia no processo é a espessura do corpo a ser sinterizado, que deve ser no máximo de 20 mm. Acima desse valor, a nitretação da parte interna torna-se difícil. Pelo método da sinterização reativa, a resistência mecânica do corpo sinterizado não alcança valores muito elevados.

A resistência mecânica a quente pode ser superior àquela obtida em corpos sinterizados por outros métodos. A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) situa-se entre 2,3 e 4,2 MPa m<sup>1/2</sup>.

### 2.11 Sinterização normal do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NSSN)

Para a obtenção do corpo sinterizado de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pelo processo NSSN, misturam-se primeiramente o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e os óxidos adequados para a promoção da fase líquida no processo de sinterização. Após prensagem a frio, o compacto a verde é sinterizado a temperaturas entre 1700 e 1800 °C, sob atmosfera de nitrogênio puro. Através desse processo é possível a obtenção de cerâmicas à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> relativamente densas, com 2,0 a 5,0% de porosidade. Os aditivos de sinterização formam nesse caso, uma fase líquida com a sílica na superfície das partículas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Como exemplos de aditivos de sinterização, têm-se os seguintes óxidos: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que atuam como formadores de fase líquida, sendo a quantidade utilizada entre 3,0 e 15% em peso. Impurezas, tais como Na<sub>2</sub>O, CaO e K<sub>2</sub>O, presentes no material de partida, afetam extremamente a qualidade do sinterizado final.

Como muitos dos óxidos usados para a promoção da sinterização formam fases intergranulares amorfas, seu uso excessivo diminui a resistência mecânica a altas temperaturas. Uma forma efetiva de reduzir essa degradação consiste em reduzir a adição dos referidos óxidos, ou o uso daqueles que

formam materiais com ponto de fusão elevado, ou que evaporem durante a sinterização. Outra alternativa para minimizar a quantidade de aditivo de sinterização consiste na utilização de pós mais finos, para melhorar a sinterabilidade.

### 2.12 Sinterização sob pressão a quente do $\text{Si}_3\text{N}_4$

Vários tipos de aditivos de sinterização já foram experimentados. Todavia, a adição de quantidades excessivas traz prejuízos às características mecânicas dos corpos sinterizados. Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica a quente, reduzindo a fase vítrea presente nos contornos de grãos, sem prejuízo ao processo de densificação, têm-se utilizado processos de sinterização com aplicação de pressão externa (prensagem uniaxial a quente e prensagem isostática a quente).

### 2.13 Sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ sob pressão uniaxial a quente (HPSN)

Nessa técnica utiliza-se normalmente o grafite como molde durante o aquecimento. Devido à baixa resistência à compressão do mesmo, a pressão máxima exercida é, neste caso, de 40 MPa. O atrito do pó com a parede do molde não permite uma perfeita homogeneidade na aplicação das tensões. Numa seção cilíndrica, quando a razão  $L/D$  for menor que um (1), as dificuldades são poucas, mas para  $L/D$  entre 1 a 3, os problemas como a fricção com as paredes do molde e distribuição de pressão ao longo do compacto, tornam-se importantes. Quando  $L/D$  for maior que três (03), a prensagem a quente só pode ser realizada em casos muito refinados e com técnicas altamente desenvolvidas.<sup>13,121</sup>

O método necessita de aditivos semelhantes aos usados para a obtenção do nitreto de silício sinterizado à pressão atmosférica, porém, em menor quantidade, e temperaturas na faixa de 1550 a 1800 °C. A prensagem uniaxial



a quente, associando pressão e temperatura, fornece corpos sinterizados mais densos, utilizando-se menores quantidades de aditivos. O mecanismo atuante no processo de sinterização e densificação ocorre através da fase líquida e a pressão adicional desenvolvida por esse método faz com que haja um aumento da força motriz responsável pelo processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

O método tem o inconveniente de só permitir a fabricação de peças com geometrias simples, com características anisotrópicas, devido à resistência mecânica ser maior na direção em que a carga é aplicada.

#### 2.14 Sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ por prensagem isostática a quente (HIPSIN)

Por esse método, o problema de anisotropia que ocorre no processo de sinterização sob pressão uniaxial é minimizado ou eliminado, permitindo a fabricação de peças de formas variadas, com excelentes propriedades mecânicas.

O nível de pressão utilizado nesse processo é de 100 a 300 MPa. A esse nível de pressão o material pode atingir um excelente grau de densificação, a temperaturas em torno de 50 a 70% da sua temperatura de fusão, praticamente sem aditivos de sinterização. Porém, a pressões mais baixas, aditivos como  $\text{Y}_2\text{O}_3$  devem ser acrescentados.<sup>135</sup>

O mecanismo de sinterização predominante nesse processo de densificação é o de difusão pelos contornos de grãos, onde a força motriz para a difusão está relacionada com a diferença entre a energia livre de superfície das partículas e as áreas sob pressão entre as partículas adjacentes.

Existem vários no método de se densificação por meio da prensagem isostática a quente, como por exemplo:

a) os componentes pré-conformados são colocados num recipiente fabricado em vidro de sílica e outros materiais, submetido a vácuo e sinterizado a alta temperatura sob alta pressão de gás. Com isso, o vidro utilizado como molde

amolece e envolve toda a superfície do compacto, isolando-o do meio externo;

b) densificação final por HIPSN, após pre-sinterização do compacto pelo processo NSSN. O referido compacto é re-sinterizado a alta pressão de gás sem a necessidade de utilizar-se recipiente, porque, após a pré sinterização, o material não apresenta mais poros abertos.

O método HIPSN necessita de infra-estrutura relativamente cara, cuidados com a segurança e um controle rigoroso dos processos. Portanto, é um método de custo extremamente elevado.

## 2.15 Comportamento mecânico dos materiais cerâmicos

É crescente o interesse das indústrias na aplicação dos materiais cerâmicos denominados de cerâmicas especiais ou técnicas. No entanto, a sua aplicação como componentes estruturais é relativamente restrita.

Consideram-se cerâmicos especiais os óxidos e os cerâmicos predominantemente covalentes. Os principais óxidos cerâmicos são: alumina “branca” ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a zirconia parcialmente estabilizada e a alumina “preta”. Esse é um cerâmico misto óxido/carbeto ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$ ). Os principais cerâmicos não óxidos usados para o corte ou para material de desgaste são os nitretos e carbeto, como o nitreto de silício, de titânio e de boro e os carbeto de silício, de titânio, tungstênio e de boro.

Estes materiais apresentam alta resistência termomecânica, elevada dureza mesmo com o aumento da temperatura, resistência ao desgaste e à corrosão, elevada resistência à deformação e, no geral, estabilidade química superior à dos metais duros (carboneto de tungstênio). Por outro lado, apresentam baixa tenacidade, principalmente à temperatura ambiente e baixa resistência ao choque térmico.



Na Tabela 3, apresentam-se as propriedades típicas de cerâmicas estruturais para fins tribológicos.

TABELA 3 – Propriedades típicas de cerâmicas estruturais.<sup>31</sup>

Cerâmica Propriedade	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PSZ	BN	SiC	TiC	AlN
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,2	5,4	4,0	5,75	2,25	3,2	4,9	3,26
Dureza HV (Kgf/mm <sup>2</sup> )	1600	2000	1900	1250	280	2600	3000	1300
Tenacidade à Fratura (MPa m <sup>1/2</sup> )	5,0	--	4,0	8,0	--	3,5	4,0	2,7
Coef. Expansão Térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	3,0	8,5	8,0	13	0,8 - 7,5	4,5	8,5	6
Condutibilidade Térmica (W/mk)	22	50	23	2,5	14-21	80	50	100
Módulo de Elasticidade (GPa)	300	--	390	240	45-70	440	450	320

Essas diferenças nas propriedades mecânicas de cada composto cerâmico os levam à diversificação no seu emprego.

Na Tabela 4, apresentam-se as aplicações típicas de cerâmicas estruturais para fins tribológicos.

O uso de cerâmicas, pela sua dureza em altas temperaturas, torna-se importante no desenvolvimento de ferramentas de corte, permitindo alcançar maiores velocidades e/ou avanços no corte, bem como em outras aplicações tribológicas.<sup>132</sup>



TABELA 4 – Aplicações de cerâmicos para fins tribológicos.<sup>126</sup>

<b>Cerâmico</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Ferramentas de corte (aços), revestimentos, proteção ao desgaste químico, vedantes de válvulas
<b>PSZ</b>	Aplicações de choque mecânico
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	Ferramentas de corte (ferro fundido cinzento), componentes de turbinas, motores, chumaceiras, vedantes, revestimentos, instrumentos de precisão
<b>TiN</b>	Abrasivo, revestimento
<b>BN-hex</b>	Lubrificante sólido
<b>SiC</b>	Componente de turbinas, abrasivos de retificação, ferramentas de desgaste
<b>TiC</b>	Hélices de turbinas, componentes de motores, revestimentos

### 2.15.1 Dureza dos cerâmicos

A dureza dos cerâmicos depende da sua composição química, teores de impureza e dopante, tamanho de grão, grau de cristalinidade, porosidade, orientação cristalográfica, e outros fatores intrínsecos, como a temperatura de ensaio, atmosfera ou ambiente químico.<sup>14,94</sup>

A dureza do nitrato de silício diminui com o aumento da quantidade de fase intergranular, em geral mais frágil que o grão cristalino. Os valores de dureza dos vidros são tomados com cargas extremamente baixas ( $\leq 0,1\text{kgf}$ ), inferiores aos valores críticos para fratura extensiva, e qualquer que seja o modo de cedência da fase intergranular, frágil ou plástica, a sua resistência mecânica é inferior. Verifica-se assim um aumento do tamanho da indentação no corpo cerâmico com o aumento do teor de fase amorfa. As características reológicas da fase amorfa intergranular são determinantes na dureza a quente

( $T > 1000$  °C) dado o aparecimento dos mecanismos de cedência mecânica nos limites de grão ativados termicamente, tal como a fluência viscosa.

A porosidade reduz o volume resistente a solicitações mecânicas, reduzindo a coesão estrutural, onde se concentram as tensões residuais, diminuindo a dureza dos cerâmicos. Verificou-se também que a dureza de materiais porosos é menos sensível à temperatura que a de materiais densos.<sup>126</sup>

### 2.15.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura de um material,  $K_{Ic}$ , é um indicador da sua ductilidade ou fragilidade, isto é, da sua capacidade de, sob carga, fraturar com ou sem suporte de deformação plástica.

Assim como a dureza, a tenacidade à fratura também diminui com o aumento da porosidade, quer por diminuição do volume, quer por aumento de tensões residuais e concentração de tensões nos poros.<sup>106</sup>

A resistência à propagação de trincas está relacionada com a maior ou menor dissipação de energia por mudança de direção das trincas, na sua ramificação em trincas menores e, ainda, no arrancamento de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  alongados, mecanismos estes absorvedores de energia. Desta forma, microestruturas finas ricas em fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com maiores valores de razão de aspecto, conduzem a maior tenacidade à fratura.<sup>126</sup>

São diversos os valores de  $K_{Ic}$  disponíveis na literatura, em função dos tipos de aditivos de sinterização utilizados, encontrando-se valores entre 3 a 7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Na sinterização de pós com diferentes teores iniciais de fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com sistema de aditivos  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>121-123</sup> consegue-se atingir um valor de 10  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  com grãos  $\beta$  longos (razão de aspecto  $R_A > 4$ ).<sup>46</sup>



## 2.16 Materiais cerâmicos para ferramentas de corte

As ferramentas de corte de materiais cerâmicos podem ser fabricadas com arestas definidas.

Os óxidos, carbeto e nitreto são usados como materiais na fabricação das referidas ferramentas de corte por possuírem elevada dureza, excelente estabilidade química e alta resistência à compressão em temperaturas elevadas ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Existem basicamente três classes de materiais cerâmicos, para a confecção de ferramentas de corte: óxidos puros, óxidos mistos e nitretos.

## 2.17 Classificação e aplicação dos materiais cerâmicos como ferramentas de corte para usinagem<sup>1,46</sup>

### a) Ferramentas à base de Alumina (branca)

São as tradicionais cerâmicas à base de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com ou sem adição de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ). Essa classe de ferramentas é recomendada para usinagem de ferro fundido.

### b) Ferramentas à base de Alumina, mista (marrom)

À base de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com nitreto de titânio ( $\text{TiN}$ ), essa classe de ferramentas é recomendada para usinagem de materiais duros, tais como aço e ferros fundidos endurecidos.

### c) Ferramentas à base de Alumina, mista (preta)

À base de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com carbeto de titânio ( $\text{TiC}$ ), é recomendada para usinagem de ferro fundido.

### d) CERMET

É um material composto, constituído normalmente de fases cerâmicas e fases metálicas (níquel, carbeto ou nitreto de titânio e o carbeto de



molibdênio). Essa classe de ferramentas é recomendada para usinagem de aço (operação de desbaste e acabamento).

#### e) Cerâmica à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Essa classe de ferramentas de corte é a mais recente. Foi desenvolvida para possibilitar a fabricação de ferramentas com vantagens em relação às anteriores, quais sejam maior resistência à flexão, menor fragilidade e boa resistência ao choque térmico. Nessa classe incluem-se os SiAlONs, cujo nome tem origem em sua composição química (Silício (Si), Alumínio (Al), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N)). Suas características principais são um pouco diferentes das do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. A presença do oxigênio faz com que seu comportamento seja um intermediário, entre as cerâmicas covalentes e aquelas à base de óxidos.

### 2.18 Geometria da ferramenta de corte de material cerâmico

As ferramentas de corte de material cerâmico são frágeis, nas arestas de corte, podendo ocorrer lascas ou fraturas. É recomendada a utilização de canto chanfrado com inclinação negativa. O aprimoramento na técnica de fabricação, nas propriedades mecânicas e na rigidez das ferramentas fabricadas já permite o uso de geometria de inclinação positiva.

A Figura 8 mostra pastilhas com ângulo de ponta mais comuns, desde a pastilha redonda até aquela com ângulo de 35 graus, na superfície lateral de folga.

A escala 1 da Figura 8 indica que, com relação à resistência da aresta de corte (S), quanto maior o ângulo de ponta (à esquerda), maior a resistência. Com relação à versatilidade e acessibilidade (A), as pastilhas à direita são superiores.

A escala 2 indica que a tendência à vibração (V) aumenta para a esquerda enquanto a exigência de potência (P) é mais baixa para a direita.

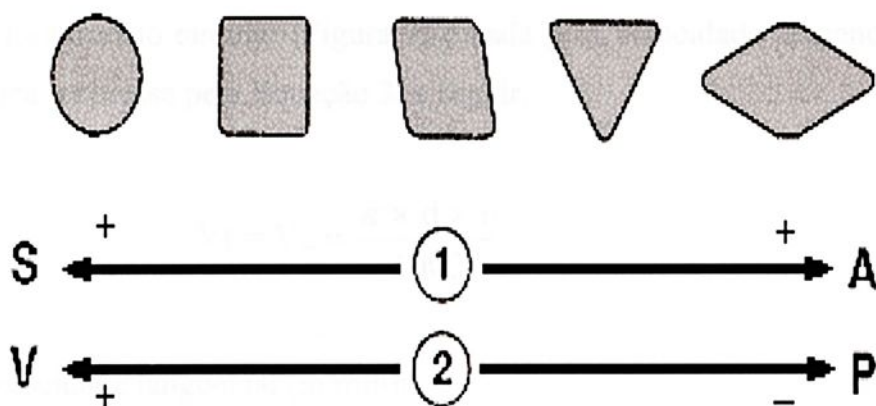


FIGURA 8 - Ângulo de ponta das ferramentas.<sup>46</sup>

## 2.19 Usinagem

A demanda mundial para aplicação de insertos cerâmicos na usinagem gira em torno de 5,0% do volume total de insertos. Existem várias classes de ferramentas cerâmicas para usinagem, cada uma delas indicada para determinados materiais. Aquelas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , são aplicáveis ao torneamento de aço, super liga e ferro fundido. A seguir, serão abordados alguns conceitos básicos de torneamento e desgaste de ferramentas de corte.

### 2.19.1 Torneamento

O torneamento é uma operação que tem como objetivo efetuar a usinagem através do corte de um material qualquer por meio de uma ferramenta. É necessário, nesse caso, que o material ou a ferramenta se movimentem, um em relação ao outro, a uma velocidade constante. O meio para determinar ou comparar a rapidez desses movimentos é a velocidade de corte ( $V_c$ ). A velocidade é o espaço percorrido pela ferramenta (metros) durante o corte de um material qualquer em um determinado espaço de tempo (minutos ou segundos).

A velocidade de corte na usinagem onde o corte é realizado através de um movimento circular (Figura 9) é dada pela velocidade tangencial ou periférica, expressa pela Equação 3, a seguir.

$$V_t = V_c = \frac{\pi \times d \times n}{1000} \quad (3)$$

onde:

$V_t$  = velocidade tangencial (m/min);

$V_c$  = velocidade de Corte (m/min);

$2r = d =$  diâmetro da peça no caso de torneamento (mm); e

$n =$  número de rotações por minuto (rpm).

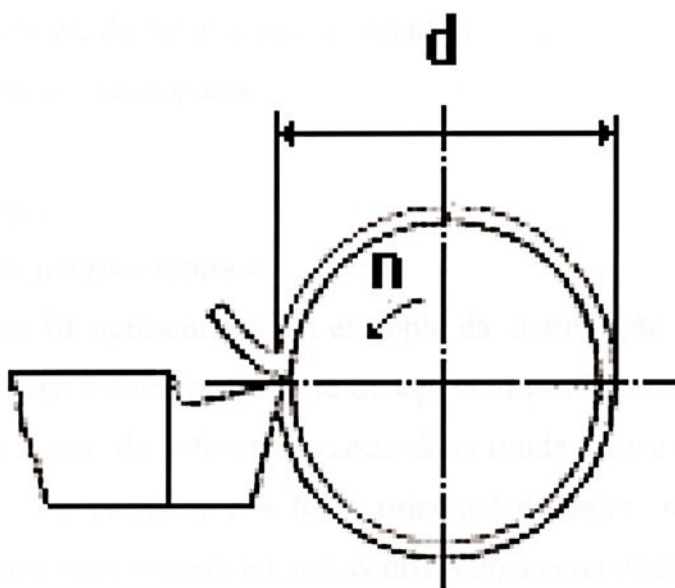


FIGURA 9 – Torneamento.<sup>96</sup>

Obs: A divisão de  $V_c$  por 1000, visa à transformação do diâmetro de milímetros para metros.

### 2.19.2 Calor desenvolvido no torneamento

Grande parte da potência consumida no torneamento de uma peça é convertida em calor. Calcula-se que cerca de 99% do trabalho de deformação plástica, de formação de cavaco e de deslizamento sobre a superfície da ferramenta é convertido em calor, que é dissipado no cavaco, na peça que está sendo usinada e na pastilha de corte.<sup>126</sup> O calor responsável pelo aquecimento da ferramenta é gerado na interface entre o cavaco e a superfície da mesma.

A temperatura desenvolvida na superfície de uma ferramenta de corte cerâmica na usinagem a alta velocidade atinge facilmente os 1200 °C.<sup>9</sup> Esse efeito é considerado o fator limitante na taxa de remoção de cavacos na operação de torneamento com ferramentas cerâmicas.

A distribuição de temperatura na ferramenta de corte pode ser obtida por diversas técnicas, dentre as quais são citados:

- a) medição direta por termopares;
- b) radiação;
- c) perfis de dureza;
- d) características microestruturais.

Na Figura 10, apresenta-se um exemplo da distribuição de temperatura na ferramenta, peça e cavaco, no corte de aço com pastilha de metal duro.<sup>128</sup> Observa-se que a zona de deformação secundária (onde ocorre o deslizamento entre o cavaco e a pastilha) é a fonte principal de calor, resultando num máximo de temperatura superficial, que ocorre a uma certa distância do vértice de corte.

Uma análise da distribuição de temperaturas calculada por elementos finitos, com base nas propriedades térmicas típicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mostra que o gradiente térmico é elevado na superfície da ferramenta na linha correspondente à profundidade de corte.

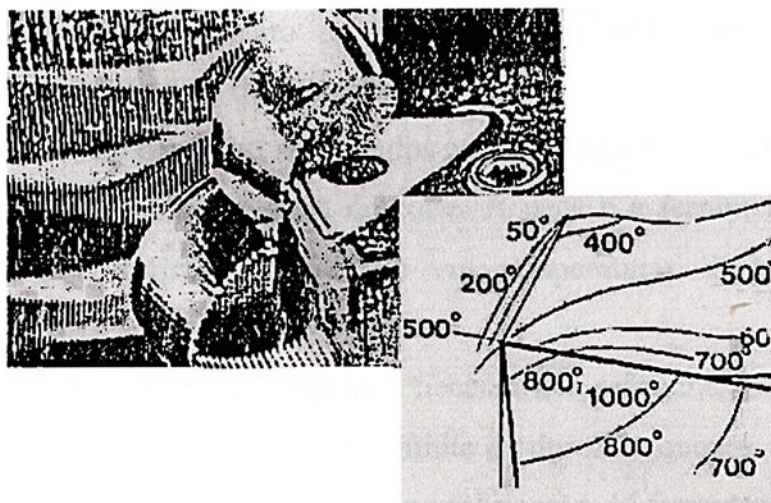


FIGURA 10 - Perfis de temperatura no cavaco e pastilha de corte.<sup>140</sup>

### 2.19.3 Usinagem de ligas metálicas com pastilhas de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Os ferros fundidos e as ligas de níquel (Inconel, Incaloy) são os materiais mais indicados para serem usinados com ferramentas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As taxas de remoção de material com as ferramentas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são muito superiores às possíveis com ferramentas convencionais. Esse tipo de ferramenta é utilizada na usinagem desses materiais, com alta velocidade de corte, nas indústrias automobilística e aeronáutica.<sup>22</sup>

### 2.19.4 Usinagem sem refrigeração

São cada vez mais freqüentes os argumentos a favor da usinagem de materiais, em geral, sem uso de fluido de corte, tendo conseqüentemente crescido o interesse pelo torneamento sem refrigeração. Os fluidos lubrificantes representam, em média, 15% dos custos de produção de uma peça. Além disso, as conseqüências danosas para o meio ambiente do uso desses fluidos refrigerantes são em número suficiente para justificar uma abordagem mais crítica do problema. Os maquinários, controles, métodos de medição e ferramentas para usinagem estão cada vez mais disponíveis para se adaptarem a esses novos caminhos. O desenvolvimento de modernas pastilhas

tem permitido o torneamento de materiais com alta dureza, com alta performance, sem o uso de fluidos refrigerantes.<sup>10</sup>

Os fluidos de corte têm sido usados pelas indústrias, por várias décadas, para refrigerar e lubrificar a zona de corte. A peça e a ferramenta recebem fluxo contínuo de fluido, resultando em temperaturas mais baixas de usinagem.

Nas ferramentas de aço rápido, é necessária a refrigeração da aresta de corte, para que a mesma não exceda o limite de dureza a quente. Atualmente, com o emprego de materiais cerâmicos na fabricação de ferramentas de corte, a necessidade do uso de fluidos de refrigeração reduziu-se drasticamente. Uma outra razão para o uso de fluidos de corte estava relacionada à melhora da evacuação e quebra de cavacos. Na usinagem moderna, todavia, os fluidos de corte não devem ser fundamentais para remover cavacos da zona de corte. Os cavacos devem ter um certo tamanho e formato, de tal forma que caiam facilmente nas esteiras da máquina, e sejam transportados para fora da mesma.

### **2.19.5 Máquinas operatrizes para torneamento**

As ferramentas cerâmicas possibilitam velocidades de corte excepcionalmente elevadas, a ponto de poderem ser empregadas somente quando as máquinas operatrizes oferecem condições de rigidez e potência que permitam tais velocidades. As máquinas operatrizes utilizadas para torneamento são o torno mecânico universal e, mais recentemente, o torno automático com comando numérico.

### **2.20 Torno mecânico universal**

É um tipo de torno que, embora possua grande versatilidade, não oferece grandes possibilidades de fabricação em série. O uso de ferramentas cerâmicas é complicado nesse tipo de equipamento, tendo em vista ser o processo de operação manual, o que pode ocasionar um impacto da ferramenta



contra a peça a ser usinada, causando a falha catastrófica da referida ferramenta.

## **2.21 Torno automático com comando numérico (CN)**

O comando numérico é hoje uma das mais modernas ferramentas aplicáveis a processos de fabricação em máquinas operatrizes.

As principais virtudes do trabalho executado com o comando numérico são o dinamismo, a qualidade (precisão e acabamento), a racionalidade e a facilidade na solução de problemas complexos de usinagem, sem a necessidade de adoção de equipamentos ou dispositivos especiais.

O comando numérico é um dispositivo eletrônico capaz de receber informações por meio de entrada própria, compilar (processar) essas informações e transmiti-las em forma de comando à máquina operativa, de modo que esta, sem intervenção do operador, realize as operações na seqüência programada.

Os tornos automáticos com comando numérico têm grande capacidade de remoção de cavaco e executam todas as funções possíveis de torneamento (tornear, roscar, fazer canais, etc.). São máquinas de alto grau de precisão e repetibilidade, sendo de construção rígida e sólida, o que permite o uso de insertos cerâmicos, obtendo dos mesmos o máximo de rendimento.

## **2.22 Desgaste das ferramentas de corte**

Se a ferramenta de corte, ao ser solicitada durante a operação de usinagem, resistir à fratura catastrófica ou à deformação plástica a temperaturas elevadas, o desgaste vai ocorrer de forma progressiva e apresentará, normalmente, as três formas mostradas na Figura 11.

i) O defeito do tipo (A) é uma depressão na face de ataque, como resultado da passagem do cavaco. A craterização excessiva provoca o enfraquecimento da



aresta de corte, podendo romper-se e provocar um acabamento ruim, além do aumento do consumo de potência.

A craterização é resultante do atrito do cavaco na superfície de saída da pastilha e a difusão atômica gerada por elevadas temperaturas nessa mesma região.

ii) O defeito do tipo (B) é um desgaste linear, formando uma pista de desgaste na face de saída principal pelo contato entre a superfície metálica e a ferramenta. Esse tipo de desgaste ocasiona acabamento ruim e peças fora de tolerância. O desgaste linear pode ser provocado por velocidade de corte demasiadamente elevada ou insuficiente resistência ao desgaste da pastilha.

iii) O defeito dos tipos (C e D) são entalhes nas arestas principal e auxiliar de corte, nos pontos correspondentes, respectivamente, ao avanço e à profundidade de corte. Estes tipos (C e D) ocasionam um desgaste excessivo na superfície lateral de folga, e pode levar à quebra da ferramenta.

Os parâmetros usuais de desgaste representam-se na seção da pastilha, esquematizada na Figura 12. As medidas desses parâmetros são feitas através de métodos ópticos (lupa, estereoscópio), diretamente ou por meio de seções preparadas metalograficamente.<sup>95</sup>

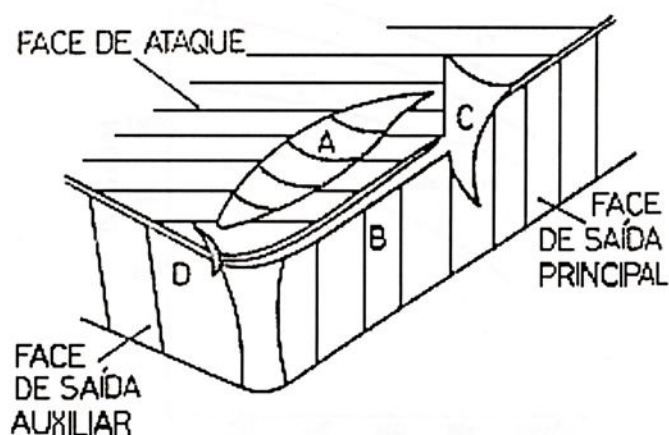


FIGURA 11 - Forma de desgaste da ferramenta (A) desgaste em cratera; (B) desgaste linear; (C e D) entalhes na aresta de corte.<sup>96</sup>

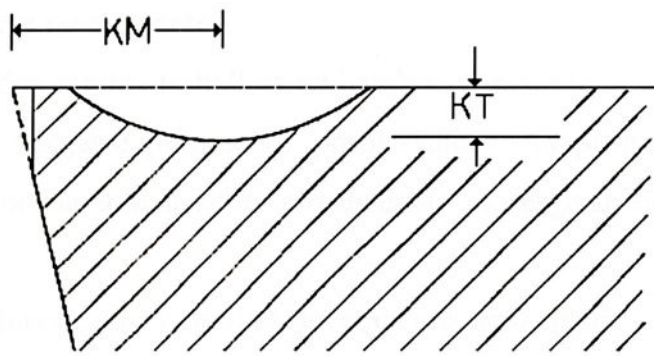


FIGURA 12 - Parâmetros de desgaste.<sup>95</sup>

Onde:

VB - desgaste linear médio na face de saída;

KT - profundidade máxima de craterização na face de ataque;

KM - distância entre a aresta de corte e o centro da cratera de desgaste.

### 2.23 Dureza da ferramenta de corte

A dureza é uma propriedade de grande importância na estabilidade de corte da ferramenta. Em geral, os materiais cerâmicos para corte quanto a dureza a quente, são superiores aos metais duros, especialmente a temperaturas elevadas, como podemos observar na Figura 13, a seguir.

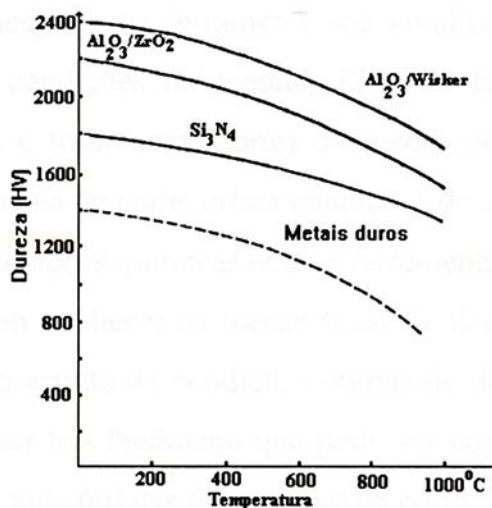


FIGURA 13 - Gráfico de dureza em função da temperatura, de ferramentas cerâmicas e metal duro.<sup>96</sup>

## 2.24 Resistência ao desgaste

Apesar dos muitos trabalhos realizados no assunto, a quantificação dos fenômenos de desgaste permanece problemática. As propriedades que são normalmente correlacionadas com a resistência ao desgaste são a tenacidade e a dureza.<sup>132</sup>

A alta dureza, em combinação com alta tenacidade e geometrias que evitam de certa forma cavacos irregulares, são, sem dúvida, fatores decisivos no aumento da resistência ao desgaste de ferramentas de corte.

A variedade de processos complexos de atrito, associados ao corte do material a ser usinado, exige que os fatores que controlam o desgaste da ferramenta sejam definidos para cada aplicação específica.

Na usinagem ocorre a deterioração da superfície da ferramenta, como resultado de processos químicos e mecânicos, que podem agir em combinação para produzir uma variedade de mecanismos de desgaste operativo. O grau para o qual estes processos contribuem para o desgaste da ferramenta de corte depende da composição química, das propriedades físicas e mecânicas da ferramenta, e dos materiais a serem usinados.

Para projetar e otimizar um material de ferramenta de corte para uma aplicação específica, são requeridas informações consideráveis, com respeito ao mecanismo de desgaste da ferramenta sob condições de corte específico (força, temperatura, condições ambientais). Elevadas temperaturas produzidas pela fricção (atrito) e tosamento (corte) do metal reduzem as propriedades mecânicas da ferramenta de corte, criam condições de choque e fornecem uma força motriz para interações químicas entre a ferramenta e a peça de trabalho.

O interesse em conhecer os mecanismos de desgaste,<sup>111</sup> quantificar as respectivas taxas e o estudo de condições ótimas de domínio de mecanismos deve-se ao fato de ser um fenômeno que pode ser controlado e minimizado, aumentando assim a vida útil das ferramentas de corte.

Estimando-se o valor do coeficiente de desgaste por meio de ensaios laboratoriais adequados, é possível dimensionar os componentes de desgaste



de um sistema (material a ser usinado/ferramenta de corte) para um determinado tempo de vida da ferramenta.<sup>55,102,</sup>

## 2.25 Materiais compósitos carbono reforçado com fibras de carbono

O carbono está presente em vários materiais, como carvão, petróleo, diamantes, plásticos e, mais recentemente, na fibra de carbono e no compósito de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC).<sup>47</sup> O desenvolvimento do compósito CRFC, também conhecido por compósito carbono/carbono (C/C), foi posterior ao dos materiais plásticos reforçados com fibras de carbono (PRFC), razão essa motivada por aplicações envolvendo altas temperaturas<sup>113</sup>

O desenvolvimento da tecnologia de obtenção de compósitos C/C foi inicialmente estudado e desenvolvido em centros de pesquisa nos Estados Unidos e Europa, principalmente para aplicações militares, tais como: inserto de garganta de tubeira de foguetes e ogivas de mísseis balísticos. Os primeiros compósitos C/C foram obtidos utilizando-se tecidos de fibras de carbono de Rayon, impregnados com resina fenólica de alto rendimento. Segundo Thomas,<sup>130</sup> existem várias pesquisas sendo desenvolvidas sobre processamento de compósitos C/C. Os princípios de sua fabricação são documentados e a tecnologia usada é normalmente considerada confidencial; grandes esforços são realizados para manter o seu controle e há uma grande restrição de disseminação de informações, principalmente para outros países.

A relevância do emprego dos compósitos C/C na engenharia se deve a algumas de suas características como: elevadas resistências à ablação e ao choque térmico, boa resistência mecânica, alta rigidez e inércia química, elevada condutividade térmica e elétrica e baixa massa específica. Eles apresentam uma importante característica de manter grande parte destas propriedades em elevadas temperaturas. Entretanto, os custos associados na etapas de fabricação são muitos elevados, por exigirem longos períodos de tempos em elevadas temperaturas.<sup>34</sup>



A maior desvantagem do compósito C/C é estar sujeito à oxidação em temperaturas acima de 350 °C, onde há uma grande influência da oxidação sobre as propriedades mecânicas. Uma solução para amenizar esta questão é prover uma atmosfera inerte em situações de trabalho, ou fazer um recobrimento da superfície com materiais resistentes e inertes em altas temperaturas como, por exemplo, cerâmicas refratárias à base de carbetos ou nitretos.<sup>97</sup>

Com relação ao processo de fabricação, a operação final de acabamento do compósito C/C passa por um ou mais processos de usinagem. Portanto, o conhecimento de suas características de usinabilidade torna-se um ponto relevante para o desenvolvimento de materiais para ferramentas de corte e para o próprio aprimoramento do processo de obtenção do compósito C/C.<sup>30</sup>

## 2.26 Ensaio de usinabilidade

A usinabilidade não é uma grandeza específica de um dado material, tal como a resistência à tração, o alongamento, etc., mas sim, o efeito resultante da combinação de dois materiais, isto é, da combinação ferramenta/peça usinada. A rigor, o meio gasoso, líquido ou sólido, no qual se realiza a usinagem também influencia no processo.

A usinabilidade interessa aos fabricantes de materiais, consumidores, fabricantes de ferramentas, enfim, a todos aqueles que se envolvem na produção de peças por meio de usinagem.

Os resultados referentes à caracterização de uma operação de usinagem, tais como, forças de usinagem, desgastes de ferramentas, etc; são difíceis de serem analisados e interpretados, dada a multiplicidade de fatores que intervêm no fenômeno, quais sejam: velocidade de corte, profundidade de corte, avanço, geometria da ferramenta, combinação de materiais, aresta postiça de corte, etc. O número de combinações possíveis de todos estes fatores é muito grande. As ferramentas de corte para torneamento por exemplo, ficam submetidas a diferentes solicitações em serviço, para



diferentes operações e tipos de material. Dentre essas solicitações , as principais são:

- a) desgaste;
- b) fadiga térmica;
- c) choques térmicos;
- d) choques mecânicos.

O grande desafio dos fabricantes de ferramentas é produzir uma ferramenta que resista da melhor forma possível a essas solicitações. Ferramentas que apresentem boa resistência ao desgaste e à fadiga térmica são, normalmente, aquelas que apresentam elevadas durezas. São, todavia, suscetíveis à ruptura catastrófica, devido à baixa tenacidade. Os fabricantes tentam, então, produzir materiais que conciliem, de uma forma otimizada, valores elevados de resistência a choques térmicos e mecânicos.

Para se avaliar o desempenho de uma ferramenta de corte, deve-se efetuar o acompanhamento contínuo da mesma em uso, analisando-se sua superfície de corte após cada operação de usinagem. Consegue-se, dessa forma, verificar o principal mecanismo atuante em cada uso.

Existem inúmeros métodos de ensaios de usinagem para julgar o comportamento peça/ferramenta. Dependendo do método empregado, o ensaio de usinabilidade pode ser de longa ou curta duração. Os ensaios de curta duração apresentam a vantagem de necessitarem de um consumo mínimo de material a ser usinado e de serem realizados num tempo relativamente pequeno. Porém, quando se deseja traçar as curvas de vida de uma ferramenta, para um determinado material, com uma boa precisão, deve-se recorrer aos ensaios de longa duração. Nesses ensaios, a aresta cortante, trabalhando em condições normais de usinagem, deve ser destruída ou gasta durante o ensaio. Necessitam, portanto, um tempo de ensaio muito longo, além de um gasto elevado de material.<sup>126</sup>

## 2.27 Usinagem de compósitos C/C

Muitas técnicas de usinagem podem ser aplicadas no corte de materiais compósitos reforçados com fibras de carbono, sendo elas convencionais e não convencionais. Os processos não convencionais, como: usinagem por ultrassom, laser, eletro-erosão, corte por jato d'água abrasivo, plasma e outros, são utilizados com algumas restrições, devido à características de degradação térmica, de limite máximo de espessura, de condutividade térmica e de absorção de umidade do compósito. Os principais processos convencionais de usinagem vêm sendo largamente utilizados, como: furação, torneamento, fresamento, retificação, corte abrasivo, etc. No entanto, a escolha do processo de usinagem dependerá do tamanho e da geometria da peça, precisão e acabamento, número de peças do lote, disponibilidade de máquina e ferramental e, principalmente, da detenção de tecnologia e prática corrente da usinagem do compósito.<sup>77</sup>

Devido a sua heterogeneidade e anisotropia, os compósitos proporcionam diversas dificuldades durante o processo de usinagem. As suas características de usinabilidade implicam em requisitos e condições essencialmente diferentes daqueles usados no corte de metais. A elevada abrasividade das fibras eleva a temperatura de corte que, combinada com flutuações de esforços, traz tensões termomecânicas à ponta da ferramenta<sup>6</sup>

A baixa condutividade térmica dos compósitos e o tipo de cavaco, removido na forma de pó (pobre condutor de calor), fazem com que a ferramenta seja o principal meio de dissipação de calor. Ou seja, há uma grande concentração de calor na região de corte na ponta da ferramenta. Desse modo, a ferramenta deve possuir propriedades como elevada resistência à ruptura, à fluência, e à fadiga, elevada dureza, boa condutividade térmica, e tenacidade à fratura. Portanto, a seleção adequada da ferramenta é de grande importância para o êxito da usinagem de compósitos.<sup>80</sup>

## 2.28 Tribologia

Durante os últimos 20 anos, os cerâmicos estruturais avançados têm constituído o principal ponto de referência na investigação e desenvolvimento de novos materiais para aplicações tribológicas. O interesse crescente pelos cerâmicos estruturais, alicerçados nos progressos recentes no domínio da ciência dos materiais, tem resultado no aparecimento de novos materiais com propriedades únicas, entre os quais se destacam os cerâmicos à base de nitreto de silício.

Apesar de apresentarem uma ductilidade e tenacidade à fratura mais baixas que os materiais metálicos, os cerâmicos à base de nitreto de silício possuem um conjunto notável de propriedades, que incluem uma elevada dureza que se conserva para uma ampla gama de temperaturas, boa resistência ao choque térmico e baixa reatividade química, que os tornam bastante atrativos para aplicações tribológicas. São, por isso, candidatos potenciais, sujeitos a condições extremas, tais como as que ocorrem em certos componentes de motores de combustão interna ou em pastilhas de corte por arranque de aparas (cavacos).

Nos últimos anos, tornou-se significativo o número de trabalhos publicados no domínio do comportamento tribológico dos cerâmicos de nitreto de silício, quer em deslizamento como pares próprios, quer sobre outros cerâmicos. Porém, não têm sido encontrados trabalhos dedicados ao estudo do comportamento tribológico desses cerâmicos quando em deslizamento sobre compósitos carbono/carbono. Esse fato traduz-se necessariamente numa escassez de resultados de atrito e de desgaste relativos a pares que envolvam o contato de cerâmicos de nitreto de silício com compósitos carbono/carbono.

De acordo com estudos publicados, verifica-se que o comportamento ao atrito e desgaste dos cerâmicos de nitreto de silício é complexo e pode ser controlado por um conjunto de mecanismos bastante distintos, tais como a deformação plástica, microfratura e reações triboquímicas. Diversos parâmetros de funcionamento e do material, como a umidade relativa do ar,

velocidade de deslizamento, temperatura, dureza, volume de fase intergranular e porosidade, vêm afetar fortemente o comportamento tribológico destes cerâmicos.

Com a complexidade e a diversidade que revestem o comportamento ao atrito e desgaste dos cerâmicos, o estudo do seu comportamento tribológico torna-se imprescindível sempre que é desenvolvido um novo material cerâmico com real potencial para aplicações tribológicas, bem como quando este possa vir a integrar um par tribológico ainda não caracterizado.

### 2.28.1 Mecanismo de desgaste

O material pode ser retirado da superfície por separação física de átomos, dissolução química ou fusão. A extração física de átomos cobre uma larga gama de casos distintos,<sup>111</sup> ocorrendo os dois últimos casos apenas sob condições severas (cargas, velocidades, temperaturas e reatividades elevadas).

Existem diferentes mecanismos de desgaste, quais sejam:

- a) adesão;
- b) abrasão;
- c) dissolução química;
- d) corrosão;
- e) erosão;
- f) microfadiga; e
- g) corrosão de contato (Fretting).

Cada forma de desgaste provoca remoção de material por um ou mais mecanismos diferentes, sendo a adesão e abrasão os mais importantes sob o ponto de vista de interações mecânicas (exemplo: ação de corte) entre duas superfícies.<sup>3,55</sup>

Também provocam desgaste abrasivo partículas soltas que atravessam a zona de contato proveniente de desgaste adesivo, corrosivo, ou de fadiga, ou até partículas estranhas ao sistema.<sup>102</sup>

### 2.28.2 Coeficiente e taxa de desgaste

A taxa de desgaste,  $t_d$ , corresponde à razão entre o volume de desgaste,  $V$ , e a distância de deslizamento,  $L$ , entre os corpos em movimento relativo a carga e velocidade constantes.<sup>55</sup>

$$T_d = V/L \quad (4)$$

O coeficiente de desgaste,  $K_d$ , corresponde à razão entre a taxa de desgaste,  $t_d$ , e a carga normal aplicada,  $N$ .<sup>55</sup>

$$K_d = t_d/N \quad (5)$$

A substituição da Equação 4 na Equação 5, Conduz a:

$$K_d = V/NL \quad (6)$$

### 2.28.3 Coeficiente de atrito

O coeficiente de atrito depende da combinação entre as naturezas químicas dos materiais envolvidos, da geometria dos componentes e das condições operatórias. A própria duração de contato, modificações topográficas e triboquímicas da superfície em movimento relativo fazem variar no tempo a força de atrito

Na Figura 14 apresenta-se, a título de exemplo, um registro gráfico característico da evolução do coeficiente de atrito resultante do deslizamento de um pino em nitreto de silício sobre aço para: temperatura  $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Velocidade  $v=0,5\text{ms}^{-1}$ , e carga  $p=5\text{N}$ .

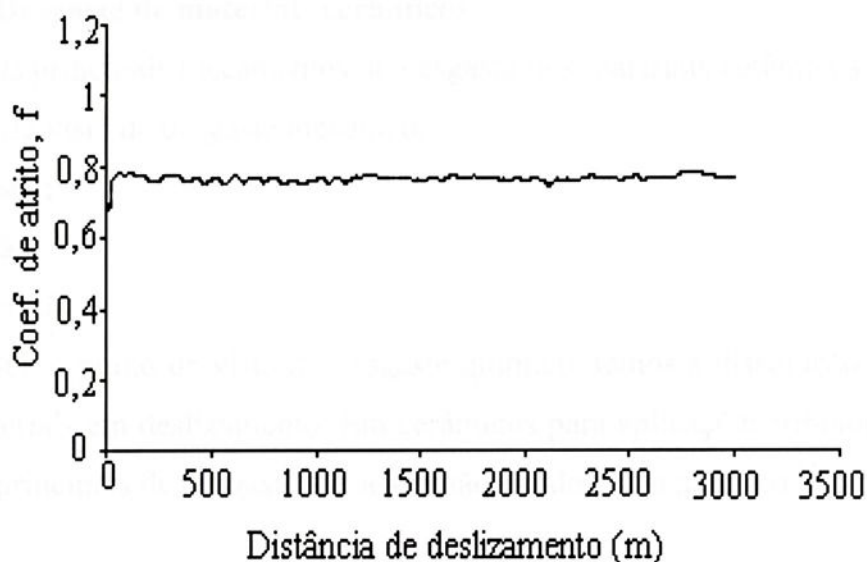


FIGURA 14 – Coeficiente de atrito resultante do deslizamento de um pino de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre aço.<sup>51</sup>

Na Tabela 5, são apresentados, como exemplo, valores de coeficientes de atrito de diversos materiais, com deslizamento sobre superfícies limpas, sem lubrificação, carga normal (1,0 a 10N), baixa velocidade de deslizamento (1,0 a 2,0m/s), à temperatura ambiente (22 a 28 °C).

TABELA 5 - Coeficiente de atrito para superfícies limpas não lubrificadas<sup>108-114</sup>

Material em Contato	Coef. de Atrito (f)
Cobre/Chumbo	0,2
Bronze Fosforoso/Aço (0,13C, 3,42%Ni)	0,3
Carb. Tungstênio/Carb. Tungstênio	0,35
Ferro fundido/Ferro fundido	0,4
Latão (70/30)/Aço (0,13 C, 3,42%Ni)	0,5
Aço (0,13C, 3,42%Ni)/ Aço (0,13C, 3,42%Ni)	0,8
Grafite/Grafite	0,1 – 0,5
Borracha (polietano)/ Aço (0,13C, 3,42%Ni)	1,2

#### 2.28.4 Desgaste de materiais cerâmicos

Os principais mecanismos de desgaste nos materiais cerâmicos são, sob o ponto de vista de desgaste mecânico:

- a) abrasão;
- b) adesão;
- c) lamelação.

Sob o ponto de vista do desgaste químico, temos a dissolução química dos materiais em deslizamento. Em cerâmicos para aplicações tribológicas, as formas principais de desgaste são a abrasão e o desgaste químico.<sup>51</sup>

#### 2.28.5 Desgaste por abrasão de materiais cerâmicos

Nos cerâmicos, materiais frágeis, sob cargas de contato elevadas, partículas abrasivas e/ou rugosidade elevada, geram sulcos de dimensão suficiente para iniciar fissuras, originando abrasão por fratura frágil das superfícies.<sup>19</sup>

Na fratura frágil torna-se determinante a dureza e a tenacidade.<sup>51</sup> A dureza determina o tamanho da indentação e a tenacidade determina a propagação da fratura e a remoção de material.

Nos cerâmicos, as microestruturas superficial e sub-superficial, influem, na ação abrasiva pela presença de poros, fases intergranulares frágeis ou zonas muito transformadas.<sup>51</sup> Os cerâmicos porosos apresentam maior desgaste. Os poros tendem a diminuir a resistência ao desgaste e atuarem como pontos de ancoragem das asperezas acelerando o processo destrutivo por lapidação.

#### 2.28.6 Desgaste por dissolução química de materiais cerâmicos

Esse tipo de desgaste é conhecido como desgaste reativo (triboquímico), em situações de deslizamento com dissolução e/ou transformação de um ou mais constituintes do cerâmico.



As reações triboquímicas afetam a componente mecânica do desgaste, modificando o estado de tensão e influenciando a resposta do material. Nos cerâmicos, como o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{SiC}$ , os processos triboquímicos podem ser favoráveis para a preservação da superfície, por passivação, onde camadas finas oxidadas protegem do desgaste. Nos óxidos mais correntes para aplicações tribológicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ), apesar de menos sensíveis ao oxigênio atmosférico do que os cerâmicos não óxidos, a indução tribo-mecânica das reações resulta na ativação de mecanismos de corrosão sob tensão.<sup>51</sup>

Das reações triboquímicas pode resultar um filme compósito entre as superfícies, de menor resistência ao corte que os materiais base, que pode atuar como uma película sólida lubrificante.<sup>52</sup> O desgaste de materiais cerâmicos pode ser descrito como uma seqüência de polimentos e oxidações para cargas e velocidades baixas, ou oxidação, fissuração e lamelação da camada de óxido para altas cargas e velocidades. Nesse caso, em cerâmicos como o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o filme de óxido pode ser removido e o desgaste incrementado.<sup>51</sup>

O processo de incremento da atividade química nos sistemas tribológicos é explicado pelo efeito simultâneo do aquecimento por atrito com temperaturas superficiais temporárias (temperatura relâmpago) que aumentam as taxas de reação química. O aumento da densidade de defeitos superficiais e defeitos atômicos, criam caminhos preferenciais de difusão que favorecem as mesmas reações químicas. A própria exposição de superfícies renovadas pela deformação plástica ou fratura acelera a cinética da transformação química superficial.

### **2.28.7 Desgaste severo e moderado**

Na Tabela 6, é apresentada uma classificação usual para distinção das situações de desgaste moderado e severo.

TABELA 6 - Parâmetros de desgaste moderado e severo<sup>108</sup>

Parâmetros	Desgaste	
	Moderado	Severo
HV Abrasivo/HV Superfície	<1	>1
Rugosidade Superficial, Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,05 - 0,5	>10
Coefficiente de Desgaste, $K_d$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	< $10^{-14}$	> $10^{-13}$

Procura-se desenvolver sistemas tribológicos nos quais a diminuição ou a ausência de lubrificação não conduza à redução das performances tribológicas, idealmente com coeficiente de desgaste  $K_d < 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ , e de atrito  $\mu < 0,15$ , independentemente da velocidade de deslizamento, da carga e da temperatura ambiente.

### 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram selecionadas seis misturas de pós cerâmicos, procurando-se minimizar a utilização de aditivos e obter materiais com propriedades físicas e mecânicas adequadas para aplicações estruturais. O processamento e a caracterização foram efetuados nos laboratórios da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Centro Técnico Aeroespacial, e na Universidade do Minho em Guimarães, Portugal.

#### 3.1 Preparação das composições

As composições estudadas foram à base de nitreto de silício aditivado com nitreto de alumínio (AlN), óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) e concentrado de terras raras (CTR, resultante da calcinação do carbonato de terras raras). A quantidade de AlN foi a mesma para todas as amostras (5% em peso). As percentagens de  $Y_2O_3$  e CTR, variaram entre 2,5% e 10% em peso, conforme discriminado na Tabela 7, seguinte.

TABELA 7 - Composições das amostras com aditivos de sinterização

Amostra	Composição % em peso			
	$Si_3N_4$	AlN	$Y_2O_3$	CTR
1(Y 2,5)	92,5	5,0	2,5	-
2 (Y 5,0)	90,0	5,0	5,0	-
3 (Y 10)	85,0	5,0	10,0	-
4 (CTR 2,5)	92,5	5,0	-	2,5
5 (CTR 5,0)	90,0	5,0	-	5,0
6 (CTR 10,0)	85,0	5,0	-	10,0

Obs: (Y) - óxido de ítrio e (CTR) - carbonato de ítrio e concentrado de terras raras.

### 3.1.1 Matéria-prima

As características dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlN}$  utilizados e os respectivos fabricantes estão apresentados na Tabela 8. O CTR, resultante da calcinação do carbonato ítrio e terras raras, possui alta concentração de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Os elementos que compõem o CTR e a respectiva porcentagem (aproximada) em massa estão representados na Tabela 9. O tamanho médio de partículas do CTR é de  $2,42 \mu\text{m}$ .

TABELA 8 - Características da Matéria-Prima (dados do fabricante)

Matéria Prima	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fabricante	Impurezas presentes (% em peso)	Massa Específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tamanho médio de Partícula ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Si}_3\text{N}_4$	14,03	H.C. Stark	O - 1,14 C - 0,17 Fe - 13 ppm Al - 380 ppm Ca - 35 ppm	3,19	0,87
$\text{Y}_2\text{O}_3$	15,50	H.C. Stark	-	5,01	0,59
$\text{AlN}$	8	H.C. Stark	Fe---0,05 O---2,0 C---0,1	3,25	1,21

TABELA 9 - Elementos que compõe o CTR e respectivas porcentagens (aproximada), em massa

Elementos	% em peso (aproximada)
$Y_2O_3$	75,875,8
$Dy_2O_3$	12,1
$Er_2O_3$	4,04
$Ho_2O_3$	1,94
$Tb_4O_7$	1,32
$Yb_2O_3$	0,97
$Gd_2O_3$	0,86
$Ce_2O_3$	0,46
$Tm_2O_3$	0,32
$Nd_2O_3$	0,21
$Sm_2O_3$	0,19
$Lu_2O_3$	0,08
$Eu_2O_3$	0,013

### 3.2 Moagem/Mistura

Efetuuou-se primeiramente a pesagem dos pós em balança analítica, procedendo-se a seguir à moagem/mistura dos mesmos em moinho de bolas, por 12 horas, a úmido. Utilizou-se, para esse fim, potes de nalgene, bolas de alumina como meio de moagem e álcool etílico como meio líquido.

Ao término do processo, as misturas foram filtradas, para retirada do álcool, e levadas a uma estufa à temperatura de 80 °C para secagem. As misturas foram, em seguida, desagregadas em almofariz de ágata com subsequente peneiramento em malha de 100 mesh.

### 3.3 Compactação a verde

A compactação dos pós, para a confecção dos corpos-de-prova, foi efetuada em duas etapas. Na primeira etapa, os corpos de prova foram compactados em matrizes de aço, com camisa flutuante, desenvolvidas e confeccionadas no CTA/IAE/AMR nas seguintes geometrias:

- a) barras prismáticas com 40 x 5 x 3 mm;
- b) pastilhas com 10 mm de diâmetro; e
- c) pastilhas quadradas com 17 x 17 x 5 mm.

A referida compactação foi executada efetuando-se, primeiramente, a pesagem dos pós, seguida do preenchimento dos moldes de forma homogênea. A carga de compactação utilizada na prensagem uniaxial a frio foi de 50 MPa, durante 30s, com subsequente descompressão com tempo de 60s. Os corpos-de-prova eram então retirados do molde para as operações subsequentes de processamento.

As matrizes utilizadas na confecção dos corpos-de-prova por prensagem uniaxial a frio estão representadas pelas Figuras 15 à 17, a seguir.

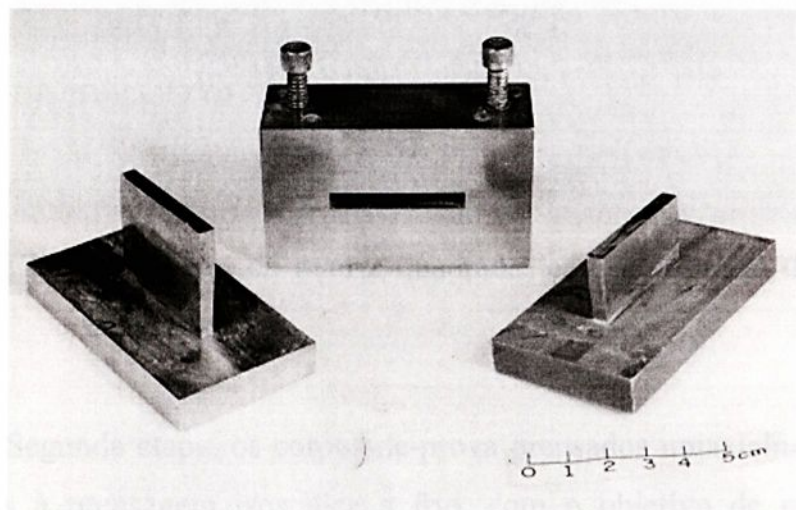


FIGURA 15 -Vista geral da matriz prismática, para a confecção de barras.

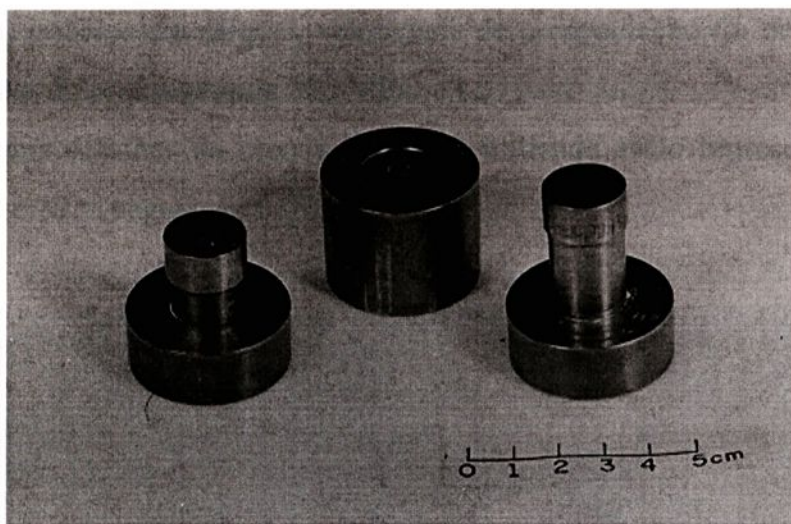


FIGURA 16 - Vista geral da matriz cilíndrica, para prensagem de pastilhas cilíndricas.

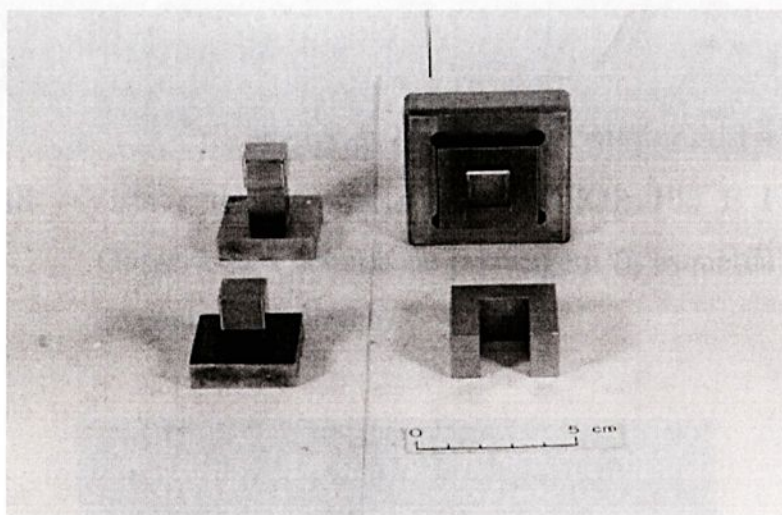


FIGURA 17 - Vista geral da matriz quadrada, para prensagem de pastilhas quadradas.

Na Segunda etapa, os corpos-de-prova prensados uniaxialmente foram submetidos à prensagem isostática a frio, com o objetivo de melhorar as propriedades a verde dos mesmos. Essa etapa foi realizada em uma prensa isostática tipo KIP 100 E, marca Paul Weber, capacidade de 100 toneladas. As amostras foram primeiramente encapsuladas a vácuo em moldes flexíveis de látex. Os referidos moldes foram, a seguir, colocados na câmara de

prensagem, imersos em óleo. A velocidade de compactação foi de 15 MPa/s, com pressão de prensagem de 300 MPa.

Alguns detalhes da prensa isostática utilizada estão representados nas Figuras 18 e 19, a seguir.

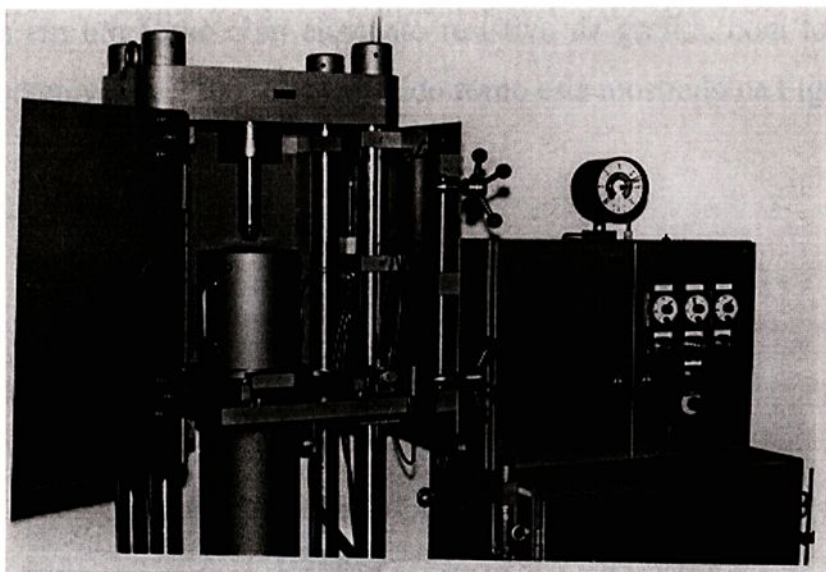


FIGURA 18 - Vista geral da prensa isostática KIP 100 E Paul Weber. Observa-se a câmara de prensagem (à esquerda) e o painel de controle (à direita).

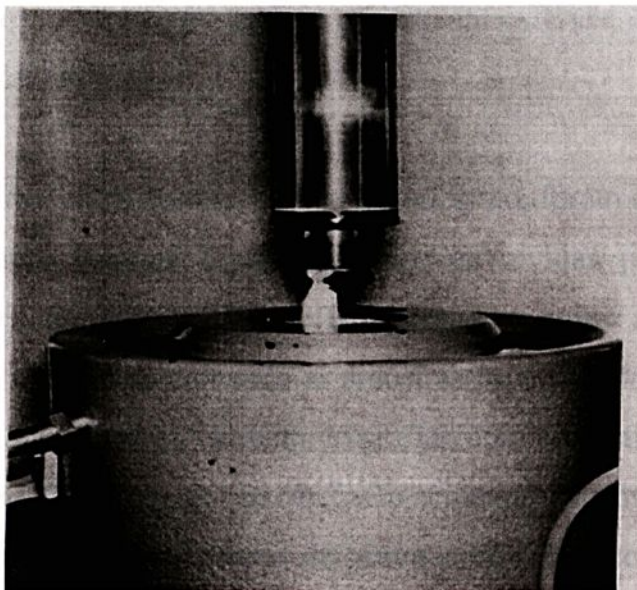


FIGURA 19 - Detalhe da câmara de prensagem isostática.

### 3.4 – Sinterização das misturas

As amostras foram sinterizadas, utilizando-se dois processos:

#### 3.4.1 Sinterização à pressão atmosférica

As sinterizações à pressão atmosférica dos corpos-de-prova foram realizadas em um forno com elemento resistivo de grafite, com temperatura máxima obtível de 2200 °C. O referido forno está mostrado na Figura 20.

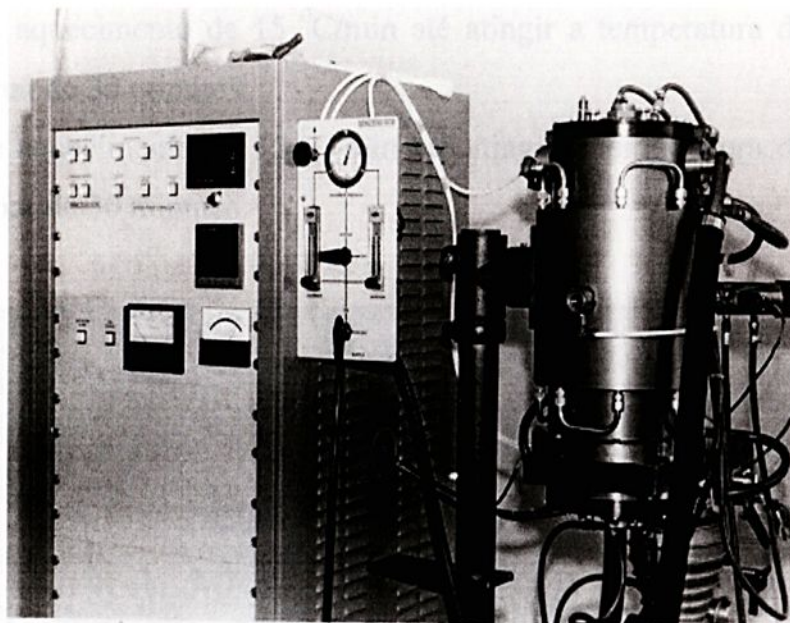


FIGURA 20 - Forno para sinterização à pressão atmosférica, em temperaturas até 2200 °C.

As amostras, antes de serem inseridas no forno, foram colocadas em um cadinho de grafite (Figura 21 à esquerda), envolvidas por uma mistura composta de 70% de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e 30% de BN, visando a evitar a perda do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por dissociação. O cadinho contendo as amostras foi colocado dentro de outro cadinho (Figura 21 à direita), também de grafite, com o objetivo de proteger o elemento resistivo do forno, no caso de fusão acidental do material.

As sinterizações dos corpos-de-prova aditivados com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, à pressão atmosférica, na temperatura

de 1750 °C, com patamar de 30 minutos, e taxa de aquecimento de 15 °C/min. Completado o tempo de patamar, o forno foi desligado com os corpos-de-prova permanecendo em seu interior até a temperatura ambiente. Esse ciclo para o processamento do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> já havia sido otimizado em trabalho apresentado anteriormente<sup>160</sup>.

As sinterizações dos corpos-de-prova aditivados com CTR foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, seguindo o procedimento descrito a seguir:

- a) taxa de aquecimento de 15 °C/min até atingir a temperatura de 1350 °C, com patamar de 30 minutos;
- b) taxa de aquecimento de 15 °C/min até atingir a temperatura de 1750 °C, com patamar de 30 minutos.

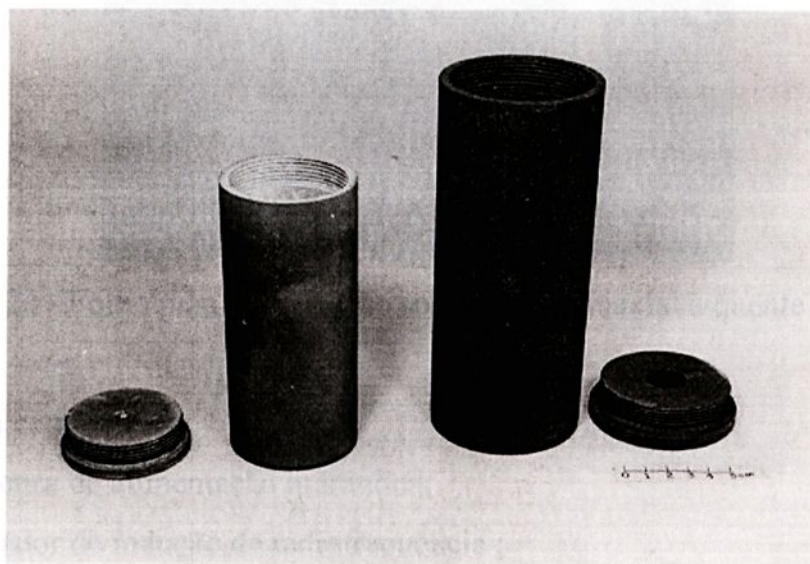


FIGURA 21 Vista geral dos cadinhos de grafite, interno (A, esquerda), e externo (B, direita).

### 3.4.2 Sinterização sob pressão uniaxial a quente

Com o objetivo de se efetuarem análises comparativas, foram realizadas sinterizações sob pressão uniaxial a quente em todas as composições estudadas.

Foi utilizado um equipamento de sinterização sob pressão uniaxial a quente, com capacidade de 30 MPa e temperatura máxima obtível de 2700 °C, (Figura 22).

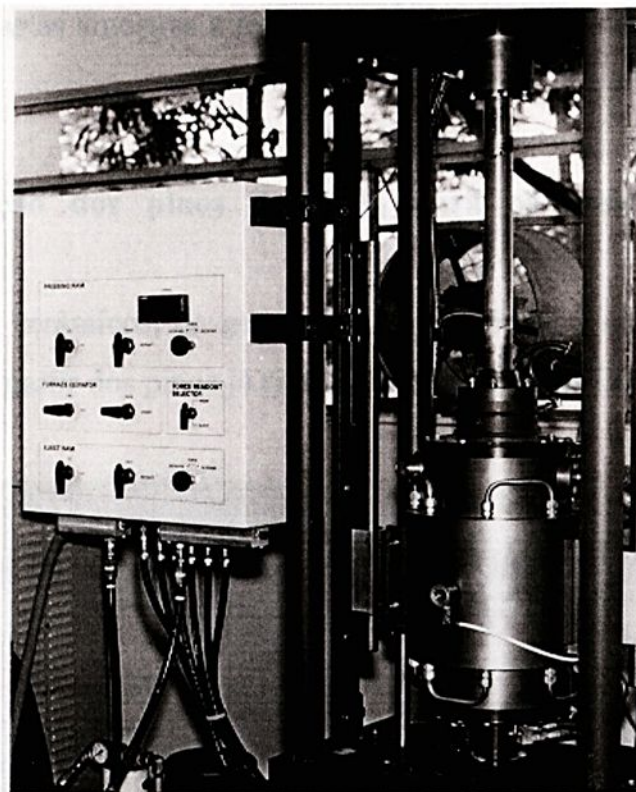


FIGURA 22 - Forno para sinterização sob pressão uniaxial a quente

O sistema compreende:

- a) uma prensa de alimentação hidráulica;
- b) um gerador de indução de radiofrequência ;
- c) sistema de controle de temperatura, pressão e deslocamento; e
- d) um forno resistivo, com elemento de grafite.

As ferramentas de prensagem, punções, espaçadores e molde (25 mm de diâmetro interno), constituem o corpo do molde e são fabricados em grafite de alta pureza.

As superfícies de grafite em contato com o pó a prensar são revestidos com uma camada fina de BN, aplicado por pintura, consistindo numa

suspensão de BN em etanol. A amostra do pó, com a composição utilizada, pesando cerca de 6,0 g, foi carregada entre os espaçadores de grafite e prensada a frio a uma pressão de 20 MPa por 1 minuto, sendo em seguida aquecida à velocidade de 15 °C/min, até atingir o patamar desejado, mantendo a press. Em todas as amostras a temperatura máxima de trabalho foi de 1750 °C.

### 3.5 Preparação dos pinos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ para os ensaios tribológicos laboratoriais

Os pinos cerâmicos, de geometria tronco-cônica e extremidade plana, foram obtidos a partir dos pinos já sinterizados no CTA/IAE/AMR, Figura 23.

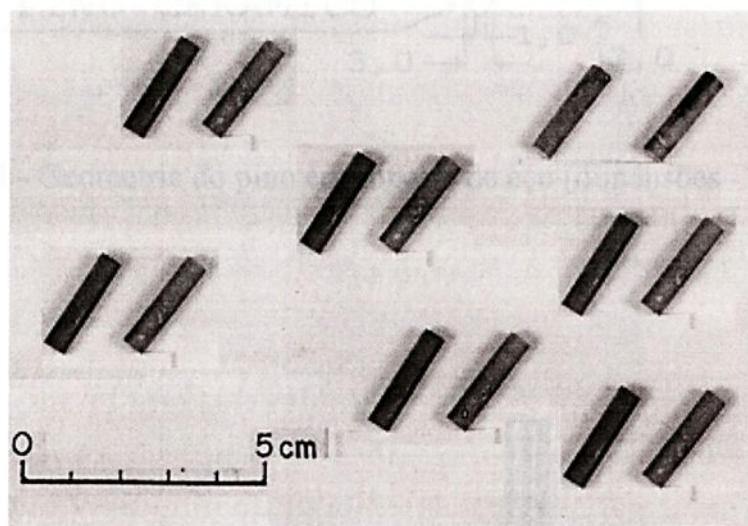


FIGURA 23 - Vista geral dos pinos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Antes da obtenção da geometria cônica das pontas dos pinos, os mesmos foram embutidos em suportes de aço inoxidável, por aquecimento do suporte de aço, resultando na geometria apresentada nas Figuras 24 e 25. Esse procedimento é necessário para facilitar o acoplamento do pino à máquina de ensaio (tribometro).

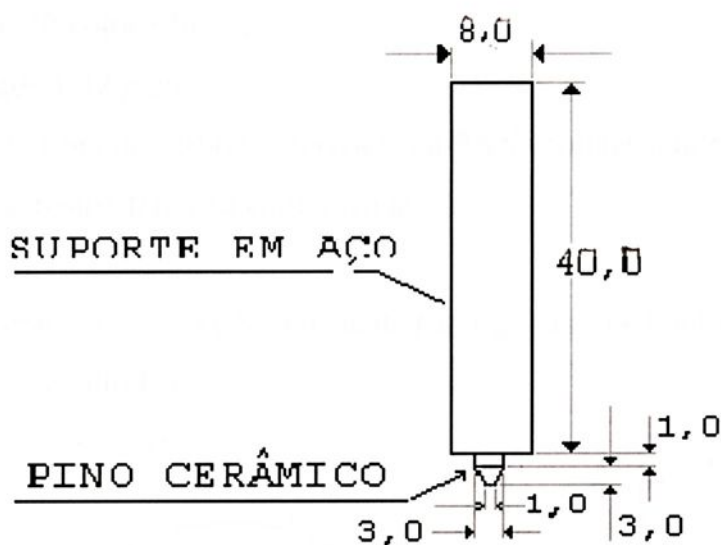


FIGURA 24 - Geometria do pino em suporte de aço (dimensões - mm)

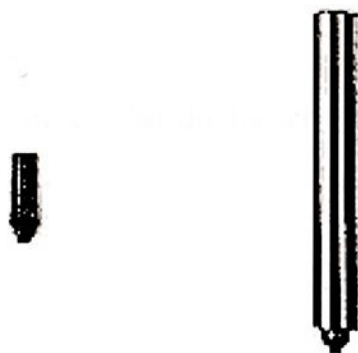


Figura 25 - Aspecto geral do pino confeccionado na Universidade de Aveiro.

Finalmente, a superfície onde ocorre o deslizamento sobre o disco é polida com pasta de diamante de  $3\mu\text{m}$ .

### 3.6 Preparação dos discos de C/C

Os discos de carbono/carbono foram confeccionados a partir de uma placa, fabricada pela KAISER AEROTECH, denominação KKARB, tipo A, com as seguintes características:

- tamanho 400x400x20mm;
- densidade 1,42 g/cm<sup>3</sup>;
- tecido de fibra de carbono, derivada da PAN (poliacrilonitrila)
- matriz de resina fenólica carbonizada.

Nas figuras 26 e 27 estão apresentadas a geometria final e o aspecto dos discos de compósito C/C.

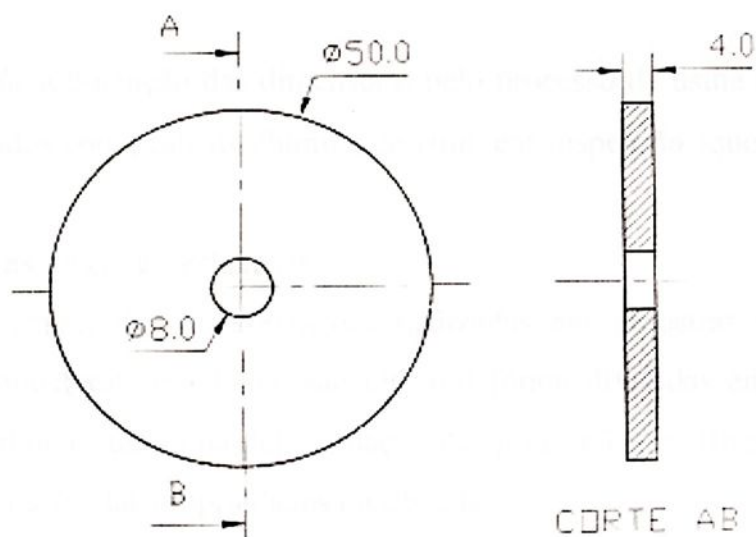


FIGURA 26 - Geometria e dimensões do disco de C/C (mm).

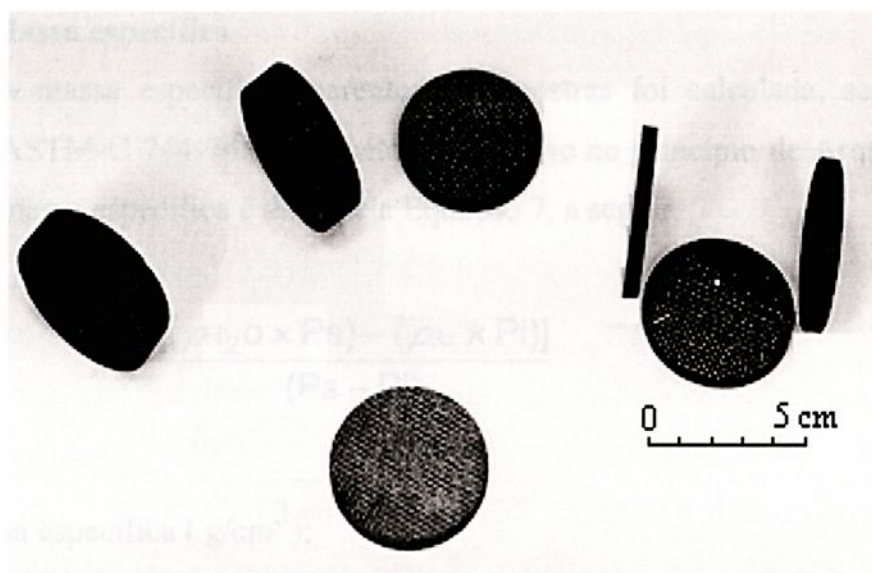


FIGURA 27 - Aspecto geral dos discos C/C.

Após a obtenção das dimensões, pelo processo de usinagem, os discos foram polidos com pasta de alumina de  $1\mu\text{m}$ , em suspensão aquosa.

### 3.7 - Etapas de caracterizações

As etapas de caracterizações realizadas nas amostras sinterizadas à pressão atmosférica e sob pressão uniaxial foram divididas em duas partes, sendo a primeira usada na determinação das propriedades físicas e a segunda na determinação das propriedades mecânicas.

#### 3.7.1 Tamanho médio das partículas

O tamanho médio de partículas foi determinada utilizando-se o equipamento Cilas 1064, acoplado a um micro-computador. O tamanho médio das partículas, neste caso, é determinado por raios laser, na suspensão de partículas, durante o processo de decantação.

### 3.7.2 Massa específica

A massa específica aparente das amostras foi calculada, segundo a norma ASTM-C 744-74. Esse método baseia-se no princípio de Arquimedes, onde a massa específica é dada pela Equação 7, a seguir.

$$\rho = \frac{[(\rho_{H_2O} \times P_s) - (\rho_{Ar} \times P_i)]}{(P_s - P_i)} \quad (7)$$

onde:

$\rho$  = massa específica ( $g/cm^3$ );

$\rho_{H_2O}$  = massa específica da água na temperatura do ensaio ( $g/cm^3$ );

$\rho_{Ar}$  = massa específica do ar na temperatura do ensaio ( $g/cm^3$ );

$P_s$  = peso da amostra seca (gf); e

$P_i$  = peso da amostra imersa em água (gf).

### 3.7.3 Análise por difração de raios-X

As análises por difração de raios-X, efetuadas nas amostras sinterizadas à pressão atmosférica e sob pressão uniaxial, foram feitas em um aparelho da marca Phillips modelo PW-1380/80, com tubo emissor de filamento de cobre. Utilizando-se fichas de identificação compiladas pela International Centre for Diffraction Data, foram identificados os compostos que se cristalizaram na fase intergranular, além das duas formas estruturais do  $Si_3N_4$ .

Na difração de materiais cristalinos, o tipo de estrutura destes influi nas intensidades e ângulos de perfis de difração de Bragg (isto é padrão de difração). Assim, substâncias com a mesma composição química mais diferentes estruturas da rede cristalina apresentam configurações de difração diferentes. Este fato faz com que a difração de raios-X seja utilizada para determinação tanto qualitativa como quantitativa das fases de uma substância.

Uma análise aproximada do percentual de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  das amostras com diferentes porcentagens de aditivos foi efetuada através da

comparação das intensidades relativas dos picos nos planos 210 (hkl). Foram consideradas as reflexões mais intensas (100%) das respectivas fases, utilizando-se a relação  $I\beta/(I\beta+I\alpha)$ , segundo procedimento recomendado por Gazzara e Messier.<sup>48</sup>

Utilizou-se para a obtenção das áreas sob picos imagens digitalizadas, dos difratogramas de difração de raios-X, obtidas em um scanner da marca EPSON modelo Perfection 600. As imagens foram obtidas com uma resolução óptica espacial de 300 dpi. Após a obtenção das imagens, as áreas sob picos foram obtidas utilizando-se um analisador de imagem Scion Image Beta 3b. As áreas utilizadas para o cálculo final foi a média de cinco medidas para cada pico, unidade utilizada pixels.

#### **3.7.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise da morfologia de grãos das seções transversal e longitudinal das amostras sinterizadas, polidas e atacadas com um reagente adequado (NaOH e KOH 1:1, à temperatura de 500 °C, por quatro minutos), foi efetuada utilizando-se de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSN/950.

Visando à melhoria da imagem obtida e facilidade na interpretação dos resultados, as amostras foram recobertas primeiramente com um filme de carbono e sobre o mesmo foi depositado um filme de ouro-paládio.

#### **3.7.5 Microdureza**

As medidas de microdureza das amostras foram determinadas através da microdureza Vickers com penetrador de diamante de 136°.

Foram realizadas 10 impressões. Utilizou-se, para estas medidas, um durômetro Wilson Tukon, modelo 1798.

Com a média do comprimento das diagonais das impressões, obteve-se a microdureza Vickers utilizando-se a Equação 8, a seguir.



$$H_V = \frac{2Q \sin^2 \frac{a}{2}}{L^2} \quad (8)$$

onde:

- $H_V$  = microdureza Vickers (kgf/mm);
- $Q$  = carga (kg);
- $L$  = comprimento médio da diagonal (mm); e
- $a$  = ângulo do penetrador de diamante.

Os valores de microdureza Vickers obtidos em kgf foram em seguida convertidos para GPa, utilizando-se a Equação 9, a seguir:

$$1GPa = 1,02 \times 10^2 \frac{kgf}{mm^2} \quad (9)$$

### 3.7.6 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi determinada pelo método de impressão Vickers, com penetrador de diamante de  $136^\circ$ , carga de 5,0 kg, para todas as amostras. Utilizou-se a Equação 10 para determinação do  $K_{IC}$  via impressão Vickers, que está apresentada a seguir.

$$K_{IC} = \frac{0,0726 \times Fa}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (10)$$

Onde:

- $K_{IC}$  = tenacidade à fratura ( $MPa \text{ m}^{1/2}$ );
- $Fa$  = carga aplicada (kgf); e
- $c$  = metade do comprimento da fissura provocada pela indentação (mm).

Os valores foram convertidos para MPa. Foram executadas dez indentações em cada amostra, determinando-se a média dos valores da tenacidade à fratura e os respectivos desvios padrão. A Figura 28 mostra um exemplo de indentação, com as trincas evoluindo a partir da marca do indentador.

Para se ter uma perfeita visualização dessas trincas, que se nucleiam nos vértices da impressão Vickers, é necessário que o corpo-de-prova esteja perfeitamente polido.

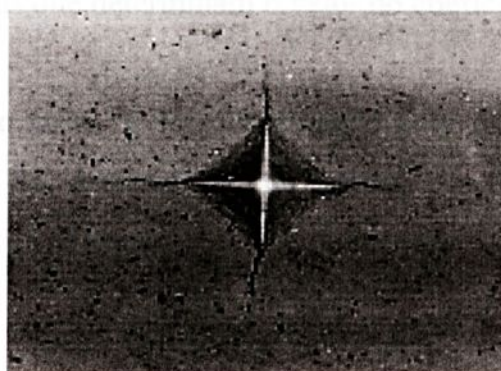


FIGURA 28 - Aspecto das trincas obtidas pelo método da impressão Vickers.

### 3.7.7 Coeficiente de atrito

Quando em funcionamento, o disco encontra-se em rotação e o pino parado, carregado sobre o disco, conforme se representa esquematicamente na Figura 29. A força tangencial de atrito,  $F_a$ , desenvolvida no contato pino/disco tende a arrastar o sistema porta pinos. Esta tendência é contrariada por uma célula de carga que transmite uma força de reação,  $F_c$ , que equilibra a ação da força de atrito, impedindo o arrastamento de todo o sistema porta pinos.

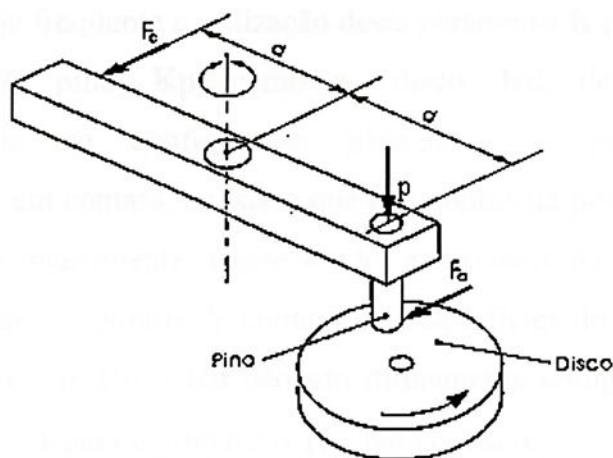


FIGURA 29 - Representação esquemática da montagem pino/disco e das forças que determinam o valor do coeficiente de atrito.

Coeficiente de atrito,  $f$ , foi quantificado pelo quociente entre a força tangencial de atrito,  $F_a$ , desenvolvida no contato e o valor da carga normal aplicada,  $p$ , Equação 11, a seguir.

$$f = \frac{F_a}{p} \quad (11)$$

### 3.7.8 Desgaste

Para a quantificação do desgaste nos pinos e discos foi adotado o coeficiente de desgaste,  $K$ , definido como o volume de desgaste por unidade de carga e por unidade de distância de deslizamento, Equação 12, a seguir.

$$K = \frac{V}{x \times p} \quad (\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}) \quad (12)$$

Sendo:

$V$  = Volume de desgaste ( $\text{m}^3$ );

$p$  = Carga normal (N);

$X$  = Distância de deslizamento (m).

Embora seja freqüente a utilização deste parâmetro **K** para quantificar o desgaste tanto do pino, **K<sub>p</sub>**, como no disco, **K<sub>d</sub>**, deve-se levar em consideração que na configuração pino/disco, o pino encontra-se permanentemente em contato, ao passo que nos pontos da pista de desgaste do disco o contato é intermitente. Desse modo, a distância de deslizamento, **x**, não é a mesma para os pontos de contato das superfícies do pino e do disco, pelo que os valores de **K<sub>p</sub>** e **K<sub>d</sub>** não são diretamente comparáveis, sendo a taxa de cobertura  $\varepsilon=1$  para o pino e  $\varepsilon \approx 10^{-3}$  para o disco.

O volume de desgaste é quantificado pela perda de peso dos pinos e discos, Equação 13, a seguir.

$$V = \frac{m_i - m_f}{d_t} \quad (13)$$

Sendo:

$m_i$  = massa inicial;

$m_f$  = massa final;

$d_t$  = massa específica do material.

### 3.8 Limpeza e pesagem dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram limpos em banho de álcool etanol em ultrason Struers modelo Metason 120, durante 15 minutos, com subsequente secagem num ventilador de ar quente Struers modelo Drybox-2 por um período de 20 minutos para os pinos e 1 hora para os discos de carbono/carbono, devido à porosidade das amostras. Para garantir que os corpos-de-prova estivessem isentos de umidade os mesmos foram colocados em um dessecador por um período de 12 horas.

A pesagem dos corpos-de-prova foi realizada numa microbalança Mettler AE 240, com precisão de 0,01mg. Para valor do peso foi considerada a



média de cinco (05) pesagens consecutivas, realizadas após a calibração da microbalança.

### 3.9 Parâmetros para os ensaios tribológicos

Os parâmetros de ensaios foram os seguintes:

lubrificação:	contato seco
temperatura:	variável de ensaio
meio:	variável de ensaio
carga normal:	5, 10, 20, 25 N
velocidade de deslizamento	3,5 m/s
distância de deslizamento	variável de ensaio

Fixando a velocidade de deslizamento, em função do raio da pista de deslizamento do disco a ser ensaiado, faz-se o cálculo da velocidade de rotação, Equação 14, a seguir

$$W = \frac{v}{2\pi r} \times 60 \quad (14)$$

Sendo:

w = velocidade de rotação (rpm);

v = velocidade de deslizamento pretendida (m/s);

r = raio da pista de deslizamento (m).

Com a distância de deslizamento que se deseja para cada ensaio, procede-se ao cálculo do tempo de ensaio, Equação 15.

$$t = \frac{L}{v} \quad (15)$$

Sendo:

t = tempo de ensaio (s);

L = distância de deslizamento pretendida (m);

v = velocidade de deslizamento pretendida (m/s).



Para que o teste decorresse automaticamente, controlado por computador, era necessário estabelecer a respectiva seqüência, indicando a velocidade de rotação, duração do teste e, se fosse o caso, a temperatura de aquecimento do disco.

### **3.10 Ensaios de atrito e desgaste**

O ensaio consiste na fixação do disco de carbono/carbono ao prato rotativo porta-discos, que possui liberdade de rotação no plano horizontal, e na fixação do pino ao braço de carga, com colocação da respectiva carga normal. O pino fica sobre o disco com dois graus de liberdade: um vertical, que permite o seu contato direto com a superfície do disco; outro horizontal, que se manifesta por ação de atrito no contato, ativando a célula de carga com deformação que é função do binário de atrito. Por programação de computador é feita a introdução dos parâmetros do ensaio, aquisição e o controle do mesmo.

Após a montagem cuidadosa dos corpos-de-prova, evitando contaminar as superfícies de deslizamento, era aplicada a carga normal por colocação de pesos concetricamente com o eixo do pino, que era mantida constante ao longo do teste.

#### **3.10.1 Controle e variação da umidade relativa**

A fim de controlar a umidade relativa do ar, a zona de teste foi envolvida por uma câmara em perspex, de modo a isolar o ambiente de teste da umidade natural existente no laboratório. Para a medição dos valores de umidade relativa, foi utilizada uma sonda termo-higrométrica digital da marca DIGITRON, modelo R 200, cujo sensor encontrava-se no interior da câmara. Dois orifícios, situados em paredes opostas da câmara, permitem o varrimento com ar seco, afetando dessa forma a umidade relativa. O ar seco ou úmido obtinha-se fazendo o ar proveniente de um compressor de ar passar através de um tubo contendo sílica-gel como dessecante, ou então através de uma coluna



de água, Regulando-se adequadamente o fluxo de ar seco ou úmido, conseguia-se obter valores de umidade relativa de  $2\% \pm 1,5\%$  e  $98\% \pm 1,5\%$ .

### 3.10.2 Aquecimento do disco de C/C

Neste trabalho realizaram-se testes com aquecimento do disco para temperaturas de 300 e 600 °C. O aquecimento até 300 °C foi proporcionado por uma turbina de ar quente KARL LEISTER S9C2. Para os testes a temperatura de 600 °C, foi utilizado um queimador de gás propano BULLFINH 4100. Para a realização desses testes, a zona de contato pino/disco foi envolvida por uma campânula em chapa de aço a fim de minimizar a dissipação de calor

A temperatura no disco era lida com um pirômetro de infravermelho RAYTEK, modelo ET2LT, e regulada por um controlador digital REX-F9.

### 3.11 Metodologia utilizada na fabricação das ferramentas de corte

Além dos corpos-de-prova utilizados para caracterização das composições estudadas, foram confeccionadas pastilhas dessas mesmas composições, que foram subsequenteamente transformadas em insertos para usinagem. Utilizou-se somente o método de sinterização à pressão atmosférica para a confecção das referidas pastilhas, tendo em vista que insertos produzidos por essa técnica apresentariam um custo menor de fabricação, em função da infra-estrutura necessária ser mais simples. As referidas ferramentas seriam testadas em serviço para avaliação.

O formato e as dimensões do inserto foram definidos em função de um porta ferramentas, Figura 30, já existente no mercado, apropriado para insertos cerâmicos, com as seguintes especificações:



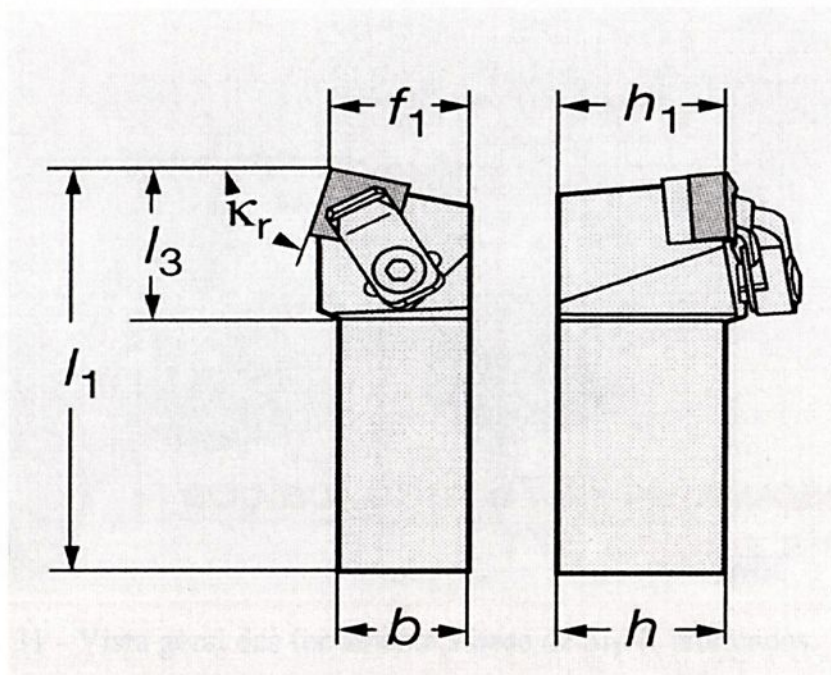


FIGURA 30 - Planta e vista lateral do porta ferramentas.<sup>150</sup>

onde:

-  $b = 25 \text{ mm}$

-  $h = 25 \text{ mm}$

-  $h_1 = 25 \text{ mm}$

-  $L_1 = 150 \text{ mm}$

-  $f_1 = 27 \text{ mm}$

-  $K_r = 75^\circ$

- Ângulo de saída negativo:  $-6^\circ$

- Ângulo de inclinação negativo:  $-4^\circ$

A Figura 31 mostra as ferramentas de corte fabricadas, após o acabamento final de acerto das dimensões e ângulos de corte

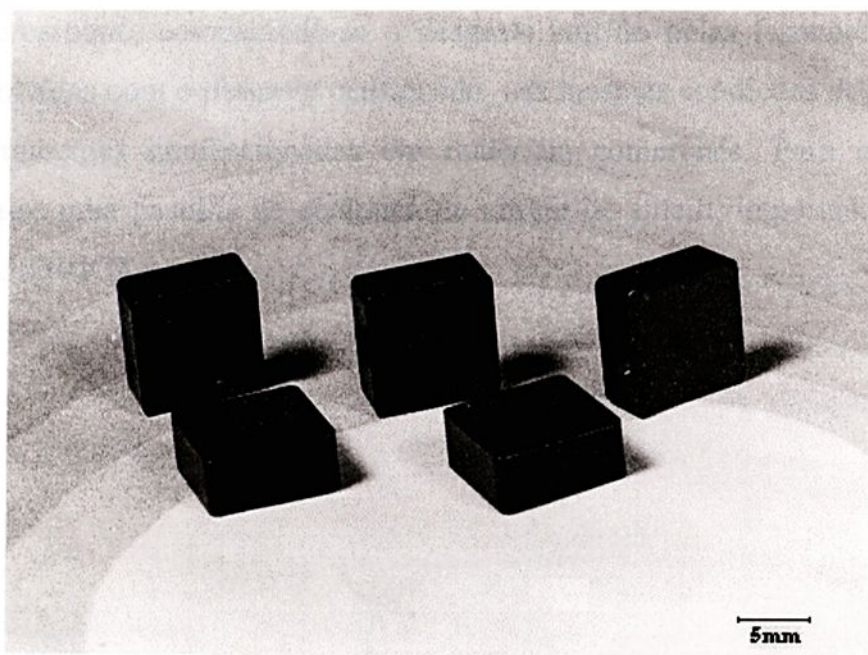


FIGURA 31 - Vista geral das ferramentas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fabricadas.

### 3.12 Ensaio de usinabilidade

A avaliação do mecanismo de desgaste da superfície das pastilhas após usinagem foi efetuada utilizando-se um microscópio estereoscópio marca Schott-Zeiss, modelo Stemi SV 11.

As ferramentas foram testadas em operação de usinagem em disco de carbono/carbono, sendo adotados os seguintes parâmetros de corte:

- a ) avanço: 0,17 mm/rot
- b ) profundidade de corte: 1,0 mm
- c ) velocidade de corte: 250 m/min
- d ) rotação: 1540 rpm;
- e) diâmetro do material usinado: 70mm.

A usinagem foi realizada num torno comando numérico computadorizado, marca Traubomatic, modelo TND 360.

Procurou-se, no presente trabalho, utilizar-se um critério comparativo para avaliação das ferramentas fabricadas no CTA/IAE/AMR por sinterização à pressão atmosférica. Efetuou-se por conseguinte, a usinagem de um disco de

carbono/carbono, comparando-se o desgaste sofrido pelas ferramentas aqui desenvolvidas com o desgaste ocasionado, nas mesmas condições de trabalho, em ferramentas confeccionadas em materiais comerciais. Para esse fim, utilizou-se uma pastilha de cerâmica de nitreto de silício, importada, código 680 SANDVICK.



Fig. 1.1 - Gráfico da velocidade de corte versus o tempo de vida da ferramenta.

onde:  $V_c$  = velocidade de corte (m/min);  $T$  = tempo de vida da ferramenta (min).

As curvas foram obtidas a partir dos dados apresentados na Tabela 1.1.

Observa-se que o tempo de vida da ferramenta aumenta com a velocidade de corte até atingir um valor máximo e, em seguida, diminui drasticamente.

Essa curva é típica de ferramentas de corte e indica que a velocidade de corte ótima para maximizar o tempo de vida da ferramenta é aquela que corresponde ao ponto de máxima eficiência da ferramenta.

Portanto, a velocidade de corte ótima para maximizar o tempo de vida da ferramenta é aquela que corresponde ao ponto de máxima eficiência da ferramenta.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Características das partículas dos pós utilizados

A distribuição granulométrica dos pós utilizados na preparação das composições está apresentada pela Figura 32. As curvas de distribuição granulométrica mostram que os pós são constituídos de partículas com tamanhos variando de 0,1 a 6,0  $\mu\text{m}$ .

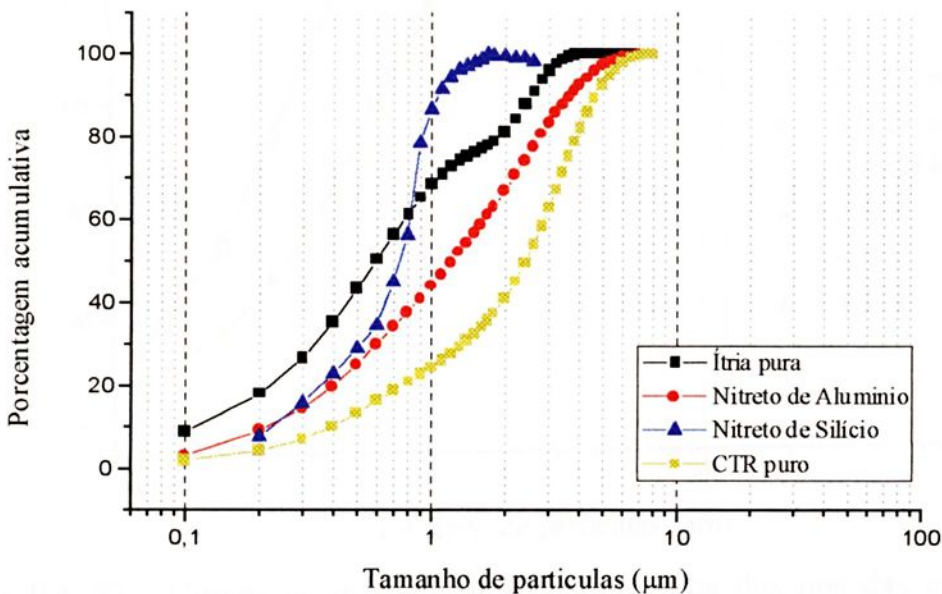


FIGURA 32 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós, antes da mistura.

As curvas de distribuição granulométrica das composições, após o processo de moagem/mistura, em moinho de bolas, estão apresentadas pela Figura 33. O processo de moagem proporcionou uma estreita distribuição de tamanho de partículas, que se estende por uma faixa de 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ , para as composições contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{AlN}$  e de 0,1 a 2,0  $\mu\text{m}$  para as composições contendo  $\text{CTR}+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{AlN}$ .

A redução no tamanho das partículas promove durante o processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , via fase líquida, uma maior densificação no estágio de rearranjo, maior energia superficial que contribuirá com o processo de solução

reprecipitação, promovendo a nucleação de um número maior de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  evitando que no estágio final de sinterização ocorra um crescimento exagerado dos grãos.

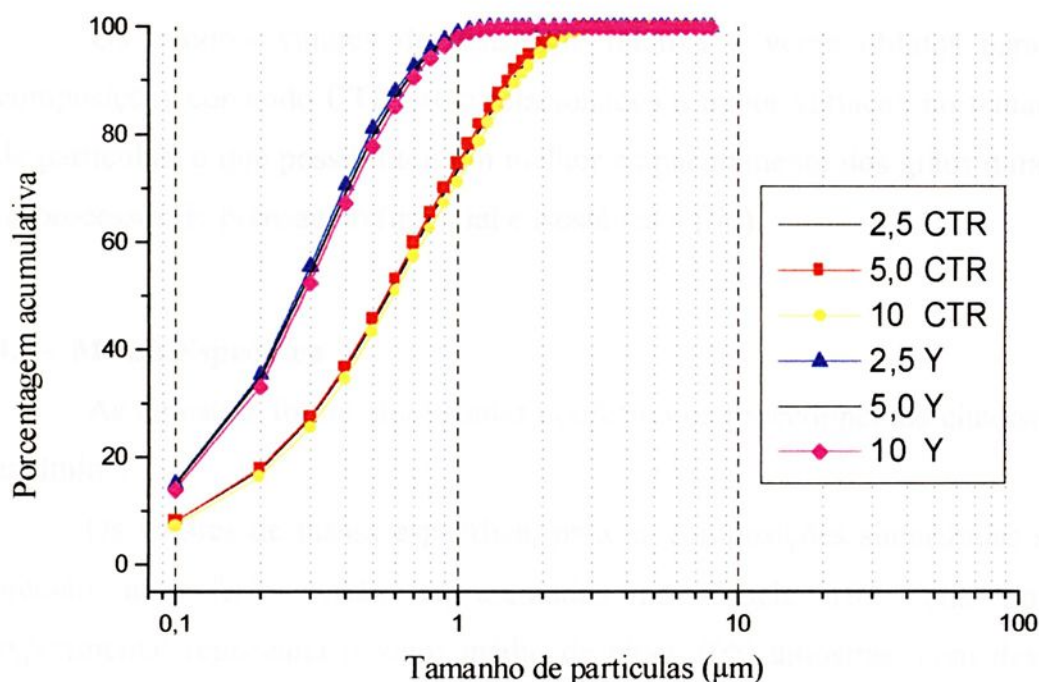


FIGURA 33 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós das misturas contendo  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{AlN}$  - CTR e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{AlN}$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$

#### 4.2 - Característica dos pós compactados

As amostras foram inicialmente prensadas uniaxialmente a frio, a 50 MPa, em uma matriz de aço com camisa flutuante e a seguir na prensa isostática a frio, a uma pressão de 300 MPa, conforme descrito no capítulo 3.

As amostras contendo o CTR apresentaram densidade relativa ( $\rho_r$ ) a verde em torno de  $60 \pm 1,0$  % da densidade teórica enquanto que as composições contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresentaram valores em torno de  $57,5 \pm 1,0$  %.

A densidade relativa à verde é definida pela razão entre a densidade a verde ( $\rho_a$ ), obtida pelo método geométrico e a densidade teórica ( $\rho_t$ ), obtida

A densidade relativa à verde é definida pela razão entre a densidade a verde ( $\rho_a$ ), obtida pelo método geométrico e a densidade teórica ( $\rho_t$ ), obtida pela regra das misturas. A densidade relativa é um parâmetro importante para o desenvolvimento das propriedades finais de um sinterizado, e depende basicamente da distribuição de tamanho, formato e pressão de compactação das partículas.

Os maiores valores de densidade relativa a verde obtidos para as composições contendo CTR estão relacionados a maior variação no tamanho de partículas, o que possibilitou um melhor empacotamento dos grãos durante os processos de prensagem (uniaxial e isostática a frio).

### 4.3 – Massa Específica

As amostras foram sinterizadas conforme os procedimentos citados no capítulo 3.

Os valores de massa específica, para as composições sinterizadas sob pressão atmosférica estão representados na Tabela 10. Cada ponto experimental representa o valor médio de cinco (05) amostras, com desvio padrão máximo de 0,8%.

Observamos que o aumento da quantidade de aditivos de sinterização provocou um incremento no valor de massa específica para ambos os casos, até se atingirem valores próximos à densidade teórica.

Para as condições de sinterização utilizadas neste trabalho, as amostras contendo 2,5% em peso de  $Y_2O_3$  e CTR, apresentaram baixa densificação. Isso se deve à quantidade insuficiente de fase líquida formada, durante o processo de sinterização, necessária para ativar os processos de rearranjo e solução/reprecipitação.



TABELA 10 - Valores de massa específica para as composições sinterizadas à pressão atmosférica

<b>Amostras</b>	<b>Massa específica</b>	<b>Densidade Relativa</b> $\rho$ (%)
<b>1 (Y 2,5)</b>	2,90	93,54
<b>2 (Y 5,0)</b>	3,14	96,30
<b>3 (Y 10)</b>	3,27	98,50
<b>4 (CTR 2,5)</b>	2,69	83,54
<b>5 (CTR 5,0)</b>	3,13	96,20
<b>6 (CTR 10)</b>	3,25	98,10

Para as composições contendo 5,0 e 10,0 % de  $Y_2O_3$  e CTR, a densificação teve um acréscimo significativo, com resultados similares tanto para as composições aditivadas com CTR como para as aditivadas com  $Y_2O_3$ . Isso deve-se a maior quantidade de fase líquida formada, que intensificou o mecanismo de rearranjo das partículas e, subsequentemente, o processo de solução/reprecipitação.

Os valores de massa específica, para as composições sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, estão representados na Tabela 11. Cada valor experimental representa o valor médio de cinco (05) amostras, com desvio padrão máximo de 0,56%.



TABELA 11 - Valores de massa específica para as composições sinterizadas sob pressão uniaxial a quente

Amostras	Densidade	Densidade Relativa
		$\rho$ (%)
1 (Y 2,5)	3,22	98,10
2 (Y 5,0)	3,25	98,50
3 (Y 10)	3,30	99,20
4 (CTR 2,5)	3,12	97,29
5 (CTR 5,0)	3,24	98,01
6 (CTR 10)	3,28	98,70

Observa-se o mesmo comportamento obtido no processo de sinterização sob pressão atmosférica. Porém, ocorreu um incremento nos valores obtidos de massa específica para todas as composições, principalmente as que contém 2,5% em peso de CTR e  $Y_2O_3$ .

Nesse processo de sinterização os mecanismos de densificação predominantes estão baseados na solução de  $\alpha-Si_3N_4$ , e subsequente reprecipitação de  $\beta-Si_3N_4$  e coalescimento, sendo esses mecanismos diretamente influenciados pelo tipo, quantidade de aditivos e pressão aplicada.

Esses fatores ficaram bem evidenciados nos exames por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde podemos observar que a microestrutura predominante das amostras aditivadas com  $Y_2O_3$  e CTR foi  $\beta-Si_3N_4$  (o que caracteriza o mecanismo de solução reprecipitação), apresentando variação no tamanho dos grãos em função do teor dos aditivos (o que caracteriza o mecanismo de coalescimento).

O coalescimento ficou bem evidenciado nas amostras contendo 2,5% dos aditivos  $Y_2O_3$  e CTR. Isso deve-se à menor quantidade de fase líquida formada durante o processo de sinterização, proporcionando a nucleação de

um número menor de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , favorecendo, assim, o mecanismo de crescimento dos mesmos até que a fronteira de um grão intercepte a do outro, interrompendo o seu crescimento.

#### 4.4 - Fases presentes

As fases presentes em todas as composições sinterizadas à pressão atmosférica, estão representadas pelos respectivos difratogramas, Figuras 34 a 39.

Os resultados obtidos com amostras sinterizadas utilizando-se o aditivo CTR, mostraram que os óxidos  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  aparentemente não reagiram com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , não originando novas fases cristalinas intergranulares, ao nível de resolução do equipamento utilizado. A não constatação por difração de raios-X dos outros óxidos que compõem o CTR, deve-se às quantidades envolvidas, que podem estar abaixo da resolução do equipamento ou em solução sólida.

O óxido principal do CTR utilizado neste trabalho é o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , que reagiu com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dando origem a fase  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ .

De acordo com trabalhos realizados por Rae et al.<sup>45</sup>, a fase  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  está associada à reação do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Verificou-se neste caso que o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  atua da seguinte forma: entre 1000 e 1400 °C, o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  reage com  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  resultando nas fases  $\text{Y}_6\text{Si}_{13}\text{O}_9\text{N}_4$  e  $\text{Y}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{12}\text{N}$ , respectivamente. Entre 1400 e 1500 °C, a fase  $\text{Y}_6\text{Si}_{13}\text{O}_9\text{N}_4$  reage com  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  resultando em oxinitreto de ítrio e silício com composição  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ . Com o aparecimento de fase líquida, as fases  $\text{Y}_6\text{Si}_3\text{O}_9\text{N}_4$  e  $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$  reagem com  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  resultando em  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  interferindo também na transformação  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

De acordo com trabalhos realizados por Mandal e Thonson<sup>120</sup>, a fase  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  é formada por substituição equivalente e simultânea de Al-O por Si-N e a maioria tem sido descrita pela fórmula  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ . Nesta fórmula, z pode variar continuamente de 0-4,2, dependendo das condições de

sinterização. A variação do valor de “z” tem forte influência sobre as propriedades mecânicas desta cerâmica. A fase  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  é denominada  $\beta$ -SiAlON.

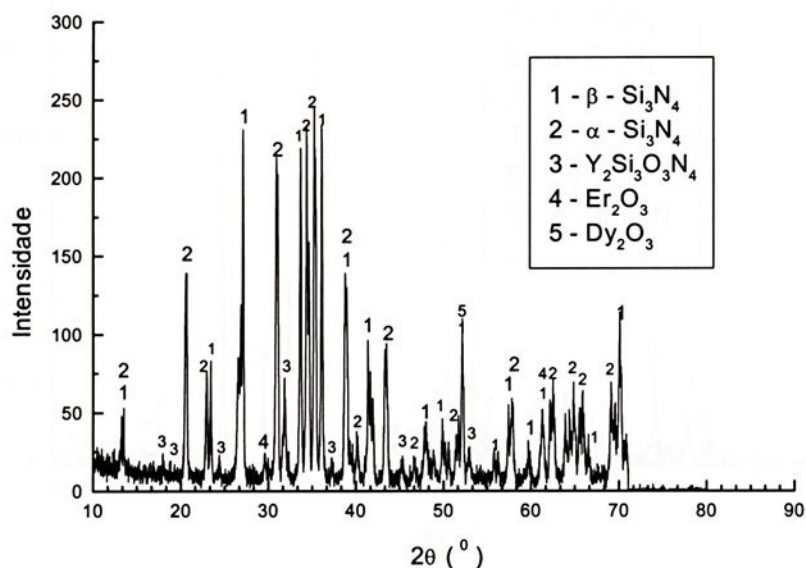


FIGURA 34 - Difratoograma, amostra contendo 2,5 % em peso de CTR sinterizada à pressão atmosférica.

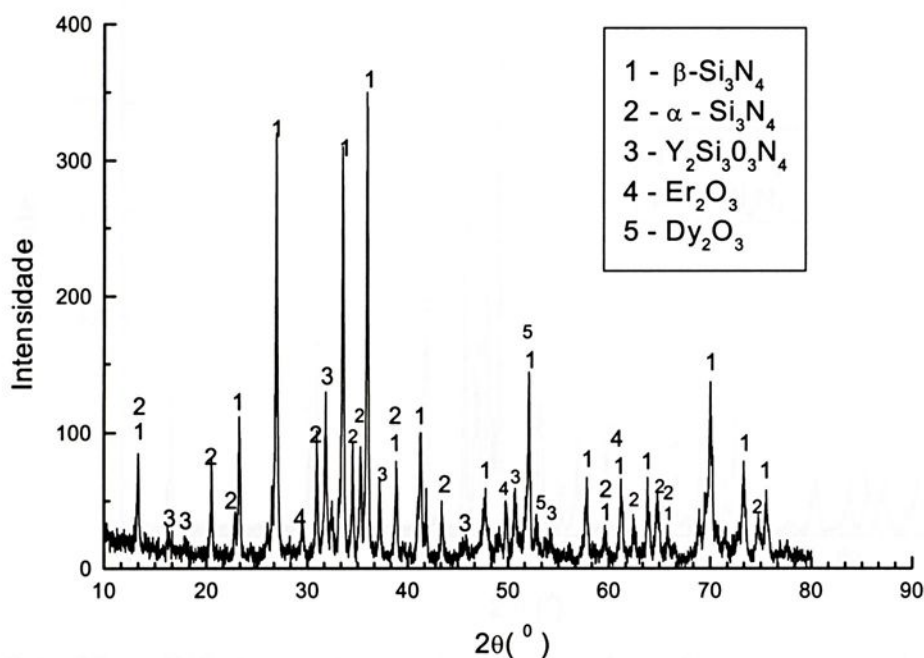


FIGURA 35 - Difratoograma, amostra contendo 5,0 % em peso de CTR sinterizada à pressão atmosférica.

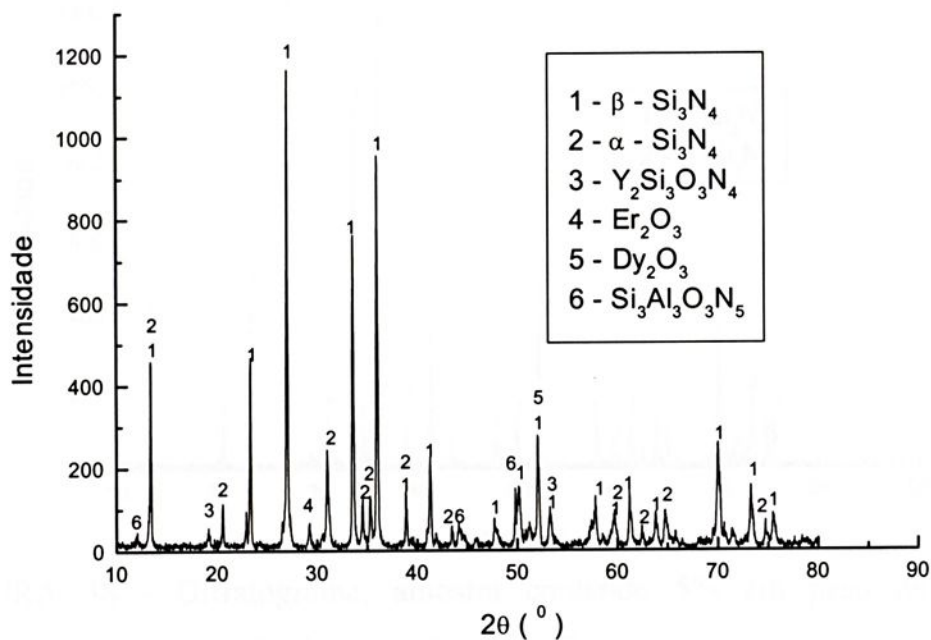


FIGURA 36 - Difratoograma, amostra contendo 10 % em peso de CTR sinterizada à pressão atmosférica.

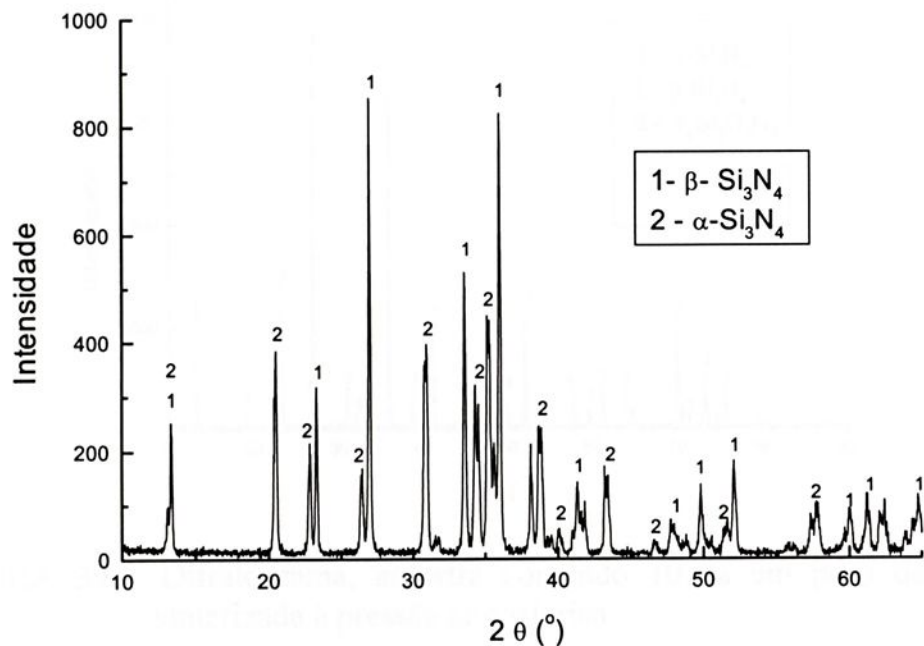


FIGURA 37 - Difratoograma, amostra contendo 2,5% em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sinterizada à pressão atmosférica.

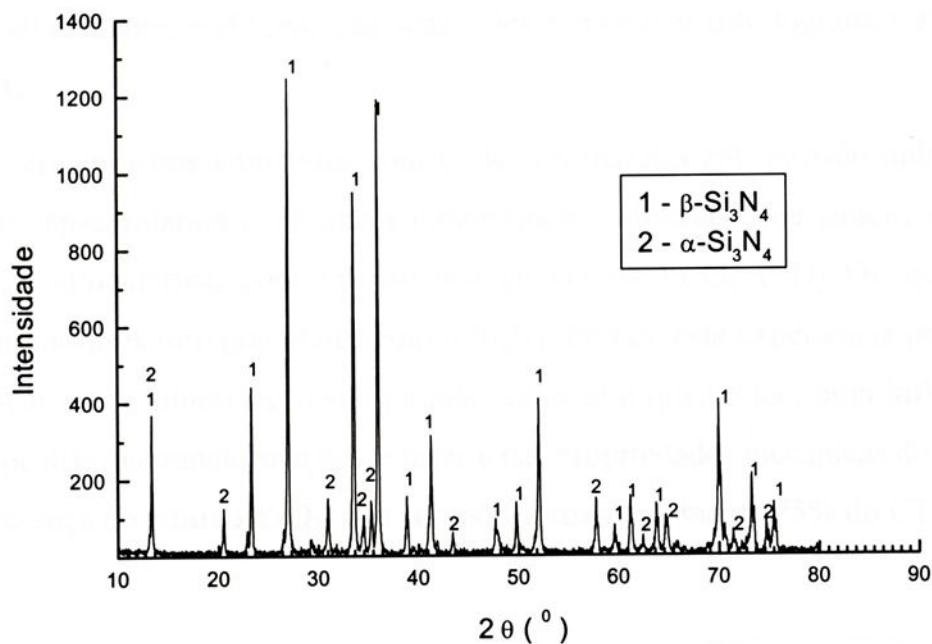


FIGURA 38 - Difratoograma, amostra contendo 5% em peso de  $Y_2O_3$  sinterizada à pressão atmosférica.

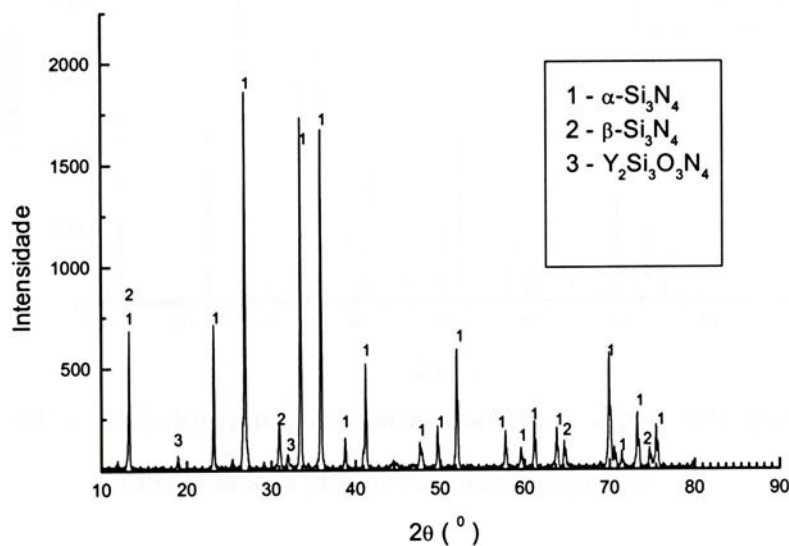


FIGURA 39 - Difratoograma, amostra contendo 10 % em peso de  $Y_2O_3$  sinterizada à pressão atmosférica.

As fases presentes em todas as composições sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, estão representadas pelos respectivos difratogramas, Figuras 40 à 45.

As amostras aditivadas com CTR, sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, apresentaram o mesmo comportamento observado na sinterização 'a pressão atmosférica, com relação aos elementos  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , que não formaram fases intergranulares com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Porém, esta experiência permitiu verificar que a sinterização sob pressão uniaxial a quente tem uma influência significativa na transformação de fases e nas propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , na presença do aditivo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , que compõe aproximadamente 75% do CTR

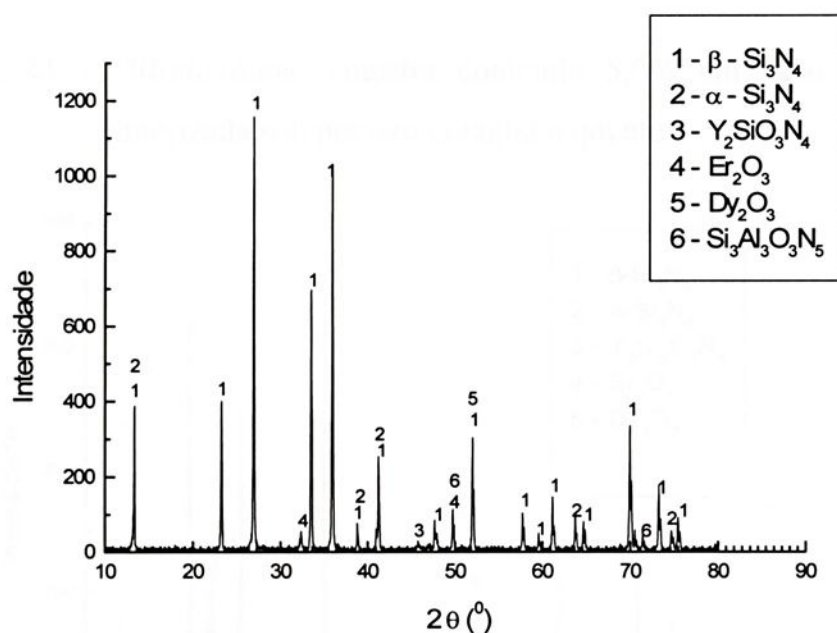


FIGURA 40 - Difratograma, amostra contendo 2,5% em peso de CTR sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

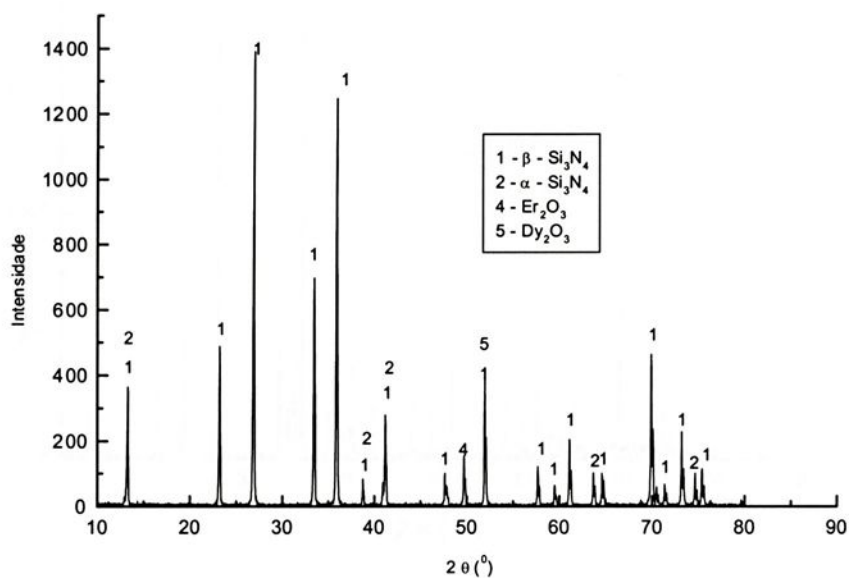


FIGURA 41 - Difratoograma, amostra contendo 5,0% em peso de CTR sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

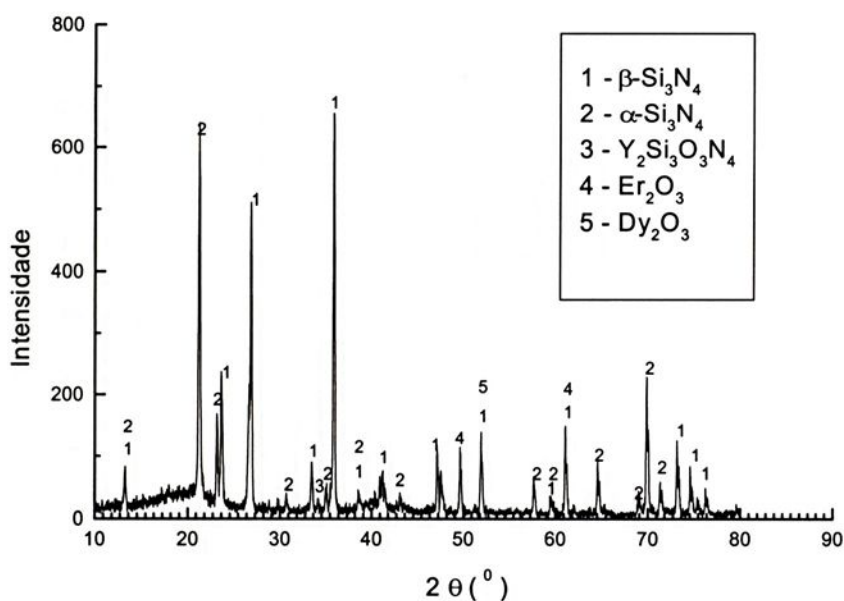


FIGURA 42 - Difratoograma, amostra contendo 10% em peso de CTR sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

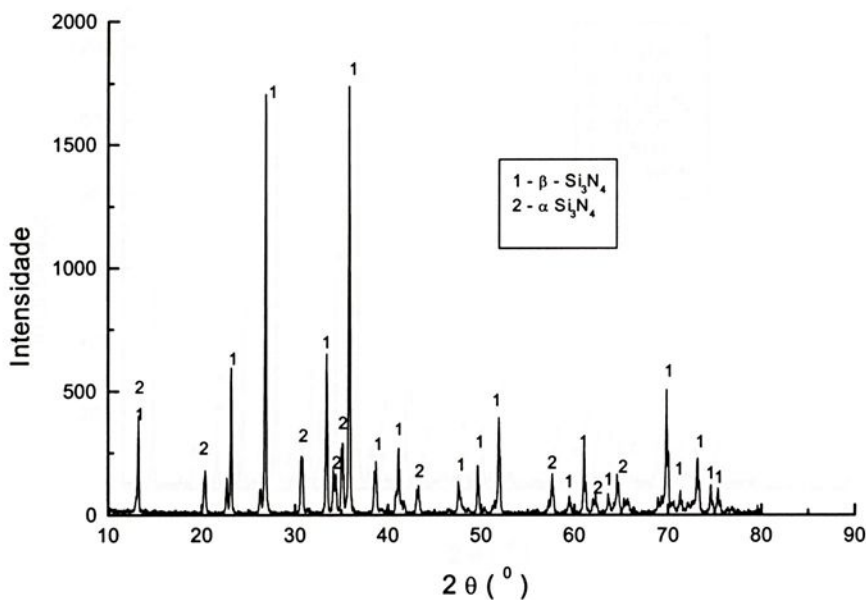


FIGURA 43 - Difratoograma, amostra contendo 2,5% em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

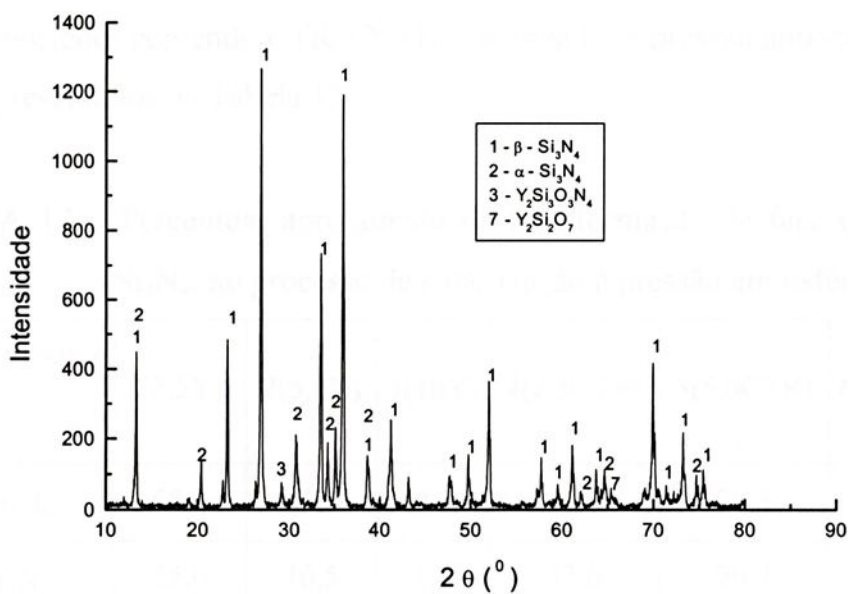


FIGURA 44 - Difratoograma, amostra contendo 5,0 % em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

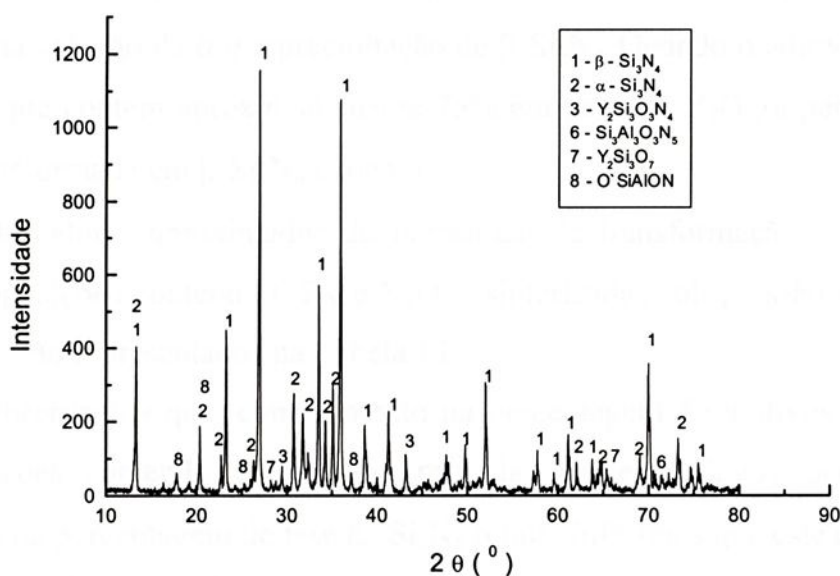


FIGURA 45 - Difratoograma, amostra contendo 10 % em peso de  $Y_2O_3$  sinterizada sob pressão uniaxial a quente.

Os valores aproximados dos percentuais de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$ , das composições contendo CTR e  $Y_2O_3$ , sinterizadas à pressão atmosférica, estão representados na Tabela 12.

TABELA 12 – Percentual aproximado da transformação da fase  $\alpha$  para  $\beta$ - $Si_3N_4$ , no processo de sinterização à pressão atmosférica (%)

Amostras	1(2,5Y)	2(5,0Y)	3(10Y)	4(2,5CTR)	5(5,0CTR)	6(10CTR)
Fases						
$\beta$ - $Si_3N_4$	65,0	89,5	98,4	43,0	70,3	84,0
$\alpha$ - $Si_3N_4$	35,0	10,5	1,6	57,0	29,7	16,0

Observa-se que a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  é favorecida na sinterização à pressão atmosférica de  $N_2$  pela maior quantidade de aditivos, onde as amostras contendo  $Y_2O_3$ , apresentaram um nível maior de

transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Neste caso, o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais eficaz que o Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na solução de  $\alpha$  e reprecipitação de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Quando o aditivo usado é o CTR, que contém aproximadamente 75% em peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a percentagem de  $\alpha$  transformada em  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é menor.

Os valores aproximados do percentual de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> das composições contendo CTR e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, estão representados na Tabela 13.

Observamos que, com aumento na percentagem de aditivos tanto nas composições contendo CTR como naquelas contendo Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorreu um aumento na porcentagem de fase  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> retida. Inferimos que este efeito está associado a formação de maiores quantidades de fases intergranulares, tanto vítreas quanto cristalinas, durante a prensagem uniaxial a quente.

Nas condições de processo na prensagem uniaxial a quente, a maior quantidade de aditivos favoreceu a formação das fases intergranulares supracitadas, antes da completa dissolução da fase  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e subsequente reprecipitação de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

TABELA 13 - Percentuais aproximados da transformação da fase  $\alpha$  para  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, após o processo de sinterização sob pressão uniaxial a quente (%)

Amostras	1(2,5Y)	2(5,0Y)	3(10Y)	4(2,5CTR)	5(5,0CTR)	6(10CTR)
Fases						
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	89,8	85,5	77,6	99,6	99,2	93,0
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10,2	14,5	22,4	0,4	0,8	7,0

#### 4.5 Aspecto microestrutural

As fotomicrografias obtidas por MEV retratam os efeitos dos aditivos CTR e  $Y_2O_3$ , bem como dos processos de sinterização à pressão atmosférica e sob pressão uniaxial a quente, sobre a forma, tamanho e distribuição dos grãos  $\alpha$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$ .

Comparando-se os aspectos microestruturais das amostras sinterizadas à pressão atmosférica e sob pressão uniaxial a quente, observamos que as principais diferenças encontradas foram relativas às variações na quantidade de fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$  e no tamanho dos grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$ .

##### 4.5.1 Amostras sinterizadas sob pressão atmosférica

As composições contendo 2,5 % de  $Y_2O_3$  e CTR, sinterizadas à pressão atmosférica, não foram analisadas por MEV devido aos seus baixos valores de massa específica e dureza, tornando praticamente impossível o polimento, em decorrência do arrancamento das partículas, também, devido a penetração da solução química nos poros durante o ataque, dissolvendo a fase vítrea e provocando o descolamento dos grãos da superfície.

De uma maneira geral, as composições aditivadas com CTR apresentaram grãos  $\alpha$ - $Si_3N_4$  em maior quantidade do que as aditivadas com  $Y_2O_3$ . Este fato pode estar relacionado ao tipo de aditivo, uma vez que o CTR possui uma maior quantidade de óxidos, que interferem no processo de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$ , durante o processo de sinterização.

Nas amostras contendo 5% em peso de CTR (Figura 46), observou-se uma quantidade maior de grãos  $\alpha$ - $Si_3N_4$ , em relação a composição contendo 10% em peso do mesmo aditivo (Figura 47). Os grãos  $\alpha$ - $Si_3N_4$  são evidenciados pelo seu formato equiaxial, enquanto que os grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$  apresentam-se de forma alongada.

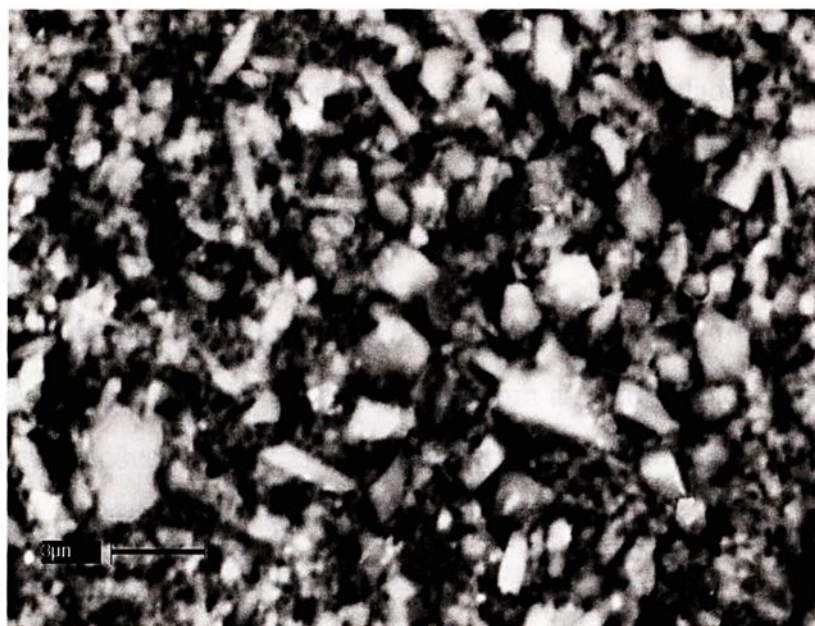


FIGURA 46 – Observa-se uma microestrutura constituída de grãos  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (equiaxial) e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (prismático), em amostras sinterizadas à pressão atmosférica, com 5,0% de CTR.

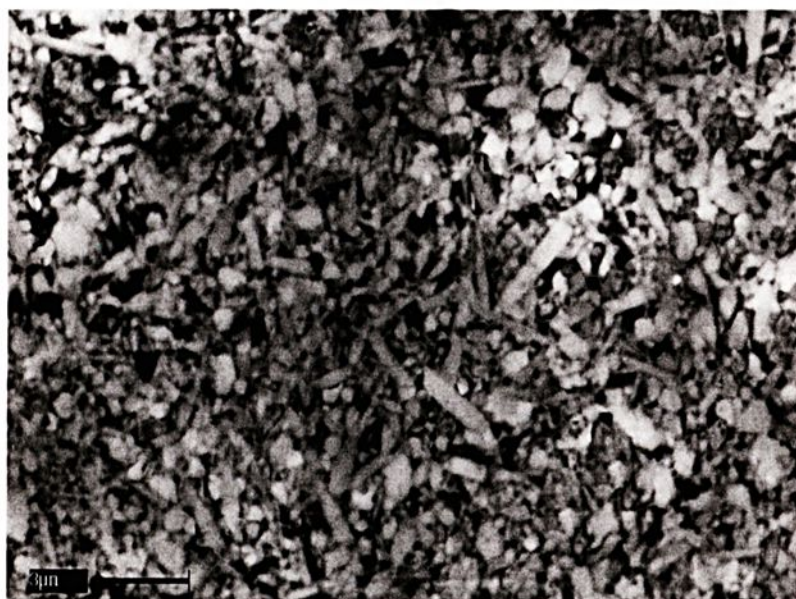


FIGURA 47 - Observa-se uma microestrutura constituída de grãos  $\alpha$  (equiaxial) e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (prismáticos), em amostras sinterizadas à pressão atmosférica, com 10% CTR.

Tendo em vista que a solução de  $\alpha$  e subsequente reprecipitação de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorre via fase líquida, podemos inferir que a quantidade de fase líquida formada nas amostras contendo 5,0% em peso de CTR, foi insuficiente para promover a completa transformação de  $\alpha \rightarrow \beta$ , dentro dos parâmetros de sinterização utilizados.

Do ponto de vista tecnológico, esse é um aspecto interessante, pois podemos associar a maior dureza da fase  $\alpha$  com a maior tenacidade da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em aplicações mecânicas a temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ , visto que a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é instável a altas temperaturas.

As composições aditivadas com 5,0 (Figura 48) e 10% (Figura 49) de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresentaram uma microestrutura com predominância de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Observou-se grãos menores para as amostras contendo 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , podendo estar relacionado à maior quantidade de fase líquida, formada durante o processo de sinterização, e à granulação fina do pó de partida, que favoreceram a nucleação de um número maior de grãos e, conseqüentemente, fazendo com que o contato entre eles ocorresse mais rapidamente, interrompendo o processo de crescimento.

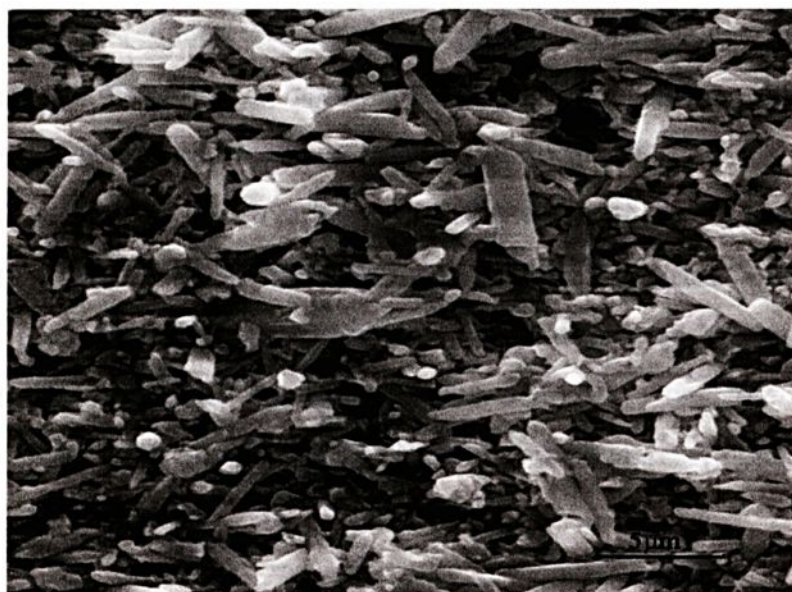


FIGURA 48 - Observa-se uma microestrutura constituída predominantemente de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (prismáticos), e grãos  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (equiaxiais) em amostras sinterizadas à pressão atmosférica, com 5,0%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

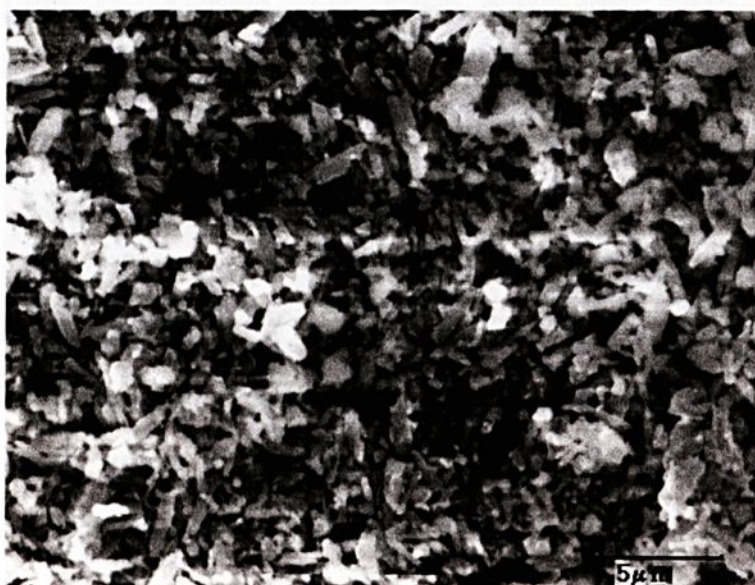


FIGURA 49 - Observa-se uma microestrutura constituída predominante de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (prismáticos), em amostras sinterizadas à pressão atmosférica, com 10% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

#### 4.5.2 Amostras sinterizadas por prensagem uniaxial a quente

De uma maneira geral, as composições aditivadas com CTR e  $Y_2O_3$  apresentaram uma redução do tamanho dos grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$  com o acréscimo de aditivos. Esta redução é mais acentuada para as composições aditivadas com  $Y_2O_3$  devido a maior quantidade de fase líquida formada.

Para as amostras aditivadas com 2,5% em peso de CTR (Figura 50), observou-se grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$  maiores que os das amostras contendo 5,0% (Figura 51) e 10% (Figura 52) do mesmo aditivo. Isso deve-se à menor quantidade de fase líquida formada durante o processo de sinterização, que permitiu o crescimento dos grãos pelo mecanismo de coalescimento.

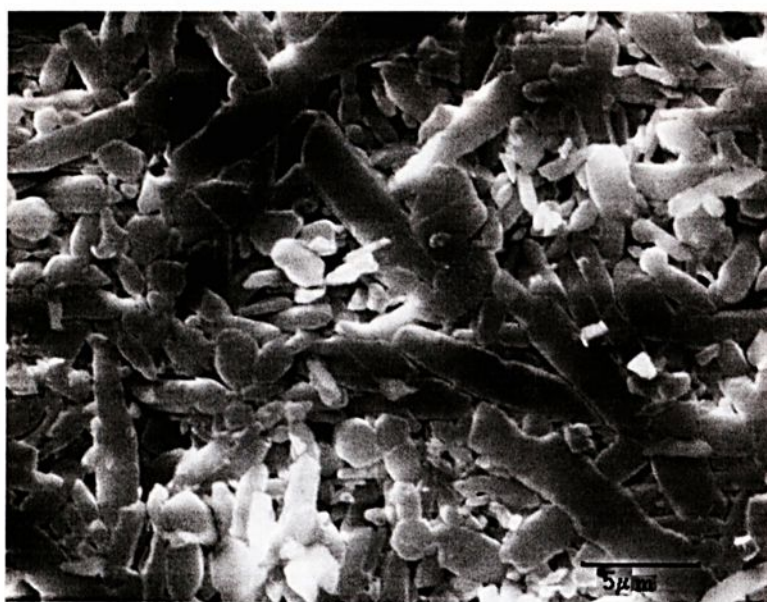


FIGURA 50 - Observa-se uma microestrutura constituída predominantemente de grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente com 2,5% em peso de CTR.

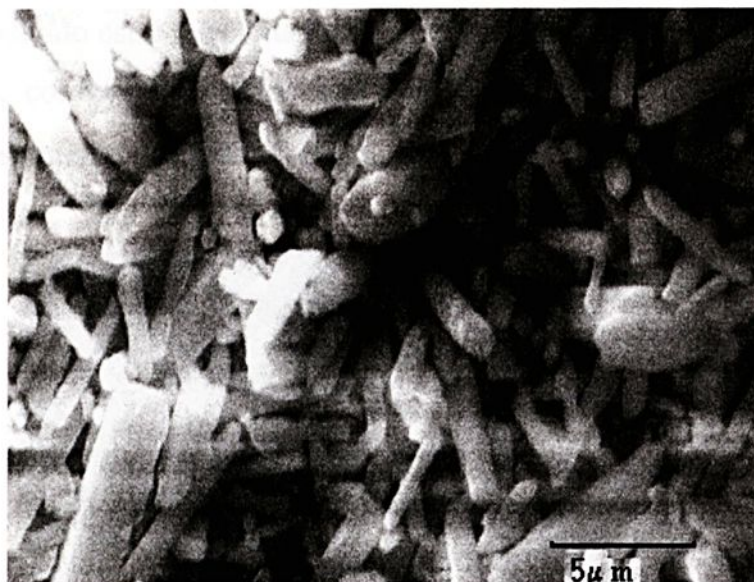


FIGURA 51 - Observa-se uma microestrutura predominantemente de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, com 5,0% de CTR.

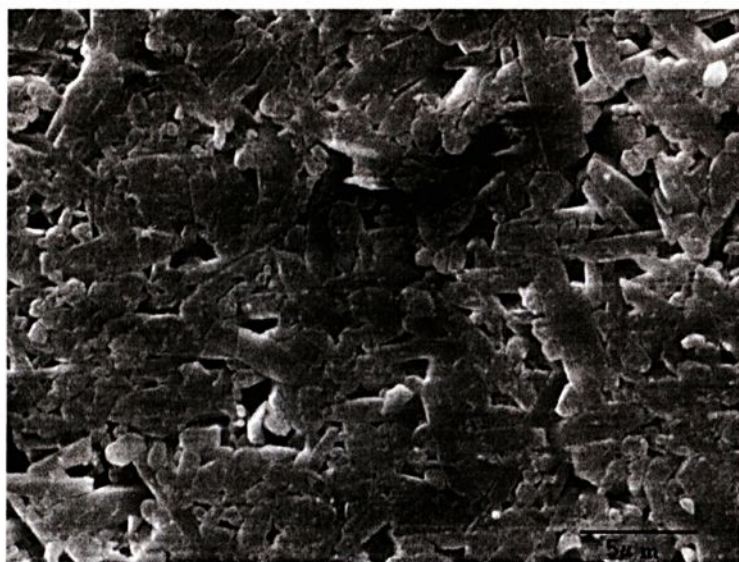


FIGURA 52 - Observa-se uma microestrutura predominante de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, com 10% de CTR.

O mesmo comportamento foi observado para as amostras aditivadas com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , mostrado pelas Figuras 53 à 55, respectivamente. Ocorreram nestes casos, uma redução do tamanho de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do acréscimo de

aditivos, podendo estar relacionado a maior quantidade de fases vítreas que foi cristalizada, conforme mostrado nas análises por difração de raios-X, que inibiu o crescimento dos grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

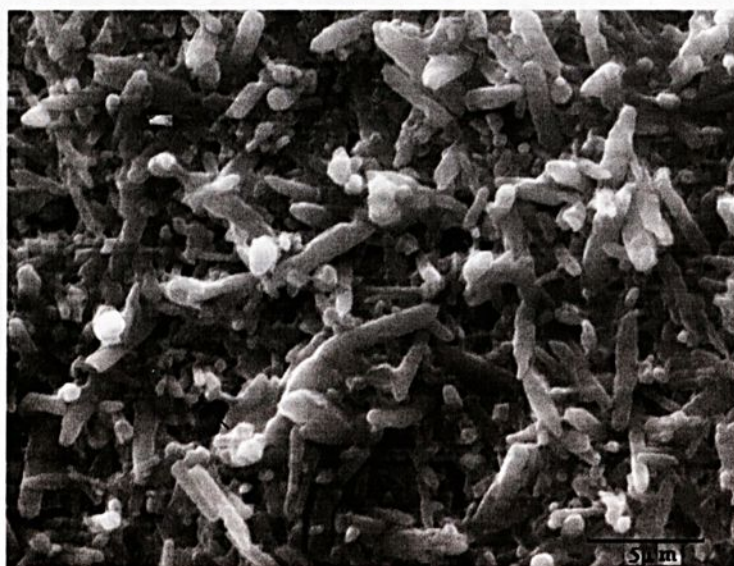


FIGURA 53 - Observa-se uma microestrutura constituída predominantemente de grãos  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, com 2,5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



FIGURA 54 - Observa-se uma microestrutura predominante de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, com 5,0% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



FIGURA 55 - Observa-se uma microestrutura predominante de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente, com 10% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

## 4.6 Ensaio de dureza

### 4.6.1 – Sinterizadas à pressão atmosférica

Os valores médios e respectivos desvios-padrão da microdureza Vickers, para os materiais contendo CTR e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , sinterizados à pressão atmosférica, estão apresentados na Tabela 14.

As características microestruturais como porosidade, tamanho de grão, natureza, quantidade de fase intergranular e o grau de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  influenciaram nos valores de dureza do produto final.

Os baixos valores de microdureza Vickers obtidos para as composições com 2,5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e CTR deve-se à baixa densificação.

A composição com 5,0% em peso de CTR, apresentou o melhor resultado com relação a dureza, quando comparada à composição com 10% de CTR. Isso deve-se a maior quantidade de fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que possui uma dureza superior à fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,

TABELA 14 - Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas à pressão atmosférica

Amostras	Microdureza Vickers (GPa)
1 (Y 2,5)	12,49±0,09
2 (Y 5,0)	14,85±0,14
3 (Y 10)	14,42±0,18
4 (CTR 2,5)	9,31±0,19
5 (CTR 5,0)	16,96±0,32
6 (CTR 10)	15,34±0,05

As composições aditivadas com 10% em peso de  $Y_2O_3$ , apresentaram uma pequena redução na dureza, em relação à composição com 5,0 % em peso do mesmo aditivo, isso deve-se a maior quantidade de fase líquida formada que proporcionou uma maior transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta-Si_3N_4$ .

#### 4.6.2 – Sinterização por prensagem uniaxial a quente

Os valores médios e respectivos desvios-padrão da microdureza Vickers, para as amostras contendo CTR e  $Y_2O_3$ , sinterizados sob pressão uniaxial a quente, estão apresentados na Tabela 15.

Os referidos valores para as composições contendo  $Y_2O_3$  são mais altos que aqueles observados para as amostras sinterizadas à pressão atmosférica. Isso deve-se ao próprio método de processamento que possibilita uma maior densificação do produto final e também em função da existência da fase  $\alpha-Si_3N_4$  remanescente, conforme mostrado nos resultados obtidos nos exames por difração de raios-X.

TABELA 15 - Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas sob pressão uniaxial a quente.

Amostras	Microdureza Vickers (GPa)
1 (Y 2,5)	17,21±0,23
2 (Y 5,0)	18,12±0,1
3 (Y 10)	19,61±0,18
4 (CTR 2,5)	15,63±0,25
5 (CTR 5,0)	16,27±0,24
6 (CTR 10)	16,62±0,30

As amostras contendo 2,5% em peso de CTR e  $Y_2O_3$  apresentaram valores de dureza bem superiores àqueles obtidos pelo processo de sinterização à pressão atmosférica. Isso deve-se ao próprio método de sinterização que proporcionou um incremento na força motriz necessária para promover o processo de rearranjo, solução/reprecipitação e coalescimento das amostras.

#### 4.7 Ensaio de tenacidade à fratura

##### 4.7.1 – Sinterizadas à pressão atmosférica

Os valores médios e respectivos desvios-padrão da tenacidade à fratura, para as amostras contendo CTR e  $Y_2O_3$ , sinterizadas à pressão atmosférica, estão apresentados na Tabela 16.



TABELA 16 - Valores de tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas à pressão atmosférica.

Amostras	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
2 (Y 5,0)	6,30±0,12
3 (Y 10)	6,50±0,20
5 (CTR 5,0)	4,48±0,23
6 (CTR 10)	6,30±0,2

A morfologia do grão e a quantidade de fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> têm um efeito acentuado nos valores da tenacidade à fratura. As condições de tempo, temperatura e quantidades de aditivos utilizados para as composições sinterizadas à pressão atmosférica, resultaram em grãos  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> equiaxiais e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> alongados, promovendo variações na resistência mecânica das composições analisadas.

As amostras contendo 2,5% em peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CTR foram desconsideradas por apresentarem baixa massa específica. Tem-se neste caso maior volume de poros que podem agir como absorvedores de energia das pontas das trincas, proporcionando um valor não compatível com a resistência mecânica do mesmo.

As amostras contendo 5,0% em peso de CTR, apresentaram menores valores de tenacidade à fratura. Isso deve-se à maior quantidade de grãos  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> equiaxiais, que promove uma diminuição da energia consumida para propagação de trinca, que percorrerá um caminho menor através de grãos com menores razões de aspecto. Além disso, os grãos  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possuem dureza maior que os grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, contribuindo para a diminuição da tenacidade à fratura.

As amostras contendo 10% em peso de  $Y_2O_3$  apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura. Isso deve-se a maior quantidade de fase  $\beta$ - $Si_3N_4$  em forma de bastonetes e também da menor dureza dessa fase. A maior quantidade de  $\beta$ - $Si_3N_4$  deve-se a maior quantidade de fase líquida formada, durante o processo de sinterização.

#### 4.7.2 – Sinterizadas sob pressão uniaxial a quente

Os valores médios e respectivos desvios-padrão da tenacidade à fratura, para as amostras contendo CTR e  $Y_2O_3$ , sinterizados sob pressão uniaxial a quente, estão apresentados na Tabela 17.

Os maiores valores de tenacidade à fratura estão associados principalmente à transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$ - $Si_3N_4$ , conforme observado nos exames por difração de raios-X.

A pressão aplicada no processamento dessas amostras promoveu uma melhor densificação, devido ao incremento no rearranjo. A energia de ativação do mecanismo de solução/reprecipitação que associado aos aditivos utilizados que são responsáveis pela nucleação e crescimento dos grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$ , foram influenciados pela atmosfera do forno. Nesse processo o gás nitrogênio que atua como elemento de reação, e também como gás de arraste dos subprodutos voláteis, não entra em contato com a amostra, por causa da matriz de grafite e da pintura de boro (utilizada para evitar a aderência do cerâmico ao molde). O patamar de sinterização (30 minutos a  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ ) e a pequena quantidade de fase líquida em determinadas composições, proporcionaram o coalescimento dos grãos.



TABELA 17 - Valores de tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas sob pressão uniaxial

Amostras	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
1 (Y2,5)	6,10±0,13
2 (Y 5,0)	5,82±0,20
3 (Y 10)	5,33±0,19
4 (CTR 2,5)	5,81±0,33
5 (CTR 5,0)	5,13±0,30
6 (CTR 10)	4,96±0,22

#### 4.8 Coeficientes de atrito e desgaste

Os testes de atrito e desgaste foram realizados em um tribômetro pino/disco, como descrito no Capítulo 3. Para a realização dos testes foram utilizados pinos cerâmicos, sinterizados à pressão atmosférica, contendo 5,0 % em peso de CTR e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas composições foram escolhidas por apresentarem maior dureza dentre as composições sinterizadas à pressão atmosférica.

##### 4.8.1 Umidade variável

A literatura sobre o atrito e desgaste faz referência a um número significativo de trabalhos dedicados ao estudo da influência da umidade no comportamento tribológico de materiais cerâmicos, bem como do grafite. Por exemplo, a combinação do grafite/grafite apresenta um coeficiente de atrito de cerca de 0,1 em condições de umidade atmosférica normal (48%), mas este valor sobe para cerca de 0,5 se o ar ambiente for muito seco.

Face a esses dados de literatura, os testes foram realizados à temperatura ambiente ( $28^{\circ}\text{C}$ ), com a umidade relativa do ar em 1,0%, 48% e 98%, respectivamente, sendo os valores do coeficiente de atrito representados por intermédio das Figuras 56 à 58.

Como podemos observar, os valores do coeficiente de atrito obtidos com esse par tribológico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  contra Carbono/Carbono), não são muito afetados pela variação de umidade à temperatura ambiente, mantendo um coeficiente de atrito muito baixo, comparando-se com outros pares tribológicos.

Esse comportamento mostra que podemos estar frente a um excelente par tribológico, que poderá ser utilizado como componentes mecânicos de deslizamento sem lubrificação, para aplicações diversas, tendo em vista que o coeficiente de desgaste ( $K_d$ ) dos pinos (para ambas composições) e discos mantiveram-se na faixa de  $(6,08 \pm 0,43) \times 10^{-6}$  e  $(7,20 \pm 0,83) \times 10^{-6}$  ( $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), respectivamente, evidenciando um desgaste moderado.

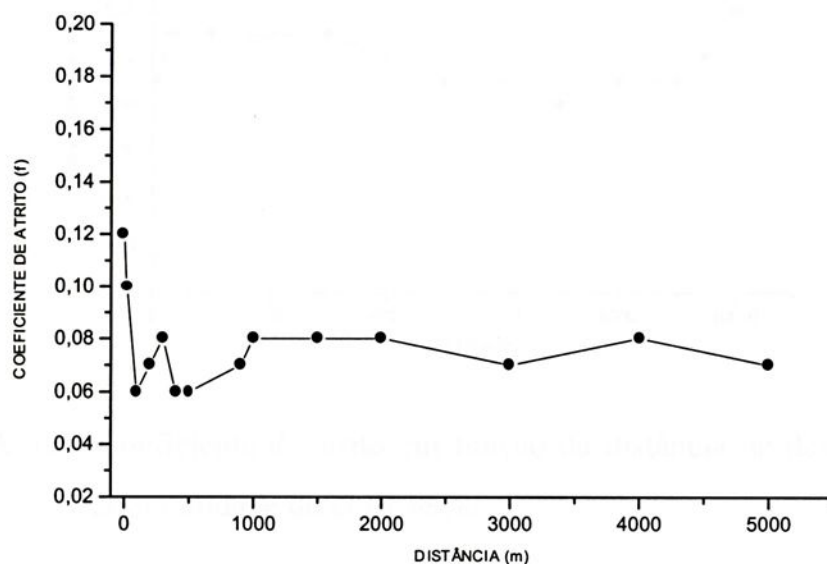


FIGURA 56 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, com umidade relativa do ar de 1%.

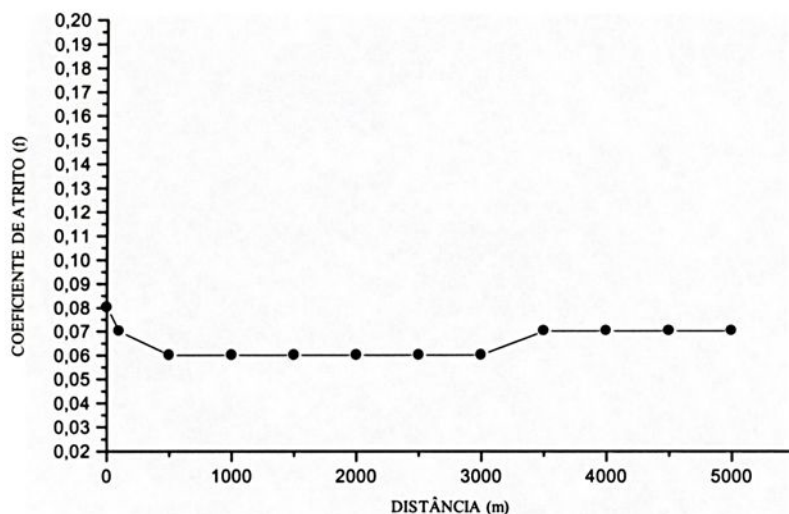


FIGURA 57 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, com umidade do ar de 48%.

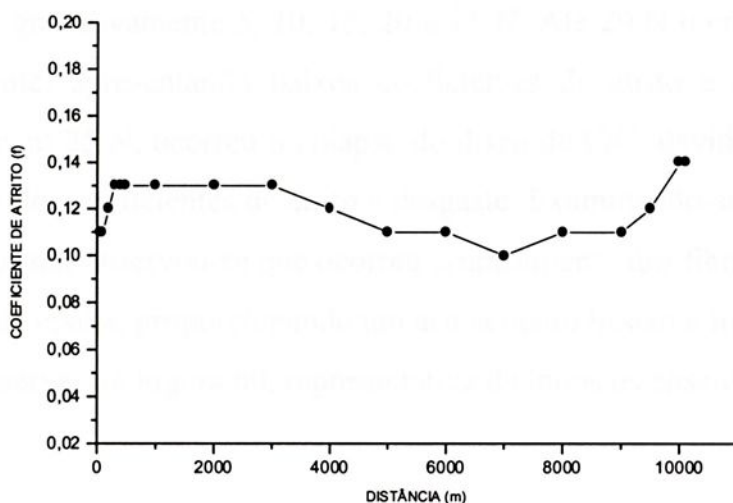


FIGURA 58 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, com umidade do ar de 98%.

Na Figura 59, representativa de todos os ensaios realizados, pode-se observar, na superfície do disco, o aspecto polido da pista criada pelo atrito entre o pino e o disco, após 10 km de deslizamento.



FIGURA 59 – Pista criada durante o teste de deslizamento pino contra disco, após 10 km.

Como o nosso objetivo era proporcionar o desgaste do compósito C/C, simulando um processo de usinagem, procedemos ao aumento da carga efetiva dos ensaios, gradativamente 5, 10, 15, 20 e 25 N. Até 20 N o comportamento foi semelhante, apresentando baixos coeficientes de atrito e desgaste. Por outro lado, com 25 N, ocorreu o colapso do disco de C/C, devido ao aumento significativo dos coeficientes de atrito e desgaste. Examinando-se o aspecto da pista de desgaste, observou-se que ocorreu arrancamento das fibras de carbono e da matriz de resina, proporcionando um acabamento bastante irregular, como podemos observar na Figura 60, representativa de todos os ensaios realizados.

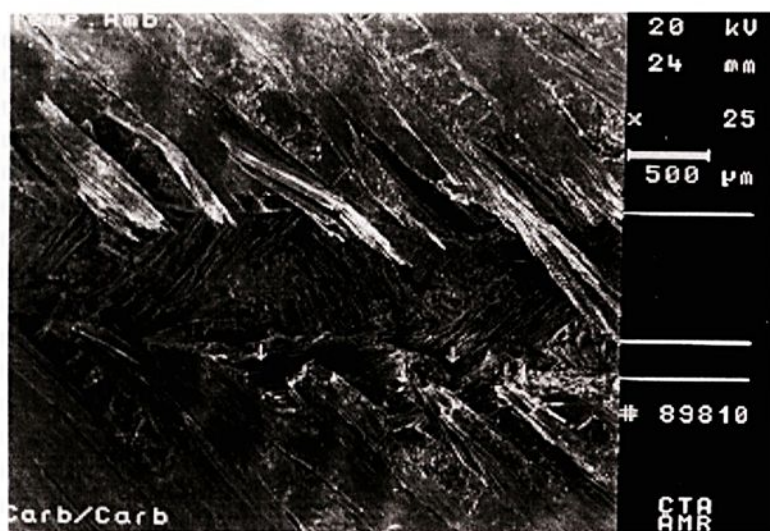


FIGURA 60 - Pista desenvolvida durante o teste de deslizamento pino contra disco, carga de 25 N.

#### 4.8.2 – Temperatura variável

Os resultados obtidos, mostraram que existe um efeito claro da temperatura e do meio ambiente sobre o coeficiente de atrito, e na resistência ao desgaste dos pinos e dos discos de C/C.

Nos testes realizados à temperatura de 600 °C, os aquecimentos foram efetuados utilizando-se um queimador de gás propano. Observou-se que os valores dos coeficientes de atrito eram baixos, Figura 61, representativa dos testes realizados, porém bastante variáveis. Os discos de C/C resistiram bem, sem entrarem em regime de desgaste total. A variação dos coeficientes de atrito, devem-se ao fluxo de gases dentro da campânula de proteção. Quando a chama aumentava, para manter a temperatura, o fluxo de gás também aumentava, diminuindo assim o coeficiente de atrito. Quando a chama diminuía, o fluxo de gás oriundo da combustão diminuía, aumentando assim o coeficiente de atrito. Os coeficientes de desgaste dos pinos ( $K_d$ ) foram de  $(5,62 \pm 0,11) \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1})$  para as amostras contendo CTR e  $(5,93 \pm 0,17) \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1})$  para as amostras contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

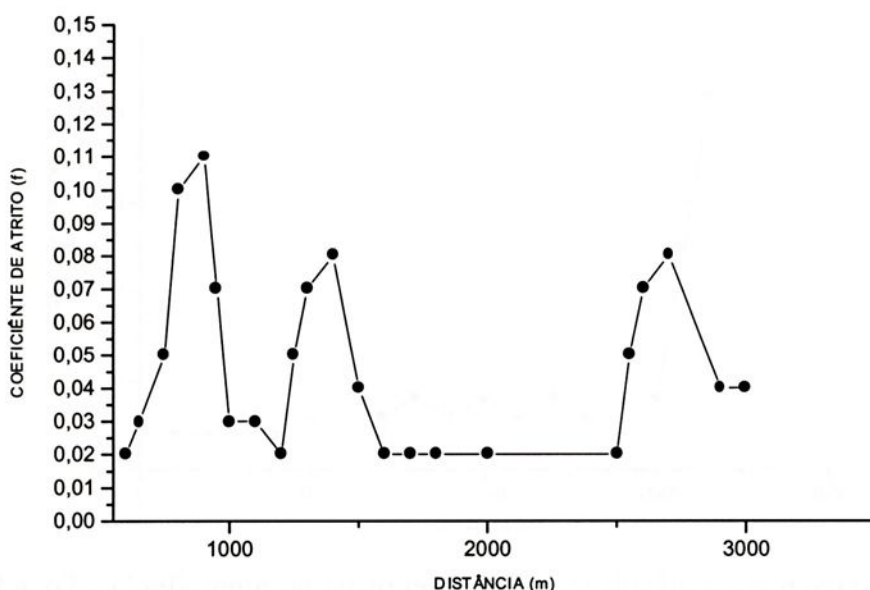


FIGURA 61 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, à temperatura de 600 °C.

No teste realizado à temperatura de 300 °C, o aquecimento foi efetuado por um sistema de ar quente forçado. Observou-se que os valores do coeficiente de atrito inicial eram muito baixos e mantiveram-se até a distância de aproximadamente 1500 m, Figura 62, representativa dos testes realizados. A partir daí o coeficiente de atrito aumentou significativamente, levando os discos a desgaste severo, Figura 63, mantendo-se a integridade dos pinos que apresentaram um coeficiente de desgaste ( $K_d$ ) de  $(5,84 \pm 0,18) \times 10^{-5}$  ( $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ), para as amostras contendo CTR e  $(5,73 \pm 0,13) \times 10^{-5}$  para as amostras contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Esses testes foram muito significativos, pois, o nosso objetivo era conseguir usinar o composto C/C sem que ocorresse o desgaste prematuro das ferramentas de corte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e com um acabamento superficial de boa qualidade.

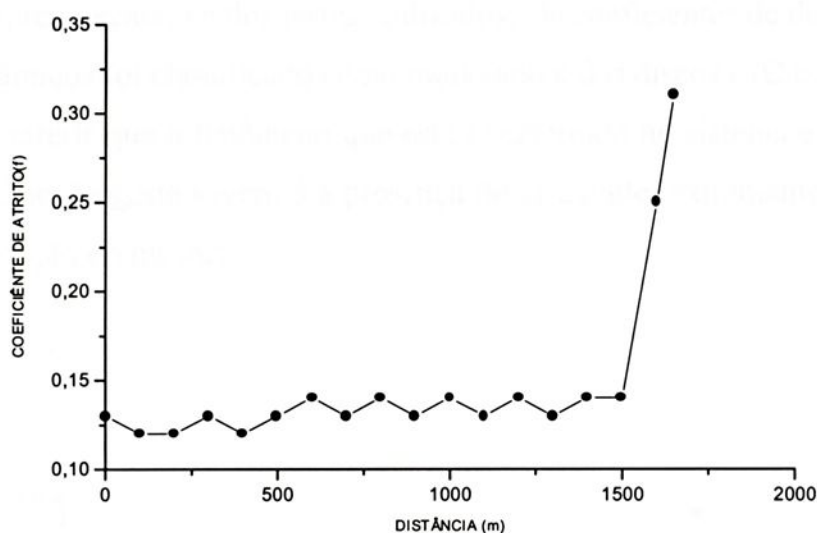


FIGURA 62 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, à temperatura de 300 °C.



FIGURA 63 - Pista de deslizamento. Observa-se a região de desgaste total do disco de C/C

Como o C/C está sujeito a oxidação à temperatura em torno de 350 °C, onde há uma grande influência da oxidação sobre as suas propriedades mecânicas, foram realizados também, testes à temperaturas de 100 e 200 °C. Os valores dos coeficientes de atrito obtidos nos testes realizados a estas temperaturas foram semelhantes aos obtidos nos testes realizados a 300 °C,

Figura 64, representativa dos testes realizados. Os coeficientes de desgaste dos pinos cerâmicos foi classificado como moderado e dos discos C/C com severo. Podemos inferir que o fenômeno que está interferindo no sistema e levando o disco C/C ao desgaste severo é a presença do ar quente, extremamente seco e não a oxidação do mesmo.

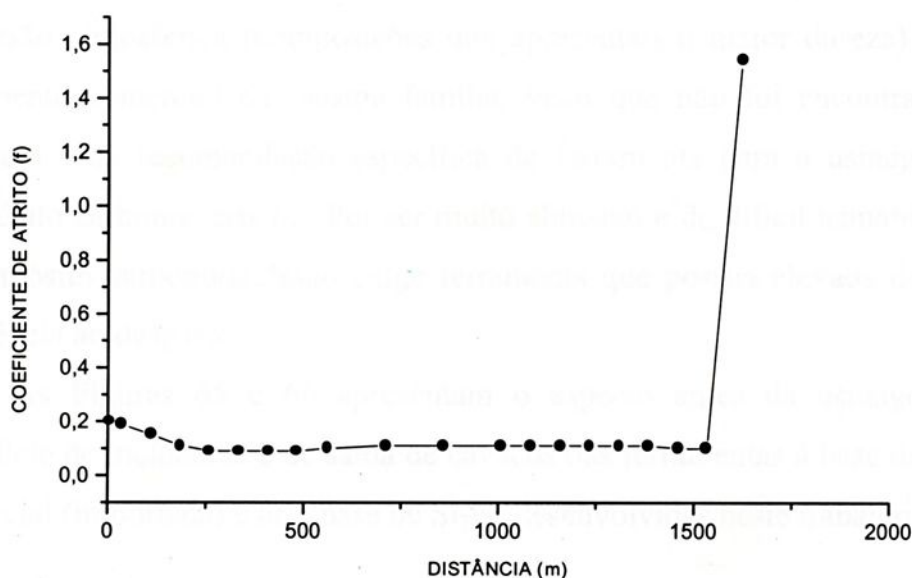


FIGURA 64 - Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, à temperatura de 100 °C.

#### 4.9 Ensaios de usinabilidade

A usinagem à alta velocidade de corte e a seco tornaram-se expressões muito utilizadas na usinagem no últimos anos. São termos genéricos para projetos de processo inovativo e de alto desempenho. Atualmente, raros eventos ou publicações omitem o corte à alta velocidade e tanto os fabricantes de ferramentas como de máquinas ferramentas parecem estar desenvolvendo e comercializando apenas produtos com capacitação para altas velocidades.<sup>163</sup> Entretanto, as maiores dureza e resistência ao desgaste das

ferramentas cerâmicas são acompanhadas por uma maior fragilidade quando comparadas com o aço rápido. Isso exige um controle preciso dos parâmetros de contato e inúmeros testes de usinagem para se determinar os parâmetros mais adequados para se promover a usinagem de um determinado material em condições ótimas de corte para a ferramenta.

Nos ensaios preliminares de usinagem do compósito carbono/carbono, fez-se uma comparação entre o desempenho das ferramentas desenvolvidas neste trabalho, contendo 5,0 % em peso dos aditivos CTR e  $Y_2O_3$ , sinterizadas à pressão atmosférica (composições que apresentaram maior dureza) e uma ferramenta comercial da mesma família, visto que não foi encontrado em literatura uma recomendação específica de ferramenta para a usinagem do compósito carbono/carbono. Por ser muito abrasivo e de difícil usinabilidade, o compósito carbono/carbono exige ferramenta que possua elevada dureza e resistência ao desgaste.

As Figuras 65 e 66 apresentam o aspecto antes da usinagem, da superfície de incidência e de saída de cavacos das ferramentas à base de  $Si_3N_4$  comercial (importada) e as à base de  $Si_3N_4$  desenvolvidas neste trabalho.

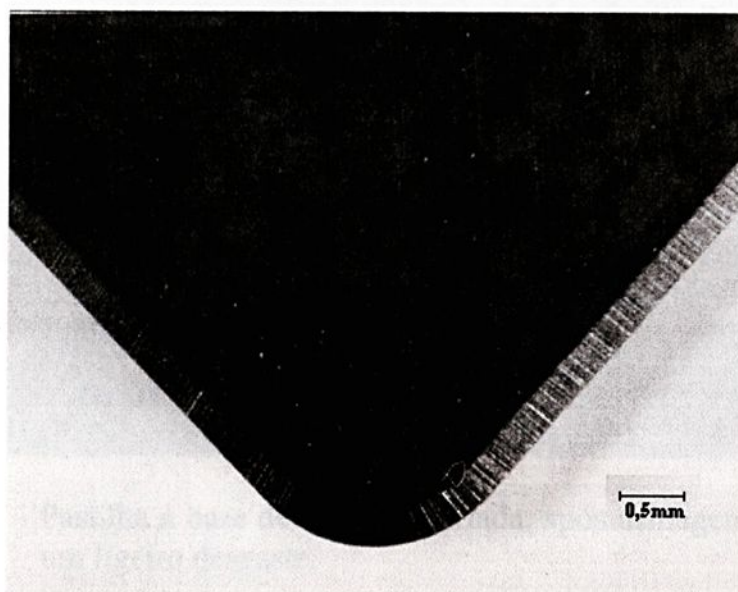


FIGURA 65 - Pastilha à base de  $Si_3N_4$ , importada, antes da usinagem.

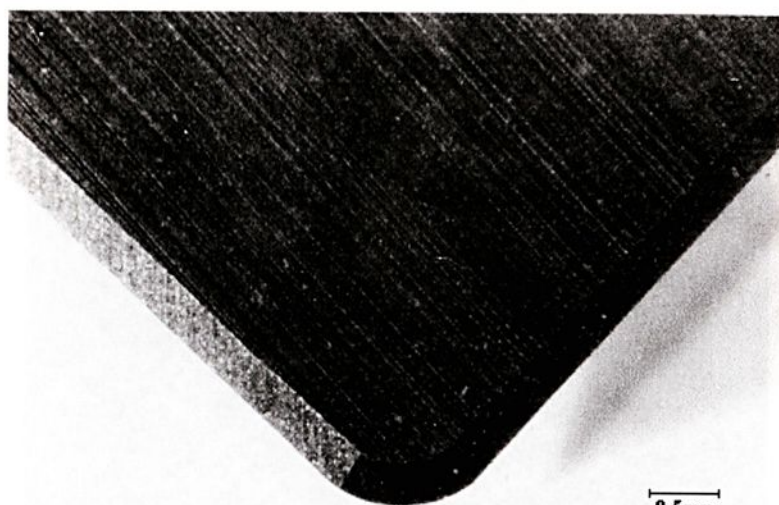


FIGURA 66 - Pastilha à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desenvolvida no trabalho.

As Figuras 67 à 69 apresentam o aspecto das referidas superfícies das ferramentas após o primeiro teste de usinagem.

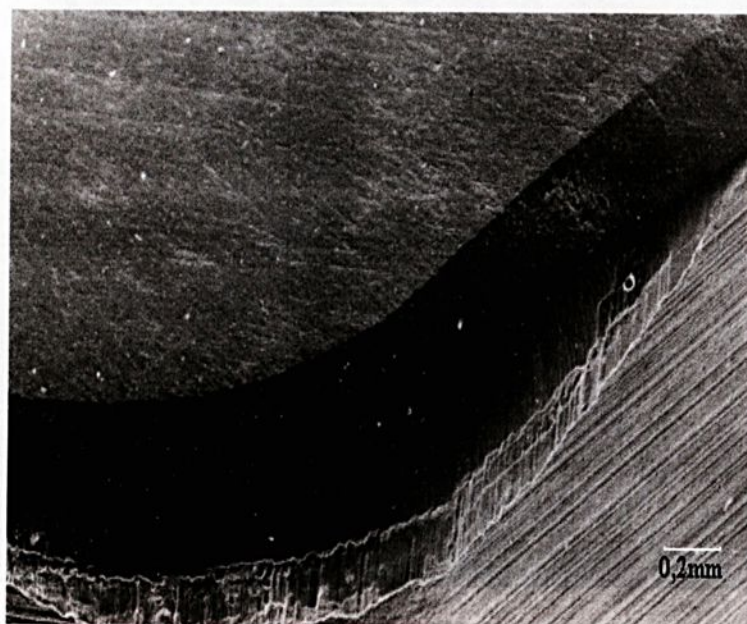


FIGURA 67 - Pastilha à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  importada, após usinagem. Observa-se um ligeiro desgaste.

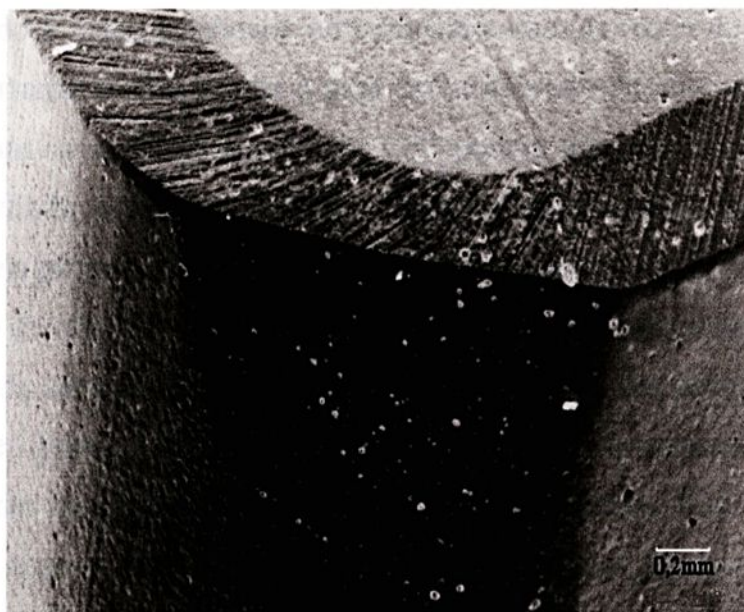


FIGURA 68 - Pastilha à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo 5,0 % em peso de CTR. Observa-se um ligeiro desgaste por abrasão, na superfície de saída do cavaco.

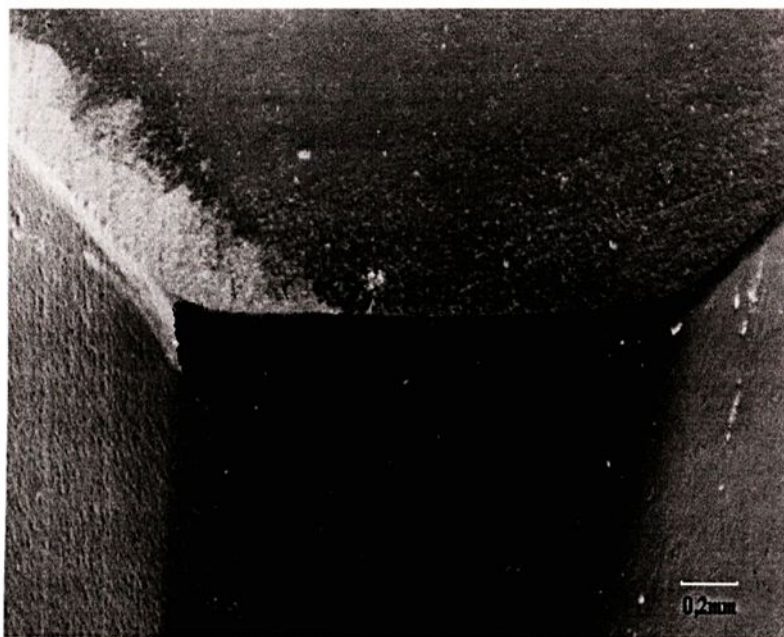


FIGURA 69 - Pastilha à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo 5,0 % em peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Observa-se um ligeiro desgaste por abrasão, na superfície de saída do cavaco

Devido à heterogeneidade do compósito carbono/carbono (direção das fibras), a ferramenta fica sujeita à uma carga pulsante durante a usinagem.<sup>166</sup> Além do que, o material compósito C/C possui uma baixa condutividade térmica, fazendo com que a maior parte do calor gerado no corte seja dissipado pela própria ferramenta, elevando a temperatura na ponta de corte. A combinação de esforços pulsantes com oscilações de temperatura na aresta de corte, acelera os mecanismos de desgaste e avarias da ferramenta. Esses fatores que levam ao desgaste ou avaria da ferramenta dependem evidentemente dos parâmetros de corte a serem utilizados. Isso conseguimos comprovar através dos testes tribológicos realizados. Portanto, com os parâmetros de usinagem utilizados, em todas as ferramentas cerâmicas testadas não ocorreram trincas, desenvolvidas pelo mecanismo de fadiga, nem quebra da aresta cortante, possibilitando a usinagem bem sucedida, com velocidade de corte de 250 m/min.



## 5 - CONCLUSÕES

1 - As amostras contendo CTR, sinterizadas à pressão atmosférica, apresentaram microestrutura final constituída de uma quantidade maior de fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  remanescente, e menor densificação em relação as amostras contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Isso deve se provavelmente aos óxidos, tais como  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ; que compõe o CTR que agiram como impurezas, não contribuindo para o processo de solução de  $\alpha$  e reprecipitação de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

2 - Nas amostras aditivadas com 5,0 % de CTR, sinterizadas à pressão atmosférica, observou-se a presença de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais finos que os das amostras contendo 5,0% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Isso deve-se ao tipo e à quantidade de líquido formado, resultante dos parâmetros de sinterização utilizados nesta técnica de processamento.

3 - Os valores de microdureza das amostras contendo 5,0 e 10% em peso de CTR, sinterizadas à pressão atmosférica, foram maiores que das amostras aditivadas com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Isso deve-se a maior quantidade da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  remanescente nas amostras contendo CTR. A fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui aproximadamente um valor de dureza 27% maior que a da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

4 - Os resultados obtidos nos testes tribológicos evidenciaram uma influência significativa da temperatura no desgaste dos discos de C/C. Nos testes à temperatura ambiente, o desgaste dos discos C/C deu-se por arrancamento das fibras, enquanto que, nos testes à temperaturas de 100, 200 e 300 °C ocorreram o corte das fibras, proporcionando um acabamento mais uniforme dos discos. Isso deve se provavelmente à presença do ar extremamente seco.

5 - Nos testes de usinagem de C/C utilizando-se uma ferramenta comercial de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e as desenvolvidas nesse trabalho, observamos uma similaridade de comportamento do desgaste produzido com o tempo de usinagem utilizado.

6 - Para as condições de testes utilizados, em todas as ferramentas cerâmicas desenvolvidas, não ocorreu quebra de aresta cortante. A usinagem foi bem sucedida, com velocidades de corte de 250 m/min, prevalecendo o mecanismo de desgaste por abrasão.

7 - O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aditivado com CTR apresentou características físicas e mecânicas que o coloca em condições favoráveis, perante o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aditivado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nos testes realizados à temperatura ambiente, os desempenhos dos dois compostos se alternam em função de algumas propriedades específicas mas a variação dos valores não foram tão expressivos, nos testes realizados à temperatura ambiente.



## 5.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros

- 1 - Determinação da dureza a quente das amostras com as composições desenvolvidas no presente trabalho.
- 2 - Promover ataque por plasma nas amostras, para facilitar a identificação e quantificação das fases presentes por análise de imagens.
- 3 - Desenvolvimento de ferramentas prensadas a quente objetivando avaliação do desempenho em serviço.
- 4 - Estudar o desgaste das ferramentas, variando os parâmetros de corte à temperatura ambiente.
- 5 - Estudar a variação do desgaste das ferramentas, variando-se a temperatura do compósito C/C.
- 6 - Avaliação da resistência à oxidação à temperatura ambiente do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CTR}$



## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABRÃO, A. M., ASPINWALL, D. K. A Utilização de ferramentas cerâmicas na usinagem de metais. In: CEN-NNE, 4, 1996, Recife. Anais..., p. 243-8.
- 2 BAIK, S. RAY, R. Liquid phase bonding of silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70 n.5, p. 1105, 1985.
- 3 BALDONI, J.G., BULJAN, S.T. Ceramic for machining. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.67, n.2, p.381, 1988
- 4 BANDYOPADHYAY, S. et al., Densification behaviour and properties of  $Y_2O_3$  containing  $\alpha$ -SiAlON-based composites. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.79, n.6, p. 1537, 1996.
- 5 BARSOUM, M. et al., Nitridation kinetics and thermodynamics of silicon powder compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 6, p. 1248-53, 1991.
- 6 BHATNAGAR, N. et al. On the machining of fiber reinforced plastic (frp) composite laminates. *Int. J. Mach. Tool. Manuf.*, v.35, n.5, p. 701-16, 1995.
- 7 BHATT, R.T. Oxidation Effects on the mechanical properties of a sic-fiber-reinforced reaction-bonded  $si_3n_4$  matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75 n2, p. 406, 1992.
- 8 BILLY, M. et al. Recherches sur les nitrures de silicium iii: le chloroimidossilane formé par action du chlorure d'ammonium sur l'imide  $Si(NH)_2$ . *Rev. Chim. Minér.*, v. 9, n. 2, p. 417-30. 1972.

- 9 BOEHS, L. A. Cerâmica aplicada na usinagem de ferro fundido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 7, 1986, Florianópolis. Anais... Florianópolis: UFSC, 1986. p. 151-4.
- 10 BOSCHI, A. O. Fabricação de cerâmicas avançadas. *Inf. INT*, v.20, P. 16-8, 1988.
- 11 BOWEN, L.J. CARRUTHERS, T.G. BROOK, R.J. Hot-pressing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiO}_2$  as additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 61, 7/8, p. 335, 1978.
- 12 BRANCO, P. M. *Dicionário de mineralogia*, 2ª ed. Porto Alegre: UFRGS, 1982.
- 13 BRODHAG, C., BOUCHACOURT, M., THÉVENOT, F. La cinétique de la compression à chaud de céramique spéciales. *Silicates Industriels*, v.4-5, p. 91-101, 1981.
- 14 BROOKES, C.A. In: VISWANADHAM, R.K., ROWCLIFFE, D.J., GURLAND, J.(Eds). *Science of hard materials: proceedings*. New York: Plenum Press, 1983. p. 181-98
- 15 BROPHY, J.M. ROSE, R.M. WULFF, J. *The structure and properties of materials*. New York: J. Wiley, 1966. v2.
- 16 BROWN, R.L. et al. Advanced in the technology of silicon nitride ceramics. In: SYMPOSIUM ON SPECIAL CERAMIC, 5, 1972.



- London. Proceedings... London. British ceramic research association, 1972. p. 345.
- 17 BULJAN, S. T., WAYNE, S. F. Adv. ceram. mater., v.2, n.4, p. 813-6, 1987.
- 18 BULJAN, S. T., WAYNE, S. F. Wear, v.133, p. 309-21, 1989.
- 19 BULJAN, S. T., WAYNE, S.F., HUCKABBE, M. L. J. Hard Mater., v. 3, n.3-4, p. 379-91, 1992.
- 20 CAIRO, C.A.A. Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos, São Carlos 1990. Dissertação (Mestrado em ciências) Universidade Federal de São Carlos, 1990.
- 21 CASTANHO, S.R.H.M., BARBOSA, L.P., PASCHOAL, J.O.A. Síntese de nitreto de alumínio por redução carbotérmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36, 1992. Caxambu. Anais...Caxambu: ABC. 1992. V.1, p. 271-8, 7.
- 22 CAÚ, J. F. Método da estratégia aleatória para determinação das equações de vida, 1991. (Trabalho de Pós-Graduação apresentado a Universidade Estadual de Campinas).
- 23 CAVALCANTI, C. B.C. Síntese do nitreto de silício pela amonólise do tetracloreto de silício; São José dos Campos 1994. Dissertação (mestrado ciências) Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

- 24 CERÂMICAS avançadas: Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes. *Inf. INT*, v 20, n. 41, p. 28-40, 1988.
- 25 CHANG, A.J., RHEE, S.W., BAIK, S. Kinetics and mechanisms for nitridation of floating aluminum powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 1, p. 33-40, 1995.
- 26 CHOI, R.C. KIM, H. Effect of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers addition on microstructural development and fracture toughness of hot-isostatically pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Mat. Sc.*, v. 13, p. 1249, 1994.
- 27 CINIBULK, M. K., THOMAS, G. Fabrication and secondary-phase crystallization of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2037-43, 1992.
- 28 CLARKE, D.R. ; THOMAS, G. Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  fluxed hot-pressed silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 61, n 3/4, p. 114, 1978.
- 29 CLARKE, D.R. High-temperature microstructure of a hot-pressed silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n.9, p. 604, 1989.
- 30 COPPINI, N. L. at al. Machining process and superficial hardness of carbon/carbon composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING, 15, 1996, Itália. *Proceeding...* Itália: ASME, 1996. v.3, p. 269-74.
- 31 COURTNEY, T.H. Mechanical behavior of materials, McGraw-Hill, 1990.
- 32 DEVEZAS, T. Cerâmicos especiais estruturais - 2ª Parte: cerâmicos covalentes. *ITA Engenharia*, v. 6, n. 4, p.5-13, 1985.

- 33 DEVEZAS, T. Materiais cerâmicos para aplicações estruturais a temperaturas elevadas. In: ENCONTRO SOBRE ANÁLISE DE COMPONENTES EM TEMPERATURAS ELEVADAS, 1983. p. 241.
- 34 DIEFENDORF, R. J. Continuous carbon fiber reinforced carbon matrix composites. In: *Engineered materials Handbook*, Ohio: ASM International, 1987. v.1, p. 911-4.
- 35 DOCHE, C et al. Elaboration and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN composites from tris (methylamino) borane as a boron-nitride precursor. *J. Mat. Sci. Lett.*, v.14, n.12, p, 847-50, 1995.
- 36 DODD, A.E. Consise encyclopedic dictionary of ceramics, Amsterdam: Elsevier Publishing, 1967.
- 37 DRESSLER W., RIEDEL, R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. *Int. J. Refract. Mat. H.*, v.15, , n. 1-3, p. 13-47, 1997.
- 38 DREW, R.A.L. Comercial silicon nitride powder characteristics, synthesis and sintering. *Cerâmica*, v. 35, n. 327, p. 129-34, 1989.
- 39 DURHAM, S.J.P. et al. Carbothermal syntesis and characterization of silicon nitride: effect of reaction conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n.1, p. 31-7, 1991.
- 40 DUTTA, S. Microstructure and property of characterization of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC and SiAlON. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n.5, p.. 2, 1982.



- 41 DUWEZ, P., ZWELL, L. Pressure distribution in compacting metal powders. *Trans. AIME*, v. 185, p. 137-44, 1949.
- 42 EKELUND, M. FORSLUND, B. carbothermal preparation of silicon nitride: influence of starting material and synthesis parameters. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 3, p. 532-39, 1990.
- 43 ENCYCLOPEDIA Britannica. Chicago: Encyclopedia Britannica Inc., 1954. v. 16, p. 465-66.
- 44 ESCOTE, M.T., BRESSIANI, A.H.A., BRESSIANI, J.C. Estudo da densificação do  $\beta$ -sialon com adição de ítria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Águas de Lindóia. Anais...Águas de Lindóia: CBC, 1995. v. 2, p. 612-17.
- 45 ERA; A.W.J.M., et al. The structure of silicon oxynitride and its role in the hot-pressing of silicon nitride with yttria additions. Proceeding: SIXTH SYMPOSIUM ON SPECIAL CERAMICS. P.347, 1974
- 46 EVANS, A. G. Highly tough ceramics. *Mat. Sc. and Eng.*, v.A105/106, p.65, 1988
- 47 FERREIRA, J. R., Torneamento de materiais compósitos reforçados com fibras de carbono. Campinas, 1999. Tese (Doutoramento em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas.
- 48 GAZZARRA, C.P., MESSIER, D. R. Determination of phase content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray diffraction analysis. *Ceram. Bull.* V.56, n.9, p.777, 1977.



- 49 GERMAM, R. M. Liquid phase sintering. New York: Plenum Press, 1985.
- 50 GLENSER, O., NAUMANN, P. Uber den thermischen abbau von silicium diimide. *Zeitschrift Anorganisch Allgemein Chemie*, v.298, p. 134-41, 1959.
- 51 GOMES., J. M. R. Estudo do comportamento tribológico de cerâmicos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em deslizamento sobre ligas ferrosas. Guimarães-Portugal, 1997..210 p. Tese (Doutorado em Eng. Mec.) - Universidade do Minho.
- 52 GOMES., J.R. et. al. Tribological behaviour of silicon nitride based ceramics In: TRIBOLOGY FOR AEROSPACE SYSTEMS, AGARD-CP, 92, 1996, Sesimbra: SPM, 1996. p. 2.1-2.10.
- 53 GOVILA, R.K. MANGELS, J.A. BAER, J.R. Fracture of yttria-doped, sintered reaction-bonded silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68 n.7, p. 413, 1985.
- 54 GREARSON, A. N., JACK, D.H. The significance of ceramics tool materials in the pursuit of productivity. Proceedings: INTERNATIONAL MACHINE TOOL CONFERENCE, p. 211, 1984
- 55 HALLING., J. et al. Principles of Tribology, Hampshire-London: Macmillan Press , 1987.
- 56 HASEGAWA, Y.T. et al. Fundamentos do processamento de cerâmicos covalentes. *Informativo INT*, v. 20, n.41, p .28, 1988.



- 57 HAUSNER, H.H. Definition of sintering in powder metallurgy. *Material Science Monographs*, v. 11, p. 59, 1963.
- 58 HAUSNER, H.H. Discussion in the definition of the term sintering. *Material Science Monographs*. v. 4, p.3, 1979.
- 59 HEADY, R.B., CAHN, J.W. Analysis of the capillary forces in liquid phase sintering of spherical particles. *Metall. Trans.*, v. 1, n.1, p. 185, 1970.
- 60 HIROSAKI, N., OKADA, A., MATOBA, K. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of rare-earth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 7, n.13, p. 144, 1988.
- 61 HOCH, M., NAIR, K.N. Preparation and characterization of ultra fine powders of refractory nitrides. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 58, n.2, p. 187, 1979.
- 62 HOLMES, J.W. Tensile creep behaviour of a fibre-reinforced SiC-Si $_3$ N $_4$  composite. *J. Mat. Sc.*, v. 26, p. 1808, 1991.
- 63 HUSEBY, I.C., PETZOW, G. Influence of various densifying additives on hot-pressed Si $_3$ N $_4$ . *Powd. Met. Int.* v.6, n.1, p. 17-9, 1994.
- 64 ICHINOSE, N. *Introduction to fine ceramics - applications in engineering*. Chichester: J. Wiley, 1987.
- 65 JACK, K.H. High temperature chemistry of inorganic and ceramic materials. *Chem. Soc. Ed. By F.P. Glasse and P.E. Potter.*, London, p.204, 1976.

- 66 JACOBSON, N. S., FOX, D. S. Molten-salt corrosion of silicon nitride: II, sodium sulfate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n.2, p. 139-48, 1988.
- 67 JAKUS, K., RITTER, J.E., ROGERS, W.P. Strength of hot-pressed silicon nitride after high-temperature exposure. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 67, n.8, p. 471, 1984.
- 68 KAI, W. et al. Effect of sintering additives on the behaviour SiC Whiskers-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites. *J. Mat. Sc.*, v. 27, p. 3706, 1992.
- 69 KAMIGAITO, O. *Application of hot pressing: fine ceramics*. Shinroku, 1985.
- 70 KIJIMA, K., SHIRASAKI, S. Nitrogen self-diffusion in silicon nitride. *J. Chem. Phys.*, v.65, n.7,p.2668-71,1976.
- 71 KIM, S.S., BAIK, S. Hot isostatic pressing of sintered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n.7, p. 1735, 1991.
- 72 KIN, N.H., KOMEYA, K., MEGURO, T. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on phase reaction of the  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$  system. *J. Mat. Sc.* v. 31, n.6, p.1603-8, 1996.
- 73 KINGERY, W.D. *Introduction to ceramics*. Jonh Wiley & Sons New York. 1960.
- 74 KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. New York: J. Wiley, 1976.

- 75 KLEIN, L. C., GALOO, T.A. Densification of sol-gel: constant rate heating, isothermal and step heat treatments. *J. Non-Cryst. Solids*. v. 121 n. 1-3, p. 119-23. 1990.
- 76 KNUDSEN, A.K. Aluminium nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.74, n.6, p. 97-8, 101, 1995.
- 77 KOMANDURI, R. Machining of fiber reinforced composites. *Mach. Sci. Technol.* v.1, n.1, p. 113-52, 1997.
- 78 KOMEYA, K. Development of nitrogen ceramics. *Am. Ceram. Bull.*, v.63, n. 9, p. 1158-9, 1983.
- 79 KOSSOLSKY, R. The microstructure of hot-pressed silicon nitride. *J. Mat. Sc.*, v. 8, p. 1603, 1973.
- 80 KRIVOV, G. A., LUPKIN, B. V. Machining of polymers-composite materials. In: BRATUKHIN, A. G., BOGOLYUBOV, V. S. (Ed) *Composite manufacturing Technology*. New York: Chapman. & Hall, 1995. p. 155-218..
- 81 KRUMHOLZ, P. Aspecto da industrialização da monazita. *Boletim da Associação Brasileira de Metais*, v.5, n.17, p.545-51, 1949.
- 82 LANGE, F.F. High-temperature strength behaviour of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : evidence for subcritical crack growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 57, n.2, p. 84, 1974.

- 83 LIU, C.T., STIEGLER, J.O. Ordered intermetallics. In: ENGINEERINGN MATERIALS HANDBOOK. Ohio: ASM International, 1993. v.2, p.916.
- 84 LUMBY, R.J. ; NORTH, B. ; TAYLOR A. J. Special Ceramics. *Brit. Ceram. Res. Assoc.*, v.6, p. 283, 1975
- 85 LOEHMAN, R.E. ; ROWCLIFFE, D.J. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* v. 63, n.3/4, p. 144, 1980.
- 86 MAKINO, H., KAMIYA, N., WADA, S. Effects on grain size of hot-pressed silicon nitride on contact damage morphology and residual strength. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n.8, p. 2001, 1991.
- 87 MANGELS, J.A. Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Ceramic Bulletin*, v. 60, n.6, p. 613, 1981.
- 88 MAZDIYASNI, C. et al, Synthesis of high purity alfa phase silicon nitride powder, US PI. n. 3.959.446. 1 mar. 1974.
- 89 MAZDIYASNI, C. et al., Synthesis, characterization and consolidation of silicon nitride, obtained from ammonolysis of silicon tetrachloride. *J. Am. Ceram. Soc.* v.56, n.12, p.628, 1973
- 90 Mc COLM, I. J. Ceramic science for materials technologists. New York: Chapman and Hall. 1983.



- 91 MELO, F. C. L., Efeito de aditivos na sinterização de carbetos de boro. São Paulo, 1994. 128p. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 92 MITOMO, M. Pressure Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with concurrent addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5wt% rare-earth oxide: High fracture toughness  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with fiber-like structure, *J. Am. Ceram. Soc. Bull*, v.65, n.9, 1986. p.1311-1315.
- 93 MOULSON, A.J. Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties -a review. *J. Mat. Sci.*, v. 14, n. 5, p. 1017, 1979.
- 94 MUKHOPADHYAY, A.K., DATTA, S.K., CHAKRABORTY, D. J. Fracture toughness of structural ceramics. *Ceram. Int.*, v.25, p.447, 1999.
- 95 NOVASKI, O. Determinação das condições econômicas de usinagem através de parâmetros obtidos na empresa. Campinas, 1989. Tese (Doutorado em engenharia mecânica) – Universidade Estadual de Campinas.
- 96 OLIVEIRA, C. J. G. Desgaste e projeto de ferramentas de corte cerâmico. Campinas, 1991.(Monografia apresentada a Universidade Estadual de Campinas).
- 97 PARDINI, L. C., Structure and properties of SiC modified carbon reinforced carbon composite. UK, 1994. Thesis (PhD. Eng. Mec.) - University of Bath.



- 98 PETROVICH, J.J. Mixed-mode fracture of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68 n.6, p. 348, 1985.
- 99 PEZZOTTI, G. TANAKA, I., OKAMOTO, T.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_{(w)}$  composites without sintering Aids: high-temperature behaviour. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74 n.2, p. 326, 1991.
- 100 POPPER, P. - Twenty-one Years of Special Ceramics, Preface to the Proceedings of special Ceramics 7, Held at Bedford College London, 15 - 19<sup>th</sup> December 1980, *Proc. Brit. Cer. Soc.* 31, 3, 1981.
- 101 PROCHAZKA, S. GRESKOVICH, C. Synthesis and characterization of a pure silicon nitride powder. *Ceram. Bull.*, v.57, n.6, p. 579-82, 586, 1978.
- 102 RABINOWICZ., E., Friction and Wear of Materials, John Wiley & Sons, New York, 1965
- 103 RAE, A.W. J. M. et al. The structure of yttrium silicon oxynitride and its role in Symposium on Special Ceramics, 6, 1974. The British Ceramic Research Association, 1974. p. 347-61
- 104 REED, J. S., RUNK, R. B. Dry pressing. In: Herman, H. (Ed.) *Treatise on Materials Science and technology*. New York: Academic Press, 1976. v.9, p. 71-93.

- 105 REIS, L., COSTA, A.S., GRECA, M.C. Síntese de nitreto de silício por amonólise do tetracloreto de silício em fase líquida - 1ª parte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36, 1992. Anais... Caxambu: ABC., 1992. p. 279-86.
- 106 RICE, R.R., Treatise on Materials Science and Technology. Ed. R.K. Mac Crone, Academic Press, New York. v. 11, p.199-381,1977.
- 107 RICHERSON, D.W. *Modern ceramic engineering*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1992. p.569.
- 108 RICKERBY., D. S., MATTHEWS., A. *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. New York: Chapman and Hall, 1989.
- 109 ROCHA, J. C., *Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica*, Rio de Janeiro, 1981. Dissertação(Mestrado em Eng. Mec.) - Instituto Militar de Engenharia.
- 110 SANDVIK. Tool Wear. In: *Modern metal cutting a practical handbook*. 1ª ed. Sweden: Tofters Tryckeri AB, 1994.
- 111 SANNINO., A. P; RACK., H. J. *Wear*, v.189, p. 1-19, 1995
- 112 SANTHANAKRISHNAN, G., KRISHNAMURTHY, R., MALHOTRA, S. K., *Investigation on the dynamics of machining of composites*. In: ICCM. 9, 1993, Madrid. p. 608-15, 1993



- 113 SAVAGE, G. Carbon/Carbon composites. London: Chapman & Hall, 1993. p.389.
- 114 SCHEY., J.A. *Tribology in metalworking: friction, lubrication, and Wear*. Ohio: American Society for Metals, 1979.
- 115 SCHWIER, G., NIETFELD, G., FRANZ, G. Production and characterization of silicon nitride powders. *Materials Science Forum*, v.47, p.1-20. 1989.
- 116 SEGAL, D. L. A Review of preparative routes to silicon nitride powders. *Brit. Ceram. T.*, v. 85, p. 184-87. 1986.
- 117 SHAW, T.M. PETHICA, B.A. Preparation and sintering of homogeneous silicon nitride green compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, n.2, p. 88, 1986.
- 118 SHEPPARD, L.M., Aluminium nitride a versatile but challenging material. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.69, n.11, p.1801-12, 1990.
- 119 SHIBUYA, N. H. Caracterização e sinterização da alumina ATR de nióbio. Campinas, 1987. Dissertação (Mestrado em Eng. Mec.) – Universidade Estadual de campinas.
- 120 SHIBUYA, N.H. Fluência de nitreto de silício. São José dos Campos. 1998. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- 121 SHIMOHIRA, T. et al. Grain growth during hot-pressing. *Phys Sintering*, v.5, n.2, p. 331-39, 1973.



- 122 SILVA, C. R. M., MELO, F. C. L., SILVA, O. M.M. Mechanical properties of SiAlON. *Mater. Sci. Eng.*, v.A209, p.175-9, 1996.
- 123 SILVA, O.M.M., BALDACIN, S.P., SILVA, C.R.M. Preliminary studies in silicon nitride with rare earth aids. In: SECOND INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 2, 1999, , Foz do Iguaçu. Proceedings Foz do Iguaçu: ABC, 1999.
- 124 SILVA, O.M.M. et al., Estudos preliminares sobre o comportamento tribológico de cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em deslizamento sobre compósito c/c. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS, 9, 1999, Guimarães/Portugal. Anais... Guimarães: Uminho, 1999. V.2, p.361-67.
- 125 SILVA, O.M.M. Desenvolvimento e caracterização de ferramentas de corte nacionais de nitreto de silício. São José dos Campos, 1996 Tese (Mestrado em ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica
- 126 SILVA, R.R.F. Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{CeO}_2$  – AlN. Aveiro/Portugal, 1992. Tese (Doutorado em Eng. Mat.) - Universidade de Aveiro.
- 127 SMITH, J.T., QUACKENBUSH, C.L. A study of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  compositions with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  densifications additives. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF FACTORS IN

DENSIFICATION AND SINTERING OF OXIDES AND NON-OXIDES CERAMICS. 1978, Japan.

128 TERWILLIGER, G.R., LANGE, F.F. Hot pressing behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J.*

*Am. Ceram. Soc.*, v. 5. n.1, p. 25, 1974.

129 TERWILLIGER, G.R., LANGE, F.F. Pressureless sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *J.*

*Mat. Sci.*, v.10, p. 1169-174, 1975.

130 THOMAS, C. R. Essentials of carbon-carbon-composites. Cambridge:

Royal Society of Chemistry, 1993. 234 p.

131 THOMAS, S., QUACKENBUSH, C.L. Phase Effects in  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ . *Ceramic Bulletin*, v. 59, n.5, p. 529,

1980.

132 TONSHOFF, H. K. e DENKENA, B. *Lub. Eng.*, Vol. 47,9,772-778

(1991)

133 TRENT, E. M., *Metal Cutting*, Butterworths, Guildford, 1984.

134 UCHIDA, N., KOIZUMI, M. Fabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with metal

nitride additives by isostatic hot-pressing. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n.2, p.

38, 1985.

135 VAN VLACK, L.H. *Princípios de ciência e tecnologia de materiais.*

Trad. de E. Monteiro. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

136 VAN VLACK, L.H., *Propriedades dos materiais cerâmicos.* São Paulo:

Edgard Blucher, 1973. 318 p.



- 137 VARELA, J. A., LONGO, E. Princípio de sinterização em estado sólido - parte-I, modelos teóricos. *Cerâmica*, v. 30, n.172, p. 95-102, 1984.
- 138 VIEIRA, J. M. Introdução aos modelos de sinterização. Aveiro: Universidade de Aveiro, 1982 (Publicação Interna).
- 139 WEINER, A.W. et al. Rapid process for manufacturing aluminium nitride powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.1, p.3-18, 1994.
- 140 WERTHEIM, R., Improve tool life, increase productivity. *Manuf. Eng.*, p. 26-31, dez. 1986.
- 141 WOTTING, G. ; ZIEGLER, G. Powder characteristics and sintering behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders. *Advanced Ceramics*, v. 5, p. 25, 1986.
- 142 YAMADA, T. Preparation and evaluation of sinterable silicon nitride powder by imide decomposition. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 72, n. 5, p. 99-106, 119, 1993.
- 143 YAMADA, T., KAWAHITO, T., IWAI, T. Crystallization of amorphous silicon nitride prepared by the thermal decomposition of silicon diimide. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 2, n. 6, p. 275-78. 1983.
- 144 YEY, H.C. SIKORA, P.F. Consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by hot isostatic pressing. *Ceram. Bull.*, v. 58, n.4, p. 444, 1979.
- 145 ZIEGLER, G., WOTTING, G. Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J.Mater. Sci.*, v.22, p.3041-86, 1987.



*"Processamento e Caracterização  
do Nitreto de Silício Aditivado com  
Carbonato de Ítrio e Concentrado  
de Terras Raras"*

*OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA*

*125*



