

SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR ALTAS  
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

**ÁGUIDA LUZIA NERY NASCIMENTO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO DE 2015

# SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

**ÁGUIDA LUZIA NERY NASCIMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO DE 2015



# SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

**ÁGUIDA LUZIA NERY NASCIMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 23 de março de 2015

Comissão Examinadora:

---

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof. Djalma Souza - LAMAV/CCT/UENF

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto – COPPE/UFRJ

---

Prof. Marcello Filgueira - LAMAV/CCT/UENF - ORIENTADOR

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Geraldo Feniciano e Maria Amábile,  
A minha irmã Júlia Cecília e ao meu namorado  
Vinícius, pelo amor, carinho e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela força, sustento e orientação em cada instante de minha vida. Sem Ele nada é possível;

Aos meus pais e minha irmã, pelo amor e pela dedicação constantes, que me ensinaram a ter força, determinação e coragem para lutar pelos meus objetivos.

Ao meu namorado Vinícius pelos momentos de compreensão e apoio sem restrições, pelo incentivo durante este período de estudo.

Ao Prof. Marcello Figueira, pela orientação dedicada e objetiva, pela oportunidade oferecida e pelo fato de acreditar no meu potencial de trabalho, dando-me atenção, orientação e conselhos profissionais, além do incentivo e amizade.

A minha amiga Zulmira, que desde o início me ajudou, apoiou, auxiliou em tudo o que precisei. A você tenho muita gratidão.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa Gfer, por toda a ajuda prestada e todo o companheirismo durante esse período de curso.

A minha amiga Nana (Chrislaine Oliveira), que acompanhou as alegrias e angústias durante todo esse período e esteve sempre ao meu lado.

A meus amigos Eline Tourinho, Carla Manhanini, Isabela Areias, Juliana Soares, Sebastião Mantovani, Suelen Ribeiro! Sem nenhuma dúvida, não seria o mesmo sem a presença de vocês ao longo deste desafio.

Ao funcionário e amigo Renan da Silva Guimarães, que muito me ajudou na sinterização das amostras, além do apoio em outros assuntos pertinentes.

A todos os professores, técnicos, funcionários e amigos do LAMAV que me ajudaram direta ou indiretamente de alguma forma, contribuindo para minha formação.

A todos os meus familiares e amigos por sempre se preocuparem e torcerem pelo meu crescimento.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho. O ser humano não é ninguém sozinho, seria impossível chegar até aqui sem a ajuda de vocês.

Muito obrigada!

# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIV</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1-Justificativas.....	2
1.2-Objetivo.....	2
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Ferramentas de Corte.....	3
2.2 Ferramentas de corte a base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	4
2.3 Desenvolvimento de nitreto de silício.....	7
2.4 Principais propriedades do nitreto de silício.....	7
2.5. Estrutura cristalina do nitreto de silício.....	11
2.6 Síntese de nitreto de silício e características dos Pós Obtidos.....	13
2.7 Sinterização.....	15
2.7.1 Sinterização via fase líquida do Nitreto de Silício.....	19
2.7.2 Aditivos de Sinterização de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	21
2.8 Métodos e processamento de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	21
2.9 Sinterização em Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT).....	23
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
3.1 Apresentação:.....	28
3.2 Procedimento Experimental:.....	29
3.2.1 Preparação dos compactos e da célula de reação:.....	29
3.2.2 Sinterização das Amostras:.....	30
3.2.3 Caracterização :.....	31
3.2.3.1 Densificação .....	31
3.2.3.2 Dureza.....	32
3.2.3.3 Tenacidade à fratura.....	32
3.2.3.4 Análise Microestrutural.....	33
3.2.3.5 Confocal.....	33
3.2.3.6 Microscopia de Força Atômica.....	34

3.2.3.7 Análise Estrutural.....	34
3.2.3.8 Testes de usinagem.....	34
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS e DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
4.1 Avaliação do pó de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	36
4.2 Densificação.....	37
4.3 Dureza.....	39
4.4 Tenacidade a Fratura.....	41
4.5 Análise Estrutural.....	42
4.6 Microscopia de Força Atômica.....	45
4.7 Testes de usinagem.....	47
4.8 Análise Tribológica: Rugosidade.....	52
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>CAPÍTULO 6: REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>58</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Propriedades dos materiais das ferramentas de corte.....	4
Figura 2 Classificação dos materiais cerâmicos para ferramentas de usinagem.....	6
Figura 3 Tenacidade à fratura e resistência de cerâmicas à base de nitreto de silício.....	9
Figura 4 Esquema indicando os principais mecanismos de tenacidade que podem ocorrer em cerâmicas estruturais.....	10
Figura 5 Micrografia demonstrando o mecanismo de tenacidade em ação.....	10
Figura 6 Esquema de uma unidade tetraédrica ( $\text{SiN}_4$ ) em nitreto de silício.....	11
Figura 7 Camadas Si-N para a construção das estruturas (a) $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (empilhamento ABCD) e (b) $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (empilhamento ABAB).....	12
Figura 8 Esquema de transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ do nitreto de silício.....	13
Figura 9 Esquema sequencial de sinterização. Figura: (a) pontos iniciais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros.....	17
Figura 10 Fluxograma geral dos processos de sinterização.....	18
Figura 11 Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e do tipo Multipistões (b).....	26
Figura 12 Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade. (1,5) Bloco de apoio (2) Cápsula deformável (3) Anel de formação da gaxeta (4) Mistura reativa (6) Base da prensa (A) Bigorna (B, D) Anéis de apoio (C) Disco.....	26
Figura 13 Fluxograma das etapas experimentais.....	28
Figura 14 Componentes da montagem da célula reativa: (1) cápsula de calcita; (2) tubo aquecedor; (3) tampa de grafite/calcita.....	30
Figura 15 Esquema da montagem da cápsula deformável, e dimensão, para a sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ , onde: 1 – cápsula de deformável; 2 – tubo aquecedor de grafite; 3 – tampinhas isolantes feitas de calcita 50% e grafite 50%; 4 – Pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	30
Figura 16 Prensa de 630 ton detalhe do conjunto de dispositivos e cápsula deformável.....	31

Figura 17 Desenho esquemático de uma indentação de ensaio de microdureza Vickers com as trincas formadas durante a aplicação da carga.....	33
Figura 18 Torno mecânico convencional - ROMI TORMAX 20A.....	35
Figura 19 Micrografia do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ , antes da sinterização.....	36
Figura 20 Mapeamento via EDS do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	37
Figura 21 Indentação na amostra 5 GPa em 100X de aumento.....	39
Figura 22 Indentação na amostra 6 GPa em 100X de aumento.....	40
Figura 23 Indentação na amostra 7 GPa em 100X de aumento.....	40
Figura 24 Trincas geradas a partir do ensaio de dureza- amostra 5 GPa.....	41
Figura 25 Difractograma- amostra 5 GPa.....	43
Figura 26 Difractograma- amostra 6 GPa.....	43
Figura 27 Difractograma- amostra 7 GPa.....	44
Figura 28 AFM da amostra 5 GPa (varredura 5 $\mu\text{m}$ ).....	45
Figura 29 AFM da amostra 5 GPa (varredura 20 $\mu\text{m}$ ).....	46
Figura 30 AFM da amostra 5 GPa (varredura 40 $\mu\text{m}$ ).....	46
Figura 31 AFM da amostra 5 GPa (varredura 50 $\mu\text{m}$ ).....	47
Figura 32 Cilindro de aço 4140 submetido ao ensaio de torneamento.....	48
Figura 33 Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (39X).....	49
Figura 34 Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (80X).....	50
Figura 35 Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (300X).....	50
Figura 36 EDS da amostra 5 GPa. Elemento analisado: N.....	51
Figura 37 EDS da amostra 5 GPa. Elemento analisado: Si.....	51
Figura 38 EDS da amostra 5 GPa. Mapa composicional da união dos elementos: N e Si.....	52
Figura 39 Microscopia confocal a laser e perfil de rugosidade da superfície da peça antes do ensaio de torneamento com $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Usinada com pastilha de metal duro (aumento 108X).....	53

Figura 40 Microscopia confocal a laser e perfil de rugosidade da superfície da peça após o ensaio de torneamento com Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (aumento 108X).....	54
Figura 38- Desgaste da aresta de corte (aumento 108X).....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades do nitreto de silício em comparação com outras cerâmicas.....	8
Tabela 2 Parâmetros e técnicas de sinterização.....	17
Tabela 3 Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente.....	25
Tabela 4 Principal característica do pó utilizado.....	28
Tabela 5 Parametros utilizados no ensaio de torneamento.....	35
Tabela 6 Resultados de densificação das amostras sinterizadas.....	38
Tabela 7 Valores de dureza das amostras sinterizadas.....	41
Tabela 8 Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.....	42
Tabela 9 Rugosidade da peça usinada.....	52

## RESUMO

Os avanços na tecnologia e a aplicação dos materiais de alta dureza na ciência e na indústria crescem a cada dia, permitindo e ocasionando o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas direcionadas a aplicação de materiais com propriedades distintas e elevadas na indústria. O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é largamente utilizado na fabricação de ferramentas de corte devido à combinação de propriedades como: alta dureza, alta resistência ao desgaste e erosão. Por apresentar fortes ligações covalentes é necessário acréscimo de aditivos formadores de fase líquida para facilitar sua sinterização. O presente trabalho, objetivando a efetividade da sinterização, propõe a obtenção de corpos densos de nitreto de silício puro via rota de altas pressões e altas temperaturas (tecnologia HPHT) para possível uso como ferramenta de corte. Neste sentido, partículas em pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com tamanho médio de 200 nm foram sinterizadas pelo método HPHT nas pressões de 5, 6 e 7 GPa, durante 3 minutos, na temperatura de 1700°C. Os corpos densos foram caracterizados quanto à microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estruturalmente por difração de raios-X (DRX), além do ponto de vista composicional, via espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Foram realizadas medidas de densidade, ensaios de dureza Vickers (HV), tenacidade à fratura, culminando com microscopia de força atômica, para averiguação da transição de fase, e testes de usinagem. Os melhores resultados podem ser expressos por aproximadamente 97 % densificação, dureza  $H_v = 2130 \text{ Kgf/mm}^2$  e  $K_{IC} = 8,86 \text{ MPa.m}^{1/2}$  de tenacidade a fratura. Os ensaios de usinagem em aço, com modo de falha abrasivo, gerou aplainamento de flancos e surgimento de crateras, compatível com os valores da literatura, apresentando qualidade de superfície superior quando do uso de pastilha comercial de metal duro revestido, para os mesmos parâmetros de usinagem. Textura superficial e medidas de rugosidades foram realizadas via microscopia confocal a laser.

Palavras-Chaves: Nitreto de silício; altas pressões e altas temperaturas; dureza; tenacidade à fratura; usinagem; microscopia de força atômica.

## ABSTRACT

Advances in technology and the application of high hardness materials in science and industry grow every day, allowing and leading the development of new lines of research aiming at the application of materials with different properties and suitable for the industry. Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is widely used in the manufacture of cutting tools due to the combination of properties such as high hardness, high wear resistance and erosion. By presenting strong covalent bonds it is necessary the addition of liquid phase forming additives to facilitate sintering. This work focuses on the effectiveness of sintering, proposes obtaining dense bodies of pure silicon nitride via high pressure and high temperature (HPHT technology) for possible use as a cutting tool. In this sense,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder particles with an average size of 200 nm were sintered by the HPHT method using pressures of 5, 6 and 7 GPa for 3 minutes at 1700°C temperature. The dense bodies were characterized in the point of view of their microstructure by scanning electron microscopy (SEM), structurally by X-ray diffraction (XRD), and compositional features via energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Density measurements were performed, Vickers hardness tests (HV), fracture toughness were performed, culminating with atomic force microscopy to investigate the phase transition, and machining tests. The best results can be expressed by approximately 97% densification, hardness  $H_v = 2130 \text{ kgf/mm}^2$  and fracture toughness  $K_{IC} = 8.86 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  fracture. Steel machining tests with abrasive failure mode generated planing flanks and cratered appearance, consistent with literature, showing best surface quality when using commercial coated cemented carbide insert for the same parameters machining. Surface texture and roughness measurements were performed via confocal laser microscopy.

**KEY WORDS:** silicon nitride; high pressures and high temperatures; hardness; fracture toughness; machining; atomic force microscopy.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As cerâmicas estruturais à base de nitreto de silício possuem grande potencial e são largamente utilizadas na indústria automobilística, ferramentas de corte, sensores magnéticos, entre muitas outras aplicações, principalmente na área de engenharia (Zhou, et al, 2013).

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é um dos materiais estruturais mais promissores para as aplicações de altas temperaturas e apresenta uma primorosa combinação de propriedades. Ele é tão leve quanto o carboneto de silício (SiC), mas sua microestrutura lhe fornece excelente resistência ao choque térmico e sua alta resistência à quebra o torna resistente aos impactos e choques (LING, 2005), justificando seu uso em peças sob carregamento em elevadas temperaturas.

Durante as décadas de 50 e 60, as pesquisas abrangendo este material baseavam-se na explanação de técnicas de processamento para atingir materiais totalmente densos e com alta resistência mecânica, sobretudo a temperaturas elevadas. A dificuldade de processamento das cerâmicas covalentes, em geral, propiciou o desenvolvimento de novas rotas, tais como prensagem a quente e prensagem isostática a quente (Greil, 1989).

É de fundamental importância o entendimento das relações entre as características e composição das matérias primas, processamento, sinterização, desenvolvimento microestrutural e microestrutura final de cerâmicas covalentes à base de nitreto de silício, para que se tenha um ajuste de propriedades adequado aos requisitos do sistema, de acordo com a sua aplicação (Dusza et al, 1994).

Os estudos incluem não só a otimização dos métodos de síntese, obtendo-se nitreto de silício puro, com tamanho médio de partículas controlado e outras características adequadas, como também o processamento do material, envolvendo a produção de materiais com elevada tolerância dimensional e confiabilidade/reprodutibilidade, e com custo compatível com a tecnologia empregada. Especial atenção deve ser dada aos aditivos de sinterização, principalmente em relação a sua distribuição na matriz, e quantidade utilizada. O controle das fases secundárias presentes no material é de relevância para que suas propriedades sejam otimizadas. Face ao fato do

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ser uma cerâmica avançada com fortes ligações covalentes, a sinterização desta é dificultada, sendo necessário o emprego de aditivos formadores de fase líquida.

## 1.1-Justificativas

Esta dissertação visa à obtenção de corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro (sem aditivos), via emprego de altas pressões e altas temperaturas (tecnologia HPHT).

Com o objetivo de evitar a degradação da resistência a altas temperaturas, a fabricação de peças cerâmicas densas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem aditivos pode ser uma solução, e a utilização de alta pressão durante o estágio de sinterização, é considerado ser o único método de fabricação possível em que a camada superficial de sílica inerente presente nas partículas de pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  proporciona um aditivo de sinterização suficiente, em combinação com a alta pressão aplicada.

## 1.2-Objetivo

Obter o nitreto de silício puro a partir da rota de altas pressões e altas temperaturas (tecnologia HPHT), para possível uso como ferramenta de corte.

Como objetivos secundários, listamos:

- ✓ Definir a melhor pressão no sistema HPHT para processar o nitreto de silício;
- ✓ Realizar análise microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Estudar as fases do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formadas pós-sinterização HPHT, via difração de raios-x(DRX);
- ✓ Verificar propriedades físicas e mecânicas de interesse, tais como: densificação, dureza, tenacidade à fratura;
- ✓ Verificar o desempenho das pastilhas de nitreto de silício obtidas, mediante ensaio de usinagem de aço de dureza 58-60 HRC.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Ferramentas de Corte**

As ferramentas de corte de materiais cerâmicos são peças fabricadas pelo processamento usual de cerâmicos, com arestas definidas. Os óxidos, carbetos e nitretos são usados como materiais para a fabricação de ferramentas de corte por possuírem elevada dureza, excelente estabilidade química e alta resistência à compressão a temperaturas elevadas, superiores a 1000° C (Oliveira, 2007).

Indústrias exigem cada vez mais o desenvolvimento dos processos de fabricação, principalmente a modernização das máquinas operatrizes, e a evolução constante das ferramentas de corte. Diversos componentes mecânicos são fabricados através do processo de usinagem que consiste em remover uma camada de material da superfície da peça, utilizando essas ferramentas de corte. A escolha correta das ferramentas de corte e dos parâmetros de usinagem não apenas se torna uma questão de acompanhamento da tecnologia, mas uma necessidade, em razão do aumento da demanda e da redução de custo do processo com garantia da qualidade dos produtos (Sá, 2010).

A vida de uma ferramenta de corte é medida pelo tempo no qual ela efetivamente trabalha entre duas afiações sucessivas, ou a troca da aresta de corte do inserto. Machado et al. (2009) diz que por maior que seja a dureza e a resistência ao desgaste das ferramentas, e por menor que seja a resistência mecânica da peça, a ferramenta sempre sofrerá desgaste, e em algum momento precisará ser substituída. Isto se dá porque durante a usinagem, a ferramenta é exposta a uma combinação de fatores de origem abrasiva, mecânica, química e térmica. Já que os materiais da peça e da ferramenta não são homogêneos, os desgastes e as avarias podem ser observados na ferramenta durante o seu uso.

A crescente necessidade de se reduzir os tempos principais de usinagem, através do incremento da velocidade de corte, do avanço e da profundidade de corte, tem levado não só à otimização dos materiais para

ferramentas já existentes, mas também tem motivado a busca de novos materiais (BOEHS e BET, 1994).

Segundo Xavier (2003), dois tipos de materiais são largamente usados para fabricar ferramentas de corte. São eles: o metal-duro e as cerâmicas avançadas, havendo para esses materiais diferentes composições e, em razão disso, distintas características. Todos apresentam bons tempos de vida quando comparados com os outros tipos de materiais para ferramenta, mesmo utilizando maiores velocidades, avanços e profundidades de corte.

Na Figura 1, são mostradas as tendências dos materiais de ferramentas mais importantes quanto à dureza, resistência à flexão, vida da ferramenta e tenacidade (WEINGAERTNER e SCHROETER, 2002).

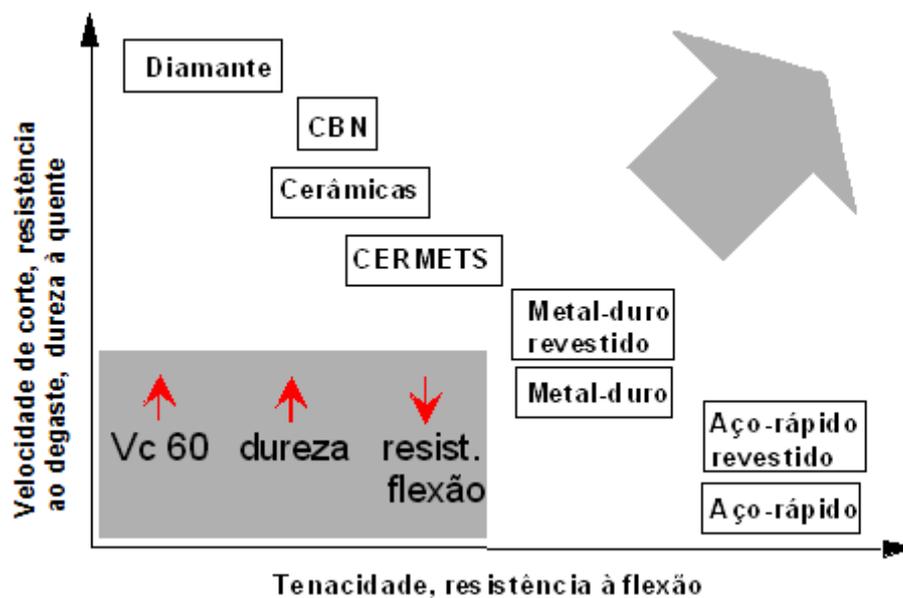


Figura 1 - Propriedades dos materiais das ferramentas de corte. (WEINGAERTNER and SCHROETER, 2002).

## 2.2 Ferramentas de corte a base de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Um grande número de estudos tem sido feito em cerâmica de nitreto de silício como material antifricção. Arakawa et al.(1988) tentaram aplicar cerâmica  $\text{Si}_3\text{N}_4$  convencionais para peças de pistão em motor diesel, devido ao seu peso reduzido e elevada resistência ao desgaste.

Devido às características de alta dureza, altas resistências ao desgaste e erosão, o nitreto de silício é um material largamente aplicado em ferramentas de corte, produzidas comercialmente desde o início da década de 80 por propiciar uma maior taxa de remoção de material e subsequente aumento de produtividade, quando comparado com ferramentas de aço ou à base de carbeto de tungstênio. Pode ser usado nas aplicações de corte ininterrupto, com condições severas de operação (Katz, 1997).

Katz (1997) mostra também que além de componentes de motores automotivos e ferramentas de corte, o nitreto de silício pode ser usado em vários outros campos de aplicações como por exemplo, refratários (fornos e trocadores de calor) devidos à alta resistência ao choque térmico; aplicações elétricas (semicondutores, sensores, baterias); ramo industrial (filtros e membranas, vidros e vitro-cerâmicas); junções e selos mecânicos, tais como vedação de bombas de circulação de água em reatores nucleares; revestimentos em geral.

Para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas das cerâmicas a base de nitreto de silício, principalmente a altas temperaturas, podem-se adotar as seguintes alternativas: o uso de pós com composição e granulometria controladas; utilização de aditivos formadores de fase líquida em temperaturas elevadas, diminuição da quantidade de aditivos de sinterização, utilizando-se prensagem a quente ou isostática a quente; controle microestrutural, principalmente em relação à quantidade de defeitos. O aumento das propriedades pode ser resultado do aprimoramento do processamento (Greil, 1989).

Em ferramentas de corte, o tempo no ciclo total de processamento deve ser reduzido, face ao aumento na velocidade de corte. O desgaste total de uma ferramenta de corte é uma combinação do desgaste mecânico e químico. Para baixas velocidades de corte, as cerâmicas se desgastam predominantemente por abrasão. Conforme se aumenta a velocidade de corte, eleva-se a contribuição relativa ao desgaste químico, definido como dissolução e difusão de materiais de ferramentas na peça. Deve-se dar importância à reatividade química entre os materiais em contato, principalmente em altas temperaturas. A taxa de desgaste de cerâmicas é muito mais baixa quando comparada com o

aço, com uma menor taxa de interdifusão dos elementos ferro e silício entre os materiais de contato (Vleugels et al, 1996).

Como mostra a Figura 2, as cerâmicas podem ser divididas em dois grandes grupos: cerâmicas à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

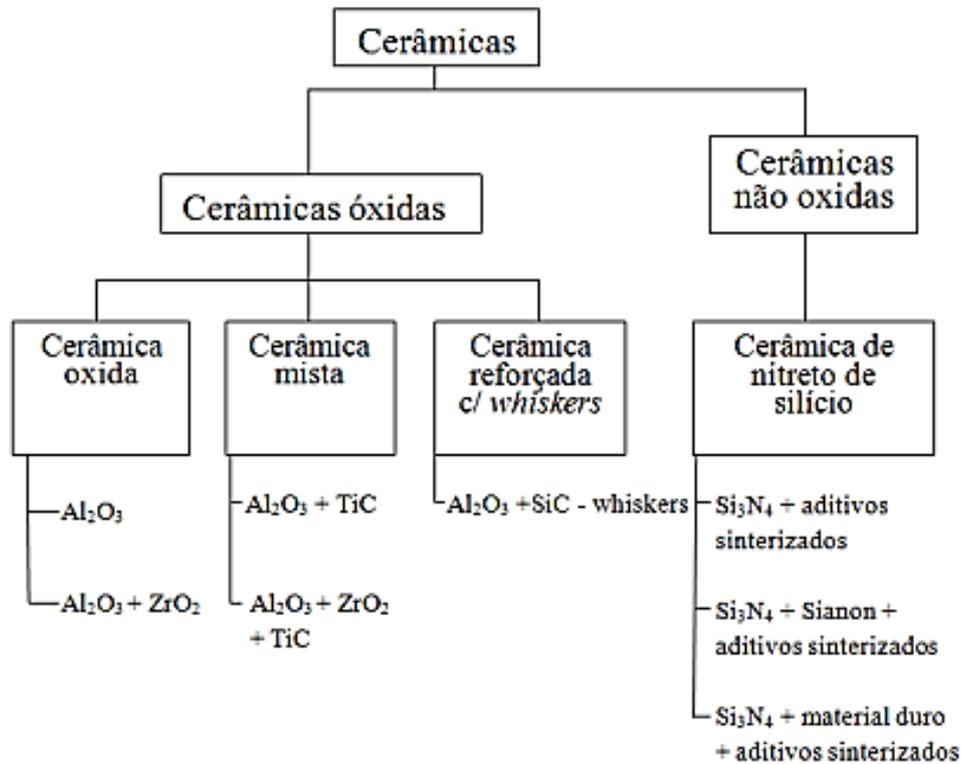


Figura 2 - Classificação dos materiais cerâmicos para ferramentas de usinagem (WEINGAERTNER and SCHROETER, 2002).

Conforme Weingaertner e Schroeter (2002), as cerâmicas não óxidas, principalmente à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , alcançaram grande importância como materiais de corte para a usinagem com geometria definida. As cerâmicas de corte com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresentam maior tenacidade e melhor resistência a choques térmicos, isto quando comparadas às cerâmicas de corte óxidas. Além disso, possuem elevada dureza a quente e resistência ao calor. Comparadas com as cerâmicas óxidas e mistas, possuem maior resistência à quebra, em razão da presença dos cristais  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hexagonais, ao invés dos grãos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em forma de agulhas.

## 2.3 Desenvolvimento de nitreto de silício

Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é o primeiro material na família de nitretos desenvolvido para aplicações de engenharia. Inicialmente observado em 1857, só houve o desenvolvimento de utensílios refratários deste material em 1950. Nessa década, foi também usado em termopares, cadinhos para metais fundidos e bocais de foguete (Swain, 1996).

Em 1960, foi crescente o interesse por esse material (principalmente na Inglaterra) devido ao uso potencial em turbinas a gás. A partir desta época, foram realizados vários estudos de densificação do nitreto de silício, envolvendo novas rotas de processamento, aditivos de sinterização, desenvolvimento microestrutural e propriedades. Esses estudos são de fundamental importância para que sejam desenvolvidos melhores produtos, otimizando as suas características singulares (Swain, 1996).

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

## 2.4 Principais propriedades do nitreto de silício

Marchi (1999) diz que o nitreto de silício possui características singulares que fazem com que seja utilizado para fins estruturais e muitas outras aplicações. Tem alta resistência mecânica, baixa densidade (apresenta 40% da densidade das ligas usadas a altas temperaturas, fazendo com que os motores de carros se tornem mais leves), boa condutividade térmica quando comparado ao aço, alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, resistência a choque térmico (baixo coeficiente de expansão térmica associada à estabilidade a altas temperaturas e inércia química), baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação, excelente resistência ao desgaste.

As principais propriedades das cerâmicas de nitreto de silício podem ser comparadas com outras cerâmicas avançadas, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do nitreto de silício em comparação com outras cerâmicas- Adaptada- (Schneider).

<b>Propriedade</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>SiC</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>3,18</b>	3,21	5,5-6,1	3,98
<b>Temperatura de fusão/ decomposição (°C)</b>	<b>1900</b>	2700	2715	2073
<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	<b>8-19</b>	20-30	10-15	18-23
<b>Coefficiente de expansão térmica (10<sup>-6</sup>/K)</b>	<b>3,0-3,5</b>	4,0-8,3	7,5-13,5	7,2-8,6
<b>Condutividade térmica (W/m K)</b>	<b>15-70</b>	60-270	1-3,3	5-30
<b>Resistência transversal (MPa)</b>	<b>250-1200</b>	758-3275	150-245	276-1034
<b>Tenacidade à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	<b>2-7,5</b>	5-18	2,8	2,7-4,2
<b>Módulo de ruptura médio (MPa)</b>	<b>1000</b>	600	700	500
<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>300-330</b>	414	140-200	380

Segundo a Tabela 1, o SiC é bastante atrativo face às elevadas temperatura de fusão, dureza de vickers, condutividade térmica, resistência transversal e tenacidade à fratura, que são características importantes a uma ferramenta de corte, fazendo frente ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aditivado. Isto vem a fundamentar a necessidade de se produzir corpos densos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sem aditivos – alvo desta pesquisa.

No que tange a uma ferramenta de corte, além das propriedades mecânicas igualmente importantes são as propriedades térmicas, principalmente o coeficiente de expansão térmica baixo, para evitar as trincas térmicas, e o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é bastante promissor neste tocante.

Está sendo cada vez mais desejável que os materiais tenham características otimizadas de resistência à fratura e resistência à flexão, como esquematizado na Figura 3.

Os materiais em uso atualmente possuem baixos valores de tenacidade à fratura e intermediários valores de resistência à flexão. Os materiais em desenvolvimento visam ter suas propriedades otimizadas, porém é muito difícil obter simultaneidade (Tajima, 1993).

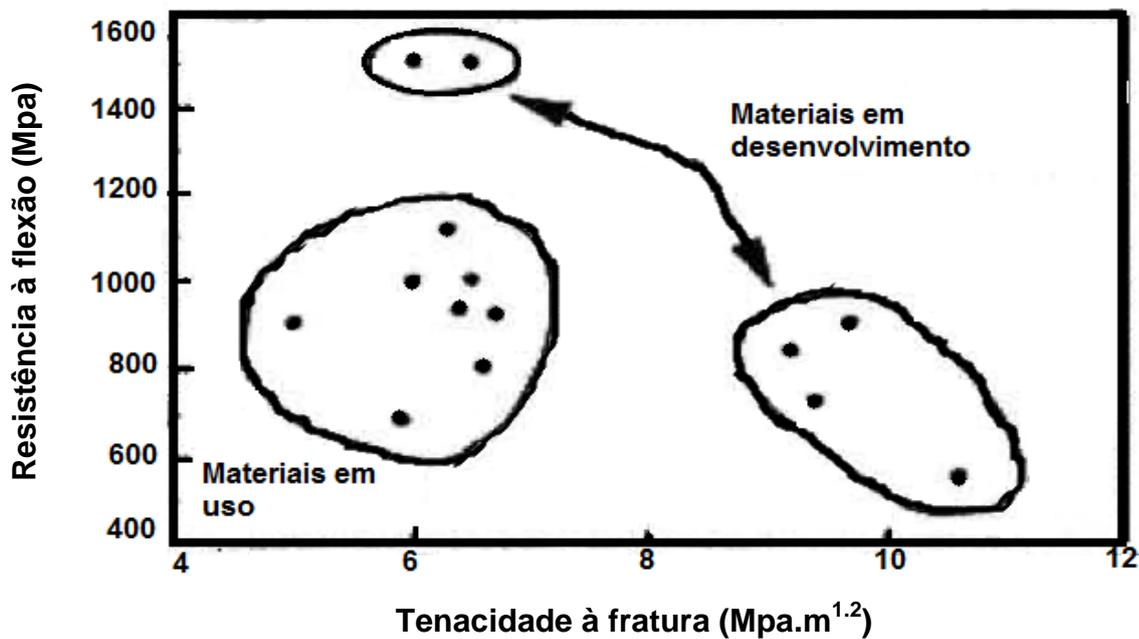


Figura 3: Tenacidade à fratura e resistência de cerâmicas à base de nitreto de silício –Adaptada de Tajima (1993).

O nitreto de silício possui um conjunto ímpar de propriedades (mecânicas, térmicas e químicas) e, além disso, possui como uma de suas principais características, o fenômeno in-situ, que se dá pelo crescimento anisotrópico dos grãos durante a sinterização, tornando-os alongados e promovendo uma microestrutura reforçada pelo entrelaçamento dos mesmos. Estes grãos alongados, além de interferir positivamente na resistência mecânica do material, promovem o surgimento de mecanismos tenacificadores, podendo-se atingir valores de tenacidade à fratura tão altos como 10 MPa.m<sup>1/2</sup>, quando para a maioria das cerâmicas esse valor não ultrapassa 4 MPa.m<sup>1/2</sup> (Díaz and Hampshire, 2004). Este fenômeno é mostrado nas figuras 4 e 5.

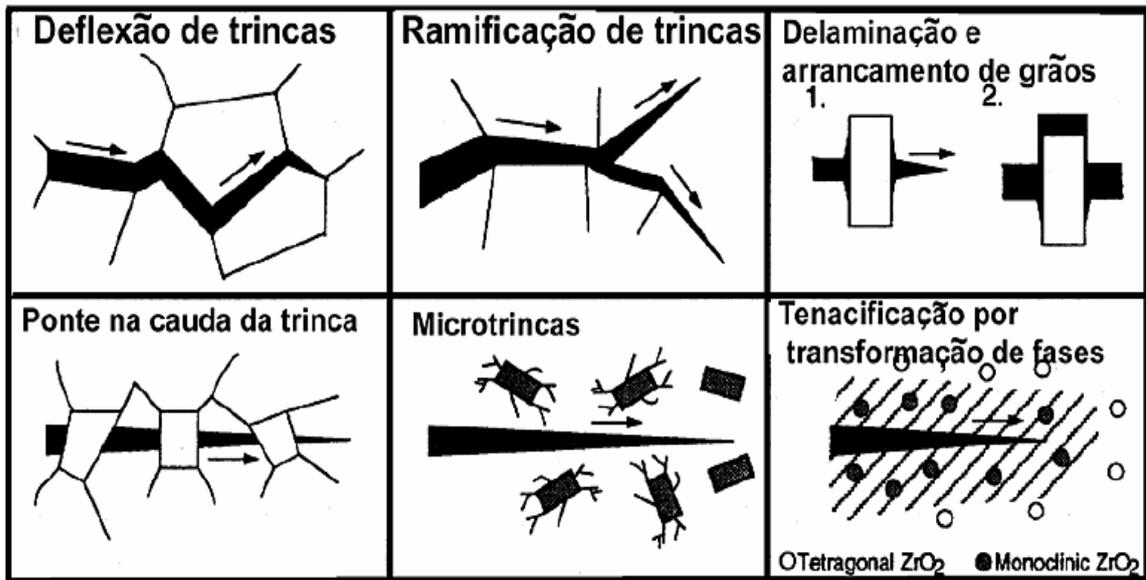


Figura 4 : Esquema indicando os principais mecanismos de tenacidade que podem ocorrer em cerâmicas estruturais (Genova, 2003).

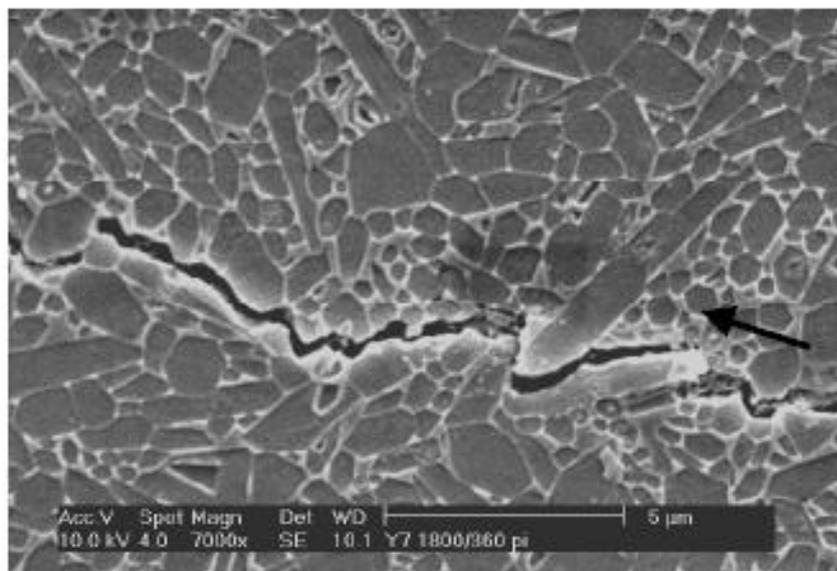


Figura 5: Micrografia demonstrando o mecanismo de tenacidade em ação em Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Genova, 2003).

Observa-se na Figura 5 que os grãos alongados são cristais hexagonais  $\beta$ , que travam ou reduzem a energia da ponta da trinca, aumentando a tenacidade à fratura da cerâmica de nitreto de silício.

## 2.5. Estrutura cristalina do nitreto de silício

Nitreto de silício é um material que possui duas estruturas cristalinas possíveis, alfa e beta. Nas duas formas, a estrutura básica é um tetraedro composto por átomos de silício e nitrogênio, como o representado na Figura 6. O átomo de silício posiciona-se no centro e os quatro átomos de nitrogênio nos vértices do tetraedro, sendo as ligações Si-N aproximadamente 70% covalentes. Os tetraedros são ligados pelos vértices de tal forma que cada nitrogênio é comum a três tetraedros (Swain, 1996).

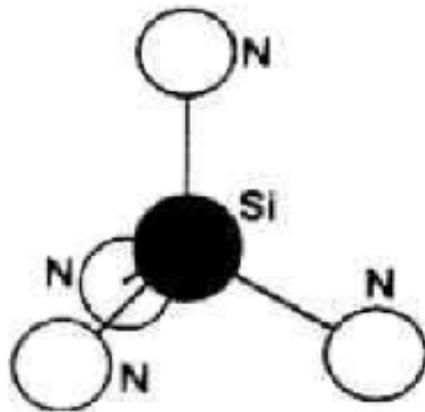


Figura 6: Esquema de uma unidade tetraédrica ( $\text{SiN}_4$ ) em nitreto de silício (Swain, 1996).

A temperatura de transição de  $\alpha$  -  $\beta$  situa-se entre  $1400^\circ \text{C}$  e  $1500^\circ \text{C}$ , dependendo da técnica utilizada para a obtenção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Com a elevação da temperatura, a estrutura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser descrita pelo empilhamento ideal de camadas atômicas Si-N, em uma sequência ABCDABCD (fase  $\alpha$ ) ou ABAB... (fase  $\beta$ ) (Colm, 1983).

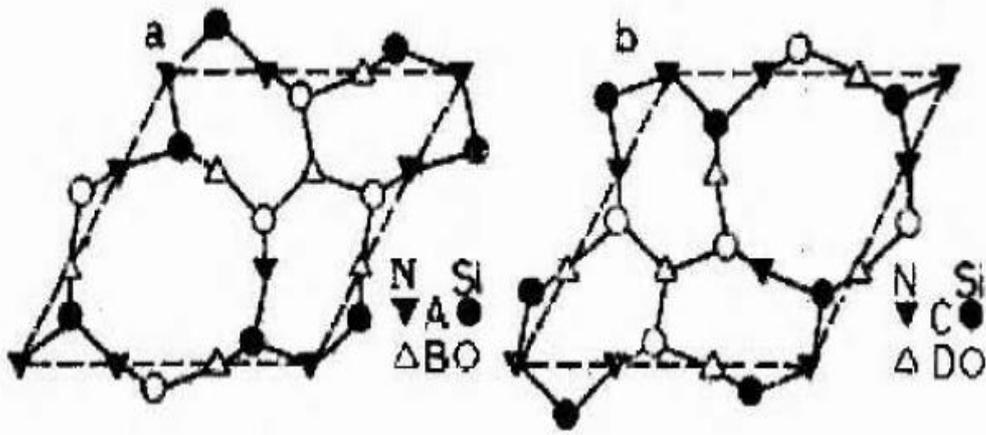


Figura 7- Camadas Si-N para a construção das estruturas (a)  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (empilhamento ABCD) e (b)  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (empilhamento ABAB) (Colm, 1983).

Em ambas as configurações atômicas, o nitreto de silício é um sólido covalente construído sobre tetraedros  $\text{Si-N}_4$  ligados em uma rede tridimensional.

O nitreto de silício possui duas diferentes fases cristalinas estáveis, ambas com similares estruturas cristalinas hexagonais: o  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com simetria monoclinica e o  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com simetria hexagonal. Por ser uma cerâmica covalente, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta baixo coeficiente de difusão, e com isso apresenta dificuldade de densificar via estado sólido. Normalmente são introduzidos aditivos de sinterização (óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  etc.) que reagem com a camada de sílica na superfície do nitreto, formando uma fase líquida. Esta fase líquida dissolve continuamente as partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e com a supersaturação da mesma, ocorre a precipitação de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Com o resfriamento, surge uma microestrutura composta basicamente de grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  podendo ocorrer  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  residual) e uma fase intergranular amorfa (podendo ocorrer à cristalização parcial desta). Os grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crescem anisotropicamente na presença de fase líquida, na forma de prismas hexagonais, formando grãos alongados, de alta razão de aspecto, ocorrendo então o fenômeno do reforço in-situ da microestrutura do nitreto de silício. Na Figura 8 apresenta-se de modo esquemático a evolução microestrutural do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante a sinterização (Genova, 2003).



Figura 8: Esquema de transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$  do nitreto de silício (Genova, 2003).

## 2.6 Síntese de nitreto de silício e características dos Pós Obtidos

Os métodos de síntese são desenvolvidos controlando-se as propriedades dos pós, caracterizados pela composição química (teor de impurezas, presença de oxigênio e carbono, impurezas metálicas), tamanho e morfologia de partículas (tamanho médio, distribuição do tamanho, formato, área de superfície específica) e composição final (% de fase  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formada, relação entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Estes fatores são responsáveis por determinar a sinterabilidade do pó e a resistência do material sinterizado (Schoenung, 1991).

O desempenho dos produtos a base de nitreto de silício depende, fundamentalmente, da microestrutura, do grau de densificação e da concentração de defeitos. Estas características são determinadas pelo processo de densificação utilizado e pelas propriedades dos pós de partida (Schoenung, 1991). Wotting e Ziegler (1986) relacionaram seis propriedades que os pós de nitreto de silício devem possuir para promover uma boa sinterabilidade, a saber:

- 1) alta superfície específica - alta energia de ativação;

2) grãos equiaxiais para a obtenção de compactos a verde de boa qualidade;

3) alto teor de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de forma a favorecer a conversão na sinterização para a fase  $\beta$  com morfologia hexagonal tipo bastonete;

4) baixo, porém suficiente teor de oxigênio para favorecer a formação de fase líquida;

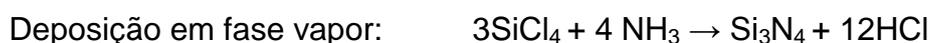
5) baixo teor de carbono, de forma a evitar a redução do oxigênio a altas temperaturas;

6) baixo teor de impurezas para se obter boas propriedades a altas temperaturas e microestruturas homogêneas.

A obtenção de pós com estas características dependerá da rota utilizada e do nível de controle disponível. Estes fatores determinarão o custo dos pós de partida, o qual se constitui em uma variável crítica na fabricação de componentes de nitreto de silício para a substituição de produtos metálicos convencionais (Schoenung, 1991).

Os principais métodos de síntese para obtenção de nitreto de silício são: nitretação direta do silício metálico; redução carbotérmica da sílica em nitrogênio; precipitação de imidas (precursores organometálicos); decomposição química da fase vapor por plasma (Ichikawa, 1990).

As equações químicas básicas dos quatro métodos comercialmente disponíveis são fornecidas abaixo:



A reação de nitretação direta é altamente exotérmica, ocorrendo em presença de amônia, nitrogênio puro ou em mistura com o hidrogênio em temperaturas na faixa de 1250°C a 1450°C. A rota da nitretação direta do silício é bastante atraente, pois além de permitir a obtenção de pós de alta pureza leva também a compactos de alta porosidade que, se reprocessados adequadamente podem se constituir em produtos densos de boas propriedades mecânicas (Ziegler et al, 1987).

A produção de pós de nitreto de silício pela redução carbotérmica da sílica é de grande interesse comercial, pois se evita o consumo de energia para a redução da sílica para o silício. Para se ter uma alta taxa de reação e se obter pós com bom grau de pureza, entretanto, devem ser utilizados compostos de oxigênio e silício de alta reatividade e pureza, como quartzo pré-purificado, ácido silícico e sílica gel, o que aumenta significativamente o custo de produção. Os pós de nitreto de silício obtidos via redução carbotérmica contém um alto teor de carbono residual, o qual é muito difícil de ser eliminado durante tratamento térmico posterior sem aumentar o teor de oxigênio do pó (Wotting et al, 1986).

Os pós de nitreto de silício obtidos via deposição em fase vapor e precipitação de imidas possuem área superficial e níveis de pureza bem superiores a dos pós obtidos por meio das duas rotas anteriormente mencionadas (Mazdiyasni et al, 1973). Estes processos, porém, apresentam algumas inconveniências, como a geração de produto corrosivo e cloro residual. Por outro lado, dependendo da temperatura de reação, estes pós podem ser totalmente amorfos e conter um teor relativamente alto de oxigênio (Wotting et al, 1986).

## 2.7 Sinterização

Segundo Silva e Júnior (1998), a sinterização consiste em um processo físico que quando é termicamente ativado promove a remoção dos poros entre as partículas iniciais de determinado material, resultando em um corpo rígido, parcialmente denso, fazendo com que o material adquira resistência mecânica. Em outras palavras a sinterização é o aquecimento do material, aumentando a ligação entre as partículas, modificando-as pela eliminação dos espaços vazios em um corpo compacto de maior resistência mecânica.

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida coerente via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com conseqüente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema (Wotting et al, 1986).

A sinterização é usada na fabricação de peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, fazendo parte da técnica denominada tecnologia dos pós, que se encarregam exatamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes, conferindo as propriedades físicas e mecânicas desejadas.

No processo de sinterização, ocorre a progressiva transição do estado de aglomeração (partículas em simples justaposição) para uma unidade na qual as partículas unem-se umas com as outras, formando os chamados “pescoços”.

Tomandl e Rodel (1985) afirmam que o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios:

1. Estágio inicial, onde as ligações se desenvolvem principalmente pela ligação atômica entre grãos adjacentes, formando-se a região do “pescoço” sem nenhuma variação dimensional. A densificação chega à ordem de 50% a 60%.

2. Estágio intermediário, inicia-se o processo de fechamento dos poros intercomunicantes e, simultaneamente, o arredondamento dos poros, provocando deformações que podem ser de contração ou expansão na peça. Neste, a fase porosa diminui e a densificação chega à ordem de 92% a 95%.

3. No estágio final, ocorrerá um coalescimento e crescimento dos poros remanescentes.

A Figura 9 apresenta um esquema sequencial de sinterização, mostrando o processo desde o momento em que as partículas estão somente em contato até o ponto de criação dos pescoços e arredondamento dos poros.

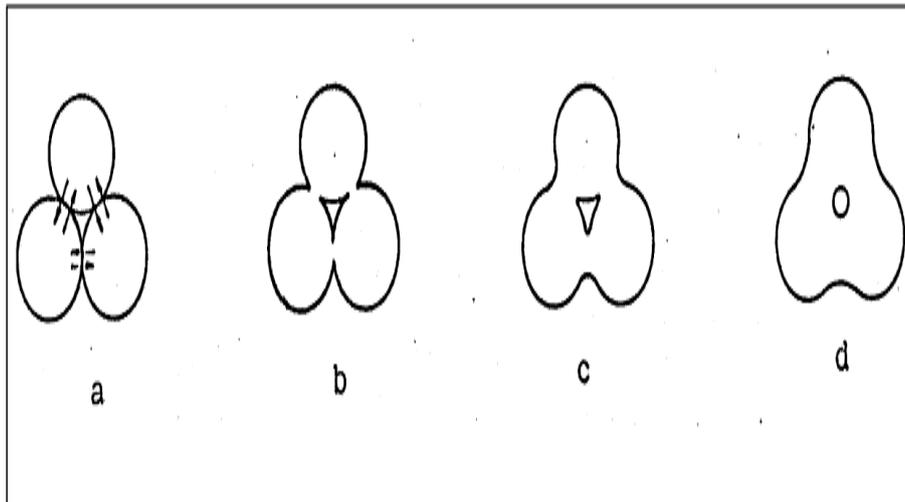


Figura 9- Esquema sequencial de sinterização. Figura: (a) pontos iniciais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros (SILVA e JÚNIOR, 1998).

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento, resfriamento e atmosfera do processo (SILVA e JÚNIOR, 1998).

Os parâmetros que avaliam a sinterização do material, com as respectivas técnicas de medida, são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 2: Parâmetros e técnicas de sinterização

Parâmetros	Técnicas
Densidade/ Porosidade	Densidade geométrica e de Arquimedes; metalografia quantitativa; picnometria de hélio + mercúrio
Tamanho de poros	Metalografia quantitativa; porosimetria de mercúrio
Tamanho de grão/pescoço	Metalografia quantitativa
Retração	Dimensões lineares; dilatométrica
Área de superfície específica	Absorção e permeabilidade gasosa
Respostas mecânicas	Fadiga, tração, dureza, tenacidade à fratura dentre outros.

Os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na figura 10.



Figura 10. Fluxograma geral dos processos de sinterização (German, 1996).

Existem três categorias básicas de sinterização: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida. Na sinterização em estado sólido, a composição e a temperatura de sinterização não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão do estado sólido. A força motriz do processo é a redução na energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura. Estas variações locais de curvatura geram gradientes de pressão que conduzem à transferência de material de áreas de curvatura convexa, convencionalmente definida como curvatura positiva, para áreas de superfície côncava, definida como negativa. Isto acontece porque a pressão da fase vapor em equilíbrio com uma superfície côncava é menor que com uma superfície plana, que por sua vez é menor que com uma superfície convexa (Brook et al, 1991).

A diferença de curvatura causa também variações na concentração de lacunas que, ao contrário da pressão de vapor, é maior sobre uma superfície

côncava que sobre uma superfície convexa, o que induz os átomos a migrarem das áreas convexas para áreas côncavas. A força motriz do processo de sinterização em estado sólido está, portanto, associada às diferenças entre as curvaturas das partículas e do pescoço formado entre elas (Brook et al, 1991).

O processo de sinterização em estado sólido é muito usado em sistemas óxidos, como alumina e cerâmicas ferro-magnéticas, e requer o uso de pós muito finos e altas temperaturas para promover suficiente difusão atômica (Brook et al, 1991).

Tanto na sinterização por fluxo viscoso como na sinterização via fase líquida ocorre a formação de um líquido. A sinterização por fluxo viscoso é especialmente importante para produtos obtidas a partir de matérias primas cerâmicas. O arranjo de partículas esféricas é capaz de reduzir o volume de póros para cerca de 36% do total, sendo que a porosidade residual é preenchida pelo líquido formado a partir de 20% ou mais do sólido total da mistura. Durante o resfriamento, ocorre vitrificação da fase líquida formada. Já na sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido formado é menor que no caso da sinterização por fluxo viscoso, sendo suficiente apenas para promover o rearranjo das partículas e dissolver o sólido, mas não para o preenchimento da porosidade final (Brook et al, 1991).

A sinterização do nitreto de silício por sinterização convencional é possível apenas com a utilização de aditivos que promovem a sinterização via fase líquida.

### 2.7.1 Sinterização via fase líquida do Nitreto de Silício

Os três estágios da sinterização via fase líquida do nitreto de silício são:

1. Rearranjo das partículas;
2. Dissolução-reprecipitação;
3. Coalescência.

O primeiro estágio do processo de sinterização via fase líquida é caracterizado pela formação do líquido e consequente rearranjo das partículas como resultado da pressão de capilaridade. No caso do nitreto de silício, o

líquido é formado pela reação entre a sílica da superfície do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e os aditivos de sinterização numa temperatura entre 1100 e 1500°C, dependendo do tipo e mistura de aditivos utilizados (Shaw, 1993).

O rearranjo inicial ocorre pelo escorregamento das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  umas sobre as outras devido ao potencial lubrificante do líquido. Conseqüentemente, pontes líquidas são formadas entre as partículas e forças atrativas são geradas, conduzindo a um empacotamento significativo do sólido. Como resultado final do primeiro passo do processo, as partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tornam-se empacotadas, separadas apenas por um filme muito fino de líquido (Shaw, 1993).

A elevada tensão de compressão nos pontos de contato entre as partículas aumenta a solubilidade neste local, gerando uma gradiente de concentração e de difusão dos átomos de Si e N dissolvidos no líquido para fora desta região de alta solubilidade. Quando ocorre a saturação do líquido, a fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , que é termodinamicamente mais estável nas temperaturas de sinterização, precipita. Este é o segundo estágio da sinterização do nitreto de silício, onde a solubilidade do sólido no líquido é o fator primordial, passando a ser a força motriz do processo (Knon et al, 1991).

A dissolução-reprecipitação pode ser acelerada pela aplicação de pressão externa.

O terceiro estágio do processo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício, a coalescência, é caracterizado pelo crescimento dos grãos da fase  $\beta$  de maneira a minimizar a energia de superfície: as partículas menores dissolvem-se em benefício das partículas maiores, que começam a crescer. Este crescimento pode, entretanto, prejudicar as propriedades do produto final ao reduzir a razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro) dos grãos.

A densidade final do material é determinada, portanto, pelos dois primeiros estágios do processo; rearranjo e dissolução-reprecipitação, sendo que as principais variáveis a serem consideradas são o volume do líquido, a molhabilidade do sólido pelo líquido, e a solubilidade do sólido no líquido (Wotting et al, 1986).

### 2.7.2 Aditivos de Sinterização de $\text{Si}_3\text{N}_4$

O tipo e a quantidade de aditivos de sinterização determinam a temperatura na qual a densificação começa e a taxa com que ocorre a sinterização. Além disso, determinam também a morfologia dos grãos e as características da fase do contorno de grão, que vão controlar as propriedades do material, principalmente em altas temperaturas. Desta forma, as características de interesse da segunda fase são (Ziegler et al, 1987):

1. Temperatura de fase líquida do sistema aditivo- $\text{SiO}_2$ ;
2. Molhabilidade de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pela fase líquida;
3. Quantidade e viscosidade da fase líquida resultante na temperatura de sinterização;
4. Solubilidade do sólido no líquido.

Os aditivos de sinterização mais usados para densificação de nitreto de silício podem ser divididos em três grupos (Duailibi, 1994):

1. Óxidos metálicos e mistura de óxidos que não formam soluções sólidas com  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LiO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ .

2. Aditivos óxidos ou não-óxidos, ou misturas que formam soluções sólidas com  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ ,  $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeSiN}_2$ . Neste caso, quando  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se dissolve no líquido, soluções sólidas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que incorporam uma certa quantidade de aditivos são formadas. Dentre os materiais resultantes, existem os chamados de Sialons.

3. Aditivos não-óxidos ou misturas com  $\text{Mg}_3\text{N}$ ,  $\text{Be}_3\text{N}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{Zr} + \text{AlN}$  são usados para melhorar as propriedades a altas temperaturas, e evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grão (Duailibi, 1994).

### 2.8 Métodos e processamento de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Bocanegra-Berval e Matovic (2009) publicaram um interessante estado da arte sobre a obtenção de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), e posterior processamento

via várias técnicas de sinterização. Informaram que densificações de 86 a 100% são atingidas, quando o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é sinterizado convencionalmente a temperaturas variando de 1500 a 1825° C, mediante emprego dos aditivos (agentes sinterizantes – formadores de fase líquida) magnésia e ítria, e seus vários compostos.

O mesmo trabalho informa que o nitreto de silício com adições de MgO pode ser processado por prensagem a quente com bons resultados de densificação, sendo este de 95%, desde que empregada pressão de 20 a 50 MPa, temperatura de 1550 a 1750 ° C, em tempos de 1 a 2 horas.

Já na sinterização com pressão de gás (normalmente nitrogênio), foi demonstrado que as amostras ficaram mais densas com menor perda de massa. Esse comportamento é devido à formação de uma região externa com porosidade fechada. Portanto, os resultados finais de pressão incrementam uma pressão isostática no interior do material granular poroso, que fecha os poros e acelera a densificação. Esses resultados são obtidos quando o sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  é sinterizado a 1700°C, com pressão de 70 MPa, durante aproximadamente 3 horas.

Resultados interessantes de propriedades mecânicas, tais como resistência à fadiga, e de densificação de 95% são, segundo a mesma referência , encontradas para  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - aditivos prensados isostaticamente a quente, para temperaturas em torno de até 1800°C, para pressões que variam de 100 a 300 MPa, utilizando tempos longos, por exemplo, 3,5 horas.

As partes densas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  convencionais foram fabricadas com adições de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO como auxiliares de sinterização. Como resultado, uma fase de contorno de grão vítrea com estes aditivos está presente na cerâmica de nitreto de silício, e as propriedades mecânicas em alta temperatura e a resistência a corrosão são fortemente afetados pelas propriedades da fase de contorno e grão, e não apresentam bom desempenho a altas temperaturas como o próprio  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Ling e Yang (2005) sinterizaram convencionalmente  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , utilizando MgO e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivos. Ficou estabelecido que a melhor temperatura de sinterização foi 1700°C, pois propiciou densificação de 97% e melhores propriedades mecânicas, tais como resistência à flexão de 950 MPa e uma tenacidade à fratura de 7,5  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ . O tempo de sinterização foi de 1 hora.

Em 2012, Guedes-Silva, Carvalho e Bressiani estudaram os efeitos da adição de óxidos de terras –raras na microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento oxidativo do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Segundo os autores, melhores resultados são obtidos quando as amostras são sinterizadas convencionalmente a  $1750^\circ\text{C}/1$  hora, e logo depois prensadas isostaticamente a quente, a  $1700^\circ\text{C} / 0,5$  hora, pois nessas temperaturas observa-se uma microestrutura homogênea, caracterizada por grãos alongados, com redução no número de poros fechados, resultando no aumento da dureza (13,1 GPa) e maior resistência à oxidação.

Huang e colaboradores (2013) processaram compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (com aditivos) – diamantes, via sinterização por corrente elétrica pulsada que se trata de uma técnica avançada de processamento de materiais a partir de pós. O uso de corrente elétrica permite a imposição de altíssimas taxas de aquecimento e a mínima perda de energia térmica, devido à geração in situ do calor. Segundo os autores, as melhores propriedades mecânicas tais como: tenacidade à fratura de  $5,07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , dureza de Vickers de 16 GPa e módulo de elasticidade de 305GPa, densidade de  $3,22\text{g}/\text{cm}^3$  são obtidas quando a temperatura de  $1650^\circ\text{C}$  é utilizada juntamente com uma pressão de 60 MPa, durante 4 minutos apenas.

## 2.9 Sinterização em Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT)

Levando-se em consideração os objetivos do presente trabalho, faz-se necessária uma breve revisão sobre o processo de sinterização via altas pressões e altas temperaturas.

Sinterização sob alta pressão e alta temperatura é o processo de densificação usado na produção de materiais que possuem características que dificultam o processo de densificação no estado sólido, é realizada com o intuito de obter-se a máxima densidade, com pouca porosidade residual. Esta técnica pode levar à obtenção de estruturas quase ou totalmente densas em um intervalo de tempo curto, conferindo ao material sinterizado excelentes propriedades mecânicas (Rodrigues, 2006).

O termo altas pressões designa pressões acima de 2 GPa, o qual modifica as propriedades dos materiais e assim vem sendo amplamente utilizada na produção de materiais superduros (Ramalho, 1998).

A síntese de materiais superduros realiza-se nos chamados dispositivos de alta pressão (DAP) em pressões de 4,5 a 10 GPa e temperaturas de 1200 a 2000°C. A geração de alta pressão está intimamente ligada à capacidade das prensas e da construção dos DAP (Rodrigues, 2006).

A capacidade dos DAP está fundamentada em alguns fatores tais como: tipos de construção, métodos de construção e materiais empregados (Borges, 2007). Os tipos de DAP mais empregados serão vistos resumidamente na tabela 3.

Os métodos de construção não são focos deste trabalho, portanto não serão abordados; os materiais utilizados, inicialmente, eram unicamente os aços ferramenta de alta qualidade. Com o tempo, parte dos dispositivos, principalmente os pistões e bigornas, passaram a ser feitos de metal duro que possui a mais alta resistência à compressão entre os materiais de engenharia que tem possibilidade de serem construídos em tamanhos relativamente grandes (Ramalho, 1998).

Para produção de materiais super duros são utilizados três tipos principais de DAP: o tipo BELT, o tipo BIGORNA e os MULTIPISTÕES. A Tabela 3 mostra a comparação entre esses Dispositivos de Alta Pressão.

Tabela 3. Quadro comparativo entre os DAP utilizados industrialmente (Ramalho, 1998).

DAP	Construção	Prensas	Tecnologia	Materiais obtidos
<b>Belt</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Muito sensível a diferença das espessuras na vedação;</li> <li>Mais complicada;</li> <li>Usa grande quantidade de metal duro e aços especiais;</li> <li>Necessita de guias com alto nível de precisão;</li> <li>Complexo dispositivo de retirada do produto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mais complicada (maiores dimensões, alta precisão e hidráulica de alto nível);</li> <li>Complexo descarregamento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maior possibilidade de regulagem da pressão dentro da câmara de alta pressão;</li> <li>Grande volume;</li> <li>Boa distribuição dos parâmetros pressão e temperatura dentro da câmara.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produz materiais em pó mais caros;</li> <li>Cristais até 4 mm e algumas vezes até 6 mm;</li> <li>Alta qualidade (forma, cor e propriedades abrasivas);</li> <li>Custo do quilate maior que as outras tecnologias;</li> <li>Pode obter compósitos de tungstênio com diamantes, nitreto cúbico de boro e outros materiais superduros.</li> </ul>
<b>Multipistões</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dificuldade de sincronismo no movimento dos pistões;</li> <li>Dificuldade na fabricação dos pistões de metal duro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sistema hidráulico muito complexo;</li> <li>Manutenção complexa;</li> <li>Dificuldade de otimização;</li> <li>Utiliza muitas vedações;</li> <li>Grandes dimensões (um pouco maior que a do Belt).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maior volume;</li> <li>Melhor distribuição de pressão e temperatura dentro da câmara (tem uma região quase isostática) e possui melhor possibilidade de usar sensores para medir pressão e temperatura;</li> <li>Menor produtividade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dimensões dos cristais de até 9 mm (Japão) com boas propriedades e qualidade;</li> <li>Pode obter os mesmos resultados do Belt e da bigorna.</li> </ul>
<b>Bigorna</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Simplicidade;</li> <li>Melhor refrigeração;</li> <li>Menor volume de metal duro;</li> <li>Menores dimensões;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dimensões reduzidas;</li> <li>Grandes possibilidades de automação do processo;</li> <li>Hidráulica simples;</li> <li>Pode ser instalado no 2º andar de prédios industriais.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produtividade, em geral, pode ser maior que a do Belt e multipistões;</li> <li>Difícil regulagem da pressão dentro da câmara;</li> <li>Menor volume;</li> <li>Pressão e temperatura não uniformes dentro da câmara de alta pressão (o que leva o crescimento dos cristais com propriedades e dimensões diferentes em várias partes da câmara).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cristais de até 2 mm;</li> <li>Policristalinos de até 15 mm;</li> <li>Permite obter material em pó;</li> <li>Nitreto cúbico de boro;</li> <li>Diferentes compósitos, mas de tamanhos menores que o Belt.</li> </ul>

A Figura 11 traz os esquemas dos dispositivos de alta pressão tipo Belt (a) e Multipistões (b). Em ambos os casos, a pressão é gerada quando os pistões são simultaneamente aproximados e, há a formação da gaxeta, que atua como estabilizadora da pressão, constituindo parte fundamental do dispositivo de alta pressão (Vianna, 2001).

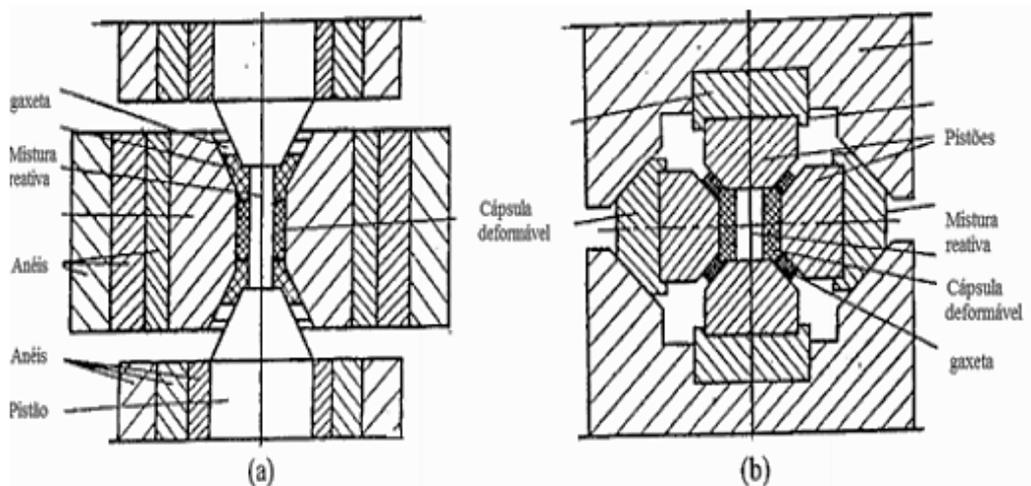


Figura 11. Esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e do tipo Multipistões (b). (Novikov, et al, 1991).

Já a Figura 12, mostra o esquema do dispositivo de alta pressão bigorna com concavidade.

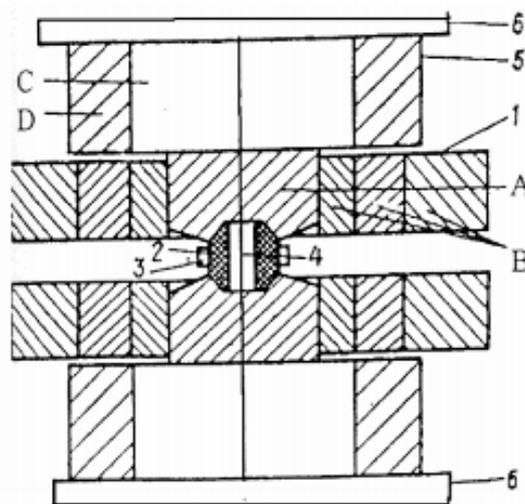


Figura 12 - Esquema do dispositivo Bigorna com concavidade. (1,5) Bloco de apoio (2) Cápsula deformável (3) Anel de formação da gaxeta (4) Mistura reativa (6) Base da prensa (A) Bigorna (B, D) Anéis de apoio (C) Disco (Novikov et al., 1991).

Levando-se em conta que o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é um dos materiais estruturais mais promissores para as aplicações de altas temperaturas, e apresenta uma primorosa combinação de propriedades de materiais, este

trabalho visa a obtenção de corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro (sem aditivos), via emprego de altas pressões e altas temperaturas (HPHT) utilizando pressões de 5-6-7 GPa, empregando um tempo de 3 minutos, e temperatura de  $1700^\circ\text{C}$ , sendo esta temperatura baseada na literatura de Bocanegra-Bernal e Matovic (2009). Demais parâmetros, se fundamentam na sinterização HPHT de materiais superduros – diamante e nitreto cúbico de boro. Até onde vai o nosso conhecimento, trata-se de pesquisa inédita.

## CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

### 3.1 Apresentação:

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de amostras densas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , as quais foram manufaturadas via sinterização. Este capítulo descreve o material que foi utilizado neste trabalho para a confecção e testes do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que foram processados no SMSD/LAMAV/UENF, e posteriormente os métodos de caracterização que foram empregados. A Figura 13 mostra o fluxograma experimental que foi realizado.

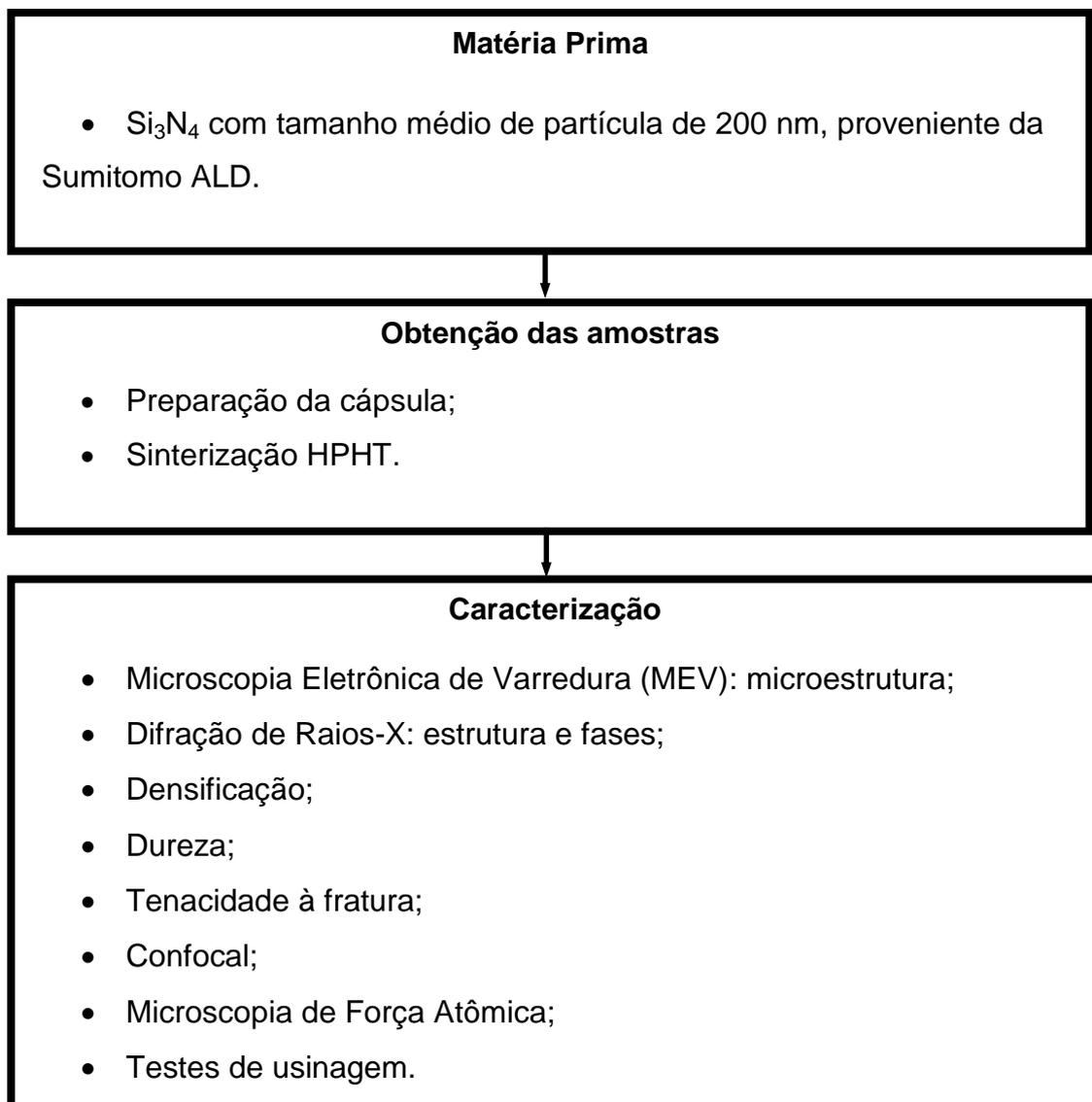


Figura 13 – Fluxograma das etapas experimentais

### 3.2 Procedimento Experimental:

Foi utilizado o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), fornecido pela empresa Sumitomo. A preparação das amostras foi feita da seguinte forma: inicialmente foi realizada a pesagem do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em porções de aproximadamente 0,275g para posterior preenchimento do tubo aquecedor de grafite. As principais características do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que foi estudado é relacionada na Tabela 4. O pó foi pesado em uma balança analítica SCALTEC modelo SBC 31-2220g com resolução de 0,0001g.

Tabela 4: Principal característica do pó utilizado. (Dados do fabricante)

<b>Material</b>	<b>Granulometria(nm)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b><math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b>	200	3,21

#### 3.2.1 Preparação dos compactos e da célula de reação:

Após o preenchimento do tubo aquecedor com o pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o mesmo foi diretamente instalado nas cápsulas deformáveis de calcita, apropriadas para a execução do processo de sinterização. O pó foi inserido cuidadosamente no interior do tubo aquecedor e este foi selado com as tampas de grafite/calcita. Os componentes da célula reativa podem ser observados separadamente na figura 14 e na figura 15 pode-se observar o esquema de montagem da cápsula. Além do pó, a célula reativa é constituída pelos seguintes componentes:

- 1 – Meio comprimível, constituído por uma cápsula de calcita;
- 2 – Tubo aquecedor de grafite com 7mm de altura, 7mm de diâmetro e espessura de 1mm;
- 3 – Discos constituídos de 50%p de grafite e 50%p de calcita de 1,0mm de espessura e diâmetro de 5 mm;

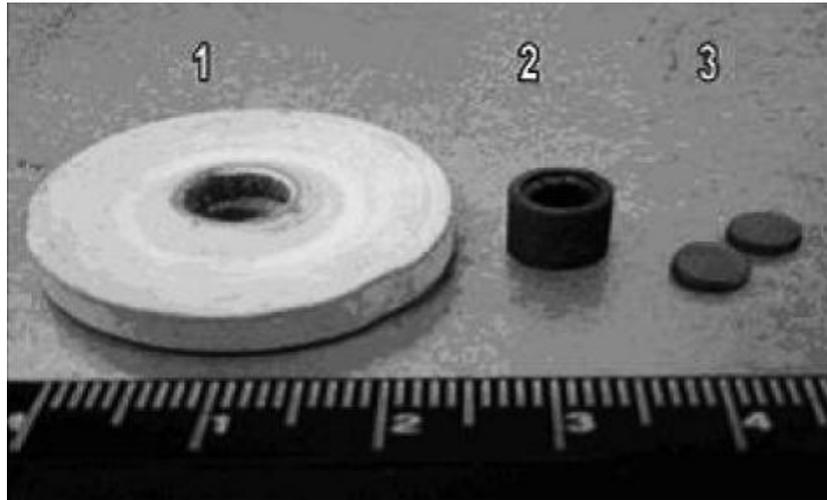


Figura 14 – Componentes da montagem da célula reativa: (1) cápsula de calcita; (2) tubo aquecedor; (3) tampa de grafite/calcita;

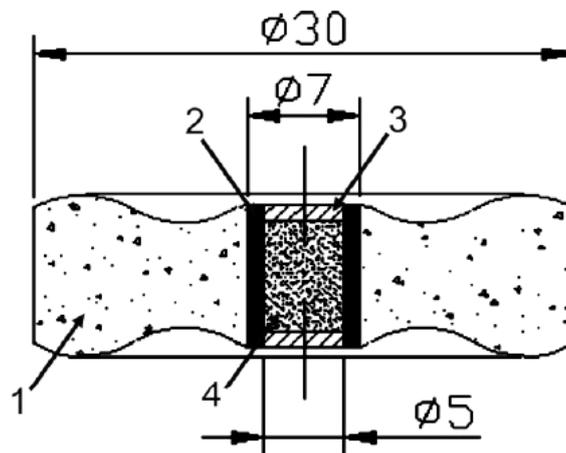


Figura 15 – Esquema da montagem da cápsula deformável, e dimensão, para a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , onde: 1 – cápsula de deformável; 2 – tubo aquecedor de grafite; 3 – tampinhas isolantes feitas de calcita 50% e grafite 50%; 4 – Pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 3.2.2 Sinterização das Amostras:

Esta etapa teve o objetivo de obter sinterizado resistente à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. As cápsulas com as amostras inseridas no interior foram posicionadas entre as superfícies de trabalho do dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna com cavidade toroidal, e todo esse conjunto foi inserido entre os blocos

de apoio (ou compressão) da prensa hidráulica especial de 630 ton, modelo D0138 da Ryazantyaspressmach, como pode ser observado na Figura 16.



Figura 16 – Prensa de 630 ton detalhe do conjunto de dispositivos e cápsula deformável

Para a realização do processo de sinterização, foi utilizado o regime com um tempo de 3 minutos, a temperatura foi de 1700° C, mediante emprego de três valores de pressão: 5-6-7 GPa para cada conjunto de amostras.

### 3.2.3 Caracterização:

#### 3.2.3.1 Densificação:

A medida da densidade é um aspecto importante a ser avaliado, pois com a densificação consegue-se avaliar a efetividade da sinterização.

Foi realizado o cálculo da densidade através do Método de Arquimedes, que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. O cálculo da massa específica aparente (MEA) toma-se como base o valor da massa seca (MS), da massa imersa (MI) e da massa saturada (MA), como mostra a Equação 1.

$$MEA = \left( \frac{MS}{(MA-MI)} \right) \times (\rho_{H_2O}) \quad (\text{Eq. 1})$$

### 3.2.3.2 - Dureza:

A dureza foi medida em escala Vickers, em um durômetro marca Pantec, modelo RBS, aplicando-se uma carga fixa em 1 kgf sob tempo de 15 segundos. Cinco indentações foram feitas por amostra.

### 3.2.3.3 Tenacidade à fratura:

Foram utilizadas as indentações e trincas que se formam nas amostras durante as medidas de dureza Vickers e a carga aplicada (1 kgf), como pode ser observado na Figura 17 para a determinação da tenacidade à fratura. A medida de  $K_{Ic}$  foi obtida através das Equações 2 e 3 (Hanyaloglu C, et al, 2001):

$$K_{Ic} = 1,705 \times (W \times HV)^{0,16} \quad (\text{Eq. 2})$$

e

$$W = \frac{P}{L} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$K_{Ic}$  = tenacidade à fratura ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ );

HV = dureza Vickers ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ );

P = carga aplicada (kgf);

L = somatório das trincas superficiais formadas (mm);

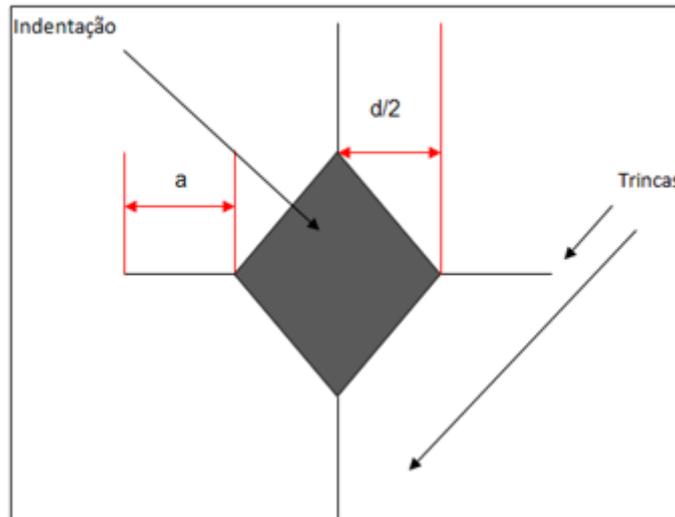


Figura 17 – Desenho esquemático de uma indentação de ensaio de dureza Vickers com as trincas formadas durante a aplicação da carga.

#### 3.2.3.4 Análise Microestrutural:

Foi utilizado o microscópio, modelo SuperScan/FF500-50- Shimadzu, para a visualização de aspectos microestruturais, observando a morfologia das amostras processadas, avaliando a efetividade da sinterização através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, etc.

Foi realizado estudo via EDS (acoplado ao MEV), no intuito de mapear as diferentes regiões do sinterizado para investigação do ponto de vista composicional-química.

#### 3.2.3.5 Confocal:

Foi utilizado a Microscopia Confocal a Laser, modelo LEXT Olympus OLS4000, com o objetivo de avaliar a superfície da amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bem como fornecer informações sobre a textura da superfície horizontal, e rugosidade do cilindro de aço 4140 submetido ao ensaio de torneamento.

### 3.2.3.6 Microscopia de Força Atômica

Foi utilizado a microscopia de força atômica, modelo MultiMode, a fim de identificar a presença de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , bem como observar o contorno de grãos das amostras sinterizadas

### 3.2.3.7 Análise Estrutural

A análise por Difração de Raios-X (DRX) tem como objetivo a caracterização qualitativa do material sinterizado. Esta análise foi utilizada com o intuito de investigar a transformação de fase  $\alpha$  para  $\beta$  durante a sinterização.

As amostras foram inicialmente preparadas e posteriormente analisadas utilizando o Difratorômetro Shimadzu. Os parâmetros utilizados para a análise do material foram: voltagem de 40Hv, corrente de 30 mA,  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  e tempo de 2 segundos. Os difratogramas obtidos foram analisados comparando os valores observados com os padrões (fichas), segundo o sistema JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards, a fim de identificar as fases presentes em cada amostra.

### 3.2.3.8 Testes de Usinagem

O sinterizado de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi fixado no porta ferramentas e este, por sua vez, fixado ao torno mecânico ROMI – TORMAX 20A. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro foi submetido ao ensaio de desgaste através da usinagem de uma peça de aço com formato cilíndrico, diâmetros internos e externos de 45mm e 90mm, respectivamente. A condição de desgaste foi avaliada em função da perda de massa do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em operações de torneamento externo da peça de aço AISI 4140 temperado e revenido, com dureza de 58-60 HRC.

Durante os ensaios de torneamento com refrigeração de emulsol que foram realizados no torno mecânico mostrado na Figura 18, utilizando o porta ferramentas, as pastilhas foram testadas empregando-se velocidades de corte, profundidade de corte e avanço, conforme artigo Bobrovnitchii e Filgueira (2005), quando usinaram o aço em questão com pastilhas à base de nitreto de boro Wurtzítico-Hexanite-R, amborite, e metal duro.



Figura 18 – Torno mecânico convencional - ROMI TORMAX 20A.

A Tabela 5 mostra os parâmetros utilizados durante o ensaio de torneamento.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados no ensaio de torneamento

Ensaio de Torneamento	Velocidade de corte (m/min)	Avanço (a) (mm/rot)	Profundidade de Corte (p) (mm)
II	150	0,11	0,3

Utilizou-se, a efeito de comparação, uma pastilha de metal duro, revestida com nitreto de titânio, nos ensaios de usinagem, sob as mesmas condições.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Objetivo deste capítulo é a análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios e experimentos, realizados no Laboratório de Materiais Avançados da UENF, para obtenção de sinterizados a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  visando sua utilização como ferramenta de corte.

### 4.1- Avaliação do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$

De acordo com a Figura 19, obtida através de microscopia eletrônica de varredura, juntamente com o mapeamento realizado por EDS, analisou-se a composição química do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado neste trabalho, a fim de identificar possíveis contaminantes, cuja presença pode comprometer a eficácia da sinterização.

A micrografia da Figura 19 mostra partículas finas, compostas de grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sub-micrométricos.

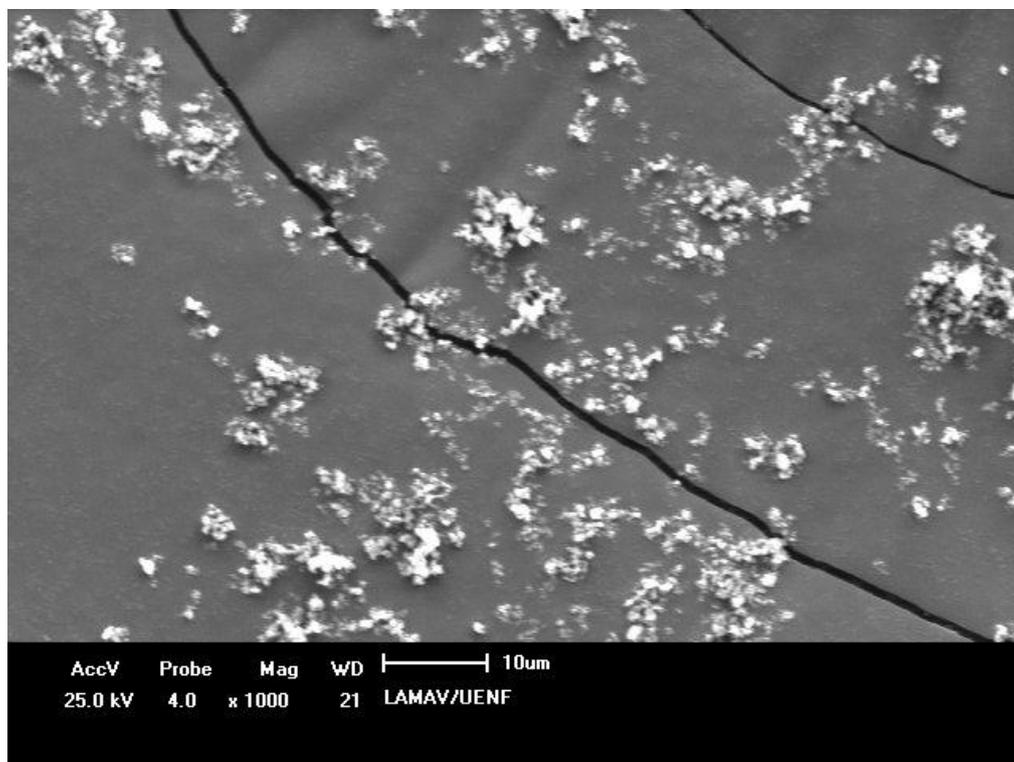


Figura 19 – Micrografia do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , antes da sinterização.

Na análise química por EDS foram identificados apenas os elementos Si e N, como pode ser observado na Figura 20, o que indica ausência de elementos contaminantes no pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O EDS foi realizado por mapeamento de uma determinada área do pó ao MEV. A presença de carbono (C) no espectro da Figura 20 deve-se a fita de carbono, utilizada como substrato para o pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e condução eletrônica.

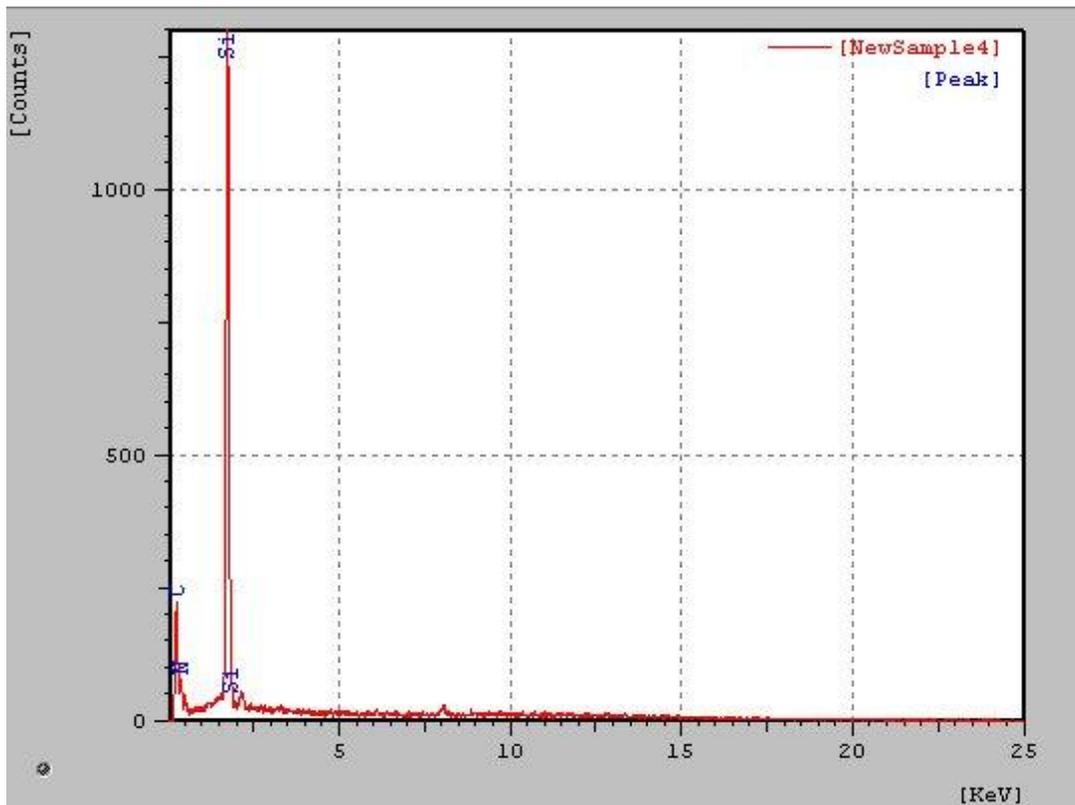


Figura 20 – Mapeamento via EDS do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

#### 4.2- Densificação

Com o processamento do material, conforme condições estabelecidas nos itens 3.2, 3.2.1 e 3.2.2, foram obtidos compactos sinterizados cujas medidas de densificação foram realizadas como mencionado no item 3.2.3.1.

Deve-se, previamente, considerar que a densificação foi medida através do Método de Arquimedes, e considerando que temos amostras impregnadas por grafite, estes resultados sofreram sensível alteração, conforme pode ser visto mediante os dados das medidas da Tabela 5. Este grafite superficial é

proveniente do tubo aquecedor e tampas de confinamento do pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e após a sinterização, mesmo com tratamento de remoção em ultrassom (Ciclohexano PA, durante 2 horas), podem ter ficado algum resíduo de C na superfície.

A Tabela 6 mostra que houve variação da densificação com os parâmetros de processamento e demonstra que foram obtidos níveis satisfatórios de densidade para cada condição.

Tabela 6- Resultados de densificação das amostras sinterizadas

Amostras	Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> ) Média	Densificação (%)
5 GPa	2,9 ± 0,2	90
6 GPa	3,1 ± 0,1	97
7 GPa	2,8 ± 0,1	89

Os defeitos gerados pelas altas pressões poderiam ser explicados por:

- I- Este material foi sinterizado a partir do pó solto, o qual foi compactado junto com a célula reativa no DAP a pressões de ordens, 5-6-7 GPa, ou seja, sem compactação prévia, para rearranjo das partículas;
- II- A distribuição de tensões não é homogênea em toda a amostra, o que gera gradientes de tensões, causando cisalhamento entre camadas, gerando trincas (defeitos).

Cabe também ressaltar que os resultados de densificação aqui apresentados podem ter sofrido certas variações, em face da dificuldade de remoção total do grafite que fica impregnado nas superfícies das amostras, mais em umas do que em outras, pois as amostras após sinterização HPHT são irregulares do ponto de vista geométrico. As amostras com mais grafite impregnado tem maior fechamento de poros superficiais, levando, erroneamente, a um maior valor de densificação.

No trabalho de Bocanegra-Bernal e Matovic (2009), a densidade varia de 86% a 100% após várias técnicas de sinterização, com temperaturas entre 1500°C a 1825°C. Huang e colaboradores (2013), utilizando sinterização por corrente elétrica pulsada, obtiveram valores de densidade entre 99% e 100%,

com temperaturas entre 1550°C a 1750°C, visto que em 1650°C foi atingida uma densidade de 100%. Neste contexto, pode-se inferir que os corpos de prova produzidos no presente trabalho apresentaram valores compatíveis com os dados reportados na literatura e alcançaram satisfatórios níveis de densificação.

#### 4.3- Dureza

Apesar dos materiais cerâmicos apresentarem baixa tenacidade à fratura, esta propriedade pode ser melhorada com a utilização de materiais que atuem como tenacificadores quando se pretende obter um material para ferramenta de corte com eficiência em sua aplicação. Por outro lado, as ferramentas cerâmicas têm resistências química e térmica excelentes.

De um modo geral, pode se dizer que as propriedades mais importantes são dureza e tenacidade à fratura em alta temperatura, e isso não é facilmente encontrado em um mesmo material.

As Figuras 21, 22 e 23 mostram algumas indentações (impressões deixadas na amostra pelo penetrador do ensaio de dureza) obtidas no referido ensaio.

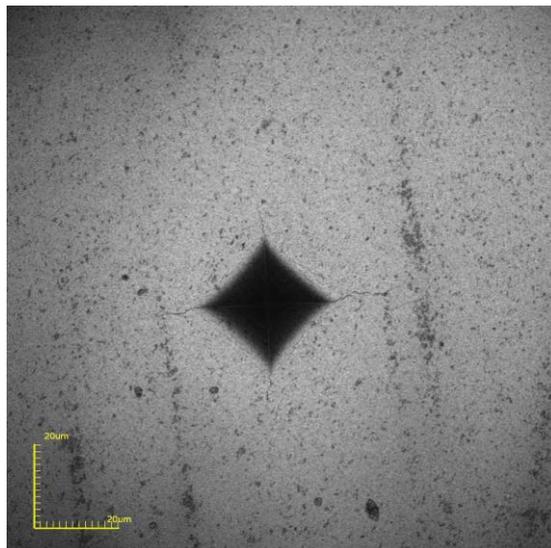


Figura 21 – Indentação na amostra 5 GPa em 100X de aumento.

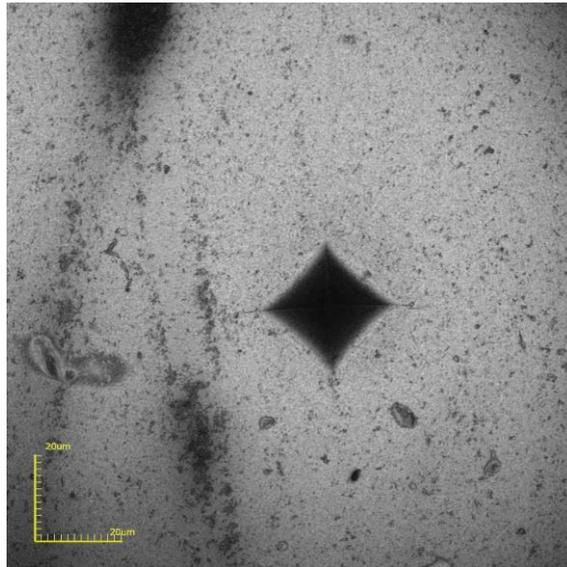


Figura 22 – Indentação na amostra 6 GPa em 100X de aumento.

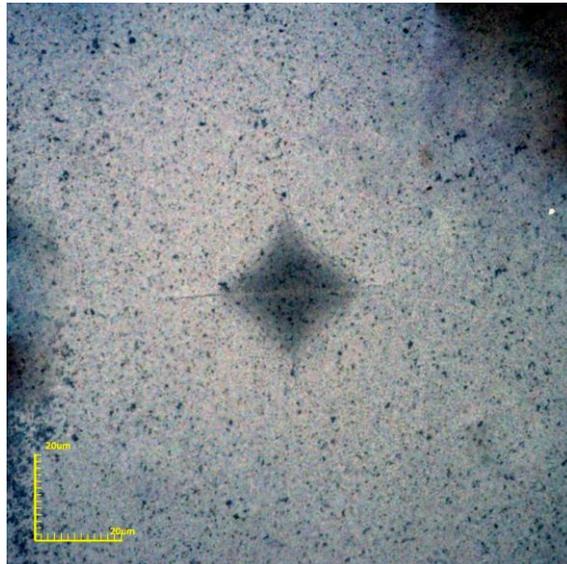


Figura 23 – Indentação na amostra 7 GPa em 100X de aumento.

O estudo de dureza é importante na avaliação das alterações sub-superficiais, ou seja, a dureza acompanha as mudanças na microestrutura e, neste caso, o método permite avaliar a condição sub-superficial do corpo de prova à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Na Tabela 7, são expressos os valores, em média, de dureza obtidos nas diferentes condições de processamento de corpos denso de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Tatli e colaboradores (2014) e Huang e colaboradores (2013) estudaram que valores de dureza variam de  $970 \text{ Kg/mm}^2$  a  $1840 \text{ Kg/mm}^2$ , em temperaturas que vão de  $1400^\circ\text{C}$  a  $1750^\circ\text{C}$ . No presente trabalho, verificam-se

medidas de dureza que variam de 1400 Kg/mm<sup>2</sup> a 2200 Kg/mm<sup>2</sup>, sendo estes valores compatíveis com a literatura, alcançando valores satisfatórios. Importa lembrar que a Tabela 1 ilustra valores variando de 800 a 1900 Kgf/mm<sup>2</sup>.

Tabela 7- Valores de dureza das amostras sinterizadas.

<b>Amostras</b>	<b>Dureza Hv média (kgf/mm<sup>2</sup>)</b>
5 GPa	1423 ± 188,3
6 GPa	2130 ± 201,8
7 GPa	1593 ± 76,7

#### 4.4 - Tenacidade à Fratura

Para a determinação dos valores de tenacidade à fratura das amostras estudadas, foram consideradas as trincas geradas a partir das indentações no ensaio de dureza, como mostra a Figura 24.

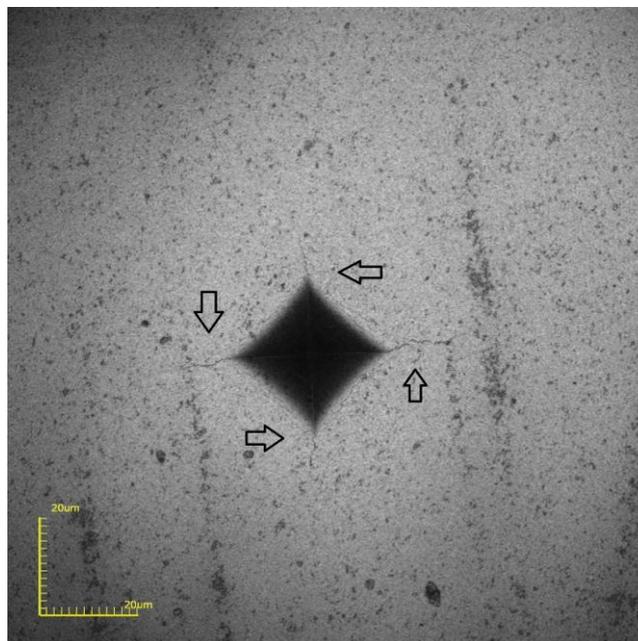


Figura 24 - Trincas geradas a partir do ensaio de dureza - amostra 5 GPa.

Os valores de tenacidade à fratura são apresentados na tabela 8 para as diferentes pressões de sinterização, pode-se dizer que os resultados estão aproximadamente entre 8,5 – 10 MPa.m<sup>1/2</sup>.

Tabela 8- Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas

<b>Amostras</b>	<b>K<sub>IC</sub> (MPa.m<sup>1/2</sup>) Média</b>
5 GPa	9,94 ± 1,09
6 GPa	8,86 ± 0,55
7 GPa	9,61 ± 0,37

Estudos realizados por Tatli e colaboradores (2014), com Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aditivado, resultam numa tenacidade à fratura variando entre 4,2 e 5,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, sendo valores menores do que os encontrados neste estudo, o que caracteriza que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro apresenta superioridade com relação a esta propriedade para a utilização como ferramenta de corte.

De acordo com dados reportados por Tapasztó e colaboradores (2011), os valores de tenacidade à fratura se apresentaram entre 2 e 5 MPa.m<sup>1/2</sup>. Já a tabela 1 ilustra os valores de K<sub>IC</sub> variando de 2 – 7,5 MPa.m<sup>1/2</sup>. Os valores de K<sub>IC</sub> obtidos nesta dissertação mostra que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sinterizado via HPHT possui K<sub>IC</sub> maior que o SiC.

#### 4.5 – Análise Estrutural

A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi realizada via difração de Raios-X, com o objetivo de identificar as fases presentes no material produzido. A aplicação de HPHT cria condições para o surgimento da fase β, sendo um meio efetivo de controle do grau de afinidade entre as fases. Estas alterações na estrutura podem ser identificadas através do Padrão de difração das amostras. Nos Difractogramas, existem inúmeros picos com intensidades tão baixas que impossibilitam a identificação e outras nem são detectadas - ruído. Pode também haver ocorrência de sobreposição de picos. As larguras dos picos podem ser influenciadas por fatores como estequiometria, tamanho e morfologia dos grãos. Segundo Casanova (1999), o

alargamento dos picos de difração indica a redução no tamanho dos grãos com o tempo de sinterização.

Observa-se nas Figuras 25, 26 e 27 picos relativos das fases  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nem todo  $\alpha$  foi transformado em  $\beta$ , face ao curto tempo de sinterização de três minutos.

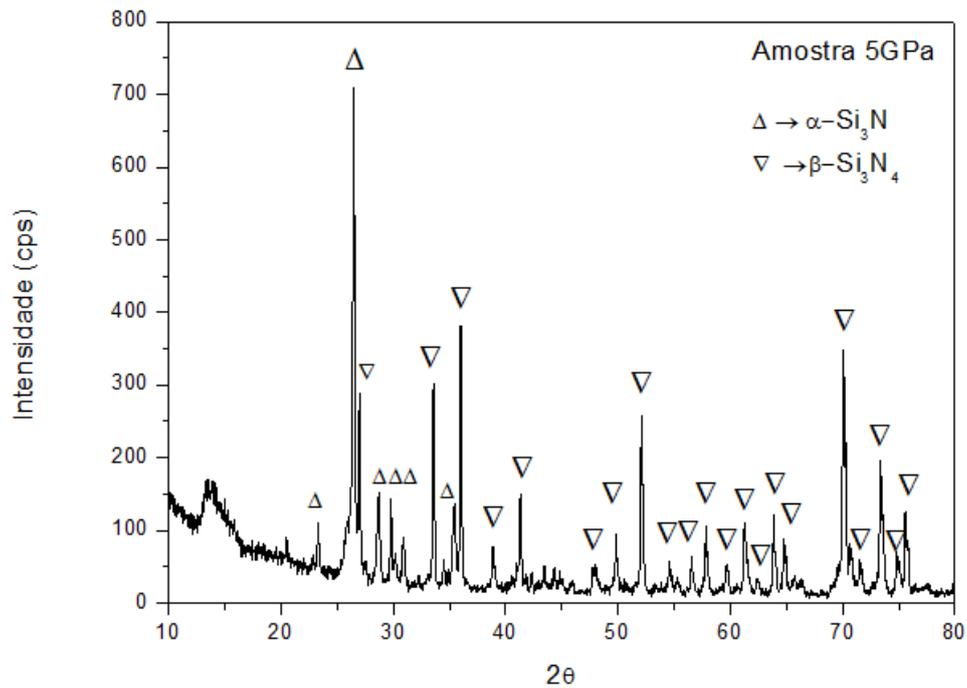


Figura 25 – Difractograma amostra 5 GPa

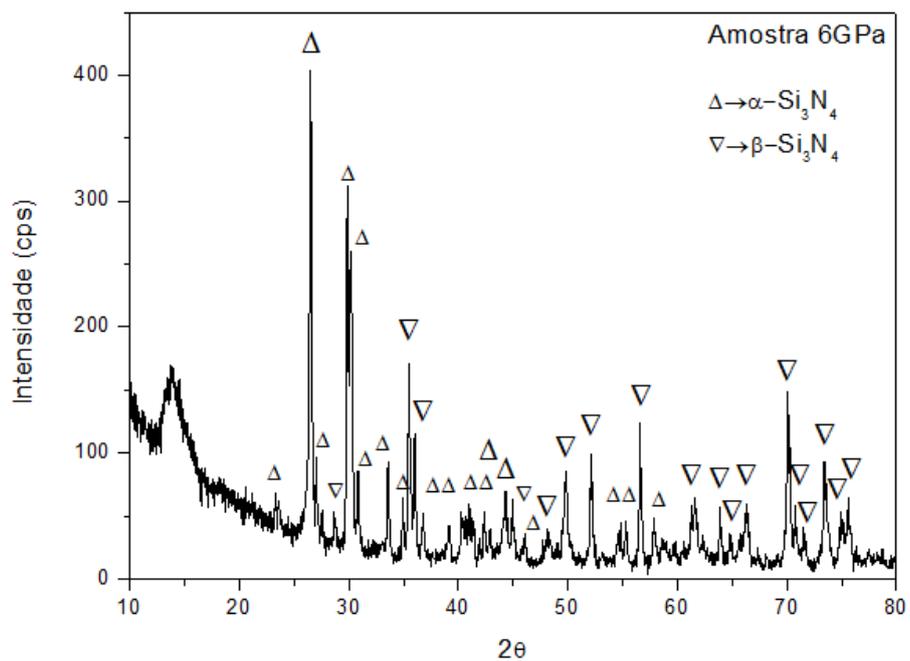


Figura 26 – Difractograma amostra 6 GPa

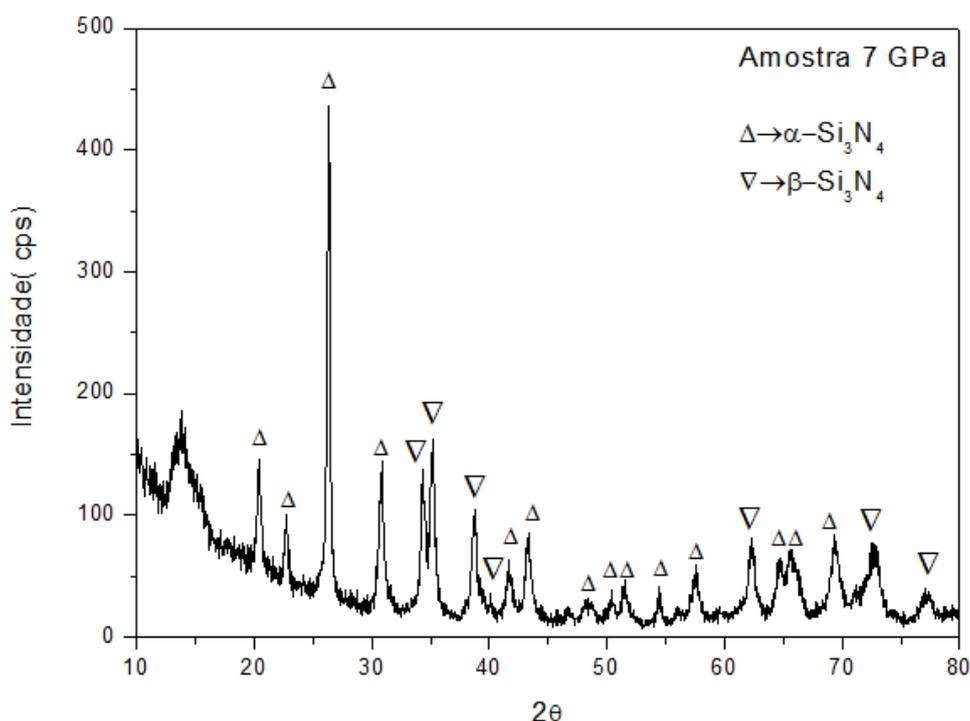


Figura 27 – Difractograma amostra 7 GPa

O objetivo principal é obter composições com alto índice de transformação de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , cujos grãos alongados com alta razão de aspecto (comprimento/largura) formam uma estrutura reforçada pelo entrelaçamento destes grãos. Nota-se a presença de fase  $\beta$  em todas as amostras, e apenas na amostra de 7 GPa – Fig.27, que esses picos de  $\beta$  tem menor intensidade, indicando que pressões muito elevadas podem suprimir a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ .

A transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  foi verificada através dos picos identificados, e estão de acordo com a literatura, onde Guedes-Silva et. al. (2012) explica que a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ocorre a aproximadamente 1700°C.

Muito importante observar que ocorre maior transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  para a pressão HPHT de 5GPa, e esta é reduzida para maiores pressões. Considerando os dois picos mais intensos, relativos à  $\alpha$  e  $\beta$ , em cada espectros dos difractogramas, mediante uma simples análise das relações entre as intensidades (cps) destes picos de cada fase ( $\alpha/\beta$ ), para cada pressão de sinterização aplicada, obtém-se: 5GPa (710/390)=1,82; 6GPa (410/175)=2,34;

e 7GPa ( $445/165$ )=2,70. Estas relações são indicativos da maior transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  para amostras sinterizadas via HPHT a 5GPa.

Interessante observar que isto afeta marcadamente a tenacidade à fratura, pois, como discutido anteriormente, grãos  $\beta$  geram o mecanismo de tenacificação em cerâmicas avançadas à base de nitreto de silício. No caso em tela, a mais baixa pressão, 5GPa, propiciou maiores resultados de  $K_{1C}$ .

#### 4.6 - Microscopia de força atômica

A caracterização microestrutural do material sinterizado via HPHT a 5GPa é mostrada na Figuras 28-31 com varredura de 5, 20, 40 e 50  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar uma microestrutura com grãos refinados, bem como a presença de fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

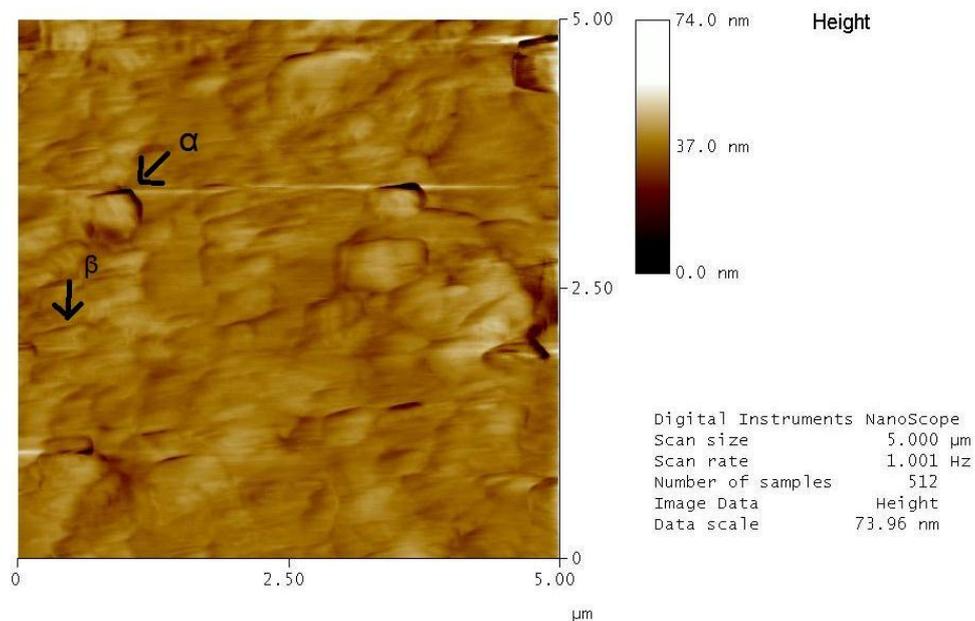


Figura 28- AFM da amostra 5 GPa (varredura 5  $\mu\text{m}$ ).

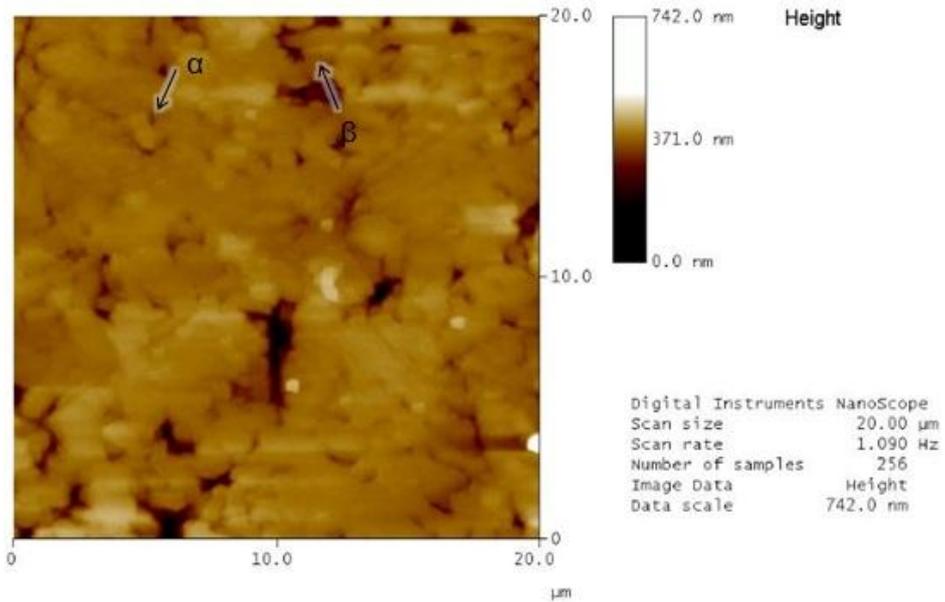


Figura 29- AFM da amostra 5 GPa (varredura 20  $\mu\text{m}$ ).

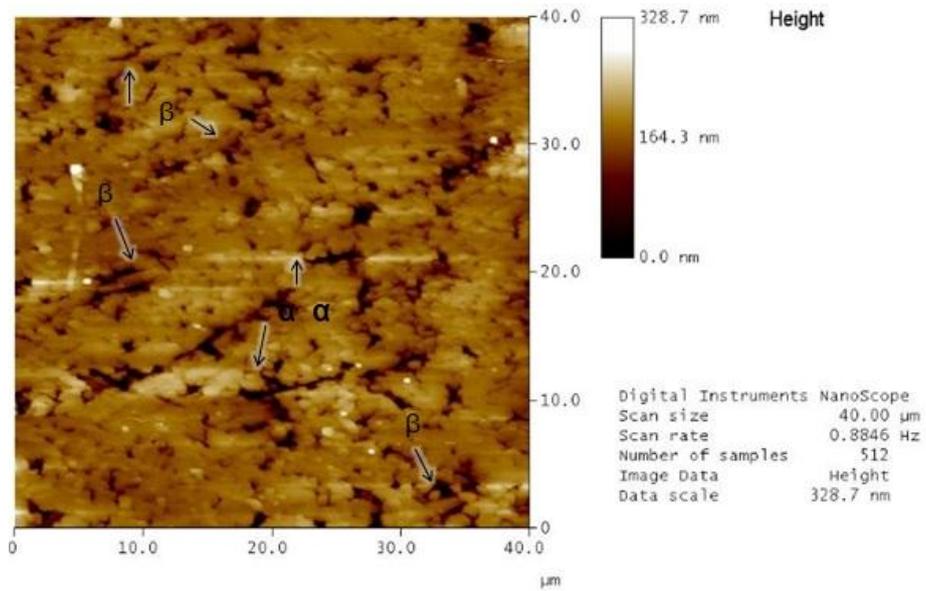


Figura 30 - AFM da amostra 5 GPa (varredura 40  $\mu\text{m}$ ).

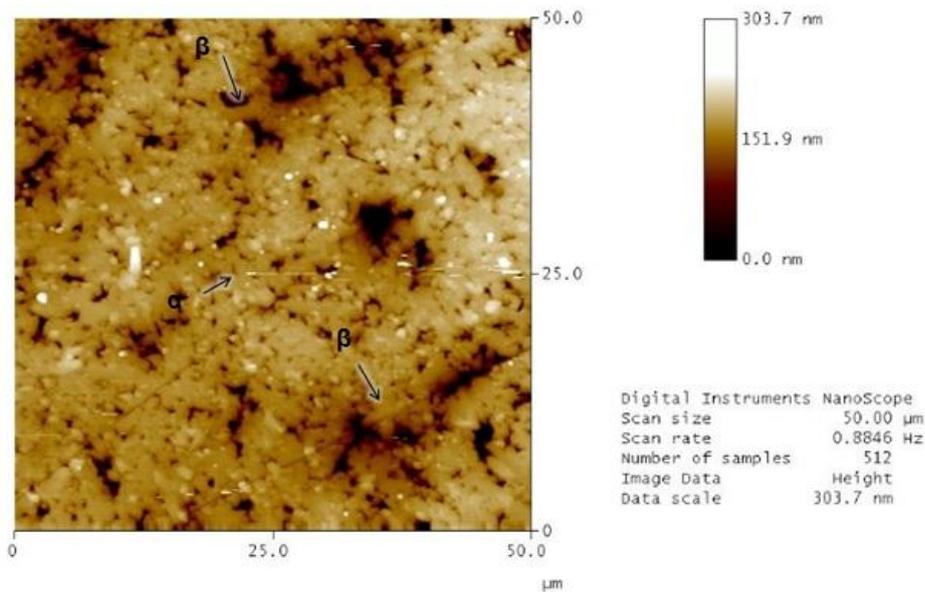


Figura 31- AFM da amostra 5 GPa (varredura 50 μm).

Nota-se um contorno de grão refinado, com algumas trincas sub-microscópicas de processamento (alta pressão) na lateral direita – porção central. Estas nano-trincas podem ter sido responsáveis pelas diferenças nos valores de dureza, mostrados na Tab.7.

Outro fator de grande relevância é o fato de se ter conseguido sinterizar nitreto de silício puro – sem o auxílio de agentes sinterizantes. Pode-se inclusive verificar que, a sinterização foi tão efetiva, que o mecanismo final de sinterização, que é o crescimento anômalo de grão ocorreu – coalescimento, conforme ilustra as Figs.28-31, onde se observa a presença de grãos de tamanho maior que 1.500nm (vide grão da lateral direita, no canto superior da Fig.28).

Tem-se um tamanho de grão médio de  $\alpha$  de aproximadamente 1,0μm (1.000nm), indicando um crescimento de grão de 5X (1.000/200), considerando tamanho médio de partícula de pó de partida de 200nm. Isto mostra o satisfatório nível de sinterização atingida.

#### 4.7- Testes de Usinagem

Um fator importante a ser esclarecido antes das análises de torneamento é que as amostras cilíndricas submetidas aos ensaios de usinagem não tiveram

suas arestas de corte previamente preparadas (afiadas), ou seja, não foram retificadas. Trata-se de cilindros com  $h$  5 mm x  $\Phi$ 4,5mm.

Na Figura 32 pode ser visto o cilindro de Aço 4140 já instalado no torno, pronto para o início dos ensaios de usinagem.



Figura 32 - Cilindro de aço 4140 submetido ao ensaio de torneamento

As amostras foram submetidas a iguais condições de usinagem, entretanto apresentaram diferentes tipos de desgaste, apresentando superfície com flanco, cratera e combinação destes, além da perda de massa.

Para verificar o desgaste ocorrido na amostra 5 GPa foi realizada a microscopia eletrônica de varredura apresentada nas Figuras 33, 34 e 35.

Pode-se verificar que a causa principal do desgaste foi a abrasão. Sendo que não ocorreu difusão do material usinado na ferramenta de corte.

As amostras 6 GPa e 7 GPa apresentaram resultados insatisfatórios, visto que, ao começar os ensaios, as mesmas se fraturaram.

Pode-se notar microscopicamente a aresta arredondada, a qual inferiu resistência suficiente para garantir a continuidade do processo de usinagem da amostra de 5 GPa. A amostra apresentou uma boa resistência em relação às

forças de usinagem, também realizou uma usinagem efetiva no aço 4140, em relação às demais amostras. Sua perda de massa foi de aproximadamente 0,016g. Um fato positivo é que não houve lascamentos nem trincas oriundas do processo de usinagem.

A abrasão pode ocorrer tanto na superfície de folga quanto na superfície de saída da ferramenta, caracterizando o desgaste de flanco e o desgaste de cratera, respectivamente, como pode ser observado nas Figuras 30-32. Já o processo de cisalhamento ocorre predominantemente na superfície de saída caracterizando também o desgaste de cratera. O desgaste do flanco é observado, assim como uma formação de cratera na face de ataque, como mostrado nas citadas figuras. Na parte inferior do cilindro de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , fica nítido que o crateramento começou a se formar na região onde houve contato entre peça e ferramenta.

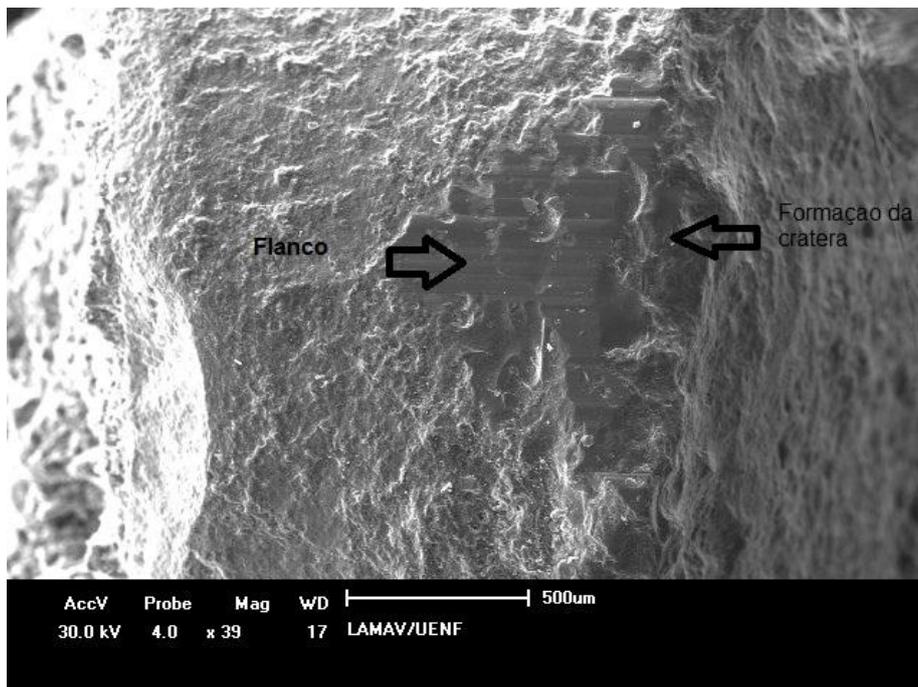


Figura 33 – Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (39X).

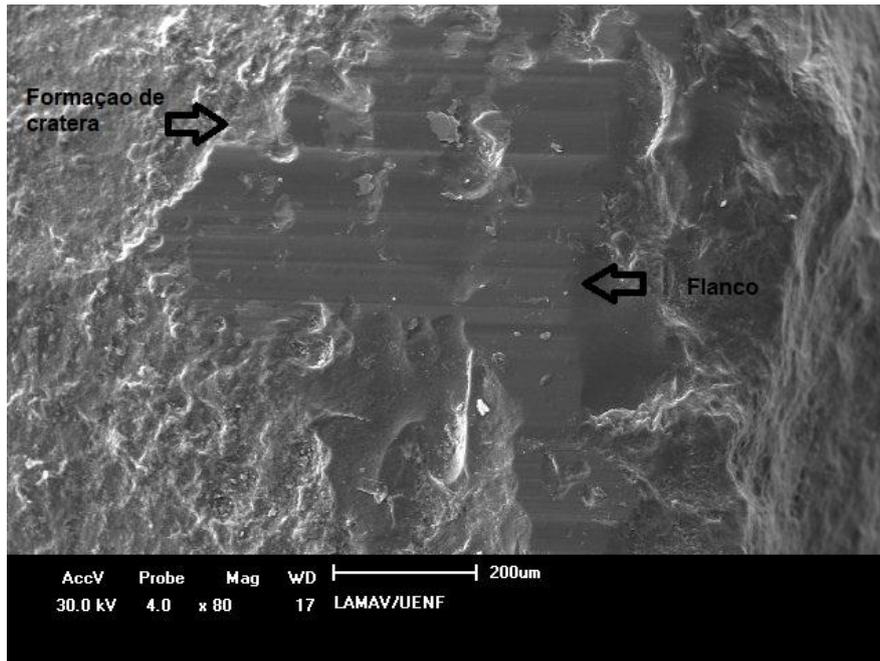


Figura 34 - Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (80 X).

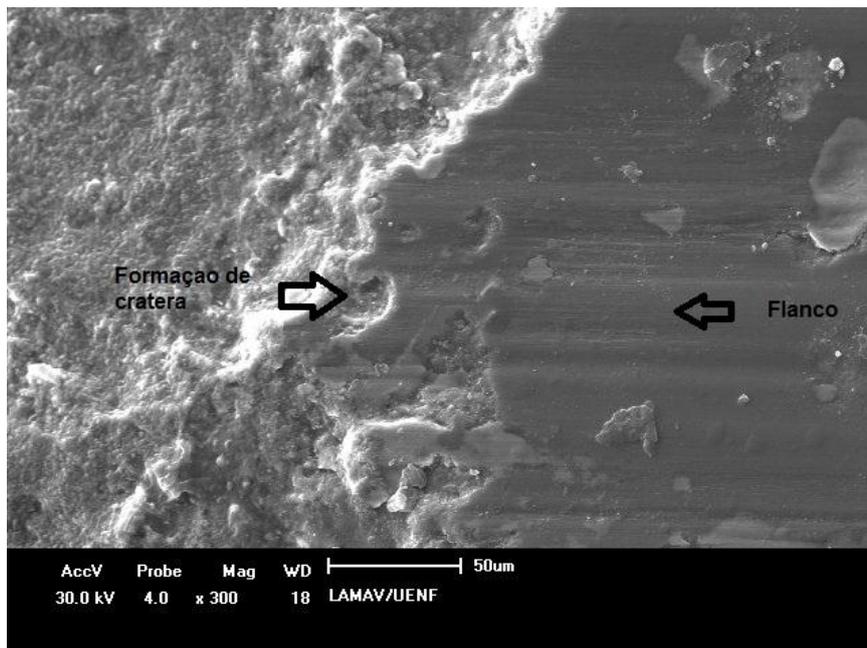


Figura 35 - Micrografia da amostra 5 GPa, apresentando desgaste dos tipos flanco e formação de cratera após o ensaio de torneamento (300 X).

Foi feito um mapeamento, via EDS em área da superfície plana, como mostram as Figuras 36, 37 e 38, no intuito de verificar os elementos presentes na ferramenta de corte ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), e foi verificada a presença de Si e N, sendo

visto uma boa distribuição dos mesmos sem a presença de Ferro (Fe), isto significa que não houve desgaste difusivo e sim desgaste abrasivo com aplainamento de flanco e geração de crateras periféricas ao flanco.

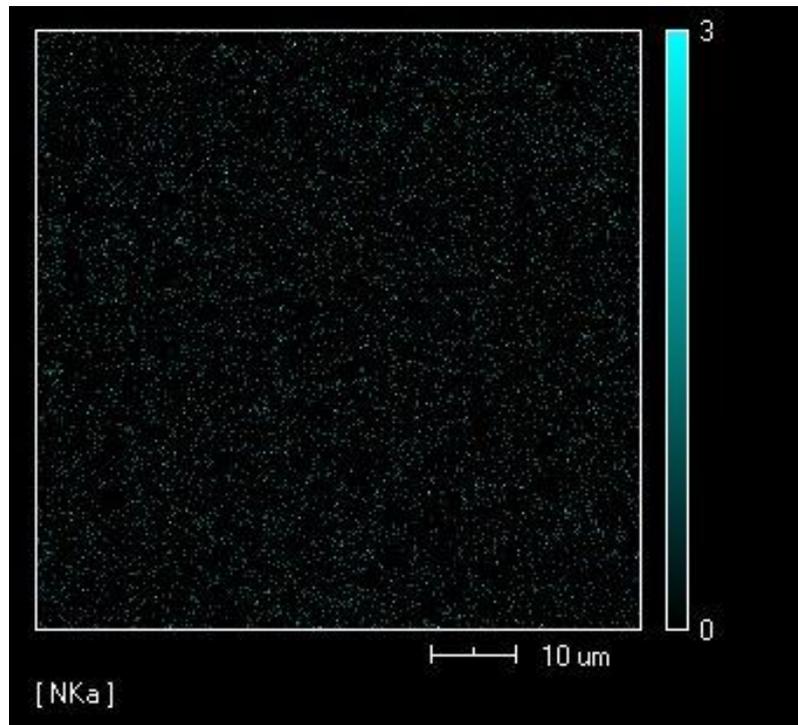


Figura 36 – EDS da amostra 5 GPa. Elemento analisado: N

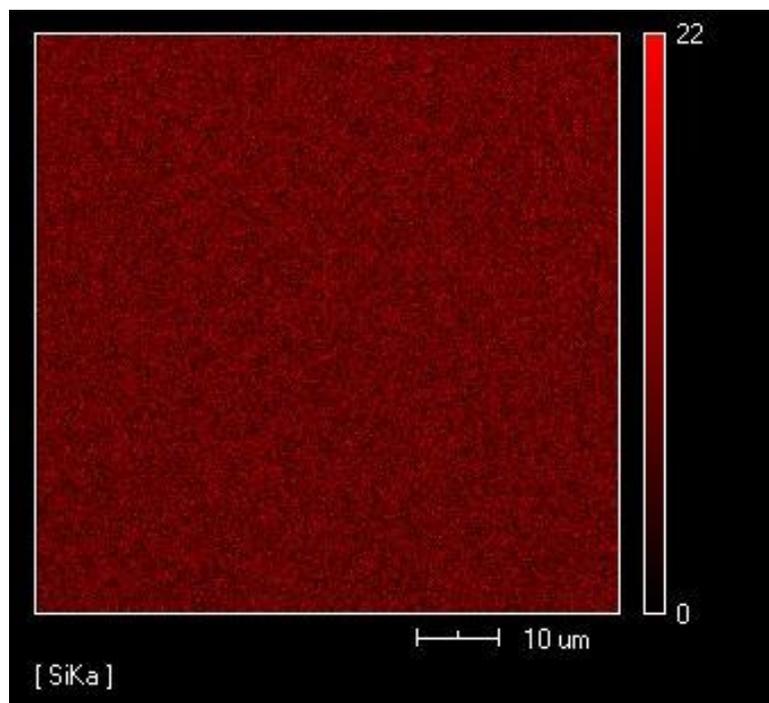


Figura 37 – EDS da amostra 5 GPa. Elemento analisado: Si.

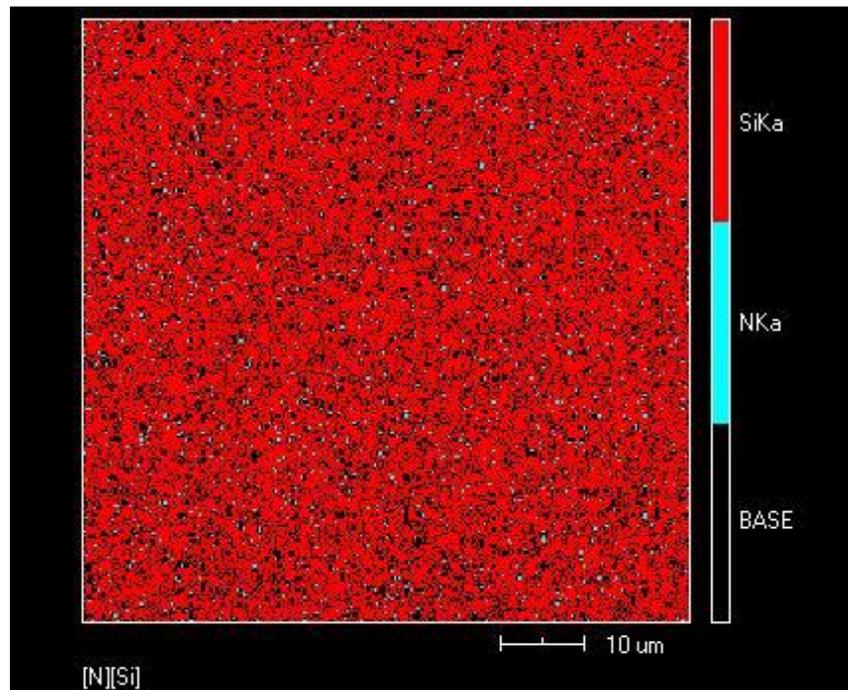


Figura 38 – EDS da amostra 5 GPa. Mapa composicional, da união dos elementos: N e Si.

#### 4.8- Análise Tribológica: Rugosidade

Foi analisado o comportamento da rugosidade da peça usinada pela ferramenta de corte, e os valores estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9- Rugosidade da peça usinada

Aço 4140	Ra ( $\mu\text{m}$ )
Superfície não usinada	19.696
Superfície Usinada	17.620

Nota-se que houve uma diferença entre a superfície da peça antes de ser usinada, e após o ensaio, o que descreve que a altura da crista da peça diminuiu após ser submetida ao ensaio de torneamento. Importa informar que o termo “**Superfície não usinada**” indica que a peça de aço não foi, ainda, usinada pelo cilindro de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Entretanto, foi previamente usinada com pastilha de metal duro (WC-10%pesoCo, com cobertura de TiN), para efeitos comparativos. Assim sendo, pode-se dizer que, mesmo não tendo produzido o

$\text{Si}_3\text{N}_4$  com o formato geométrico das pastilhas de usinagem, conseguiu-se gerar superfície de melhor acabamento superficial, do que as pastilhas industriais de metal duro (mesmas condições de usinagem).

Nas Figuras 39 e 40, pode-se observar a superfície da peça antes e depois do ensaio, junto com o perfil de rugosidade da mesma.

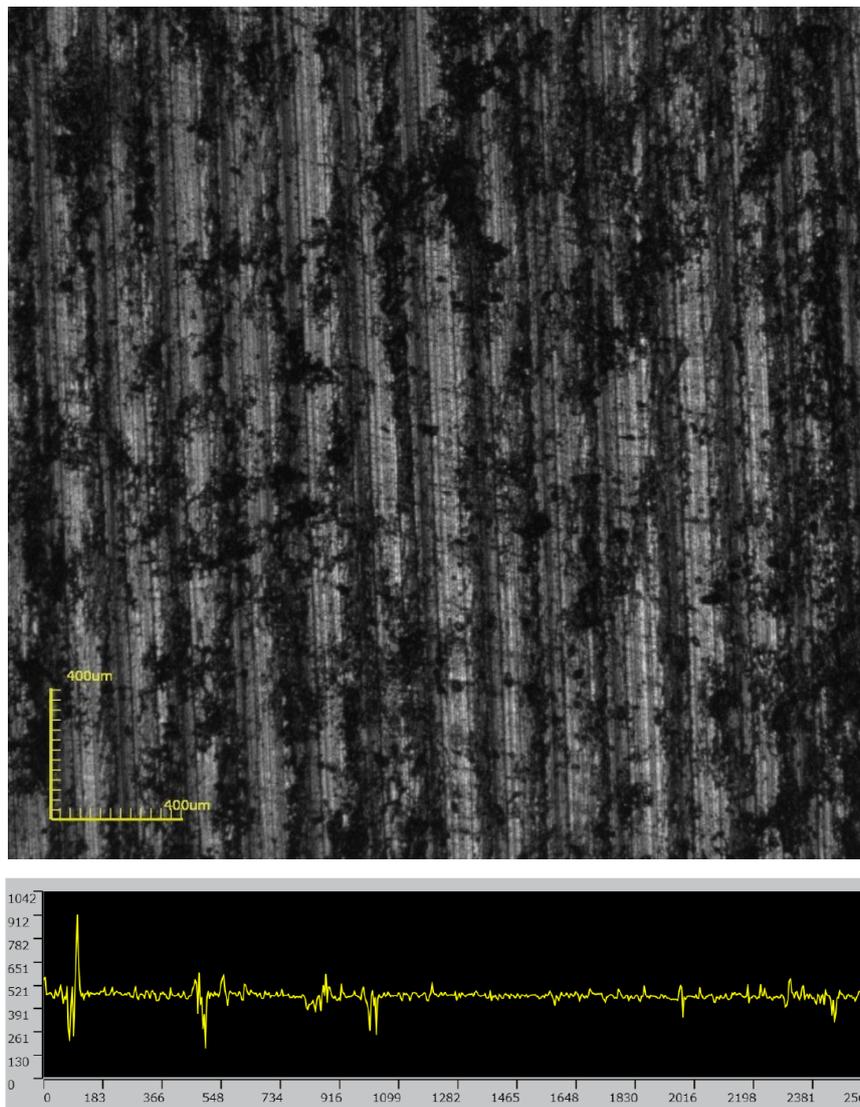


Figura 39 – Microscopia confocal a laser e perfil de rugosidade da superfície da peça antes do ensaio de torneamento com  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Usinada com pastilha de metal duro (aumento 108X).

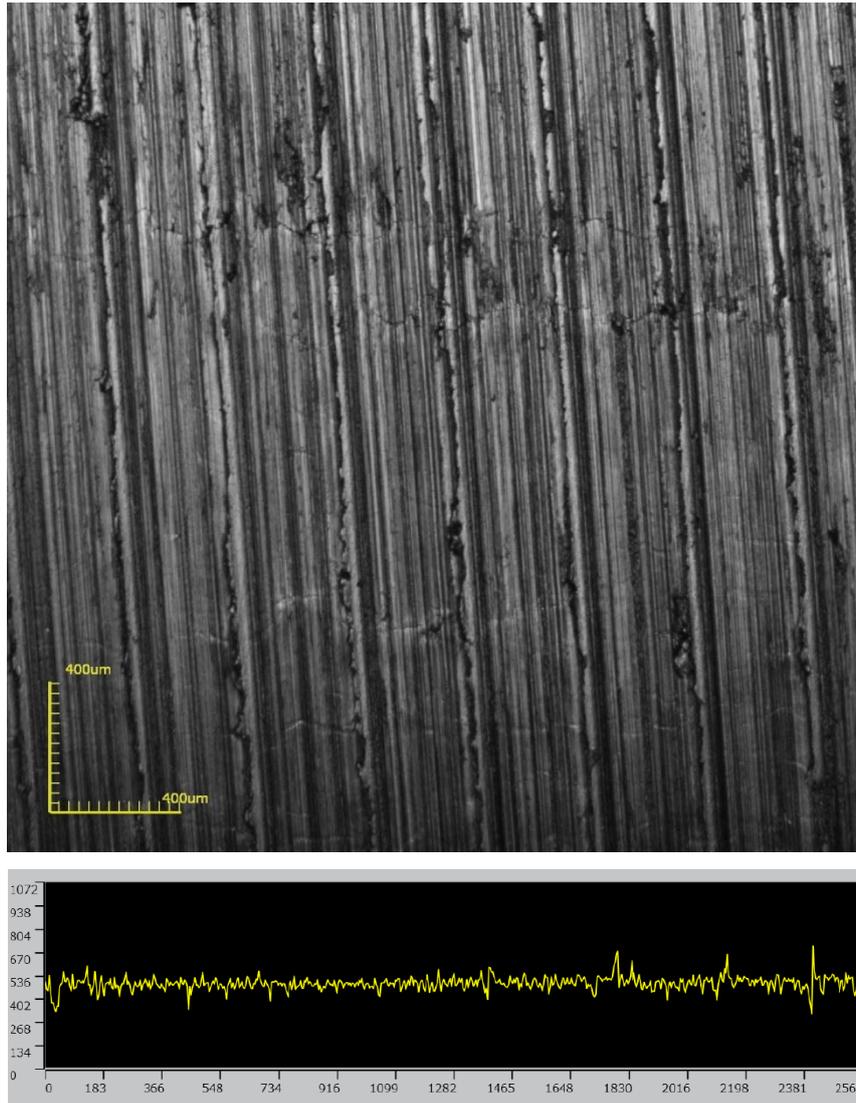


Figura 40 – Microscopia confocal a laser e perfil de rugosidade da superfície da peça após o ensaio de torneamento com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (aumento 108X).

Na Figura 41 pode-se observar o desgaste da ferramenta de corte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em microscopia confocal. A irregularidade da aresta de corte da amostra não prejudicou, aparentemente, os resultados de corte do aço.

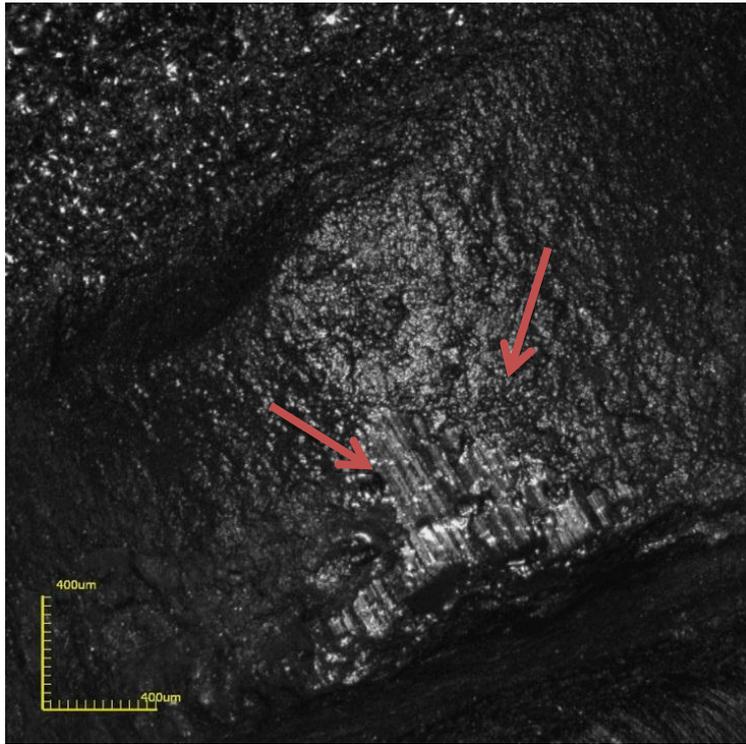


Figura 41- Desgaste da aresta de corte (aumento 108X).

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Neste trabalho exploratório e inédito, que trata da proposta de sinterização e caracterização de corpos densos de nitreto de silício puro ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), através de uma rota alternativa de processamento – altas pressões e altas temperaturas, chegou-se a resultados interessantes no que diz respeito ao avanço no conhecimento de sinterização de materiais de alta dureza, culminando com a possibilidade técnica do uso desta nova rota de processamento em casos especiais, desde que seja viável economicamente frente à tecnologia atual. Apresenta-se a seguir as principais conclusões:

- 1- De um modo geral, houve densificação satisfatória em todos os parâmetros utilizados, em cerca de 80% a 100%. A melhor densificação conseguida foi de aproximadamente 97%, das amostras sinterizadas em uma pressão de 6 GPa.
- 2- Foram alcançados bons valores de dureza, o maior deles, 1894 Hv, obtidos das amostras sinterizadas na pressão de 6 GPa.
- 3- Os resultados de tenacidade a fratura estão entre 8,8 a 9.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , para as amostras dos três grupos, resultado excelente quando comparado ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aditivado, considerando que a maior tenacidade à fratura representa maior vida útil da ferramenta de corte.
- 4- Pelas análises por difração de Raios-X, observou-se a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Sendo esta transformação, parcialmente, suprimida pelo aumento de pressão HPHT.
- 5- A microscopia de força atômica mostrou presença da fase  $\beta$  e fase  $\alpha$ , além do crescimento de grãos pela sinterização.
- 6- Os ensaios de usinagem foram realizados apenas com pastilhas de 5 GPa, devido ao fato das amostras com outras condições de pressão

terem se rompido. Os resultados foram a presença de desgaste de flanco e de formação de cratera, e ausência de difusão de ferro. A qualidade de superfície gerada pelo emprego do cilindro de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi satisfatória, em comparação com o uso de pastilha de metal duro revestido com TiN, empregando mesmos parâmetros de torneamento.

Embora sejam necessários outros estudos mais aprofundados, estes resultados aparentemente norteiam a elaboração de uma tecnologia experimental para a produção de ferramentas de corte a partir do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem aditivos.

## CAPÍTULO 6: REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Arakawa, K., Sugiyama, M., Shimazaki, M., et al., (1988). *Two piece articulated ceramic piston for diesel engines*, in: V.J. Tennery (Ed.), *Proceedings of the 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*, American ceramic Society, pp. 1407–1418.

Bobrivnitchii, G. S. and Filgueira, M. (2005) Study of quenched steels machining with a polycrystalline Hexanite-R cutting tool. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 170. Pp. 254-258.

Bocanegra-Bernal, M.H. Matovic, B. (2009). *Dense and near-net-shape fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics*. México. *Materials Science and Engineering A*, pp. 130- 149.

Boehs, L.; Bet, L.; M.F. (1994). Usinagem do Aço SAE 1045 Utilizando Materiais Cerâmicos. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Santiago. -. Santiago : anais do congresso, pp. 359-364.

Brook. R.J. (ed.); Cahn, R.W. (ed.); Bever, M.B. (ed.) (1991) *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Oxford: Pergamon Press.

Casanova, C.A.M., Balzaretto, N.M., Voronin G., Jornada J.A.H. (1999) Experimental study of plastic deformation during sintering of cubic boron nitride compacts. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, Vol. 8. Pp.1451–1454.

Colm, MC I. J. (1983). *Ceramic Science for Materials Technologists*. New York: Chapman and Hall.

Díaz, A.; Hampshire, S. (2004). *Characterization of porous silicon nitride materials produce with starch*. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 24, n- 2, pp. 413- 419.

Duailibi Filho, J. (1994). *Efeito da Adição do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício*. São Paulo:Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -USP.

Dusza, J; Lube,T; Danzer, R; Weisskopf, K, L.(1994). *Mechanical properties of some Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> automotive gas turbine rotor ceramics*- Key Eng. Mater. Vol.89-91.pp.535-540.

Genova, L. A. (2003). *Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício*. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

German, R. M.(1996). - *Sintering - Theory and practice* - Ed. John Wiley & Sons - USA .

Greil, Peter- (1989). *Processing of silicon nitride ceramics*- Mater Sciand Eng.Vol.A.109. pp. 27-35.

Guedes-Silva,C.C, Carvalho, F.M.S, Bressiani,I.C, (2012).*Effect of rare-earth oxides on properties of silicon nitride obtained by normal sintering and sinter-HPI*. São Paulo.

Hanyaloglu, C. et al.(2001). *Production and Indentation Analysis Of WC/Fe-Mn as an Alternative to Cobalt Bonded Hardmetals*. Materials Characterization. Vol.47 . pp. 315-322.

Huang,S.,Swarnakar, A.K., Vanmeesel,K., Vleugels,J.(2013). *Diamond dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites obtained by pulsed electric current sintering*. Belgium.

Ichikawa , K. (1990). *The influence of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder characteristics on sintering behavior*In Somiya,s.; Mitomo, m. Yoshimura, m. –Silicon nitride -1-Elsevier applied Science.

Katz, R.N. (1997). *Applications of silicon nitride based ceramics*- Ind. Ceram. Vol.17 pp. 159- 164.

Knorr, O.H.; Messing, G.L. (1991). *A Theoretical Analysis of Solution-Precipitation Controlled Densification During Liquid Phase Sintering*. Acta Metall. Mater., Vol. 39, n. 9, pp. 2059-2068.

Ling, G. Yang, H. (2005). *Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Ytria*. China. Materials Chemistry and Physics, pp. 31-34.

Machado, A. R., Abrão, A. M., Coelho, R. T., Silva, M. B. (2009). *“Teoria da Usinagem dos Materiais”*, Ed. Edgar Blücher, São Paulo. pp 384.

Marchi, Juliana. (1999). *Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de Cério e Alumínio*. Tese (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – São Paulo- SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-SP.

Mazdiyasi, K. S., Cooke, C.M. (1973). *Synthesis, characterization and Consolidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtained from ammonolysis of SiCl<sub>4</sub>* J. Am. Ceram. Soc. Vol. 56[12] .pp.628-633.

Nakamura, M., Hirao, K., Yamauchi, Y., Kanzaki, S. (2003). *Wear behavior of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics reinforced by rod-like  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains*. Japan.

Novikov, N. V. Ivakhnenko S. A., Katsay, M. Y. (1991). *Kinetics on Diamond crystals growth at high static pressure*. New Diamond Science and Technology . pp.71-81.

Oliveira, A. J. (2007). *Análise do desgaste de ferramentas no fresamento com alta velocidade de aço endurecidos*. Tese (Doutorado) UNICAMP, Campinas, São Paulo.

Ramalho, A.M. (1998). *A influencia da construção e dos materiais sobre o estado de tensão do cintamento dos dispositivos de Alta Pressão do tipo Bigorna, Usados na produção dos Materiais SuperDuros*, Tese (mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense, pp. 1-34.

Rodrigues, M. F. (2006). *Sinterização Termobárica da Liga de Metal Duro WC-10%Co*. Tese (Mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense. pp.26-32.

Sá, V.M de. (2010). *Avaliação do Desgaste da Ferramenta de Metal Duro Revestida com TiN no Fresamento do aço ABNT 4140 Temperado e Revendido, Utilizando duas Fresas de Diâmetros Diferentes*. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica). Belo Horizonte- MG, Pontifica Universidade Católica, PUC- MG.

Shaw, T.M. (1993). *Model for Effect of Powder Packing on the Driving Force for LiquidPhase Sintering*. J. Am. Ceram. Soc, Vol. 76, n.3, pp. 664-670.

Schneider, S. J.(1991). *Engineered Materials Handbook.. Ceramics and Glasses*- ASM International. Materials Park, OH. Vol. 4. pp. 663-668.

Schoenung, J. M. (1991) *Analysis of the economics of silicon nitride powder production*. Am. Ceram. Soc Bull.,Vol. 70[1] . pp. 112-116.

Silva, A. G. P., Júnior, C. A. (1998). *A Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização*. Cerâmica, São Paulo Nov./Dec. Vol. 44 n.290

Swain, M. V. (1996). *Materials Science and Tecnology- Structure and Properties os ceramics*- cap 3- Nitride ceramics- ed VCH- USA. Vol.11. pp.1265-1276.

Tajima, Y. (1993). *Development of high performance silicon nitride ceramics and their applications*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.287. pp. 189- 196.

Tapasztó, O. , Kun, P., Wéber, F., et al. (2001). Silicon nitride based nanocomposites produced by two diferente sintering methods. *Ceramics international*. Vol 37. Pp. 3457-3461.

Tatli, Z., Çaliskan, F., Butler, J. Crowley, C. Hampshire, S. (2014). SPS sintering of silicon nitride with fluoride additive. *Ceramics international*. Vol. 40. pp.1399-1404

Tomandl, G., Rodel, J.,(1985). *Sintering of Ceramics*. Ceramic Monograph 3.5 Handbook of Ceramics.Alemanha.

Vianna, W.S. (2001). *Estudo da Influencia da Variação dos Parâmetros Elétricos sobre a produtividade do Processo de Síntese de Diamante em Pó*, Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense, pp 9-29.

Vleugels, J.; Vandeperre, L.; van der brlest, O. (1996) .*Influence of alloying elements on the chemical reactivity between Si-Al-O-N ceramics and iron-based alloys* - J.Mater. Res. Vol. **11** pp. 1265-1276.

Weingaertner, W. L.; Schroeter, R. B. (2002). *Tecnologia da usinagem com ferramentas de corte de geometria definida – Parte I*. Tradução do livro “Fertigungsverfahren – Drehen, Bohren, Fräsen” de Wilfried König e Fritz Klocke, Florianópolis.

Wotting, G.;Ziegler, G.(1986). *Powder Characteristics and Sintering behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- Powders*. PartI Powder characteristics. Interceram. Vol 2.pp. 32-35.

Xavier, F. A. (2003). *Aspectos Tecnológicos do Torneamento do Ferro Fundido Vermicular com Ferramentas de Metal-Duro, Cerâmica e CBN*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis.

Ziegler, G., Heinrich, J., Wotting, G. (1987). *Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride*. J. Mater. Sci. Vol. 22. pp. 3041-3086.

Zhou, M., Zhong, J., Rodrigo, D., Cheng, Y. (2013). *Microstructures and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering*. Materials Research Bulletin. Vol. 48. pp. 1927-1933.