



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO, PROCESSAMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS**

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{(w)}$

SANDRO APARECIDO BALDACIM

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva

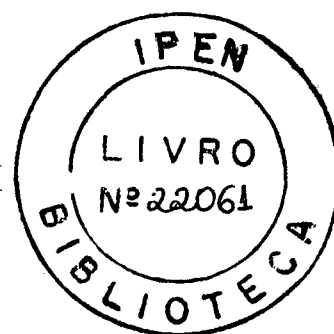
**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO, PROCESSAMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{(w)}$

SANDRO APARECIDO BALDACIM



Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva

SÃO PAULO

2000

PENSAMENTOS

“Ignorantes não são aqueles que não sabem ou não estudam, mas aqueles que continuamente tentam limitar seu universo ao que conhecem, desprezando tudo aquilo que está além de sua imaginação”.

Desconhecido

“Aprender não é acumular conhecimento, mas fazer crescer dentro de si, integralmente, estes conhecimentos e, ao mesmo tempo, aumentar sua própria capacidade de recebê-lo”

B. Shaw

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pela minha educação e formação como homem e ser humano,

**Demetrio Baldacim (in memorian)
Sebastiana Candida Ferro Baldacim**

À minha esposa, minha vida e companheira em todos os momentos de alegrias e tristezas,

Cristina Wabiszczewicz

Ao meu filho, meu grande amor,

Matheus

Ao meus irmãos, pela excelente base familiar, sempre apoiando uns aos outros,

Antonio Claudio, Marcio e Roseli

Ao meus sogros, os quais considero como pais,

**Leonard Wabiszczewicz
Irina Wabiszczewicz**

AGRADECIMENTOS

Ao **Centro Técnico Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA)** e ao **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)**, por proporcionarem o apoio técnico, em pessoal e material, tornando possível a realização deste trabalho.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, Processo nº 96/02817-7, pelo apoio financeiro irrestrito ao desenvolvimento do projeto.

Ac: Prof. **Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva**, pela colaboração e dedicada orientação no desenvolvimento deste trabalho. Pela pessoa que sempre estimulou e apoiou a pesquisa e desenvolvimento na área de novos materiais. Pela sua ajuda na obtenção de recursos financeiros e disposição nos momentos mais difíceis de todo processo de execução do trabalho. E, o mais importante e fundamental disto tudo, pelo respeito e amizade estabelecido entre nós.

Ao Prof. **Dr. Carlos Alberto Alves Cairo**, pela ajuda e co-orientação durante o desenvolvimento deste trabalho. Como pessoa, pela grande amizade e respeito.

Ao Prof. **Dr. José Carlos Bressiani**, pela oportunidade de realizar este trabalho no IPEN e pelo incentivo, apoio e sugestões em todas as etapas deste trabalho.

À Profa. **Dra. Cecilia A. C. Zavaglia**, pela estimadas observações e contribuição no aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. **Dr. Olivério Moreira Macedo Silva**, pela grande ajuda, na parte experimental, e pelas sugestões no desenvolvimento do projeto, contribuindo para o aperfeiçoamento do trabalho. Como pessoa, pela grande amizade e companheirismo, que prezo muito e o considero como um irmão.

À **Dr^a Ana Helena Bressiani**, pelas horas dispensadas nas observações e sugestões com respeito as análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

À **Universidade de Aveiro** - Aveiro Portugal, em nome do Prof. **Dr. Joaquim Vieira**, Prof. **Dr. Rui Silva**, Prof. **Dr. Filipe Oliveira** e, à **Universidade do Minho** – Guimarães - Portugal, em nome do Prof. **Dr. José Manuel Ramos Gomes**, pelo auxílio nas análises por microscopia eletrônica de transmissão e ensaios tribológicos pino contra disco.

Aos pesquisadores **Mario Lima Alencastro Graça**, **Pedro Paulo de Campos**, **Yang An Chen**, **Francisco Piorino Neto**, **Francisco Cristovão Lourenço de Mello**, **Antonio Paschoal Del'Arco**, **Rodolfo Padilha**, **Claudio Pardini**, **Mirabel Cerqueira Rezende**, **Cesar Eduardo Belinatti**, **Elizabeth Salgado**, **Rogério Duque Gonçalves**, **Marco Aurélio Tobias**, pela grande amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos **Leonildo Genova**, **João Bernardes**, **José Luis de Oliveira**, **Geraldo Pereira Castro**, **Eduardo Faria Diniz**, **Jeferson Tavares**, **Ronaldo Rodrigues da Cunha**, **Dario Sumizo Yamagishi**, **José Carlos Troni**, **Vicente Ferreira Pinto**, **João Damasceno**, **João Roman** e **Pedro Laurindo**, pelo apoio na parte experimental e, acima de tudo, pela amizade e carinho a mim demonstrado.

Ao Prof. **Dr. Carlos de Moura Neto**, pelo incentivo de ingressar na área acadêmica e pela amizade constituída entre nós.

Aos meus amigos e irmãos de coração, **Marcio Tury de Carvalho** e **Vinícius André Henriques Rodrigues**, pela convivência acadêmica, pela amizade, incentivo e apoio nos momentos mais difíceis encontrados no desenvolvimento deste trabalho.

Às secretárias **Miriam Laurindo** e **Vera dos Anjos**, pelo apoio administrativo prestados neste trabalho.

A todos os técnicos dos laboratórios da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, pelo apoio nas etapas de processamento e caracterização.

A todos os meus amigos, que de forma direta ou indireta, contribuíram para mais esta etapa de minha vida,

Meu muito obrigado, de coração.

PENSAMENTOS

“Ignorantes não são aqueles que não sabem ou não estudam, mas aqueles que continuamente tentam limitar seu universo ao que conhecem, desprezando tudo aquilo que está além de sua imaginação”.

Desconhecido

“Aprender não é acumular conhecimento, mas fazer crescer dentro de si, integralmente, estes conhecimentos e, ao mesmo tempo, aumentar sua própria capacidade de recebê-lo”

B. Shaw

DESENVOLVIMENTO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{(w)}$

SANDRO APARECIDO BALDACIM

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento, processamento e caracterização de compósitos cerâmicos $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}_{(w)}$, visando aumentar a tenacidade à fratura dos materiais monolíticos de Si_3N_4 . Os compósitos foram obtidos utilizando-se matriz de nitreto de silício (Si_3N_4) aditivado com nitreto de alumínio (AlN) e óxido de ítrio (Y_2O_3), reforçados com whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$). Para efeito de comparação, foram processadas e caracterizadas composições monolíticas da mesma matriz utilizada nos compósitos cerâmicos. No processamento foram utilizados os métodos de sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente. Observou-se a dependência dos resultados com a fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$, quantidade de aditivos e processo de sinterização utilizados, obtendo-se propriedades físicas ($\rho_{\text{aparente}} \approx 3,15 - 3,20 \text{ g/cm}^3$) e mecânicas (microdureza = 14 à 17 GPa, $K_{Ic} = 7,5 \text{ à } 10,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $\sigma = 450 \text{ à } 700 \text{ MPa}$) que os colocam em condições favoráveis para serem utilizados em aplicações estruturais, como por exemplo, ferramentas de corte. Nos ensaios tribológicos pino contra disco, os coeficientes de atrito e desgaste foram influenciados pela massa específica aparente, observando mecanismos de desgaste por microabrasão e reações triboquímicas. Por microscopia eletrônica de transmissão, observou-se a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz, evidenciando uma ligação interfacial que possibilitou atuação dos mecanismos de tenacificação por deflexão de trinca e ponte de trinca, detectados por microscopia eletrônica de varredura. O objetivo de se reforçar a matriz cerâmica com $\text{SiC}_{(w)}$ foi alcançado, obtendo-se um acréscimo nos valores de tenacidade à fratura em torno de 60 à 70% comparado ao material monolítico, aumentando sua confiabilidade para aplicações estruturais.

DEVELOPMENT, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF CERAMICS COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{(w)}$

SANDRO APARECIDO BALDACIM

ABSTRACT

This work has as objective the development, processing and characterization of ceramics composites $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}_{(w)}$, aiming at increasing the fracture toughness of monolithic silicon nitride. The composites were made from silicon nitride (Si_3N_4) matrix based with aluminum nitride (AlN) and yttrium oxide (Y_2O_3) as sintering aids, reinforced by silicon carbide whiskers ($\text{SiC}_{(w)}$). For comparison, monolithic silicon nitride compositions were also processed and characterized. The sintering process has been performed using pressureless and uniaxial hot pressing. It was observed the dependence of results with $\text{SiC}_{(w)}$ volumetric fraction, additives amount and sintering process utilized. The physical properties ($\rho \approx 3,15 - 3,20 \text{ g/cm}^3$) and mechanical properties (hardness = 14 à 17 GPa, $K_{Ic} = 7,5 \text{ à } 10,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ and $\sigma = 450 \text{ à } 700 \text{ MPa}$) were obtained. This materials enable to structural applications, such as, cutting tools. Tribological tests pin-disc showed the influence of specific mass in the friction and wear coefficients, observing microabrasion and tribochemicals reactions as the wear mechanisms. By transmission electron microscopy, glassy phase in the $\text{SiC}_{(w)}$ /matrix interface was observed, indicating interfacial bonding which can activate crack deflection and crack bridging toughening mechanisms, detected by scanning electron microscopy. The purpose in reinforcing the ceramic matrix with $\text{SiC}_{(w)}$ was reached, obtained an increase of fracture toughness around 60 to 70% compared to monolithic materials, increasing its reliability for structural applications.

SUMÁRIO

PENSAMENTOS	I
DEDICATÓRIA	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
INTRODUÇÃO	1
<u>Capítulo I - Conceitos Gerais</u>	
I.1 – Introdução	3
I.2 - Cerâmicas Covalentes	4
I.2.1 - Nitreto de silício (Si_3N_4)	5
I.2.2 - Carbetto de silício (SiC)	6
I.2.3 - Sialons	7
I.3 – Processamento de materiais cerâmicos	10
I.3.1 - Matérias-primas	10
I.3.2 - Moagem/homogeneização	11
I.3.3 - Compactação	13
I.3.4 – Sinterização	14
I.3.4.1 - Sinterização em fase líquida	15
I.4 – Estudos tribológicos em materiais cerâmicos	17
I.4.1 – Introdução	17
I.4.2 – Desgaste em materiais cerâmicos	18

I.4.3 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste	20
I.5 - Ferramentas de corte à base de Materiais Cerâmicos	21
I.5.1 - Classificação	22
I.5.2 - Resistência ao desgaste	23
I.5.3 – Ensaio de usinabilidade	24
<u>Capítulo II - Compósitos Cerâmicos</u>	
II.1 - Introdução	25
II.2 - Aplicações estruturais	26
II.3 - Métodos de fabricação e propriedades dos whiskers de SiC	27
II.4 - Características da interface whiskers/matriz	28
II.5 - Mecanismos atuantes para o aumento das propriedades mecânicas	30
II.5.1 - Deflexão da trinca (“Crack Deflection”)	31
II.5.2 – Microtrincamento	33
II.5.3 - Ponte de trinca (“Crack Bridging”)	33
II.5.4 - Arrancamento (Pull-out) de whiskers	34
II.6 - Importância da razão de aspecto dos whiskers	35
II.6.1 – Sinterização	35
II.6.2 - Propriedades mecânicas	36
II.7 - Fabricação de compósitos cerâmicos	37
II.8 - Efeito da anisotropia nas propriedades dos compósitos cerâmicos	40
II.9 – Fatores carcinogênicos dos SiC _(w)	41

Capítulo III - Procedimento Experimental

III.1 - Matérias-Primas	43
III.1.1 - Análise química	43
III.1.2 - Análise granulométrica	43
III.1.3 - Análise por difração de raios-X	43
III.1.4 - Análise morfológica dos SiC _(w)	44
III.2 - Processamento das composições	44
III.2.1 – Composições	44
III.2.2 - Moagem/homogeneização	46
III.2.3. – Compactação	46
III.2.3.1 - Prensagem uniaxial a frio	47
III.2.3.2 - Prensagem isostática a frio	48
III.2.4 – Sinterização	49
III.2.4.1 - Sinterização normal	49
III.2.4.2 - Sinterização por prensagem uniaxial a quente	51
III.3 – Retífica	52
III.4 – Caracterização	52
III.4.1 - Propriedades físicas	53
III.4.1.1 - Análise granulométrica	53
III.4.1.2 - Determinação da massa específica aparente	54
III.4.1.3 - Análises por difração de raios-X	55

III.4.1.4 - Análises por microscopia eletrônica de varredura	56
III.4.1.5 – Análises por microscopia eletrônica de transmissão	57
III.4.2 - Propriedades mecânicas	59
III.4.2.1 - Microdureza Vickers	59
III.4.2.2 - Tenacidade à fratura	61
III.4.2.3 - Resistência à ruptura em flexão	64
III.4.2.4 – Ensaio tribológico pino contra disco	66
III.5 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho	70

Capítulo IV - Resultados e Discussão

IV.1 - Caracterização das matérias-primas	71
IV.1.1 - Análise química	71
IV.1.2 - Análise granulométrica	72
IV.1.3 - Análise por difração de raios-X	73
IV.1.3.1 - Nitreto de silício (Si_3N_4)	73
IV.1.3.2 - Nitreto de alumínio (AlN)	74
IV.1.3.3 - Óxido de ítrio (Y_2O_3)	75
IV.1.3.4 - Whiskers de carbetto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$)	75
IV.1.4 - Análise morfológica dos $\text{SiC}_{(w)}$	76
IV.2 - Caracterização das composições	76
IV.2.1 - Propriedades físicas	76
IV.2.1.1- Análise granulométrica	76

IV.2.1.2 - Determinação da massa específica aparente	78
IV.2.1.3 - Análises por difração de raios-X	81
IV.2.1.4 - Análises por microscopia eletrônica de varredura	87
IV.2.1.5 - Análises por microscopia eletrônica de transmissão	94
IV.2.2 - Propriedades mecânicas	101
IV.2.2.1 - Microdureza Vickers	101
IV.2.2.2 – Tenacidade à fratura (K_{Ic})	104
IV.2.2.3 – Resistência à ruptura em flexão	111
IV.2.2.4 – Ensaio tribológico de desgastes pino contra disco	112
<u>Capítulo V – Conclusões e Sugestões para trabalhos finais</u>	
V.1 – Considerações finais	119
V.2 – Conclusões	121
V.3 – Sugestões para trabalhos futuros	124
<u>APÊNDICE A</u> - Métodos e equipamentos - etapas de processamento	125
<u>APÊNDICE B</u> – Métodos e equipamentos - etapas de caracterização	126
<u>APÊNDICE C</u> – Curvas de distribuição granulométrica	127
<u>APÊNDICE D</u> – Determinação da massa específica geométrica	131
<u>APÊNDICE E</u> – Análises por difração de raios-X	132
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I - Conceitos Gerais

- Figura I.1 - Prisma de concentração: sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-YN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8
- Figura I.2 – Gráfico de dureza em função da temperatura 23

Capítulo II - Compósitos Cerâmicos

- Figura II.1 - Valores de tenacidade à fratura versus temperaturas
para alguns materiais cerâmicos 26
- Figura II.2 - Desenho esquemático do mecanismo de deflexão de trinca 31
- Figura II.3 - Desenho esquemático do mecanismo de ponte de trinca 34
- Figura II.4 - Efeito do comprimento dos whiskers na resistência mecânica e
tenacidade à fratura do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{- 20\% vol SiC}_{(w)}$ 36
- Figura II.5 - Processamento de whiskers com o pó da matriz
utilizando-se sinterização por prensagem à quente 39
- Figura II.6 - Processamento dos whiskers com pó da matriz
utilizando-se a mistura direta dos materiais envolvidos 39
- Figura II.7 - Orientação das trincas em relação à orientação dos whiskers e ao
plano de indentação 41

Capítulo III - Procedimento Experimental

- Figura III.1 - Vista geral do gloverbox, utilizado no manuseio dos whiskers 45
- Figura III.2 - Vista geral da matriz para compactação dos corpos-de-prova 47
- Figura III.3 - Vista geral da matriz para compactação dos corpos-de-prova
utilizados nas análises por microscopia eletrônica de transmissão 47
- Figura III.4 - Vista geral da prensa hidráulica uniaxial 48
- Figura III.5 - Vista geral da prensa isostática KIP 100 E 49
- Figura III.6 – Vista geral do equipamento utilizado no processo de
sinterização normal 50

Figura III.7 - Vista geral do equipamento utilizado no processo de sinterização por prensagem uniaxial a quente	51
Figura III.8 - Vista geral do equipamento utilizado na etapa de retífica	52
Figura III.9 – Vista geral do equipamento Cilas, utilizado nas análises granulométricas	53
Figura III.10 - Vista geral da balança analítica eletrônica	54
Figura III.11 - Vista geral do equipamento de difração de raios-X	55
Figura III.12 - Vista geral do microscópio eletrônico de varredura (MEV)	56
Figura III.13 – Equipamento Dimpler Gatan	58
Figura III.14 – Equipamento Ion-Beam Gatan 600 DIF	58
Figura III.15 – Vista geral do microscópio eletrônico de transmissão	59
Figura III.16 - Vista geral do equipamento utilizado para determinação de microdureza Vickers	60
Figura III.17 - Vista geral do equipamento utilizado na determinação da tenacidade à fratura	62
Figura III.18 – Configuração esquemática do ensaio de barra entalhada	63
Figura III.19- Desenho esquemático da configuração de ensaio de flexão para quatro pontos	64
Figura III.20 - Equipamento utilizado para a determinação da resistência à ruptura em flexão	65
Figura III.21 –Vista Geral do Tribômetro TE HT – Plint & Partners	66
Figura III.22 - Geometria do pino cerâmico em suporte de aço	67
Figura III.23 – Geometria e dimensões do disco de ferro fundido	68
Figura III.24 – Fluxograma descrevendo todas as etapas realizadas neste trabalho	70

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Figura IV.1 - Curva de distribuição granulométrica do nitreto de silício (Si_3N_4).	72
Figura IV.2 - Curva de distribuição granulométrica do nitreto de alumínio (AlN).	72

Figura IV.3 - Curva de distribuição granulométrica do óxido de ítrio (Y_2O_3).	73
Figura IV.4 - Difratoograma de raios-X do nitreto de silício (Si_3N_4).	73
Figura IV.5 - Difratoograma de raios-X do nitreto de alumínio (AlN).	74
Figura IV.6 - Difratoograma de raios-X do óxido de ítrio (Y_2O_3).	75
Figura IV.7 - Difratoograma de raios-X do whiskers de carbeto de silício ($SiC_{(w)}$).	75
Figura IV.8 - Fotomicrografia dos whiskers de carbeto de silício ($SiC_{(w)}$).	76
Figura IV.9 - Histograma comparativo de valores de massa específica aparente.	79
Figura IV.10 – Influência da fração volumétrica de $SiC_{(w)}$ na massa específica aparente.	80
Figura IV.11 - Fases cristalinas presentes - composição A (92,5N2,5Y).	81
Figura IV.12 - Fases cristalinas presentes - composição B (90N5Y).	82
Figura IV.13 - Fases cristalinas presentes - composição C (92,5N2,5Y10W).	82
Figura IV.14 - Fases cristalinas presentes - composição D (90N5Y10W).	83
Figura IV.15 - Fases cristalinas presentes	83
Figura IV.16 - Fases cristalinas presentes	84
Figura IV.17 – Taxa de resfriamento dos fornos utilizados nos processos de sinterização.	85
Figura IV.18 – Influência do processo de sinterização e da quantidade de aditivos na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4	86
Figura IV.19 – Influência da fração volumétrica de $SiC_{(w)}$ na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 .	87
Figura IV.20 - Fotomicrografia da composição A (92,5N2,5Y), obtida por sinterização normal.	88
Figura IV.21 – Fotomicrografia da composição B (90N5Y), obtida por sinterização normal.	88
Figura IV.22 – Fotomicrografia da composição A (92,5N,2,5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	89

Figura IV.23 – Fotomicrografia da composição B (90N5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	89
Figura IV.24 – Fotomicrografia da composição C (92,5N2,5Y10W), obtida por sinterização normal.	90
Figura IV.25 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), obtida por sinterização normal.	90
Figura IV.26 – Fotomicrografia da composição C (92,5Y2,5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	91
Figura IV.27 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial quente.	92
Figura IV.28 – Fotomicrografia da composição E (92,5Y2,5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	92
Figura IV.29 – Fotomicrografia da composição F (90N5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	93
Figura IV.30 – Fotomicrografia da composição G (92,5Y2,5Y30W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	93
Figura IV.31 – Fotomicrografia da composição H (90N5Y30W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	94
Figura IV.32 - Fotomicrografia obtida por campo claro. Observa-se a presença de fase vítrea nas junções triplas de grãos (setas 1).	95
Figura IV.33 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (setas 1).	96
Figura IV.34 – Fotomicrografia obtida por campo claro, onde observa-se a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 2) e nas junções triplas dos grãos da matriz (seta 1).	96
Figura IV.35 – Fotomicrografia obtida por campo claro, onde observa-se a morfologia rugosa dos SiC _(w) .	97

Figura IV.36 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando uma trinca, provavelmente, decorrente da ação do ion-beam no afinamento do corpo-de-prova.	98
Figura IV.37 - Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a propagação e deflexão da trinca quando em contato com SiC _(w) (setas 1).	98
Figura IV.38 – Fotomicrografia obtida por campo escuro, onde observa-se a presença de um filme muito fino de fase vítrea, da ordem de 2 nm, na interface whiskers/matriz.	99
Figura IV.39 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1) e nas junções triplas dos grãos da matriz (setas 2).	99
Figura IV.40 – Fotomicrografia obtida por campo claro, onde observa-se a presença de filmes finos de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1).	100
Figura IV.41 – Fotomicrografia obtida por campo escuro, onde observa-se um filme fino de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1).	100
Figura IV.42 – Perfil de microdureza Vickers, da superfície para o núcleo, para as composições obtidas por sinterização normal.	102
Figura IV.43 – Perfil de microdureza Vickers, da superfície para o núcleo, para as composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente.	102
Figura IV.44 – Influência da fração volumétrica de SiC _(w) e quantidade de aditivos nos valores de microdureza Vickers.	103
Figura IV.45 – Influência da fração volumétrica de SiC _(w) e quantidade de aditivos nos valores de tenacidade à fratura.	105
Figura IV.46 - Vista geral da impressão obtida por indentação Vickers, para analisar a propagação e interação das trincas com SiC _(w) .	107
Figura IV.47 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), mostrando a propagação de trinca (setas 1) e os mecanismos de deflexão de trinca (ponto A).	107

Figura IV.48 – Fotomicrografia da composição F (90N5Y20W), mostrando a propagação de trinca (setas 1) e os mecanismos de ponte de trinca (ponto A) e deflexão de trinca (ponto B).	108
Figura IV.49 – Influência do raio do entalhe na tenacidade à fratura [199].	109
Figura IV.50 – Comparação dos valores de tenacidade à fratura obtidos pelos métodos de impressão Vickers e barra entalhada.	110
Figura IV.51 – Influência da fração volumétrica de SiC _(w) e quantidade de aditivos nos valores de resistência à ruptura em flexão.	112
Figura IV.52 - Superfície de desgaste da composição B (90N5Y), obtida por sinterização normal.	114
Figura IV.53 - Superfície de desgaste da composição C (92,5N5Y10W), obtida por sinterização normal.	114
Figura IV.54 - Superfície de desgaste da composição D (90N5Y10W), obtida por sinterização normal.	115
Figura IV.55 - Superfície de desgaste da composição B(90N5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	116
Figura IV.56 - Superfície de desgaste da composição D(90N5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	116
Figura IV.57- Superfície de desgaste da composição F(90N5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.	117

APÊNDICE C

Figura C.1 - Curva de distribuição granulométrica – composição A (92,5N2,5Y).	127
Figura C.2 - Curva de distribuição granulométrica – composição B (90N5Y).	127
Figura C.3 - Curva de distribuição granulométrica – composição C (92,5N2,5Y10W).	128
Figura C.4 - Curva de distribuição granulométrica – composição D (90N5Y10W).	128
Figura C.5 - Curva de distribuição granulométrica – composição E (92,5N2,5Y20W).	129

Figura C.6 - Curva de distribuição granulométrica – composição F (90N5Y20W).	129
Figura C.7- Curva de distribuição granulométrica – composição G (92,5N2,5Y30W).	130
Figura C.8 - Curva de distribuição granulométrica – composição H (90N5Y30W)	130

APÊNDICE E

Figura E.1 - Fases cristalinas presentes	132
Figura E.2 - Fases cristalinas presentes	133

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo I – Conceitos Gerais

Tabela I.1 – Algumas aplicações de materiais cerâmicos para fins estruturais	3
Tabela I.2 - Parâmetros de desgaste moderado e severo	21

Capítulo II – Compósitos Cerâmicos

Tabela II.1 - Variação da razão de aspecto com o tempo de moagem para whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$).	35
--	----

Capítulo III – Procedimento Experimental

Tabela III.1- Composições utilizadas no processamento da matriz cerâmica e dos compósitos cerâmicos.	44
--	----

Capítulo IV – Resultados e Discussões

Tabela IV.1 - Características das matérias-primas utilizadas neste trabalho.	71
Tabela IV.2 - Características das fases α e β - Si_3N_4 .	74
Tabela IV.3- Distribuição e tamanho médio de partículas das composições a serem sinterizadas.	77
Tabela IV.4 – Resultados obtidos de massa específica aparente (ρ_{aparente}) e relativa (ρ_{relativa}).	78
Tabela IV.5 – Percentual aproximado de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 .	86
Tabela IV.6 - Resultados de microdureza Vickers obtidos pelo método de indentação.	101
Tabela IV.7 - Resultados de tenacidade à fratura (K_{1c}) obtidos pelo método de indentação.	104
Tabela IV.8 - Resultados de tenacidade à fratura (K_{1c}) obtidos pelo método de barra entalhada.	109

Tabela IV.9 - Resultados de resistência à ruptura em flexão em ensaios de 4 pontos.	111
Tabela IV.10 - Resultados obtidos nos ensaios tribológicos pino contra disco.	113
<u>Capítulo V – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros</u>	
Tabela V.1 – Propriedades dos materiais utilizados como ferramentas de corte	119
<u>APÊNDICE A</u>	
Tabela A.1 - Métodos e equipamentos utilizados no processamento das composições	125
<u>APÊNDICE B</u>	
Tabela B.1 - Métodos e equipamentos utilizados nas etapas de caracterização das composições	126
<u>APÊNDICE D</u>	
Tabela D.1 – Resultados de massa específica geométrica.	131

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um grande esforço vem sendo direcionado para o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de preparação e processamento de pós, especialmente para a obtenção de materiais cerâmicos, monolíticos e/ou compósitos, capazes de suportar condições extremas de solicitações mecânicas.

As questões fundamentais no processamento de cerâmicas para fins estruturais referem-se ao aumento de tenacidade à fratura, diminuição do tamanho de micro-defeitos (capazes de ocasionar falhas catastróficas em serviço) e, ainda, à diminuição do grau de dispersão de valores de resistência mecânica. Isto afeta diretamente a confiabilidade dos materiais sujeitos a intensas solicitações mecânicas, pois a fragilidade é uma característica dos materiais cerâmicos, ou seja, rompem-se drasticamente após terem sofrido pequena ou nenhuma deformação plástica.

Buscando uma evolução do conhecimento científico e tecnológico, no país, com relação aos compósitos cerâmicos, este trabalho concentrou-se no desenvolvimento, processamento e caracterização de compósitos à base de nitreto de silício (Si_3N_4) reforçados com whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$), com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, principalmente no que diz respeito à tenacidade à fratura, buscando minimizar o problema da fragilidade e aumentar a sua confiabilidade em aplicações estruturais.

Neste trabalho sugere-se uma rota alternativa para a fabricação de compósitos cerâmicos, pela técnica de processamento à úmido, onde os whiskers, sem nenhum pré-tratamento (remoção de impurezas na superfície), são incorporados diretamente à matriz cerâmica, com o objetivo de se obter uma boa homogeneidade da mistura do pó da matriz de Si_3N_4 e a fase de reforço $\text{SiC}_{(w)}$, e, conseqüentemente, proporcionar melhores resultados com respeito às propriedades físicas e mecânicas.

Outro aspecto interessante deste trabalho foi a utilização do processo de sinterização normal, até então muito questionada, em diversos trabalhos, quanto à possibilidade de se obter propriedades físicas e mecânicas para aplicações estruturais, devido a interferência dos $\text{SiC}_{(w)}$ na densificação do compósito.

Com relação às etapas de caracterização, pode-se destacar:

- análises por microscopia eletrônica de transmissão, procurando correlacionar as características da interface whiskers/matriz com os mecanismos atuantes para o aumento da tenacidade à fratura;
- determinação da tenacidade à fratura pelos métodos de indentação e barra entalhada, buscando uma maior análise dos resultados obtidos e;
- ensaios tribológicos pino contra disco, para determinar os mecanismos de desgaste e quantificar os coeficientes de atrito e de desgaste dos pinos cerâmicos em contato com ferro fundido.

Dentre estas etapas, os resultados obtidos nos ensaios tribológicos pino contra disco (compósito-ferro fundido) são muito revelantes, sendo encontrados na literatura poucos trabalhos relacionados à estes materiais.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma. Os capítulos 1 e 2 apresentam uma revisão bibliográfica, com busca a nível nacional e internacional, proporcionando uma base teórica e experimental, para a realização deste trabalho. No capítulo 3 estão descritas as etapas referentes ao processamento e caracterização das composições envolvidas. No processamento foram utilizados os métodos de sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente e caracterizadas com respeito às suas propriedades físicas (análise granulométrica, massa específica aparente, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e transmissão) e mecânicas (microdureza, tenacidade à fratura, resistência à ruptura em flexão e ensaios tribológicos pino contra disco). Os resultados e as discussões, geradas no desenvolvimento do trabalho, estão apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 apresenta as considerações finais, conclusões e as sugestões para trabalhos futuros. Os apêndices mostram algumas informações e resultados complementares, seguidos da referência bibliográfica.

CAPÍTULO I

Conceitos Gerais

I.1 - Introdução

As cerâmicas para fins estruturais podem ser utilizadas na forma de produtos monolíticos e compósitos, obtidos pela inclusão de reforço como plaquetas, fibras e/ou whiskers, em uma matriz cerâmica. São empregadas como componentes sujeitos à abrasão e ataque químico, ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes ósseos e dentários, dentre outros [1].

Algumas aplicações de materiais cerâmicos nas indústrias automotiva, aeroespacial, termomecânica, entre outras, estão apresentados na tabela I.1 [2].

Tabela I.1 – Algumas aplicações de materiais cerâmicos [2].

Áreas	Aplicações
Produção e Conversão de Energia	Válvulas para gases de alta temperaturas, revestimento das câmaras dos reatores à fusão, etc.
Processo Metalúrgico	Encapsulamento de termopares, moldes para fundição, etc.
Processo Térmico	Componentes para turbina a gás, motores diesel, motores a gasolina, etc.
Produção Industrial	Ferramentas de corte, trocadores de calor, acessórios para soldagem e brasagem, etc.
Pesquisas Militares	Proteção de antenas de radar, revestimentos de canos de arma de fogo

Para que um material seja utilizado em aplicações especiais, sujeitas a rigorosas condições de uso, ele deve, em geral, apresentar algumas propriedades, como por exemplo, elevada temperatura de fusão, elevada resistência mecânica, a qual deve ser mantida a altas temperaturas, elevada resistência a abrasão, alta resistência ao ataque químico, massa específica relativamente baixa e expansão térmica baixa.

Devido às peculiaridades dos tipos de ligações presentes nos materiais cerâmicos (ligações iônicas e covalentes), espera-se que os mesmos respondam melhor aos requisitos citados acima, quando comparados com materiais metálicos e poliméricos [3].

Em virtude da força da ligação covalente, a mobilidade atômica é baixa, proporcionando às cerâmicas alta dureza e resistência a flexão. Por outro lado, tal ligação as tornam frágeis, devido aos defeitos introduzidos, e a tendência destes materiais falharem de maneira catastrófica tem sido o principal fator limitante de seu uso em aplicações estruturais.

Porém, com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços no domínio das técnicas de processamento de pós, têm sido possível, cada vez mais, tirar-se um melhor proveito das propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos, tendo como resultado principal a diminuição da fragilidade pela redução de defeitos e aumento da tenacidade pelo incremento de reforço como fibras, whiskers e/ou plaquetas, no caso dos compósitos. Isto é feito por meio de produção de cerâmicas que combinam, de forma única, propriedades tais como a alta resistência mecânica, estabilidade dimensional, alta dureza, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito e módulo de elasticidade relativamente alto [4].

I.2 - Cerâmicas covalentes

Os materiais cerâmicos covalentes têm despertado grande interesse em função de suas propriedades mecânicas e térmicas, dentre as quais destaca-se a resistência a fluência, fruto do forte caráter direcional das ligações presentes, que mantêm a estabilidade estrutural a temperaturas elevadas [5].

Devido à grande dificuldade no processo de sinterização dos materiais cerâmicos covalentes, os progressos recentes na fabricação dos referidos materiais, por meio da otimização de aditivos de sinterização [6-7], do desenvolvimento de rotas não convencionais de preparação de pós, de processos especiais de conformação e da utilização do método de sinterização sem pressão, tem resultado em materiais com massa específica aparente próxima a teórica [8-10].

Dentre os principais materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, utilizados em aplicações especiais, destacam-se o nitreto de silício (Si_3N_4), carbetos de silício (SiC) e as soluções sólidas de alumínio e nitreto de silício, denominada sialons (Si-Al-O-N) [11].

I.2.1 – Nitreto de silício (Si_3N_4)

O nitreto de silício apresenta um caráter covalente em suas ligações atômicas da ordem de 70% e dissocia-se em temperaturas superiores a 1900°C [11]. Se, por um lado, a natureza covalente das ligações do Si_3N_4 permitem-lhe vantajosas propriedades mecânicas, constituem-se, por outro lado, num sério obstáculo para uma plena densificação do material durante o processo de sinterização, sendo necessário a utilização de aditivos químicos e altas temperaturas [11].

Por esta razão este material tem sido alvo de intensas pesquisas ao longo das últimas décadas e notáveis progressos vem sendo realizados na área de processamento, permitindo a obtenção de materiais densos e resistentes.

Dentre os métodos alternativos utilizados no processamento do nitreto de silício (Si_3N_4), podem ser citados a sinterização reativa (RBSN - Reaction Bonded Silicon Nitride) [12-19], sinterização normal (NSSN - Normal Sintering Silicon Nitride) [20-23], sinterização por prensagem uniaxial a quente (HPSN - Hot Pressed Silicon Nitride) [24-36], sinterização por prensagem isostática a quente (HIPSN - Hot Isostatic Pressing Silicon Nitride)[37-41] e sinterização assistida por pressão de gás [42-43].

O nitreto de silício apresenta-se à temperatura ambiente em duas formas alotrópicas, designadas de fase alfa (α) e fase beta (β). Ambas possuem a mesma composição química e aproximadamente a mesma massa específica ($3,19\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$). Ambas são hexagonais, sendo, porém, o eixo vertical da estrutura α igual ao dobro da estrutura β [44-45].

A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre entre 1400 e 1500 °C, dependendo da técnica utilizada para a sua obtenção. Esta transformação desempenha um importante papel na densificação e nas propriedades mecânicas do material resultante [46].

Os materiais cerâmicos à base de nitreto de silício podem ser sinterizados com óxidos como o Ce_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , apresentando uma microestrutura formada por grãos predominantemente prismáticos β , com elevada razão de aspecto (relação comprimento pelo diâmetro), circundado por uma fase intergranular amorfa ou parcialmente cristalina, rica nas composições dos aditivos de sinterização.

Em virtude de suas excelentes propriedades, tais como a alta dureza, resistência mecânica, condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência à oxidação em altas temperaturas e ao choque térmico, o nitreto de silício tem sido empregado nas indústrias aeronáutica e espacial [47].

Outra aplicação bastante difundida é a sua utilização como ferramentas de corte, pois os valores relativamente elevados de dureza e tenacidade à fratura (principalmente a altas temperaturas), bem como sua estabilidade química, o torna capaz de substituir as ligas metálicas ou metal duro [48].

1.2.2 – Carbetto de silício (SiC)

O carbetto de silício apresenta ligações covalentes de maior intensidade (88% de caráter covalente) do que o nitreto de silício, o que lhe dá uma certa vantagem quanto à estabilidade estrutural em temperaturas elevadas. Apresenta ainda uma menor tendência à decomposição térmica, tendendo a dissociar-se à temperatura superior a 2400 °C [11].

O carbeto de silício, bem como o nitreto de silício, possuem características que os colocam em condições favoráveis perante outros materiais, incluindo tanto os óxidos como os que apresentam caráter predominantemente covalente.

Excluindo a resistência ao desgaste, que é, a grosso modo, comparável entre os dois materiais, e a resistência à compressão que, na maioria dos casos, não constitui um fator determinante para aplicação das cerâmicas avançadas, os dois materiais se alternam em função de propriedades específicas [49].

O carbeto de silício possui uma resistência mecânica um pouco inferior ao nitreto de silício, porém, a influência à temperatura nesta propriedade é menos marcante do que a verificada para o nitreto de silício, permitindo trabalhar em temperaturas superiores a 1400 °C [5].

Apresenta, também, uma alta resistência à fluência e à oxidação a altas temperaturas, o que o torna adequado para aplicações de longa duração em temperaturas elevadas. Por outro lado, o nitreto de silício, quando comparado com o carbeto de silício, apresenta maior resistência ao choque térmico, menor condutividade térmica e maior tenacidade (alta energia de fratura), o que o torna mais adequado para aplicações termomecânicas [5]. Portanto, percebe-se que cada material tem sua aplicabilidade e suas restrições.

1.2.3 - Sialons

Na procura de aditivos de sinterização para cerâmicas covalentes de nitrogênio, que permitisse a densificação destes materiais sem a aplicação de pressão externa, chegou-se, ainda no início da década de 70, à descoberta de uma nova família de materiais cerâmicos com propriedades bastante promissoras.

Oyama [50] e Jack [51] observaram que o alumínio e o oxigênio podem incorporar-se em grandes quantidades à rede do β - Si_3N_4 , sem alterar a sua estrutura.

Misturas de pós de nitreto de alumínio (AlN), alumina (Al_2O_3) e nitreto de silício (Si_3N_4) podem ser compactadas e sinterizadas, resultando em corpos densos com uma estrutura cristalina idêntica à do β - Si_3N_4 , diferenciando-se apenas por uma célula unitária ligeiramente maior.

Esta nova família de materiais ficou sendo conhecida como sialons, uma vez que são composições do sistema quaternário Si-Al-O-N. Um sialon pode ser considerado como uma solução sólida em nitreto de silício, com uma fórmula geral que pode ser representada por $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, onde $4,2 < x > 0$. A estrutura resultante, por ser idêntica à do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, costuma ser designada por $\beta\text{-Sialon}$ [52-54].

Por outro lado, um segundo tipo de solução sólida é baseado na estrutura $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, sendo denominado de $\alpha\text{-Sialon}$, tendo uma família generalizada por $\text{Me}_n(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}$, na qual $n \leq 2$ e Me refere-se a um elemento metálico ou terras raras [55-57].

Esta solução sólida pode incorporar muitos cátions, com relação aos aditivos que são requeridos para melhorar a densificação na sinterização via fase líquida, em suas lacunas intersticiais e, portanto, oferece a oportunidade de se obter um material com pequena quantidade de fase vítrea, exibindo, também, uma alta dureza e uma melhor resistência ao choque térmico, quando comparado ao $\beta\text{-sialon}$ [58].

Analisando o sistema ternário $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$, mostrado na figura I.1 [56], tem-se que o sistema $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ forma uma solução sólida limitada com Y_2O_3 e AlN. O elemento Me estabiliza a estrutura trigonal $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ que, por conseguinte, estabiliza o equilíbrio de solução sólida entre $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

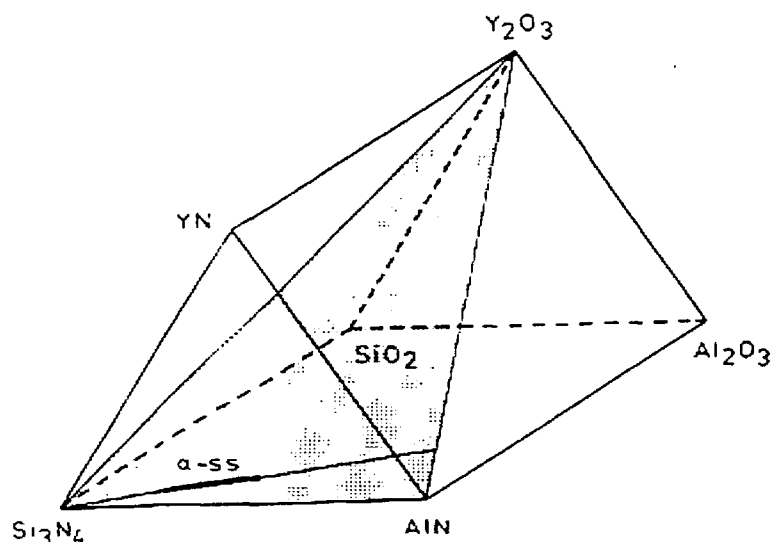


Figura I.1 - Prisma de concentração para o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-YN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [56].

No sistema Y- α sialon existe uma região chamada de “ α -sialon parcialmente estabilizado”, onde as fases α -sialon e β -Si₃N₄ coexistem em equilíbrio, com uma quantidade mínima de fase vítrea, onde a razão α/β , que depende da concentração de ítria, exerce influência direta nas propriedades mecânicas do material [59].

A formação e densificação do α -sialon procedem através da dissolução do Si₃N₄ e AlN dentro do líquido e, em seguida, reprecipitação, acompanhada pela formação de uma fase transiente líquida e fase sólida. Como os ingredientes do líquido são acomodados dentro da estrutura α , durante a sinterização, a viscosidade e a quantidade de fase líquida aumenta e diminui, respectivamente. Esta variação na viscosidade e quantidade de fase líquida é responsável pelo retardamento da cinética de densificação no estágio de solução-reprecipitação [60].

Ambos α e β -sialon, juntamente com outros tipos de fases do sialon baseado sobre a estrutura Wurzite tipo AlN, são compatíveis ao sistema Y-Si-Al-O-N, particularmente dentro do plano Si₃N₄-AlN.Al₂O₃-YN.3AlN, que contém o α -sialon [61]. As multifases cerâmicas, baseadas sobre os diferentes tipos de sialon, oferecem uma variedade de propriedades devido às diferentes morfologias de grãos e às propriedades intrínsecas das fases presentes [62].

Estes materiais cerâmicos não são considerados materiais predominantemente covalentes, porque quanto maior o conteúdo de óxido no sistema, maior se torna o caráter iônico das ligações atômicas envolvidas, sinterizando com menos dificuldade que os materiais cerâmicos predominantemente covalentes.

Pesquisadores [63] têm apontado vantagens destes materiais em relação aos outros materiais já citados, principalmente, por sua maior resistência à oxidação, menor coeficiente de dilatação térmica ($\approx 2,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), alta dureza, mesmo em temperaturas elevadas, e maior resistência à fluência até 1400 $^\circ\text{C}$. Também, apresentam resistência à flexão da ordem de 840 MPa, dureza Vickers em torno de 1650 Kgf/mm² à temperatura ambiente (960 Kgf/mm² à 950 $^\circ\text{C}$) e massa específica de aproximadamente 3,20 g/cm³, próxima a massa específica teórica desta família de materiais cerâmicos.

Por estas características, o sialon tem sido muito utilizado para fins estruturais em temperaturas elevadas como, por exemplo, insertos para ferramentas de corte utilizados na usinagem de ligas de aço, levando vantagens neste campo de aplicação sobre a alumina e os nitretos ou carbetos cerâmicos. Estudo [63] tem mostrado que o sialon apresenta uma excelente performance no corte de aço-carbono em velocidades de até 300 m/min.

I.3 – Processamento de materiais cerâmicos

I.3.1 – Matérias-primas

O desenvolvimento microestrutural de um material cerâmico depende de vários fatores mas, em particular, para que um controle efetivo possa ser exercido, as características dos pós de partida devem ser rigorosamente controladas [64].

Por exemplo, sob o ponto de vista de sinterização, são reconhecidos os benefícios do uso de pós com partículas de pequeno tamanho, pois a força motriz para a sinterização é fornecida pelo excesso de energia superficial que as partículas do pó exibem. Os valores dessa energia são inversamente proporcionais ao tamanho de partículas. Assim, quanto menores as partículas, maior será a energia superficial e, conseqüentemente, maior será a força motriz para a sinterização [64].

Em relação a etapa de conformação, os pós muito finos tendem a se aglomerar devido às forças de atração de Van der Waals, resultando em pouca fluidez do pó, prejudicando, por exemplo, o preenchimento perfeito de um molde na técnica de prensagem. Portanto, embora o tamanho ideal de partículas de um pó cerâmico seja ainda discutido, verifica-se, experimentalmente, que está na faixa entre 0.1 e 1.0 μm [64].

Analisando a distribuição de tamanho de partículas, existem argumentos favoráveis à utilização de pós com distribuições amplas, pois originam compactos com uma elevada densidade a verde e, conseqüentemente, com uma pequena retração na sinterização. Porém, uma ampla distribuição conduz ao crescimento rápido dos grãos durante a sinterização, podendo não ser desejável em vários casos [65].

De maneira geral, recomenda-se o uso de uma estreita distribuição de tamanho de partículas, por ser resistente ao crescimento excessivo das partículas e a formação de microestrutura grosseira. Existem estudos [65] que indicam que com uma distribuição intermediária de tamanho de partículas, podem ser produzidos compactos a verde facilmente sinterizáveis, com densidade final satisfatória.

Com relação a forma das partículas, existe um ponto de concordância, tendo em vista a facilidade de empacotamento e a obtenção de densidades a verde homogêneas, que partículas equiaxiais são preferidas. Chowdry e Cannon [66] mostraram que a sinterização do β -Al₂O₃ com partículas equiaxiais permitiu a obtenção de compactos com até 97 % da densidade teórica, além de limitar o crescimento de grãos, o mesmo não ocorrendo com o uso de partículas aciculares.

O comportamento do pó durante as etapas de conformação e sinterização é influenciado pelo estado de aglomeração de suas partículas, pois eles determinam como o pó se comportará durante o seu manuseio e como as partículas empacotarão e se rearranjarão durante o processo de conformação.

Outro aspecto importante da influência dos aglomerados diz respeito às tensões que se desenvolvem, durante a sinterização, quando uma região do compacto contendo aglomerados é submetida a uma retração mais rápida do que o material ao redor. Assim, estas tensões criam defeitos microestruturais (trincas, porosidades) que são prejudiciais às propriedades mecânicas do material produzido. Portanto, a eliminação de aglomerados é vista como uma exigência fundamental, pois, não são somente prejudiciais ao comportamento do material durante a sinterização, mas, também, para as tentativas de se obter um material cerâmico estrutural confiável [67].

I.3.2 - Moagem / homogeneização

A moagem é a menos documentada de todas as operações de fabricação dos materiais cerâmicos [68]. Segundo Greskovich [69], o desenvolvimento de uma teoria unificada de moagem é extremamente difícil, devido a variedades de eventos complexos que dependem do material, dos parâmetros estabelecidos na moagem e dos equipamentos utilizados.

O processo de moagem quebra os aglomerados, implicando em benefícios ao material compactado e ao processo, pois, propriedades do produto final, como a microestrutura fina e alta resistência mecânica [70], estão estreitamente relacionadas ao processo de moagem, por requererem pequeno tamanho de partículas. Assim, a ausência de aglomerados fortes deve ser uma condição básica para cerâmicas especiais.

O processo de moagem pode ser à seco ou à úmido. No primeiro, o empacotamento na parede do moinho constitui o seu principal problema, dificultando a descarga e diminuindo a eficiência da moagem. Devido ao empacotamento, a presença de aglomerados não cominuídos afeta a microestrutura e as propriedades finais do produto.

As tendências de empacotamento durante a moagem decrescem com o aumento do diâmetro do moinho, aumento da relação em peso do meio de moagem sobre o material e uso de aditivos para moagem à seco [70].

No processo de moagem à úmido, que tem sido largamente utilizado na preparação de materiais cerâmicos, usam-se como aditivos efetivos na diminuição de empacotamento, a trietanolamina, parafina, ácido oleico e os álcoois [70].

Um dos principais equipamentos utilizados na indústria cerâmica para a moagem fina de materiais é o moinho de bolas. A forma mais simples é um cilindro oco, revestido ou não, contendo esferas duras e resistentes, geralmente do mesmo tipo do material a ser moído. Quando o cilindro gira, as esferas chocam-se uma com as outras, moendo o material presente entre elas, conduzindo à uma cominuição homogênea, alongando a curva de distribuição de tamanho de partículas [71].

A eficiência da moagem depende de muitos fatores, tais como a velocidade de rotação do moinho, tamanho e densidade das esferas, quantidade de carga e quantidade de aditivos líquidos.

A utilização de velocidades em uma faixa de 50-70% da velocidade crítica do moinho, que é determinada pelo raio interno do mesmo, é considerada ideal, pois provoca maior taxa de cominuição.

A dimensão do meio de moagem também influencia na eficiência do sistema, onde o uso de esferas de menor diâmetro aumenta a taxa de cominuição, devido ao seu maior número de contato por unidade de volume [70].

O meio de moagem deve ocupar de 50 a 55% do volume interno do moinho e a quantidade de aditivos líquidos chega a ser um aspecto crítico, pois em excesso, leva a um aumento no tempo de cominuição e, conseqüentemente, um desgaste maior do revestimento do moinho [70].

I.3.3 - Compactação

A etapa de compactação é necessária para colocar as partículas do pó tão próximas quanto possíveis, a fim de se reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização.

Segundo Hübner [72], se a pressão de compactação for baixa, o compacto não atingirá a densidade final requerida, enquanto que pressões excessivas geram o efeito de ausência ou distribuição não homogênea de tensões, podendo levar a defeitos como falhas ou trincas no compacto.

Um outro defeito de compactação foi proposto por Thompson [73], sendo chamado de defeito de tampa (“end-capping”), que é ocasionado pelo retorno do pistão após a compactação. Como é conhecido, os corpos cerâmicos podem suportar alguma deformação elástica que, após a remoção do carregamento, tendem a voltar para as dimensões iniciais. Da mesma forma, é reconhecido que eles não sofrem deformação permanente, ocorrendo a fratura se forem tensionados além de seus limites elásticos.

Com estes conceitos assimilados, considere um corpo à verde em uma matriz, cuja punção está sendo removida após a compactação. A pressão sobre a parte superior do corpo à verde está sendo reduzida em virtude da remoção do pistão, enquanto que nas suas laterais e no fundo, as paredes da matriz estão mantendo-o preso. Nesta situação, irá ocasionar um favorecimento para tensões trativas ou cisalhantes na região próxima ao punção. E, como o material não pode deformar-se plasticamente, surgirá um início de trinca, conhecida como “end-capping” [73].

A pressão aplicada ao pó durante a prensagem uniaxial não é transmitida de maneira uniforme, sendo dependente das condições do molde. Quando uma pressão vertical unidirecional é aplicada a um pó confinado, originará, conseqüentemente, uma pressão na parede lateral da matriz, desenvolvendo atrito entre o pó e a parede do molde, restringindo seu movimento e causando uma distribuição não uniforme de pressão ao longo das laterais do compacto, além de uma redução na pressão até a sua base [74].

Assim, esta distribuição não uniforme de pressão ocasionará uma diferença nas densidades aparentes, ao longo do material compactado, provocando variações na contração e na resistência mecânica, após o processo de sinterização.

Esses problemas podem ser minimizados pela utilização de moldes metálicos retificados, feitos com aço de alta dureza e elevada resistência mecânica. Podem ser utilizados, também, a compactação de dupla ação, onde se aplicam pressões iguais no extremo superior e inferior do compacto, simultaneamente, associada ao sistema de camisa flutuante, que permite a diminuição do gradiente de pressão [74].

Outro fator muito importante é a lubrificação interna do molde, tendo como objetivo minimizar a atrito existente entre o pó e a parede do molde, melhorando a homogeneidade na prensagem.

1.3.4 - Sinterização

Existem muitas controvérsias sobre a definição do termo sinterização. Segundo Hausner [75], em um criterioso estudo na literatura sobre tecnologia do pó e sinterização, revelou que o termo é freqüentemente utilizado de maneira equivocada.

Apesar de ser difícil uma definição única e universal do termo sinterização, uma vez que são várias as técnicas possíveis para obter um corpo por sinterização [76], muitos autores buscam definições sobre o processo, das quais destacam-se:

- Sinterização é a ligação das partículas de uma massa de pó por atração molecular (ou atômica) no estado sólido por aplicação de calor, causando fortalecimento de massa e resultando em uma possível densificação e recristalização por transporte de matéria [77];

- Sinterização é o processo segundo o qual partículas finas de um material se unem entre si. O processo é acompanhado, geralmente, por um aumento na resistência mecânica, ductilidade e, ocasionalmente, por um aumento na densidade [78];

- Sinterização é um processo térmico que resulta na redução de área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento de pescoços entre as partículas e, normalmente, densificação [79];

- Sinterização é um fenômeno termicamente ativado que ocorre em um sistema de partículas, sendo utilizado para descrever o processo pelo qual as partículas de um compacto poroso, intimamente em contato, unem-se quando aquecida à temperatura da ordem de 70 % da temperatura de fusão [80];

- Sinterização é a aglomeração de partículas por meios térmicos, dividindo-se em sinterização em sólidos, quando a aglomeração se dá por difusão sólida e, sinterização em fase líquida, quando por ação capilar e difusão através de um líquido, o qual solidificará mais tarde [81].

Os principais objetivos de qualquer tratamento teórico sobre sinterização estão relacionados à determinação dos mecanismos de transporte de material e à influência dos principais parâmetros no processo, como o tempo, temperatura, tamanho de partícula, área específica, atmosfera de sinterização, entre outros [82].

Dentre as classes de sinterização [79-86], as que mais se destacam são as do estado sólido, via fase líquida e ativada. Será dada uma atenção especial a sinterização via fase líquida, que é a utilizada no processo de sinterização do nitreto de silício (Si_3N_4).

I.3.4.1 - Sinterização via fase líquida

Para a obtenção de corpos de alta massa específica a partir de pós metálicos ou óxidos cerâmicos, os principais parâmetros a serem analisados são o tamanho de partícula, grau de compactação de pós, ciclo e temperatura de sinterização e atmosfera do forno. Em alguns casos, utilizam-se aditivos de sinterização, com o objetivo de aumentar o coeficiente de difusão e diminuir a taxa de crescimento dos grãos [82].

Nos materiais com caráter predominantemente covalente, a mobilidade e o coeficiente de difusão são extremamente baixos, quando comparados com os sólidos iônicos, tornando-se, na prática, extremamente difícil a sinterização dos mesmos pelo mecanismo de difusão no estado sólido. Faz-se necessária a adição de outras substâncias para ativar o processo de densificação, via formação de fase líquida [82].

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial, que decresce com o decorrer do processo pela eliminação das interfaces sólido-vapor, com o surgimento da interface sólido-sólido, ocorrendo, neste caso, a substituição dos poros por contornos de grãos, bem como pelo aumento do tamanho dos grãos [83].

Os mecanismos presentes no processo de sinterização via fase líquida, de uma mistura de pós cerâmicos ou metálicos envolve os estágios de rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e coalescência., iniciados logo após a fusão de um ou mais dos componentes da mistura [80]:

Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, os espaços entre as partículas tornam-se capilares. A pressão capilar exercida pela fase líquida torna-se, então, a força motriz para o processo de densificação. Adicionalmente, o processo requer que as partículas sejam suficientemente pequenas para desenvolver a necessária pressão capilar a qual é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar. Como consequência da penetração da fase líquida nos poros, através dos capilares, ocorre um rearranjo com a aproximação dos centros de partículas adjacentes, conduzindo a um empacotamento mais denso. Assim, se o volume de líquido for suficiente para preencher todos os poros, pode ocorrer completa densificação neste estágio [80].

No segundo estágio do processo de sinterização ocorre a solubilização de pequenas partículas e o crescimento de partículas grandes pela transferência de massa através da fase líquida. Como a pressão capilar continua atuando, pode ocorrer um rearranjo adicional durante o crescimento de grão, conduzindo a uma maior densificação.

Uma vez atingido o molhamento completo do líquido e findo o segundo estágio descrito acima, verifica-se um decréscimo contínuo na taxa de densificação, ocorrendo simultaneamente, recristalização e crescimento do grão até a parada total do processo, quando se atinge a estrutura final do sólido [80].

Um fator importante é que o rearranjo de partículas e a aproximação dos centros das mesmas não ocorrem apenas no primeiro estágio de sinterização, pois, ocorrem rearranjos secundários ao longo do processo de densificação, inclusive no terceiro estágio, onde se dá a consolidação final da estrutura do sólido [85].

Um exemplo deste rearranjo secundário é o ataque dos contornos de grão de um aglomerado de partículas pela fase líquida, promovendo a desintegração do referido aglomerado, levando a um considerável aumento na retração [85].

Em geral, para que ocorra uma excelente densificação à temperatura de sinterização, deve ocorrer a formação de uma quantidade apreciável de fase líquida, boa solubilidade do sólido e completo molhamento do sólido pelo líquido [80].

I.4 – Estudos tribológicos em materiais cerâmicos

I.4.1 - Introdução

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

Estes materiais possuem um conjunto notável de propriedades, que incluem uma elevada dureza que se conserva para uma ampla gama de temperaturas, excelente tenacidade à fratura, boa resistência ao choque térmico e baixa reatividade química, que os tornam muito atrativo para aplicações tribológicas. São, por isso, candidatos potenciais sujeitos a condições extremas, tais como as que ocorrem em certos componentes de motores de combustão interna ou em ferramentas de corte para usinagem [87-91].

Nos últimos anos, tornou-se significativo o número de trabalhos publicados no domínio do comportamento tribológico dos cerâmicos de nitreto de silício, quer em deslizamento como pares próprios, quer sobre outros cerâmicos. Porém, não tem sido encontrados trabalhos dedicados ao estudo do comportamento tribológico de compósitos cerâmicos à base de nitreto de silício reforçados com whiskers de carbeto de silício, quando em deslizamento sobre ligas metálicas e, em particular, sobre ligas a base de ferro.

Este fato traduz-se necessariamente numa escassez de resultados de atrito e desgaste relativos a pares que envolvam o contato de compósitos cerâmicos com materiais adequados para este tipo de ensaio, como por exemplo, ferro fundido e super ligas de níquel.

Diversos parâmetros de funcionamento (velocidade e distância de deslizamento, carga aplicada e temperatura) e do material (dureza, tenacidade à fratura, volume de fase intergranular e porosidade) vêm afetar fortemente o comportamento tribológico destes materiais cerâmicos [92-95].

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

I.4.2 – Desgaste em materiais cerâmicos

Os principais mecanismos de desgaste nos materiais cerâmicos são [96-97]:

- | | |
|---|------------------------|
| | 1 - adesão |
| - <u>sob o ponto de vista de desgaste mecânico:</u> | 2 - abrasão |
| | 3 - delaminação |
| | 1 - dissolução química |
| - <u>sob o ponto de vista do desgaste químico:</u> | 2 - corrosão |
| | 3 - erosão |

As principais formas de desgaste em materiais cerâmicos para aplicações tribológicas são a abrasão[98-99] e o desgaste triboquímico [100-101].

O desgaste por abrasão em materiais cerâmicos ocorre quando, sob cargas de contato elevadas, partículas abrasivas e/ou rugosidade elevada, geram sulcos de dimensão suficiente para iniciar fissuras, originando abrasão por fratura frágil das superfícies. Tem-se, também, que nos materiais cerâmicos, a microestrutura superficial e subsuperficial influi na ação abrasiva, pela presença de poros, fases intergranulares frágeis ou zonas muito transformadas [98-99].

O desgaste por dissolução química é conhecido como desgaste reativo (triboquímico), em situações de deslizamento com dissolução e/ou transformação de um ou mais constituintes do material cerâmico. As reações triboquímicas afetam a componente mecânica do desgaste, modificando o estado de tensão e influenciando a resposta do material.

Nos materiais cerâmicos, como o nitreto de silício e carbeto de silício, os processos triboquímicos podem ser favoráveis para a preservação da superfície, por passivação, onde camadas finas oxidadas protegem do desgaste. Nos óxidos mais utilizados para aplicações tribológicas (Al_2O_3 e ZrO_2), apesar de menos sensíveis ao oxigênio atmosférico do que os cerâmicos não óxidos, a indução tribomecânica das reações resulta na ativação de mecanismos de corrosão sob tensão [100].

Das reações triboquímicas pode resultar um filme composto entre as superfícies, de menor resistência ao corte que os materiais base, que pode atuar como uma película sólida lubrificante [101]. O desgaste de materiais cerâmicos pode ser descrito como uma seqüência de polimentos e oxidações para cargas e velocidades baixas, ou oxidação, fissuração e lamelação da camada de óxido para altas cargas e velocidades. Neste caso, em materiais cerâmicos como o nitreto de silício, o filme de óxido pode ser removido e o desgaste incrementado [100].

Na fratura frágil, característica de materiais cerâmicos, tornam-se determinantes a dureza e a tenacidade. A dureza determina o tamanho da indentação e a tenacidade determina a propagação da fratura e a remoção de material [96].

Tem-se, também, que a massa específica exerce influência direta nos mecanismos de desgaste. Os materiais cerâmicos porosos apresentam maior desgaste, visto que os poros tendem a diminuir a resistência ao desgaste, atuando como pontos de ancoragem das asperezas, acelerando o processo destrutivo por abrasão [102-103].

I.4.3 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste

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

Por outro lado, o desgaste ocorre por consequência do movimento relativo entre duas superfícies em contato, ou pela ação de agentes de superfície, de natureza mecânica e/ou química e tem como resultado a perda de sucessivas camadas externas de material [104-105].

O interesse em conhecer os mecanismos de desgaste, quantificar as respectivas taxas e o estudo de condições ótimas de domínio de mecanismos, por meio de ensaios laboratoriais adequados, deve-se ao fato de ser um fenômeno que pode ser controlado e minimizado, aumentando assim a vida útil dos componentes.

Os mecanismos de desgaste permitem enunciar três leis, onde o volume de desgaste é diretamente proporcional à distância de deslizamento e à carga normal, e inversamente proporcional à dureza do material mais macio [106].

Procura-se desenvolver sistemas tribológicos nos quais a diminuição ou a ausência de lubrificação não conduza a redução das performances tribológicas, idealmente com coeficiente de desgaste $K_d \leq 10^{-15}$ ($\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$), independentemente da velocidade de deslizamento, da carga e da temperatura ambiente [106].

Na tabela I.2 [107-108], é apresentada uma classificação usual para distinção das situações de desgaste moderado e severo.

Tabela I.2 - Parâmetros de desgaste moderado e severo [107-108].

Parâmetros	Desgaste	
	Moderado	Severo
Hv Abrasivo/Hv Superfície	<1	>1
Rugosidade Superficial (Ra) (μm)	0,05 - 0,5	>10
Coefficiente de Desgaste (K_d) ($\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)	< 10^{-14}	> 10^{-13}

I.5 - Ferramentas de corte à base de materiais cerâmicos

A usinagem de materiais é o processo mais utilizado pela indústria mecânica para a fabricação de peças em geral. Neste processo, as ferramentas de corte exercem importância fundamental, tanto no aspecto econômico, quanto no resultado obtido na peça (tolerância dimensional e acabamento superficial) [109].

Com a introdução de máquinas modernas de usinagem e a conseqüente redução dos tempos improdutivos, busca-se, agora, a redução dos tempos de corte para a minimização do tempo total de usinagem de uma peça. Além disso, deve-se ter segurança de bom desempenho da ferramenta, já que a interferência do operador no decorrer do processo é mínima.

Assim, este desempenho só será obtido com a utilização de ferramentas que suportem as grandes solicitações mecânicas e térmicas, advindas do emprego de alta velocidade de corte e que possua um tempo de vida mais longo possível.

Em termos gerais, as principais propriedades que um material para ferramenta deve possuir são alta dureza (principalmente à quente), boa resistência ao desgaste, alta resistência mecânica, boa estabilidade química, não ter afinidade com o material a usinar e boas propriedades térmicas.

Fazendo-se um breve resumo, desde o início do século, quando Taylor introduziu o aço rápido, muitos foram os avanços na área de materiais para ferramentas de corte. Em 1920, foi introduzido o metal duro, consistindo apenas de WC em matriz de Co [110]. Devido à escassez de matéria-prima para a fabricação do metal duro, houve, na Europa, durante a II Guerra Mundial, uma intensificação

nas pesquisas com materiais cerâmicos. Em 1938, na feira de Leipzig, realizaram-se as primeiras demonstrações com ferramentas de corte à base de material cerâmico [111]. Com os aperfeiçoamentos dos estudos, as ferramentas de materiais cerâmicos puro foram apresentadas com sucesso na feira de Chicago em 1956 [112]. Na década de 70, apareceram as ferramentas de corte à base de nitreto de silício e aço rápido revestido [113-114]. As ferramentas de sialon foram introduzidas, na Europa, em 1981, e nos EUA, em 1982 [115].

I.5.1 - Classificação

As ferramentas cerâmicas podem ser divididas em várias classes, de acordo com a sua composição.

Os mais tradicionais são os óxidos cerâmicos, à base de alumínio (Al_2O_3) [112]. Nesta classe, encontram as cerâmicas brancas, constituídas por alumina pura ou com pequenas quantidades de óxido de zircônia (ZrO_2), obtidas por compactação a frio [116]. As cerâmicas pretas que resultam da introdução de carbeto de titânio (TiC) à alumina, com a finalidade de aumentar a resistência aos choques térmicos das cerâmicas brancas, sendo feito por compactação à quente. Mais recentemente, tem-se combinado a alumina com nitreto de titânio (TiN), obtendo-se as chamadas cerâmicas mistas.

As ferramentas cerâmicas à base de nitreto de silício (Si_3N_4) foram desenvolvidas a partir da necessidade de se conseguir um material com maior tenacidade à fratura e, portanto, menos frágil do que os óxidos cerâmicos, mantendo a sua boa resistência ao choque térmico [116]. Nesta classe encontra-se o sialon, obtido por nitreto de silício com pequenas quantidades de alumina (Al_2O_3) e ítria (Y_2O_3). As cerâmicas desta classe são obtidas por compactação à quente [116].

Há, também, a classe de ferramentas de corte à base de compósitos cerâmicos, que são materiais constituídos por monocristais de carbeto de silício, denominado de whiskers, adicionados a uma matriz cerâmica [114;117-118], com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas como tenacidade à fratura e resistência mecânica.

Ferramentas de corte à base de compósitos cerâmicos são recomendadas para a usinagem de ligas à base de níquel, tais como Inconel 718, Wespaloy, Inconel 903, bem como para aços endurecidos, aços para ferramentas e ferro fundido coquilhado [119-120].

I.5.2 - Resistência ao desgaste

Apesar de muitos trabalhos realizados neste assunto, a quantificação dos fenômenos de desgaste permanece problemática, onde as principais propriedades que são normalmente correlacionadas com a resistência de desgaste, são a tenacidade e a dureza [121].

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

O comportamento de ferramentas de corte com relação a dureza em função da temperatura, pode ser observada na figura I.2 [122], onde os materiais cerâmicos, por sua alta dureza, são, sob este aspecto, superiores aos metais duros, especialmente em temperaturas elevadas.

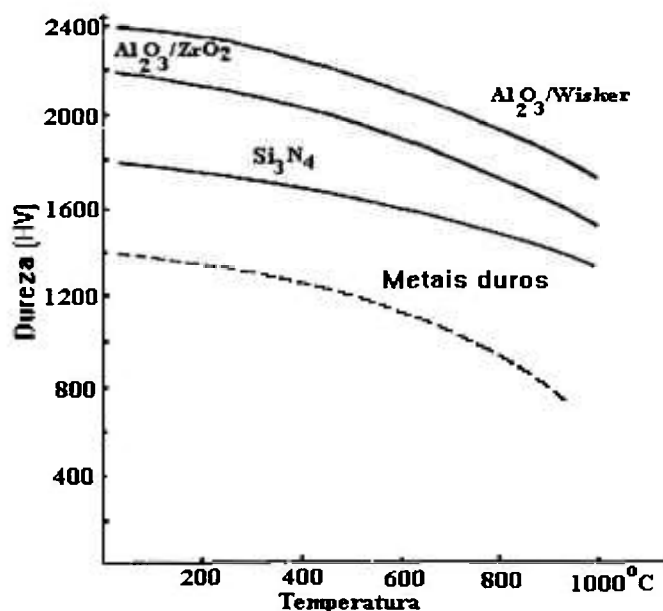


Figura I.2 - Gráfico de dureza em função da temperatura, de ferramentas cerâmicas e metal duro[122].

Observa-se, ainda, que as ferramentas de corte a partir de compósitos cerâmicos (alumina (Al_2O_3) reforçada com whiskers) apresentam uma dureza extremamente elevada, principalmente quando comparada aos materiais metálicos, mantendo esta propriedade até em temperaturas elevadas.

A variedade de processos complexos de atrito, associado ao corte do material a ser usinado, exige que os fatores que controlam o desgaste de ferramentas sejam definidos para cada aplicação específica [123].

I.5.3 - Ensaio de usinabilidade

Para avaliar o desempenho de uma ferramenta de corte, deve-se efetuar o acompanhamento contínuo da mesma em uso, analisando-se sua superfície de corte após cada processo de usinagem, conseguindo-se, desta forma, verificar o principal mecanismo atuante de desgaste. Os ensaios podem ser de curta ou longa duração, dependendo do método empregado e do que se deseja analisar [123].

Os resultados referentes à caracterização de uma operação de usinagem, tais como as forças de usinagem e desgastes de ferramentas, são difíceis de serem analisados e interpretados, devido a multiplicidade de fatores que intervêm no processo, como a velocidade e profundidade de corte, avanço, geometria da ferramenta, aresta postiça de corte, combinação de materiais, etc. O número de combinações possíveis de todos estes fatores é muito grande. Por exemplo, as ferramentas de corte para torneamento, ficam submetidas a diferentes solicitações em serviço, para diferentes operações e tipos de materiais. As principais solicitações são o desgaste, fadiga térmica, choque térmicos e/ou mecânicos. Assim, o grande desafio dos fabricantes de ferramentas de corte é produzir ferramentas que resistam da melhor maneira possível a estas solicitações [123].

De uma maneira geral, as ferramentas que apresentam boa resistência ao desgaste são, normalmente, aquelas que apresentam elevada dureza. Por outro lado, são suscetíveis à ruptura catastrófica, devido à baixa tenacidade. Assim, surgiu o interesse de fabricar ferramentas de corte a partir de compósitos cerâmicos, pois, com o incremento de fibras e/ou whiskers, procura-se um aumento considerável da tenacidade à fratura.

CAPÍTULO II

Compósitos Cerâmicos

II.1 – Introdução

Podemos dividir os compósitos cerâmicos, basicamente, em dois grupos [5]:

- aqueles que contém uma segunda fase cerâmica que atua como reforço (por exemplo, a utilização de zircônia parcialmente estabilizada, para melhorar as propriedades mecânicas da zircônia estabilizada); e

- aqueles que utilizam fibras, plaquetas ou whiskers cerâmicos em uma matriz cerâmica.

A fabricação de compósitos cerâmicos contendo fibras cerâmicas envolve uma série de dificuldades, pois, em função da fragilidade das fibras, torna-se difícil incorporá-las em uma matriz cerâmica por meio de métodos convencionais que, geralmente, envolvem a prensagem do pó e sinterização a altas temperaturas.

Em virtude destas dificuldades, métodos alternativos vem sendo empregados, como por exemplo, a deposição química via fase vapor (CVD), a qual permite a infiltração em uma manta de fibra cerâmica, de composto orgânico contendo silício que, após a queima, recobre a fibra com uma matriz de carbeto de silício [124].

Por outro lado, os whiskers, que possuem um comprimento suficiente para induzir melhorias na resistência à fratura e, que podem ser manuseados como um pó cerâmico em função de suas dimensões típicas (diâmetro em torno de 0,5 μm e comprimento na faixa entre 10-50 μm), são incorporados com maior facilidade por meio de processo convencional de fabricação de cerâmicas. Os whiskers mais comumente utilizados são o de carbeto de silício, que tem sido adicionado a uma variedade de materiais que incluem a alumina, zircônia e nitreto de silício [125].

II.2 - Aplicações estruturais

A razão para o grande interesse nos compósitos cerâmicos está no seu potencial de aplicação para fins estruturais. No caso de reforço de uma matriz cerâmica com whiskers, obtém-se propriedades mecânicas elevadas, como é o caso do compósito alumina-whiskers de carbeto de silício ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_{(w)}$), que pode apresentar um valor de tenacidade à fratura de 2 à 3 vezes superior à monolítica ($3,5 - 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e resistência à flexão da ordem de 650 MPa [126-127].

A figura II.1[128], mostra uma comparação entre a zircônia parcialmente estabilizada, alumina monolítica e reforçada com whiskers. Pode-se verificar um aumento considerável da tenacidade à fratura da alumina reforçada com whiskers, quando comparado à alumina monolítica. Também, observa-se que esta propriedade é mantida em temperaturas elevadas. Por outro lado, valores de tenacidade à fratura maiores podem ser encontradas em zircônia parcialmente estabilizada. Porém, observa-se um decréscimo significativo da tenacidade à fratura com o aumento da temperatura, que limita sua utilização como material estrutural.

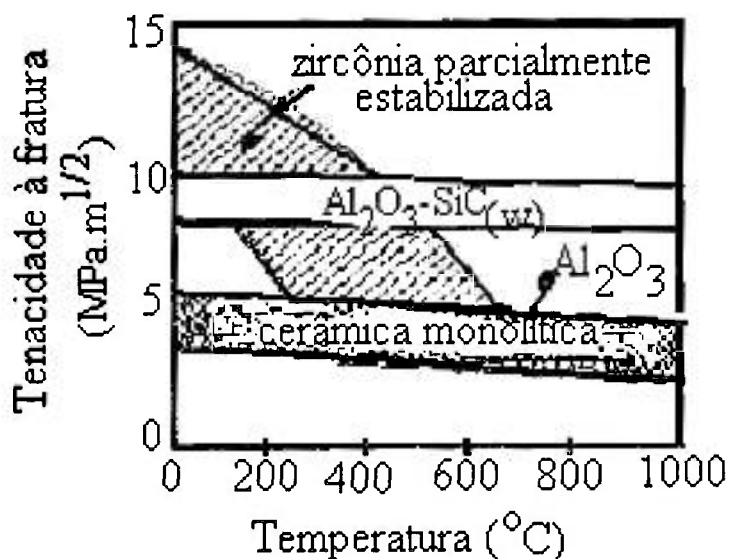


Figura II.1 - Valores de tenacidade à fratura versus temperaturas para alguns materiais cerâmicos [128].

Outro compósito bastante estudado é o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_{(w)}$ [129-130], que pode ser utilizado em aplicações como, por exemplo, componentes de turbina, ferramentas de corte, dentre outras, devido às suas elevadas propriedades mecânicas e térmicas.

Um fator muito importante na fabricação de compósitos cerâmicos refere-se a quantidade de whiskers que é adicionado a matriz. Estudos [131] mostraram a relação entre a porcentagem de whiskers, adicionados a matriz cerâmica, com a massa específica, tenacidade à fratura e resistência à flexão.

Um outro fator muito importante para o sucesso de um compósito cerâmico, com whiskers como elemento de reforço, é a necessidade de uma combinação de características dos whiskers com a matriz, levando-se em consideração a diferença de expansão térmica, módulo de elasticidade e compatibilidade química entre os whiskers e a matriz, durante o processo de densificação [132].

Por causa da grande área superficial e da pequena distância de difusão envolvidos com o uso dos whiskers como reforço, a compatibilidade química é essencial para a manutenção das propriedades do compósito. Assim, é possível preparar compósitos cerâmicos com boa estabilidade química e térmica, desde que estes sejam combinados com uma matriz cerâmica apropriada, selecionando aquelas que proporcionarem menor reação interfacial. Para whiskers de carbeto de silício, matrizes como a alumina, nitreto de silício, mulita e zircônia têm sido estudadas e utilizadas [133].

Tem-se, também, que o comprimento, forma, fração volumétrica, distribuição das partículas e as características dos whiskers determinam o desenvolvimento da microestrutura, especialmente quando há uma grande interação química entre whiskers/matriz [132].

II.3 - Métodos de fabricação e propriedades dos whiskers de SiC

Os recentes avanços no campo dos compósitos cerâmicos tem sido possíveis, em parte, devido à produção em larga escala e ao custo relativamente baixo dos whiskers cerâmicos. Os whiskers, particularmente os de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$), são obtidos pelo processo de redução carbotérmica da casca de arroz ou, mais recentemente, pelo processo denominado VLS (vapor-líquido-sólido) [134].

Os whiskers produzidos pelo método de redução carbotérmica da casca de arroz apresentam um custo de produção baixo e não existem dificuldades intrínsecas na produção em grande escala. Possuem um diâmetro menor que $1\mu\text{m}$ e comprimento situado na faixa de $1\text{-}100\mu\text{m}$. São caracterizados por estruturas com defeitos planares, em planos perpendiculares à direção de crescimento [135-136]. Os defeitos planares são resultados de diferentes regiões de α e β -SiC.

Por outro lado, no método VLS, hidrocarbonetos como o metano (CH_4) reagem com a sílica (SiO_2) a aproximadamente $1400\text{ }^\circ\text{C}$, via catalisador metálico fundido, precipitando whiskers de SiC. A produção por este método é pequena e o custo é elevado, podendo obter whiskers de microestrutura variada. Entretanto, as dimensões típicas são da ordem de $5\text{ } \mu\text{m}$ a $6\text{ } \mu\text{m}$ de diâmetro e comprimento acima de $100\text{ } \mu\text{m}$. Estão normalmente presentes como fase β -SiC e apresentam menos defeitos que os produzidos pelo método de redução carbotérmica [137].

Características importantes dos whiskers cerâmicos são a sua alta estabilidade química e térmica intrínsecas [138]. São, ainda, monocristais e, por esta razão, não sofrem degradação por crescimento de grão a temperaturas superiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o que comumente ocorre em fibras contínuas. Possuem muito pouco oxigênio ($\approx 0,1\%$ em peso), dificultando, assim, a oxidação e degradação a altas temperaturas.

II.4 - Características da interface whiskers/matriz

Um aspecto importante para a otimização das propriedades mecânicas em compósitos cerâmicos são as características interfaciais whiskers/matriz [135], afetadas por diversos fatores como a formação de ligações químicas, aderência mecânica e má adaptação (devido a diferença do coeficiente de expansão térmica).

Verifica-se que ligações interfaciais fortes resultam em compósitos com comportamento frágil, apresentando, geralmente, alta resistência mecânica mas baixa tenacidade à fratura. Por outro lado, se as ligações interfaciais são fracas, o compósito poderá não falhar de maneira catastrófica em função da ativação de diversos processos de dissipação da energia de trinca, apresentando assim, alta tenacidade à fratura e baixa resistência mecânica.

Em geral, a interface deve ser forte o suficiente para permitir a transferência de carga da matriz para os whiskers e, com isso, proporcionar melhor resistência mecânica. Deve permitir, também, a ativação de processos de dissipação de energia, de forma a impedir a falha catastrófica em serviço, obtendo uma melhor tenacidade à fratura [138].

Assim, é necessário controlar o tipo de interface para otimizar as propriedades mecânicas do compósito, sendo, entretanto, uma tarefa difícil, visto que os processos de densificação ocorrem a altas temperaturas [138].

A importância da interface whiskers/matriz tem sido demonstrada por alguns pesquisadores [139-140]. Homeny e Vaughn [139] examinaram o efeito da composição química da superfície dos whiskers na tenacidade à fratura. Dois tipos de whiskers de SiC, similares em todos os aspectos, exceto em sua composição química na superfície, foram utilizados como reforço em uma matriz de alumina. Enquanto a superfície do primeiro consistia essencialmente em SiC, a do segundo, apresentava substâncias com excesso de oxigênio e carbono, na forma de SiO_xC_y . O compósito fabricado com os whiskers que apresentava substâncias na forma de SiO_xC_y , exibiu um aumento significativo na tenacidade à fratura, enquanto que o compósito fabricado com whiskers que possuía apenas SiC na sua superfície, apresentou somente um modesto aumento. Assim, pode-se concluir, aparentemente, que a fina camada de SiO_xC_y impede ligações fortes.

Tiegs e outros pesquisadores [140] também estudaram a composição química da superfície de dois whiskers e correlacionaram as ligações na interface whiskers/matriz com a tenacidade à fratura. A superfície do primeiro mostrava-se rica em SiO_2 e, a do segundo, continha substâncias na forma SiO_xC_y . Os compósitos fabricados com os whiskers que continha SiO_xC_y , apresentaram alta tenacidade à fratura ($8,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), enquanto que os compósitos contendo SiO_2 mostraram pequeno aumento nesta propriedade ($4,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). Conclui-se, então, que alta concentração de SiO_2 na superfície dos whiskers, conduz a fortes ligações químicas com a matriz e que o SiO_xC_y impede estas ligações, proporcionando a operação de mecanismos de dissipação de energia, com conseqüente aumento da tenacidade à fratura.

Desta maneira, as propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos, em especial, a tenacidade à fratura, são reguladas pela interface whiskers/matriz e, determinadas pela necessidade de haver descolamento e deslizamento do whiskers na frente da trinca [141-142].

Evans e Marshall [143] mostraram a importância de outros parâmetros para a obtenção de compósitos tenazes, como a energia de fratura da interface (Γ_i), energia de fratura dos whiskers (Γ_w), resistência ao deslizamento (τ) e a má adaptação elástica entre matriz e whiskers, causada pela diferença do coeficiente de expansão térmica (α).

Além destes citados por Evans e Marshall, outros parâmetros são importantes para a obtenção de compósitos tenazes, tais como, módulo de elasticidade, resistência à fratura, fração volumétrica de whiskers e tenacidade à fratura da matriz [144].

II.5 - Mecanismos atuantes para o aumento das propriedades mecânicas

Vários pesquisadores [126-127,138,145-146], têm estudado os mecanismos atuantes para o aumento de resistência e tenacidade à fratura em compósitos cerâmicos reforçados com whiskers.

Dentre os mecanismos mais importantes no aumento da resistência podemos citar o mecanismo de transferência de carga, que ocorre quando a razão entre o módulo de elasticidade dos whiskers (E_w) e módulo de elasticidade da matriz (E_m) é maior que dois, isto é: $E_w/E_m > 2$, requerendo uma forte interação interfacial whiskers/matriz, para que a carga seja transferida desta para os whiskers.

Outro mecanismo é o pré-tensionamento da matriz, onde tensões compressivas podem ser desenvolvidas na matriz se o coeficiente de expansão térmica dos whiskers (α_w) for maior que o da matriz (α_m). Porém, o desenvolvimento de grandes tensões pode provocar um descolamento da interface e um microtrincamento, os quais diminuem a resistência mecânica à fratura.

Para o aumento da tenacidade à fratura, diferentes mecanismos atuam em whiskers reforçando matrizes cerâmicas, mas alguns destes mecanismos podem predominar, dependendo das características individuais do compósito.

Os mecanismos que podem aumentar consideravelmente a tenacidade à fratura, em compósitos cerâmicos reforçados com whiskers, estão explicados a seguir.

II.5.1 - Deflexão da trinca (“crack deflection”)

Este mecanismo pode contribuir de maneira expressiva para a tenacidade à fratura, onde cálculos de aumento de tenacidade, indicam acréscimos na faixa de 50 a 100% [138].

A deflexão força a trinca a sair do plano preferencial que atravessa os whiskers, mostrada na figura II.2 [138], sendo resultado da tensão residual, devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e whiskers, da anisotropia de expansão térmica dos whiskers e da má adaptação elástica entre a matriz e whiskers, as quais perturbam os campos de tensões locais.

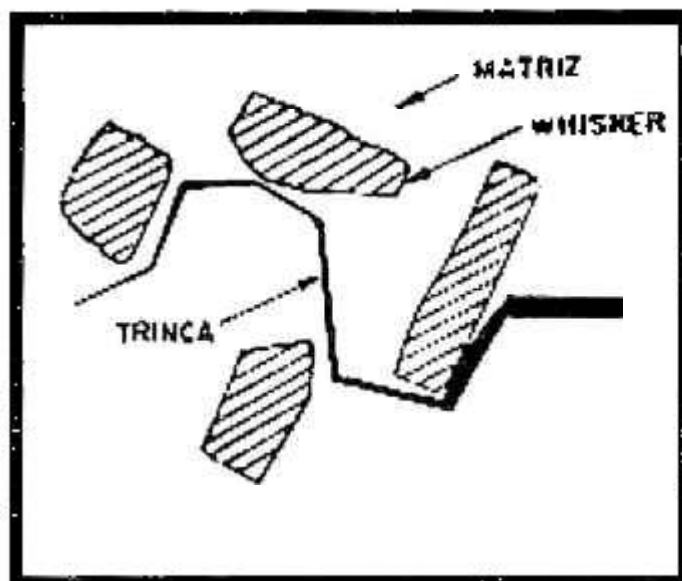


Figura II.2 - Desenho esquemático do mecanismo de deflexão de trinca [138].

A má adaptação devido a diferença do coeficiente de expansão térmica, determina o tipo de interação da trinca com a microestrutura. Se $\alpha_w > \alpha_m$, tensões compressivas radiais são criadas na matriz, enquanto que os whiskers são colocados em tração, ocasionando uma deflexão da trinca ao longo dos whiskers e criando uma tração na interface whiskers/matriz, diminuindo a tensão cisalhante interfacial e, conseqüentemente, havendo menor probabilidade de ocorrer arrancamento dos whiskers.

Se $\alpha_w < \alpha_m$, desenvolverá na matriz tensões trativas radiais e os whiskers são colocados em compressão, sendo a trinca atraída pelos whiskers. Tensões compressivas interfaciais também são criadas, as quais aumentam a tensão cisalhante na interface whiskers/matriz, podendo, desta forma, ocorrer uma maior probabilidade de arrancamento de whiskers. Tem-se, também, que a força de tração desenvolvida pode promover microtrincamento da matriz [138].

Exemplos de aumento de tenacidade à fratura pelo mecanismo de deflexão de trinca, descrevem a efetividade de uma segunda fase na forma de whiskers ou fibras no aumento da área superficial de fratura. Assim, a fratura torna-se mais tortuosa e o plano de trinca já não é mais normal à tensão aplicada. Um acréscimo na tensão aplicada é então necessário para aumentar a intensidade da tensão na ponta da trinca e, deste modo, promove o seu crescimento. Portanto, a deflexão da trinca pode resultar em um mecanismo que contribui significativamente para o aumento da tenacidade à fratura [138].

O ganho de tenacidade à fratura por meio deste mecanismo aumenta com o comprimento e fração volumétrica dos whiskers. Por outro lado, estudos mostraram [138] que o efeito do aumento da tenacidade, pelo mecanismo de deflexão de trinca, tende a saturar quando a fração volumétrica dos whiskers é aproximadamente 20% e a razão de aspecto situa-se em torno de 10. Mostraram, também, que a trinca é defletida ao redor dos whiskers, caso exista uma combinação apropriada de inclinação em relação ao plano da trinca e uma ligação interfacial que previna a fratura ou arrancamento dos whiskers.

II.5.2 - Microtrincamento

Este mecanismo pode contribuir para um aumento da tenacidade à fratura. Porém, requer microtrincas, sejam elas preexistentes ou criadas durante a fratura, que diminuam a intensidade da tensão, principalmente na ponta da trinca [138].

A geração de microtrincas requer uma segunda fase dispersa com grande anisotropia de expansão térmica ou má adaptação elástica entre a fase dispersa e a matriz, que interage com o campo de tensões próximo da trinca. O aumento de tenacidade pelo mecanismo de microtrincamento é limitado por materiais que devam possuir, entre si, relevante anisotropia ou má adaptação elástica.

Para ser efetivo, o microtrincamento deve ocorrer somente em resposta a um campo de tensões e ser restrito a pequenas regiões. Deste modo, microtrincas formadas por toda a microestrutura, como por exemplo, durante o processamento, não são tão efetivas para o aumento de tenacidade à fratura do compósito.

II.5.3 - Ponte de trinca (“crack bridging”)

É um mecanismo significativo para o aumento da tenacidade à fratura. Ele ocorre quando há vários whiskers emparelhados na frente da trinca, onde os primeiros whiskers são fraturados, consumindo a energia da trinca. Nos whiskers seguintes, a energia remanescente da trinca faz com que a intensidade da ponta da trinca não seja mais suficiente para fraturá-los. Entretanto, dependendo do tipo de interface whiskers/matriz, pode haver descolamento, consumindo energia e forçando a trinca a se fechar [138]. Pode-se observar este mecanismo por meio da figura II.3 [138], mostrando a propagação da trinca.

Este mecanismo requer ligações fortes entre a matriz e os whiskers, com uma tensão de ruptura dos whiskers maior do que a da matriz, pois ligações interfaciais fracas levariam a ativação de outros mecanismos de ganho de tenacidade à fratura, como por exemplo, o arrancamento (pull-out). Observa-se este mecanismo em cerâmicas reforçadas com alta fração volumétrica de whiskers, distribuídos de forma paralela, onde a trinca se propaga através da matriz, deixando intacto os whiskers colocados paralelamente à direção de propagação da trinca.

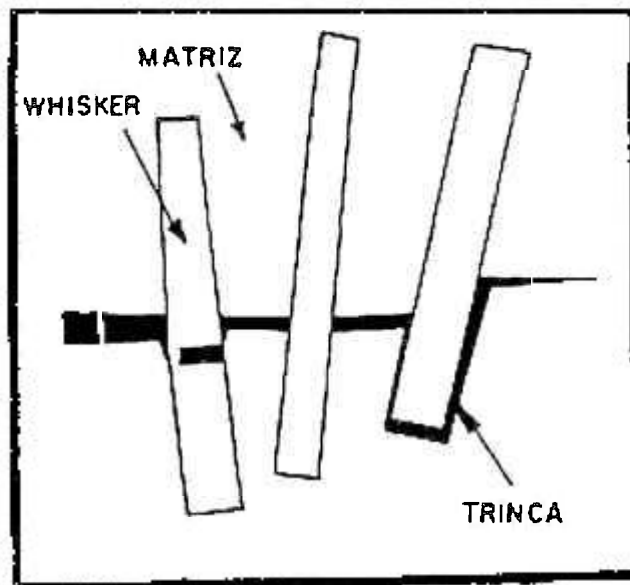


Figura II.3 - Desenho esquemático do mecanismo de ponte de trinca [138].

II.5.4 - Arrancamento (pull-out) de whiskers

Este mecanismo ocorre quando a tensão transferida para os whiskers, durante a fratura da matriz, é menor que a resistência à fratura dos whiskers. Porém, gera uma tensão cisalhante na interface whiskers/matriz e, deste modo, a falha ocorrerá ao longo da interface do compósito. A tensão cisalhante aumenta de um mínimo na parte final até um máximo na região central do comprimento do whiskers. Para estes whiskers, cujos comprimentos estão contidos no plano de fratura, o arrancamento pode ocorrer. O aumento de tenacidade por este mecanismo é o resultado de trabalho adicional realizado durante o arrancamento [138].

O arrancamento (pull-out) dos whiskers contribui significativamente para o aumento da tenacidade à fratura, requerendo uma ligação interfacial relativamente fraca, entre a matriz e o reforço. Caso contrário, o mecanismo de fratura será preponderante sobre o mecanismo de arrancamento.

Geralmente os mecanismos de tenacificação podem agir em conjunto, como no estudo realizado com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_{(w)}$ onde observou-se os mecanismos de arrancamento e deflexão de trinca [139].

II.6 - Importância da razão de aspecto dos whiskers

II.6.1 - Sinterização

Para compósitos cerâmicos reforçados com whiskers, a densificação via sinterização normal é muito difícil, devido a interferência dos whiskers no rearranjo das partículas da matriz e na retração volumétrica do compósito [147].

A redução da razão de aspecto dos whiskers promove uma maior densificação, pelo aumento do empacotamento das partículas. Todavia, diminui a resistência mecânica à flexão e a tenacidade à fratura do compósito [130]. Portanto, como consequência deste comportamento ambíguo, deve haver um equilíbrio com relação a razão de aspecto dos whiskers, de modo a se balancear as propriedades mecânicas envolvidas.

Estudos sobre a sinterabilidade do compósito $Al_2O_3-SiC_{(w)}$, densificado via sinterização normal, mostraram que para o compósito contendo 10% em volume de whiskers, a densificação foi limitada à 95,2% da densidade teórica. Consequentemente, torna-se importante conhecer de que forma as etapas do processamento cerâmico, modificaram a razão de aspecto.

A esse respeito, estudos feitos por Tiegs e Dillard [147] mostraram a variação média da razão de aspecto com o tempo de moagem, apresentados na tabela II.1, onde observaram que a razão de aspecto é reduzida consideravelmente com a moagem até o tempo de 8 horas, não havendo mudanças significativas para tempos maiores.

Tiegs e Dillard [147], também, constataram que a densificação aumenta com a redução da razão de aspecto em todas as temperaturas de sinterização, indicando que a inibição do rearranjo de partículas e a retração volumétrica do compósito são reduzidas com o decréscimo da razão de aspecto.

Tabela II.1 - Variação da razão de aspecto com o tempo de moagem para whiskers de carbetto de silício [147].

Tempo de moagem (hs.)	0	4	8	16	32
Razão de aspecto	45	25	20	18	18

Para compósitos cerâmicos, densificados por prensagem uniaxial à quente, a interferência dos whiskers no rearranjo das partículas e na retração volumétrica do compósito também existe, mas é extremamente atenuada pela utilização de pressão durante a sinterização, o que força o rearranjo das partículas, obtendo-se desta forma, compósitos cerâmicos com densidades próximas da teórica [148-149].

II.6.2 - Propriedades mecânicas

Baek e Kim [130] estudaram a influência do comprimento dos whiskers nas propriedades mecânicas do compósito Al_2O_3 - 20% vol $\text{SiC}_{(w)}$, onde observaram que, utilizando whiskers maiores, há um aumento tanto na resistência mecânica quanto na tenacidade à fratura dos compósitos. A figura II.4 [130] mostra estas observações.

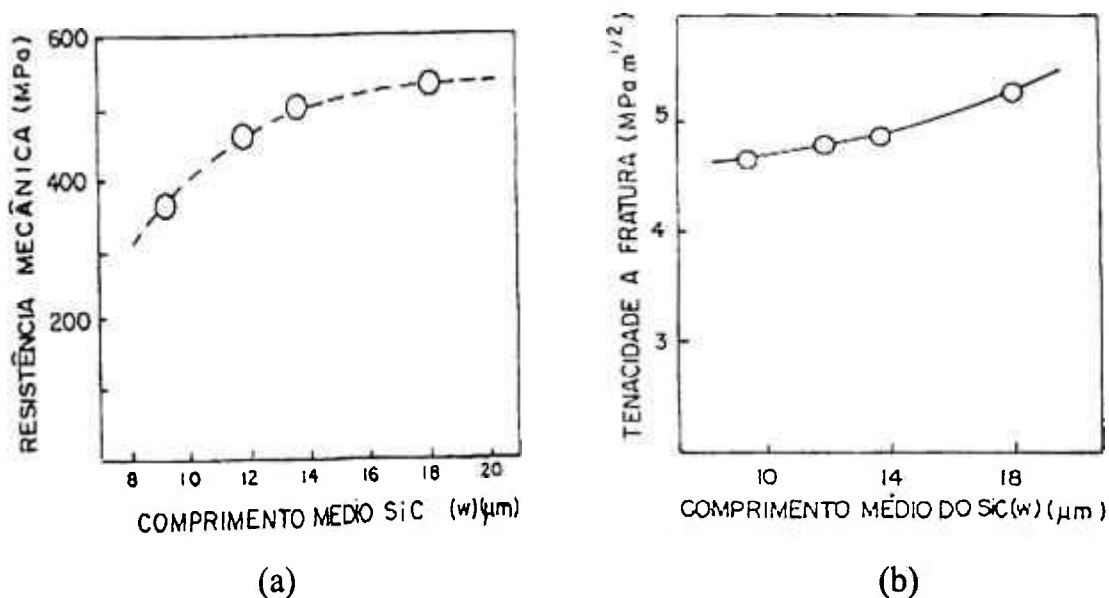


Figura II.4 - Efeito do comprimento dos whiskers na resistência mecânica (a) e tenacidade à fratura (b) do compósito Al_2O_3 - 20% vol $\text{SiC}_{(w)}$ [130].

Whiskers longos são mais efetivos para o aumento da resistência mecânica do compósito, porque o mecanismo básico é a transferência de carga da matriz para os whiskers, ou seja, quanto maior o comprimento dos whiskers, maior será a quantidade de carga transferida.

Por outro lado, com o aumento do comprimento médio dos whiskers, o incremento da resistência mecânica é reduzido e esta propriedade mostra um limite assintótico, pois, em composições contendo mais de 20% em volume de whiskers, a densificação começa a ser fortemente inibida, mesmo utilizando prensagem à quente, acarretando um aumento na porosidade do material e uma conseqüente redução da resistência mecânica.

Com relação a tenacidade à fratura, quanto maior o comprimento dos whiskers, maior será a tenacidade, pois haverá mais interação da trinca com os whiskers, ativando os diversos mecanismos de ganho de tenacidade, que consumirá mais energia da trinca.

II.7 - Fabricação de compósitos cerâmicos

Um dos fatores mais importantes na produção de compósitos cerâmicos é a obtenção de materiais com microestrutura pré-determinada e que possua a menor quantidade possível de defeitos. No processamento de compósitos cerâmicos, as técnicas utilizadas são basicamente as mesmas das cerâmicas monolíticas, com algumas modificações, sendo esta uma vantagem dos compósitos reforçados com whiskers sobre os reforçados com fibras [47].

Por outro lado, compósitos cerâmicos, reforçados com whiskers são difíceis de fabricar utilizando técnicas convencionais de sinterização. Esta característica decorre de dois fatores, ou seja, o difícil empacotamento das partículas com elevada razão de aspecto e a dificuldade do rearranjo das partículas da matriz, que são inibidas pelos whiskers [138].

Mas, estes compósitos podem ser densificados utilizando-se métodos de sinterização assistidos por pressão, como por exemplo, a prensagem uniaxial à quente e a prensagem isostática à quente. O caminho mais utilizado para a fabricação de compósitos cerâmicos reforçados com whiskers pode ser dividido nas seguintes etapas [138]:

- limpeza dos whiskers, por sedimentação de uma suspensão ou peneiramento, para remover aglomerados de whiskers e/ou outras impurezas;

- homogeneização a úmido do pó da matriz, por meio de moinhos de bolas, ultra-som, misturador de alta velocidade ou, uma conjugação de duas técnicas para melhor homogeneização da suspensão. A conjugação mais utilizada é o misturador de alta velocidade com o ultra-som [127;138];

- mistura do pó da matriz com os whiskers, via úmido, em misturador de alta velocidade e/ou ultra-som, seguindo de secagem para remoção do líquido e formação do corpo à verde por prensagem uniaxial a frio e;

- prensagem uniaxial a quente (método de sinterização mais utilizado por pesquisadores no desenvolvimento de compósitos cerâmicos).

Porém, antes de discutir os estágios no processo de preparação dos compósitos cerâmicos, alguns princípios gerais devem ser levados em consideração, como por exemplo, a obtenção de distribuição uniforme dos whiskers tanto no processamento quanto na densificação [138].

Entretanto, existem problemas de processamento associados com as características físicas dos whiskers, tais como pequeno diâmetro, alta área específica e alta razão de aspecto.

Como os whiskers são armazenados e manuseados na forma de pós secos, um alto grau de aglomeração é comum. Este comportamento dificulta a dispersão dos whiskers e a mistura uniforme com o pó da matriz. Os principais defeitos que ocorrem nos compósitos cerâmicos devem-se a aglomerados ou regiões sem whiskers na matriz. Este tipo de falha pode ser eliminada por meio de técnicas de sedimentação e flotação [150].

As técnicas de processamento via úmida, para a mistura de whiskers com o pó da matriz, é o método mais utilizado, pois permite uma distribuição homogênea. Dependendo do método a ser utilizado para fabricar o corpo à verde, a mistura à úmido pode ser realizada em uma suspensão floculada, acompanhada de agitação, para se evitar a formação de gradientes de concentração da mistura, já que existe diferença entre a velocidade de sedimentação dos whiskers e do pó da matriz [127;129;138;150].

A figura II.5 [138] mostra o fluxograma de procedimentos de mistura dos whiskers com o pó da matriz, para densificação por prensagem à quente.

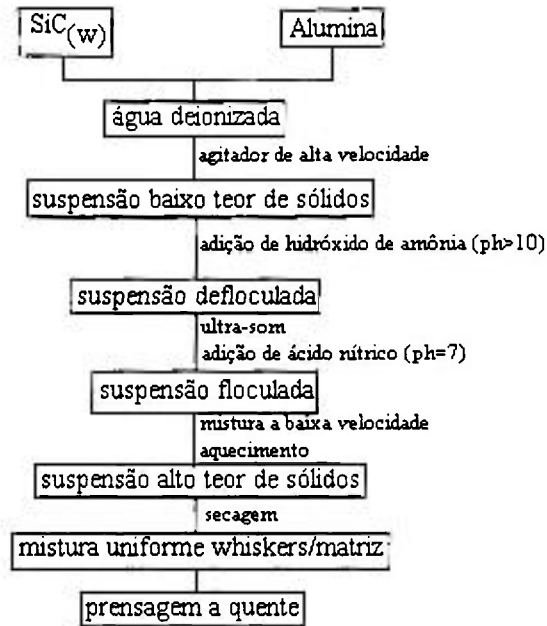


Figura II.5 - Processamento de whiskers com o pó da matriz utilizando-se sinterização por prensagem à quente [138].

Devido à diferença de velocidade de sedimentação dos whiskers e da matriz e da complexidade dos métodos de suspensão, diversos trabalhos [131;151-154] têm sugerido a fabricação de compósitos cerâmicos à úmido, onde os whiskers, após um pré-tratamento, são incorporados diretamente ao pó da matriz e submetido a moagem/homogeneização, secagem, desaglomeração, compactação, prensagem e sinterização, mostrado na figura II.6 [151].

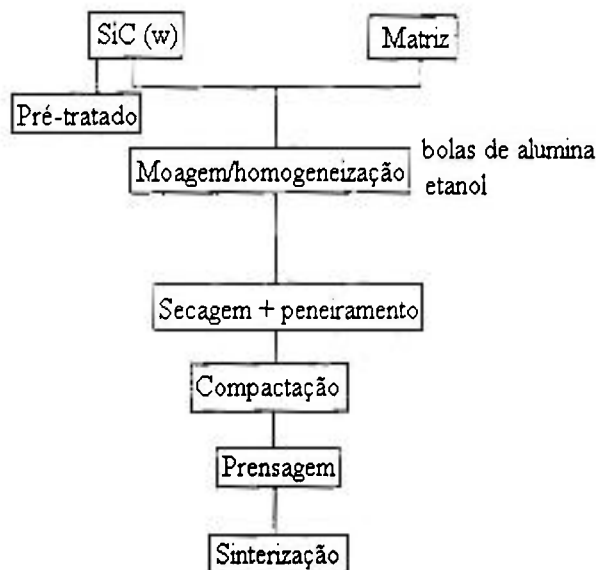


Figura II.6 - Processamento dos whiskers com pó da matriz utilizando-se a mistura direta dos materiais envolvidos [151].

Quando os aditivos são utilizados em compósitos cerâmicos reforçados com whiskers, a compatibilidade química entre o aditivo e os whiskers deve ser considerada. Para matrizes de nitreto de silício, os aditivos mais utilizados, por serem mais efetivos, são a ítria (Y_2O_3), céria (CeO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésia (MgO) [138;155]. Para matrizes de alumina, os aditivos que têm sido utilizados com mais sucesso são a magnésia (MgO) e a ítria (Y_2O_3) [150;156-158].

II.8 - Efeito da anisotropia nas propriedades dos compósitos cerâmicos

Qualquer técnica de fabricação de compósitos cerâmicos influi diretamente no grau de orientação dos whiskers. Vários métodos têm sido propostos para evitar a orientação em um sentido preferencial [159]. O primeiro obstáculo é evitar a orientação dos whiskers na formação do corpo à verde. Para whiskers distribuídos aleatoriamente em duas direções, pode-se utilizar as técnicas convencionais de processamento, como por exemplo, mistura via úmido e densificação por prensagem a quente. Por outro lado, para whiskers distribuídos aleatoriamente em três direções, isto é, um compósito macroscopicamente isotrópico, não existem técnicas de processamento disponíveis.

A prensagem uniaxial a quente tende a produzir compósitos cerâmicos com whiskers orientados na direção do eixo de prensagem, distribuídos aleatoriamente no plano normal a esta direção, isto é, um compósito transversalmente isotrópico [159-160]. Assim, o grau de orientação dos whiskers é função da forma do sinterizado, razão de aspecto dos whiskers e características da matriz.

Vários pesquisadores [110;146;157;159-160] têm mostrado o efeito da anisotropia em algumas propriedades, tais como a tenacidade à fratura, resistência à ruptura em flexão, dureza, entre outras.

Para se avaliar a anisotropia da tenacidade à fratura, são feitas, normalmente, indentações Vickers, com as trincas propagando-se em três situações diferentes, como mostrado na figura II.7 [160].

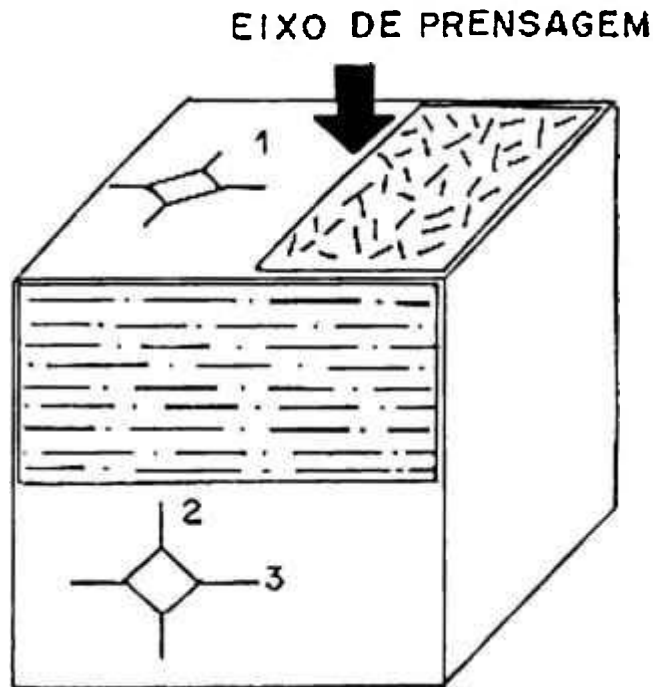


Figura II.7 - Orientação das trincas em relação à orientação dos whiskers e ao plano de indentação: (1) plano normal à direção de prensagem; (2) plano paralelo à direção de prensagem e trinca normal aos whiskers;. (3) plano paralelo à direção de prensagem e trinca paralela aos whiskers [160].

II.9 – Fatores carcinogênicos dos whiskers de carbeto de silício

Estudos epidemiológicos [161] têm mostrado que o aumento da incidência de mesotelioma, um tumor maligno da cavidade pleural ou peritoneal, está associado à exposição a certas fibras minerais.

Análises experimentais em animais têm mostrado que o desenvolvimento de mesotelioma é restrito a fibras longas (maior que 10 μm), de pequeno diâmetro ($< 1 \mu\text{m}$) e é relativamente independente da natureza química. Após a inalação, estas fibras permanecem por longo tempo no corpo.

Birchall e colaboradores [161] preparam $\text{SiC}_{(w)}$ de diâmetro submicrométrico pela redução carbotérmica do SiO_2 . Este material foi colocado em uma célula de pulmão de hamster. Em outras células foram colocados asbestos (material reconhecidamente carcinogênico) e um pó submicrométrico de carbeto de silício, para comparação. O potencial carcinogênico foi avaliado por meio da sobrevivência destas células com o aumento da concentração de material por um período de seis dias. A curva de sobrevivência das células para o $\text{SiC}_{(w)}$ mostra que este material possui um potencial carcinogênico comparável a dos asbestos, pois ao final de seis dias e, com uma concentração de whiskers de $50 \mu\text{g ml}^{-1}$, apenas 12 % das células continuavam vivas.

Assim, os resultados mostraram que os $\text{SiC}_{(w)}$ podem ser considerados como um material potencialmente carcinogênico, devendo-se tomar medidas de precaução em seu manuseio, levando em consideração, também, o tempo de exposição [161].

CAPÍTULO III

Procedimento Experimental

III.1 - Matérias-primas

Foram utilizados, como materiais de partida para a fabricação de compósitos cerâmicos, uma matriz à base de nitreto de silício (Si_3N_4) aditivada com nitreto de alumínio (AlN) e óxido de ítrio (Y_2O_3). Como reforço, utilizou-se whiskers de carbetto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$).

Com o objetivo de caracterizar as matérias-primas como recebida, foram realizadas algumas análises preliminares.

III.1.1 - Análise química

A análise química é uma ferramenta essencial para identificar e quantificar os elementos presentes, detectar possíveis impurezas, bem como determinar algumas propriedades físicas destes materiais. Estes dados foram fornecidos pelo fabricante.

III.1.2 - Análise granulométrica

Procurando determinar o tamanho médio de partículas, bem como, a forma de distribuição do tamanho de partículas, realizou-se uma análise granulométrica das matérias-primas como recebidas.

III.1.3 - Análise por difração de raios-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X para identificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas como recebidas.

III.1.4 - Análise morfológica dos SiC_(w)

Para observar os aspectos da morfologia dos SiC_(w), como recebido, foi realizada uma suspensão contendo 0,05% em peso, água bi-destilada e hidróxido de amônia (NH₄OH), em pH igual a 10, para a defloculação da suspensão. Em seguida, alíquotas da suspensão foram retiradas e colocadas em pequenos porta-amostras, para secagem em estufas. Após a secagem, as alíquotas foram metalizadas e analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) [162].

III.2 - Processamento das composições

III.2.1 - Composições

As composições para a preparação da matriz, à base de nitreto de silício (Si₃N₄) aditivadas com nitreto de alumínio (AlN) e óxido de ítrio (Y₂O₃), e dos compósitos, reforçados com whiskers de carbeto de silício (SiC_(w)), estão descritas na Tabela III.1.

Tabela III.1- Composições utilizadas no processamento da matriz e dos compósitos cerâmicos.

Composições	Matriz (% em peso)			Whiskers (% em volume)
	Si ₃ N ₄	AlN	Y ₂ O ₃	SiC
A (92,5N2,5Y)	92,5	5,0	2,5	-
B (90N5Y)	90,0	5,0	5,0	-
C (92,5N2,5Y10W)	92,5	5,0	2,5	10,0
D (90N5Y10W)	90,0	5,0	5,0	10,0
E (92,5N2,5Y20W)	92,5	5,0	2,5	20,0
F (90N5Y20W)	90,0	5,0	5,0	20,0
G (92,5N2,5Y30W)	92,5	5,0	2,5	30,0
H (90N5Y30W)	90,0	5,0	5,0	30,0

Devido ao potencial carcinogênico dos $\text{SiC}_{(w)}$, o seu manuseio foi realizado utilizando-se máscaras e luvas, no interior de uma caixa de acrílico, denominada Gloverbox, mostrado na figura III.1.

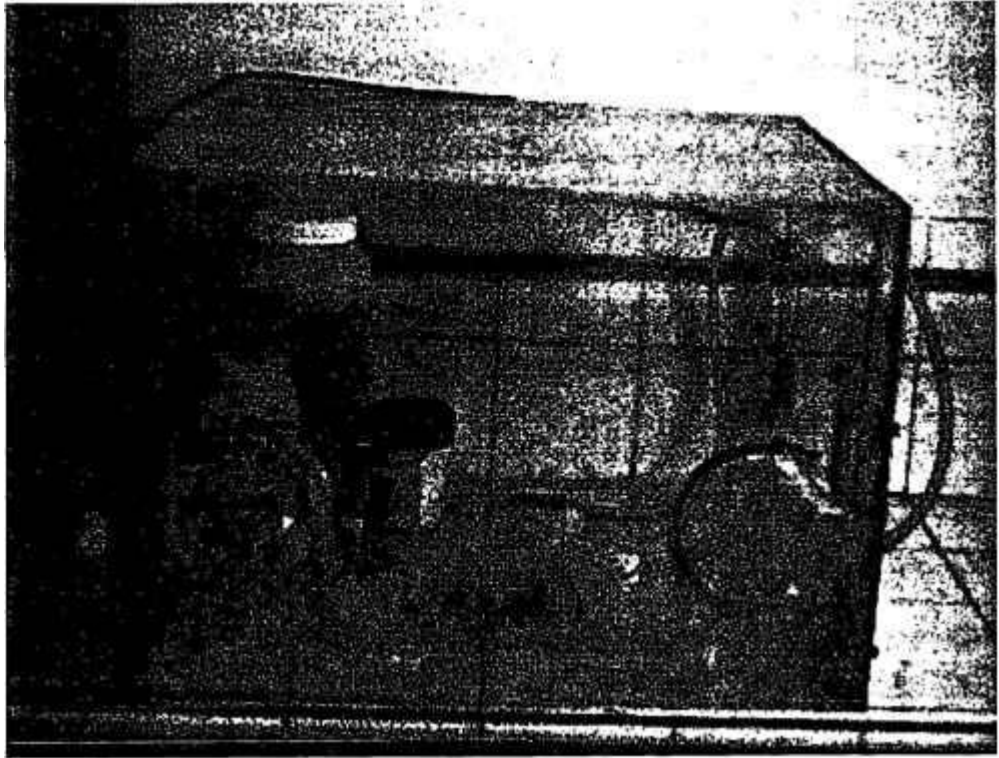


Figura III.1 - Vista geral do gloverbox, utilizado para o manuseamento do whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$).

Após estipuladas as composições, efetuou-se a pesagem dos pós cerâmicos em balança analítica eletrônica, por intermédio das seguintes equações, fornecidas pela regra das misturas:

$$1/d_{\text{matriz}} = X / d_{\text{SN}} + Y / d_{\text{AIN}} + Z / d_{\text{YO}} \quad [\text{III.1}]$$

$$d_{\text{matriz}} = m / v_{\text{matriz}} \quad [\text{III.2}]$$

$$d_{\text{whiskers}} = w / v_{\text{whiskers}} \quad [\text{III.3}]$$

onde:

X = porcentagem do nitreto de silício (% em peso)

Y = porcentagem do nitreto de alumínio (% em peso)

Z = porcentagem do óxido de ítrio (% em peso)

d_{SiN} = densidade do nitreto de silício (g/cm^3)

d_{AlN} = densidade do nitreto de alumínio (g/cm^3)

d_{YO} = densidade do óxido de ítrio (g/cm^3)

d_{matriz} = densidade da matriz (g/cm^3)

d_{whiskers} = densidade dos whiskers (g/cm^3)

V_{matriz} = volume da matriz (g/cm^3)

V_{whiskers} = volume dos whiskers (g/cm^3)

Em seguida, as composições foram submetidas a etapa de moagem/homogeneização.

III.2.2 - Moagem/homogeneização

A etapa de moagem/homogeneização foi realizada via à úmido, em moinho de bolas, por um período de 24 horas, utilizando-se pote de nalgene (produto resistente ao desgaste, quando em contato com o meio de moagem), bolas de alumina (meio de moagem, com razão peso de bolas/quantidade de carga de 1:1) e álcool etílico (meio líquido).

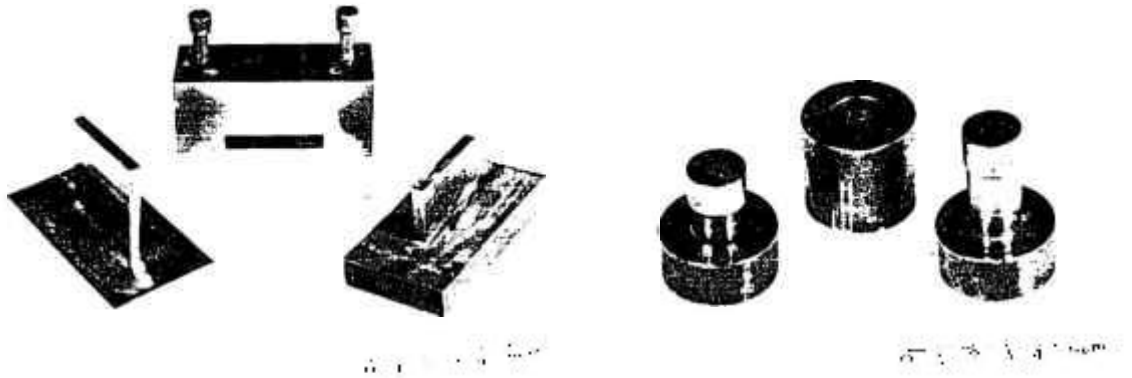
Após a moagem/homogeneização, as composições foram filtradas, para a retirada do álcool etílico e, secadas em estufa à temperatura em torno de 80 °C. Em seguida, foram desagregadas em almofariz de ágata e submetidas ao peneiramento em malha de 100 mesh.

III.2.3 - Compactação

As etapas de compactação, para a obtenção dos corpos-de-prova, foram efetuadas em duas fases subseqüentes descritas a seguir.

III.2.3.1 - Prensagem uniaxial a frio

Nesta etapa, as composições foram compactados em matrizes de aço, com camisa flutuante, desenvolvidas no CTA/IAE/AMR, mostrada na figura III.2 a seguir.

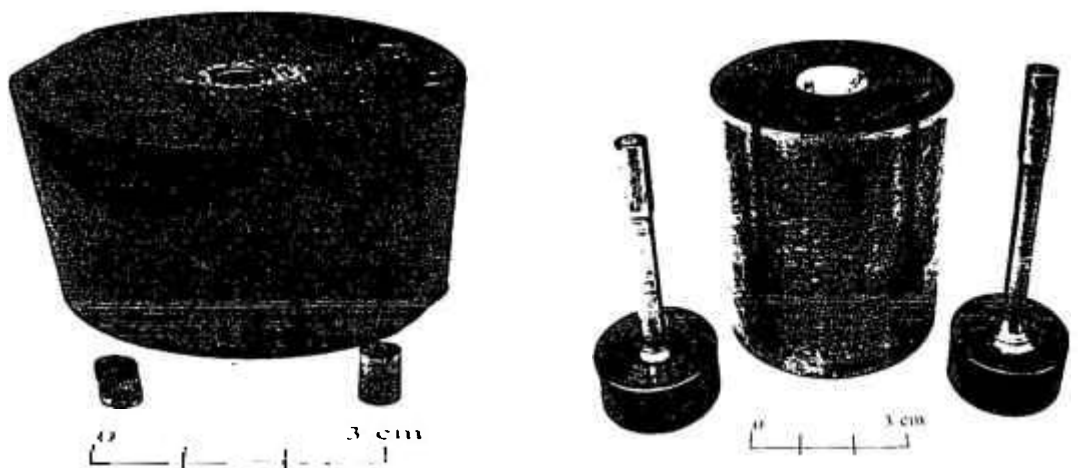


prismática (40 x 5 x 3 mm)

cilíndrica (10 mm - diâmetro)

Figura III.2 - Vista geral das matrizes.

Devido as dimensões dos corpos-de-prova necessárias para as análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foram utilizadas as seguintes matrizes cilíndricas, mostrada pela figura III.3.



grafite – (4 mm -diâmetro)

aço inoxidável (6 mm - diâmetro)

Figura III.3 - Vista geral das matrizes.

Nesta etapa, utilizou-se uma carga de compactação em torno de 50 MPa, durante 30 s, com subsequente descompressão com tempo de 60s, utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial, mostrada na figura III.4.

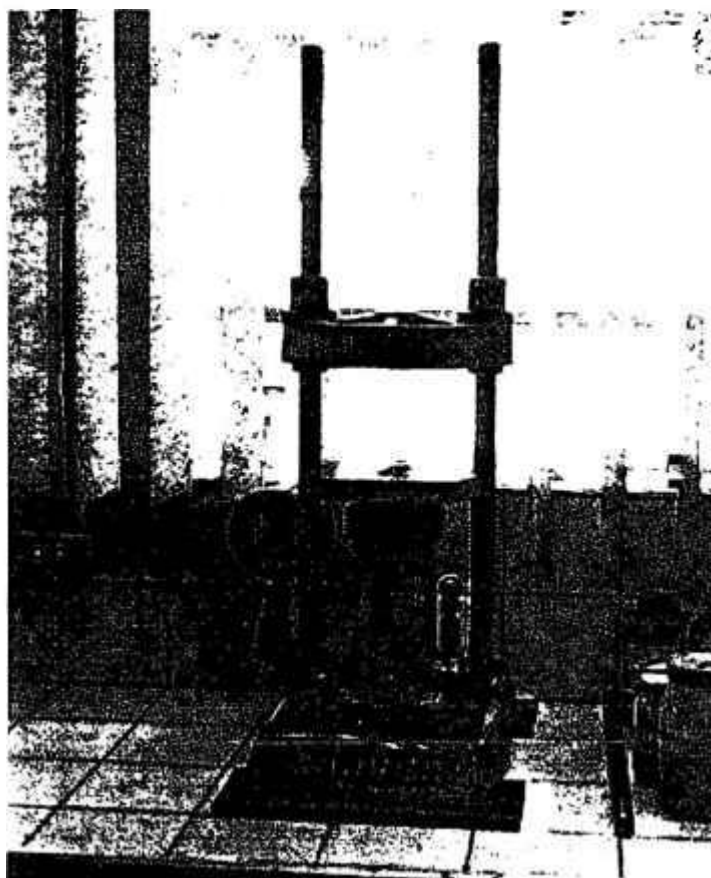


Figura III.4 - Vista geral da prensa hidráulica uniaxial utilizada na compactação a frio.

III.2.3.2 - Prensagem isostática a frio

Após a compactação por prensagem uniaxial a frio, os corpos-de-prova foram prensados isostaticamente a frio, com o objetivo de obter maiores e mais uniformes valores de densidade a verde, pela eliminação, quase que total, dos problemas relacionados ao gradiente de pressão de compactação ao longo do corpo-de-prova, permitindo, também, uma boa resistência ao seu manuseio [74].

Primeiramente, os corpos-de-prova foram encapsulados à vácuo, em moldes flexíveis de látex. Em seguida foram imersos em óleo, na câmara de prensagem, e compactados com velocidade de compactação de 15 MPa/s e pressão de 300 MPa.

Utilizou-se, para esta etapa, uma prensa isostática tipo KIP 100 E, marca Paul Weber, mostrada na figura III.5.

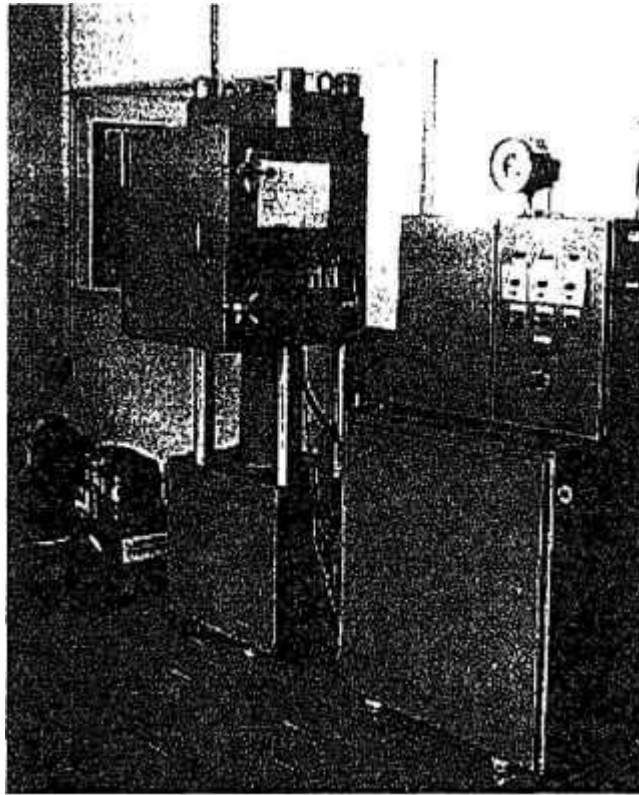


Figura III.5 - Vista geral da prensa isostática KIP 100 E, marca Paul Weber.

III.2.4 - Sinterização

Nesta etapa os corpos-de-prova foram densificados por sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente, buscando uma comparação das propriedades físicas e mecânicas entre estes dois processos.

III.2.4.1 - Sinterização normal

Os corpos-de-prova, previamente compactados por prensagem uniaxial e isostática, ambos a frio, foram colocados em um cadinho de grafite, envolvido por uma mistura composta de 60 % de nitreto de silício (Si_3N_4) e 40 % de nitreto de boro (BN), denominada “camada protetora”, visando minimizar a perda por dissociação e, também, evitar a oxidação do nitreto de silício (Si_3N_4).

O processo de sinterização normal foi realizado em atmosfera de nitrogênio, na temperatura de 1750 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e patamar de 30 min. Após completado o tempo de patamar, o forno foi desligado e os corpos-de-prova permaneceram em seu interior até a temperatura ambiente.

Para este processo, utilizou-se um forno vertical, com elemento resistivo de grafite, mostrado pela figura III.6, sendo o controle e exatidão na medição de temperatura realizado por meio de um pirômetro óptico acoplado a um termopar.

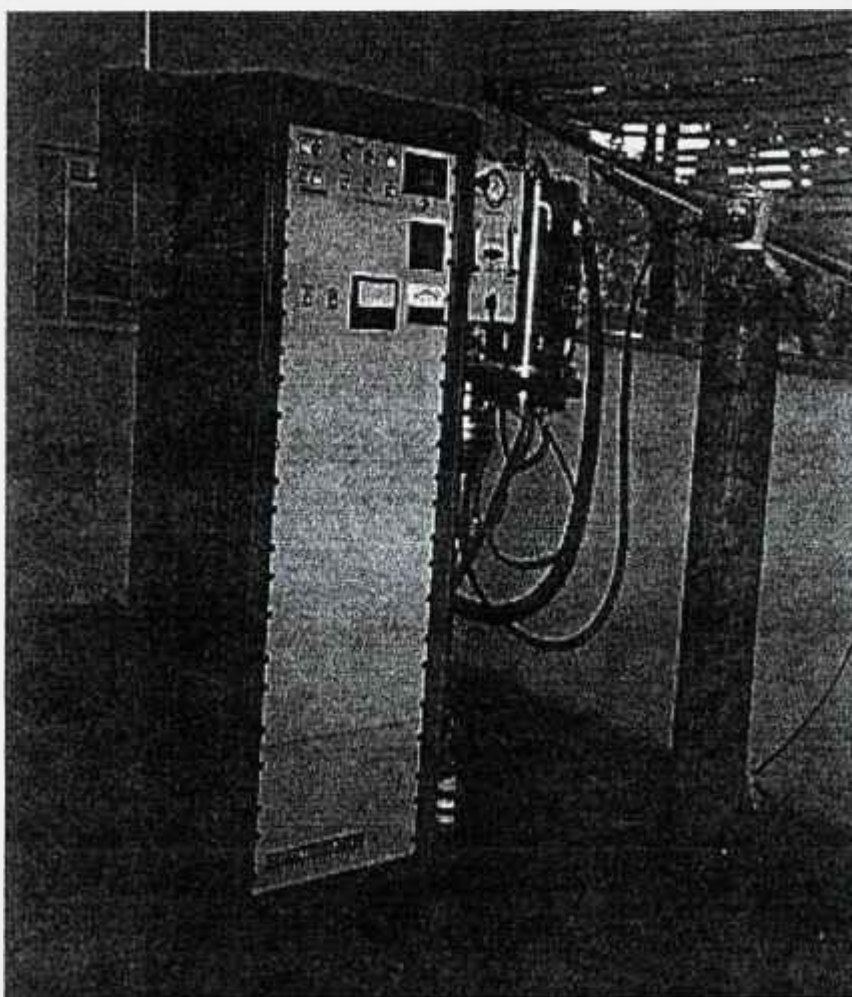


Figura III.6 – Vista geral do equipamento utilizado no processo de sinterização normal, com estrutura vertical.

Este ciclo, para o processamento de Si_3N_4 , foi utilizado por ter sido otimizado em trabalhos realizados anteriormente [163-164].

III.2.4.2 - Sinterização por prensagem uniaxial a quente

Os acessórios de prensagem, como os punções, espaçadores e molde (20 mm de diâmetro interno) são fabricados em grafite. Os punções, para evitar o contato com o pó (composição) a ser prensado, foram revestidos com uma camada de nitreto de boro (BN) em suspensão com etanol, com o objetivo de evitar a oxidação do nitreto de silício (Si_3N_4), bem como, agir como lubrificante do molde.

Os corpos-de-prova, previamente compactados a frio, foram inseridos entre os espaçadores de grafite. O processo de sinterização por prensagem uniaxial a quente foi realizado em atmosfera de nitrogênio, na temperatura de aproximadamente 1750 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e patamar de 30 min, sob uma carga de 20 MPa.

Utilizou-se um equipamento, mostrado na figura III.7, na qual é constituído de um forno resistivo (temperatura máxima de 2700 °C), uma prensa de alimentação hidráulica (carga de 30 MPa); sistema de controle de temperatura (pirômetro óptico), pressão e deslocamento e sistema de bomba de vácuo.

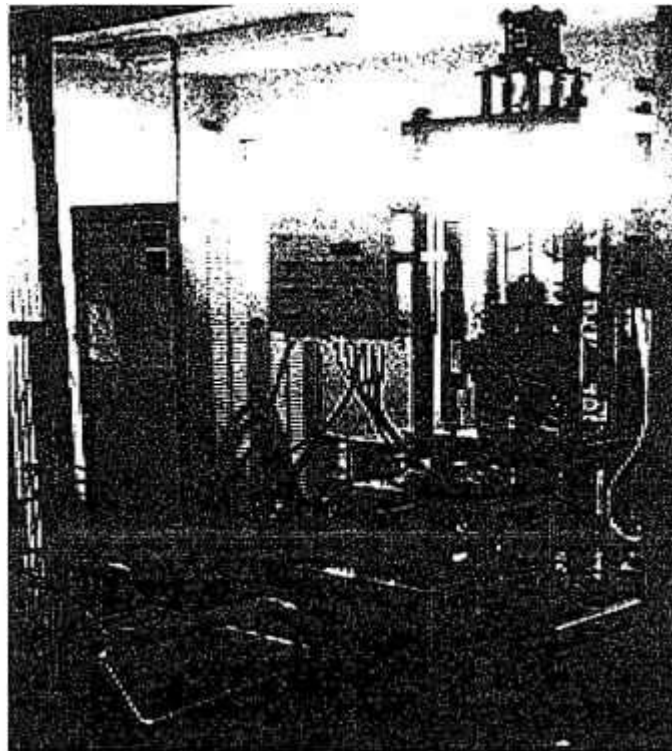


Figura III.7 - Vista geral do equipamento utilizado no processo de sinterização por prensagem uniaxial a quente.

III.3 - Retífica

Após as etapas de sinterização, os corpos-de-prova foram retificados por rebolo diamantado, utilizando uma retífica plana com regulagem de avanço micrométrico, mostrado pela figura III.8, visando eliminar defeitos superficiais que poderiam influenciar e alterar os resultados obtidos nas etapas de caracterização.

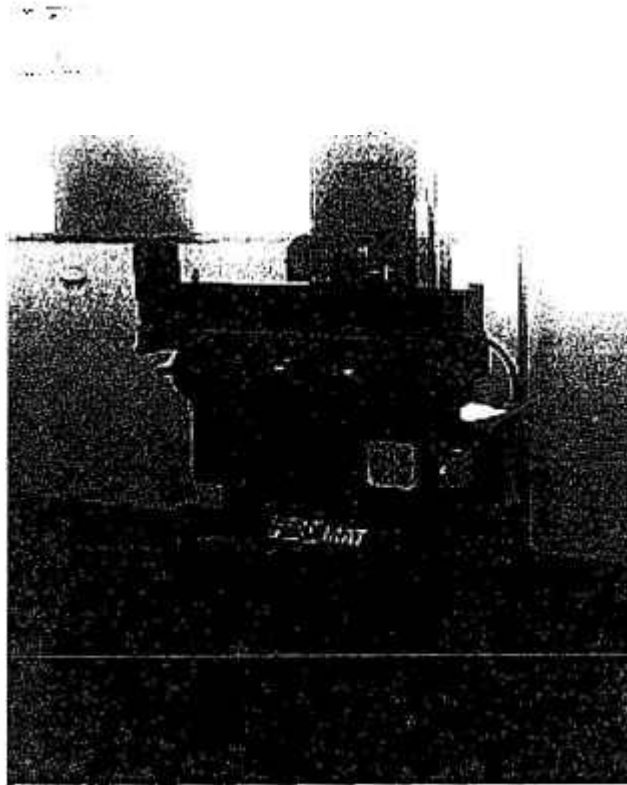


Figura III.8 - Vista geral da retífica com avanço micrométrico e rebolo diamantado.

A lista de equipamentos, utilizados no desenvolvimento e processamento das composições, bem como suas especificações, estão apresentados no Apêndice A.

III.4 – Caracterização

Esta etapa foi de suma importância para o desenvolvimento do trabalho, possibilitando determinar e analisar as propriedades físicas e mecânicas nos corpos-de-prova obtidos. A metodologia para os ensaios é uma adaptação da norma NBR 6220 da ABNT, para ser utilizada em materiais cerâmicos de alto desempenho [165].

Com relação as propriedades físicas , foram determinados a distribuição e tamanho médio das partículas de cada composição antes do processo de compactação. Após o processo de sinterização, determinou-se a massa específica aparente, realizou-se análises por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Com relação as propriedades mecânicas, foram determinados a microdureza, tenacidade à fratura, resistência à ruptura em flexão e os coeficientes de atrito e taxa de desgaste através dos ensaios tribológicos pino contra disco.

A lista de equipamentos, utilizados na etapa de caracterização das composições, bem como suas especificações, estão apresentados no Apêndice B.

III.4.1 - Propriedades físicas

III.4.1.1 - Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio de partículas foram determinados utilizando-se o equipamento Cilas 1064, mostrado na figura III.9. Este equipamento é acoplado a um microcomputador e os resultados são obtidos utilizando-se feixes de raios laser na suspensão durante o processo de decantação.

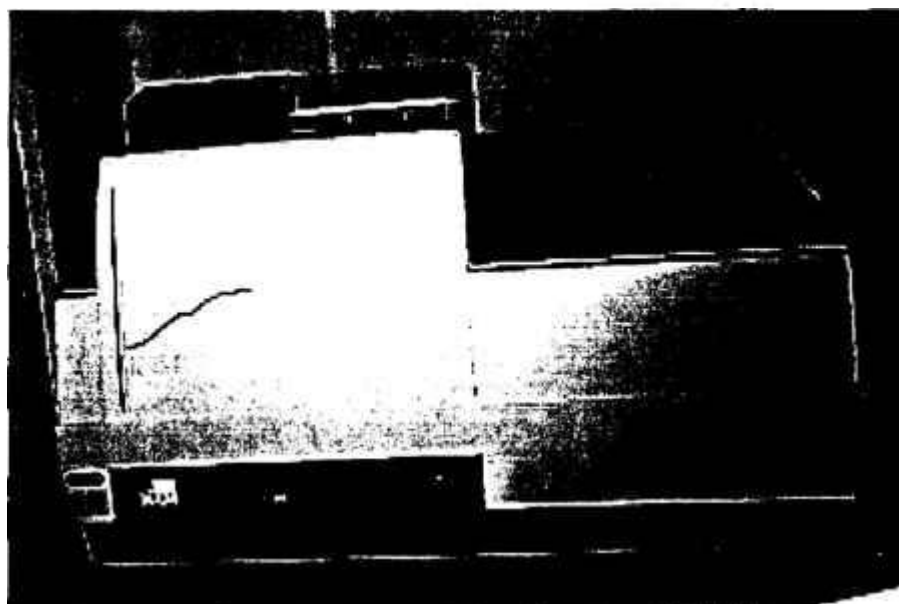


Figura III.9 - Equipamento Cilas utilizado nas análises granulométricas dos pós.

III.4.1.2 - Determinação da massa específica aparente

Para a determinação da massa específica aparente nas composições estudadas utilizou-se a norma ASTM C20-87. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica eletrônica, com precisão de 10^{-5} g, mostrado pela figura III.10.

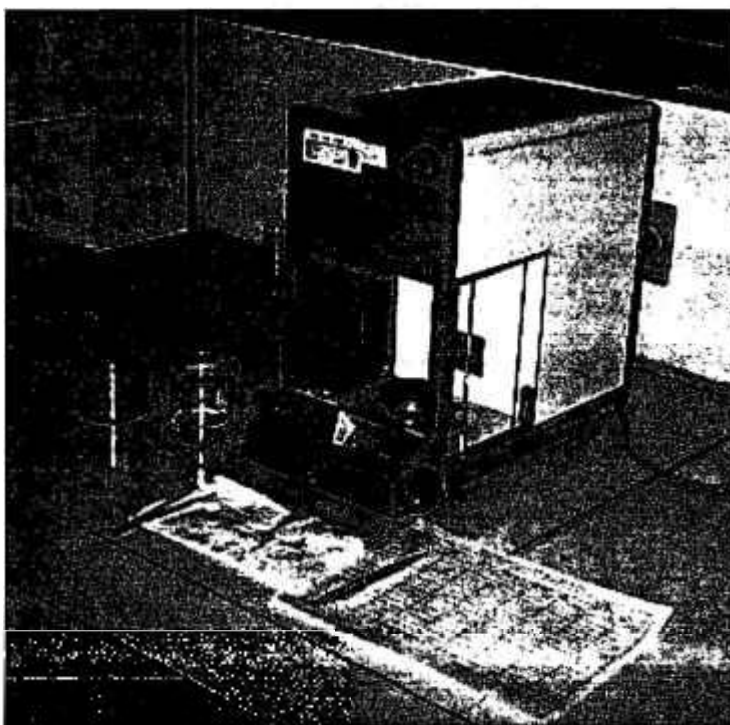


Figura III.10 - Vista geral da balança analítica eletrônica utilizada na pesagem dos corpos-de-prova para determinação da massa específica aparente.

Os corpos-de-prova retificados foram submetidos a uma pré-lavagem, para eliminar possíveis resíduos de impurezas deixados pelo rebolo diamantado. Em seguida, foram imersos em um recipiente com água destilada e fervidos durante 2 horas, para a eliminação do ar contido nos poros, e permanecido a temperatura ambiente por 24 horas.

Para a determinação da massa imersa (M_i), os corpos-de-prova foram imersos em um volume de água destilada e apoiados por um suporte adaptado a balança. Pesou-se primeiro o suporte vazio e, em seguida, o suporte com os corpos-de-prova. A massa imersa (M_i) é a diferença entre estas duas leituras.

Após a determinação da massa imersa (M_i), os corpos-de-prova foram retirados e envolvidos em um papel toalha para a remoção de partículas de água que se encontravam na superfície e levados para uma estufa à 100 °C durante 2 horas. Em seguida, os corpos-de-prova foram resfriados em um dissecador por um período de 30 minutos e pesados para a determinação da massa seca (M_s).

O cálculo para a determinação da massa específica aparente é dada por:

$$\text{massa específica aparente} = M_s / M_s - M_i \quad [\text{III.4}]$$

IV.4.1.3 - Análises por difração de raios-X

Por intermédio de um difratômetro de raios-X Philips PW1380/80, mostrado na figura III.11, empregando-se uma radiação $K\alpha$ com tubo emissor de filamento de cobre ($\lambda=1,54439 \text{ \AA}$), em conjunto com fichas de identificação compiladas pela JCPDS - International Centre for Diffraction Data [166-167], foi possível detectar e analisar as fases presentes em cada corpo-de-prova obtido.



Figura III.11 - Vista geral do equipamento de difração de raios-X.

Após a determinação das fases presentes, foram realizadas análises aproximadas do percentual de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ através da comparação das intensidades relativas dos picos, considerando as reflexões mais intensas das respectivas fases, utilizando-se a relação $I_{\beta}/[I_{\alpha}+I_{\beta}]$, segundo procedimento adotado por Gazarra e Messier [168].

Utilizou-se para a obtenção das áreas, sob os picos mais intensos detectados pelo difratograma, um analisador de imagem Scion Image Beta 3b. As áreas utilizadas para o cálculo final foram a média de cinco medidas para cada pico.

III.4.1.4 - Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura, as seções transversais dos corpos-de-prova sinterizados foram submetidas ao preparo ceramográfico da superfície. Na figura III.12 é mostrado o microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho.

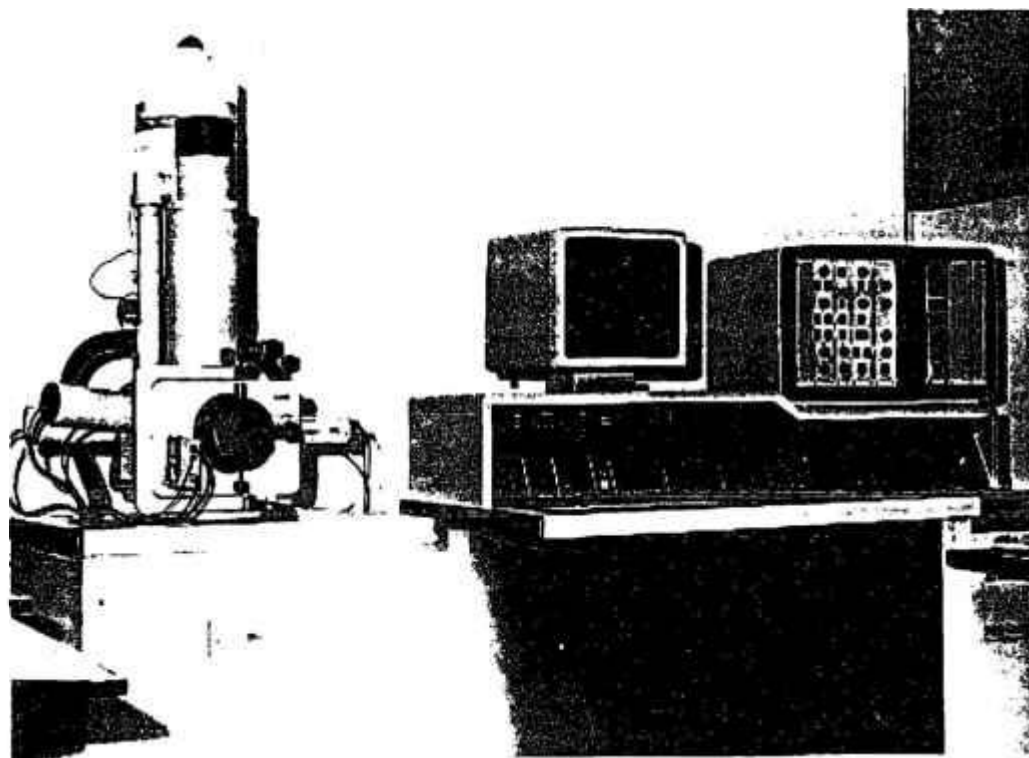


Figura III.12 - Vista geral do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Após a ceramografia, os corpos-de-prova foram submetidos ao ataque químico com o reagente NaOH e KOH, na razão 1:1, na temperatura de 500 °C, durante 4 minutos [169].

Para observar a morfologia da microestrutura, houve a necessidade de metalizar os corpos-de-prova, com filmes de ouro-paládio, tornando-os condutores para a obtenção das imagens.

Foram realizadas, também, em corpos-de-prova atacados via plasma por CF₆, análises para observar a propagação e interação das trincas, produzida por indentação Vickers, quando em contato com os whiskers, procurando identificar os possíveis mecanismos de tenacificação atuantes em Si₃N₄-SiC_(w).

III.4.1.5 – Análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O objetivo desta análise foi observar e identificar o tipo de interação presente na interface whiskers/matriz e correlacioná-la aos possíveis mecanismos de tenacificação atuantes.

Para esta análise, os corpos-de-prova apresentaram dimensões finais de 4 à 6 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, sendo em seguida submetidos a uma máquina de corte fino, Accutom Struers, com disco diamantado de 300 µm, obtendo-se fatias da ordem de 500 µm de espessura e, desbastado em rebolo diamantado até atingir um diâmetro médio de 3mm.

Por intermédio de um dimpler, mostrado na figura III.13, os corpos-de-prova foram desbastados e polidos, em ambas as faces, até uma espessura da ordem de 80 µm. Em seguida, uma das faces foi desbastada até obter uma região central com espessura final em torno de 20-30 µm. Todo o processo de desbaste e polimento foi realizado com líquido diamantado e o descolamento realizado por imersão em acetona P.A.

Os corpos-de-prova, com dimensões finais de 3mm de diâmetro e espessura de 20 à 30 µm, foram fixados no porta-amostra com cola de carbono, e submetidos a um desbaste iônico, utilizando-se um feixe duplo de canhão iônico com ângulo inicial de 15⁰, até furar, e ângulo final de 8⁰ por aproximadamente 45 minutos.

Esta etapa foi realizada utilizando-se um Ion-Beam Gatan 600 DIF, em atmosfera de nitrogênio líquido, vácuo de 10^{-6} Torr, corrente de 0,5 mA e voltagem de 5kV, mostrado na figura III.14.

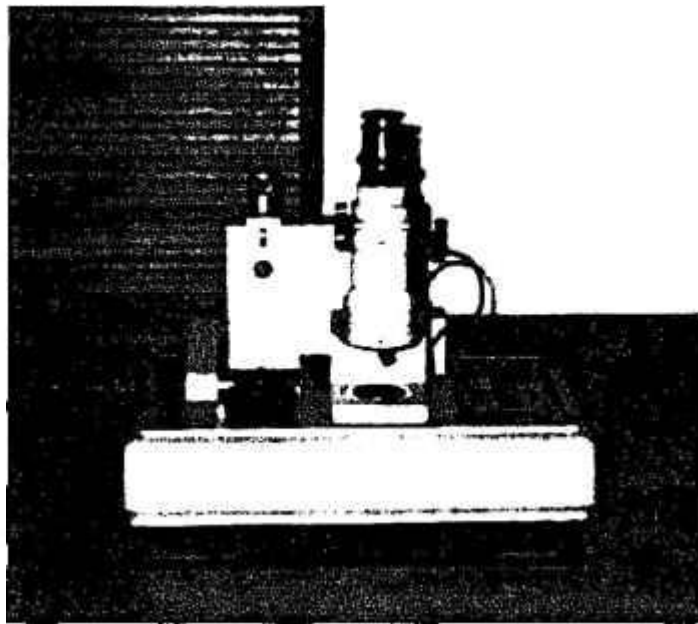


Figura III.13 – Vista geral do equipamento dimpler Gatan.

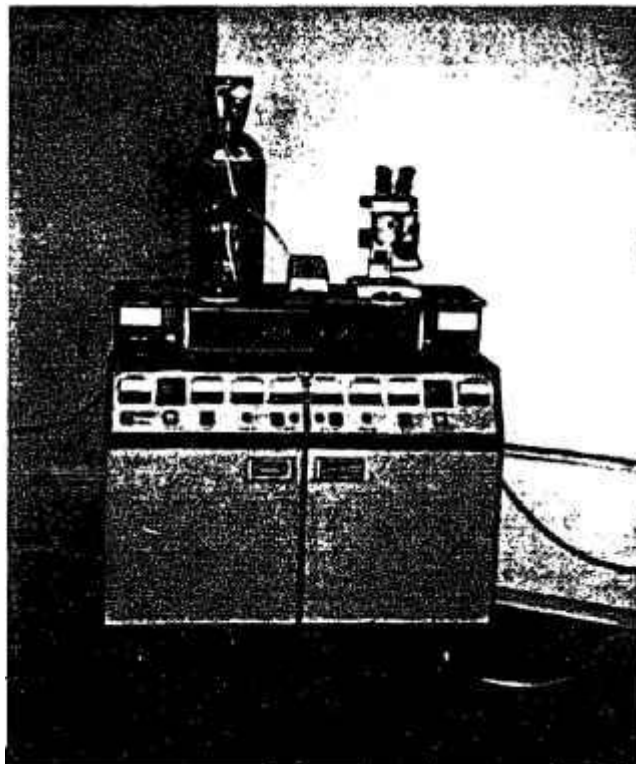


Figura III.14 – Equipamento Ion-Beam Gatan 600 DIF.

Finalmente, após o desbaste iônico, os corpos-de-prova foram analisados no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, marca HITACHI 300 kV, mostrado na figura III.15, utilizando-se técnicas de campo claro, campo escuro, imagem de alta resolução e difração de elétrons de área selecionada.

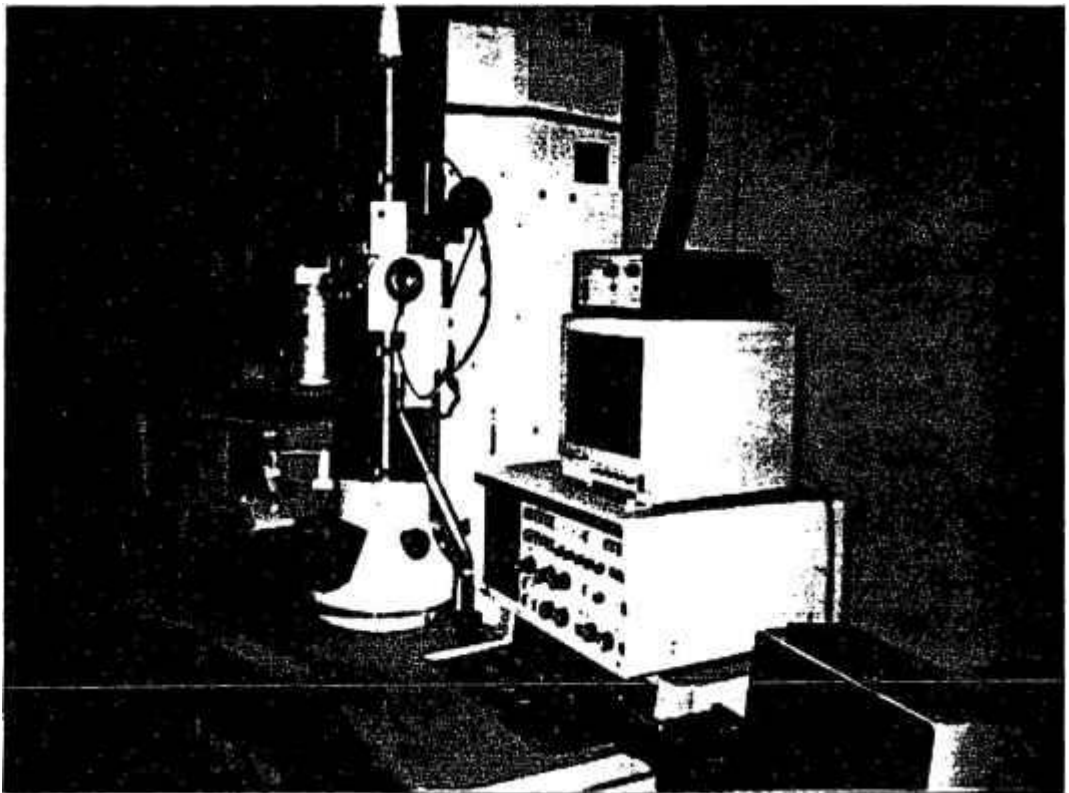


Figura III.15 – Microscópio eletrônico de transmissão - HITACHI 300 kV.

III.4.2 - Propriedades Mecânicas

III.4.2.1 - Microdureza Vickers

A técnica de impressão Vickers tem sido muito usada para a determinação da dureza superficial em materiais cerâmicos [170]. Esta determinação é baseada no tamanho da deformação permanente provocada na superfície do material pelo penetrador piramidal de diamante, com seção quadrada.

Os corpos-de-prova foram submetidos a cinco impressões, com carregamento de carga de 1 quilograma, sendo a primeira na superfície e as demais nas seções transversais do corpo-de-prova, caracterizando um perfil de dureza da superfície para o núcleo.

A dureza Vickers é dada pela equação [171]:

$$H_v = [2 P \text{ sen } \theta/2] / \underline{a}^2 \quad [\text{III.5}]$$

onde H_v é a dureza Vickers (Kgf/mm^2), P é a carga aplicada pelo penetrador Vickers (kgf), θ é o ângulo de inclinação da pirâmide Vickers (136°) e \underline{a} é o comprimento médio da diagonal da impressão (mm).

Os valores obtidos de microdureza Vickers em Kgf/mm^2 foram convertidos para GPa , utilizando a seguinte equação:

$$\text{GPa} = 1,02 \times 10^{-2} \text{ Kgf/mm}^2 \quad [\text{III.6}]$$

O aparelho utilizado para a determinação de microdureza Vickers foi um microdurômetro digital, mostrado pela figura III.16.

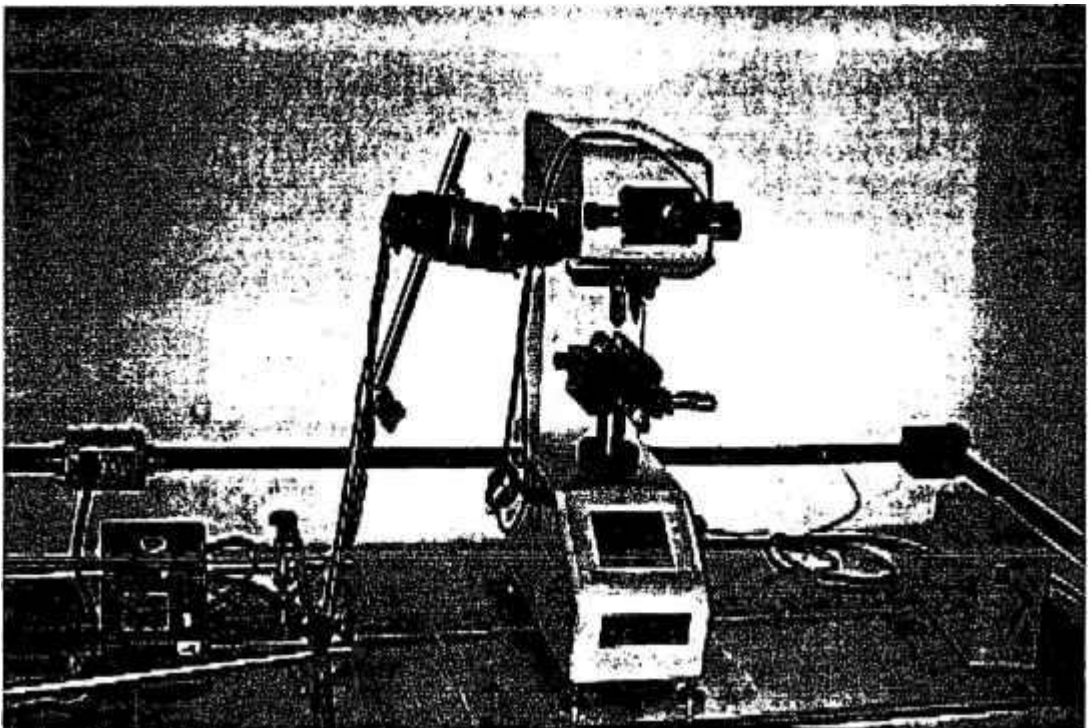


Figura III.16 - Vista geral do equipamento utilizado para determinação de microdureza Vickers.

III.4.2.2 - Tenacidade à Fratura (K_{Ic})

A tenacidade à fratura é uma propriedade importante, principalmente para os cerâmicos utilizados em aplicações estruturais. É um indicador da sua ductilidade ou fragilidade, ou seja, da sua capacidade de, sob carga, fraturar com ou sem suporte de deformação plástica [170].

Vários métodos tem sido propostos para a avaliação da tenacidade à fratura [170]. Neste trabalho, adotou-se os métodos de impressão por indentação Vickers e de barra entalhada por ensaio de flexão em 4 pontos.

Estes dois métodos foram escolhidos porque dependendo do mecanismo de tenacificação atuante neste tipo de material, a trinca introduzida por impressão pode gerar resultados não confiáveis e contraditórios. A comparação entre estes dois métodos pode esclarecer dúvidas, principalmente quando ocorre o desvio do plano de propagação da trinca, induzida pela indentação, em contato com os whiskers, características estas observadas quando o mecanismo de deflexão de trinca é predominante.

- Método de indentação Vickers

O método de avaliação da tenacidade à fratura com o uso de um penetrador (indentador), envolve medidas de trincas como função direta da carga aplicada. Entretanto, para se medir o comprimento de trincas produzidos pelo indentador, fez-se necessário que a superfície a ser examinada tivesse um acabamento superficial tal que permitisse ser visualizada. Desta forma, os corpos-de-prova foram cortados com disco diamantado na direção axial, e embutidos em baquelite para posterior lixamento e polimento com pasta diamantada em uma politriz de alta velocidade.

Utilizando microdurômetro digital em conjunto com visor dotado de lente graduada, mostrado pela figura III.17, foram realizados cinco impressões Vickers, com carregamento de carga de 2,0 Kg, tomando-se o valor médio do comprimento das duas trincas radiais que se originam do vértice de diagonal de impressão Vickers.

A equação utilizada para determinar a tenacidade à fratura (K_{Ic}) é dada por [123]:

$$K_{Ic} = [0,0726 \times P] / c^{3/2} \quad \text{[III.7]}$$

onde K_{Ic} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), P é a carga aplicada (N) e c é a metade do comprimento de fissura provocada pela indentação (m).

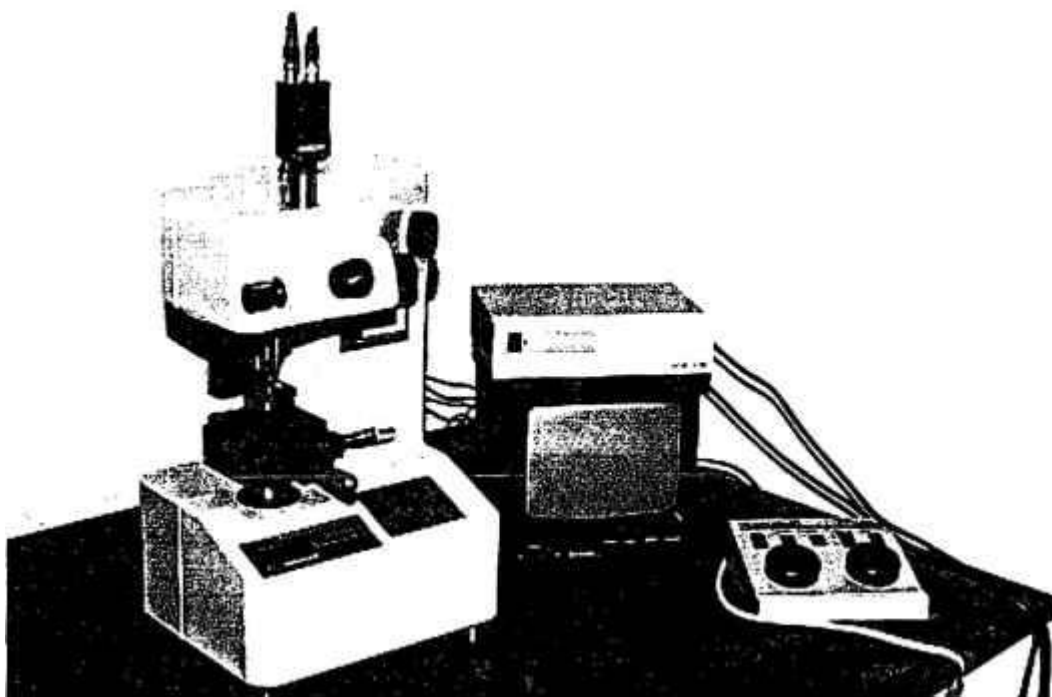


Figura III.17 - Vista geral do equipamento utilizado na determinação da tenacidade à fratura.

- Método de barra entalhada por ensaio de flexão em 4 pontos

Este método consiste em determinar a tenacidade à fratura (K_{Ic}) pela máxima carga suportada por um corpo entalhado, mostrado pela figura III.18, aplicada através de um carregamento rápido, provocando o início e propagação catastrófica de uma trinca na ponta do entalhe.

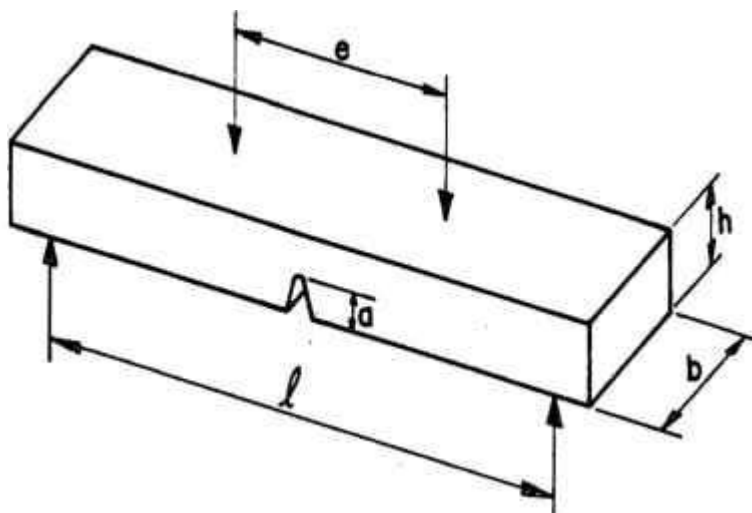


Figura III.18 – Configuração esquemática do ensaio de barra entalhada [74].

A carga máxima de flexão é usada para calcular a tenacidade à fratura (K_{Ic}), que pode ser obtida a partir das relações [74]:

$$K_{Ic} = Y \sigma a^{1/2} \quad \text{[III.8]}$$

$$Y = 1,99 - 2,47X + 12,97X^2 - 23,17X^3 + 24,80X^4 \quad \text{[III.9]}$$

$$\sigma = (3/2) P (L-e) / bh^2 \quad \text{[III.10]}$$

onde:

P é a carga aplicada (N), L é a distância dos apoios inferiores (m), e é a distância dos apoios superiores (m), h é a altura da amostra (m), b é a largura da amostra (m), Y é o fator de correção, a é a profundidade do entalhe (m) e X é o entalhe relativo (a/h).

Para a determinação da tenacidade à fratura pelo método de barra entalhada, escolheu-se as quatro composições que apresentaram melhores resultados de tenacidade à fratura pelo método de indentação. Dez corpos-de-prova de cada composição, com geometria de barra prismática retangular, foram entalhados com disco de diamante de 0,15 mm de espessura e a profundidade do entalhe variou entre 45 e 55% da altura dos corpos-de-prova. A medida de profundidade foi realizada com um micrômetro óptico com precisão de 0,01 mm.

III.4.2.3 - Resistência à Ruptura em Flexão

Neste trabalho, escolheu-se o ensaio de resistência à ruptura em flexão de quatro pontos, onde os corpos-de-prova na forma de barras prismáticas, são apoiados em dois pontos inferiores e a carga aplicada em dois pontos superiores, conforme mostrado pela figura III.19.

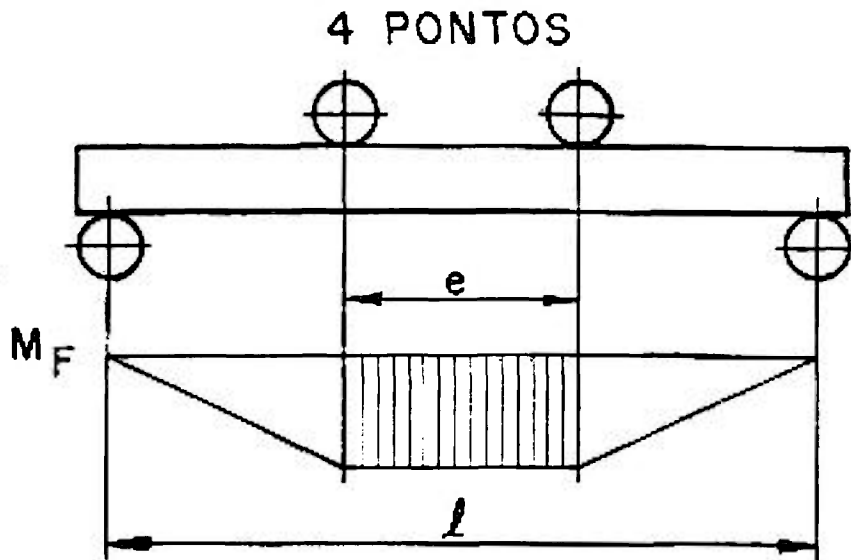


Figura III.19- Desenho esquemático da configuração de ensaio para quatro pontos e as respectivas distribuições de momentos fletores.

A resistência à ruptura em flexão é dada pela seguinte equação [170]:

$$\sigma = (3/2) P (\underline{L}-\underline{e}) / \underline{b}h^2 \quad [\text{III.10}]$$

onde:

P é a carga aplicada (N), \underline{L} é a distância dos apoios inferiores (m), \underline{e} é a distância dos apoios superiores (m), \underline{h} é a altura da amostra (m) e \underline{b} é a largura da amostra (m).

Os corpos-de-prova obtidos por sinterização normal foram confeccionados na forma de barras prismáticas. Por outro lado, os corpos-de-prova com seção circular (sinterizados por prensagem uniaxial a quente), tiveram que ser cortados com disco de diamante para apresentar a geometria necessária para o ensaio.

Após esta etapa, as arestas do corpos-de-prova, foram retificadas com o objetivo de aliviar os efeitos de concentração de tensões, que poderiam nos fornecer um valor errôneo de resistência à ruptura em flexão, sendo em seguida submetido ao ensaio. Utilizaram-se dez corpos-de-prova de cada composição.

Para este ensaio, utilizou-se uma máquina de ensaios mecânicos universal, modelo Instron 4301, com velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, mostrado pela figura III.20.

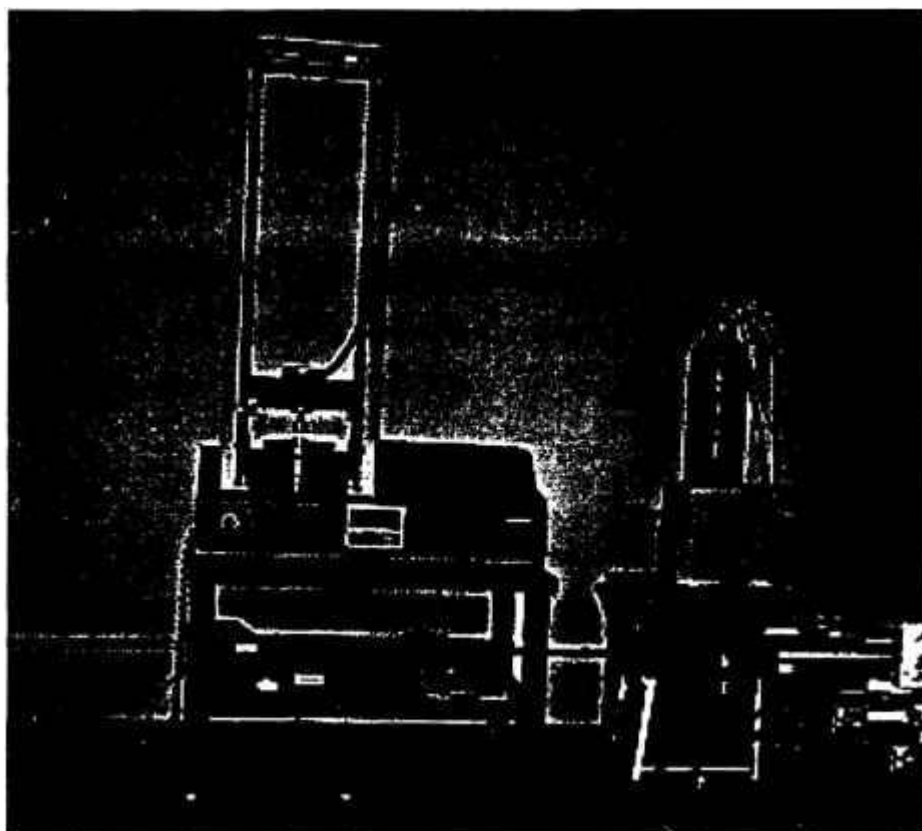


Figura III.20 - Equipamento utilizado para a determinação da resistência à ruptura em flexão.

III.4.2.4 – Ensaio tribológicos pino contra disco

Embora seja possível encontrar uma grande variedade de equipamentos laboratoriais para a realização de testes de atrito e desgaste, o tribômetro pino contra disco é sem dúvida o tipo de máquina mais comum, freqüentemente utilizado na caracterização tribológica de vários tipos de materiais incluindo metais, polímeros, compósitos e cerâmicos [172-175].

Para os testes de atrito e desgaste, utilizou-se um tribômetro pino contra disco, marca Plint & Partners Ltd, modelo TE HT, mostrado pela figura III.21.

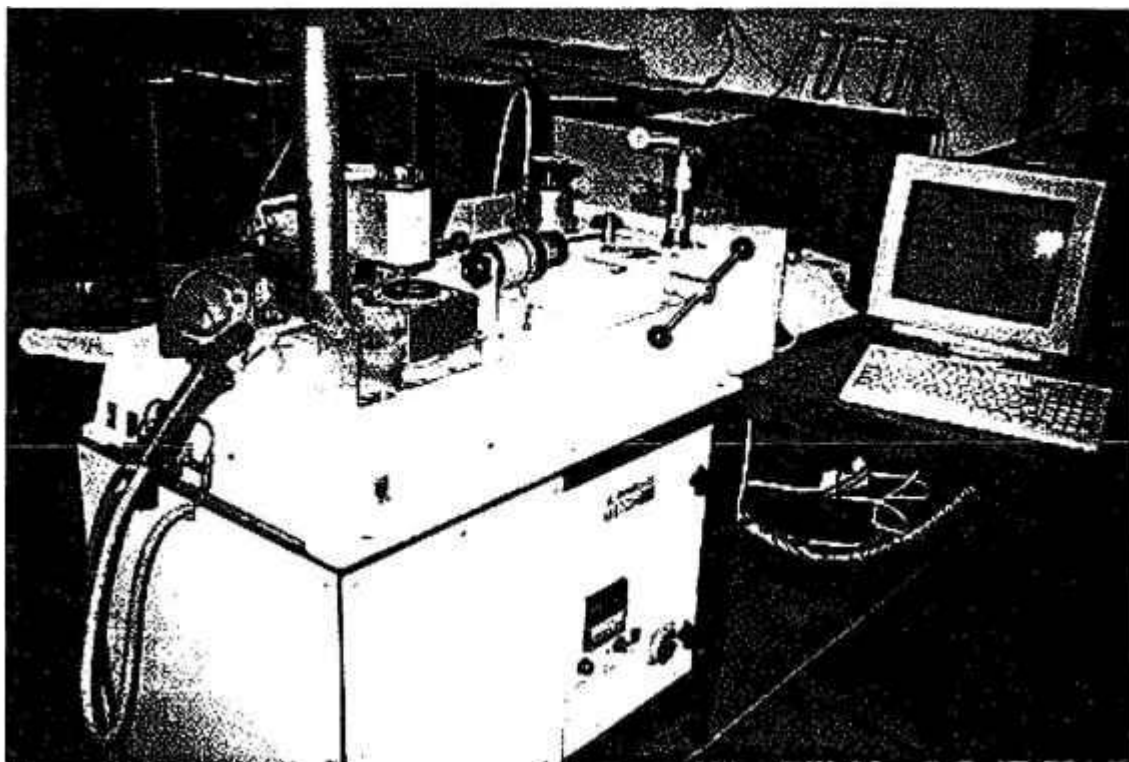


Figura III.21 –Tribômetro TE HT – Plint & Partners,
para ensaios tribológicos pino contra disco.

O tribômetro pino contra disco é um equipamento bastante simples, cujo princípio de funcionamento é baseado no carregamento de um pino estacionário sobre um disco que possui movimento de rotação unidirecional.

Após a preparação dos pinos, os mesmos foram limpos utilizando-se álcool etílico e ultrason durante 15 minutos, com subsequente secagem num ventilador de ar quente, por um período de tempo que variava entre alguns minutos e diversas horas, consoante a porosidade da amostra. Para garantir que os pinos estivessem isentos de umidade, os mesmos foram colocados em um dissecador por um período de 12 horas.

Os discos de ferro fundido, utilizados nos ensaios, foram obtidos por usinagem de tarugos, seguindo de retificação, lixamento e polimento das suas superfícies, apresentando dimensões finais de 80 mm de diâmetro e espessura de 8 mm, com um furo central de aproximadamente 8mm, conforme mostrado na figura III.23. Estas dimensões foram utilizadas de acordo com as dimensões do tribômetro.

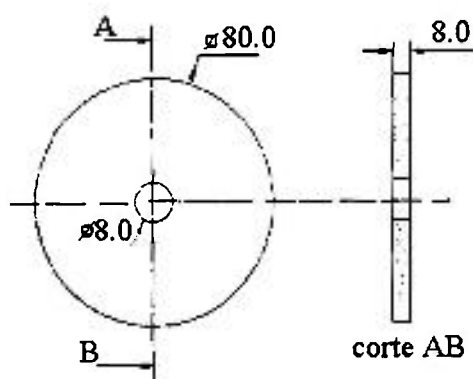


Figura III.23 – Geometria e dimensões do disco de ferro fundido.

O ensaio consiste na fixação do disco de ferro fundido ao prato rotativo porta-discos, que possui liberdade de rotação no plano horizontal, e na fixação do pino ao braço de carga, com colocação da respectiva carga nominal. O pino fica sobre o disco com dois graus de liberdade, sendo o primeiro vertical, na qual permite o seu contato direto com a superfície do disco, e o segundo horizontal, que se manifesta por ação de atrito no contato, ativando a célula de carga com deformação que é função do binário de atrito. Por programação de computador foram inseridos os parâmetros do ensaio, aquisição de dados e controle do tribômetro.

Todos os testes foram realizados com os mesmos parâmetros, permitindo assim uma comparação entre os diversos corpos-de-prova. Adotou-se uma distância e velocidade de deslizamento de 3000 m e 2 ms^{-1} , respectivamente, com carga nominal aplicada de 5 N. Não se utilizou lubrificante e a temperatura e umidade do ar foram ambiente.

No final de cada teste, os pinos eram desmontados, limpos em ultrason com álcool etílico e pesados, para a avaliação do desgaste. O coeficiente de atrito, f , foi quantificado pelo quociente entre a força tangencial de atrito, F_a , desenvolvida no contato e o valor da carga normal aplicada (W) [176]:

$$f = F_a / W \quad \text{[III.11]}$$

Para a caracterização tribológica, geralmente utiliza-se o valor médio do coeficiente de atrito correspondente ao regime estacionário, que se manifesta após uma certa distância de deslizamento, variável de teste para teste, mas sempre inferior a 100m no presente estudo [176].

Para a quantificação do desgaste nos pinos e discos, foi adotado a taxa de desgaste, K , definido como o volume de desgaste (V) por unidade e carga (W) e por unidade de distância de deslizamento (x) [177-178]. Trata-se assim de uma taxa de desgaste normalizada em relação à carga, dada por:

$$K = V / x W \quad \text{[III.12]}$$

onde as unidades usuais para K são [$\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$], considerando o volume de desgaste (V) em [m^3], carga normal (W) em [N] e distância de deslizamento (x) em [m].

O volume de desgaste nos pinos foi avaliado por perda de peso, efetuando pesagens antes e no final de cada teste. Com base nos resultados das pesagens e no conhecimento da densidade de cada pino, determinou-se a taxa de desgaste dos pinos, K_p , por intermédio da equação (III.12).

A quantificação do volume de desgaste nos discos baseou-se no mesmo princípio que para os pinos. Porém, seu método foi diferente em consequência do peso dos discos tornar impraticável a sua pesagem numa balança de sensibilidade adequada. A técnica adotada, consistiu na obtenção do perfil médio de desgaste por intermédio de um rugosímetro e, a partir deste e da equação (III.12), determinou-se o volume de desgaste e a taxa de desgaste dos discos, K_d .

As análises das superfícies de desgaste dos pinos foram realizadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura, onde procurou-se observar os possíveis mecanismos de desgaste atuantes no contato cerâmico/metal.

III.5 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho

O fluxograma a seguir, mostrado pela figura III.24, mostra todas as etapas realizadas neste trabalho.

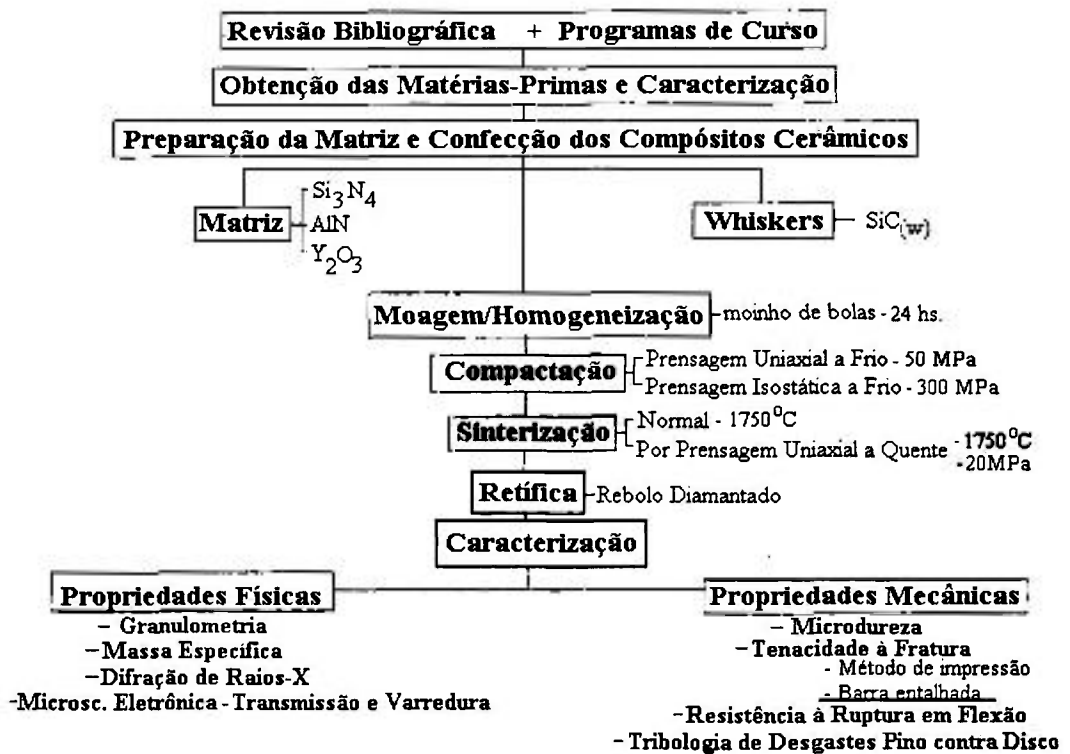


Figura III.24 - Fluxograma descrevendo todas as etapas realizadas neste trabalho.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

IV.1 - Caracterização das matérias-primas

IV.1.1 - Análise química

As características dos pós de nitreto de silício (Si_3N_4), nitreto de alumínio (AlN), óxido de ítrio (Y_2O_3) e whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$), estão apresentados na tabela IV.1. Estes dados foram fornecidos pelos respectivos fabricantes.

Tabela IV.1 - Características das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Matéria-prima	Área específica (m^2/g)	Fabricante	Grade	Lote	Elementos presentes (% em peso)	Massa específica (g/cm^3)
Si_3N_4	14.03	H.C. Starck	M 11	279/95	N - 38,99 C - 0.17 O - 1.14 Fe - 13 ppm Al - 380 ppm Ca - 35 ppm	3.19
AlN	2.60	H.C. Starck	B	63121/96	N - 33.6 O - 1.1 Fe - 800 ppm C - 30 ppm	3.26
Y_2O_3	15.50	H.C. Starck	C (fino)	2010/95	-	5.01
$\text{SiC}_{(w)}$	-	ICD Group Inc. (EUA)	-	-	SiC - 99.1 SiO ₂ - 0.895 Ca - 0.003 Fe - 0.001 Mg - 0.001	3.20

IV.1.2 - Análise granulométrica

Os resultados obtidos pelas análises granulométricas realizadas nas matérias-primas como recebida, apresentaram uma distribuição estreita de tamanho de partículas, com um tamanho médio de partículas em torno de $0,89 \mu\text{m}$ (Si_3N_4), $1,21 \mu\text{m}$ (AlN) e $0,59 \mu\text{m}$ (Y_2O_3). As curvas de distribuição granulométrica estão apresentadas pelas figuras IV.1 à IV.3.

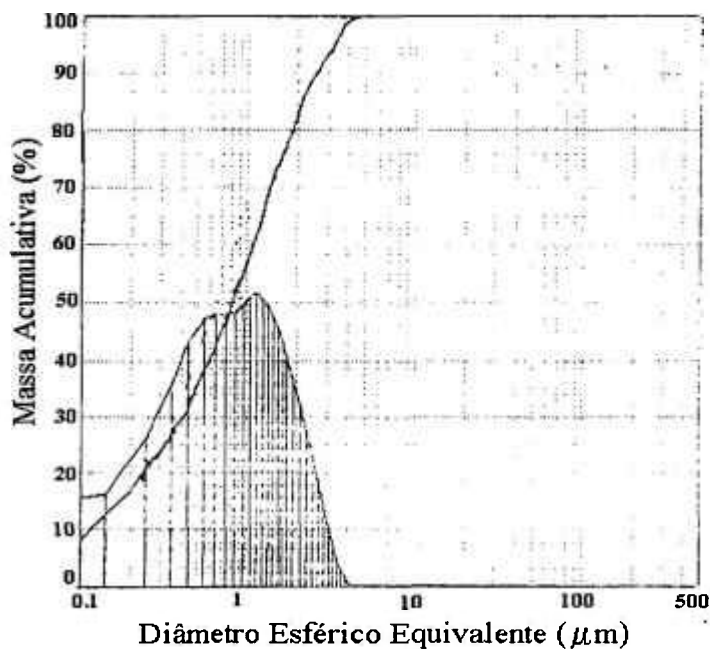


Figura IV.1 - Curva de distribuição granulométrica do nitreto de silício (Si_3N_4).

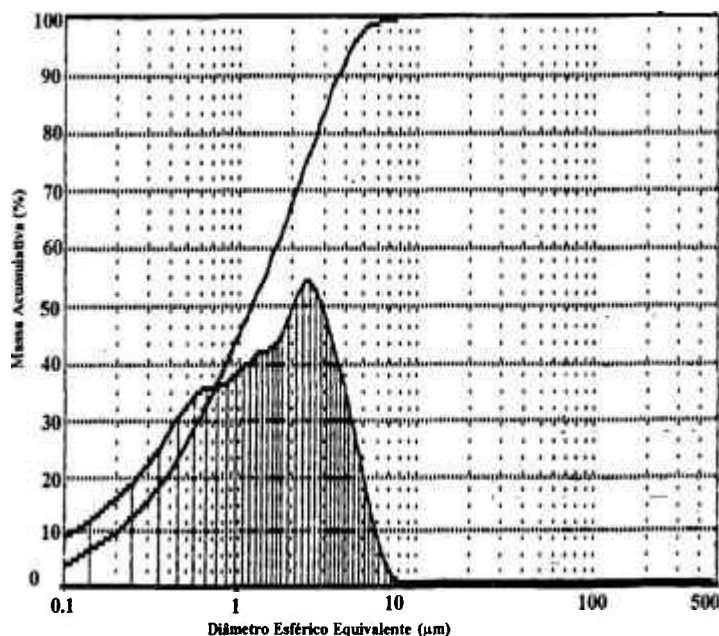


Figura IV.2 - Curva de distribuição granulométrica do nitreto de alumínio (AlN).

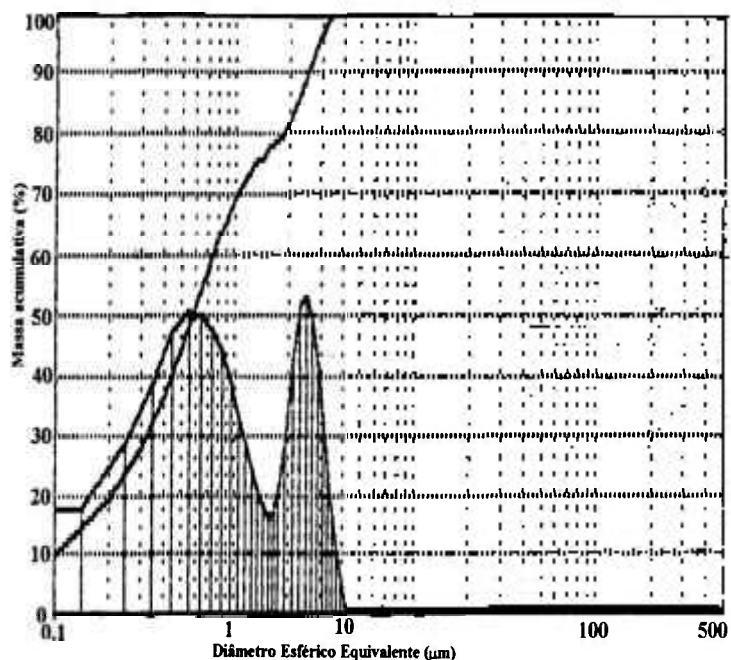


Figura IV.3 - Curva de distribuição granulométrica do óxido de ítrio (Y_2O_3).

IV.1.3 - Análise por difração de raios-X

IV.1.3.1 - Nitreto de silício (Si_3N_4)

Analisando a figura IV.4, pode-se observar que o nitreto de silício (Si_3N_4) é constituído, predominantemente, de fase α - Si_3N_4 , apresentando, também, pequena quantidade de fase β - Si_3N_4 .

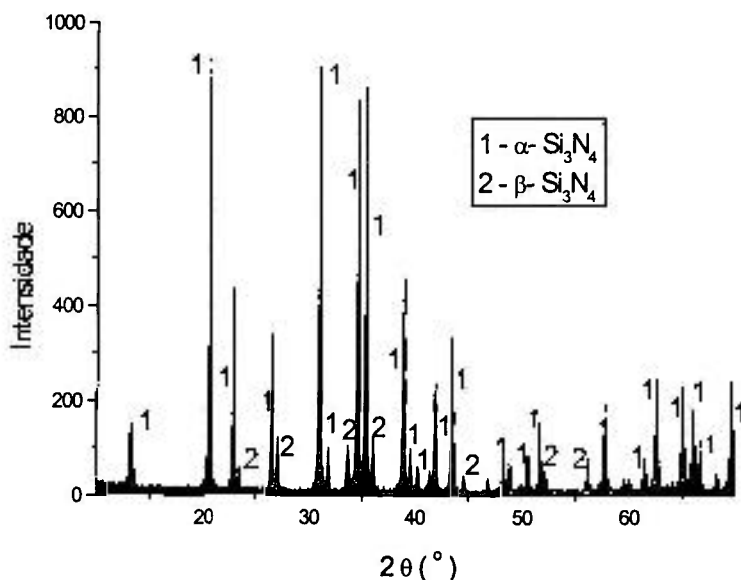


Figura IV.4 - Difratoograma de raios-X do nitreto de silício (Si_3N_4).

O nitreto de silício (Si_3N_4) possui uma estrutura hexagonal, cristalizando-se em duas formas polimórficas α e β , cujas características estão apresentadas na tabela IV.2 [179-180].

Tabela IV.2 - Características das fases α e β - Si_3N_4 [179-180].

Características	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
Parâmetro de rede "a" (Å)	7.75 - 7.77	7.59 - 7.61
Parâmetro de rede "c" (Å)	5.16 - 5.69	2.71 - 2.92
c/a	0.70	0.37
Célula unitária	$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$	Si_6N_8
Grupo espacial	P31c	P63m
Densidade teórica (g/cm^3)	3.18 - 3.19	3.19 - 3.20
Temp. Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	1900	1900
Estrutura cristalina	hexagonal	hexagonal

IV.1.3.2 - Nitreto de alumínio (AlN)

O nitreto de alumínio (AlN) apresentou-se na forma alotrópica β -AlN, que corresponde a uma estrutura hexagonal, com o difratograma de raios-X apresentado na figura IV.5.

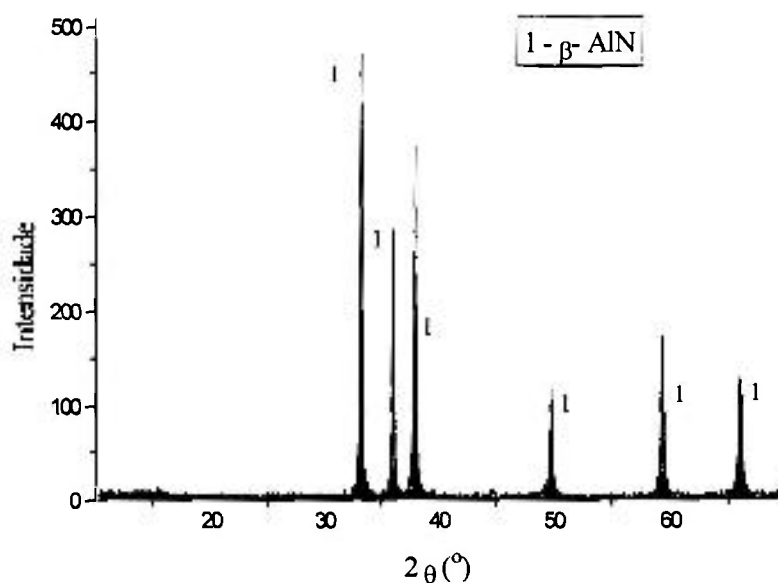


Figura IV.5 -Difratograma de raios-X do nitreto de alumínio (AlN).

IV.1.3.3 - Óxido de ítrio (Y_2O_3)

Pela figura IV.6 pode-se observar os picos referentes ao óxido de ítrio (Y_2O_3), que apresenta uma estrutura cúbica.

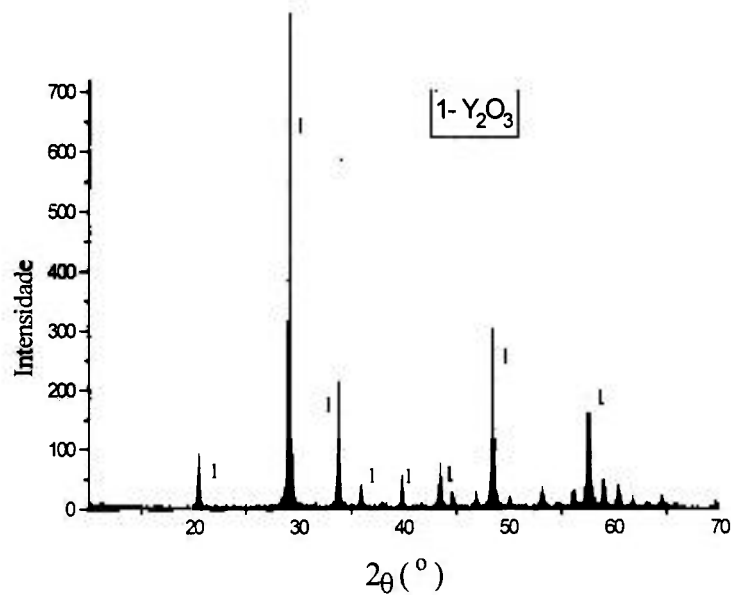


Figura IV.6- Difratoograma de raios-X do óxido de ítrio (Y_2O_3).

IV.1.3.4 – Whiskers de carbeto de silício ($SiC_{(w)}$)

Analisando o difratograma de raios-X, detectou-se os picos relativos a fase β , que apresenta uma estrutura cúbica e, em menor quantidade, a fase α , que apresenta uma estrutura hexagonal, estando mostrado na figura IV.7.

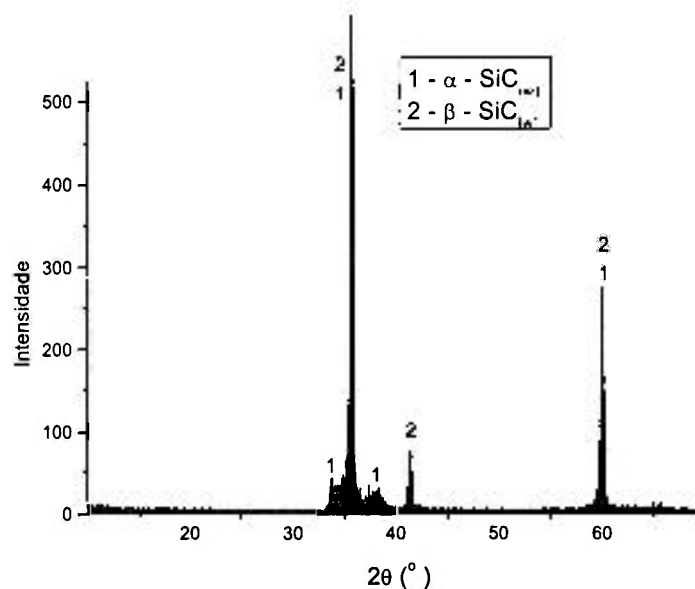


Figura IV.7 - Difratoograma de raios-X do whiskers de carbeto de silício ($SiC_{(w)}$).

IV.1.4 - Análise morfológica dos $\text{SiC}_{(w)}$

Analisando a figura IV.8, obtida por microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar o aspecto da morfologia dos $\text{SiC}_{(w)}$, como recebido.

Segundo o fabricante, realizado através de uma análise estatística, o diâmetro e o comprimento do $\text{SiC}_{(w)}$ está compreendido entre 0.3-0.6 μm e 5-15 μm , respectivamente, resultando uma razão de aspecto entre 10-40.

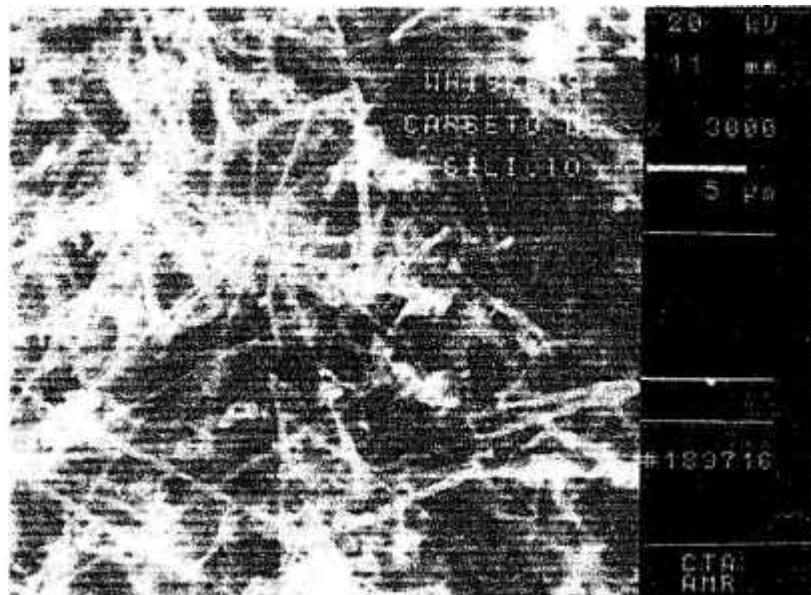


Figura IV.8 - Fotomicrografia mostrando a morfologia dos whiskers de carbeto de silício ($\text{SiC}_{(w)}$), como recebido.

IV.2 – Caracterização das composições

Esta etapa está dividida em duas partes, sendo na primeira caracterizadas as propriedades físicas e na segunda, as propriedades mecânicas.

IV.2.1 - Propriedades físicas

IV.2.1.1- Análise granulométrica

As análises granulométricas das composições, após o processo de moagem/homogeneização, apresentaram os seguintes resultados de distribuição e tamanho médio de partículas, mostrados na tabela IV.3. No apêndice C estão mostrados as curvas de distribuição do tamanho de partículas relativo a cada composição.

Tabela IV.3- Distribuição e tamanho médio de partículas das composições a serem sinterizadas.

Composição	Diâmetro até 10% (μm)	Diâmetro até 90% (μm)	Tamanho médio de partículas (μm)
A (92,5N2,5Y)	0,10	1,50	0,56
B (90N5Y)	0,10	1,50	0,54
C (92,5N2,5Y10W)	0,12	1,62	0,59
D (90N5Y10W)	0,13	1,59	0,58
E (92,5N2,5Y20W)	0,12	1,80	0,62
F (90N5Y20W)	0,12	1,81	0,62
G (92,5N2,5Y30W)	0,12	2,02	0,66
H (90N5Y30W)	0,12	1,88	0,64

Analisando os resultados obtidos pelas análises granulométricas, observou-se um decréscimo da ordem de 30 à 40% do tamanho médio de partículas, quando comparado ao material de partida, principalmente ao nitrato de silício ($\pm 0,90 \mu\text{m}$), indicando que os parâmetros utilizados na etapa de moagem/homogeneização foram eficazes, para todas as composições.

Este decréscimo, no tamanho médio de partículas, pode promover uma maior densificação dos corpos-de-prova na etapa de sinterização. Esta suposição está baseada no fato de que a força motriz para a densificação é favorecida pelo excesso de energia superficial que os pós exibem. Assim, quanto menor for a partícula, maior será a energia superficial e, conseqüentemente, maior será a força motriz para a densificação [80].

Observou-se, também, um aumento não significativo do tamanho médio de partículas com o acréscimo de fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$.

A distribuição de tamanho de partículas apresentou-se de forma estreita, com variação entre 0,12 à 2,00 μm . Esta forma de distribuição é resistente ao crescimento excessivo de partículas e a formação de uma microestrutura grosseira, contribuindo, também, para uma melhor densificação.

Segundo a literatura [65,181], pós de nitreto de silício, para aplicações termo-mecânicas, devem exibir características tais como tamanho médio de partículas entre 0,1 à 1,0 μm e distribuição de tamanho de partículas de forma estreita.

IV.2.1.2 - Determinação da massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada utilizando a norma ASTM C20-87, tomando-se em média três medidas. Determinou-se, também, a massa específica relativa, obtida pela relação entre a massa específica aparente e a calculada pela regra das misturas. Os resultados estão apresentados na tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Resultados obtidos de massa específica aparente (ρ_{aparente}) e relativa (ρ_{relativa}).

Composição	Sinterização normal		Prensagem uniaxial a quente	
	ρ_{aparente} (g/cm^3)	ρ_{relativa} (%)	ρ_{aparente} (g/cm^3)	ρ_{relativa} (%)
A (92,5N2,5Y)	3,08	96,00	3,14	97,50
B (90N5Y)	3,18	97,50	3,23	99,00
C (92,5N2,5Y10W)	3,05	95,00	3,11	96,60
D (90N5Y10W)	3,15	96,90	3,20	98,40
E (92,5N2,5Y20W)	2,73	84,80	3,06	95,20
F (90N5Y20W)	2,85	87,70	3,16	97,20
G (92,5N2,5Y30W)	2,68	83,50	2,99	93,20
H (90N5Y30W)	2,80	86,40	3,10	95,70

Analisando os resultados obtidos, observou-se que o aumento na porcentagem de aditivos promoveu um acréscimo nos valores de massa específica aparente, para todas as composições e em ambos processos de sinterização. Isto deve-se a maior quantidade de fase líquida formada, que intensificou o mecanismo de rearranjo de partículas e o processo de solução-reprecipitação.

As composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente apresentaram valores maiores de massa específica aparente, quando comparados às obtidas por sinterização normal. A aplicação de pressão externa, associada a alta temperatura, acelera a cinética de densificação pelo aumento do contato entre as partículas e pelo maior empacotamento destas durante o processo de sinterização.

Para uma melhor visualização, a figura IV.9 apresenta um histograma comparativo dos resultados de massa específica aparente, para as composições obtidas por sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente.

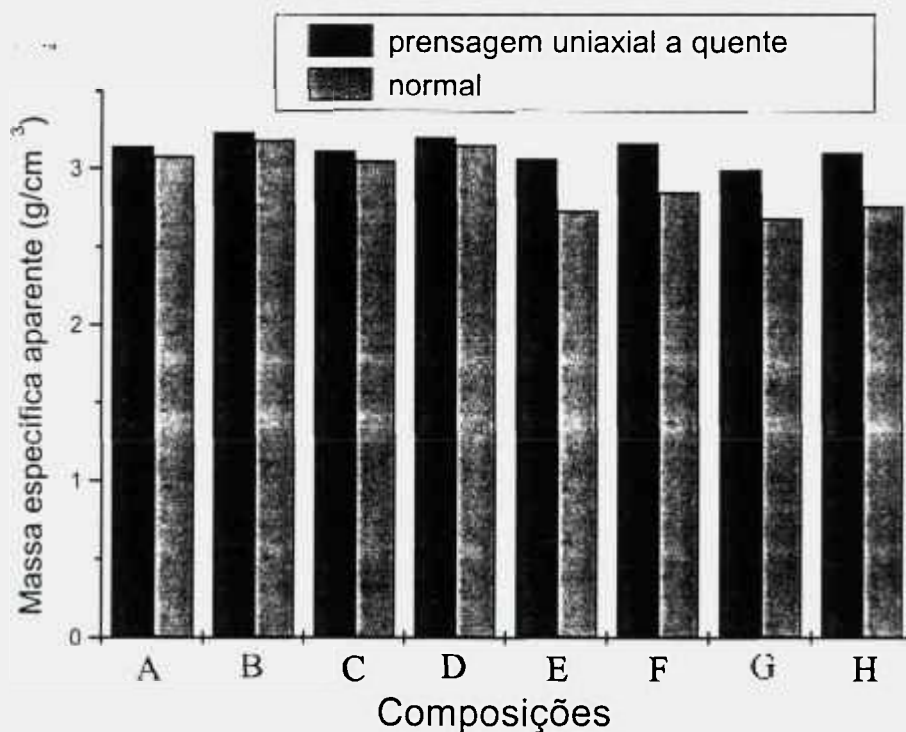


Figura IV.9 - Histograma comparativo de valores de massa específica aparente obtidos pelas composições em ambos processos de sinterização.

Segundo Petzow [182], o acréscimo da taxa de densificação, com a utilização de pressão externa, pode estar relacionada ao aumento de solubilidade nos pontos de contato, auxiliando nas etapas de rearranjo e solução-reprecipitação de grãos α - Si_3N_4 em fase líquida, com o aumento da taxa de nucleação de grãos β - Si_3N_4 .

Independentemente da porcentagem de aditivos utilizados, os compósitos obtidos por sinterização normal, apresentaram uma queda acentuada nos valores de massa específica para as matrizes reforçadas com 20 e 30% de $\text{SiC}_{(w)}$. Esta queda é devido à interferência da quantidade de $\text{SiC}_{(w)}$ no rearranjo das partículas da matriz e na retração volumétrica dos compósitos. Por outro lado, nos compósitos sinterizados por prensagem uniaxial a quente, observou-se que a interferência dos whiskers no rearranjo também existe, mas é extremamente atenuada pela utilização de pressão durante a sinterização. Os gráficos mostrados na figura IV.10 apresentam estas observações.

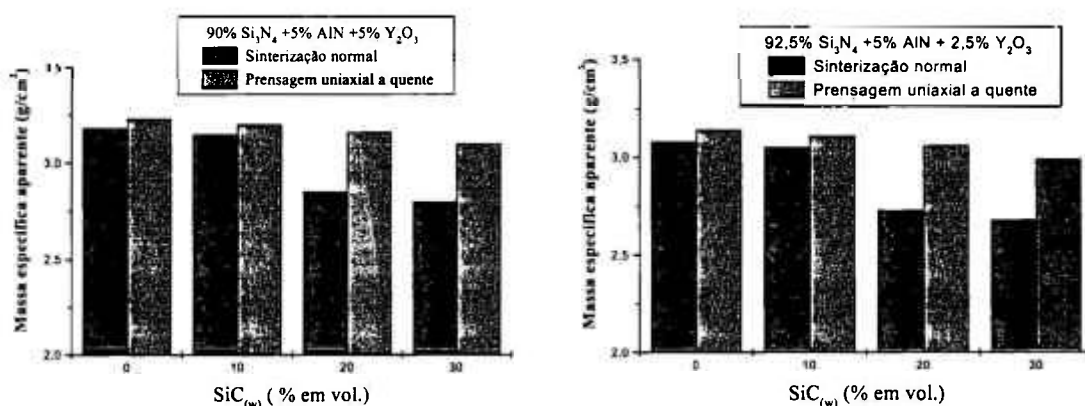


Figura IV.10 – Influência da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ na massa específica aparente.

Em função dos resultados de massa específica aparente, as composições com 20 e 30% de $\text{SiC}_{(w)}$ (E, F, G e H), obtidas por sinterização normal, foram descartadas para as etapas subseqüentes de caracterização, por apresentarem uma densificação abaixo do desejável para a aplicação estrutural prevista para o material em desenvolvimento.

Em termos de comparação, determinou-se a massa específica geométrica, utilizando um paquímetro digital, obtendo-se valores próximos aos obtidos pela norma ASTM C20-87. Estes valores estão apresentados no Apêndice D.

IV.2.1.3 - Análises por difração de raios-X

Primeiramente, foram realizadas análises por difração de raios-X, após a etapa de moagem/homogeneização, em quatro composições escolhidas aleatoriamente, para averiguar a possível contaminação de alumina (Al_2O_3), provenientes das bolas de moagem, que pudessem influenciar nos resultados de massa específica aparente. Não foi detectado nenhum traço de alumina, estando os resultados apresentados no Apêndice E.

As fases cristalinas presentes, identificadas pelo difratômetro de raios-X, em todas composições obtidas por sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente, estão apresentadas nas figuras IV.11 à IV.16.

De um modo geral, as principais fases detectadas foram

- $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ remanescente
- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (predominante)
- SiC (relativo aos whiskers)
- $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (relativo aos aditivos de sinterização).

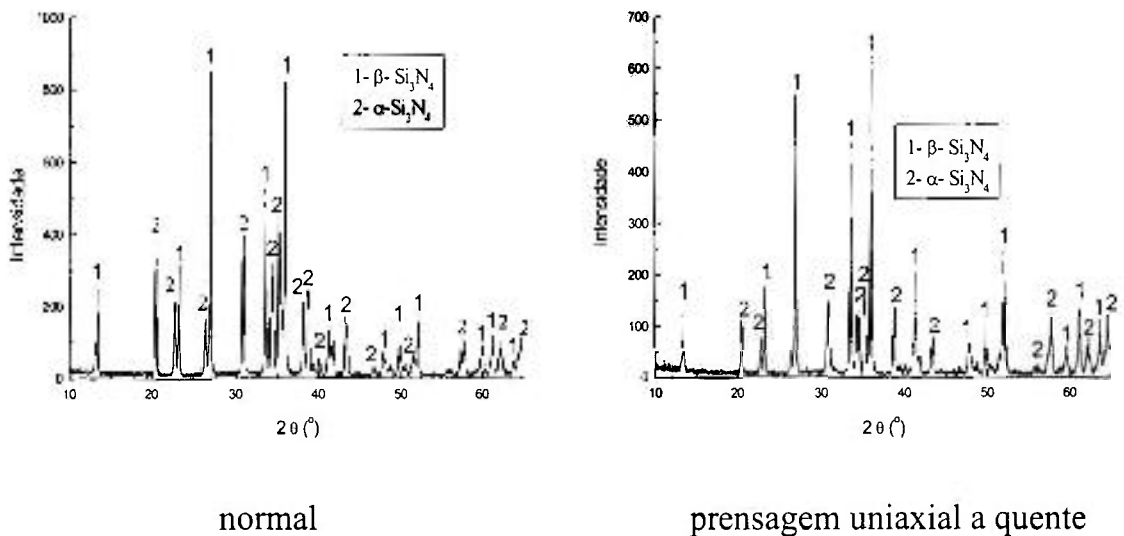
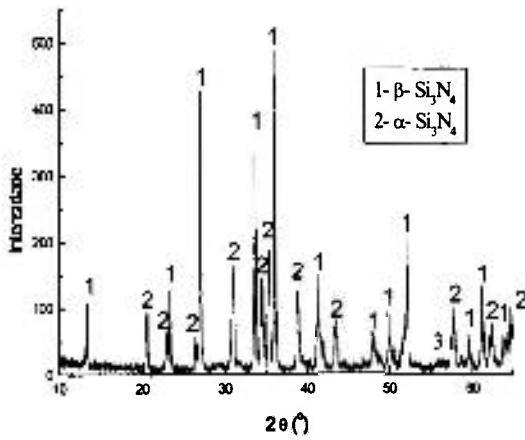
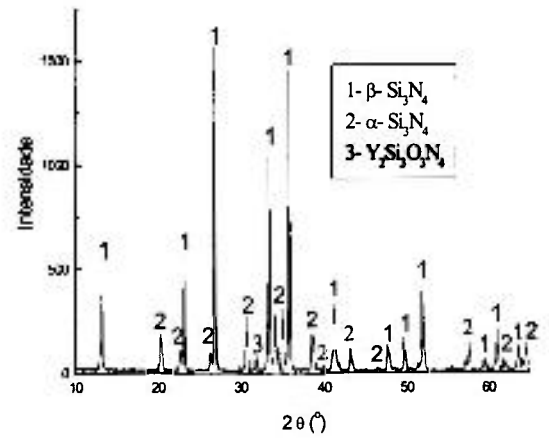


Figura IV.11 - Fases cristalinas presentes - composição A (92,5N2,5Y).

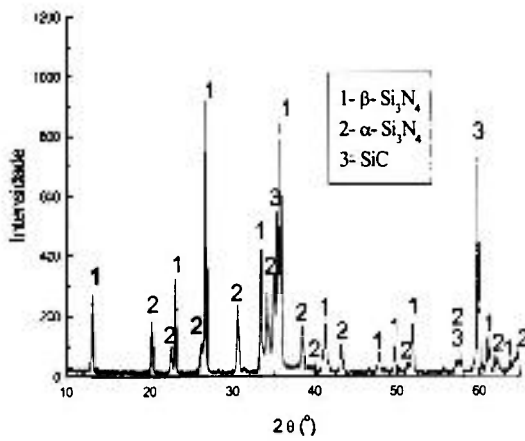


normal

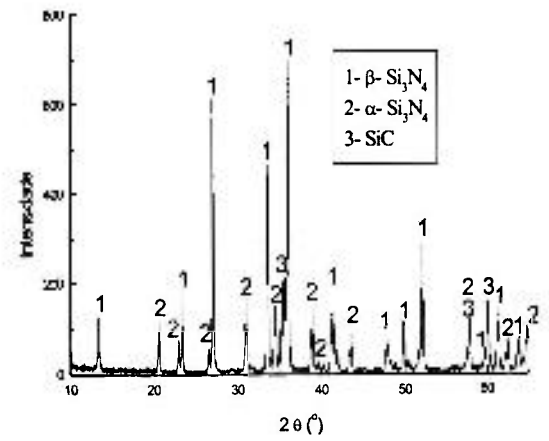


prensagem uniaxial a quente

Figura IV.12 - Fases cristalinas presentes - composição B (90N5Y).

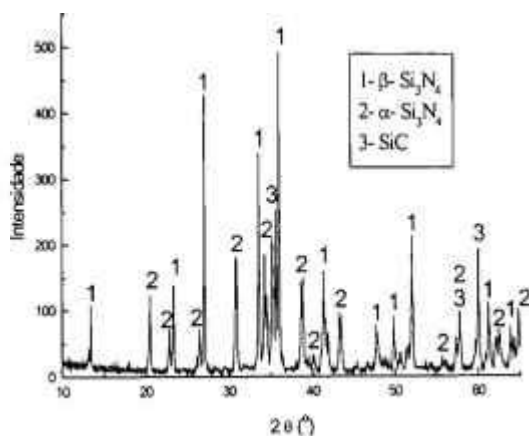


normal

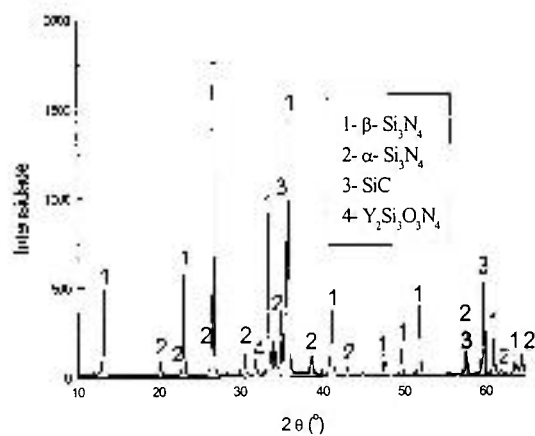


prensagem uniaxial a quente

Figura IV.13 - Fases cristalinas presentes - composição C (92,5N2,5Y10W).

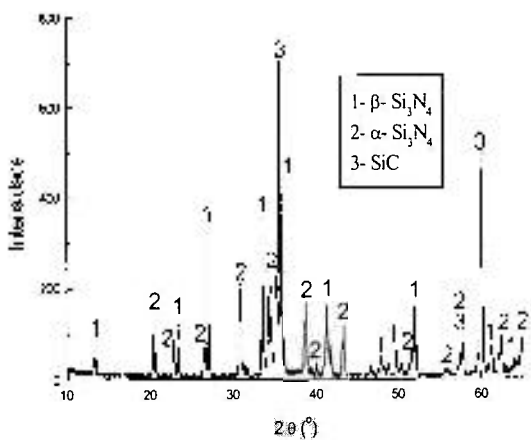


normal

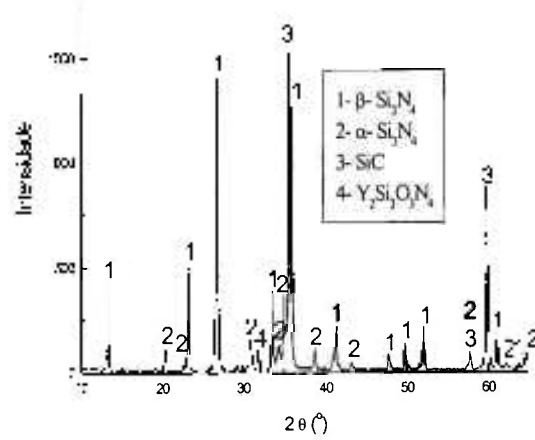


prensagem uniaxial a quente

Figura IV.14 - Fases cristalinas presentes - composição D (90N5Y10W).

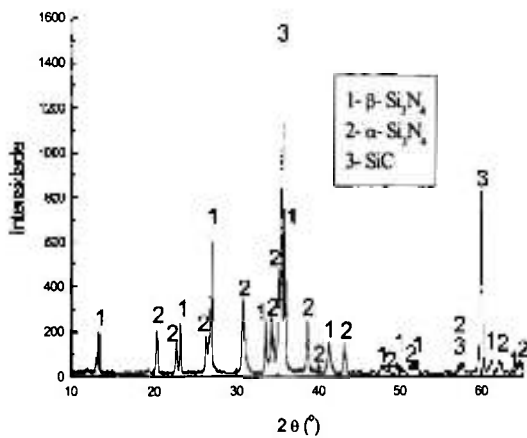


composição E (92,5N2,5Y20W)

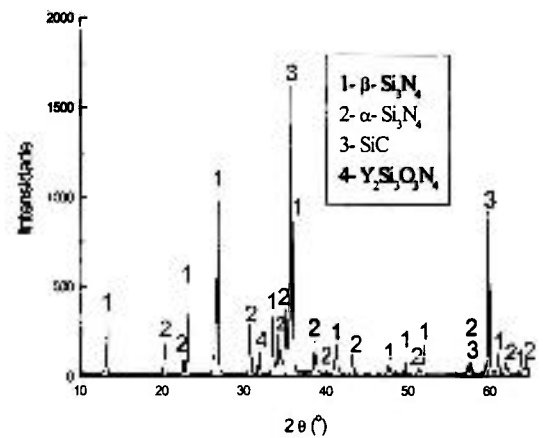


composição F (90N5Y20W)

Figura IV.15 - Fases cristalinas presentes – prensagem uniaxial a quente.



composição G (92,5N2,5Y30W)



composição H (90N5Y30W)

Figura IV.16 - Fases cristalinas presentes – prensagem uniaxial a quente.

A presença da fase cristalina α - Si_3N_4 remanescente, detectadas em todas as composições e em ambos processos de sinterização, pode estar relacionada aos parâmetros utilizados, onde o patamar (30 min) de sinterização não foi suficiente para que o mecanismo operante de solução-reprecipitação permitisse a completa transformação $\alpha \rightarrow \beta$.

Para as composições aditivadas com 2, 5% em peso de Y_2O_3 , em ambos processos de sinterização, não detectou-se, ao nível de resolução do equipamento utilizado, a fase relativa ao Y_2O_3 e, também, nenhuma formação de fases cristalinas intergranulares. A não constatação, por difração de raios-X, pode estar associada às quantidades envolvidas que, provavelmente, deve ter entrado em solução sólida com o nitreto de silício ou solidificado na forma amorfa.

Por outro lado, para as composições aditivadas com 5% em peso de Y_2O_3 , detectou-se a formação da fase $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$, quando sinterizadas por prensagem uniaxial a quente. Esta fase, provavelmente, está relacionada à taxa de resfriamento dos fornos, figura IV.17, pois a fase líquida formada durante a sinterização solidifica-se, durante o resfriamento, na forma amorfa ou parcialmente cristalina.

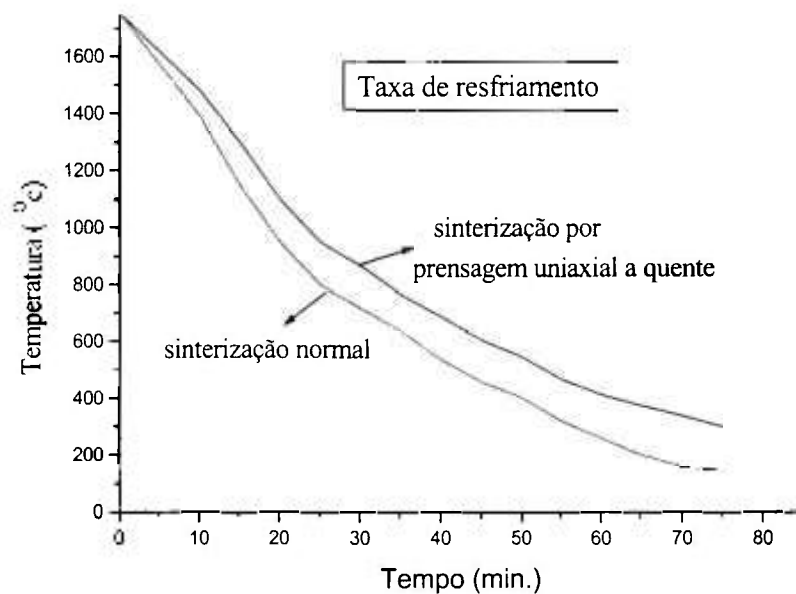


Figura IV.17 – Taxa de resfriamento dos fornos utilizados nos processos de sinterização.

No gráfico, mostrado pela figura IV.17, pode-se observar uma taxa de resfriamento mais lenta na sinterização por prensagem uniaxial a quente, que pode ter possibilitado uma maior nucleação e cristalização da fase $Y_2Si_3O_3N_4$ em meio a fase líquida. Por outro lado, no processo de sinterização normal, a taxa de resfriamento mais rápida impossibilitou a nucleação e cristalização da fase $Y_2Si_3O_3N_4$.

Os valores aproximados dos percentuais de transformação $\alpha \rightarrow \beta-Si_3N_4$, considerando as reflexões mais intensas das respectivas fases, utilizando a relação $I_\beta / (I_\alpha + I_\beta)$, estão apresentados na tabela IV.5.

Observou-se uma maior transformação $\alpha \rightarrow \beta-Si_3N_4$, para todas as composições, com o aumento da porcentagem de aditivos, devido a maior quantidade de fase líquida formada e, com a utilização de pressão externa, durante a sinterização, que favoreceu uma maior solubilidade de grãos $\alpha-Si_3N_4$ e, subsequente, reprecipitação em grãos $\beta-Si_3N_4$.

Tabela IV.5 – Percentual aproximado de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, para ambos processos de sinterização utilizados neste trabalho.

Composição	Sinterização normal		Prensagem uniaxial a quente	
	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄
A (92,5N2,5Y)	29,5	70,5	23,5	76,5
B (90N5Y)	25,9	74,1	20	80
C (92,5N2,5Y10W)	32,7	67,3	26,9	73,1
D (90N5Y10W)	28,5	71,5	23,1	76,9
E (92,5N2,5Y20W)	*	*	31,9	68,2
F (90N5Y20W)	*	*	25,9	74,1
G (92,5N2,5Y30W)	*	*	35,7	64,3
H (90N5Y30W)	*	*	31,4	69,6

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

Para uma melhor análise, os histogramas mostrado pela figura IV.18, apresentam as observações com respeito a influência do processo de sinterização e das quantidade de aditivos na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄.

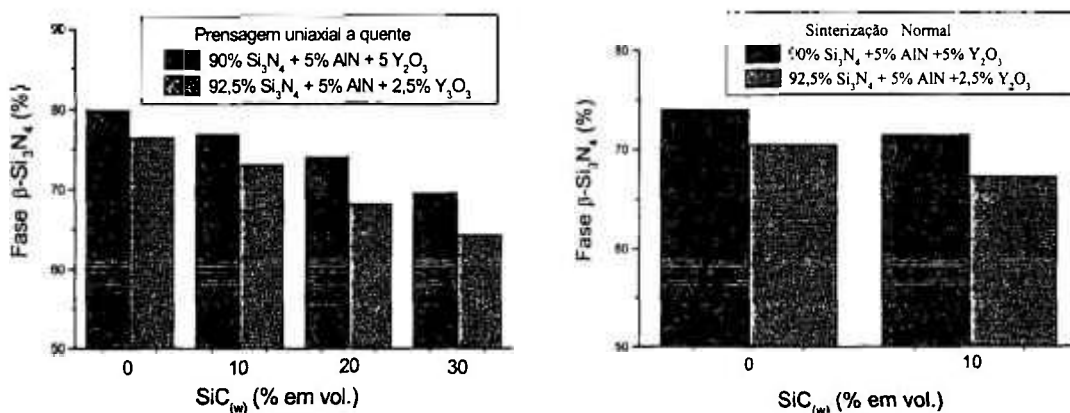


Figura IV.18 – Influência do processo de sinterização e da quantidade de aditivos na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄.

A utilização de $\text{SiC}_{(w)}$ como reforço, inibiu a transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, para ambos processos de sinterização e quantidade de aditivos utilizados, mostrado pelos gráficos na figura IV.19. Esta inibição foi maior a medida que aumentou a fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$. Pode-se supor, que neste caso, o grau de molhabilidade dos grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ foi restringido, provocando uma diminuição de solubilidade da fase sólida no líquido, retardando a transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

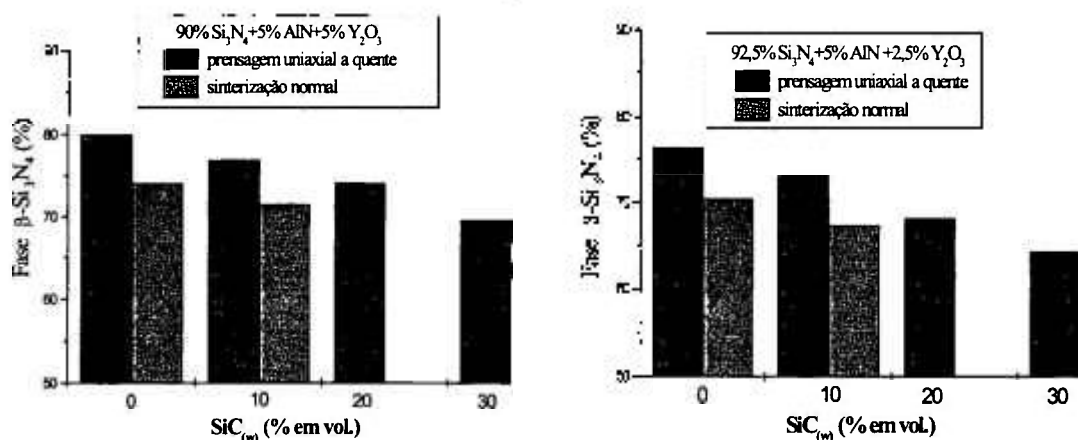


Figura IV.19 – Influência da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ na transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, em ambos processos de sinterização utilizados.

IV.2.1.4 - Análises por microscopia eletrônica varredura (MEV)

Buscando uma comparação entre as diversas composições, procurou-se utilizar os mesmos critérios de avaliação e análise, no que diz respeito ao aumento e posição. As fotomicrografias obtidas por MEV, mostram a influência da quantidade de aditivos, fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ e dos processos de sinterização utilizados, sobre a forma, tamanho e distribuição dos grãos da matriz.

Analisando as fotomicrografias das composições monolíticas, A(92,5N, 2,5Y) e B (90N, 5Y), as principais diferenças notadas foram relativas às variações na quantidade de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e no crescimento dos grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, em função da quantidade de aditivos e do processo de sinterização utilizado. Observou-se uma microestrutura com predominância de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, naquelas com maior quantidade de aditivos e sinterizadas por prensagem uniaxial a quente. Estas observações estão mostradas nas figuras IV.20 à IV.23.



Figura IV.20 - Fotomicrografia da composição A (92,5N2,5Y), obtida por sinterização normal , mostrando uma microestrutura com grãos α - Si_3N_4 (formato equiaxial) e β - Si_3N_4 (formato alongado).



Figura IV.21 – Fotomicrografia da composição B (90N5Y), obtida por sinterização normal. Observa-se uma microestrutura com predominância de grãos β - Si_3N_4 .

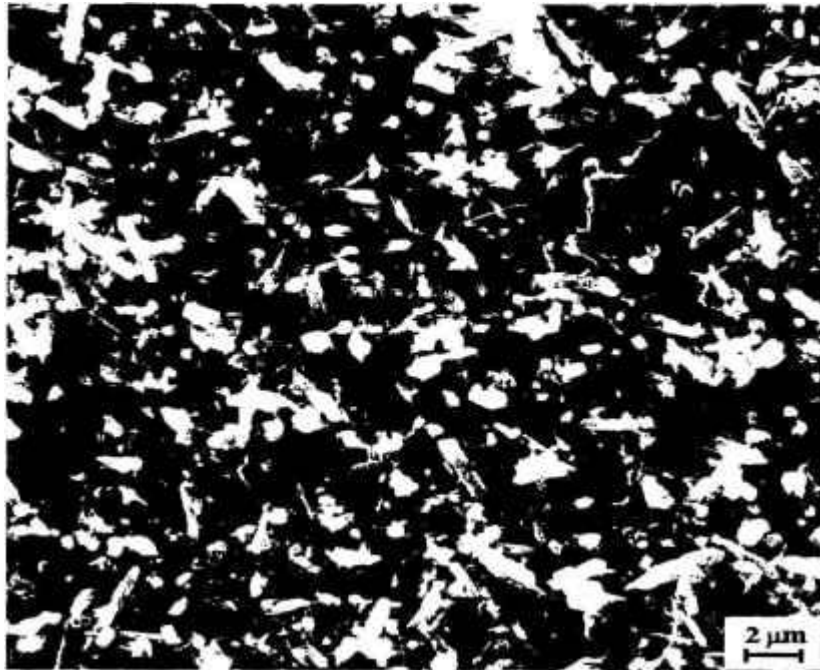


Figura IV.22 – Fotomicrografia da composição A (92,5N,2,5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente. Observa-se uma microestrutura com grãos α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 .



Figura IV.23 – Fotomicrografia da composição B (90N5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, evidenciando a predominância de grãos β - Si_3N_4 .

Nos compósitos, obtidos por sinterização normal, observou-se a interferência dos $\text{SiC}_{(w)}$ na microestrutura, figuras IV.24 e IV.25, ocasionando uma inibição no crescimento de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, sendo mais significativo para a composição com menor quantidade de aditivos, composição C (92,5N2,5Y10W).

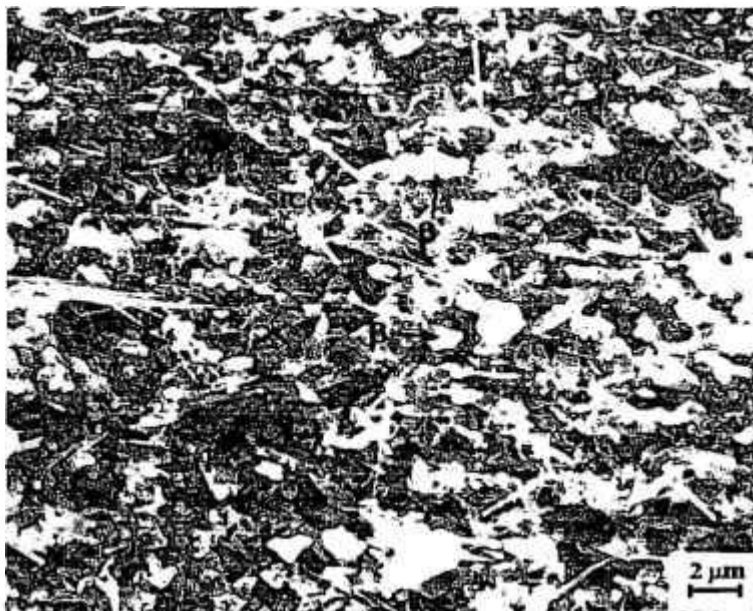


Figura IV.24 – Fotomicrografia da composição C (92,5N2,5Y10W), obtida por sinterização normal. Observa-se que a presença de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.



Figura IV.25 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), obtida por sinterização normal. Observa-se uma microestrutura com grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (predominante) e $\text{SiC}_{(w)}$.

Para os compósitos sinterizados por prensagem uniaxial a quente, com menor quantidades de aditivos, composições C (92,5N2,5Y10W), E (92,5N2,5Y20W) e G (92,5N2,5Y30W), mesmo com a utilização de pressão, observou-se que os $\text{SiC}_{(w)}$ continuam promovendo uma inibição no crescimento de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Por outro lado, aqueles com maior quantidade de aditivos, composições D (90N5Y10W), F (90N5Y20W) e H (90N5Y30W), ocorreu um crescimento maior de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, devido a maior quantidade de fase líquida formada. Estas observações estão mostradas pelas figuras IV.26 à IV.31.

A presença de porosidades, mais significativa para os compósitos com alta fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$, composição G (92,5N2,5Y30W) e H (90N5Y30W), deve-se a interferência dos $\text{SiC}_{(w)}$ no rearranjo de grãos da matriz, provocando um menor empacotamento das partículas e, conseqüentemente, um decréscimo da massa específica aparente.



Figura IV.26 – Fotomicrografia da composição C (92,5Y2,5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente. Observa-se a presença de grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (predominantes) e $\text{SiC}_{(w)}$.



Figura IV.27 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial quente, mostrando uma microestrutura com predominância de grãos β - Si_3N_4 , e algumas regiões com aglomerados de $\text{SiC}_{(w)}$.

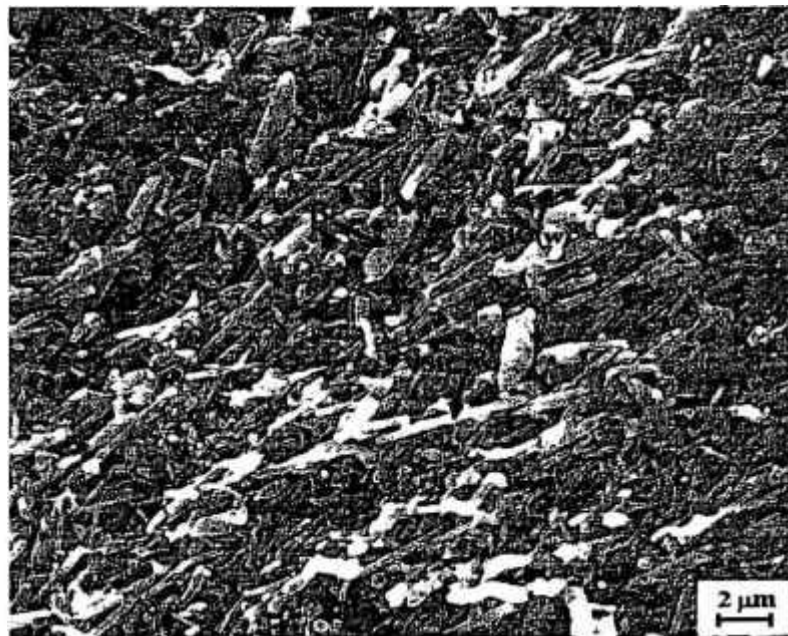


Figura IV.28 – Fotomicrografia da composição E (92,5Y2,5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente. Observa-se a presença de grãos β - Si_3N_4 e $\text{SiC}_{(w)}$.



Figura IV.29 – Fotomicrografia da composição F (90N5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, observando-se uma predominância de grãos β -Si₃N₄, com SiC_(w) distribuídos homogeneamente na microestrutura e orientados na direção normal ao eixo de prensagem.

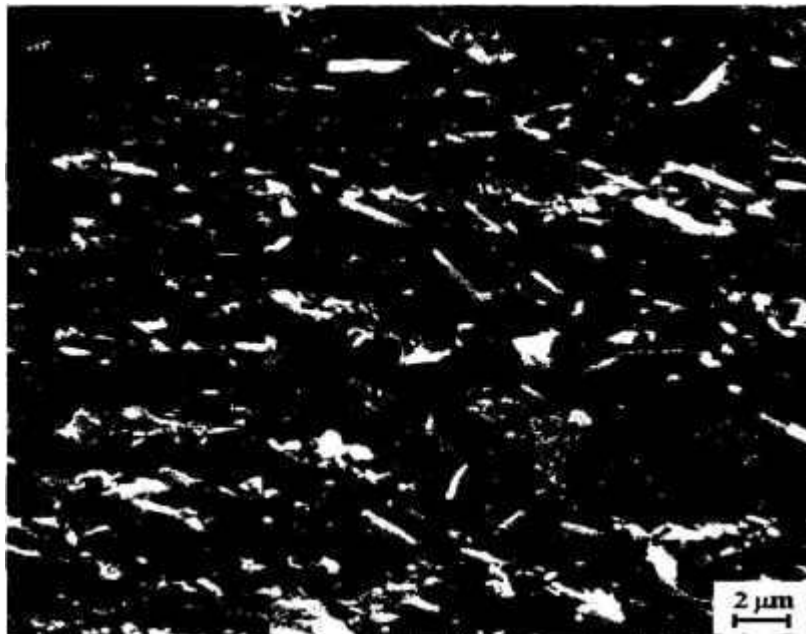


Figura IV.30 – Fotomicrografia da composição G (92,5Y2,5Y30W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, observando-se a presença a presença de porosidades, devido a alta fração volumétrica de SiC_(w).



Figura IV.31 – Fotomicrografia da composição H (90N5Y30W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente.

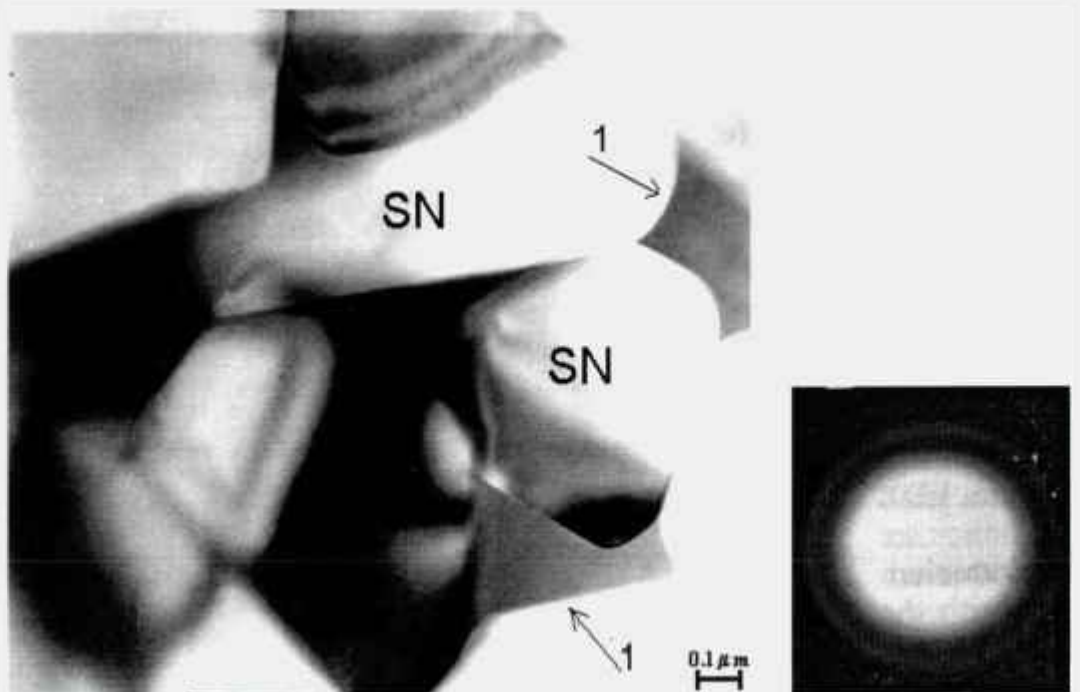
O processo de moagem/homogeneização mostrou-se eficaz, podendo-se observar pelas fotomicrografias obtidas, uma distribuição uniforme e homogênea de $\text{SiC}_{(w)}$ na matriz. Este é um fator muito importante a ser atingido durante o processamento, pois a não homogeneidade é a principal causa nas quedas das propriedades físicas e mecânicas.

Foi possível observar, também, que os $\text{SiC}_{(w)}$ tendem a estar orientados na direção normal ao eixo de prensagem e distribuídos aleatoriamente no plano normal a esta direção, quando sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, gerando compósitos que apresentam uma certa anisotropia das propriedades mecânicas.

IV.2.1.5 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Buscando estabelecer uma relação entre as características da interface whiskers/matriz com os mecanismos que concorrem para a melhoria das propriedades mecânicas, principalmente, da tenacidade à fratura, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão. Os mecanismos atuantes dependem da natureza das fases presentes na interface, bem como, das propriedades intrínsecas da matriz e dos whiskers.

Analisando a composição monolítica B (90N5Y), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, observou-se a presença de grãos de nitreto de silício, circundados por fase vítrea dispersas nos contornos e junções triplas dos grãos, na figura IV.32. A presença de fase vítrea é decorrente da fase líquida formada, devido aos aditivos de sinterização, que durante o resfriamento pode se solidificar na forma amorfa ou parcialmente cristalina.

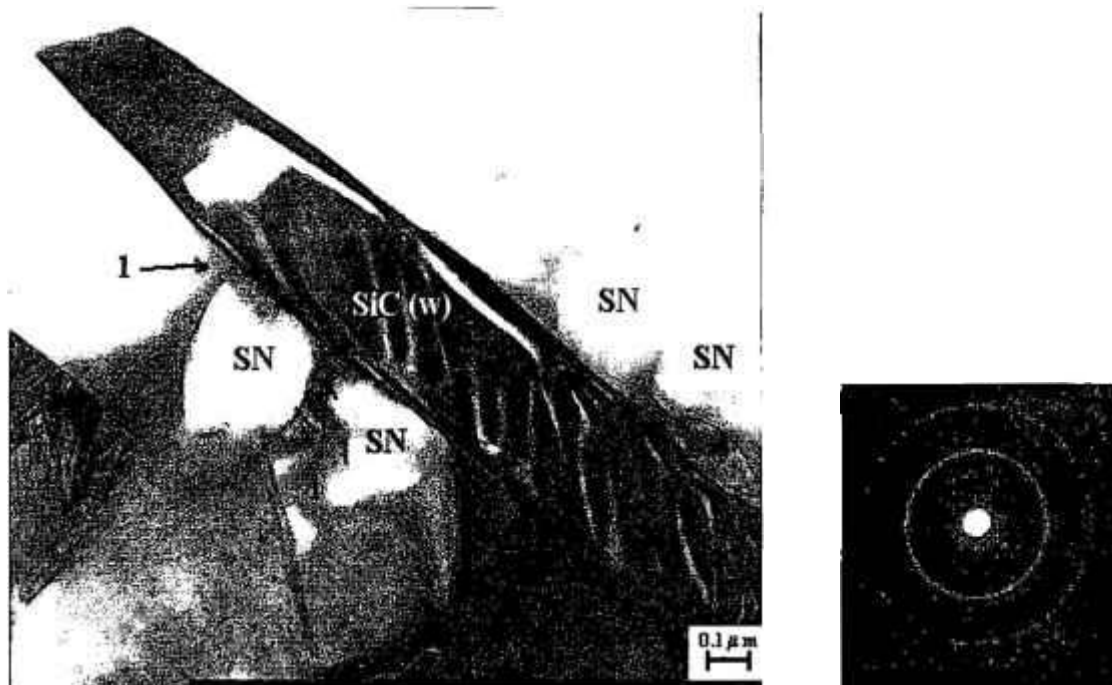


Padrão de difração da fase vítrea

Figura IV.32 - Fotomicrografia obtida por campo claro. Observa-se a presença de fase vítrea nas junções triplas de grãos (setas 1).

No compósito D (90N5Y10W), obtido por sinterização normal, observou-se a presença de fase vítrea, tanto nos contornos e junções triplas de grão, como na interface whiskers/matriz, mostrada pelas figuras IV.33 e IV.34.

A presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz pode permitir a ativação de diversos mecanismos de dissipação de energia da trinca, como a deflexão de trinca, ocasionando um aumento efetivo para a tenacidade à fratura.



Padrão de difração da fase vítrea

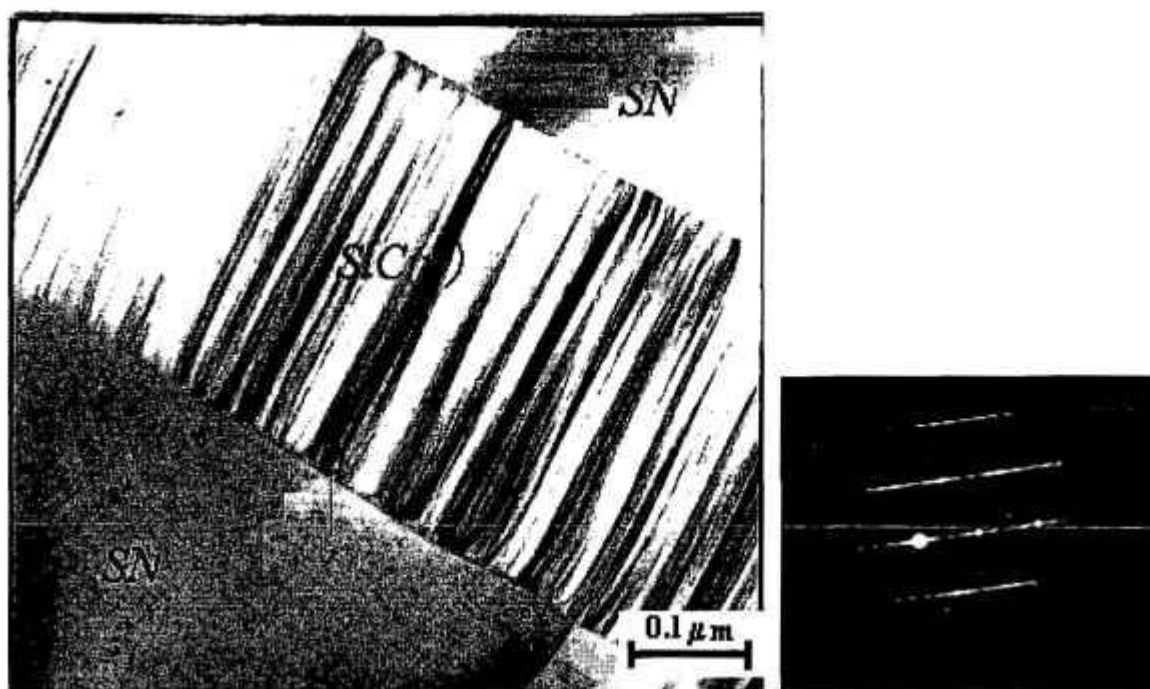
Figura IV.33 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (setas 1).



Padrão de difração da fase vítrea (seta 2)

Figura IV.34 – Fotomicrografia obtida por campo claro, com presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 2) e nas junções triplas dos grãos (seta 1).

Observou-se, também, pela figura IV.35, que a morfologia dos $\text{SiC}_{(w)}$ revela uma alta concentração de defeitos planares, devido aos diferentes politipos do carbeto de silício [183]. Assim, torna-se quase impossível atribuir um padrão de difração bem definido para os $\text{SiC}_{(w)}$ [184-185]. Outros autores [186-187] definem que a morfologia dos $\text{SiC}_{(w)}$ é rugosa numa escala de pequeno espaço interatômico, contribuindo para uma melhor interação com a matriz cerâmica.



Padrão de difração dos whiskers

Figura IV.35 – Fotomicrografia obtida por campo claro, onde observa-se a morfologia dos $\text{SiC}_{(w)}$, evidenciando os diferentes politipos.

No compósito D (90N5Y10W) sinterizado por prensagem uniaxial a quente, observou-se a presença de uma trinca, figura IV.36, provavelmente devido a ação do iom-beam. Analisando a sua propagação e interação com o $\text{SiC}_{(w)}$, figura IV.37, verificou uma deflexão ao longo do mesmo, continuando através dos grãos da matriz. Ainda, constatou-se a presença de um filme muito fino, da ordem de 2nm, de fase vítrea na interface whiskers/matriz, mostrada pela figura IV.38. Estas evidências podem explicar a atuação do mecanismo de deflexão de trinca, significativo para o aumento da tenacidade à fratura.



Figura IV.36 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a propagação de uma trinca, provavelmente decorrente da ação do ion-beam no afinamento do corpo-de-prova.

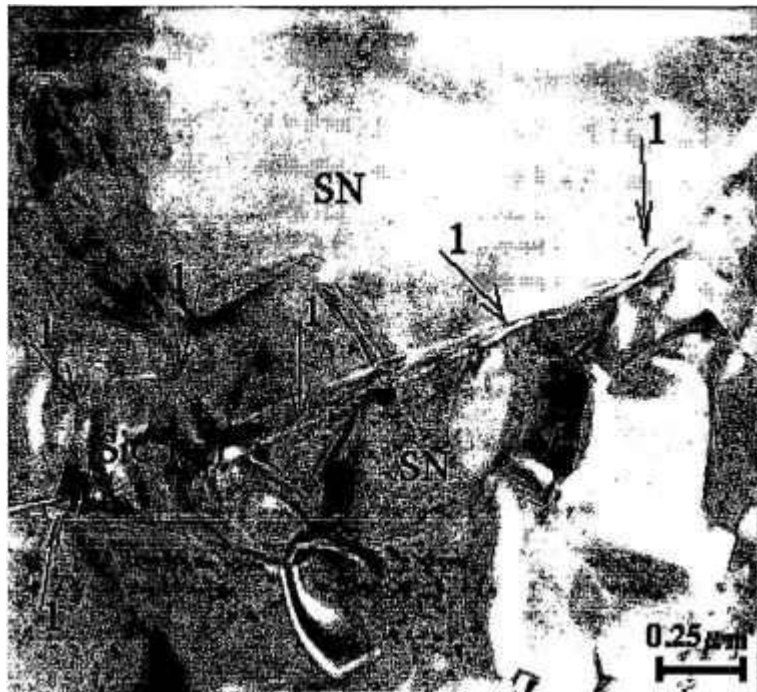


Figura IV.37 - Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a propagação e deflexão da trinca quando em contato com $\text{SiC}_{(w)}$ (setas 1).

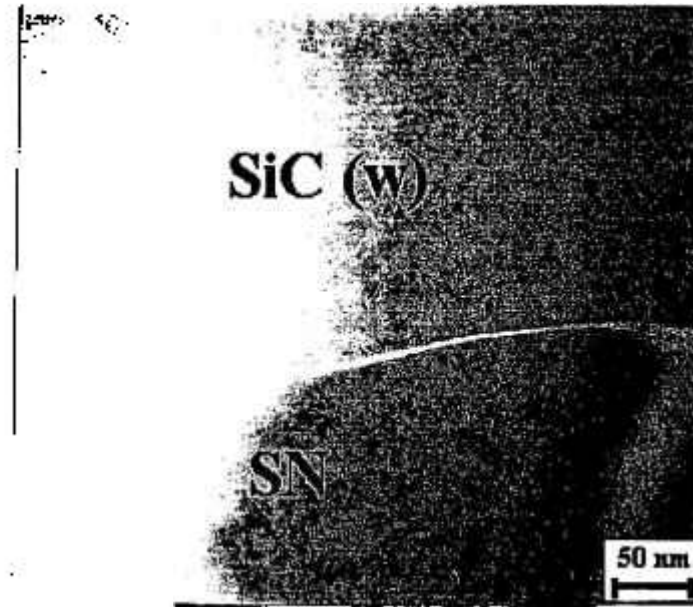
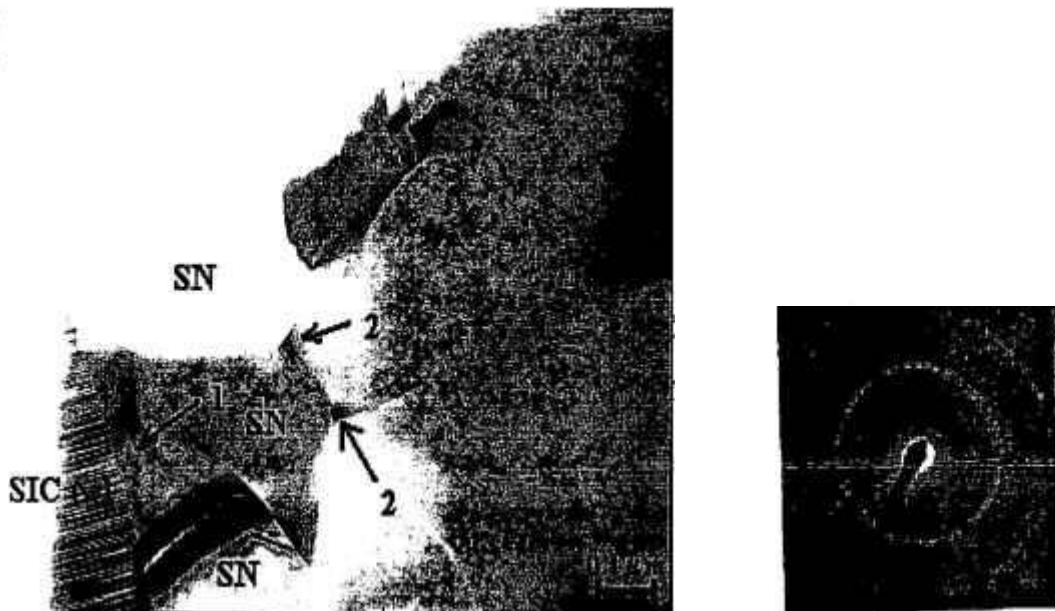


Figura IV.38 – Fotomicrografia obtida por campo escuro, mostrando a presença de um filme muito fino de fase vítrea, da ordem de 2 nm, na interface whiskers/matriz.

No compósito F (90N5Y20W) sinterizado por prensagem uniaxial a quente, observou-se a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz e nas junções triplas de grãos da matriz, mostrada pela figura IV.39.



Padrão de difração da fase vítrea (seta2)

Figura IV.39 – Fotomicrografia obtida por campo claro, mostrando a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1) e nas junções triplas dos grãos da matriz (setas 2).

Para o compósito H (90N5Y30W) sinterizado por prensagem uniaxial a quente, observou-se a presença de um filme muito fino de fase vítrea na interface whiskers/matriz, mostrado pela figura IV.40. Esta observação torna-se mais evidente na figura IV.41, com a utilização da técnica de campo escuro.

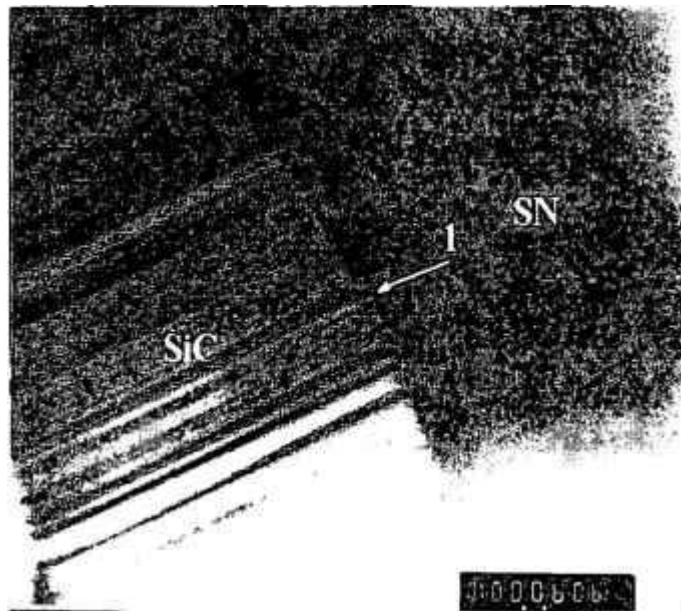


Figura IV.40 – Fotomicrografia obtida por campo claro, onde observa-se a presença de filmes finos de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1)

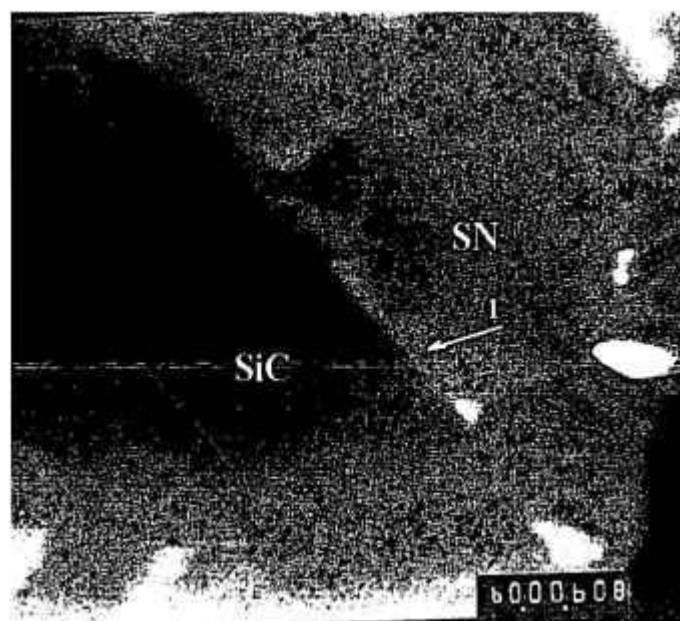


Figura IV.41 – Fotomicrografia obtida por campo escuro, onde observa-se um filme fino de fase vítrea na interface whiskers/matriz (seta 1).

De um modo geral, as análises por microscopia eletrônica de transmissão mostraram a presença de fase vítrea na interface whiskers/matriz e nos contornos e junções triplas de grãos da matriz, que pode contribuir para uma aumento da tenacidade à fratura, em virtude da atuação de diversos mecanismos de dissipação de energia da trinca, como por exemplo a deflexão de trinca e o arrancamento dos whiskers. Entretanto, torna-se relevante uma análise destes materiais em temperaturas elevadas, devido ao amolecimento da fase intergranular que, conseqüentemente, poderiam diminuir a resistência à fluência destes materiais.

IV.2.2 - Propriedades mecânicas

IV.2.2.1 - Microdureza Vickers

A tabela IV.6 apresenta os resultados de microdureza Vickers, obtidos pelo método de indentação. Os corpos-de-prova foram submetidos a cinco impressões, com carregamento de 1 Kg, sendo a primeira na superfície e as demais nas seções transversais, caracterizando um perfil de dureza da superfície para o núcleo.

Tabela IV.6 - Resultados de microdureza Vickers obtidos pelo método de indentação, em ambos processos de sinterização.

Composição	Microdureza Vickers (GPa)	
	Sinterização Normal	Prensagem uniaxial a quente
A (92,5N2,5Y)	14,06 ± 0,22	15,62 ± 0,20
B (90N5Y)	15,94 ± 0,36	17,05 ± 0,21
C (92,5N2,5Y10W)	12,84 ± 0,23	14,68 ± 0,18
D (90N5Y10W)	14,90 ± 0,18	16,60 ± 0,25
E (92,5N2,5Y20W)	*	13,03 ± 0,25
F (90N5Y20W)	*	15,52 ± 0,21
G (92,5N2,5Y30W)	*	10,94 ± 0,25
H (90N5Y30W)	*	13,97 ± 0,15

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

Analisando os resultados obtidos, em ambos processos de sinterização, observou-se que os valores de microdureza Vickers persistem, aproximadamente, constantes da superfície para o núcleo nos corpos-de-prova, indicando uma boa homogeneidade do material, conforme mostrado pelas figuras IV.42 e IV.43.

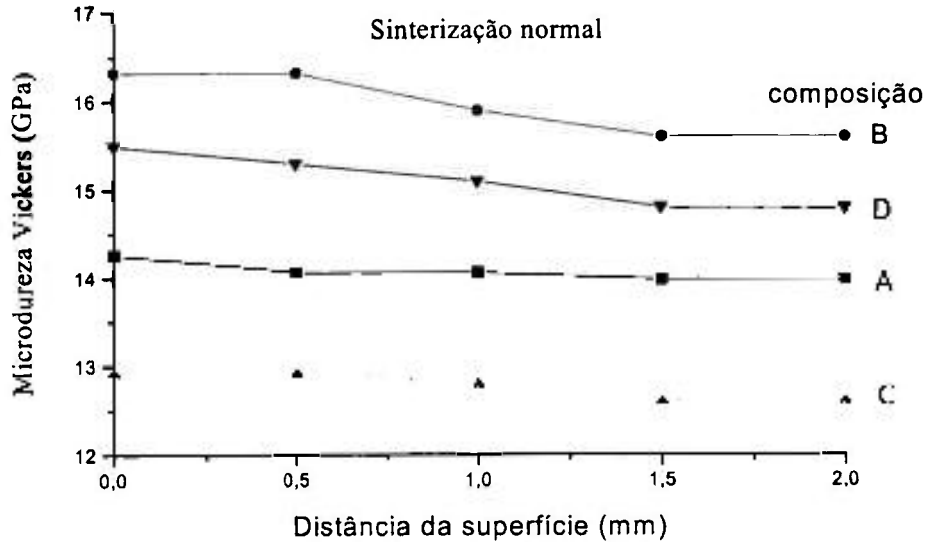


Figura IV.42 – Perfil de microdureza Vickers, da superfície para o núcleo, para as composições obtidas por sinterização normal.

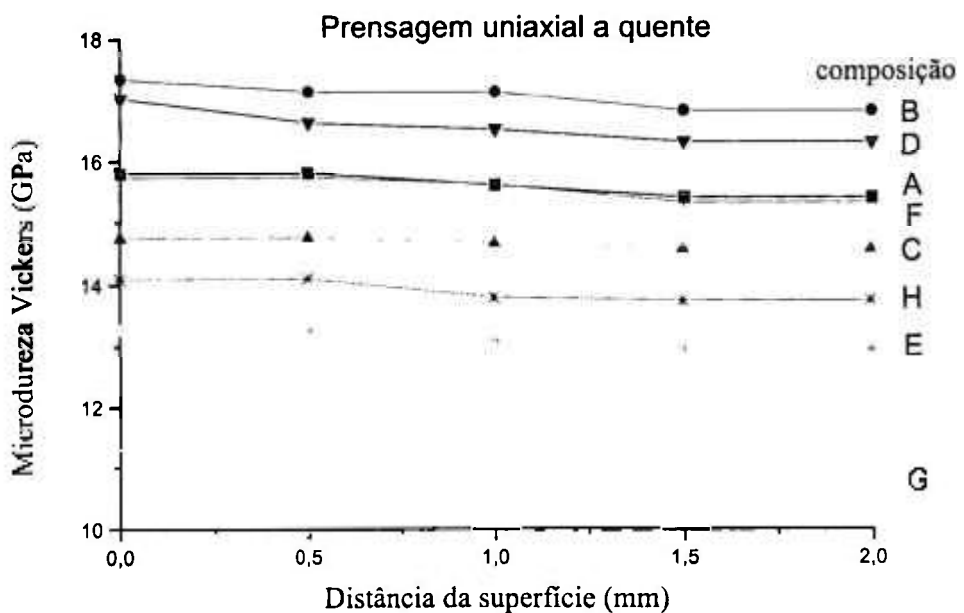


Figura IV.43 – Perfil de microdureza Vickers, da superfície para o núcleo, para as composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente.

O nível de densificação, avaliado pela massa específica aparente, foi um fator significativo para justificar os valores de microdureza Vickers obtidos [83]. Observou-se que estes valores decresceram à medida que o nível de densificação diminuiu, estando diretamente ligados a fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$, quantidade de aditivos e processo de sinterização utilizados. Estas observações estão nos gráficos apresentados pela figura IV.44.

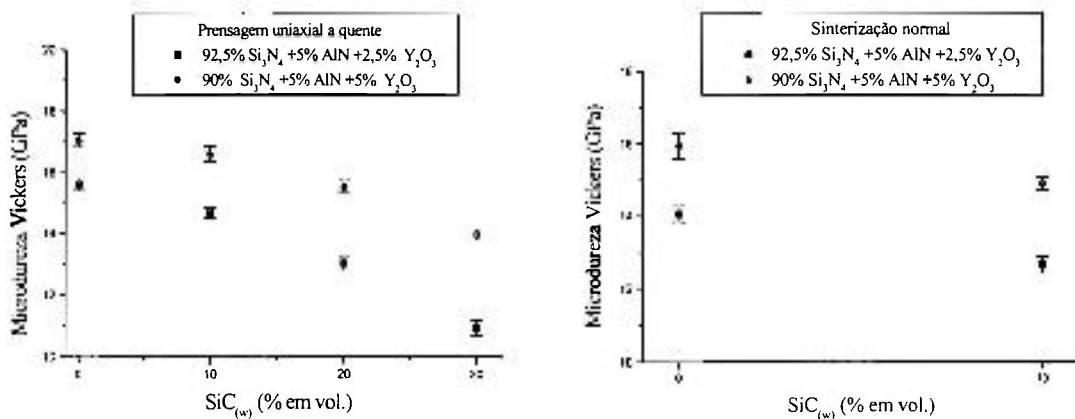


Figura IV.44 – Influência da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ e quantidade de aditivos nos valores de microdureza Vickers, em ambos processos de sinterização.

A presença de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, também, pode ser considerada como outro fator que influenciou nos valores de microdureza Vickers obtidos. Segundo a literatura [32], trabalhos realizados em nitreto de silício demonstraram que a dureza medida nas duas fases, α e β , resultaram em valores aproximadamente 28% superiores na fase α .

Analisando as composições B (90N5Y) e D (90N5Y10W), obtidas por sinterização normal e por prensagem uniaxial a quente, observou-se que, aquelas contendo fase intergranular cristalizada ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$), ocorreu um pequeno aumento de dureza, provavelmente, relacionado a melhor densificação.

IV.2.2.2 – Tenacidade à fratura (K_{Ic})

- Método de indentação Vickers

Os resultados obtidos de tenacidade à fratura, pelo método de indentação, estão mostrados na tabela IV.7. Tomou-se a média de cinco impressões, com carregamento de 2,0 kg, determinando o valor médio do comprimento das duas trincas que se originaram do vértice da diagonal de impressão Vickers.

Tabela IV.7 - Resultados de tenacidade à fratura (K_{Ic}) obtidos pelo método de indentação por impressão Vickers.

Composição	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	
	Sinterização Normal	Prensagem uniaxial a quente
A (92,5N2,5Y)	$5,17 \pm 0,16$	$5,63 \pm 0,20$
B (90N5Y)	$5,65 \pm 0,18$	$5,81 \pm 0,23$
C (92,5N2,5Y10W)	$6,25 \pm 0,11$	$7,16 \pm 0,17$
D (90N5Y10W)	$7,51 \pm 0,25$	$8,33 \pm 0,23$
E (92,5N2,5Y20W)	*	$8,03 \pm 0,26$
F (90N5Y20W)	*	$10,36 \pm 0,38$
G (92,5N2,5Y30W)	*	$5,60 \pm 0,21$
H (90N5Y30W)	*	$8,10 \pm 0,22$

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

As composições monolíticas, obtidas em ambos processos de sinterização, apresentaram valores de tenacidade à fratura dentro da faixa encontrada na literatura [49,190], influenciados pela morfologia e quantidade de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, a qual está diretamente ligada à quantidades de aditivos e processo de sinterização utilizado.

Observou-se que a utilização de $\text{SiC}_{(w)}$ como reforço, promoveu um aumento significativo, da ordem de 60 à 70%, na tenacidade à fratura, apresentando pontos de inflexão em ambos processos de sinterização.

Os compósitos sinterizados por prensagem uniaxial a quente, apresentaram um aumento gradativo da tenacidade à fratura, superior naqueles com maior quantidade de aditivos, apresentando um ponto de inflexão acima de 20% vol. de $\text{SiC}_{(w)}$. O mesmo comportamento pode ser sugerido para os compósitos obtidos por sinterização normal, apresentando um ponto de inflexão acima de 10% vol. de $\text{SiC}_{(w)}$, devido ao decréscimo significativo da massa específica aparente. Os gráficos mostrados pela figura IV.45 apresentam estas observações.

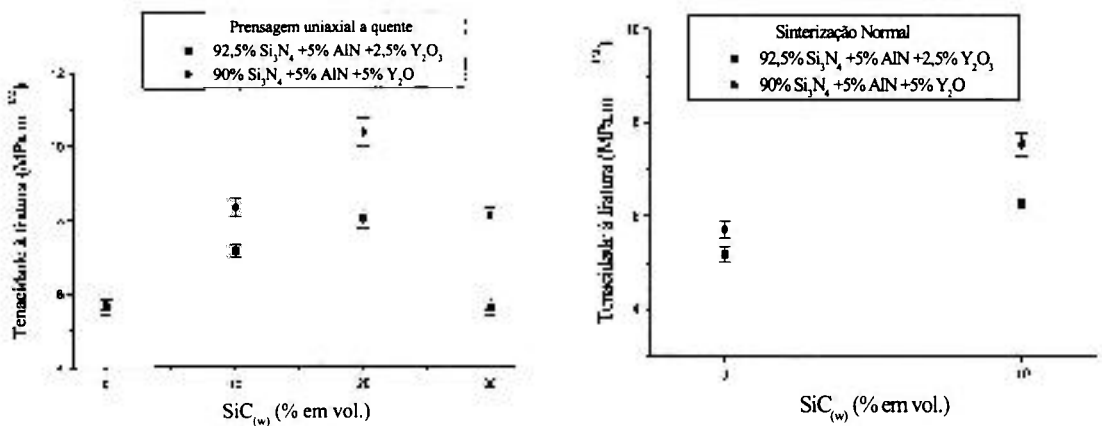


Figura IV.45 – Influência da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ e quantidade de aditivos nos valores de tenacidade à fratura, em ambos processos de sinterização.

O decréscimo da tenacidade à fratura, caracterizado pelos pontos de inflexão, pode estar relacionado à alta fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ utilizada, em ambos processos de sinterização, devido à dois fatores:

- inibição no crescimento de grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pois quanto maior o comprimento dos grãos, maior será a interação com a trinca, podendo ativar os diversos mecanismos de tenacificação, que consumirá mais energia da trinca e,

- decréscimo da massa específica, sugerindo que o nível de densificação é preponderante sobre a fração volumétrica, quando esta situa-se acima de 10% vol. $\text{SiC}_{(w)}$ nos compósitos obtidos por sinterização normal e, acima de 20% vol. de $\text{SiC}_{(w)}$ nos compósitos sinterizados por prensagem uniaxial a quente, levando em consideração os parâmetros utilizados nas etapas de processamento.

Observou-se, também, um acréscimo dos valores de tenacidade à fratura com a cristalização da fase intergranular ($Y_2Si_3O_3N_4$). A cristalização de fases amorfas pode aumentar o nível de tensão residual da microestrutura, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica, provocando microtrincas que servem de obstáculos para a propagação de trincas, atuando como reforço.

Correlacionando estes resultados aos obtidos pelas análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e varredura (MEV), pode-se supor que os mecanismos de tenacificação preponderantes foram a deflexão de trinca e ponte de trinca. O primeiro faz com que a trinca percorra um caminho maior, ao contornar os grãos da matriz e/ou $SiC_{(w)}$, consumindo mais energia para sua propagação, aumentando, assim, a tenacidade. O segundo ocorre quando os primeiros $SiC_{(w)}$ emparelhados na frente da trinca são fraturados, fazendo com que a energia remanescente na ponta da trinca não seja mais suficiente para fraturar os seguintes, forçando a trinca a se fechar, ocasionando, assim, um aumento da tenacidade [138].

Por microscopia eletrônica de transmissão, item IV.2.1.5, observou-se a presença de filmes finos de fase vítrea na interface whiskers/matriz, caracterizando uma interface que pode ativar diversos processos de dissipação de energia, como a deflexão de trinca.

Através das análises de propagação da trinca induzida por indentação Vickers, figura IV.46, realizadas por microscopia eletrônica de varredura, em corpos-de-prova atacados via plasma, pode-se observar estes dois mecanismos, mostrados nas figuras IV.47 e IV.48.

Teoricamente, para os compósitos $Si_3N_4-SiC_{(w)}$, existe uma probabilidade maior de ocorrer o mecanismo de deflexão de trinca, devido ao coeficiente de expansão térmica dos $SiC_{(w)}$ ($\alpha_w = 4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) ser maior que o da matriz ($\alpha_m = 3,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) [149,191]. Assim, tensões compressivas são criadas na matriz enquanto que os whiskers são colocados em tração, fazendo com que a trinca tende a defletir ao longo dos $SiC_{(w)}$, criando também uma tração na interface, diminuindo a resistência cisalhante interfacial, havendo uma menor probabilidade de ocorrer arrancamento dos $SiC_{(w)}$ [138].



Figura IV.46 - Vista geral da impressão obtida por indentação Vickers, para analisar a propagação e interação das trincas com $\text{SiC}_{(w)}$.

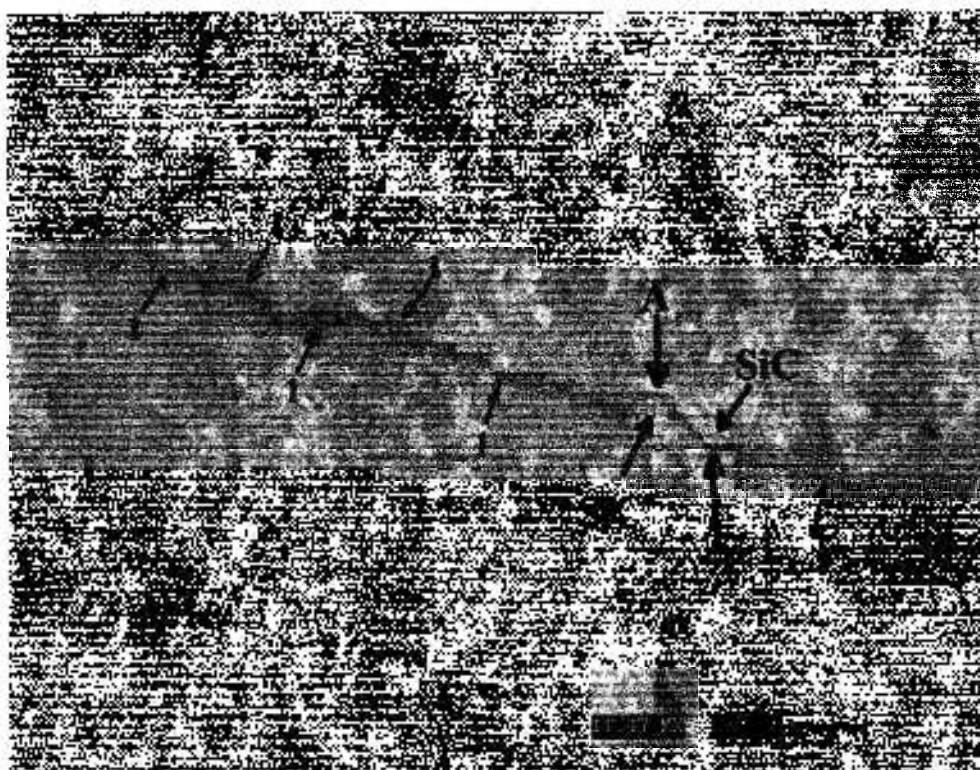


Figura IV.47 – Fotomicrografia da composição D (90N5Y10W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, mostrando a propagação de trinca (setas 1) e os mecanismos de deflexão de trinca (ponto A).



Figura IV.48 – Fotomicrografia da composição F (90N5Y20W), sinterizada por prensagem uniaxial a quente, mostrando a propagação de trinca (setas 1) e os mecanismos de ponte de trinca (ponto A) e deflexão de trinca (ponto B).

- Método de barra entalhada por ensaio de flexão em 4 pontos

Para determinação da tenacidade à fratura pelo método de barra entalhada, foram escolhidas as composições que apresentaram melhores resultados pelo método de indentação, nos respectivos processos de sinterização utilizados, estando os valores apresentados na tabela IV.8.

Tabela IV.8 - Resultados de tenacidade à fratura (K_{Ic}) obtidos pelos métodos de indentação e barra entalha.

Composição	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)			
	Sinterização Normal		Prensagem uniaxial a quente	
	Indentação	Barra entalhada	Indentação	Barra entalhada
D(90N5Y10W)	$7,51 \pm 0,25$	$8,36 \pm 0,29$	$8,33 \pm 0,23$	$8,96 \pm 0,15$
E(90N5Y20W)	*	*	$10,36 \pm 0,38$	$11,04 \pm 0,24$
F(90N5Y30W)	*	*	$8,10 \pm 0,22$	$8,53 \pm 0,11$

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

Observou-se que a obtenção e avaliação dos valores de tenacidade à fratura é sensível ao método de determinação utilizado. Segundo a literatura [188], a determinação da tenacidade a fratura por barra entalhada está diretamente ligada ao raio do entalhe, figura IV.49, onde nota-se a existência de um valor crítico. Acima deste valor, os resultados obtidos sofrem um acréscimo gradual, caracterizando um valor de tenacidade à fratura aparente e não real, sendo necessário a utilização de um fator de correção. O raio crítico, assim como o fator de correção, estão diretamente associados ao aspecto microestrutural, como nível de porosidade, tamanho da falha que inicia a fratura à frente do entalhe, etc..

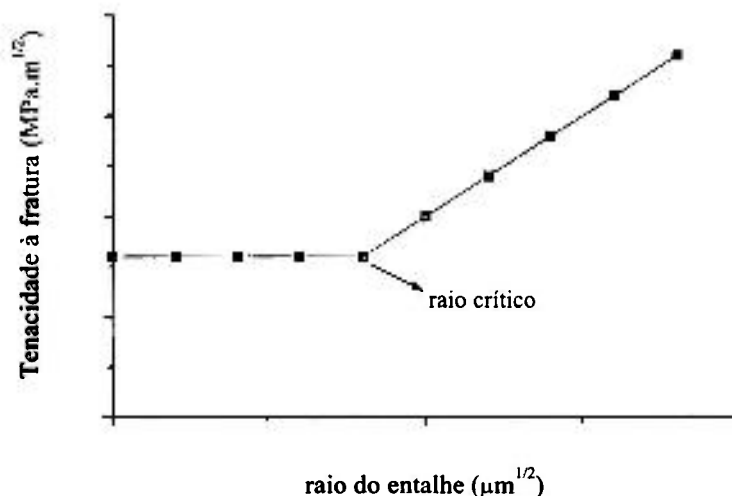


Figura IV.49 – Influência do raio do entalhe na tenacidade à fratura [188].

Ensaio [188] realizados em nitreto de silício, altamente densificados, determinaram um valor de raio crítico em torno de 30 μm . Neste trabalho, a utilização de um disco diamantado com 0,15 mm de espessura, proporcionou um raio de entalhe de aproximadamente 75 μm , podendo ter influenciado nos resultados, superiores aos obtidos pelo método de indentação Vickers. A impossibilidade de utilizar um disco com uma espessura menor ($\leq 0,10$ mm) esteve limitado ao aparato experimental montado para a obtenção do entalhe, bem como, a sua disponibilidade.

Um outro fator que pode estar relacionado ao aumento de tenacidade pelo método de barra entalhada é o apresentado por Mukhopadhyay et al [189], que quanto maior a espessura do disco de corte, ou seja, quanto maior o raio do entalhe, maior será o atrito desenvolvido nos corpos-de-prova, podendo causar a formação de microtrincas secundárias à frente da ponta da trinca do entalhe principal. Com aplicação de cargas externas, estas microtrincas propagam ao longo da trinca principal, resultando numa ramificação de trincas, proporcionando uma maior dissipação de energia, ocasionando um aumento de tenacidade.

O gráfico apresentado na figura IV.50 mostra as diferenças entre os resultados obtidos de tenacidade à fratura pelos métodos de indentação e barra entalhada, para as composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, em função da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$.

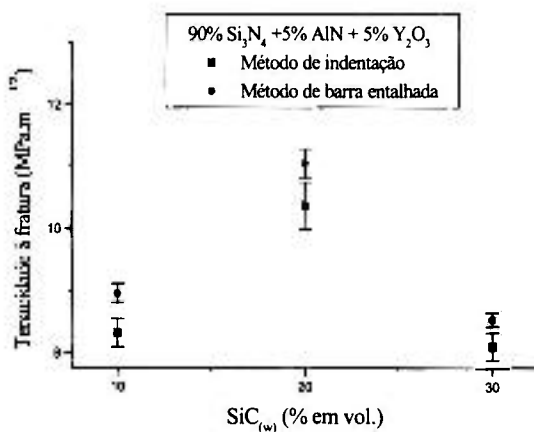


Figura IV.50 – Comparação dos valores de tenacidade à fratura obtidos pelos métodos de impressão Vickers e barra entalhada

IV.2.2.3 – Resistência à Ruptura em Flexão

Os valores de resistência à ruptura em flexão, realizados em ensaios de 4 pontos, estão mostrados na tabela IV.9. Tomou-se a média em cinco corpos-de-prova, com velocidade de ensaio de 0,5mm/min, utilizando uma máquina de ensaios universal, modelo Instron 4301.

Tabela IV.9 - Resultados de resistência à ruptura em flexão de 4 pontos.

Composição	Resistência à ruptura em flexão (MPa)	
	Sinterização Normal	Prensagem uniaxial a quente
A (92,5N2,5Y)	570 ± 14,67	630 ± 15,94
B (90N5Y)	649 ± 21,31	744 ± 14,61
C (92,5N2,5Y10W)	430 ± 9,68	515 ± 11,74
D (90N5Y10W)	525 ± 13,94	680 ± 13,80
E (92,5N2,5Y20W)	*	458 ± 18,80
F (90N5Y20W)	*	567 ± 10,23
G (92,5N2,5Y30W)	*	358 ± 13,96
H (90N5Y30W)	*	485 ± 14,49

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

Os resultados obtidos de resistência à ruptura em flexão de 4 pontos mostraram-se dependentes da quantidade de aditivos, fração volumétrica de SiC_(w) e processo de sinterização utilizados, decrescendo com a diminuição da massa específica aparente. O decréscimo da massa específica aparente pode ocasionar o surgimento de porosidades, que reduz a área resistente à sollicitação mecânica, concentrando tensões e diminuindo a resistência mecânica [83].

Os gráficos apresentados na figura IV.51 mostram a relação da resistência à ruptura em flexão em função da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$, observando um decréscimo da resistência com o aumento da fração volumétrica.

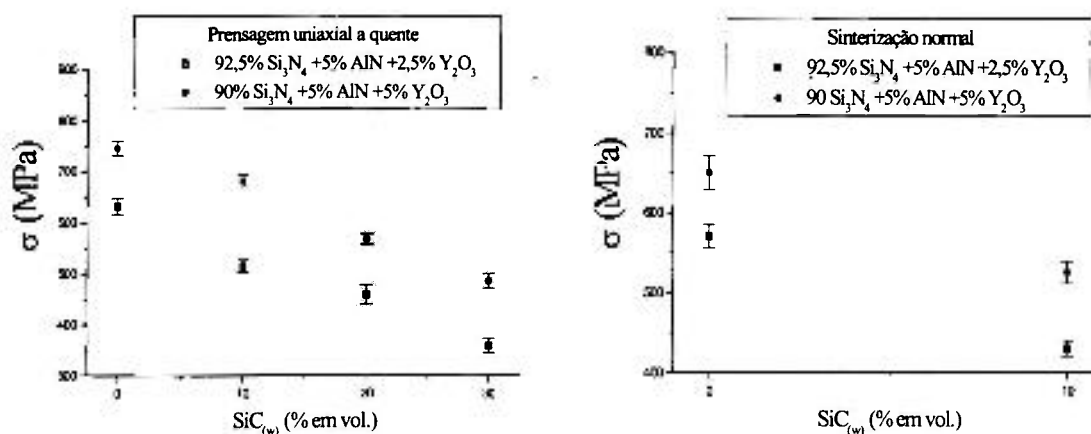


Figura IV.51 – Influência da fração volumétrica de $\text{SiC}_{(w)}$ e quantidade de aditivos nos valores de resistência à ruptura em flexão, em ambos processos de sinterização.

Em geral, os materiais cerâmicos não apresentam valores de resistência mecânica constantes e definidos, em virtude da fragilidade inerente a estes materiais, que levam a falhas numa faixa ampla de tensões, como pode ser visto nos resultados, observando os desvios-padrões para cada composição. Os defeitos que provocam as falhas em materiais cerâmicos estão distribuídos de maneira aleatória, sendo necessário um tratamento estatístico dos resultados, onde a mais usual é a estatística de Weibull.

IV.2.2.4 – Ensaios Tribológicos de Desgaste Pino contra Disco

Na tabela IV.10 estão apresentados os resultados experimentais obtidos para os coeficientes de atrito, f , e de desgaste dos pinos, K_p , e dos discos, K_d , nos ensaios tribológicos pino contra disco.

Tabela IV.10 - Resultados obtidos nos ensaios tribológicos pino contra disco.

Composição	Sinterização Normal			Prensagem uniaxial a quente		
	f	K_p ($m^3N^{-1}m^{-1}$)	K_d ($m^3N^{-1}m^{-1}$)	f	K_p ($m^3N^{-1}m^{-1}$)	K_d ($m^3N^{-1}m^{-1}$)
A (92,5N2,5Y)	0,39	$5,3 \times 10^{-15}$	$5,8 \times 10^{-15}$	0,65	$2,1 \times 10^{-15}$	$4,5 \times 10^{-14}$
B (90N5Y)	0,41	$4,0 \times 10^{-15}$	$6,0 \times 10^{-15}$	0,60	$1,8 \times 10^{-15}$	$3,8 \times 10^{-13}$
C (92,5N2,5Y10W)	0,30	$3,2 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-14}$	0,72	$3,1 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-14}$
D (90N5Y10W)	0,45	$3,3 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	0,75	$2,1 \times 10^{-15}$	$2,3 \times 10^{-14}$
E (92,5N2,5Y20W)	*	*	*	0,64	$2,6 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^{-14}$
F (90N5Y20W)	*	*	*	0,63	$7,0 \times 10^{-15}$	$1,9 \times 10^{-14}$
G (92,5N2,5Y30W)	*	*	*	0,59	$3,2 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^{-14}$
H (90N5Y30W)	*	*	*	0,60	$7,5 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-14}$

*Descartada em função da baixa massa específica aparente

As composições obtidas por sinterização normal, apresentaram valores relativamente baixos de coeficiente de atrito ($0,30 \leq f \leq 0,45$), levando a admitir que formou-se uma tribocamada de resíduos de desgastes aderentes à superfície dos pinos, onde esta pode ter agido como um lubrificante sólido entre o pino e o disco.

A composição C (92,5N2,5Y10W) foi a que apresentou o maior desgaste, com valores de K_p e K_d representativos de desgaste severo (na ordem dos $10^{-14} m^3N^{-1}m^{-1}$), atribuindo este comportamento, essencialmente, ao decréscimo da massa específica aparente.

As figuras IV.52 à IV.54 mostram as micrografias das superfícies de desgaste das composições B (90N5Y), C(92,5N2,5Y10W) e D(90N5Y10W), obtidas por sinterização normal, após o deslizamento sobre ferro fundido, onde evidenciou-se desgaste por microabrasão e a presença de tribocamadas de material aderente ricas em ferro, apresentando um aspecto escamoso associado ao desenvolvimento de microfissuras praticamente perpendiculares à direção de deslizamento.



Figura IV.52 - Superfície de desgaste da composição B (90N5Y), evidenciando a presença de material aderente.



Figura IV.53 - Superfície de desgaste da composição C (92,5N5Y10W). Observa-se regiões com material aderente (ponto A) de aspecto escamoso, associado ao desenvolvimento de microfissuras perpendiculares à direção de deslizamento (ponto B).

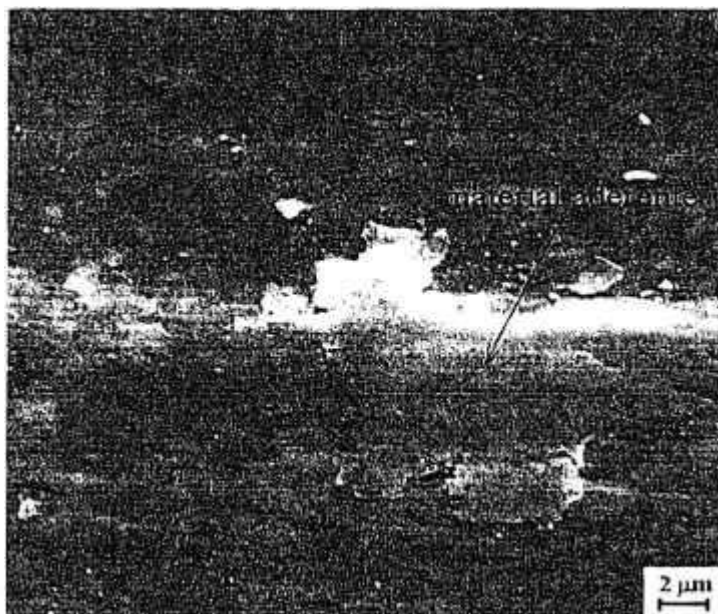


Figura IV.54 - Superfície de desgaste da composição D (90N5Y10W), observando regiões com material aderente, decorrentes de reações triboquímicas entre o pino e o disco.

As composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, apresentaram valores de coeficientes de atrito entre 0,59 e 0,75, o que está dentro da faixa de valores usualmente referidos na literatura para contatos tribológicos não lubrificados envolvendo superfícies cerâmicas [106].

Com exceção das composições E (92,5N2,5Y20W) e G (92,5N2,5Y30W), que apresentaram um desgaste severo, devido à baixa massa específica aparente, estas composições evidenciaram os melhores resultados obtidos em termos de resistência ao desgaste, caracterizando-se por valores de K_p próximos de 10^{-15} ($m^3 N^{-1} m^{-1}$), e exerceram uma ação tribológica agressiva sobre a superfície metálica oponente onde se registraram valores de K_d superiores a 10^{-14} ($m^3 N^{-1} m^{-1}$), representativos de desgaste severo.

O aspecto morfológico das superfícies de desgaste das composições sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, mostrados pelas figuras IV.55 à IV.57, apresentaram-se praticamente limpas e polidas, sendo visíveis apenas alguns vestígios de material aderente, evidenciando uma fraca adesão dos resíduos de desgaste aos materiais cerâmicos com maior massa específica aparente e, conseqüentemente, o coeficiente de atrito resultou mais elevado, tendo-se lhe

associado, apesar disso, os valores mais baixos registados para o coeficiente de desgaste.

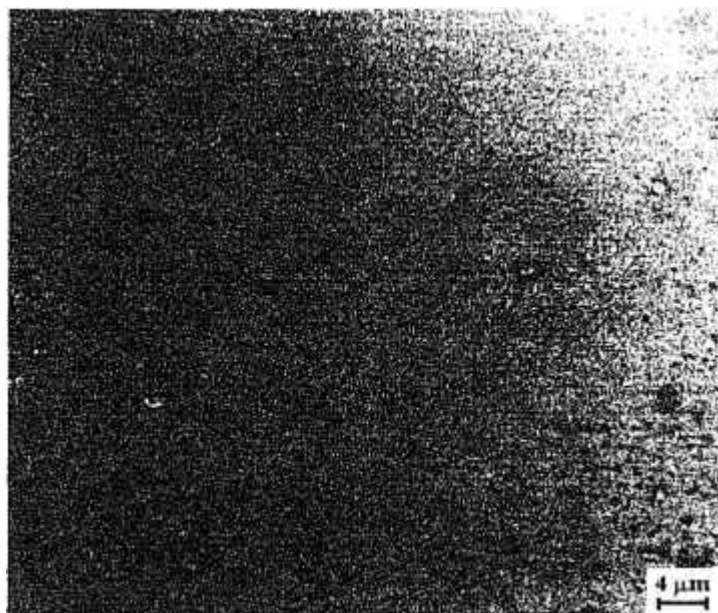


Figura IV.55 - Superfície de desgaste da composição B(90N5Y), observando uma região polida sem material aderente.

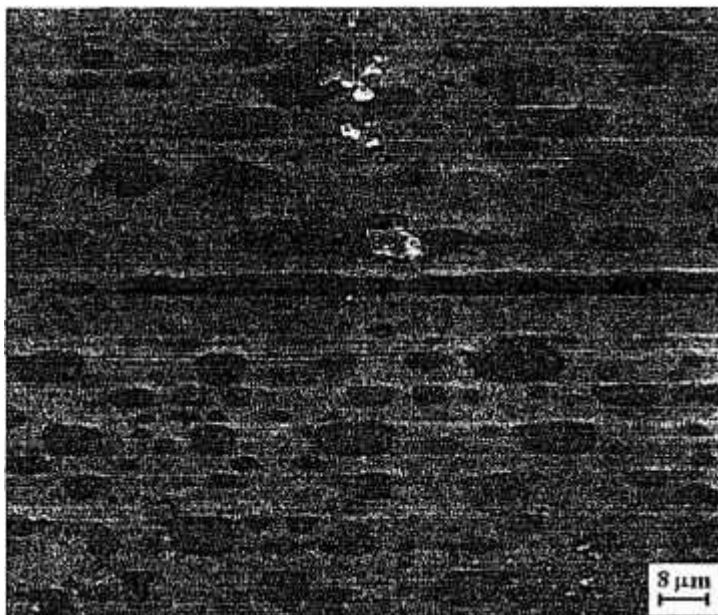


Figura IV.56 - Superfície de desgaste da composição D(90N5Y10W), apresentando, apenas, alguns vestígios de material aderente, decorrente de reações triboquímicas entre o pino e o disco, numa região estriada na direção de deslizamento.



Figura IV.57- Superfície de desgaste da composição F(90N5Y20W), onde observa-se algumas partículas de ferro fundido, provenientes das reações triboquímicas pino contra disco.

De uma maneira geral, observou-se que o desgaste dos pinos é fortemente influenciado pela sua massa específica. O maior coeficiente de desgaste ocorreu em composições com menor massa específica, onde a porosidade conduz, em geral, a um aumento drástico de desgaste por via da menor resistência mecânica. Os poros constituem locais importantes de concentração de tensão e de iniciação de fissuras, uma vez que a sua existência resulta não apenas num aumento da quantidade de fissuras, como também, no aumento de sua extensão [176].

Na situação particular dos contatos tribológicos cerâmico/metal, a porosidade em materiais cerâmicos desempenha, ainda, um papel direto na transferência de material metálico para a superfície de desgaste do pino cerâmico. As irregularidades superficiais associadas à porosidade do material cerâmico, constituem sítios privilegiados para a ancoragem do metal. Assim, sob efeito de tensões desenvolvidas no contato, o metal tende a penetrar nos poros da superfície cerâmica logo nos primeiros instantes do deslizamento, iniciando a formação de placas de material aderente. Com a continuação do deslizamento, estas partículas aderentes de origem metálica passa a constituir as principais singularidades sobre a superfície

cerâmica, onde o material metálico da superfície oponente tende a aderir preferencialmente, contribuindo para o seu crescimento [176].

A realização de testes de tribologia pino contra disco teve como principal objetivo a avaliação das características de atrito e desgaste de pares tribológicos, composto cerâmico/ferro fundido. Porém, a correlação entre os resultados obtidos laboratorialmente e o desempenho em serviço, dependem muito do grau de simulação que é conseguido durante a realização dos testes. Torna-se por isso, indispensável para uma boa correspondência entre os resultados laboratoriais e o desempenho em serviço, que as condições de contato e de deslizamento, durante a realização dos testes de atrito e desgaste, reproduzam com razoável fidelidade as condições reais de operação.

Capítulo V

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

V.1- Considerações finais

Analisando os resultados obtidos, pode-se considerar que os objetivos pretendidos neste trabalho foram alcançados, confirmando as excelentes propriedades destes materiais frente aos diversos ensaios e análises, viabilizando suas aplicações para fins estruturais, como por exemplo, ferramentas de corte.

É mostrado na tabela V.1, as características físicas e mecânicas dos materiais usualmente utilizados na fabricação de ferramentas de corte cerâmicas (uso comercial). Para efeito de comparação, foram inseridos os melhores resultados obtidos para o Si_3N_4 - $\text{SiC}_{(w)}$ desenvolvidos neste trabalho.

Tabela V.1 – Propriedades dos materiais utilizados como ferramentas de corte [163,169,181].

Material	ρ (g/cm ³)	Microdureza (Gpa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	σ (MPa)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	3,8 – 4,0	15 – 16	4 - 6	600 – 800
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$	4,2 – 4,5	16 – 17	3 – 5,5	600 – 900
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$	3,6 – 3,8	18 – 19	5 - 7	-
Si_3N_4	3,2 – 3,4	14 - 16	5 - 7	500 – 950
D ₁ (90N5Y10W)	3,15	15 - 16	7,5	500 – 550
D ₂ (90N5Y10W)	3,2	16 - 17	8,5	650 – 700
F (90N5Y20W)	3,16	15 - 16	10 - 11	550 – 600
H (90N5Y30W)	3,10	14	8,0	450 – 500

D₁ – sinterização normal, D₂ – prensagem uniaxial a quente

ρ = massa específica aparente, K_{Ic} = tenacidade à fratura, σ = resistência mecânica

Os fatores decisivos no aumento da resistência ao desgaste de ferramentas de corte estão associados a dureza, tenacidade à fratura e geometria utilizada [120]. Em função disto, pode-se observar que as propriedades apresentadas pelas composições desenvolvidas neste trabalho são compatíveis com as das ferramentas comerciais.

Os valores de massa específica e microdureza são semelhantes, observando um decréscimo da resistência à ruptura em flexão. Por outro lado, a tenacidade à fratura é superior para todas as composições desenvolvidas neste trabalho.

É importante salientar que não foram mencionados os métodos de processamento e caracterização utilizados na fabricação das ferramentas comerciais citadas na tabela.

V.2 – Conclusões

A finalidade deste trabalho, em se reforçar a matriz cerâmica à base de nitreto de silício com $\text{SiC}_{(w)}$, foi alcançado, obtendo-se um aumento significativo da tenacidade à fratura, em termos de 60 à 70% comparado ao material monolítico ($5\text{-}6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), minimizando, assim, o problema da fragilidade.

A rota alternativa utilizada na fabricação dos compósitos cerâmicos, por mistura direta do $\text{SiC}_{(w)}$, sem nenhum pré-tratamento, com a matriz cerâmica via úmido, mostrou-se eficaz, possibilitando a obtenção de uma microestrutura homogênea dos materiais envolvidos, conforme observado pelas análises por microscopia eletrônica de varredura.

A utilização do processo de sinterização normal, até então amplamente discutida e questionada, proporcionou para a composição F (90N5Y10W), propriedades físicas ($\approx 97\%$ da densidade teórica) e mecânicas (dureza = 15 MPa, $K_{Ic} = 7,51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma = 530 \text{ MPa}$) que possibilitam o seu uso em aplicações estruturais, podendo, assim, obter um material confiável com uma redução de custo no processamento.

De um modo geral, as propriedades físicas e mecânicas mostraram-se dependentes da fração volumétrica de whiskers, quantidade de aditivos e processo de sinterização utilizados.

O nível de densificação, avaliado pela determinação da massa específica aparente, apresentou-se maior para as composições com maior quantidade de aditivos e sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, devido a maior quantidade de fase líquida formada e a utilização de pressão durante a sinterização. Por outro lado, observou-se que a influência dos $\text{SiC}_{(w)}$ na densificação existe nos dois processos, sendo mais significativo para as composições obtidas por sinterização normal, principalmente àquelas com 20% e 30% vol. de $\text{SiC}_{(w)}$, devido a sua interferência no rearranjo de grãos da matriz.

A transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, determinadas pelas áreas dos picos mais intensos das referidas fases, foi maior para as composições com maior quantidade de aditivos e sinterizadas por prensagem uniaxial a quente. Entretanto, com o incremento de SiC_(w) ocorreu uma menor transformação, devido, provavelmente, à diminuição do grau de molhabilidade dos grãos α -Si₃N₄, influenciando no processo de solução-reprecipitação.

Por microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar a presença de fase vítrea na interface whisker/matriz, evidenciando um tipo de ligação interfacial que possibilita a atuação de diversos mecanismos de dissipação de energia da trinca. Dentre estes mecanismos, observou-se, por microscopia eletrônica de varredura, a deflexão de trinca e ponte de trinca.

Os resultados de microdureza Vickers mostraram-se dependentes da massa específica aparente. Observou-se um decréscimo com o aumento da fração volumétrica de SiC_(w), devido à menor densificação. Outro fator que pode ter influenciado nos resultados de microdureza foi a presença da fase α -Si₃N₄ remanescente, detectadas em todas as composições analisadas, por apresentar um valor de dureza 28% superior à fase β -Si₃N₄ [32].

Os valores de tenacidade à fratura, independentemente do método utilizado na determinação, foram influenciados pela fração volumétrica de SiC_(w), quantidade de fase β -Si₃N₄, tipo de interface whisker/matriz e massa específica aparente. Observou-se um ponto de inflexão em ambos processos de sinterização utilizados, relacionado a fração volumétrica de SiC_(w), que interferiu no crescimento dos grãos β -Si₃N₄ e na densificação dos compósitos, sugerindo que o nível de densificação, nestes casos, foi preponderante à fração volumétrica.

Comparando os resultados obtidos de tenacidade à fratura pelos métodos de barra entalhada e indentação Vickers, observou-se valores maiores para o primeiro. Pode-se sugerir que o raio do entalhe, produzido pelo disco de corte diamantado, foi superior ao raio crítico, obtendo-se um valor de tenacidade à fratura aparente, sendo necessário a utilização de um fator de correção, o qual está associado aos aspectos microestruturais das composições.

Os valores de resistência à ruptura em flexão apresentaram valores menores com o aumento da fração volumétrica de SiC_(w). Isto está associado com a queda da massa específica aparente e a presença de porosidades, que reduz a área resistente à solicitações mecânicas, diminuindo a resistência.

Os resultados preliminares obtidos nos ensaios tribológicos pino contra disco, evidenciaram a dependência dos coeficiente de atrito e desgaste, bem como, dos mecanismos de desgaste, com os valores de massa específica aparente. O maior coeficiente de desgaste ocorreu nas composições com menor massa específica, onde a porosidade conduz, em geral, a um aumento de desgaste por via da menor resistência mecânica. Os mecanismos predominantes foram a microabrasão e a formação de tribocamadas de material aderente ricas em ferro.

Finalizando, neste trabalho, as melhores combinações de propriedades físicas e mecânicas foram para as composições D (90N5Y10W) e F (90N5Y20W), ambas sinterizadas por prensagem uniaxial a quente, que apresentaram:

Composição D (90N5Y10W)

$\rho = 3,20 \text{ g/cm}^3$, microdureza = 16,60 MPa, $K_{1c} = 8,33 \text{ MPa.m}^{1/2}$, $\sigma = 680 \text{ MPa}$

Composição F (90N5Y20W)

$\rho = 3,16 \text{ g/cm}^3$, microdureza = 15,52 MPa, $K_{1c} = 10,36 \text{ MPa.m}^{1/2}$, $\sigma = 567 \text{ MPa}$

V.3 – Sugestões para trabalhos futuros

Em função dos resultados obtidos, pode-se sugerir para trabalhos futuros, os seguinte tópicos:

- Processamento e caracterização de compósitos cerâmicos com 5%, 15% e 25% em vol. de SiC_(w), procurando determinar os pontos de inflexão com maior exatidão,
- Ataque por plasma, para facilitar a identificação e quantificação das fases presentes por análises de imagens,
- Determinação das propriedades mecânicas `a quente, como a dureza e ensaios de fluência, visando verificar o comportamento destes materiais quando submetidos à esforços mecânicos em temperaturas elevadas,
- Verificação da anisotropia nas propriedades mecânicas, pois os whiskers tendem a se alinhar na direção normal ao eixo de prensagem,
- Variação dos parâmetros nos ensaios tribológicos pino contra disco, como velocidade de deslizamento, carga aplicada, temperatura e umidade, buscando uma melhor compreensão dos resultados de coeficiente e mecanismos de desgaste atuantes,
- Desenvolvimento das ferramentas e testes de usinabilidade, objetivando a avaliação do desempenho em serviço.

APÊNDICE A

Métodos e equipamentos utilizados nas etapas de processamento

A tabela A.1 apresenta os métodos e equipamentos utilizados nas etapas de processamento das composições analisadas neste trabalho. Estes equipamentos estão localizados na Divisão de Materiais do IAE/CTA e no Departamento de Materiais Cerâmicos do IPEN.

Tabela A.1 - Métodos e equipamentos utilizados no processamento da composições.

Métodos	Equipamentos
Pesagem	Balança Analítica Eletrônica Sartorius - Werke GMBH
Moagem	Bolas de Alumina Realizada à úmido em álcool etílico
Secagem	Estufa (80°C)
Compactação	Prensa Hidráulica Fred's Carver Inc. Carga Máxima: 30 toneladas
Prensagem isostática à frio	Prensa Isostática, Tipo K 100 E Paul Weber, Modelo 7064 Carga aplicada: 300 MPa
Sinterização normal	Forno de Sinterização- Modelo 1000-3060-FP20 Elemento resistivo de Grafite T _{máx} : 2200 (°C) Thermal Technology Inc.
Sinterização por prensagem uniaxial a quente	Prensa à quente, Modelo HP 20-3060-20 Elemento resistivo de Grafite T _{máx} : 2700 (°C) Ambiente de Trabalho: Gás seco inerte
Retífica	Modelo RMG - 320 - Yadoya Avanço Micrométrico, Rebolo Diamantado

APÊNDICE B

Métodos e equipamentos utilizados nas etapas de caracterização

A tabela B.1 apresenta os métodos e equipamentos utilizados nas etapas de caracterização das composições analisadas neste trabalho. Estes equipamentos estão localizados na Divisão de Materiais do IAE/CTA e no Departamento de Materiais Cerâmicos do IPEN, com exceção do tribômetro, localizado na Universidade do Minho-Guimarães-Portugal e do microscópio eletrônico de transmissão, localizado na Universidade de Aveiro-Portugal.

Tabela B.1 - Métodos e equipamentos utilizados nas etapas de caracterização.

Métodos	Equipamentos
Distribuição granulométrica	Cilas 1064 Cia. Industrielle des Lasers
Massa específica aparente	Balança Analítica Eletrônica Sartorius - Werke GMBH
Massa específica geométrica	Paquímetro Digital Mitutoyo Corporation
Difração de raios-X Fases presentes no material	Difratômetro de Raios-X Philips PW 1380/80
Análise microestrutural	Microscópio Eletrônico de Varredura (Zeis West Germany) Modelo DSM 950 Microscópio Eletrônico de Transmissão (Jeol)
Microdureza	Microdurômetro Digital Future-Tech Corporation - Japão
Tenacidade à fratura	Microdurômetro Digital Micronet 2004 - Buelher
Ensaio de flexão a 3 pontos	Máquina Universal de Ensaio Instron Modelo 4301 Velocidade de ensaio: 0,5 mm/min
Ensaio tribológicos pino contra disco	Tribômetro TE HT – Plint & Partners

APÊNDICE C

Curvas de distribuição granulométrica

As curvas de distribuição granulométrica das composições obtidas neste trabalho, após o processo de moagem/homogeneização, estão apresentadas pelas figuras C.1 à C.8.

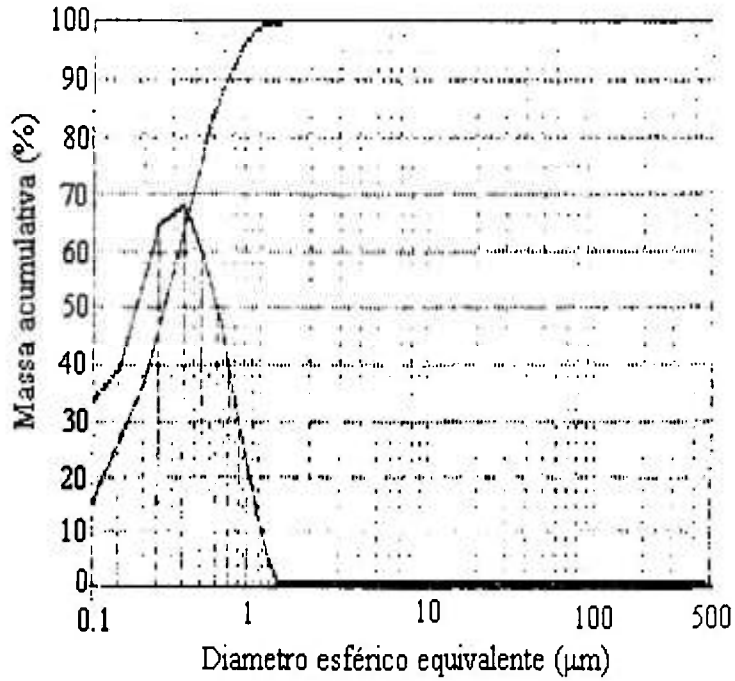


Figura C.1 - Curva de distribuição granulométrica - composição A (92,5N2,5Y).

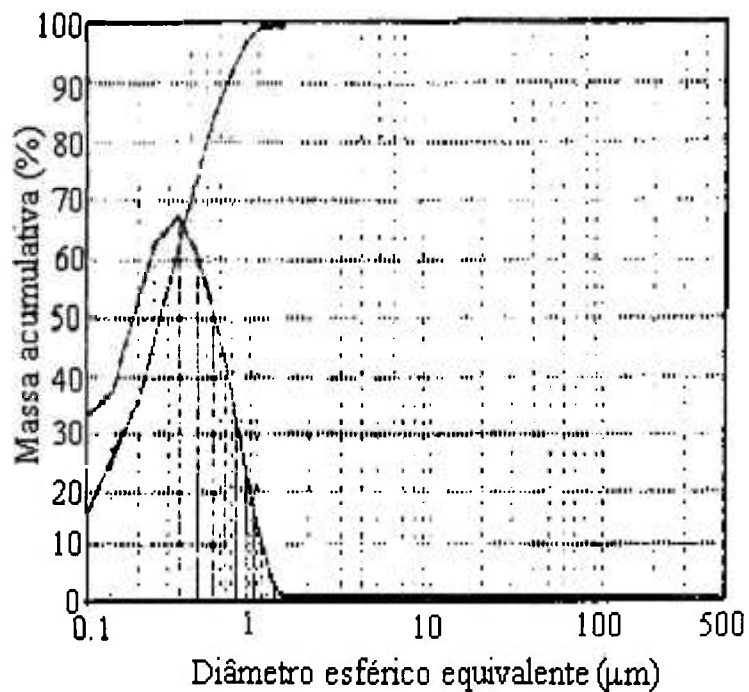


Figura C.2 - Curva de distribuição granulométrica - composição B (90N5Y).

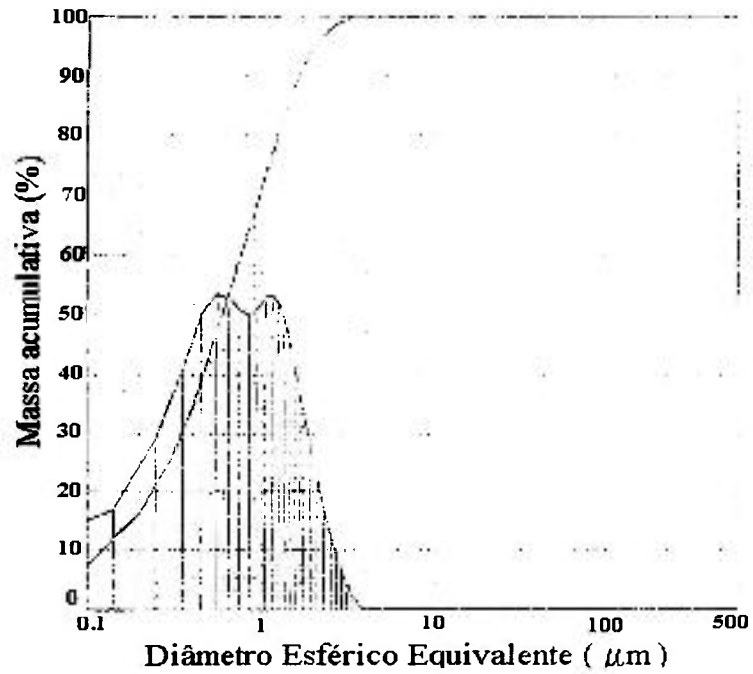


Figura C.3 - Curva de distribuição granulométrica – composição C (92,5N2,5Y10W).

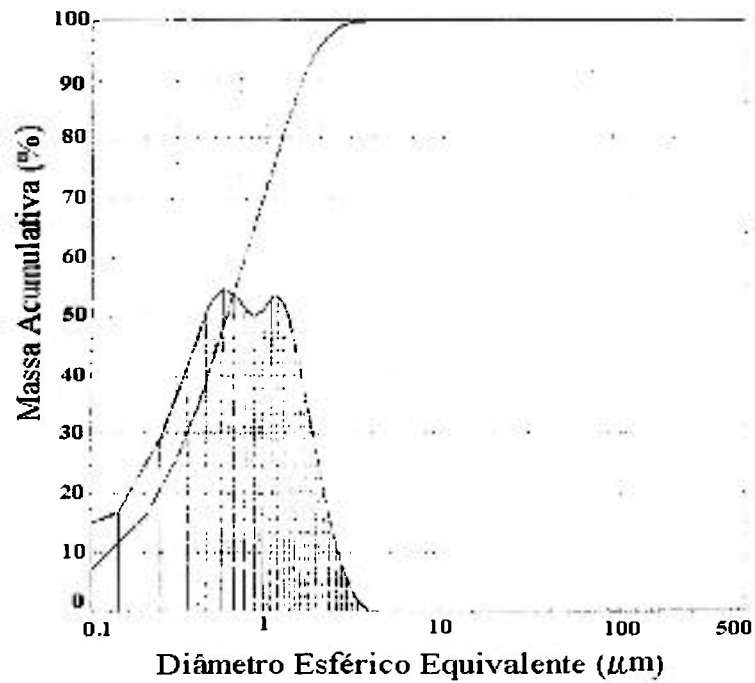


Figura C.4 - Curva de distribuição granulométrica - composição D (90N5Y10W).

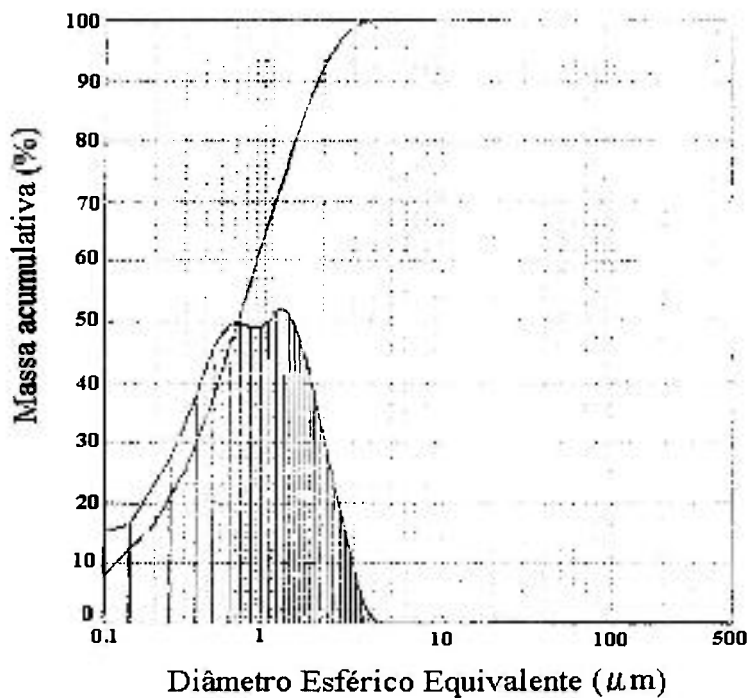


Figura C.5 - Curva de distribuição granulométrica – composição E (92,5N2,5Y20W).

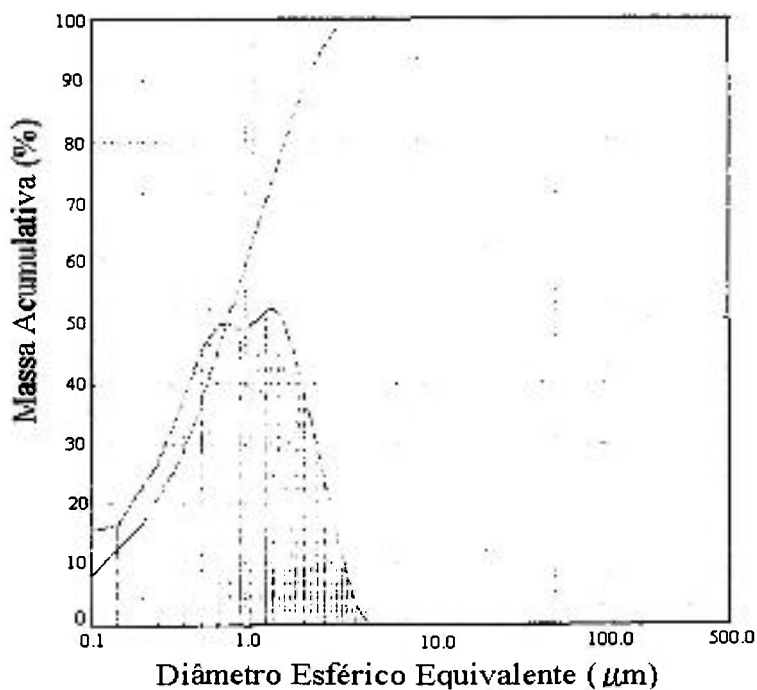


Figura C.6 - Curva de distribuição granulométrica - composição F (90N5Y20W).

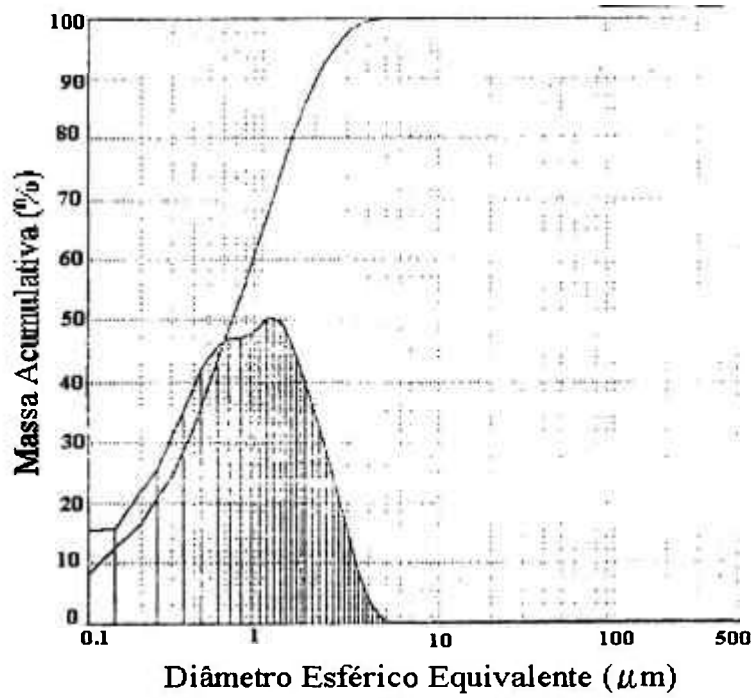


Figura C.7- Curva de distribuição granulométrica – composição G (92,5N2,5Y30W).

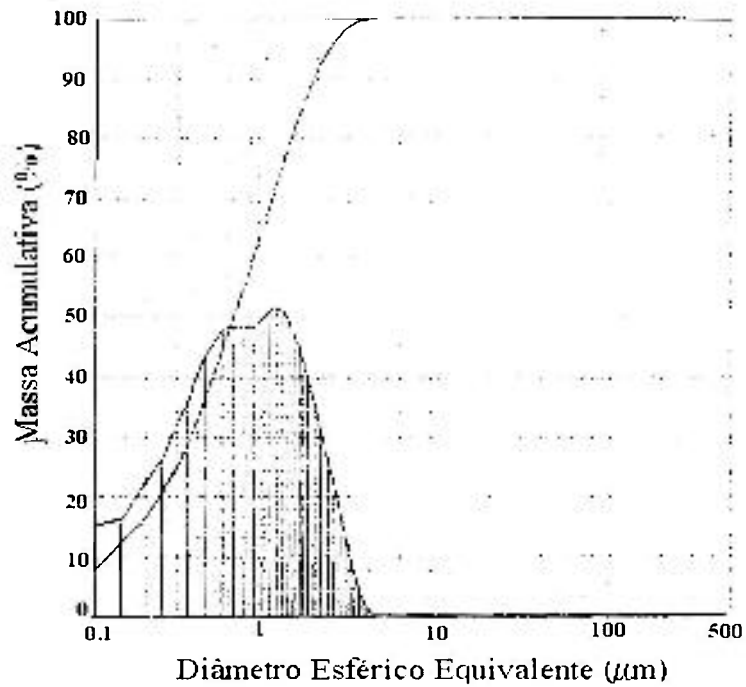


Figura C.8 - Curva de distribuição granulométrica - composição H (90N5Y30W).

APÊNDICE D

Determinação da massa específica geométrica

Utilizando-se um paquímetro digital, para medir as dimensões, e uma balança analítica eletrônica, para pesagem, determinou-se a massa específica geométrica dos corpos-de-prova, sabendo que a densidade é a relação entre a massa e o volume.

Na tabela D.1 estão apresentados os resultados de massa específica geométrica e aparente. Observa-se uma pequena diferença entre os valores obtidos, provavelmente devido a erros experimentais de leitura de dados e à não uniformidade dos corpos-de-prova.

Tabela D.1 - Resultados de massa específica geométrica e aparente.

Composição	Sinterização normal		Prensagem uniaxial a quente	
	Geométrica (g/cm ³)	Aparente (g/cm ³)	Geométrica (g/cm ³)	Aparente (g/cm ³)
A (92,5N2,5Y)	3,05	3,08	3,09	3,14
B (90N5Y)	3,14	3,18	3,20	3,23
C (92,5N2,5Y10W)	2,99	3,05	3,04	3,11
D (90N5Y10W)	3,06	3,15	3,17	3,20
E (92,5N2,5Y20W)	2,45	2,73	3,00	3,06
F (90N5Y20W)	2,52	2,85	3,11	3,16
G (92,5N2,5Y30W)	2,26	2,68	2,89	2,99
H (90N5Y30W)	2,38	2,80	3,01	3,10

APÊNDICE E

Análises por difração de raios-X

Foram realizados análises por difração de raios-X, após a etapa de moagem/homogeneização, em quatro composições escolhidas aleatoriamente, para averiguar a possível contaminação de alumina (Al_2O_3), provenientes da bolas de moagem.

Foram detectados somente as fases correspondentes aos materiais utilizados no processamento da matriz e dos compósitos cerâmicos, não sendo detectado nenhum traço de alumina, estando os resultados apresentados nas figuras E.1 e E.2, mostradas a seguir.

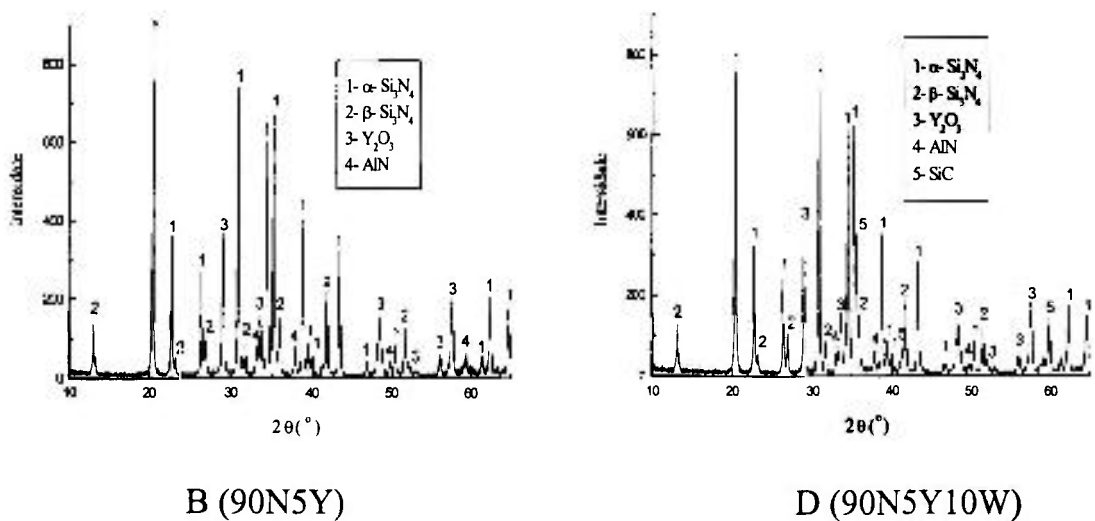
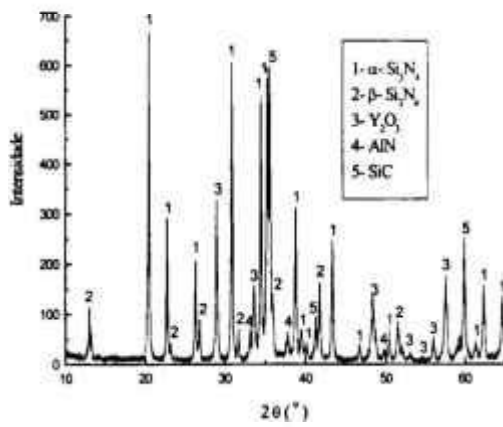
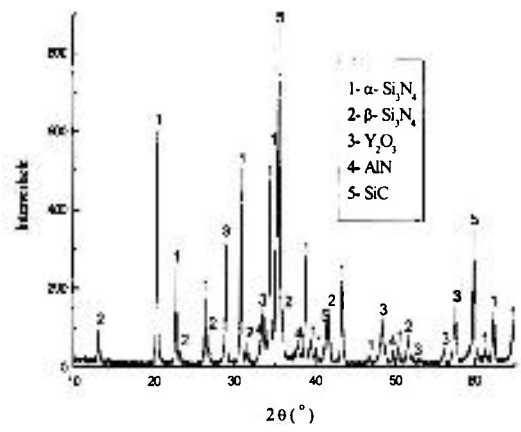


Figura E.1 – Fases cristalinas presentes após a moagem/homogeneização.



F (90N5Y20W)



H (90N5Y30W)

Figura E.2 – Fases cristalinas presentes após a moagem/homogenização.

Referências Bibliográficas

- [1] S.T. Buljan, A. E. Pasto and H.J. Kim, "Ceramics whiskers and particulate composites: properties, reliability and applications", *Ceram. Bull.*, 68(2), 1989, 387.
- [2] J.M.M. Carrapichano, "Compósito cerâmico BN-Si₃N₄ de elevada resistência ao desgaste para material de corte", Tese de Mestrado - Universidade de Aveiro, Portugal, 1997.
- [3] D.R. Askeland, "The Science and Engineering of Materials", Chapman and Hall, London, 1990.
- [4] U.U. Gomes, "Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações", Editora UFRN – Natal, 1995.
- [5] – J. Duailibi F^o, "Cerâmicas especiais para fins estruturais", *Cerâmica*, 34 (227), 1988, 191.
- [6] J.R. Strife and J.E. Sheehan, "Ceramic coatings for carbon-carbon composites", *Ceram. Bull.*, 67(2), 1988, 369.
- [7] R.M. German, "Liquid Phase Sintering", Plenum Press, New York, 1985.
- [8] N. Hirosaki, A. Okada and K. Matoba, "Sintering of Si₃N₄ with the addition of rare-earth oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(3), 1988, 144.
- [9] S. Dutta, "Microstructure and property of characterization of sintered Si₃N₄, SiC and Sialon", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(5), 1982, 2.
- [10] T.M. Shaw and B.A. Pethica, "Preparation and sintering of homogeneous silicon nitride green compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(2), 1986, 88.
- [11] T. Devezas, "Cerâmicos especiais estruturais: 2^o Parte: cerâmicos covalentes", *ITA Engenharia*, 6(4), 1985, 5.
- [12] T. Devezas, "Materiais cerâmicos para aplicações estruturais a temperaturas elevadas", *Encontro Sobre Análise de Componentes em Temperaturas Elevadas*, ACETE, 1983, 241.
- [13] Y.T. Hasegawa, K. Hirota, F.P. Ofamura and H. Tanaka, "Fundamentos do processamento de cerâmicos covalentes", *Informativo INT*, 20(41), 1988, 28.
- [14] J.A. Mangels, "Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded Si₃N₄", *Ceram. Bull.*, 60(6), 1981, 613.

- [15] S. Baik and R. Ray, "Liquid phase bonding of silicon nitride ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(5), 1985, 1105.
- [16] R.T. Bhatt, "Oxidation effects on the mechanical properties of a SiC-Fiber-reinforced reaction-bonded Si_3N_4 matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(2), 1992, 406.
- [17] R.K. Govila, J.A. Mangels and J.R. Baer, "Fracture of yttria-doped, sintered reaction-bonded silicon nitride", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68(7), 1985, 413.
- [18] J. Heinrich and M Bohmer, "Effect of the nitriding on the microstructure and mechanical properties of RBSN", *Powders Metall. Int.*, 16, 1984, 223.
- [19] J.A. Mangels and G.J. Tennenhouse, "Densification of reaction-bonded silicon nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(12), 1980, 216.
- [20] M.K. Cinibulk and G. Thomas, "Fabrication and secondary-phase crystallization of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8), 1992, 2037.
- [21] H. Tsudo, N. Sashida, T. Yamakawa and N. Imata, "Slip casting of sialon for pressureless sintering", *J. Mater. Sci.*, 33, 1998, 2889.
- [22] I.R. Ruiz, A.H. Bressiani and J.C. Bressiani, "Use of reare earth concentrate as a sialon sintering additive", *Mater. Sci. Forum*, 299-300, 1999, 141.
- [23] G. Wotting and G. Ziegler, "Powder characteristics and sintering behaviour of Si_3N_4 powders", *Adv. Ceram.*, 5, 1986, 25.
- [24] H. Klemm, M. Herrmasnn, T. Reich and C. Schubert, "High-temperature properties of mixed α/β -Sialon materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(5), 1998, 1141.
- [25] O. Kamigaito, "Application of hot pressing", *Fine Ceramics*, Ed. Shinroku Saito, Japan, 1985.
- [26] H. Knoch and G.E. Gazza, "On the α to β transformation and grain growth during HPSN containing MgO", *Ceram. Int.*, 6(2), 1980, 51.
- [27] D.R. Clarke, "High-temperature microstructure of a hot-pressed silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(9), 1989, 604.
- [28] M Shimada, A. Tanaka, T. Yamada, "Temperature dependence of K_{1c} on high pressure hot pressed Si_3N_4 without additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(7), 1982, c-42.

- [29] J.W. Holmes, "Tensile creep behavior of a fibre-reinforced SiC-Si₃N₄ composite", *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, 1808.
- [30] W. Kai, "Effect of sintering additives on the behavior SiC whiskers-reinforced Si₃N₄ composites", *J. Mater. Sci.*, 27, 1992, 3706.
- [31] S.L. Hwang, H.T. Lin and F.P. Becher, "Mechanical properties of β -Si₃N₄ whisker reinforced α '-SIALON ceramics", *J. Mater. Sci.*, 30, 1995, 6023.
- [32] P. Sajgalik, J. Dusza and M.J. Hoffmann, "Relationship between microstructure, toughening mechanisms and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(10), 1995, 2619.
- [33] K. Jakus, J.E. Ritter and W.P. Rogers, "Strength of hot-pressed silicon nitride after high-temperature exposure", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(8), 1984, 471.
- [34] R.E. Loehman, D.J. Rowcliffe, "Sintering of Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(3/4), 1980, 144.
- [35] J.J. Petrovich, "Mixed-mode fracture of hot-pressed Si₃N₄", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(6), 1985, 348.
- [36] H. Makino, N. Kamiya and S. Wada, "Effects on grain size of hot-pressed silicon nitride on contact damage morphology and residual strength", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8), 1991, 2001.
- [37] G. Pezzotti, I. Tanaka and T. Okamoto, "Si₃N₄/SiC_(w) composites without sintering aids high-temperature behavior", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2), 1991, 326.
- [38] S.S. Kim and S. Baik, "Hot isostatic pressing of sintered silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7), 1991, 1735.
- [39] R.C. Choi and H. Kim, "Effect of Si₃N₄ - whiskers addition on microstructural development and fracture toughness of hot-isostatically pressed Si₃N₄", *J. Mater. Sci. Letters*, 13, 1994, 1249.
- [40] N. Uchida and M. Koizumi, "Fabrication of Si₃N₄ ceramics with metal nitride additives by isostatic hot-pressing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(2), 1985, 38.
- [41] A. A. Wereszczak, T.P. Kirkland, M.K. Ferber and T.R. Watkins, "The effects of residual α phase on the 1370 °C creep performance of yttria-doped HIPed silicon nitride", *J. Mater. Sci.*, 33, 1998, 2053.

- [42] M. Mitomo, "Microstructural development during gas-pressure sintering of α - Si_3N_4 ", J. Am. Ceram. Soc., 75, 1992, 103.
- [43] M. Mitomo, M. Tsutsumi and H. Tanaka, "Grain growth during gas pressure sintering of β - Si_3N_4 ", J. Am. Ceram. Soc., 73, 1990, 24.
- [44] M. Barsoum, "Nitridation kinetics and thermodynamics of silicon powders compacts", J. Am. Ceram. Soc., 47(6), 1991, 1248.
- [45] R.A.L. Drew, "Comercial silicon nitride powders characteristics synthesis and sintering", Cerâmica, 35 (237), 1989, 129.
- [46] I.J. McColm, "Ceramic science for materials thecnologists", New York, Chapman and Hall, 1983.
- [47] D.W. Richerdson, "Modern Ceramic Engineering", 2^a ed., New York, 1992, 569.
- [48] R.F. Silva, J.M. Vieira, "Cutting performance and hot hardness of Si_3N_4 based ceramic inserts", J. Hard Mater., 3(1), 1992, 63.
- [49] J. Duailibi Filho, "Efeito da adição de ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício", Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.
- [50] Y. Oyama, "Solid solution in the ternary system Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 ", J. Appl. Phys., 11, 1972, 760.
- [51] K.H. Jack, W.I. Wilson, "Ceramic based on the sialon and related sistemas", Nature, 238, 1972, 28.
- [52] K.H. Jack, "Review: Sialons and related nitrogen ceramics", J. Mater. Sci., 11, 1976, 1135.
- [53] T. Ekstrom and M. Nygren, "Sialon Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 75(2), 1992, 259.
- [54] T. Ekstrom, "Sialon composite ceramics", Key Eng. Mater., 89(91), 1994, 327.
- [55] G.Z. Cao and R. Metselaar, " α -sialon ceramics: Review", Chem. Mater., 3, 1991, 242.
- [56] Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzow, "Formation of α - Si_3N_4 solid solutions in the system Si_3N_4 - AlN - Y_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 1983, c-96.

- [57] D. Stutz, P. Greil and G. Petzow, "Two-dimensional solid solution formation of Y-containing α - Si_3N_4 ", J. Mater. Sci. Letters, 5, 1986, 335.
- [58] S. Bandyopadhyay, M.J. Hoffmann and G. Petzow, "Densification behavior and properties of Y_2O_3 containing α -sialon based composites", J. Am. Ceram. Soc., 76(9), 1996, 1537.
- [59] S. Boskovic and H.G. Nickel, "Preparation and properties of α/β sialon composites", Science of Sintering, Ed. D.P. Uskokovic et.al., Plenum Press, New York, 1992.
- [60] K. Watari, T. Nagaoka and S. Kanzaki, "Densification process of α -sialon ceramics", J. Mater. Sci., 29, 1994, 5801.
- [61] Z.K. Huang, T.Y. Tien and T.S. Yen, "Subsolidus phase relationships in Si_3N_4 -AlN-Rare-Earth oxide systems", J. Am. Ceram. Soc., 69(10), 1986, c-241.
- [62] T. Ekstrom, "Effect of composition, phase content and microstructure on the performance of yttrium sialon ceramics", Mater. Sci. and Eng. A, 105/106, 1989, 341.
- [63] S.A. Bhattacharyya and A. Jawaid, "Sialon ceramic in metal cutting", Int. J. Prod. Res., 19, 1981, 589.
- [64] B.J. Costa, "Importância das características do pó no processamento das cerâmicas avançadas", 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho, 1994, 416.
- [65] E. Barringer, "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", Wiley & Sons, New York, 1984.
- [66] U. Chowdry, R.M. Cannon, "In: Palmour III, Materials Science Research", Plenum, New York, 1988.
- [67] F.F. Lange, B.I. Davis and I.A. Aksay, "Processing-related fracture origins: differential sintering of ZrO_2 agglomerates in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites", J. Am. Ceram. Soc., 66[6], 1983, 407.
- [68] W. Summers, "Broad scope particle size reduction by means of vibratory grinding", Am. Ceram. Soc. Bull., 62(2), 1983, 212.
- [69] C. Greskovich, "In: Milling - Ceramic fabrication process, treatise on materials", Science and Technology, 9, 1976, 15.

- [70] V. C. Pandolfelli, "Aspectos da caracterização e processamento do óxido de alumínio antes da sinterização", Tese de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 1984.
- [71] G. Slinn and K. Rodgers, "Grinding of glazes", *Interceramics*, 3, 1980, 398.
- [72] E. Dorre and H. Hübner, "Alumina properties, technology and applications", Springer-Verlag, Berlim, 1984.
- [73] R.A. Thompson, "Mechanics of powders pressing II- finite elements analysis of end-capping in pressed green powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 48, 1981, 244.
- [74] C.A.A. Cairo, 'Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos', Tese de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 1990.
- [75] H.H. Hausner, "Discussion in the definition of the term sintering", *Material Science Monographs*, 4, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1979.
- [76] J.M. Vieira, "Introdução aos modelos de sinterização", Publicação Interna - Universidade de Aveiro, Portugal, 1982.
- [77] H.H. Hausner, "Definition of sintering in powder metallurgy", *Material Science Monographs*, 11, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1963.
- [78] S. Ribeiro, "Estudo comparativo das propriedades do nitreto de silício sinterizado com CTR-SiO_2 e $\text{Tr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1994.
- [79] J.C. Rocha, "Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica"; Tese de Mestrado - Instituto Militar do Exército, Rio de Janeiro, 1981.
- [80] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [81] L.H. Van Vlack, "Princípios de ciência e tecnologia de materiais", Trad. Edson Monteiro, Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1982.
- [82] J.A. Varela and E. Longo, "Princípios de sinterização em estado sólido - Parte I - modelos teóricos", *Cerâmica*, 30, 1984, 95.

- [83] W.D. Kingery, "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons New York, 1960.
- [84] F.C.L. Mello, "Efeito de aditivos na sinterização de carbetos de boro", Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.
- [85] J. Weiss and W.A. Kaysser, "Liquid phase sintering", Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. F.L.Riley - Martinus Nijhoff Publishers, 1983.
- [86] S. Takajo, W.A. Kaysser and G. Petzow, "Analysis of pasticle growth by coalescence during liquid phase sintering", Acta Metall. , 32, 1984, 107.
- [87] Y. Enomoto, "Ceramic tribology in Japan", Tribol. Int., 28(1), 1995, 1.
- [88] J. Vleugels, P. Jacobs and P. Vanherck, "Machining of steel with sialon ceramics: influence of ceramic and workpiece composition on tool wear", Wear, 189, 1995, 32.
- [89] L. Fang, Y. Gao, L. Zhou and P. Li, "Unlubricated sliding wear of ceramic against graphitized cast irons", Wear, 171, 1994, 129.
- [90] K.H. Lee and K.W. Kim, "Effects of humidity and sliding speed on the wear properties of Si_3N_4 ceramics", Mater. Sci. and Eng. A, 186, 1994, 185.
- [91] B. Rigaut, Y.M. Chen and J.S. Chely, "Wear behavior of Al_2O_3 , Si_3N_4 and CBN cutting tool materials at high sliding speed", Lubr. Eng., 50 (6), 1994, 485.
- [92] X. Dong and S. Jahanmir, "Wear transition diagram for silicon nitride", Wear, 165, 1993, 169.
- [93] G. Khurshudov, Y.N. Drozdov and K. Kato, "Transitional phenomena in the lubricated heavily loaded sliding contact of ceramics and steel", Wear, 184, 1995, 179.
- [94] A. Skopp, M. Woydt and K.H. Habig, "Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22 and 1000 °C", Wear, 181, 1995, 571.
- [95] Y. Wang and S.M. Hsu, "Wear and wear transition modeling of ceramics", Wear, 195, 1996, 35.
- [96] R.W. Rice, "Micromechanics of microstructural aspects of ceramic wear", Ceram. Eng. Sci. Proc., 6 , 1985, 940.

- [97] B. Gueroult and K. Cherif, "State of the art review for friction and wear mechanisms of ceramics", *J. Can. Ceram. Soc.*, 63, 1994, 132.
- [98] S.T. Buljan and S.F. Wayne, "Wear and design of ceramics cutting tool materials", *Wear*, 133, 1989, 309.
- [99] R.F. Silva, J.M.R. Gomes, A.S. Miranda, J.M. Vieira, "The role of nitrogen in the intergranular glass phase of Si_3N_4 on high temperature applications and wear", *Mater. Sci. Eng. A*, 168, 1993, 55.
- [100] P. Gauatier and K. Kato, "Wear mechanisms of silicon nitride, partially stabilized zirconia and alumina in unlubricated sliding against steel", *Wear*, 162, 1993, 305.
- [101] A. Ravikaran and B.N.P. Bai, "Influence of speed on the tribochemical reaction products and the associated transitions for the dry sliding of silicon nitride against steel", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1995, 3025.
- [102] J.M.R. Gomes, R.F. Silva, A.S. Miranda and J.M. Vieira, "Tribological properties of $\text{AlN-CeO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ cutting materials in unlubricated sliding against tool steel and cast iron", *Mater. Sci. Eng. A*, 209, 1996, 277.
- [103] R.F. Silva, J.M.R. Gomes, A.S. Miranda and J.M. Vieira, "Resistance of Si_3N_4 ceramic tools to thermal and mechanical loading in cutting of iron alloys", *Wear*, 148, 1991, 69.
- [104] Glossary of Terms and Definitions in The Field of Friction, Wear and Lubrication. Research Group on Wear of Engineering Materials , 1969.
- [105] P.J. Blau, "Glossary of terms friction, lubrication and wear technology", *ASM Intern.*, 18, 1992.
- [106] H.E. Sliney and C. Dellacorte, "The friction and wear of ceramic/ceramic and ceramic/metal combinations in sliding contact", *Lubric. Eng.* , 50, 1994, 571.
- [107] D.S. Rickerby and A. Matthews, "Advance surface coatings: A Handbook of surface engineering", Chapman and Hall, 1989.
- [108] B. Bhushan and B. Gupta, "Handbook of Tribology", McGraw Hill. 1981.
- [109] A. E. Diniz, "A Rugosidade superficial de peça em processo de torneamento", Tese de Doutorado - Universidade de Campinas, 1989.

- [110] R. Komanduri and J.D. Desai, "Tool Materials for Machining", Technical Information Series, 1982.
- [111] L. Boehs, A.E.C. Girondi and A.R. Machado, "Materiais para ferramentas: as novas gerações e suas aplicações", Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 1987, 1039.
- [112] L. Boehs, "A cerâmica aplicada na usinagem de Ferro Fundido", Anais do 7º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1986, 151.
- [113] C. Wick, "Coatings Improve Tool Life and Increase Productivity", Manuf. Eng., 1986, 26.
- [114] N.N., "Insert insight - sorting through the grade maze", Tooling & Production, 1986,40.
- [115] N.N., "Taming tough turning", Tooling & Production, 1983, 19.
- [116] R. Wertheim, 'Improved tool life with silicon nitride', Machine and Tool Blue Book, 1986,66.
- [117] T. Drozda, 'Ceramic tools find new applications', Manuf. Eng., 1985, 34.
- [118] JACK, D. Advanced Ceramics as Metals Cutting Tool Materials. Chemistry and Industry, pg. 646, Out/1986.
- [119] K.H. Smith, "Ceramic composite offers speed and feed gains", Machine and Tool Blue Book, 1986, 71.
- [120] Sandvik Coromant, "Tool wear: modern metal cutting a practical handbook", Technical Editorial Department, 1994.
- [121] R.V.B. Gonzales, "Rugosidade superficial", Manual Técnico - Mitutoyo do Brasil, São Paulo, 1994.
- [122] C.J.G. Oliveira, "Desgaste e projeto de ferramentas de corte cerâmicos", Trabalho de Pós-Graduação - Unicamp, 1991.
- [123] R.F. Silva, "Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO-AlN}$ ", Tese de Doutorado - Universidade de Aveiro, Portugal , 1992.
- [124] R. Dagani, "Ceramic composites emerging as advanced structural materials', C & EN , 1988,1.
- [125] J.N. Fridlyander and I.H. Marshall, "Ceramic and carbon matrix-composites", Ed. Academician V.I. Trefilov - Chapman & Hall. London, 1995.

- [126] P.F. Becher, "Toughening behavior in whiskers reinforced ceramics", *Advanced Ceramics II*, Elsevier Applied Science, London, 1986, 137.
- [127] J. Homeny, W.L. Vaughn and M.K. Ferber, 'Processing and mechanical properties of SiC-whiskers-Al₂O₃-matrix composites", *Ceram. Bull.*, 66(2), 1987, 333.
- [128] S. Somiya, "Advanced ceramics II", Elsevier Applied Science, London, 1986,142.
- [129] G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC-whisker-reinforced ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64(2), 1985, 298.
- [130] Y.K. Baek and C.H. Kim, "The effect of whisker length on the mechanical properties of alumina-SiC whisker composites", *J. Mater. Sci.*, 24, 1989, 1589.
- [131] H. Kodama, T. Suzuki, H. Sakamoto and T. Miyoshi, 'Toughening of silicon nitride composites by the addition of both silicon carbide whiskers and silicon carbide particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3), 1990, 678.
- [132] D.R. Askeland, "The science and emerging of materials"; Springer Verlag, New York, 1990.
- [133] L.J. Schioler and J.J. Stiglich, "Ceramic matrix composites – a literature review", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1986, 289.
- [134] K.K. Chawla, "Composites materials - science and engineering", Springer Verlag, New York, 1987.
- [135] S.R. Nutt, "Defects in silicon carbide whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(6), 1984, 428.
- [136] S.R. Nutt, "Microstructure and growth model for rice hull derived SiC whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1988, 149.
- [137] J.J. Petrovic, J.V. Milewski, D.L. Rohr and F.D. Gac, "Tensile mechanical properties of SiC whiskers", *J. Mater. Sci.*, 20, 1985, 1167.
- [138] R. Warren, "Ceramic-matrix composites", Chapman and Hall, New York, 1992.
- [139] J. Homeny and W.L. Vaughn, "Silicon carbide whisker /alumina matrix composites: effect of whiskers surface treatment on fracture toughness", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 394.

- [140] T.N. Tieggs, P.F. Becher and L.A. Harris, "Interfaces in alumina-SiC whiskers composites", *Ceramics Microstructures* 86, Plenum Press, New York, 1987.
- [141] M. Ruhle and A. G. Evans, "High toughness ceramics and ceramics composites", *Prog. Mater. Sci.*, 33(2), 1989, 149.
- [142] H.C. Cao, E. Bischoff, O. Sbaizero, M. Ruhle, A.G. Evans and D.B. Marshall, "Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(6), 1990, 1691.
- [143] A.G. Evans and D.B. Marshall, "The mechanical behavior of ceramic matrix composites", *Acta Metall.*, 37, 1989., 2567.
- [144] T.W. Coyle, M.H. Guyot and J.F. Jamet, "Mechanical behavior of a microcracked ceramic composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 7(7/8), 1986, 947.
- [145] R.W. Rice, "Mechanisms of toughening in ceramic matrix composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2, 1981, 661.
- [146] P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening behavior in SiC-whiskers-reinforced alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 12, 1984, 267.
- [147] T.N. Tieggs and D.M. Dillard, "Effect of aspect ratio and liquid - phase content on densification of alumina-silicon carbide whisker composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), 1990, 1440.
- [148] S. Tuffe, J. Dubois and G. Fantozzi, "Processing and fracture behavior of hot pressed silicon carbide whiskers reinforced alumina", *Ceram. Intern.*, 20, 1994, 425.
- [149] J.R. Porter, F.F. Lange and A.H. Chokshi, "Processing and creep performance of SiC-whisker-reinforced Al₂O₃", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(2), 1987, 343.
- [150] T.N. Tieggs and P.F. Becher, "Sintered Al₂O₃-SiC-whisker composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(2), 1987, 339.
- [151] D.C. Jia, Y. Zhou and T.C. Lei, "Thermal shock resistance of SiC whisker reinforced Si₃N₄ ceramic composites", *Ceram. Intern.*, 22, 1996, 107.
- [152] P.D. Shalek, J.J. Petrovic, G.F. Hurley and F.D. Gac, "Hot-pressed SiC whisker/Si₃N₄ matrix composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(2), 1990, 351.
- [153] N. Ekinaga, "Characteristics of SiC whisker and their applications", *Proceeding Ist. Japan International SAMPE Symposium*, 1989, D-28.

- [154] S.M. Smith and J.P. Singh, "Processing and characterization of SiC-whisker-reinforced alumina-matrix composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (2), 1993, 497.
- [155] V.K. Sarin and M. Ruhle, "Microstructural studies of ceramic matrix composites", *Composites*, 18, 1987, 129.
- [156] R. Duclos and J. Crampon, "Microstructure development during hot-pressing of alumina-based ceramics reinforced with SiC whiskers", *Ceram. Intern.*, 18, 1992, 57.
- [157] H. Xiao, X. Ai and H.S. Yang, "Effect of whisker orientation on toughening behavior and cutting performance of SiC_(w)-Al₂O₃ composites", *Mater. Sci. and Techn.*, 9, 1993, 21.
- [158] T.C. Lei, Q.L. Ge, Y.Zhou and S.H. Wang, "Microstructure and fracture behavior of an Al₂O₃-ZrO₂-SiC_(w) ceramic composites", *Ceram. Intern.*, 20, 1994, 91.
- [159] T. Hanson, R. Warren and J. Wasen, "Fracture toughness anisotropy and toughening mechanisms of a hot-pressed alumina reinforced with silicon carbide whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(4), 1993, 841.
- [160] K. Breder, K. Zeng and D.J. Rowcliffe, "Indentation testing of an Al₂O₃/SiC composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10(7/8), 1989, 1005.
- [161] J.D. Birchall, D.R. Stanley, M.J. Mockford and G.H. Pigot, "Toxicity of silicon carbide whiskers", *J. Mater. Sci. Letters*, 7, 1988, 350.
- [162] H.J. Kestenbach and W.J. Bota Filho, "Microscopia eletrônica: transmissão e varredura", ABM, São Paulo, 1989.
- [163] O.M.M. Silva, "Desenvolvimento e caracterização de ferramentas de corte nacionais de nitreto de silício", Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1996.
- [164] L.C. Folgueiras, "Sinterização do nitreto de silício aditivados com Nd₂O₃ e Pr₂O₃", Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1994.
- [165] J.C. Rocha, R.A. Maia e M. Gomes, "Metodologia de ensaio para avaliação de propriedades físicas em materiais cerâmicos", *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1993.

- [166] Powder Diffraction File - Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Published International Centre for Diffraction Data. Philadelphia, EUA. 1967.
- [167] Powder Diffraction File - Inorganic Phases. Published International Centre for Diffraction Data. Philadelphia, EUA. 1986.
- [168] C.P. Gazarra and D.R. Messier, "Determination of phase content of Si_3N_4 by X-ray diffraction analysis", *Ceram. Bull.*, 56(9), 1977, 777.
- [169] O.M.M. Silva, "Processamento e caracterização do nitreto de silício aditivado com carbonato de ítrio e concentrado de terras raras", Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Unesp, 2000.
- [170] F. Piorino Neto, C.R.M. Silva e N.S. Tavares, "Técnicas experimentais para caracterização de cerâmicas estruturais - propriedades mecânicas", *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1992.
- [171] S.A. Souza, "Ensaio mecânicos de materiais metálicos - fundamentos teóricos e práticos", Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.
- [172] A.W. Ruff and S. Jahanmir, "Measurements of tribological behavior of advanced materials", National Institute of Standards and Technology (NIST), 1989.
- [173] A.W. Ruff, "Comparison of standart test methods for non-lubricated sliding wear", *Wear*, 134, 1989, 49.
- [174] L.C. Erickson, A. Blomberg, S. Hogmark and L. Bratthall, "Tribological characterization of alumina and silicon carbide under lubricated sliding", *Tribol. Int.*, 26(2), 1993, 83.
- [175] M.G. Gee, "Wear testing and ceramics", *J. Eng. Tribol.*, J (208), 1994, 153.
- [176] J.M.R. Gomes, "Estudo do comportamento tribológico de cerâmicos de nitreto de silício em deslizamento sobre ligas ferrosas", Tese de Doutorado - Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 1997.
- [177] P.J. Blau, "The untis of wear – revisited", *Lubr. Eng.*, 45 (10), 1989, 609.
- [178] C.S. Yust and C.E. Devore, "Wear of zirconia-toughened alumina and whiskers-reinforced zirconia-toughened alumina", *Tribol. Trans.*, 33 (4), 1990, 573.
- [179] V. A. Silva, "Estudo da densificação das cerâmicas à base de nitreto de silício dopadas com concentrado de terras raras e alumina", Tese de Mestrado- Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1994.

- [180] G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wotting, "Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride", *J. Mater. Sci. Letters*, 22, 1987, 3041.
- [181] V.A. Silva, *Fabricação de ferramentas de corte cerâmico à base de nitreto de silício dopadas com ítrio, alumina e concentrado de terras raras, com modificação superficial dos sinterizados por aplicação de diamante –CVD*", Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1998.
- [182] W.A. Kaysser and G. Petzow, "Recent conception on liquid phase sintering", *Proceedings Sintering Theory and Practice Conference*, London, 1984.
- [183] K. Makuntuala, "Desenvolvimento de compósitos refratários SiC-AlN e SiC-Sailon", Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000.
- [184] R.W. Carpenter, W. Braue and R.A. Cutler, "Transmission Electron microscopy of liquid phase densified SiC", *J. Mater. Sci.*, 6(9), 1991, 1937.
- [185] K.R. Karasek, S.A. Bradley, J.T. Donner, M.R. Martin and J.C. Yeh, "Composition and microstructure of silicon carbide whiskers", *J. Mater. Sci.*, 24, 1989, 1617.
- [186] L. Wang, H. Wada and L.F. Allard, "Synthesis and characterization of SiC whiskers", *J. Mater. Res.*, 7(1), 1992, 148.
- [187] L.F. Allard, P. Pendleton and J.S. Brinen, "Structure and chemistry of silicon carbide whiskers surfaces", *Proceedings of the 44th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, 1886, 472.
- [188] R. Damani, R. Gstrein and R. Danzer, "Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 16, 1996, 695.
- [189] A.K. Mukhopadhyay, S.K. Datta and D. Chakraborty, "Fracture toughness of structural ceramics", *Ceram. Intern.*, 25, 1999, 447.