

# Produção e caracterização de cerâmicas à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ para aplicações estruturais

*Production and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics for structural applications*

<sup>1</sup> Joaquim Lopes Pereira [jokakim77@yahoo.com.br](mailto:jokakim77@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Jose Vitor Candido de Souza

<sup>1</sup> Andréa Cristina Félix da Cruz

<sup>1</sup> Deane Soares Salgado

<sup>1</sup> Jáder Cristian Fernandes

<sup>3</sup> Ricardo de Freitas Cabral

<sup>1</sup> Centro Universitário de Volta Redonda.

<sup>2</sup> UNESP.

<sup>3</sup> Centro Universitário de Volta Redonda, Centro Universitário Geraldo Di Biase.

## Resumo

Os processos de usinagem consomem bilhões de dólares no mundo. Estima-se que mais de 100 bilhões de dólares são gastos anualmente, e que esse total poderia ser reduzido em até 20% se fossem escolhidas as condições e as ferramentas corretas. Este trabalho tem como objetivo testar as ferramentas cerâmicas à base de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) desenvolvidas no Brasil, na usinagem por torneamento do ferro fundido nodular. Para tal, as ferramentas foram primeiramente caracterizadas quanto às suas propriedades físicas e mecânicas, por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), sob elétrons secundários, microdureza Vickers, com carga de 1000 gf, tenacidade à fratura, pelo método da indentação Vickers e densidade relativa, por meio da razão da densidade geométrica e da densidade por Rietveld. O material de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou densidade relativa de 98,4%, e a sua dureza também foi a maior, 19,07 GPa, provavelmente, pela mistura dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Palavras-chave:

Ferramentas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Usinagem. Aplicações estruturais.

## Abstract

Machining processes consume billions of dollars in the world. It is estimated that more than \$ 100 billion is spent annually, and that this total could be reduced by up to 20% if the right conditions and tools were chosen. This work aims to test the ceramic tools based on silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) developed in Brazil in the machining by turning the nodular cast iron. For this, the tools were first characterized by their physical and mechanical properties, by Electron Microscopic Scanning (SEM), under secondary electrons, Vickers microhardness, with load of 1000 gf, fracture toughness, Vickers indentation method and relative density, by means of the ratio of geometric density and density by Rietveld. The material of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  had a relative density of 98.4%, its hardness was also the largest, probably 19.07 GPa by mixing the powders of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Keywords:

$\text{Si}_3\text{N}_4$  tools. Machining. Structural applications.

## Como você deve citar?

PEREIRA, Joaquim Lopes et al. Produção e caracterização de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para aplicações estruturais. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 40, p. 19-30, agosto 2019.

## 1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas estruturais à base de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) têm sido intensivamente investigadas devido às suas propriedades termomecânicas, tais como, a alta resistência à fluência e estabilidade estrutural em temperaturas elevadas [1].

Um dos principais inconvenientes encontrados na sua fabricação é a dificuldade de densificação durante a etapa de sinterização. Dada essa dificuldade, faz-se necessária a utilização de aditivos que fundem em temperaturas inferiores às da sinterização, promovendo a formação de uma fase líquida que envolva as partículas do material-base, molhando-as em condições favoráveis e facilitando os processos difusionais responsáveis pela redução da porosidade e transformação de fases durante o processo de sinterização [2].

Como resultado da aplicação de tais aditivos, as principais propriedades de nitreto de silício em altas temperaturas tendem a sofrer degradação. Por outro lado, hoje é bem conhecido que a classe de soluções sólidas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , denominadas SiAlONs ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), possui muitas vantagens em relação às cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tradicionais, devido à incorporação de grande parte dos elementos presentes nos aditivos na estrutura cristalina do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante a sinterização. Assim, diminui-se a quantidade de aditivos, e conseqüentemente, melhoram-se as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, principalmente a resistência à oxidação e à fluência [3, 4].

Os processos de fabricação podem ser definidos como a arte e a ciência de transformar os materiais em produtos finais utilizáveis em um contexto de economia de mercado. Entre eles, o estudo da usinabilidade de ligas resistente ao calor, como o ferro fundido, é de fundamental importância para as indústrias automobilísticas, agrícolas, ferroviárias e outras. Para a usinagem dessas ligas, se faz necessário o uso de ferramentas de corte com propriedades especiais, tais como Diamante, Nitreto de Bromo Cúbico (CBN), Nitreto de Alumínio e Silício (SiAlON), Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e outras, que possam apresentar elevada resistência ao desgaste e dureza a quente. Contudo, o uso dessas ferramentas no mercado brasileiro é sinônimo de aumento de custo no processo de fabricação, devido ao alto custo delas que são, em sua maioria, importadas [5, 6].

Dentre as ferramentas de corte, vale destacar que as ferramentas de materiais cerâmicos vêm apresentando significativos avanços científicos e tecnológicos em suas aplicações [7].

As ferramentas de materiais cerâmicos surgiram em 1938, na Feira de Leipzig (Alemanha). Nesse evento, foram realizadas as primeiras demonstrações com ferramentas de corte à base de alumina. Com o aperfeiçoamento dos estudos, as ferramentas de materiais cerâmicos puros foram apresentadas com sucesso na Feira de Chicago, em 1956, mas definitivamente, os materiais cerâmicos começaram a ser utilizados em uma porcentagem considerável, na década de 80, depois de seguidos desenvolvimentos no campo das propriedades mecânicas das cerâmicas [8].

Os objetivos da presente pesquisa foram os de atender as necessidades das empresas que utilizam ferramentas cerâmicas em seus processos de usinagem, pois este trabalho apresentou um caminho específico na caracterização da ferramenta cerâmica à base de Nitreto de Silício para aplicações estruturais, e com potencial de aplicação nas ligas de ferros fundido, com um baixo custo de aquisição, pois as ligas de ferramentas similares existentes no mercado apresentam altos preços de compra. Essas ferramentas cerâmicas têm grande potencial de usinagem de ligas resistente ao calor, com destaque para os ferros fundidos, as ligas de níquel, aços endurecidos e outros. Dentre as ferramentas cerâmicas, aquelas à base de nitreto de silício vêm apresentando grande potencial na usinagem do ferro fundido. Porém, a sua maior limitação está em ser uma ferramenta importada que,

por consequência, é **sinônimo de aumento do** custo nos processos de fabricação, reduzindo assim a competitividade das indústrias no mercado. E assim, este trabalho visou ampliar o desenvolvimento da tecnologia nacional de fabricação de materiais cerâmicos para aplicações estruturais, contribuindo para uma tecnologia ambientalmente correta. E também, as suas propriedades físicas e mecânicas como, baixa porosidade, densidade relativa superior a 97 % D.T., microdureza de 16 a 18GPa e tenacidade à fratura de 4,5 a 6 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectivamente.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Os materiais usados nesta pesquisa foram o nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) fabricado pela HCST (Alemanha), com área superficial específica de 12,53 m<sup>2</sup>/g e pureza de 99,50%. O óxido de ytrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também fabricado pela HCST (Alemanha) é do tipo FINE, possui área superficial específica de 12,76 m<sup>2</sup>/g e pureza de 99,98%. O óxido de alumínio (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizado foi do tipo "CR6", da BAIKALOX (Alemanha), com área superficial específica de 6,0 m<sup>2</sup>/g e pureza de 99,99%. O nitreto de alumínio (AlN), utilizado na execução deste trabalho, foi fabricado pela H.C.Starck, inc. (Alemanha), é do tipo Grade B, e apresenta como características físicas, 2,63 m<sup>2</sup>/g e 99,1% de massa superficial específica e pureza, respectivamente.

### 2.2 Composição das misturas

Primeiramente, as matérias-primas utilizadas neste trabalho foram pesadas em balança analítica *adventurer* ARA520. Logo após, a composição foi moída e homogeneizada em meio líquido, água, por 2 horas, utilizando-se moinho de bolas rotativo marca Tencan, modelo XQM-2A com potes e esferas de alumina. Após a homogeneização, realizou-se um controle de qualidade em função do peso das esferas e do copo do moinho para observar possível contaminação das misturas pelo desgaste e atrito das partes em contato com a mistura de pós. Em seguida, o material foi secado em estufa SX1.1 Sterilifer a 120°C, por 24 horas, desagregado e submetido ao peneiramento em malhas de 100 mesh (0,15mm) para desaglomeração.

A prensagem uniaxial foi executada em uma prensa isostática tipo KIP 100 E, marca Paul Weber – FEG, primeiramente, com a pesagem de pó necessário para a fabricação de uma amostra. Após a pesagem, o material foi colocado no interior de uma matriz metálica com formato 16,36 x 16,36 x 7,50 mm, preenchendo-se a amostra de forma homogênea, obtendo assim uma melhor distribuição de toda matéria-prima. Após o preenchimento, iniciou-se a compactação com uma carga de 50 MPa, durante 30 segundos, através de uma prensa hidráulica uniaxial.

Neste artigo, o objetivo foi variar consideravelmente a quantidade de aditivos utilizada, conforme mostra a Tabela 1, desenvolvendo-se três (03) tipos de materiais cerâmicos distintos, e verificar seu comportamento quanto à dureza, tenacidade à fratura, além de outros fatores intrínsecos em trabalho.

Tabela 1 - Composição da mistura utilizada na execução do trabalho.

		Composição % em Peso			
	Amostra	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	SNYAL10	86,48	-	7,72	5,80
B	SNYA15	82,86	10,63	6,51	-
C	SNYA20	77,35	14,04	8,60	-

Fonte: dos autores, 2018.

### 2.3 Massa específica do material

A partir da Equação (A), obteve-se a massa específica teórica, utilizada posteriormente para cálculo da densidade relativa a verde, que, por sua vez, é obtida a partir da relação entre as massas específicas a verde das amostras e as massas específicas teóricas das misturas.

$$\rho_t = \frac{W_T}{V_T} = \frac{(W_A + W_B)}{(W_A / \rho_A) + (W_B / \rho_B)} \quad (\text{A})$$

Onde:

$W_T$  = massa teórica da mistura [g]

$V_T$  = volume teórico da mistura [ $\text{cm}^3$ ]

$W_A$  = massa do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [g]

$W_B$  = massa do aditivo [g]

$\rho_A$  = massa específica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\rho_v$  = massa específica do aditivo [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

A massa específica a verde das amostras foi determinada pelo método geométrico, a partir da pesagem das pastilhas. As amostras foram medidas com micrômetro de precisão de 0,001 mm Starrett série 795 e, posteriormente, pesadas em balança eletrônica de precisão da marca comercial Sartorius AG ( $10^{-5}\text{g}$ ), conforme Figura 18. Para obtenção de maior precisão, foram realizadas 15 medições de cada amostra para se obter valores médios. A partir desses dados, utilizou-se a Equação (B) para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho_v = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}} \quad (\text{B})$$

$\rho_v$  = massa específica a verde [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$M$  = massa [g]

$V$  = volume [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

### 2.4 Sinterização

A sinterização das amostras foi realizada em forno com resistência de grafite, sob atmosfera controlada por  $\text{N}_2$ , marca Lindberg, modelo Blue M, através do processo sinterização normal em atmosfera de nitrogênio. Nesse processo, misturam-se, pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e de aditivos (normalmente óxidos) adequados para a promoção da fase líquida no processo de sinterização. Após prensagem a frio, o compacto a verde foi sinterizado a temperaturas entre 1750 e 1850 °C, sob atmosfera de nitrogênio puro. E para as medidas das propriedades mecânicas, morfológicas e a sua densidade relativa foi escolhida a temperatura de 1800°C. Através desse processo é possível a obtenção de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

relativamente densas, com 2,0 a 5,0% de porosidade. Os aditivos de sinterização formam, nesse caso, uma fase líquida ao reagirem com a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) presente na superfície das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7].

## 2.5 Densidade de massa aparente

As amostras sinterizadas foram pesadas em balança de precisão adventurer ARA520, visando verificar a perda de massa dos corpos cerâmicos durante a sinterização, comparando-se as massas sinterizadas com a massa do corpo a verde. Após a pesagem, foi avaliada a massa específica das amostras, utilizando-se método de imersão proposto por Arquimedes que afirma que, quando um corpo está imerso completamente ou parte dele num líquido em repouso, ele sofre um empuxo para cima, igual ao peso do líquido deslocado. Os resultados da massa específica foram correlacionados com a massa específica teórica do material, avaliados através da regra das misturas, sendo obtida, então, a densidade relativa das amostras.

A massa específica e densidade relativa a verde dos corpos prensados foram determinadas. A massa específica teórica ( $\rho_T$ ) de cada composição estudada foi calculada aplicando-se a Equação 1, a partir das massas específicas teóricas dos pós de partida. Esses valores são expressos na Tabela 2 [7].

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ( $\rho^{\text{sint}}$ ) e a massa específica teórica de cada composição estudada ( $\rho_T$ ), todas em ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), como mostrado na Equação (C).

$$\rho_{\text{Rel}} = \left( \frac{\rho^{\text{sint}}}{\rho_T} \right) \times 100 [\%] \quad (\text{C})$$

Tabela 2 - Massas específicas utilizadas para os cálculos.

Material	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	AlN	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,19	3,21	3,26	3,98	5,01

Fonte: dos autores, 2018.

## 3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

### 3.1 Microestrutura

A análise da microestrutura foi realizada por MEV, utilizando-se microscópio da marca LEO, modelo 450VP, com o objetivo de observar a microestrutura das amostras sinterizadas. Para as análises por MEV, as seções longitudinais e transversais dos corpos-de-prova sinterizados foram submetidas ao preparo ceramográfico da superfície para que fosse possível avaliar as características de vazios entre os arranjos de grãos e, conseqüentemente, a densificação da cerâmica. Após a sinterização, as amostras foram retificadas, lixadas e polidas com pasta de diamante de até  $1\mu\text{m}$ . Para revelação da microestrutura, as amostras sofreram ataque químico por sais fundidos (KOH:NaOH), por 10 minutos. Essa mistura fundida atua diretamente nos contornos de grãos removendo a fase intergranular e fornecendo o contraste necessário para sua observação. Ainda antes de sua observação no microscópio eletrônico, as amostras foram metalizadas, aplicando-se um fino filme de ouro para tornar a sua superfície condutora.

## 4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O estudo das propriedades mecânicas de ferramentas de corte de materiais cerâmicos é o fator determinante para sua aplicabilidade ou não nos testes de usinagem. Para o estudo das propriedades mecânicas à temperatura ambiente, as amostras sinterizadas foram submetidas a testes de dureza por microindentação Vickers. A partir desses resultados, determinou-se a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) dos materiais.

### 4.1 Dureza Vickers [HV]

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras seguiu a norma [9], a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

Nas amostras devidamente polidas, foram executadas as medidas de microdureza, sendo determinada a dureza por microindentação Vickers com penetrador de diamante de  $136^\circ$ , aplicando-se carga de 1000gf. Realizou-se 20 impressões em cada uma das amostras analisadas, utilizando-se, para essas medidas, um microdurômetro digital, modelo MICROMET 2004 marca Buehler, o qual forneceu as medidas de dureza para cada indentação.

### 4.2 Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ )

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de tenacidade à fratura das amostras seguiu a norma [10], que fornece o método de teste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente. Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais, o que gera um total de 40 pares de trincas. Nos cálculos, serão utilizadas para cada amostra pelo menos 50% dos pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas será realizada logo após o ensaio de dureza, buscando-se evitar o crescimento lento de trinca após a impressão iniciada pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Os valores de tenacidade à fratura serão calculados com base na equação (D) proposta por [11]:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (D)$$

Onde:

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura do material [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ];

P = carga aplicada [N];

E = módulo de elasticidade do material, calculado pela regra das misturas [GPa];

H = dureza do material [GPa];

a = semidiagonal da impressão Vickers [m];

$l$  = comprimento da trinca [m];

$c = l + a$  [m];

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Densidades Relativas, Perda de Massa e Retração Linear

A densidade relativa, a perda de massa e a retração linear das amostras sinterizadas foram mostradas e discutidas tomando-se por base os diferentes aditivos utilizados, conforme Tabela 3. A perda de massa é um fenômeno que ocorre durante a sinterização e está diretamente relacionada com a volatilização dos óxidos durante o processo.

A diferença de perda de massa entre as composições analisadas está relacionada com a formação de SiO e AlO voláteis, cuja formação é favorecida pela presença de  $O_2$ , mesmo com o uso de atmosfera  $N_2$  com pressão de 0,1 MPa. De acordo com recentes estudos [12, 13], a retração linear, a densificação e a perda de massa iniciam-se em torno da temperatura de 1250°C, e vai aumentando sua proporção em função do tempo e da temperatura de sinterização, fazendo uma sequência de três estágios. Na temperatura de 1250°C, começa a ocorrer o rearranjo das partículas, posteriormente, em 1750°C, acontece o segundo estágio, no qual, a partir desse e somado ao patamar, a retração linear, perda de massa e densidade relativa ocorrem de maneira mais atuante, já que as medidas foram realizadas nas amostras sinterizadas a 1850°C.

Em função das temperaturas serem pontuais para cada composição, a amostra C, que possui a presença de  $Y_2O_3$ , a sua densificação a 1850°C foi a mais baixa, devido a menor concentração de líquido existente, o que reduziu a total transformação do  $\alpha$ - $Si_3N_4$  [13, 14].

Os resultados mostrados na Tabela 3 ocorreram em função do tipo de aditivos utilizados para a sinterização. Possivelmente, esses aditivos formaram menor quantidade de fase líquida nas temperaturas de 1750 a 1850°C, e ainda, diante do tempo de patamar de 1h, pode não ter ocorrido uma densificação total. Assim, pode-se concluir que os líquidos formados apresentam baixa viscosidade, promovendo rápida densificação [13, 15].

Tabela 3 - Valores de densidade relativa, perda de massa e retração linear das cerâmicas.

Composição(%p)	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)	Perda de massa (%)
A - SNYAL10	98,40 ± 0,18	16,34 ± 0,34	2,80 ± 0,22
B - SNYA15	97,94 ± 0,25	15,96 ± 0,23	3,75 ± 0,35
C - SNYA20	97,21 ± 0,43	15,38 ± 0,18	4,48 ± 0,41

Fonte: dos autores, 2018.

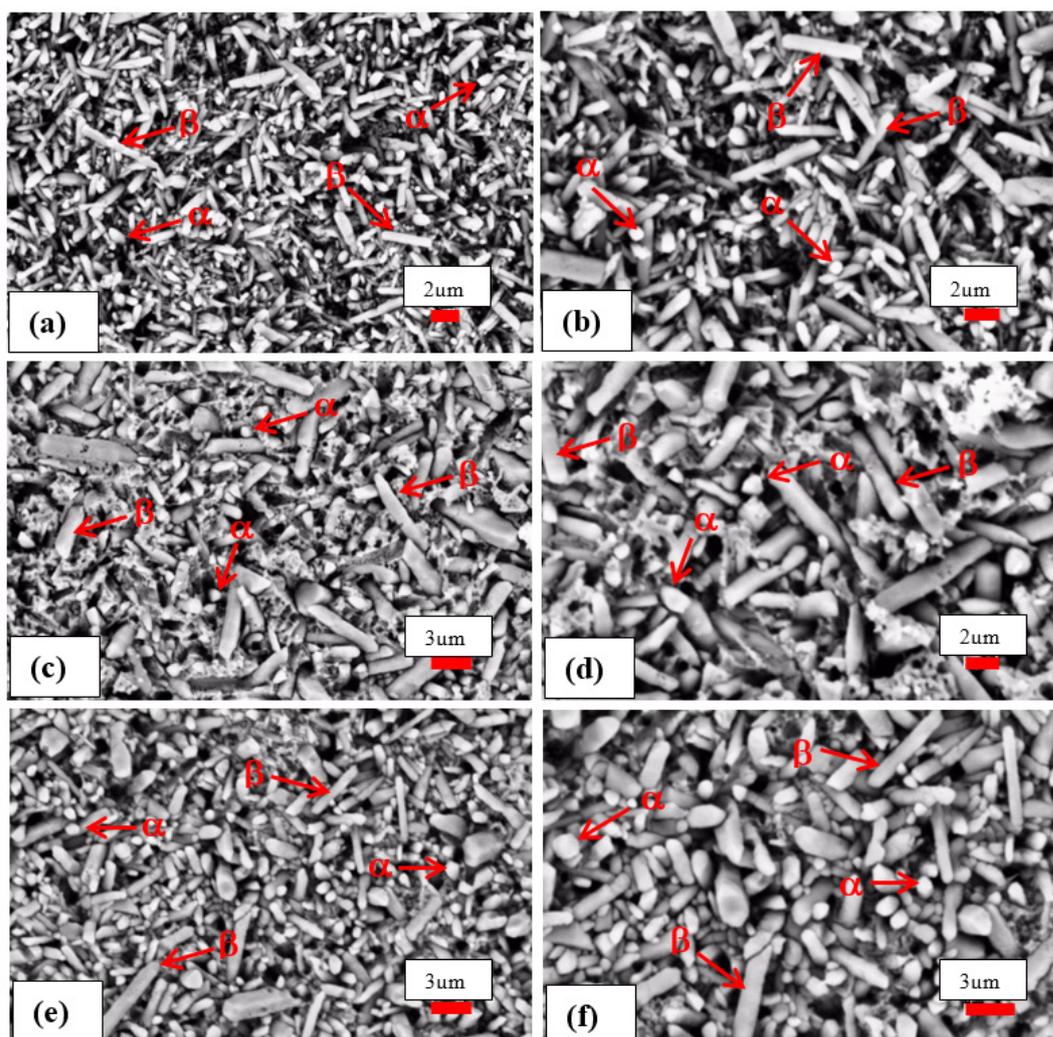
### 5.2 Análises das Microestruturas

As microestruturas das cerâmicas sinterizadas são mostradas nas Figuras 1 (a), (b), (c), (d), (e) e (f). As fotomicrografias obtidas por MEV retratam os efeitos dos aditivos 10% de  $Y_2O_3/Al_2O_3$ , 15% e 20% de AlN/ $Y_2O_3$  nos processos de sinterização normal, mostrando forma, tamanho e distribuição dos

grãos  $\alpha$ -SiAlON e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . para uma comparação entre as composições, procurou-se utilizar os mesmos critérios de avaliação e análise, no que diz respeito à ampliação.

Analisando as micrografias, foi observado que as quantidades e tipos de aditivos trouxeram diferenças importantes nas variações e quantidades de fases  $\alpha$ -SiAlON e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e no tamanho dos grãos. Foi observado, na amostra SNYAL10 (Figura 1 (a) e (b)), que há predominância de fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com a presença de grãos prismáticos mais alongados e com elevada razão de aspecto. Esse fato é explicativo por se tratar de uma microestrutura de fase predominante  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em detrimento dos grãos de SiAlON que possuem baixa razão de aspecto, quando comparados com os grãos  $\beta$ . Assim, as análises morfológicas dos grãos são avaliados de forma a se verificar o aspecto geral da microestrutura, demonstrando que essas morfologias favorecem o aumento da tenacidade à fratura devido às grandes quantidades de grãos  $\beta$  alongados, que propiciam a atuação de mecanismos de tenacificação como ponte e deflexão de trincas.

Figura 1- Microestruturas de MEV: (a) SNYAL10 - 5000X, (b) SNYAL10 - 8000X, (c) SNYA15 - 5000X, (d) SNYA15 - 8000X, (e) SNYA20 - 5000X, (f) SNYA20 - 8000X



Fonte: dos autores, 2018.

Entretanto, quando se fala em  $\alpha$ -SiAlON [15, 16, 17], fica claro que esse material é estabilizado pela utilização de aditivos de sinterização à base de Ca, Y, Mg, Li, e que, na maioria das vezes, os grãos dessa fase são predominantemente de formato equiaxial e com distribuição de tamanhos de grão heterogênea, devido à dificuldade de controle microestrutural durante o processo de solução-precipitação dessa fase, o qual ocorre de forma muito rápida.

De qualquer forma, a maioria dos relatos indica que o  $\alpha$ -SiAlON obtido à base de Y apresenta microestrutura de grãos equiaxiais, com baixa densidade relativa e tenacidade à fratura muito inferior ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  convencional ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), devido, principalmente, à baixa razão de aspecto desses grãos. As microestruturas apresentadas pelos materiais SNYA15 (Figura 1 (c) e (d)) e SNYA20 (Figura 1 (e) e (f)) apresentaram características promissoras para o aumento da tenacidade à fratura, pois o material, apesar de apresentar uma ligeira heterogeneidade no tamanho dos grãos, exibiu razão de aspecto superior aos materiais convencionalmente encontrados na literatura, da ordem de 3 [15, 16, 17]. Esse resultado pode ser justificado pelas características das partículas utilizadas nas misturas de pó (tamanho médio das partículas) e pelo óxido de ítrio utilizado como aditivo de sinterização ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), pois a solubilidade do Y no  $\text{Si}_3\text{N}_4$  está diretamente relacionado ao raio atômico desse elemento. Como há uma redução do raio atômico médio dessa solução sólida ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), há maior facilidade dos seus átomos se posicionarem nos interstícios do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , favorecendo o processo de precipitação.

De maneira geral, as composições aditivadas com 15 e 20%ALN/  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresentaram grãos  $\alpha$ -SiAlON em maior quantidade do que as aditivadas com ALN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse fato pode estar relacionado ao tipo de aditivo, uma vez que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui maior quantidade de óxidos que interfere no processo de transformação  $\alpha$ -SiAlON e favorece o crescimento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , durante o processo de sinterização.

## 6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 6.1 Dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas

A Tabela 4 apresenta os valores médios e respectivos desvios-padrão de microdureza Vickers e tenacidade à fratura obtidos para os materiais a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo 10% de ALN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 e 20% ALN/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ . As características microestruturais como porosidade, tamanho de grão, quantidade de fase intergranular e o grau de transformações  $\alpha$ -SiAlON,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , entre outros, influenciaram nos valores de microdureza do produto final.

Analisando os resultados obtidos, observou-se que os valores de dureza Vickers apresentaram-se, aproximadamente constantes, indicando uma boa homogeneidade do material [12, 17]. Dessa forma, o nível de densificação, aliado a pouca perda de massa, foi um fator significativo para justificar os valores de dureza Vickers obtidos. Observou-se que esses valores são proporcionais ao nível de densificação, estando diretamente ligados à quantidade de aditivos.

Tabela 4 - Resultados de dureza e tenacidade à fratura

Propriedades mecânicas		
Composições	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa. $\text{m}^{1/2}$ )
A - SNYAL10	19,07 ± 0,15	5,60 ± 0,21
B - SNYA15	18,58 ± 0,14	5,89 ± 0,23
C - SNYA20	17,20 ± 0,25	6,80 ± 0,34

Fonte: dos autores, 2018.

Conforme os trabalhos [13, 14], pôde-se fazer uma analogia entre a quantidade de aditivos e a quantidade de fase  $\alpha$ -SiALON presente em cada mistura, nos resultados de microdureza, haja vista que uma maior quantidade de aditivos leva à formação majoritária da fase  $\alpha$ -SiALON, notadamente mais dura que a fase intergranular e a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Verificou-se um aumento gradativo da dureza em função da quantidade de aditivos utilizada, porém pode-se afirmar que essa dureza aumenta até que se atinja 100% de  $\alpha$ -SiALON. Qualquer quantidade superior à quantidade necessária para obtenção de 100% dessa fase levará a uma redução da dureza desse material, devido à presença de fase intergranular em excesso. Por outro lado, as composição com 15% e 20% em peso de  $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$  apresentaram os melhores resultados de dureza, quando comparados à composição com 10% de  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Isso se deve a maior quantidade de fase  $\alpha$ -SiALON, que possui uma dureza superior à fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , estando relacionada diretamente com a sua melhor densificação [15, 16, 18].

## 6.2 Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ )

Os resultados obtidos de tenacidade à fratura e respectivos desvios-padrão das amostras contendo 10% de  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 e 20% $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$  estão representados na tabela IV.

Observou-se que a amostra contendo 10% de  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou menor valor de tenacidade à fratura. Isso se deve a menor quantidade de fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em forma de grãos alongados e também da maior dureza, devido às fases intergranulares presentes [17, 19, 20, 21].

As composições com 15 e 20%  $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$  em peso apresentaram maior valor de tenacidade à fratura, sendo que esse comportamento pode estar relacionado às condições de tempo, temperatura, quantidades de aditivos e tipos de aditivos, uma vez que essas composições proporcionaram uma melhor densificação das fases intergranulares dando origem a fase melilita e apresentando microestrutura com predominância  $\alpha$ -SiALON em detrimento a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que possui grãos com melhor razão de aspecto, ativando os diversos mecanismos de tenacificação, que consumirá mais energia da trinca [20, 21].

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados que foram obtidos mostraram a diversificação de suas propriedades em função dos diferentes aditivos utilizados. E, assim, de posse das propriedades mecânicas obtidas, existe a possibilidade de se desenvolver materiais cerâmicos que aliam dureza e tenacidade.

Os materiais aditivados com  $\text{AlN}$ , apresentaram melhores resultados de tenacidade à fratura, com valores de microdureza de acordo com o objetivo deste trabalho, o que vislumbra o seu emprego como ferramenta de corte.

As ferramentas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  produzidas apresentaram potencial para serem utilizadas em aplicações estruturais, já que foram alcançados excelentes valores de dureza, o maior deles, 19,07 GPa, resultado acima do objetivo deste trabalho, que era de 16 a 18 GPa.

Os resultados de tenacidade à fratura estão entre 5,6 a 6,8  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e, assim, ficaram dentro do esperado, ou seja, 4,5 a 6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , para as suas devidas aplicações estruturais em ligas de ferros fundido, com um baixo custo de aquisição, pois as ligas de ferramentas similares existentes no mercado apresentam altos preços de compra.

Esses resultados norteiam a elaboração de uma tecnologia experimental para a produção de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para aplicações estruturais.

Os resultados de propriedades físicas obtidos neste trabalho possibilitam a aplicação desses materiais em diversos campos, principalmente os de aplicações estruturais.

## REFERÊNCIAS

- [1] KASIAROVÁ, M.; TATARKO, P.; BURIK, P.; DUSZA, J.; SAJGALÍK, P. Thermal shock resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC ceramics with rare-earthoxide sintering additives, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 3301–3308, 2014.
- [2] ZHANG, X.; WU, J.; YANG, J. L. Pore morphology designs of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics using  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poly-hollow microspheres as pore-forming agents. **Materials Letters**, v. 144, p. 39-42, 2015.
- [3] XIU, Z.; CHEN, G.; WU G.; YANG W.; LIU, Y. Effect of volume fraction on microstructure and mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$  composites, **Transferring Nonferrous Materials Society**, v. 21, p. 285-289, 2011.
- [4] GOLLA, B. R.; KO, J. W.; KIM, J. M.; KIM, H. D. Effect of particle size and oxygen content of Si on processing, microstructure and thermal conductivity of sintered reaction bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , **Journal of the European Ceramic Society**, v. 595, p. 60-66, 2014.
- [5] ACIKBAS, N. C.; KUMARB, R.; KARA, F.; MANDAL, H.; BASU, B. Influence of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  particle size and heat treatment on microstructural evolution of  $\alpha$ : $\beta$ -SiAlON ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 629-635, 2011.
- [6] LI, X.; WUB, P.; ZHUA, D. Effect of foaming pressure on the properties of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic fabricated by a technique combining foaming and pressureless sintering, **Scripta Materialia**, v. 68, p. 877–880, 2013.
- [7] SOUZA, J. V. C. Estudo dos tipos e mecanismos de desgastes na usinagem do ferro fundido vermicular (CGI) usando ferramenta de corte a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . **Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis**, v. 52, 2008.
- [8] KOVALČÍKOVÁ, A.; DUSZAA, J.; ŠAJGALÍK, P. Influence of the heat treatment on mechanical properties and oxidation resistance of SiC– $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 7951–7957, 2013.
- [9] ASTM C 1327-08. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, 2008.
- [10] ASTM C 1421-99. Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced

Ceramics, 1999.

[11] ANTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation technique of measure fracture toughness (II): Direct crack measurements, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 533-538, 1981.

[12] LIANGA, Z.; ZHANGB, H.; GUIA, L.; LIB, J.; PENGGA, G.; JIANGC, G. Effects of whisker-like  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seeds on phase transformation and mechanical properties of  $\alpha/\beta$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites using MgSiN<sub>2</sub> as additives, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 2743-2751, 2013.

[13] KALEMTAS, A.; TOPATES, G.; ÖZCOBAN, H.; MANDAL, H.; KARA, F.; JANSSEN, R. Mechanical characterization of highly porous  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics fabricated via partial sintering & starch addition, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 1507-1515, 2013.

[14] ZHEN, J. F.; ZHU, S.; MA, J.; QIA, Z.; LIU, W.; YANG, J. Friction and wear behavior of nickel-alloy-based high temperature self-lubricating composites against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Inconel718, **Tribology International**, v. 75, p. 1-9, 2014.

[15] WANG, B.; XU, Z.; LU, W.; JIN, F.; YANG, J.; NIIHARA, K. Effect of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preform on the mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al composites with interpenetrating network structure, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 607, p. 307-312, 2014.

[16] KURAMA, S.; HERRMANN, M.; MANDA, H. Wear properties of  $\alpha$ - and  $\alpha/\beta$ -SiAlON ceramics obtained by gas pressure sintering and spark plasma sintering, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 22, p. 921-930, 2002.

[17] PEREIRA J. L. Desenvolvimento de Cerâmicas à Base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para Aplicações Estruturais. Dissertação de mestrado, UniFOA, Volta Redonda, 2016.

[18] LUO, Z.; LIU, W.; QUA, G.; LU, A.; HAN, G.; Non-Cryst. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of various fluorine-containing Y-SiAlON glass-ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 388, p. 62-67, 2014.

[19] CUI, W.; ZHUA, Y.; GEA, Y.; KANGA, F.; YUANB, X.; CHEN, K. Effects of nitrogen pressure and diluente content on the morphology of gel-cast-foam-assisted combustion synthesis of elongated  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 12556-12560, 2014.

[20] YAO, D.; XIA, Y.; ZUOA, K.; JIANG, D.; GÜNSTER, J.; ZENGA, Y. P.; HEINRICH, J. G. The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 3461-3467, 2014.

[21] SHEN, J. T.; TOP, M.; IVASHENKO, O.; RUDOLF, P.; PEI, Y. T.; HOSSON, J. T. M. Effect of surface reactions on steel, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> counterparts on their tribological performance with polytetrafluoroethylene filled composites, **Applied Surface Science**, v. 331, p. 482-489, 2015.