

Análise das propriedades de ferramenta de corte cerâmicas de nitreto de silício (Si_3N_4) usando diferentes aditivos

Analysis of the properties of silicon nitride based ceramic (Si_3N_4) cutting tool using different additive

Joaquim Lopes Pereira¹

Jose Vitor Candido de Souza^{1,2}

Olivério Macedo Moreira Silva³

Emerson Augusto Raymundo¹

Palavra-chave:

Si_3N_4

Diferentes aditivos

Propriedades físicas e mecânicas

Aplicações tribológicas

Resumo:

A busca incessante por novos materiais faz parte do desenvolvimento científico e tecnológico das indústrias no país. Entretanto entre as classes dos materiais, os cerâmicos vêm apresentando importantes evoluções do ponto de vista científico e tecnológico, com destaque para as cerâmicas de predominância covalente, as quais possui importante aplicações, onde resistência a abrasão e dureza são solicitadas. Entre os materiais covalentes, os autores têm desenvolvido diversos trabalhos de pesquisas em busca de melhorias de w e redução de custo. Porém à produção de cerâmica a base de nitreto de silício (Si_3N_4) com custo reduzido somente é possível se for utilizado métodos e aditivos diferentes. O objetivo desse trabalho é desenvolvimento de composições a base de nitreto de silício (Si_3N_4) utilizando diferentes aditivos tais como: Y_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , e CTR_2O_3 em quantidades variadas. Para o desenvolvimento das cerâmicas, as misturas dos pós foram homogeneizadas, secadas, compactadas e sinterizadas utilizando o processo de sinterização normal a 1850 °C, por 1h, com taxa de aquecimento de 25 °C/min. As caracterizações foram realizadas em função da densidade relativa pelo método de Arquimedes, perda de massa pela medida antes e após sinterização, análise das fases por difração de raios-X, microestrutura por microscópio eletrônico de varredura (MEV), e dureza e tenacidade à fratura pelo método de indentação. Os resultados obtidos mostraram densidade relativa de 97 a 98, microdureza Vickers de 17 a 19 GPa, tenacidade a fratura de 5,6 a 6,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. As diferentes fases foram obtidas em função dos tipos de aditivos utilizados. Os resultados obtidos são promissores para aplicações tribológicas.

¹ UNIFOA - Av. Lucas Evangelistas, 862, Volta Redonda, CEP. 27215-530, Brasil.

² FATEC - Rod. Vereador Abel Fabrício Dias, 4010, Pindamonhangaba, CEP. 12445-010, Brasil.

³ CTA - Centro Técnico Aeroespacial

Abstract:

The constant search for new materials is part of the scientific and technological development of the industries. Ceramic been presenting important developments in terms of scientific and technological development, highlighting the predominance of covalent ceramics, which has important applications where abrasion resistance and hardness are required. Between covalent materials, several research papers in search of property improvements and cost reduction. However the production of ceramics of silicon nitride (Si_3N_4) with a reduced cost is possible only if used methods and different additives. The aim of this work is the development of compositions based on silicon nitride (Si_3N_4) using different additives such as Y_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , and CTR_2O_3 in varying amounts. For the development of ceramics, the mixtures were homogenized, dried, compacted and sintered using the sintering process of 1850°C for 1 hour, with a heating rate of 25°C/min. The characterizations were performed as a function of relative density by Archimedes method, the mass loss measured before and after sintering, phase analysis by X-ray diffraction, microstructure by scanning electron microscopy (SEM), and hardness and fracture toughness indentation method. The results showed relative density 97-98, Vickers hardness 17-19 GPa, fracture toughness from 5.6 to 6.8 $MPa.m^{1/2}$. The different phases were obtained depending on the types of additives used. The obtained results are promising for tribological applications.

Keywords: Si_3N_4

Mechanical Properties

Characterizations

Machining Tools

1. Introdução

Em geral as cerâmicas a base de alumina, nitreto de silício, nitreto cúbico de boro, e outras com características covalentes apresentam melhor estabilidade em altas temperaturas, e superior resistência ao desgaste, comparada a materiais como, metal duro e aço rápido [1]. Essas propriedades são devido às ligações atômicas fortes formadas durante o processo de fabricação dessas cerâmicas. Ao mesmo tempo em que essas ligações promovem importantes propriedades tribológicas, também pode levar a instáveis propriedades mecânicas, que são responsáveis pelas fraturas durante as suas aplicações. O comportamento frágil dessas cerâmicas são um dos principais fatores responsáveis por sua restrição na aplicação como ferramenta de corte [2]. A partir de 1980, considerável avanços têm sido alcançados em cerâmicas à base de alumina, nitreto de silício e nitreto silício reforçado com SiC [3]. Entretanto aplicações específicas desses materiais como ferramen-

tas de corte ainda demandam um ajuste de suas propriedades, além da relação homem/máquina/material. Atualmente a utilização dessas cerâmicas como ferramentas de corte, são resultados de importantes avanços científicos e tecnológicos alcançados através de pesquisas e desenvolvimento realizados [4]. Essas pesquisas têm promovido melhorias de propriedades físicas e mecânicas através do controle microestrutural, que em conjunto com a sensibilidade da operação, desenvolvimento de novas geometrias, sistema de lubrificação e outras, têm levado essas ferramentas a apresentarem importantes avanços nos processos de usinagem de diversas ligas. O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de composições a base de nitreto de silício utilizando diferentes aditivos, e avaliar as propriedades físicas e mecânicas. Espera-se que os resultados obtidos nesse trabalho possam levar ao sucesso desses materiais como ferramenta de corte no processo de manufatura de componentes das indústrias automobilísticas e aeronáuticas.

1.1. Mecanismos de desgaste em ferramentas cerâmicas

Nos processos de usinagem vários mecanismos podem levar as ferramentas ao desgaste. Os desgastes por abrasão são predominantes quando ocorre, deslizamento na interface ferramenta/cavaco [5, 6]. Isso ocorre devido à fraca adesão entre a ferramenta e o material da peça, que durante o processo de usinagem facilita o movimento constante de cavacos sobre a superfície da ferramenta promovendo desgaste abrasivo, devido à interação mecânica entre os materiais [5]. Os desgastes por cratera são causados pela ocorrência de tensões localizadas que leva à deformação plástica de uma fina camada dos cavacos adjacente a interface ferramenta/cavaco conhecida como zona de fluência [7]. Nos desgastes de cratera os mecanismos são influenciados pela alta temperatura na interface ferramenta/cavaco, o que causa dissolução e consequente difusão do material da ferramenta dentro do material do cavaco, isso promove rapidamente a formação de cratera na superfície de saída da ferramenta [8]. Em recente trabalho Souza, (2008), observou que no processo de usinagem do ferro fundido vermicular usando ferramentas cerâmicas de α -SiAlON, o desgaste de cratera foi predominante. Entretanto com o passar do tempo ocorre à fratura de partes da ferramenta. Isso é dependente das velocidades de corte utilizada, que pode causar altas concentrações de tensões e temperaturas localizadas em uma pequena região da ferramenta. As tensões e as temperaturas localizadas em uma pequena região levam a transformação das fases intergranular da ferramenta, que consequentemente levam formação de micro-trincas nessa região, as quais podem levar a ferramenta a sofrer falha catastrófica, em função do tempo [8].

2. Procedimentos Experimentais

As composições a base de Si_3N_4 foram preparadas utilizando materiais de alta pureza. As composições foram desenvolvidas usando pós α - Si_3N_4 (Grade M11, H.C. Starck), α - Al_2O_3 (Grade A16SG, Alcoa Chemicals, USA), Y_2O_3 (Grade C-Fine, H.C. Starck), CeO_2 (Grade C-Fine, H.C. Starck) e CTR_2O_3 (concentrado de terras raras) produzido pela DEMAR-FAENQUIL (EEL-USP), conforme Tabela 1. As composições foram pesadas e as misturas dos pós foram moídas e homogeneizadas em um moinho planetário com esferas de alumina, por 4 horas, via úmido utilizando álcool etílico. Após a moagem verificou-se a perda de massa das esferas e do copo do moinho, para uma total segurança de não contaminação. Os resultados indicam que contaminação é $<0.2\%$. Em seguida os pós foram secados em uma estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e peneirado em malhas de 100 mesh (0,15mm). Os corpos a verde foram prensados uniaxialmente em uma matriz metálica na forma quadrada de 16,36mm x 16,36mm x 7,5mm com carga de 80 MPa, seguida de prensagem isostaticamente com carga de 300 MPa/2min. Os corpos a verde foram acomodados em um cadinho de grafite, dentro de uma mistura de 70 % de BN e 30 % de Si_3N_4 . Os corpos a verde foram sinterizados na temperatura de $1850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, em atmosfera de nitrogênio sobre a pressão de 0.1MPa e taxa de resfriamento de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a sinterização as cerâmicas a base de nitreto de silício foram submetidas análises das fases por difração de raios-X usando radiação Cu-K α . A análise de densidade relativa das amostras foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes, e as propriedades mecânicas foram realizadas com uso do método de indentação Vickers. Após análise das propriedades, as ferramentas foram submetidas ao processo de retificação (lapidação) para obtenção das geometrias final de acordo com a norma 1832.

Tabela 1. Mostra as composições das ferramentas

Composição (wt.%)		α - Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	CTR_2O_3	CeO_2
A		78,50	12,50	9,00		
B		78,50	12,50		9,00	
C		78,50	12,50			9,00
Análise química do concentrado de terras raras oxide (CTR_2O_3) [9]						
Y_2O_3	Yb_2O_3	Er_2O_3	Dy_2O_3	HO_2O_3	Tm_2O_3	Outros
44%	17%	14%	10%	3%	3%	9%

3. Resultados e Discussões

Os resultados obtidos são discutidos em função das propriedades físicas e mecânicas, os quais mostraram diferentes valores em função dos diferentes tipos de aditivos utilizados. Entretanto os resultados apresentam importantes avanços no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos.

3.1. Densidades Relativas, Perda de Massa e Retração Linear

A densidade relativa, perda de massa e retração linear das amostras sinterizadas são mostradas e discutidas tomando como base os diferentes aditivos utilizados, conforme Tabela 1. A perda de massa é um fenômeno que ocorre durante a sinterização, e esta diretamente relacionada com a volatilização dos óxidos durante a sinterização. A diferença de perda de massa

entre as composições analisadas estão relacionada com a formação de SiO e AlO volátil cuja formação é favorecida pela presença de O₂, mesmo com o uso de atmosfera nitrogênio com pressão de 0.1 MPa [10]. De acordo com recentes estudos, a retração linear, 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, onde a partir desse e somado ao patamar, a retração linear, perda de massa e densidade relativa ocorre de maneira mais atuante. Em função das temperaturas serem pontual para cada composição, a amostra C, que possui a presença de Y₂O₃, a densificação a 1850 °C foi a mais baixa, devido à menor concentração de líquido existente, o que reduziu a total transformação do α-Si₃N₄ [11].

Tabela 2. Mostra os valores de densidade relativa, perda de massa e retração linear das cerâmicas.

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

Os resultados mostrados na Tabela 2 ocorrem em função do tipo de aditivos utilizados que para sinterização. Possivelmente esses aditivos formam menor quantidade de fase líquida nas temperaturas de 1750 a 1850 °C, e conforme o tempo de patamar (1h) pode não ocorrer uma densificação total. Assim podemos concluir que os líquidos formados apresentam baixa viscosidade promovendo rápida densificação. Nessas condições vários elementos vão sendo volatilizados principalmente, em função dos elementos como: Yb₂O₃, Er₂O₃, Dy₂O₃, HO₂O₃, Tm₂O₃ e CeO₂. Na temperatura de 1850 °C a composição que apresentou maior quantidade de Y₂O₃ mostrou maior presença da fase α-SiAlON e melhor densificação. Isso também explica a baixa densidade das cerâmicas em função da baixa viscosidade e das características volátil dos aditivos quando utilizados na sinterização por fase líquida. Nessas condições os rearranjos, solução e precipitação são prejudicadas e dessa maneira aparecem os

poros nos materiais prejudicando as propriedades mecânicas dos mesmos.

3.2. Análises das Fases Presentes nas Cerâmicas Sinterizadas

Os resultados de difração de raios-X mostrando na Figura 1 mostram as fases obtidas em função dos tipos de aditivos utilizados. As cerâmicas que foram aditivadas com Y₂O₃ (Fig. 1a) mostrou predominância da fase α-SiAlON, enquanto que as amostras com CeO₂ (Fig. 1b) e CeO₂ (Fig. 1c) mostraram predominância da fase β-Si₃N₄. Entretanto as cerâmicas com adição de CeO₂ mostraram que além da fase β-Si₃N₄, presença da fase α-Si₃N₄. Isso pode ter ocorrido em função da alta temperatura que promoveu a volatilização de materiais e não houve tempo suficiente para a transformação de fases. Esses resultados mostraram que o Y₂O₃ promoveu uma melhor estabilização da fase α-SiAlON. Esse comportamento tem sido explicado em recente literatura, Kurama, (2002).

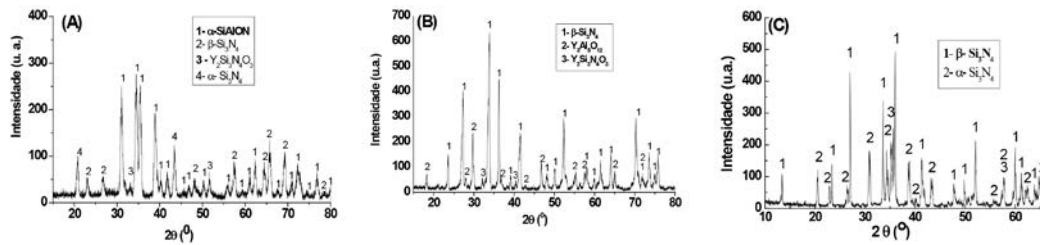


Figura 1 – Difratogramas de raios-X das cerâmicas: (a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c) CeO_2 .

3.3. Análises das Microestruturas das Cerâmicas

As microestruturas das cerâmicas sinterizadas são mostradas na Figura 2. Analizando os resultados podemos observar microestruturas com grãos alongados para as amostras B e C, característica da fase $\beta-Si_3N_4$. Entretanto na amostra C, podemos observar que microestrutura apresenta-se de maneira grosseira com misto de grãos muitos grandes e alguns pequenas, com características de vazios entre os arranjos de grãos. Na microestrutura da amostra A é possível observar uma microestrutura de arranjo de grãos mais denso, onde as regiões

que apresenta menor quantidade de grãos por área pode ser em função do arranchamento durante a preparação da amostra. De uma maneira geral nas Fig. 2a e 2b mostram uma tendência de microestrutura com menos incidência de falhas microestruturais, mesmo apresentando diferentes percentuais de fases existentes em cada uma. Isso pode ser em função da quantidade de óxido de itrio existente em cada composição, conforme Tab.1. Entretanto a amostra que não recebeu adição de Y_2O_3 apresenta uma microestrutura totalmente irregular devido a possível distribuição dos aditivos, o que influencia na formação da fase líquida e como consequência na densificação da cerâmica.

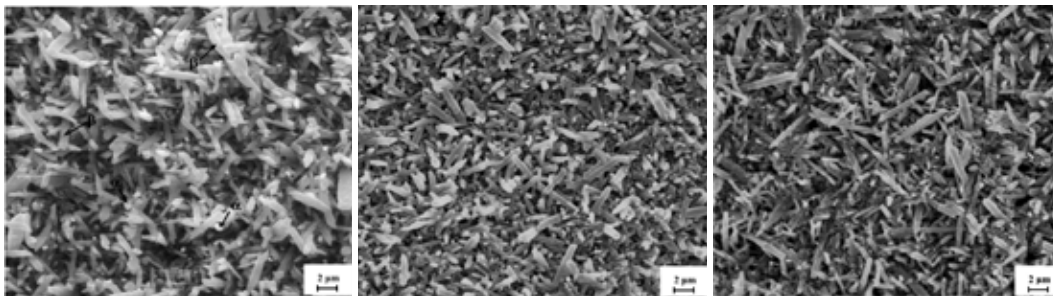


Figura 2 – Microestruturas das cerâmicas: de Si_3N_4 Sinterizadas (a) Y_2O_3 , (b) CTR_2O_3 , (c) CeO_2 .

3.4. Dureza e Tenacidade à Fratura das Cerâmicas

Os valores de tenacidade à fratura e dureza das cerâmicas são mostrados na Tabela. 3.

Tabela 3. Dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas sinterizadas.

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

Nessa tabela poder ser observado que o uso dos aditivos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTR}_2\text{O}_3$ apresentaram importantes valores de microdureza Vickers e tenacidade a fratura, devido a presença da fase $\alpha\text{-SiAlON}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e as fases remanescentes. Na amostra aditivada com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ podemos observar um maior valor de tenacidade a fratura, porém o valor de microdureza pode ser considerado baixo para cerâmicas a base de Si_3N_4 . As cerâmicas a base de Si_3N_4 tem como característica aumento da tenacidade à fratura com aumento da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ devido à razão de aspectos apresentados pelos grãos. Na amostra aditivada com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ um outro fator pode ter contribuído para aumento da tenacidade a fratura é a presença da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e possíveis porosidades existentes.

Os valores das propriedades mecânicas obtidas podem ser considerados satisfatórios para diversas aplicações tribológicas, incluído o uso como ferramentas de corte, mas faz necessário conhecer as especificações dos materiais a ser usinado e suas mudanças durante o processo de usinagem. Os resultados de propriedades mecânicas obtidas nesse trabalho estão de acordo com [12, 13 e 14].

4. Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho mostra a diversificação de propriedades obtidas em função dos diferentes aditivos utilizados. Como resultados podem observar que o CTR_2O_3 apresenta propriedades promissoras para substituição do Y_2O_3 como aditivos. Entretanto para cada tipo de aditivos se faz necessários estudos mais aprofundados dos parâmetros de sinterizações. Isso também é possível para o uso de CeO_2 como aditivos. Dotado de conhecimentos específicos para as aplicações das cerâmicas desenvolvidas nesse trabalho é possível utilizá-las em diversos meios.

5. Referencias

[1] SANDVIK, Modern Metal Cutting (1st edn.), Sandvik Coromant Technical Editorial Department, Tofters Tryckeri, Sweden (1994).

[2] DINIZ, A.E.; MARCONDES, F.C. e COPPINI, N.L. Tecnologia da Usinagem dos Materiais (5th ed.), Artliber Editora, São Paulo (2006) (in Portuguese).

[3] SOUZA, J.V.C., et al., Development of $\alpha\text{-SiAlON-SiC}$ ceramic composites by liquid phase sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 25, p. 77-81, 2007.

[4] NARUTAKI, N.; YAMANE, Y. e Okushima, K.; Tool wear and cutting temperature of CBN tool in machining of hardened steels, *Ann. CIRP* **28** (1) (1979), pp. 23–28.

[5] TRENT, E.M. *J. Iron Steel Inst.* **201** (1963), p. 847.

[6] SUH, N.P.; *Tribophysics*, Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, NJ (1986).

[7] TRENT, E.M.; *Wear* **128** (1988), p. 29.

[8] SOUZA, J.V.C., et al.; Estudo dos tipos e mecanismos de desgastes na usinagem do ferro fundido vermicular (CGI) usando ferramenta de corte a base de Si_3N_4 , Anais 52 ° CBC (2008)

[9] RIBEIRO, S.; Estudo comparativo das propriedades do nitreto de silício sinterizado com óxido de ítrio/óxido de silício e concentrado de óxidos de ítrio e terras raras/óxido de silício. Faculdade de Engenharia Química de Lorena-FAENQUIL, PhD thesis. 1997. p. 194

[10] JOHNSTON, M.W. and Little, J.A.; Degradation of oxidized $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ in molten aluminium. *J. Mater. Sci.* **25** (1990), pp. 5284–5290.

[11] KURAMA, S.; HERRMANN, M. and MANDA, H.; The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of $\alpha\text{-SiAlON}$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, January 2002, pp 109-119.

[12] STRECKER, K., et al.; Substitution by a rare earth oxide mixtures at sintering additive of Si_3N_4 ceramics. *Mater. Lett.* **45** (2000), pp. 39–42.

[13] RIBEIRO, S.; STRECKER, K., VERNILLI, Jr F; Estudo comparativo da oxidação do nitreto de silício sinterizado com óxidos de ítrio e de terras raras, in: L. Guerra Rosa (Ed.), Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais 8, Materiais'97, vol. 2, Marinha Grande, Portugal, Anais, Sociedade Portuguesa de Materiais, Aveiro, 1997, pp. 133–141.

[14] RIBEIRO, S.; VERNILLI, Jr F; STRECKER, K.; Microestrutura e fases presentes em Si_3N_4 aditivado com $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ou concentrado misto de terras raras (RE_2O_3)/ SiO_2 . *Cerâm. ABC* **44** 285/286 (1998), p. 43.