



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NAS  
CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E  
MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO**

**LUIS ANTONIO GENOVA**

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

**Orientador:  
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo  
2003**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

***EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO  
NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E  
MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO***

Luis Antonio Genova



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

Orientador:

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2003

Aos meus queridos pais,

João (in memoriam) e Antonia

Simplesmente por tudo...

Ponto de partida, de apoio...

Porto seguro

À Amélia, pelo companheirismo,

Pela compreensão, pelas privações

e por segurar a onda nos momentos  
difíceis

E aos meus filhos

Ana Carolina, Ana Luiza e Luis Felipe

Motivação, Razão maior...

A todos que lutam pela construção  
de um mundo melhor...

## **AGRADECIMENTOS**

---

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade da realização deste trabalho;

Ao CNPQ e à FAPESP que, de muitas maneiras, auxiliaram no suporte financeiro deste trabalho

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação, pela amizade e pela confiança;

Ao Dr. Vassil Izhevskii, que muito auxiliou nas discussões deste trabalho;

Ao amigos do grupo de Cerâmicas Estruturais, Dra. Ana Helena, Ana Lúcia, Rosa e Vanderlei pela ajuda e companheirismo;

Aos bolsistas do grupo: Juliana, Carol, Alexandre, Cris, e tantos outros que por aqui passaram e deixaram suas contribuições;

Ao Dr. Reginaldo, Dra. Eliana, Dr. Martinelli e Yone, da nossa Divisão de Materiais Cerâmicos, pelo convívio e amizade;

Aos amigos do CCTM, Dolores, Walter, Luis, Rejane, Fredner, Luzinete, Ambrósio, Rubens, Jesualdo, Isolda, Waldemar, Nelson, Celso, Nildemar, Renê, Olandir, e vários e vários etc., que sempre estiveram disposto a colaborar;

Aos amigos Hidetoshi e Dunga, pelos longos anos de amizade

E aos companheiros de batalha, que dividimos sonhos, glórias e angústias...

Sou muito grato

# EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO

Luis Antonio Genova

## RESUMO

As propriedades de cerâmicas a base de nitreto de silício são estreitamente relacionadas às suas características microestruturais, o que justifica os enormes esforços despendidos para o desenvolvimento de metodologias que promovam o controle microestrutural destes materiais. Neste trabalho foi avaliado o efeito de diversos parâmetros de processamento nas características microestruturais e nas propriedades mecânicas (tenacidade à fratura e dureza) do nitreto de silício. Os parâmetros de processamento variados foram a composição e o teor do aditivo de sinterização, as condições de sinterização (tempo e temperatura), e o percentual de fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pó de partida, por meio de adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ao pó comercial. Quanto à composição do aditivo de sinterização, escolheu-se a relação  $\text{X}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/5$ , sendo  $X = Y$ , La ou Yb. Os teores empregados neste estudo foram 3% e 7% em mol de aditivo. Ainda relacionado à composição, estudou-se o efeito da introdução de partículas de NbC ao nitreto de silício. O teor de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  adicionado no pó de partida foi de 2% e 5% em peso. Para esta etapa do estudo, partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram sintetizadas, estudando-se as variáveis do processo, de forma a se produzir partículas com características morfológicas controladas. Sinterizações realizadas em dilatômetro permitiram que, além das curvas de densificação para a composição estudada, fossem também determinadas as respectivas temperaturas nas quais ocorre a máxima taxa de retração. A partir da definição desta temperatura de máxima taxa de retração, foram definidas condições de sinterização que permitiram que fossem produzidos corpos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  altamente densos (acima de 97% da densidade teórica) em

temperaturas tão baixas quanto 1520 °C. Além disso, estes estudos em dilatômetro possibilitaram que fosse proposto método de sinterização em dois estágios, que acarretaram em aumento no valor de  $K_{Ic}$  para todas as composições estudadas. Foram realizados estudos de sinterização variando-se a temperatura de 1580 °C a 1800 °C, e o tempo de patamar de 10 a 360 minutos. As amostras produzidas foram caracterizadas quanto à densidade aparente, dureza Vickers e tenacidade à fratura, sendo também submetidas à análise microestrutural quantitativa. Com isso pode-se avaliar o efeito dos diversos parâmetros de processamento no desenvolvimento microestrutural do  $Si_3N_4$ , e a relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas. Constatou-se que ambos, a sinterização em dois estágios, e a introdução de partículas  $\beta-Si_3N_4$  proporcionaram aumentos nos valores de  $K_{Ic}$  de todas as composições estudadas, sendo este último mais eficiente.

# EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS IN THE MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SILICON NITRIDE

Luis Antonio Genova

## ABSTRACT

---

The properties of silicon nitride based ceramics are closely related to their microstructural characteristics, leading to an enormous effort to the development of routes for improving the microstructural control of these materials. In this work the effect of different processing parameters on the microstructural and mechanical properties (fracture toughness and hardness) of silicon nitride was evaluated. The composition and the amount of sintering aid, the sintering conditions (dwelling time and temperature), and the  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> percentual phase content in the starting powder (by seeding  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles on the commercial powder) were the main processing parameters studied. The composition of the sintering aid was chosen as X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3/5, where X = Y, La or Yb. The sintering aid contents were 3 and 7 mol%. The introduction of NbC particles to silicon nitride was another composition variable studied. The  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> percentual phase added in the starting powder was 2wt.% and 5wt.%. To evaluate the introduction of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seeds on the starting powder,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles were synthesized, and the conditions for this synthesis were studied in order to obtain particles with controlled morphological characteristics. Sintering was carried out in a dilatometer for the determination of the maximum shrinkage rate temperature. Afterwards the sintering conditions were established for suitable preparation of highly dense (> 97% of the theoretical density) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pieces at temperatures as low as 1520 °C. Moreover, these dilatometer studies allowed for the proposal of a two-step sintering method, yielding enhancement of K<sub>IC</sub> of all studied compositions. Sintering was carried out in the 1580-1800 °C range with dwelling times from 10 to 360 min. Besides the determination of apparent density, Vickers hardness and fracture toughness,

quantitative microstructural analyses have been performed in all specimens. With these results, the role of several processing parameters on the microstructural development of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , as well as the relationship between microstructure and mechanical properties, have been evaluated. Both the addition of  $\text{-Si}_3\text{N}_4$  particles and the two-step sintering lead to enhanced  $K_{Ic}$  values, the former being more efficient than the latter.

## **ÍNDICE**

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
II.1	Estrutura Cristalina do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	3
II.2	Desenvolvimento microestrutural do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	4
II.2.1	Densificação de cerâmicas a base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	5
II.2.2	Efeito de variáveis de processamento no desenvolvimento microestrutural	
	7	
II.2.2.1	Métodos de densificação do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	7
II.2.2.2	Características do pó de partida .....	8
II.2.2.3	Aditivos de sinterização .....	10
II.2.2.4	Efeito do ciclo de sinterização .....	14
II.2.3	Transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ e crescimento de grãos .....	17
II.2.3.1	Transformação de fase .....	18
II.2.3.2	Crescimento de grãos .....	21
II.3	Microestrutura versus Propriedades Mecânicas.....	27
<b>III</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
III.1	Composições estudadas.....	33
III.2	Estudos de sinterização realizados em dilatômetro .....	35
III.3	Síntese de pós de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	35
III.4	Produção de composições dopadas com $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	37
III.5	Sinterização de corpos de prova .....	37
III.6	Caracterização física e mecânica das composições estudadas .....	38
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
IV.1	Síntese de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	40
IV.2	Sinterização em dilatômetro.....	52

## **ÍNDICE**

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
II.1	Estrutura Cristalina do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	3
II.2	Desenvolvimento microestrutural do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	4
II.2.1	Densificação de cerâmicas a base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	5
II.2.2	Efeito de variáveis de processamento no desenvolvimento microestrutural	
	7	
II.2.2.1	Métodos de densificação do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	7
II.2.2.2	Características do pó de partida .....	8
II.2.2.3	Aditivos de sinterização .....	10
II.2.2.4	Efeito do ciclo de sinterização .....	14
II.2.3	Transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ e crescimento de grãos .....	17
II.2.3.1	Transformação de fase .....	18
II.2.3.2	Crescimento de grãos .....	21
II.3	Microestrutura versus Propriedades Mecânicas.....	27
<b>III</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
III.1	Composições estudadas.....	33
III.2	Estudos de sinterização realizados em dilatômetro .....	35
III.3	Síntese de pós de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	35
III.4	Produção de composições dopadas com $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	37
III.5	Sinterização de corpos de prova .....	37
III.6	Caracterização física e mecânica das composições estudadas .....	38
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
IV.1	Síntese de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .....	40
IV.2	Sinterização em dilatômetro.....	52

<b>IV.3</b>	<b>Caracterização física e mecânica .....</b>	<b>60</b>
IV.3.1	Densificação das composições estudadas .....	61
IV.3.2	Caracterização microestrutural.....	70
IV.3.2.1	Efeito do teor e composição dos aditivos.....	75
IV.3.2.2	Efeito do tempo de sinterização .....	94
IV.3.2.3	Efeito da temperatura .....	101
IV.3.2.4	Efeito do patamar intermediário.....	101
IV.3.2.5	Efeito da adição de partículas $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	113
IV.3.3	Dureza Vickers.....	119
IV.3.4	Tenacidade à fratura .....	126
IV.3.5	Considerações quanto à adição de partículas de NbC.....	136
<b>IV.4</b>	<b>Considerações finais.....</b>	<b>138</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>140</b>
<b>VI</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>142</b>

## I INTRODUÇÃO

---

Cerâmicas a base de nitreto de silício vêm sendo investigadas desde a década de 50, sendo que apenas a partir dos anos oitenta atingiu-se um nível de conhecimento suficientemente adequado, quanto ao seu processamento e propriedades, que permitissem a sua aplicação em escala industrial. O grande interesse em cerâmicas de nitreto de silício se deve ao conjunto de propriedades que as mesmas apresentam, particularmente em altas temperaturas. Aliado ao seu baixo peso específico ( $3,20 \text{ g/cm}^3$ ), apresenta excelente dureza e resistência ao desgaste, alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, à corrosão e à oxidação<sup>[1,2,3]</sup>.

Comparando-se com outras cerâmicas de alto desempenho como alumina, zircônia e carbeto de silício, o nitreto de silício é o que apresenta a melhor combinação destas importantes propriedades<sup>[4]</sup>, o que permite vislumbrar o vasto campo para a sua aplicação. Atualmente é utilizado na produção de ferramentas de corte<sup>[5,6]</sup>, de componentes de motores a combustão<sup>[7,8]</sup>, sendo ainda aplicado na confecção rolamentos, componentes da indústria de processamento de metais, pás de turbina, válvulas e anéis de vedação em ambientes agressivos, componentes de bombas, componentes expostos ao desgaste, etc.<sup>[9,10]</sup>.

Apesar dos avanços alcançados nos últimos anos, em termos de processamento e propriedades termo-mecânicas, com o aumento da confiabilidade e reprodutibilidade de peças de nitreto de silício, a sua aplicação comercial ficou aquém de todas as expectativas que, via de regra, apontavam para uma crescente expansão. Recentes publicações discutem o tema, com visões distintas quanto expansão da utilização comercial do material.

K. H. Jack, um dos pioneiros na pesquisa e desenvolvimento de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , aponta<sup>[8]</sup> que a principal causa da restrição desta expansão está relacionado ao alto custo das matérias-primas adequadas. Segundo o autor, o alto desempenho de peças a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  só é obtido quando as mesmas são produzidas a partir de matéria-prima sintetizada através da rota de decomposição térmica da di-imida<sup>[11]</sup>, cujo custo é aproximadamente quatro vezes maior que o valor estimado como não proibitivo para a expansão. Corpos produzidos com matérias-primas mais baratas

## INTRODUÇÃO

apresentam baixo desempenho em uso, inibindo a aplicação. Avaliando o mercado atual e os problemas relacionados, Jack afirma que, apesar dos indiscutíveis avanços alcançados em termos de processamento e propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o crescimento da sua aplicação ainda será lento.

Outro pesquisador que também fez história como um dos principais pesquisadores de cerâmicas a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , G. E. Petzow é mais otimista. Em recente publicação<sup>[2]</sup>, baseando-se entre outros dados, no constante crescimento de artigos, e principalmente de patentes, que vêm se dando nos últimos anos, acredita que vários nichos de aplicação vão surgindo, e que o problema do elevado custo será superado com a otimização das propriedades de corpos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  produzidos a partir de matérias-primas mais baratas.

De todo modo, é consenso entre os mais diversos autores, que este é um tema de alta complexidade.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  representa uma ampla classe de diferentes composições, as quais possuem específicos conjuntos de propriedades e características. Conseqüentemente são materiais que possuem elevado potencial para aplicações específicas. Não é por outro motivo que alguns autores<sup>[2,3]</sup> chegam a fazer um paralelo à ampla variedade de aços, e suas propriedades específicas. Apesar de hoje já se possuir um razoável conhecimento quanto ao processamento e propriedades do nitreto de silício, o que permite a produção de peças com propriedades e características específicas, ainda há muito empirismo relacionado ao tema. Muito ainda há que se avançar, científica e tecnologicamente, para que se possa dominar suficientemente o material (por exemplo, como se domina o aço), de modo a se suprir as necessidades para a expansão de sua aplicação comercial.

## II Revisão Bibliográfica

### II.1 Estrutura Cristalina do $\text{Si}_3\text{N}_4$

O nitreto de silício possui duas diferentes fases cristalinas estáveis, ambas com similares estruturas cristalinas hexagonais: o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  com simetria trigonal e grupo espacial  $P31c$  contendo 28 átomos por célula unitária e o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  com simetria hexagonal e grupo espacial  $P6_3/m$  contendo 14 átomos por célula unitária. Como pode-se constatar pela Tabela II.1, a constante de rede no eixo  $a$  é praticamente igual para as duas estruturas, enquanto que no eixo  $c$ , esta constante apresenta significativa diferença, sendo  $a(\alpha)$  praticamente o dobro de  $a(\beta)$ . Ambas as estruturas cristalinas são formadas por tetraedros  $\text{Si-N}_4$  ligados por vértices de modo que unidades  $\text{N-Si}_3$  sejam aproximadamente planares (

Figura II-1<sup>[1]</sup>). A estrutura do  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  pode ser interpretada como sendo formada por uma seqüência de camadas  $\dots ABABAB\dots$ , o que promove a formação de longos canais paralelos ao eixo  $c$ , por outro lado a estrutura  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  pode ser visualizada como sendo uma seqüência do tipo  $\dots ABCDABCD\dots$ , de modo que as camadas  $AB$  e  $CD$  sejam imagens no espelho umas das outras, obstruindo a continuidade dos canais no eixo  $c$ , e assim proporcionando a formação de grandes sítios, que podem acomodar outros íons ou átomos. Estas diferenças na estrutura são importantes, pois afetarão a formação de soluções sólidas, como será visto posteriormente.

Inicialmente<sup>[12]</sup> supunha-se que a estrutura  $\alpha$  seria um oxi-nitreto com o oxigênio variando entre 0,9 e 1,48 % em peso, e composição aproximada de  $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ . Estudos posteriores<sup>[13,14]</sup>, a partir da análise de oxigênio por ativação de nêutrons, comprovaram que esta hipótese estava errada, demonstrando a existência da fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  com solubilidade de oxigênio menor que 1% em peso. Atualmente há concordância que estas duas fases são polimórficas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sendo a fase  $\alpha$  predominante em temperaturas baixas e a fase  $\beta$  obtida em altas temperaturas.

Tanto a fase alfa quanto a fase beta podem formar solução sólida, pela incorporação de certos átomos a suas estruturas cristalinas. Si e N podem ser substituídos por Al e O em  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , resultando em uma composição dada pela fórmula  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  com  $z \leq 4,2$ . Os parâmetros de rede são modificados com a quantidade de Al e O dissolvidos. Esta composição é denominada  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\beta$ -Sialon<sup>[15]</sup>.

Por outro lado,  $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\alpha$ -Sialon pode ser formado pela incorporação de certos íons estabilizantes (que são posicionados nos sítios da estrutura, citados anteriormente), concomitante com a substituição de certa quantidade de Si e N por Al e O, de modo a manter o balanço de cargas.  $\alpha$ -Sialon pode ser estabilizado por cátions como Y, Li, Ca e terras-raras, sendo sua fórmula geral dada por  $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_m\text{N}_{16-n}$ , sendo Me o cátion metálico intersticial.

Tabela II.1- Comparação dos parâmetros de célula unitária para as fases  $\alpha$ - e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[3]</sup>

$\text{Si}_3\text{N}_4$	célula unitária	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	V (Å <sup>3</sup> )	Densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$	7,748	5,617	0,7250	292,0	3,184
$\beta$	$\text{Si}_6\text{N}_8$	7,608	2,9107	0,3826	145,9	3,187

A Figura II-2<sup>[16]</sup> ilustra a estrutura cristalina destas duas fases. A transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  só é possível pela quebra de ligações Si-N, com a difusão através de vapor ou fase líquida. Na prática esta transformação ocorre em temperaturas acima de 1400 °C na presença de fase líquida, pelo processo de solução-reprecipitação. Estudos recentes, a partir de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, confirmam os modelos de estrutura cristalina até então aceitos<sup>[17]</sup>.

## II.2 Desenvolvimento microestrutural do $\text{Si}_3\text{N}_4$

As principais variáveis microestruturais que afetam as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são a distribuição de tamanhos de grãos, a razão de aspecto dos grãos  $\beta$  e a quantidade, composição química e estado (vítreo ou não) da fase intergranular. Diversos trabalhos procuram descrever os fenômenos que relacionam estas variáveis às propriedades mecânicas, e mais que isso, desenvolver metodologias que levem ao controle microestrutural e, portanto, destas propriedades. A primeira etapa para que se possa pensar em controle microestrutural é

compreender como os parâmetros de processamento afetam a sinterização e o desenvolvimento da microestrutura. Este é um tema muito estudado, mas que ainda apresenta lacunas, hipóteses e resultados contraditórios, etc., fruto do grande número de parâmetros envolvidos, e de complexa interdependência entre os mesmos. As características físico-químicas do pó de partida<sup>[18-22]</sup>, a atmosfera de sinterização<sup>[23-25]</sup>, o ciclo térmico e o método empregados na sinterização<sup>[26-30]</sup>, o teor e composição dos aditivos<sup>[31-41]</sup>, etc., são os principais parâmetros de processamento que influenciam a microestrutura final do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nos tópicos a seguir serão abordados os efeitos de alguns destes parâmetros de processamento.

### II.2.1 *Densificação de cerâmicas a base de $\text{Si}_3\text{N}_4$*

A densificação de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro não é possível devido ao forte caráter covalente das ligações Si-N, e conseqüente baixa difusividade atômica<sup>[42]</sup> ( $6,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$  para o átomo de nitrogênio a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Além disso, há decomposição e evaporação do material em temperaturas acima de  $1825 \text{ }^\circ\text{C}$  (sob condições normais de pressão de  $\text{N}_2$ ). Dessa forma não é possível a obtenção de corpos densos de nitreto de silício pelo mecanismo de sinterização no estado sólido. Utilizam-se, portanto, para a sinterização por fase líquida, aditivos de sinterização (normalmente óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e óxidos de terras-raras) que, na temperatura de eutético, reagem com a camada de sílica sempre presente na superfície do nitreto, promovendo a formação de uma fase líquida que possibilitará a densificação do material através do rearranjo entre as partículas, a dissolução na fase líquida das partículas de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (predominante no pó inicial de nitreto de silício) formando um oxi-nitreto líquido, e com a supersaturação do mesmo, a precipitação de grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Tem-se no final, com o resfriamento, uma microestrutura composta basicamente de três componentes: grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e/ou  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), fases secundárias cristalinas e uma fase intergranular amorfa (vítrea). A fase vítrea é o resíduo do oxi-nitreto líquido, enquanto a fase secundária também pode se formar com o resfriamento deste líquido, sendo normalmente oxi-nitretos e silicatos. Os grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  crescem anisotropicamente na presença de fase líquida, na forma de prismas hexagonais, podendo-se formar grãos altamente alongados, que atuam como “whiskers” ou fibras, reforçando a microestrutura do nitreto de silício (reforço “in-situ”), e promovendo melhorias nas propriedades mecânicas, principalmente na tenacidade à fratura do material. Na apresenta-se de modo esquemático a evolução microestrutural do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante a sinterização.

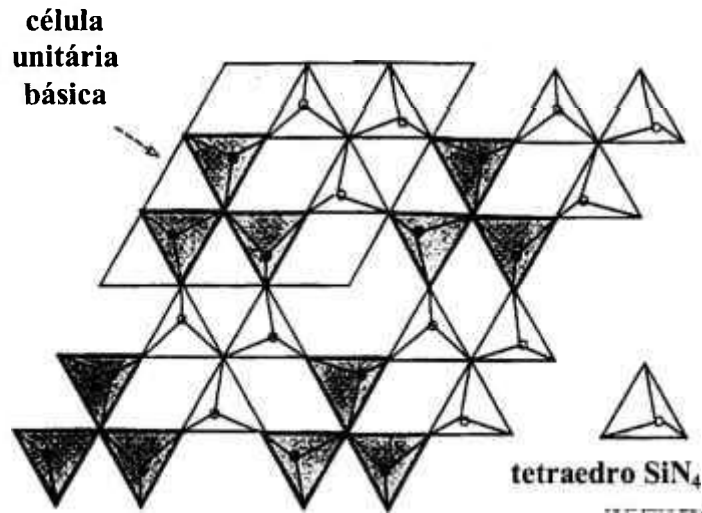


Figura II-1 Detalhe da estrutura cristalina do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  formada por tetraedros ligados pelos vértices<sup>[1]</sup>.

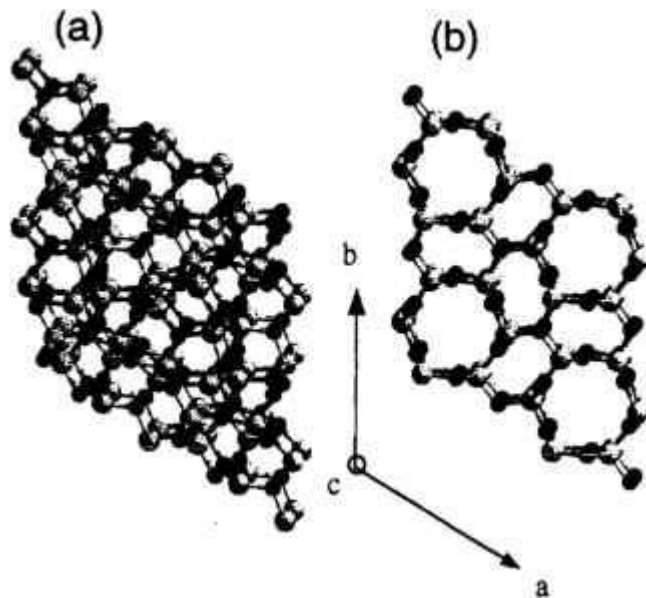


Figura II-2. Estrutura cristalina do a)  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e b)  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  vista ao longo do eixo c, mostrando as diferenças produzidas pelo empacotamento distinto<sup>[16]</sup>.

A fase vítrea que envolve os grãos do nitreto afeta enormemente as propriedades finais do material, sendo particularmente prejudicial às suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Além disso, as características da fase líquida formada com a sinterização irão influenciar os diversos fenômenos que ocorrem durante o processo como densificação, cinética de transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , crescimento e razão de aspecto dos grãos  $\beta$ , etc. Assim, as características desta fase líquida, como quantidade, composição, viscosidade, temperatura de amolecimento, etc., determinam em grande parte a microestrutura, as propriedades e,

portanto, o campo de aplicação do nitreto de silício.

## ***II.2.2 Efeito de variáveis de processamento no desenvolvimento microestrutural***

### ***II.2.2.1 Métodos de densificação do $Si_3N_4$***

Os quatro principais métodos utilizados para a sinterização do  $Si_3N_4$  são apresentados abaixo, sendo que a cada qual apresenta vantagens e desvantagens, que são relacionadas basicamente à microestrutura possível de se obter (e, portanto, às propriedades), à complexidade dos corpos a serem conformados, e ao custo de produção:

- a sinterização convencional, sob baixa pressão de  $N_2$  (pressão atmosférica ou levemente superior, mas abaixo de 0,1 MPa), que apresenta como vantagem a simplicidade do equipamento (comparado aos outros métodos), mas que limita a temperatura máxima de sinterização em torno de 1800 °C por conta da decomposição e evaporação do  $Si_3N_4$  em temperaturas superiores;
- a sinterização assistida por pressão de gás (“gas pressure sintering”), na qual pode-se aplicar altas pressões de  $N_2$  (até 10 MPa), permitindo-se desta forma a utilização de temperaturas maiores (até 2000 °C), sem que haja a decomposição. Desta forma é possível obter microestruturas com grãos alongados (reforço “in-situ”), e melhores propriedades mecânicas. É o método que vem sendo mais empregado para a obtenção de  $Si_3N_4$  de alto desempenho, mas apresenta o inconveniente do alto custo do equipamento.
- a prensagem isostática a quente, que permite a aplicação de pressões muito elevadas (até 200 MPa), permitindo a obtenção de corpos completamente densos, com reduzido teor de fase líquida. Pode-se utilizar a técnica do encapsulamento do corpo (normalmente com vidro) ou da sinterização em duas etapas, com a densificação pelo método normal, até se atingir os poros completamente fechados, com a subsequente prensagem isostática a quente. É possível ainda a completa densificação sob temperaturas menores, minimizando-se o crescimento de grãos, e assim obter corpos com elevada resistência mecânica, mas pobre tenacidade à fratura.
- a prensagem a quente permite a completa densificação do material, mesmo com pequenas quantidades de aditivos, mas apresenta as limitações inerentes ao processo,

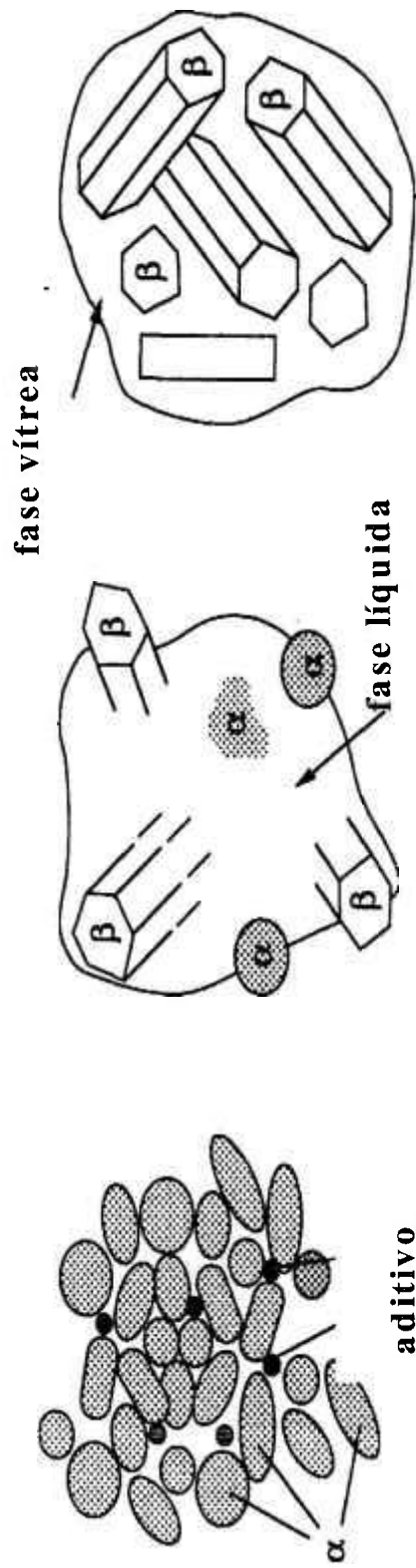
relacionadas ao tamanho e geometria das peças e a baixa produtividade.

### II.2.2.2 Características do pó de partida

Além das características típicas de um pó cerâmico que afetam a sinterização, como distribuição de tamanho de partículas, área de superfície específica e pureza química, o nitreto de silício apresenta algumas particularidades que são fundamentais para o seu desenvolvimento microestrutural.

Em termos da composição química, o teor de oxigênio pode afetar significativamente a densificação, o desenvolvimento microestrutural e a composição da fase intergranular. O oxigênio pode ser encontrado no nitreto de silício sob duas formas: principalmente na superfície como óxido de silício, que irá reagir com os aditivos de sinterização, formando a fase líquida, ou ainda presente na rede cristalina. Portanto, como se pode constatar, o teor de oxigênio determinará a composição e características da fase líquida durante a sinterização, e da fase intergranular remanescente.

Quanto à distribuição de tamanho de partículas, vários estudos<sup>[21,43]</sup> indicam que este é um parâmetro importante na definição da microestrutura final: em termos gerais, partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  menores irão se dissolver e transformar mais rapidamente em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o que afeta o desenvolvimento microestrutural, permitindo a formação de uma microestrutura com distribuição de tamanhos de grãos bi modal. Como exemplo, na Figura II-4 são apresentadas micrografias de materiais obtidos a partir de diferentes matérias-primas ( $\alpha_g$ : partículas alfa relativamente grandes, com tamanho médio de partículas de 1  $\mu\text{m}$ ;  $\alpha_f$ : com tamanho médio de 0,3  $\mu\text{m}$ ,  $\beta$ : contendo 80% de partículas  $\beta$ , com tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$ ), e sob diferentes temperaturas (com patamar de 60 minutos). Pode-se observar que a matéria-prima contendo partículas  $\alpha$  finas promovem a formação de microestrutura com distribuição bi-modal de tamanhos de grãos. Posteriormente será visto que o desenvolvimento de microestrutura com estas características depende também de outros fatores.



Transformação  $\alpha \rightarrow \beta$

Pó de partida

$\text{Si}_3\text{N}_4$  Denso

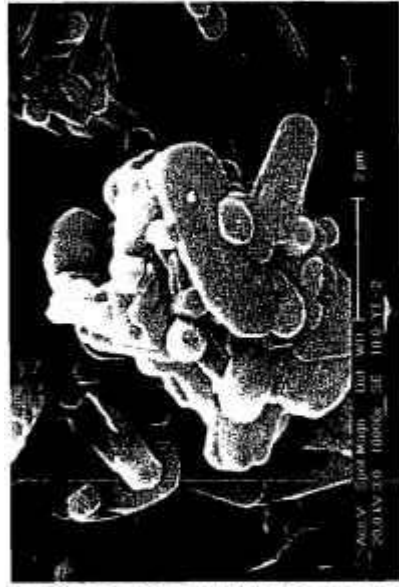
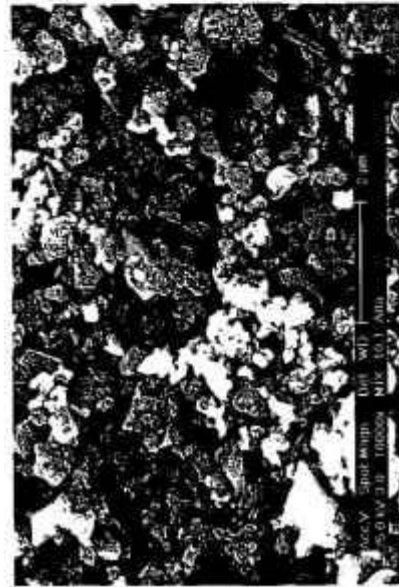


Figura II-3 - Desenho esquemático da evolução da sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com micrografias relacionadas a cada etapa. (desenho adaptado da ref.<sup>[44]</sup>)

Outra característica de extrema importância do pó de partida é a relação de fases  $\alpha(\alpha+\beta)$  presente. Este é um tema que vem sendo muito estudado nos últimos anos, sendo que vários autores indicam que um dos métodos mais adequados para o controle da microestrutura final do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (e de suas propriedades mecânicas) está baseado na adição controlada de partículas  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ao pó de partida (“seeding”). Este assunto será tratado em tópico posterior, juntamente com a discussão sobre transformação de fases e crescimento de grãos.

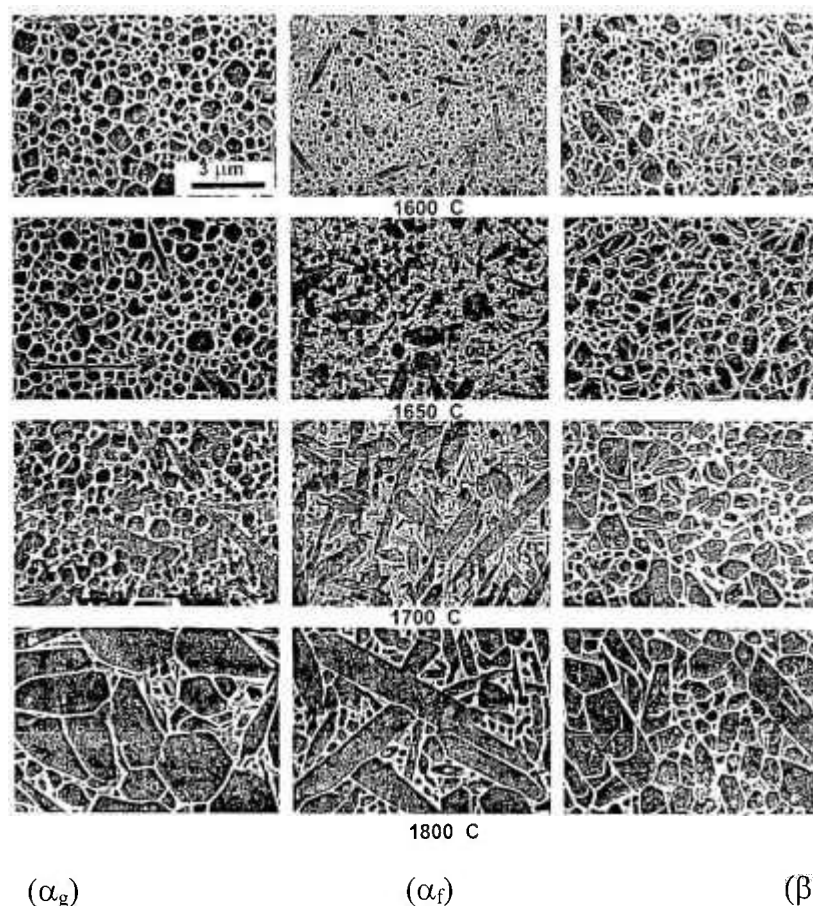


Figura II-4 – Micrografias obtidas a partir de diferentes pós de partida, e sob diferentes tratamentos térmicos;  $\alpha_g$ = alfa grosso,  $\alpha_f$ = alfa fino e  $\beta$ = beta.<sup>[43]</sup>

### II.2.2.3 Aditivos de sinterização

Os aditivos de sinterização, para que sejam efetivos, devem apresentar como características<sup>[33]</sup>:

- estabilidade a altas temperaturas;

- formar fase líquida, quando no sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-óxido(s)}$  aditivo(s);
- que haja solubilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na fase líquida formada.

O efeito dos aditivos no desenvolvimento microestrutural, e conseqüentemente nas propriedades finais do nitreto de silício, possivelmente foi e é dos temas mais estudados. Como citado anteriormente, o teor e a composição química da fase líquida (definidos pelo teor e composição dos aditivos) influenciam enormemente o desenvolvimento microestrutural e propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Densidade, cinética de transformação de fases, crescimento de grãos, formação de fases secundárias, etc., são afetados pela fase líquida. Com o resfriamento esta fase líquida forma uma camada vítrea entre os grãos, o que afeta enormemente as propriedades do material, particularmente em altas temperaturas, e se localiza também nos espaços formados pela junção de três ou quatro grãos (chamados genericamente de pontos triplos), podendo nestes espaços sofrer o processo de cristalização parcial.

Negita <sup>[45,46]</sup> avaliou a eficiência dos aditivos de sinterização, relacionando-os a parâmetros como a energia livre para a reação de oxidação dos materiais envolvidos, temperatura de fusão do aditivo versus temperatura de sinterização, e eletronegatividade e raio iônico do metal componente do óxido. A partir de pressupostos adotados, determinou valores limítrofes para estes parâmetros, com os quais construiu diagramas (como os da Figura II-5) onde são delimitadas regiões, nas quais os óxidos contidos seriam eficientes como aditivos de sinterização.

Na figura citada, onde são relacionadas energia de oxidação do metal constituinte do óxido ( $-\Delta G_3$ ) versus temperatura de fusão do óxido ( $T_m$ ), observa-se uma região hachurada, na qual estão contidos óxidos que satisfazem as condições:

- sua temperatura de fusão é maior que a temperatura de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2000 K, neste caso);
- o valor de sua energia de formação (ou a energia de oxidação do metal),  $-\Delta G_3$ , é maior que os valores de energia de oxidação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}$ , indicados na figura pelas linhas verticais cheia e tracejada.

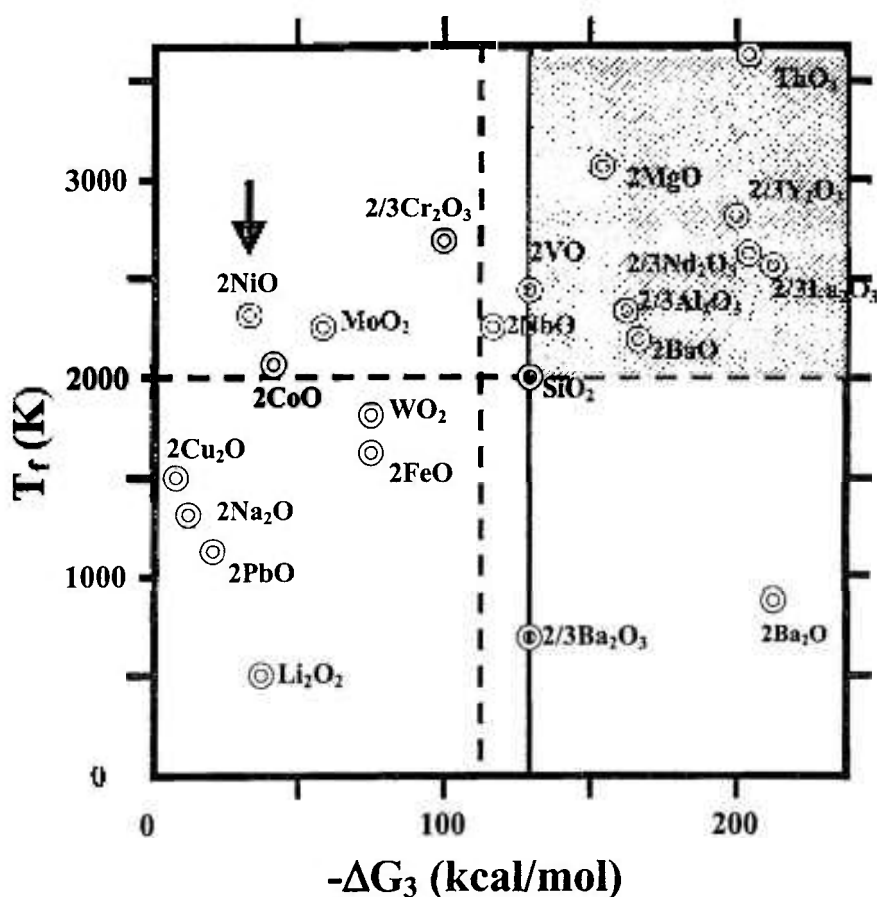


Figura II-5 - Exemplo de gráfico obtido por Negita, supondo critérios para que os aditivos de sinterização sejam eficientes. Os óxidos contidos na área hachurada satisfazem o critério que os relaciona à temperatura de fusão e à energia de formação<sup>[46]</sup>.

Desta forma teríamos, por exemplo, que o óxido de níquel, indicado na figura pela seta, apesar de apresentar temperatura de fusão adequada, não seria um eficiente aditivo de sinterização, pois provocaria a oxidação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Por outro lado, de acordo com estes e os demais critérios apresentados por Negita,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , lantanídeos, e outros óxidos que já vêm sendo utilizados na prática, seriam eficientes aditivos de sinterização. Apesar disso o próprio autor alerta para a necessidade de uma análise mais profunda quanto à efetividade dos aditivos de sinterização, devendo ser levados em consideração, entre outros, a reação de formação de óxidos complexos, a cinética das reações, a energia de superfície e de contornos de grãos, a molhabilidade da fase líquida, a formação de soluções sólidas, os mecanismos de transição de fases  $\alpha/\beta$ , o movimento difusional dos átomos, etc. .

Como a fase líquida é necessária para a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mas prejudicial para o seu desempenho final (particularmente em temperaturas elevadas), algumas medidas são tomadas no sentido de se minimizar o problema:

- a utilização do menor teor possível de aditivos de sinterização, o que significa afetar o desenvolvimento microestrutural e adequar a etapa de sinterização (tempo, temperatura e pressão);
- a utilização de composições de aditivos que proporcionem fases vítreas mais refratárias (também com as limitações citadas);
- tratamento térmico posterior à sinterização para a cristalização desta fase vítrea. Neste caso também a composição química dos aditivos deve ser adequada para que a fase vítrea possa cristalizar.

Este último tópico, cristalização da fase vítrea, é bastante interessante em termos tecnológicos e vem sendo estudado e aplicado por vários autores<sup>[47,48]</sup>. No entanto, constata-se na prática que não se consegue a cristalização total da fase vítrea, pois a composição da fase que se cristaliza, normalmente é diferente da composição da fase vítrea, de forma que com o avanço da cristalização vai ocorrendo uma mudança paulatina na composição da fase vítrea, até que a mesma tenha pouca ou nenhuma capacidade de cristalização.

Embora o fenômeno acima pudesse ser contornado com um cuidadoso controle da composição, a mudança volumétrica que se dá com a cristalização (normalmente se dá uma contração, já que na maioria dos casos a fase cristalina apresenta maior peso específico), provoca o surgimento de tensão na matriz ao redor do cristal; estas tensões podem atingir um determinado estado que as tornem uma barreira termodinâmica para o progresso da cristalização (Figura II-6).

Kesller e co-autores<sup>[47]</sup> apresentam estudo teórico em que procuram modelar a cristalização da fase vítrea, considerando a geração de tensões. Discutem o efeito destas tensões no equilíbrio e cinética de cristalização, assim como os possíveis mecanismos de relaxação destas tensões.

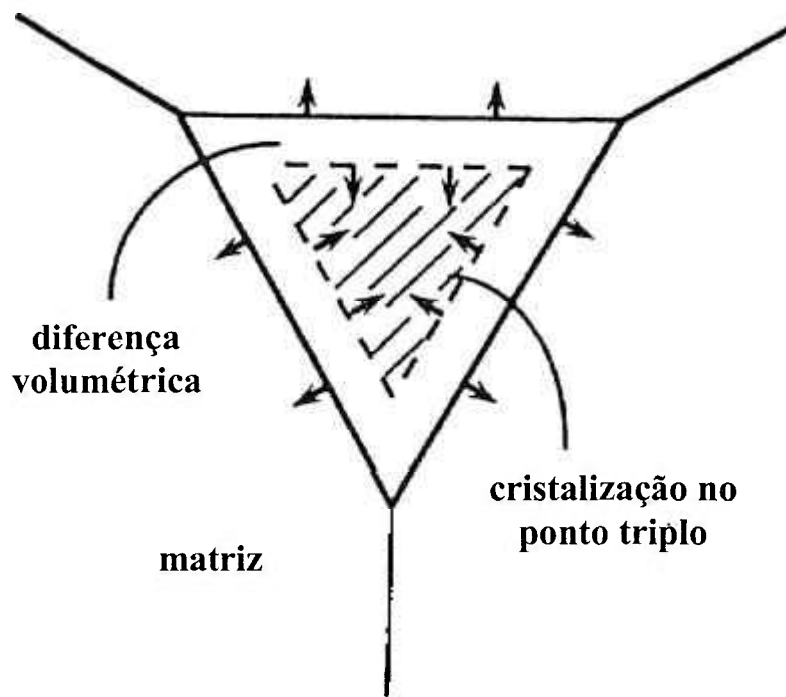


Figura II-6 - Mudança volumétrica devido à cristalização da fase secundária amorfa na junção entre grãos (ponto triplo), provocando o surgimento de tensões internas<sup>[47]</sup>.

#### II.2.2.4 Efeito do ciclo de sinterização

A sinterização do nitreto de silício pode ser dividida em etapas, seguindo o modelo clássico de Kingery para a sinterização com a presença de fase líquida:

- rearranjo das partículas, com a formação de fase líquida, onde a taxa e extensão da retração dependem fundamentalmente do volume e da viscosidade da fase líquida formada;
- solução-difusão-reprecipitação, onde ocorre preponderantemente a densificação e a transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ ;
- eliminação dos poros fechados, que ocorre com a densidade superior a 95% da densidade teórica. Nesta etapa ocorre preponderantemente o crescimento de grãos.

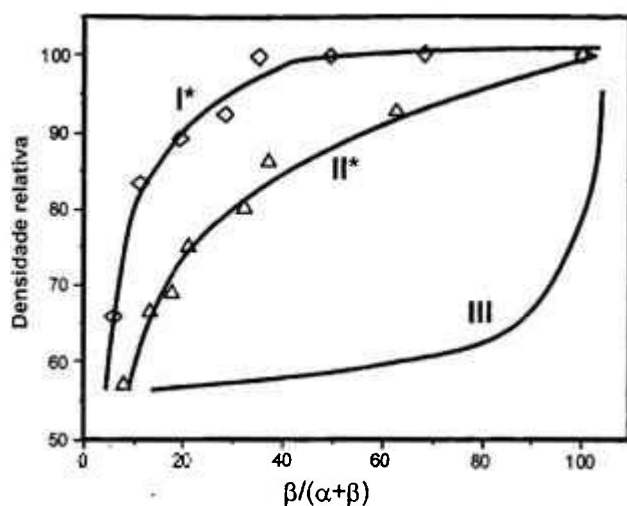
Uma outra maneira de se encarar a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , é através da identificação dos três fenômenos que ocorrem: a transformação de fases, a densificação e o crescimento de grãos. Os três fenômenos ocorrem simultaneamente, particularmente na segunda etapa

descrita pelo modelo de Kingery. Entendendo que ciclo de sinterização envolve temperatura, tempo e atmosfera (espécime e pressão de gás), diversos trabalhos demonstram a possibilidade de se controlar a microestrutura final do nitreto de silício, pelo controle da ocorrência destes fenômenos, através de variações neste ciclo. Este controle pode-se dar de forma simples e intuitiva ou de maneira mais complexa. Como exemplo de um controle mais simples temos a utilização de prensagem isostática a quente, que permite a obtenção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  extremamente denso, sob temperaturas relativamente baixas, resultando em microestrutura composta por grãos muito pequenos e esféricos; com isso pode-se ter um material com elevada resistência mecânica, mas muito baixa tenacidade à fratura. Este é um caso típico em que se consegue a densificação do material, minimizando-se a ocorrência dos demais fenômenos. Por outro lado, se o que se pretende é que ocorra a densificação e crescimento anormal de grãos, é preciso que se utilize elevadas temperaturas com longos patamares, e pressão hiperbárica de  $\text{N}_2$  para evitar a decomposição/evaporação (sinterização assistida por pressão de gás); neste caso, a pressão só deve ser aplicada após o material apresentar os poros totalmente fechados, sob pena de se inibir a eliminação destes poros. Com o avanço na compreensão da relação microestrutura versus propriedades, também as propostas de ciclos de sinterização tiveram que evoluir se tornando mais complexas. Como o que se busca atualmente é uma microestrutura com distribuição bi-modal de tamanho de grãos controlada, com determinada fração volumétrica de grãos alongados envoltos por uma matriz fina, diversos autores<sup>[27,28,49-53]</sup> propõem a sinterização em dois estágios, em que o material é mantido inicialmente em uma determinada temperatura  $T_1$  intermediária, por um tempo  $t'$ , com o posterior patamar na temperatura final  $T_2$  por um tempo  $t''$ . A magnitude da pressão aplicada depende do método de sinterização utilizado. A definição das temperaturas e tempos envolvidos não segue critérios claros, e dependem dos objetivos buscados. Alguns autores<sup>[49]</sup> procuram com o primeiro estágio, obter a homogeneização da fase líquida; outros buscam com o primeiro estágio, a completa transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , enquanto no segundo estágio ocorreria o crescimento de grãos; neste caso a densificação não é considerada<sup>[27,50]</sup>. Outros autores<sup>[51]</sup> sugerem que para se obter uma microestrutura com distribuição bi-modal, é necessário um primeiro estágio em que se consiga elevada densificação e somente após isso ocorreria, no segundo estágio, a transformação de fases e o crescimento de grãos; neste caso os autores manipulam, além do ciclo de sinterização, a composição de aditivos. Por último, recente publicação<sup>[28]</sup> apresenta um novo e interessante método envolvendo a sinterização em dois estágios para a obtenção de microestrutura com distribuição de tamanho de grãos bi-

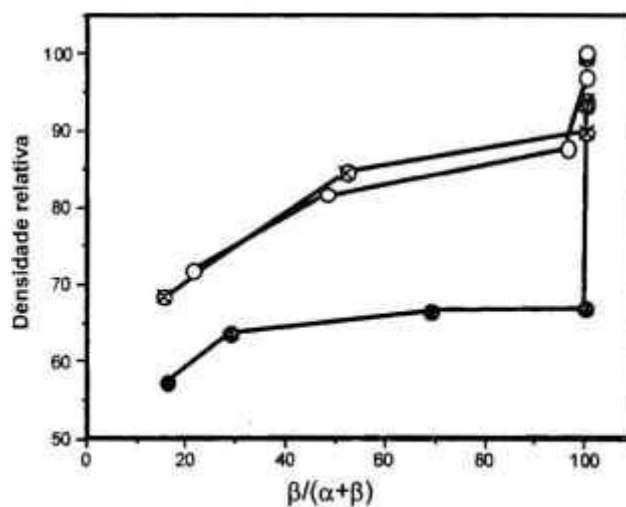
modal: a transformação de fases ocorre de forma isolada no primeiro estágio, com a densificação e crescimento anormal de grãos no segundo estágio. Para inibir a densificação, os autores sugerem reduzir a quantidade de fase líquida em temperaturas intermediárias, através da adição de pequenos teores de grafite (0,5% em peso), que provocariam a redução carbotérmica do oxigênio presente. Assim haveria, no primeiro estágio, líquido suficiente para a transformação de fases, mas não para a densificação. Os autores sugerem como primeiro estágio o tratamento a 1450 °C por 10 horas sob fluxo de N<sub>2</sub>, e como segundo estágio, variaram a temperatura entre 1550 °C e 1850 °C por 30 minutos, sob 1 MPa de N<sub>2</sub>. Na Figura II-7 são apresentadas curvas relacionando a taxa de transformação de fases e densidade. Em (a) são apresentadas três possíveis curvas:

- curva I – onde ocorre a densificação do material antes da transformação de fases; isto pode ocorrer, por exemplo, com a utilização de prensagem a quente e aditivo que produz fase líquida de alta viscosidade. A transformação de fases posterior pode permitir o crescimento de grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mas este crescimento é limitado pelo impedimento estérico, uma vez que os grãos já se encontram razoavelmente próximos devido à alta densidade;
- curva II – é uma situação comumente encontrada, com densificação, transformação de fases e crescimento de grãos ocorrendo simultaneamente. Neste caso o controle microestrutural é difícil, sendo necessário a adição de sementes de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para se obter uma microestrutura com distribuição bi-modal de grãos;
- curva III – representa o comportamento obtido com o modelo proposto<sup>[28]</sup>, em que a transformação de fases se dá no primeiro estágio da sinterização, com a densificação e crescimento de grãos ocorrendo no segundo estágio. Este método permitiu a obtenção de microestrutura com distribuição bi-modal de tamanho de grãos, constatando-se o efeito da adição do grafite no perfil das curvas.

Em (b) são apresentados os dados obtidos pelos autores<sup>[28]</sup>, podendo-se constatar a influência da adição do grafite e da sinterização em dois estágios, no desenvolvimento microestrutural do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Observa-se que a aplicação do primeiro estágio de sinterização por si somente, não garante a inibição da densificação, que é obtida com a presença do grafite.



(a)



(b)

Figura II-7 – Diagrama relacionando densificação e transformação de fases, onde são mostrados em (a) três diferentes casos: densificação com posterior transformação de fases (curva I); densificação e transformação de fases simultânea (curva II) e transformação de fases com posterior densificação (curva III). Em (b) são apresentados dados experimentais<sup>[28]</sup>.

### II.2.3 Transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ e crescimento de grãos

A compreensão do fenômeno da transformação de fases e crescimento de grãos do nitreto de silício é um dos pontos cruciais para que se possa ter um controle da microestrutura final do material. A principal força motriz para que ocorra a transformação  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é a diferença de solubilidade na matriz líquida entre as partículas  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . A condição necessária para que esta transformação se dê é que a fase líquida dissolva as

partículas  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> até que se atinja a supersaturação de Si e N nesta fase líquida, ocorrendo então a precipitação da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dois tópicos relacionados a estes fenômenos, e que ainda não são consensuais na literatura, são:

- se o crescimento de grãos, durante e após a transformação de fases, é controlado por difusão atômica na matriz líquida ou por reação na interface sólido/líquido.
- por qual dos três possíveis mecanismos a fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precipita: por a nucleação homogênea na matriz líquida, por nucleação heterogênea nas partículas  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ainda não dissolvidas, ou ainda pelo crescimento epitaxial nas partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presentes no pó de partida.

### II.2.3.1 Transformação de fase

Os primeiros trabalhos que se propuseram a explicar o fenômeno de transformação de fases do nitreto de silício (dissolução da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e precipitação da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), o descreviam como ocorrendo através de nucleação homogênea na matriz líquida, trabalhando com a teoria clássica da nucleação e crescimento<sup>[54]</sup> ou através da nucleação heterogênea, com os grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crescendo a partir das partículas  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[55,56]</sup>. Posteriormente<sup>[49,57]</sup> constatou-se que os dados experimentais não podiam ser explicados por este modelo, e propôs-se então que a nucleação homogênea, caso ocorra, é de muito pouca relevância, e ainda que, apesar das condições cristalográficas favoráveis, não se observa a nucleação heterogênea, de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em partículas  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Segundo estes autores, a transformação de fases se daria preponderantemente com a dissolução de partículas  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e a precipitação nas partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pré-existentes (crescimento epitaxial). Além disso, afirmam que apenas as partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pré-existentes que possuam um tamanho acima de um diâmetro crítico ( $d_c$ ) podem crescer, enquanto as partículas menores que  $d_c$  são dissolvidas pelo líquido. Desta forma, preconizam, as características das partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fração, distribuição de tamanhos e tamanho médio) presentes no pó de partida estão entre os mais importantes fatores para o controle microestrutural do nitreto de silício. Uma pequena fração volumétrica de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $d > d_c$ ) no pó de partida proporciona grandes distâncias entre estas no compactado, o que permite que as mesmas possam crescer consideravelmente durante os estágios iniciais da sinterização, sem que ocorra a obstrução deste crescimento pelo contato entre os grãos. No

extremo oposto, quando o pó de partida é rico em partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o crescimento de grãos seria menos pronunciado, pois além do maior número de núcleos possíveis para a precipitação, a distância entre os grãos seria menor e a obstrução estérica (“steric hindrance”) se daria após pequenos crescimentos. A Figura II-8 apresenta microestruturas obtidas após sinterização sob as mesmas condições (1950 °C, 1 hora, 10 MPa  $\text{N}_2$ , sinterização assistida por pressão de gás), variando-se o teor de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  adicionadas ao pó de partida. Pode-se observar que quanto maior o teor de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  presente, menor o tamanho médio de grãos (indicado na figura pelo número de grãos por unidade de área,  $\text{N}/\mu\text{m}^2$ ).

No anos recentes diversos autores vêm aprofundando os estudos quanto ao efeito do teor e características morfológicas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pó de partida<sup>[58-64]</sup>. São propostos métodos de controle do tamanho e fração volumétrica dos maiores grãos alongados  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , através da adição criteriosa de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ao pó de partida (“seeding”). Segundo os autores, a adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  alongadas em um pó de partida fino, permite a obtenção de microestrutura com distribuição bi-modal de grãos, o que possibilita a obtenção de valores elevados de tenacidade à fratura, sem a redução da resistência mecânica.

Ainda quanto à presença de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pó inicial, e coerente com o discutido acima, como apenas partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  maiores que um determinado diâmetro crítico podem crescer, enquanto que as menores serão dissolvidas no estágio de transformação de fases, deve-se considerar os fatores que afetam este diâmetro crítico. Segundo a literatura<sup>[4,65]</sup>, três fatores principais determinam o diâmetro crítico:

- a distribuição de tamanho das partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pois as partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  maiores apresentam maior estabilidade que as partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pequenas nos primeiros estágios de sinterização; assim, quanto maior a fração volumétrica de partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  maiores, maior será o diâmetro crítico;
- a solubilidade do nitrogênio na fase líquida, que é determinada pela composição dos aditivos de sinterização; quanto mais alta a solubilidade do  $\text{N}_2$ , maior a quantidade de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para se atingir a supersaturação e, portanto, maior o valor do diâmetro crítico;

- a fração volumétrica das partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; se o pó é rico em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e, portanto há partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  insuficientes para a supersaturação do oxi-nitreto, as menores partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  irão ser dissolvidas, e o diâmetro crítico será maior.

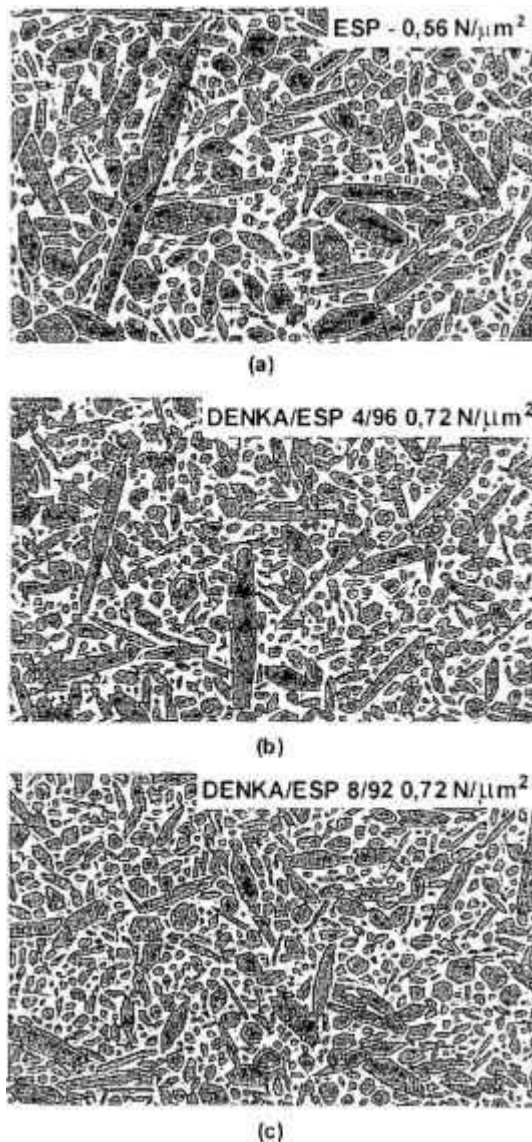


Figura II-8 - Microestruturas obtidas a partir da adição de diferentes teores de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pó de partida, de modo a se ter 6,5 núcleos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por  $\mu\text{m}^3$  ( $\text{N}/\mu\text{m}^3$ ) em a), 9,3  $\text{N}/\mu\text{m}^3$  em b) e 12,1  $\text{N}/\mu\text{m}^3$  em c) [65]

A obstrução estérica do crescimento de grãos, citada anteriormente, é um dos importantes fatores que controlam o desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício. Wallace e Kelly<sup>[66]</sup>, variando a fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uma matriz líquida, demonstraram que para altos teores do sólido (acima de 80%), há uma drástica redução no comprimento dos grãos (Figura II-9). Este fato é explicado pela obstrução estérica do

crescimento. Na Figura II-10 é apresentado de forma esquemática, possíveis formas de obstruções do crescimento dos grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  observadas por microscopia eletrônica de varredura. Esta obstrução está relacionada às diferentes taxas de crescimento experimentadas pelos planos basal (perpendicular ao eixo da direção  $c$ ) e prismático (paralelo à direção  $c$ ), sendo que o primeiro apresenta taxas de crescimento muito superiores ao segundo (o que origina os grãos alongados). Assim o crescimento do plano basal é interrompido quando este encontra um plano prismático (esquema 1 da Figura II-10); os planos prismáticos são dominantes e causam uma redução no diâmetro do plano basal que está crescendo (2); ainda, se o plano basal de um grão alongado encontra o plano prismático de um grão menor, este será dissolvido (3). Na Figura II-11 pode-se observar uma micrografia apresentando de forma clara esta obstrução estérica.

### II.2.3.2 Crescimento de grãos

Diversos autores vêm, ao longo dos últimos anos, propondo modelos que expliquem o crescimento de grãos do nitreto de silício <sup>[49,57,65-76]</sup>. As complicações para o estudo deste tema são muitas, pois o número de variáveis que afetam o crescimento de grãos é enorme. Certamente todas as características do pó de partida, dos aditivos de sinterização e da fase líquida resultante, e as variáveis de sinterização (temperatura, tempo e pressão) atuam de forma interdependente afetando o crescimento de grãos. Tem-se ainda o já discutido efeito da obstrução estérica.

O crescimento de grãos em uma matriz líquida pode, assim como outros fenômenos cinéticos, ser controlado tanto pela difusão dos átomos na matriz como pela reação na interface sólido/líquido. Diversos trabalhos procuram relacionar os dados experimentais de crescimento de grãos à equação empírica desenvolvida por Lifshitz e Slyozov<sup>[77]</sup> (para controle por difusão) e por Wagner<sup>[78]</sup> (para controle por difusão e por reação na interface), conhecida como teoria LSW:

$$G^n - G_0^n = kt \quad (1)$$

onde  $G$  é o tamanho médio de grãos,  $G_0$  é tamanho médio inicial,  $k$  é uma constante

cinética e  $t$  o tempo de observação.

Segundo esta teoria, o crescimento de grãos ocorre no sentido de se atingir um estado de equilíbrio, no qual a distribuição normalizada de tamanho de grãos se torna invariável com o tempo, independentemente da distribuição inicial de tamanhos. Para o crescimento de grãos controlado pela difusão de átomos na matriz líquida, o expoente  $n$  é igual a 3, e para o crescimento controlado por reação na interface,  $n$  é igual a 2.

A aplicação desta teoria no caso do crescimento de grãos do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é vista com ressalva<sup>[49,52]</sup>, já que a rigorosidade da mesma está relacionada a algumas premissas como a esfericidade dos grãos e o equilíbrio da sua forma e distribuição com o tempo, o que não é o caso para o crescimento de grãos do nitreto de silício, que apresenta alta anisotropia. Além disso, existe o fenômeno da obstrução estérica, que não é previsto pela teoria, e que traz mais complexidade ao processo.

Os resultados para o crescimento de grãos do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtidos com a utilização da teoria LSW são bastante ambíguos: já foram reportados valores de  $n=3$  para o crescimento tanto na direção do comprimento quanto no diâmetro<sup>[67]</sup>; outros autores<sup>[68]</sup> encontraram o valor de  $n=3$  para o crescimento na direção do comprimento e  $n=5$  para o crescimento do diâmetro, explicando esta diferença através da anisotropia da energia interfacial esperada para os grãos facetados de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; outros ainda indicam que  $n$  pode variar entre os valores de 2 a 9<sup>[79]</sup>.

O crescimento de grãos também é relacionado com o teor da fase líquida: se o tamanho médio de grãos é independente da fração volumétrica da fase líquida, há uma evidência de que o crescimento é controlado por reações na interface sólido/líquido; se por outro lado, o tamanho médio de grãos é menor com o aumento da fase líquida, tem-se um forte indício de que o processo é controlado por difusão. Estudos independentes com a mesma composição também demonstraram ambigüidade: em um deles<sup>[80]</sup> se observou a redução do tamanho médio de grãos com o aumento do teor de líquido (controle por difusão), enquanto que em outro<sup>[81]</sup> constatou-se a independência do tamanho de grãos em relação ao teor de líquido (controle por reação na interface).

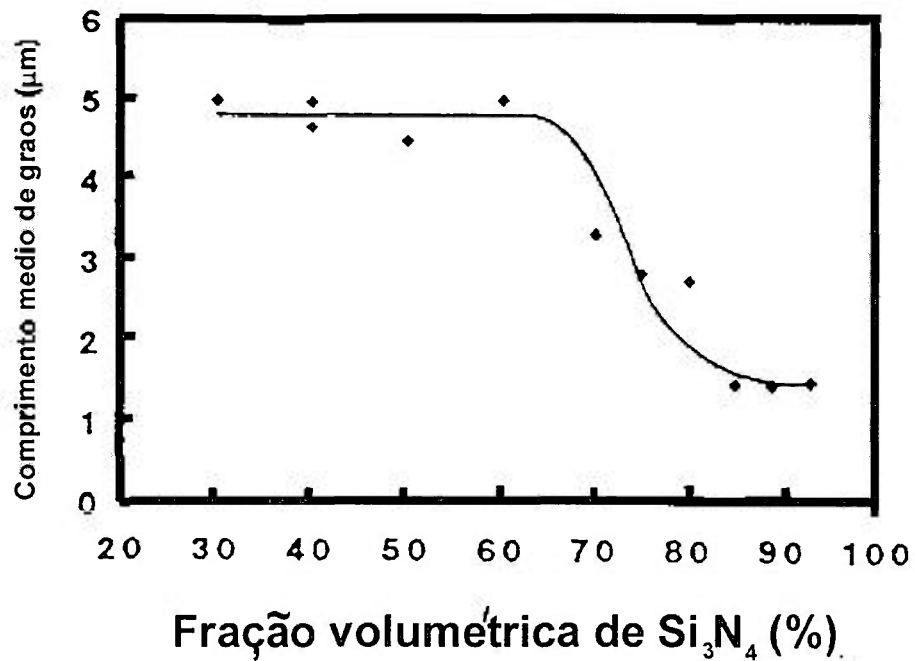


Figura II-9 - Variação do comprimento médio de grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dispersos em oxinitreto líquido. A partir de um determinado teor de sólido, ocorre a redução do comprimento médio devido ao fenômeno de obstrução estérica que interfere no crescimento de grãos<sup>[66]</sup>.

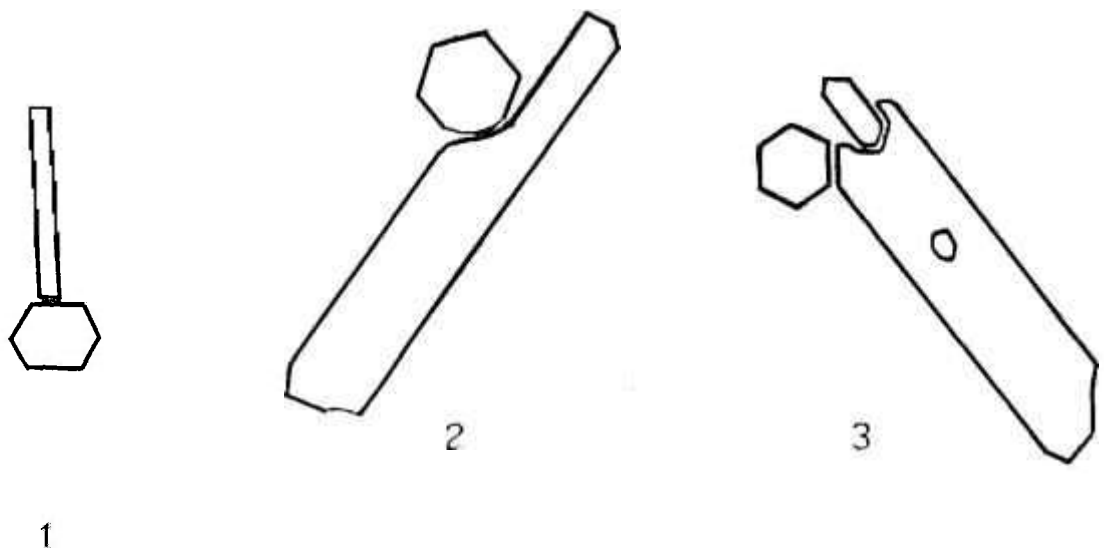


Figura II-10 - Esquema mostrando possíveis formas de obstrução estérica que interferem no crescimento de grãos do  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>[57]</sup>.

Kang e Han<sup>[70]</sup>, analisando resultados obtidos por diferentes autores para o crescimento de grãos do Sialon, concluíram que o processo é controlado pela reação na

interface sólido-líquido. Observaram por exemplo que a independência do tamanho de grãos com relação à fração da fase líquida (de 10% a 30% em volume) evidenciam a afirmação. Na Figura II-12 são apresentados estes resultados.

Kramer e co-autores<sup>[49]</sup>, estudaram a transformação de fases e crescimento de grãos de partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  altamente dispersas em líquido de oxi-nitreto. Observaram que durante a etapa de transformação de fases, não há crescimento no diâmetro dos grãos enquanto que na direção do comprimento o crescimento se dá a uma taxa constante. O não crescimento do diâmetro evidenciaria mecanismo controlado por reação na interface. Por outro lado, durante o estágio de crescimento de grãos por Ostwald-ripening, observaram crescimento tanto do diâmetro quanto do comprimento, com a razão de aspecto tendo seu valor reduzido, evidenciando que neste estágio a taxa de crescimento do diâmetro é maior que a do comprimento.

Em publicação mais recente, Bjorklund e co-autores<sup>[71,72]</sup>, encontraram valor de  $n=3,2$  para o expoente da equação (1). No entanto afirmam que o crescimento de grãos para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se dá por coalescência, e não como afirmam os demais autores, e a teoria LSW, que o crescimento se dá por Ostwald ripening. Comparando microestruturas obtidas com a utilização de diferentes composições de aditivos, os autores afirmam que a morfologia dos grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e o número de grãos por unidade de volume são influenciados principalmente pela composição química da matriz líquida, se opondo à afirmação contida em outros trabalhos<sup>[49,59,58]</sup>, para os quais a distribuição de tamanhos de grãos é determinada principalmente pelo número e distribuição de tamanho das partículas  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  no pó de partida.

Por fim, Kitayama et al.<sup>[73-75]</sup>, através de modelamento e simulação procuram adequar o mecanismo de crescimento de grãos por Ostwald ripening, à anisotropia dos grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Com estas simulações propõem que, com as devidas adequações, o expoente  $n=3$  indica que o processo é totalmente controlado por reação na interface; valores maiores de  $n$ , por outro lado, indicariam crescimento controlado por difusão. Com este modelo, acreditam os autores, é possível explicar as ambigüidades e aparentes contradições registradas na literatura.



Figura II-11 - Micrografia mostrando diferentes exemplos de obstrução estérica que impedem o crescimento de grãos do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

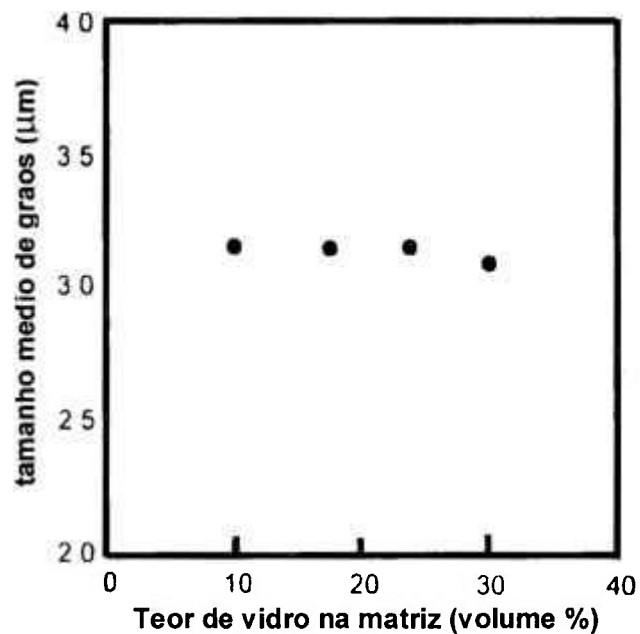


Figura II-12 - Independência do tamanho médio de grãos em relação ao teor da matriz vítrea, indicando que o crescimento de grãos é controlado por reações na interface<sup>[70]</sup>.

Uma das grandes dificuldades relacionadas a este tema é a separação entre a etapa de transformação de fases e a de crescimento de grãos que se dão simultaneamente em determinado estágio do processo de sinterização. Mitomo e co-autores<sup>[82]</sup> procurando eliminar

o problema relacionado à transformação de fases, usaram  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como pó de partida. Os resultados obtidos levaram os autores a afirmar que o crescimento de grãos é um mecanismo controlado por difusão, e que o número e tamanho das partículas grandes é que determinarão a microestrutura final. Neste trabalho os autores obtiveram microestrutura homogênea, sem a presença de grãos alongados. Trabalhos posteriores<sup>[83]</sup> demonstraram que é possível, mesmo partindo-se de partículas  $\beta$ , obter-se microestrutura com distribuição bi-modal de tamanhos de grãos (matriz com grãos pequenos, envolvendo grãos alongados), desde que se trabalhe em temperaturas maiores (2000 °C para o sistema estudado no trabalho). Obtiveram-se materiais com elevada tenacidade à fratura (10,3 MPa.m<sup>1/2</sup>) aliado a alta resistência à flexão (689 MPa) e alto módulo de Weibull. Com isso demonstra-se que não é correta a afirmação<sup>(3, 57)</sup> de que é necessário partir-se de pós ricos em fase  $\alpha$  para se obter corpos com alta tenacidade à fratura.

Como toda a discussão quanto aos mecanismos envolvidos no fenômeno de crescimento de grãos está baseada na análise microestrutural quantitativa, deve-se observar algumas peculiaridades apresentadas pela microestrutura de grãos anisotrópicos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para a maioria dos materiais cerâmicos, com crescimento isotrópico de grãos, os modelos para análise microestrutural quantitativa estão muito bem desenvolvidos, com os grãos, a partir da imagem obtida por cortes bi-dimensionais, sendo aproximados a esferas de diâmetro equivalente. Para o caso de grãos anisotrópicos, como os do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a transformação da imagem bidimensional em espacial é mais complexa. Na Figura II-13 são apresentados alguns poucos exemplos de imagens de um grão hexagonal que podem ocorrer em um corte bidimensional, dando uma noção da complexidade envolvida na transformação destas imagens em estruturas tridimensionais. Diversos métodos<sup>[84,85]</sup> foram desenvolvidos no sentido de solucionar este problema, alguns com alto grau de sofisticação e precisão, sendo que no entanto, são muito trabalhosos, e por isso pouco utilizados. Dessa forma, os métodos de análise quantitativa mais comuns na literatura consideram apenas os grãos que apresentam (no corte bi-dimensional) razão de aspecto maior ou igual a três, ou ainda consideram apenas os grãos (10% do total) de maior razão de aspecto.

Portanto, além de todos os problemas envolvidos na discussão do crescimento de grãos do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , deve-se, na comparação de resultados, observar o método utilizado para a análise microestrutural quantitativa.

### II.3 Microestrutura versus Propriedades Mecânicas

A relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas do nitreto de silício é bastante complexa, pois envolve as características morfológicas dos grãos (diâmetro médio, razão de aspecto, distribuição de tamanhos, estrutura mono ou bi-modal, etc.), as características físicas e químicas da interface, o estado de tensão residual presente, etc. Nos parágrafos a seguir serão descritos sucintamente alguns aspectos desta relação.

Desde o final da década de 70, sabe-se que a presença de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  alongados, ou seja, com alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro), permitem a obtenção de melhorias na tenacidade à fratura do material<sup>[86]</sup>. Estes grãos alongados atuam de modo semelhante aos “whiskers” utilizados no reforço de compósitos, promovendo o surgimento de mecanismos atenuadores de tensão na ponta da trinca, ou seja, mecanismos tenacificadores. Normalmente a adição de “whiskers” como reforço mecânico traz alguns inconvenientes como a redução da máxima temperatura de uso, a anisotropia da tenacidade à fratura, a dificuldade para a obtenção de uma dispersão homogênea, e a dificuldade para a completa densificação; estes problemas não são observados no caso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que apresenta a peculiaridade da promoção do reforço “*in-situ*”. Os principais mecanismos tenacificadores promovidos pela presença destes grãos alongados são<sup>[87]</sup> o de formação de ponte entre as superfícies na cauda da trinca (crack bridging), deflexão de trincas (crack deflection) e o destacamento de grãos (debonding and pull-out). Inicialmente propôs-se ainda a tenacificação pela ramificação de trincas (crack branching), mas este mecanismo foi descartado para o caso do nitreto de silício. Na Figura II-14 são apresentados de forma esquemática, os principais mecanismos de tenacificação possíveis de surgirem em cerâmicas estruturais, dentre eles os citados acima para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Considerando-se a necessidade de se ter uma microestrutura com grãos alongados, teve início um período de intensos estudos com o objetivo de se desenvolver metodologias que proporcionassem a obtenção de microestruturas com reforço *in-situ*. Desta necessidade surgiram os estudos que relacionam variáveis de processamento com o desenvolvimento microestrutural<sup>(21, 22, 27, 76-78)</sup>, e conseqüentemente os estudos relacionando microestrutura com propriedades mecânicas.

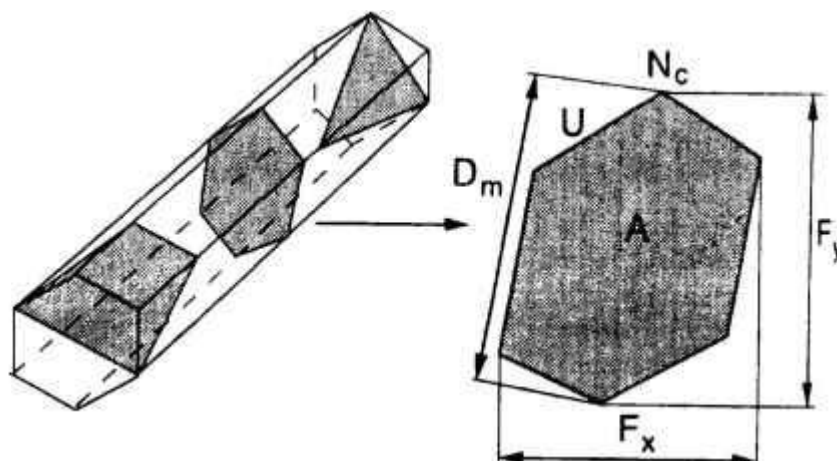


Figura II-13 - Possíveis cortes bidimensionais em um grão hexagonal de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  indicando a necessidade de usar adequados métodos estereológicos para a análise microestrutural quantitativa<sup>[85]</sup>

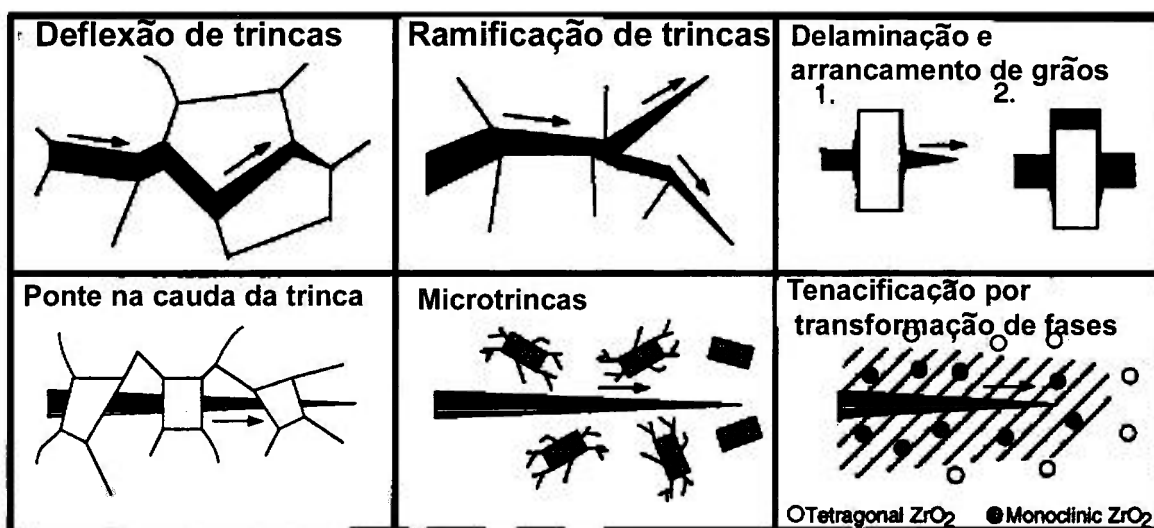


Figura II-14 - Esquema indicando os principais mecanismos de tenacificação que podem ocorrer em cerâmicas estruturais<sup>[44]</sup>

Diversos estudos constataram que nem toda microestrutura que apresenta grãos alongados reflete em melhorias na tenacidade à fratura. Algumas inclusive, além de não promover melhoria significativa nos valores de  $K_{Ic}$ , provocam uma deterioração da resistência mecânica. Foi observado que para se atingir altos valores de tenacidade à fratura, deve-se ter um rígido controle das características morfológicas (comprimento, diâmetro e razão de aspecto) dos grãos. As figuras Figura II-15 e Figura II-16 apresentam curvas que permitem

avaliar como estas variáveis morfológicas afetam a tenacidade à fratura e a curva de resistência do nitreto de silício. A Figura II-15 compara as curvas de resistência para materiais contendo diferentes frações de “whiskers” com diferentes diâmetros. Já a Figura II-16 apresenta a variação de  $K_{Ic}$  com o diâmetro dos maiores grãos alongados do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Como dito anteriormente, as propriedades mecânicas não dependem simplesmente da estrutura de grãos; pode-se afirmar que a presença de grãos alongados é condição necessária, mas não suficiente para proporcionar um aumento da tenacidade à fratura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Em complemento a isso, para que os mecanismos tenacificadores sejam atuantes, a trinca deve-se propagar pela interface entre os grãos reforçantes e a matriz vítrea (propagação intergranular). Em outras palavras, a energia necessária para romper as ligações químicas da interface deve ser menor que a energia necessária para romper o grão. Dessa forma a trinca propaga preferencialmente pela interface, provocando uma maior dissipação de energia pela formação de novas superfícies, pelo aumento de seu trajeto, pelo destacamento de grãos, etc.

Dois principais mecanismos são citados na literatura, como possíveis de influenciar o modo como a trinca propaga:

- as propriedades térmicas e mecânicas da fase intergranular podem provocar o surgimento e tensões internas devido à diferença de expansão térmica;
- a estrutura de ligações atômicas que se formam na interface  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /fase vítrea.

Alguns trabalhos vêm procurando relacionar os valores de tenacidade à fratura a estes mecanismos. Sun e co-autores<sup>[88-93]</sup> estudaram o efeito de diferentes composições de aditivos no valores de  $K_{Ic}$  de microestruturas similares. Concluíram, através da análise da propagação de trincas formadas por indentação, que o plano da trinca, quando intercepta o eixo longitudinal do grão alongado, pode se propagar pela interface ou romper o grão, dependendo do ângulo de incidência ( $\theta$ ) da mesma. Na Figura II-17 é apresentada de forma esquemática, esta interação trinca/grão alongado, mostrando o ângulo de incidência e o mecanismo de descolamento interfacial (“interface debonding”). Pode-se observar que quanto mais próximo de  $90^\circ$  este ângulo de incidência, mais difícil é para a trinca desviar para a interface. Através da análise do comprimento de propagação na interface ( $l_{db}$ ) versus ângulo de incidência da

trinca, observaram a existência de um ângulo de incidência crítico ( $\theta_{crit.}$ ), acima do qual não se dá a propagação pela interface, ou seja, a trinca rompe o grão reforçante e assim não se tem o mecanismo de tenacificação (Figura II-17). Portanto, quanto maior  $\theta_{crit.}$ , (mais próximo a  $90^\circ$ ) maiores as possibilidades de se processarem mecanismos de tenacificação no material. Além disso, os valores de  $l_{db}$  também variam para diferentes composições, de modo que quanto maior este comprimento da propagação pela interface, mais pronunciada é a tenacificação. Estes autores compararam os valores de  $\theta_{crit.}$  e  $l_{db}$  para diferentes composições de fase vítrea. Dentre as conclusões a que chegaram pode-se citar:

- a formação de uma camada de Sialon durante o crescimento de grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$ , reduz os valores de  $\theta_{crit.}$  e  $l_{db}$ , prejudicando a tenacificação do material, e portanto, a utilização de  $Al_2O_3$  como aditivo de sinterização em condições que possibilitem esta formação de Sialon, seria prejudicial à tenacidade à fratura do  $Si_3N_4$ . Este fato pode ser explicado pela estrutura de ligações químicas: a formação da camada de  $\beta'$ -sialon induz a formação de ligações Al-N, Al-O e Si-O na região da superfície do grão; desde que a maioria das ligações químicas no oxi-nitreto são Si-O, Si-N, Al-N e Al-O, a estrutura de ligações que cruzam a interface  $\beta'$ -Sialon/fase vítrea pode ser mais contínua e integrada que a interface  $\beta$ - $Si_3N_4$ /fase vítrea. Sendo a interface  $\beta'$ -Sialon/fase vítrea mais fortemente ligada que a interface  $\beta$ - $Si_3N_4$ /fase vítrea, exibe uma maior energia interfacial a ser suplantada para que a trinca propague pela mesma;
- a diferença de expansão térmica entre a fase vítrea e os grãos de nitreto, que podem provocar o surgimento de tensões, e assim afetar a propagação da trinca, mostrou influência secundária neste estudo; porém os autores acreditam que deva ser melhor investigada.

Apesar da consistência do modelo sugerido acima, observam-se na literatura, alguns resultados que poderiam, a princípio, sugerir contradições. Bjorklund e co-autores<sup>[71,72]</sup>, por exemplo, estudando composições com a variação da relação Y/Al nos aditivos, obtiveram maiores valores de  $K_{Ic}$  justamente para a composição na qual esta relação é menor. Infelizmente não se tem detalhes suficientes das microestruturas obtidas pelos diferentes autores para que se possa fazer uma melhor avaliação.

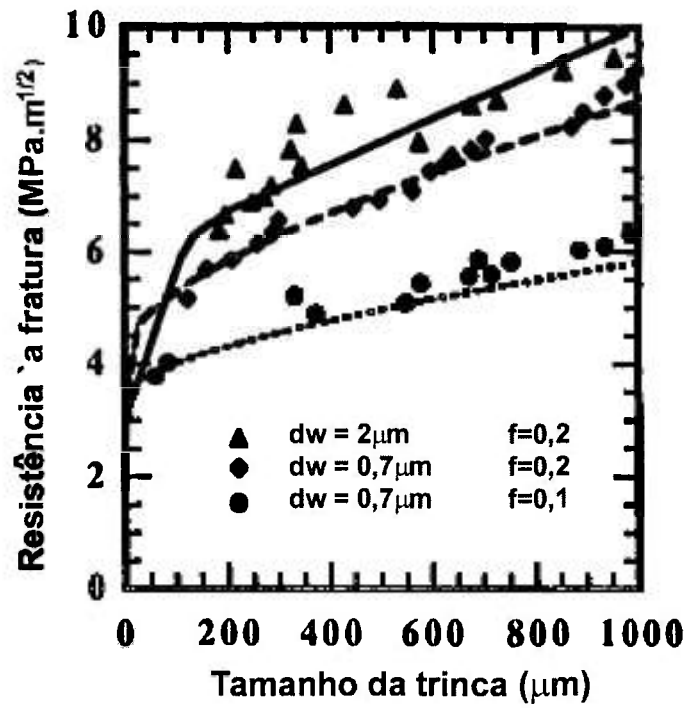


Figura II-15 - Efeito do diâmetro (dw) e fração volumétrica (f) de “whiskers” na curva de resistência de um composto<sup>[94]</sup>.

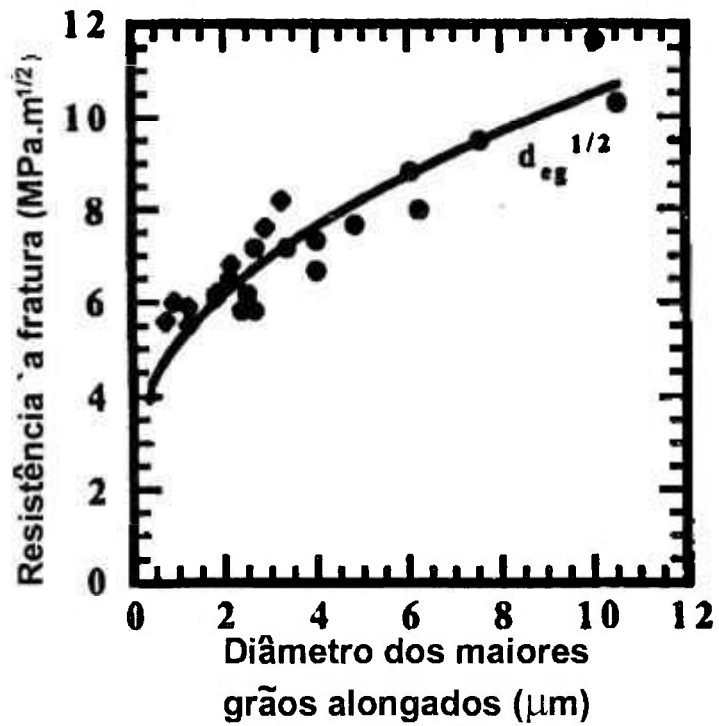


Figura II-16 - Efeito do diâmetro dos grãos alongados de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na tenacidade à fratura do material<sup>[94]</sup>.

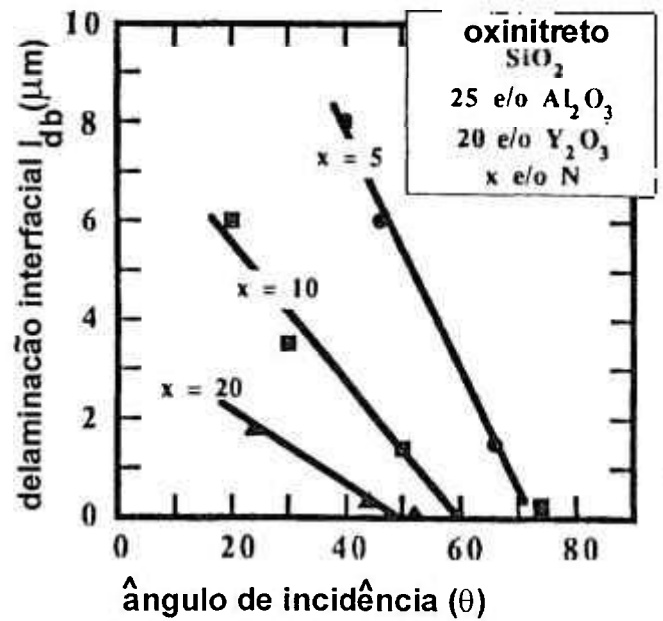
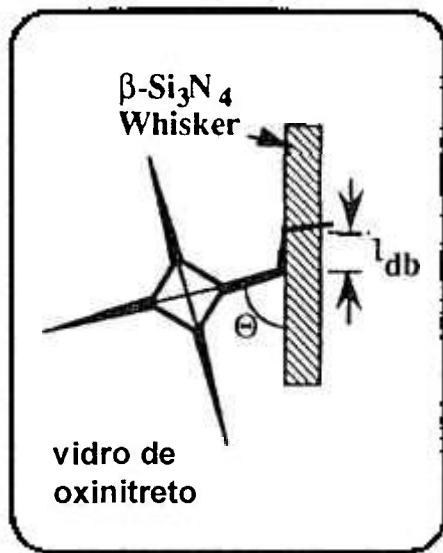


Figura II-17 - Esquema mostrando a interação entre a trinca se propagando e o grão alongado de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A ocorrência de propagação pela interface está relacionada ao ângulo de incidência da trinca<sup>[90]</sup>.

### III Procedimento Experimental

#### III.1 Composições estudadas

- As matérias primas utilizadas neste trabalho são apresentadas abaixo, com as suas principais características físicas e químicas:

✓ Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):

- M11 - H.C. Starck
  - $D_{50}=0,66 \mu\text{m}$
  - $\text{BET}=14,5 \text{ m}^2/\text{g}$
  - $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = \text{acima de } 93\%$

Tabela III-1 – Análise química do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  M11-H.C.Starck

Elemento	Quantidade
N	38,99%
C	0,17%
O	1,68%
Fe	13 ppm
Al	380 ppm
Ca	35 ppm

✓ Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

- Baikalex CR-10 - Baikowski Chimie:
  - $D_{50}=0,52 \mu\text{m}$
  - 99,99% de pureza

✓ Óxidos de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), de Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e de Itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ):

- Aldrich Chemical Company, Inc:
  - $D_{50}=0,60 \mu\text{m}$

- 99,9% de pureza

✓ Carbeto de Nióbio (NbC):

- NbC-HGS - H.C. Starck:

- $D_{50}=0,90 \mu\text{m}$

A partir destas matérias-primas foram preparadas as composições apresentadas na Tabela III-2. As misturas foram moídas em moinho de alta energia, tipo Atritor, com recipiente, esferas e haste de nitreto de silício, por 4 horas, sob rotação de 400 rpm, usando-se isopropanol como meio líquido. Após moagem, as misturas foram secas em rotoevaporador e passadas em peneira de 100 mesh. Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a 200 MPa.

Tabela III.2 - Composições estudadas, com percentual em peso

Código	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (%)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> corr.(%)(*)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	NbC (%)
Y7	89.39	92,34	4,56	6,05	-	-	
L7	87.05	89,93	4,44	-	8,51	-	
Yb7	85.51	88,34	4,36	-	-	10,13	
Y3	95.16	98,31	2,08	2,76	-	-	
L3	94.01	97,12	2,06	-	3,93	-	
Yb3	93.23	96,31	2,04	-	-	4,73	
N1(**)	71.05	73.40	3.51	4.65			20.79

(\*) – correção para o teor de 1,668 % em peso de O<sub>2</sub> e considerando-se todo ele na forma de SiO<sub>2</sub>

(\*\*) – composição Y7 misturada com 10 % em volume de NbC

Estas composições foram escolhidas de modo a estabelecer uma relação fixa entre os óxidos que atuam como aditivos de sinterização, mantendo a razão molar X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 0,6 (onde X = Y, La ou Yb), idêntica à do YAG (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, também manteve-se percentuais fixos em mol dos aditivos, sendo que as composições de código X7

(Y7, L7, Yb7) contêm 7% em mol de aditivos e aquelas de código X3 (Y3, L3 e Yb3) contêm 3% em mol de aditivos. A sétima composição estudada (N1) foi a composição Y7 com a adição de 10% em volume de NbC.

### III.2 Estudos de sinterização realizados em dilatômetro

Corpos de prova cilíndricos ( $\phi 7\text{mm} \times 12\text{mm}$ ) destas composições foram conformados e sinterizados em dilatômetro de alta temperatura (DIL402 E/7, Netzsch Thermal Analysis), sob fluxo de  $\text{N}_2$ , em temperaturas de até  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . A partir destes estudos pode-se determinar parâmetros de densificação, e a partir destes, interferir no tratamento térmico para a sinterização do nitreto de silício, utilizando-se da sinterização em dois estágios, possibilitando-se inclusive a obtenção de corpos altamente densos em temperaturas relativamente baixas.

### III.3 Síntese de pós de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Com o objetivo de se obter partículas de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  para posteriores estudos sobre o efeito da adição destas no desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício (“seeding”), partiu-se de método de síntese de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  desenvolvido por Hirao e co-autores<sup>[95]</sup>. Para isso variou-se a composição do pó de partida e o tratamento térmico: as composições Y7, Y3, L7 e Yb7, na forma de pós soltos, foram acondicionadas em cadinhos de BN e submetidas, em prensa isostática a quente (QIH-3 ABB Autoclave Systems, Inc.) aos seguintes tratamentos térmicos (temperatura/patamar), sempre sob pressão de  $\text{N}_2$  de  $100\text{ MPa}$ :

- $1750\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ minutos}$ ;
- $1850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ minutos}$ ;  $1850\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ minutos}$ ;  $1850\text{ }^\circ\text{C}/180\text{ minutos}$ ;
- $1950\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ minutos}$ .

Os códigos utilizados para a identificação dos pós sintetizados são os mesmos da Tabela III-1, ou seja, relacionados à composição do pó de partida, seguidos por 3 dígitos, sendo os dois primeiros relacionados à temperatura do tratamento (17, 18 e 19, indicando  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1950\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente) sendo o último dígito relacionado ao diferentes

patamares utilizados (1=10 minutos, 2=60 minutos e 3=180 minutos). Por exemplo, o código L7-192 se refere às partículas obtidas a partir da composição L7 (composição contendo 7% em mol de aditivo, que contém La) tratadas a 1950 °C por 60 minutos, enquanto o código Y3-181 se refere às partículas obtidas a partir da composição Y3 (composição contendo 3% em mol de aditivo, que contém Y), tratadas a 1850 °C por 10 minutos.

Após o tratamento térmico o material foi desaglomerado em almofariz de alumina<sup>1</sup>, passando pelo seguinte tratamento químico<sup>(31)</sup> para dissolução da fase vítrea e de possíveis fases cristalinas, de modo a se obter as partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersas:

- Solução concentrada 50% HF/50% HNO<sub>3</sub>, mantida por 24 horas a 60 °C. (dissolução da fase vítrea residual)
- Solução concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mantida por 24 horas a 80 °C. (dissolução de possíveis compostos cristalinos dos aditivos)
- Solução diluída de HF, mantida por 24 horas a 60 °C. (dissolução da camada de sílica da superfície das partículas)
- Solução concentrada de NH<sub>4</sub>OH, mantida por 24 horas a 60 °C. (remoção do HF adsorvido na superfície das partículas)

Entre cada uma destas etapas do tratamento, o material foi abundantemente lavado com água deionizada.

Após isso, os pós obtidos foram analisados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, sendo a partir das micrografias, analisados quantitativamente quanto às suas dimensões.

---

<sup>1</sup> cabe salientar que enquanto os pós tratados a 1750 °C e 1850 °C apresentaram-se na forma de aglomerados fracos, facilmente rompidos no almofariz, os pós tratados a 1950 °C eram aglomerados muito resistentes, com grande dificuldade de desaglomeração.

### III.4 Produção de composições dopadas com $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Para se avaliar o efeito do teor de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no pó inicial, preparou-se as composições listadas na Tabela II.1, substituindo-se 2% e 5% em peso do pó de nitreto de silício (rico em  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) por beta sintetizado. Para isso as matérias-primas, sem as partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram moídas previamente, evitando-se a fratura destas, que foram então adicionadas à suspensão, com a ajuda de agitador e de ultrassom para a dispersão. A partir da análise quantitativa do tópico anterior, optou-se por utilizar como dopante o pó L7-182. Corpos de prova com estas composições foram sinterizados posteriormente sob diferentes condições e caracterizados fisicamente para se poder avaliar o efeito da dopagem com  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nas características microestruturais e propriedades mecânicas do nitreto de silício.

### III.5 Sinterização de corpos de prova

A partir dos estudos de sinterização realizados no dilatômetro, definiu-se os seguintes tratamentos térmicos, aos quais as composições estudadas foram submetidas, em forno de grafite (Astro 1000-4560-FP20, Thermal Technology Inc):

- 1580 °C por 10, 60, 180 e 360 minutos;
- 1630 °C por 60 minutos;
- 1700 °C por 10, 60 e 180 minutos;
- 1800 °C por 10, 60, 180 e 360 minutos; e
- 1800 °C por 60, 120 e 360 minutos, com patamar intermediário ( $\pi$ ) a 1580 °C por 60 minutos (sinterização em dois estágios).

Foram sinterizadas nestas condições, com taxa de aquecimento de 20 °C/minuto, e sob pressão de  $\text{N}_2$  de 0,8 MPa, corpos de prova cilíndricos ( $\phi$ 12x10mm e  $\phi$ 25x20mm) e na forma de barras (12x20x60mm). Estes corpos foram sinterizados em cadinho de grafite revestido internamente com uma camada de BN, sendo ainda os corpos de prova envoltos por pó de BN.

Para se determinar que 1800 °C é a máxima temperatura de sinterização permitida sob esta pressão de N<sub>2</sub>, foram feitos experimentos iniciais com temperaturas entre 1780 °C e 1840 °C, observando-se a perda de massa dos corpos de prova; em temperaturas de até 1800 °C a perda de massa se dá entre 3% e 4%, o que é aceitável para o nitreto de silício. A partir desta temperatura atinge-se até 9% de perda de massa.

### III.6 Caracterização física e mecânica das composições estudadas

As composições estudadas foram caracterizadas quanto à densidade aparente, utilizando o método de Arquimedes, com os valores apresentados representando a média de três ou quatro corpos de prova (cilindros de  $\phi 12\text{mm}$ ). Após isso amostras foram cortadas, embutidas e polidas com suspensão de diamante de até 1  $\mu\text{m}$ , sendo posteriormente ensaiadas em durômetro com indentador Vickers (VMT7 Buehler), sob carga de 196 N (pelo menos cinco indentações). Imediatamente foram feitas medidas das diagonais da indentação, assim como das trincas produzidas, de forma a se calcular a dureza Vickers ( $H_V$ ) e a tenacidade à fraturas ( $K_{IC}$ ) por meio das equações<sup>[96,97]</sup>:

$$H_V = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (2)$$

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H_V} \right)^{0,5} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3)$$

onde:

- $\alpha = 1,8544$  (para indentador de diamante, piramidal com ângulo de inclinação de 136°),
- $P$  = carga de indentação aplicada (N),
- $E$  = módulo de elasticidade (GPa),
- $d$  = comprimento da diagonal de indentação (m),

- $c$  = comprimento da trinca medido a partir do centro da indentação (m).

Estas indentações tiveram as medidas das diagonais e das trincas medidas em microscópio óptico acoplado ao equipamento, com lente de aumento de 100x, ou em microscópio óptico acoplado a analisador de imagens, com lente de aumento de 200x. A comparação dos resultados obtidos indica que o aumento de 100x possibilita um nível de definição de imagem suficiente para as medidas, tanto das trincas como das diagonais da impressão Vickers.

As amostras indentadas foram posteriormente atacadas por plasma (Polaron PT7160) com mistura dos gases  $CF_4$  e  $O_2$  na proporção 2:1, por sete minutos, para que revelassem a microestrutura. O plasma ataca preferencialmente os grãos de  $\beta-Si_3N_4$ , de modo que os contornos de grãos permanecem intactos, ficando em alto relevo, sendo então possível a observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura. A partir das micrografias obtidas foram realizadas análises microestruturais quantitativas.

## IV Resultados e Discussão

---

### IV.1 Síntese de $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Os tratamentos térmicos aos quais foram submetidas as composições estudadas neste tópico possibilitaram a completa transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , como pode ser constatado por difratometria de raios X. Mesmo com os tratamentos menos severos (1750 °C/60 minutos e 1850 °C/10 minutos), não se observou a presença de picos de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que, caso esta fase esteja presente, seu percentual está abaixo do limite de detecção da técnica utilizada. Na Figura IV-1 são apresentados difratogramas das composições tratadas a 1750 °C, contendo apenas picos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Após o tratamento térmico, as partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentam-se ligadas umas às outras pela fase vítrea, formando aglomerados na forma de “colônias”. Na Figura IV-2 é apresentada micrografia do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizado como pó de partida (> 96% de fase  $\alpha$ , D<sub>50</sub> = 0,66  $\mu$ m), e na Figura IV-3 são apresentados exemplos de aglomerados de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidas a partir de diferentes composições, e sob diferentes tratamentos térmicos. Observa-se visualmente as diferenças morfológicas provocadas por diferentes tratamentos térmicos, diferentes composições de aditivos de sinterização, e ainda por diferentes teores destes aditivos.

Com o posterior tratamento químico para dissolução da fase vítrea e de possíveis fases cristalinas formadas pelos aditivos de sinterização, as partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram dispersas, de modo que, por microscopia eletrônica de varredura, fossem observadas individualmente e analisadas quantitativamente quanto às suas dimensões. Na Figura IV-4 é apresentada uma micrografia típica destas partículas ao lado da reprodução manual das mesmas, que foi utilizada para a análise dimensional quantitativa. Na Figura IV-5 são apresentadas micrografias de partículas sintetizadas, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, onde pode-se observar:

- em (b) uma partícula com típica rede de discordâncias, possivelmente originada por

problemas de orientação durante o crescimento a partir da partícula  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-existente,

- em (c) e (d) a partícula pré-existente, envolta pela camada que cresceu epitaxialmente. Enquanto em (c) há distorções entre a partícula pré-existente e a porção crescida a sua volta, em (d) isso não é observado.

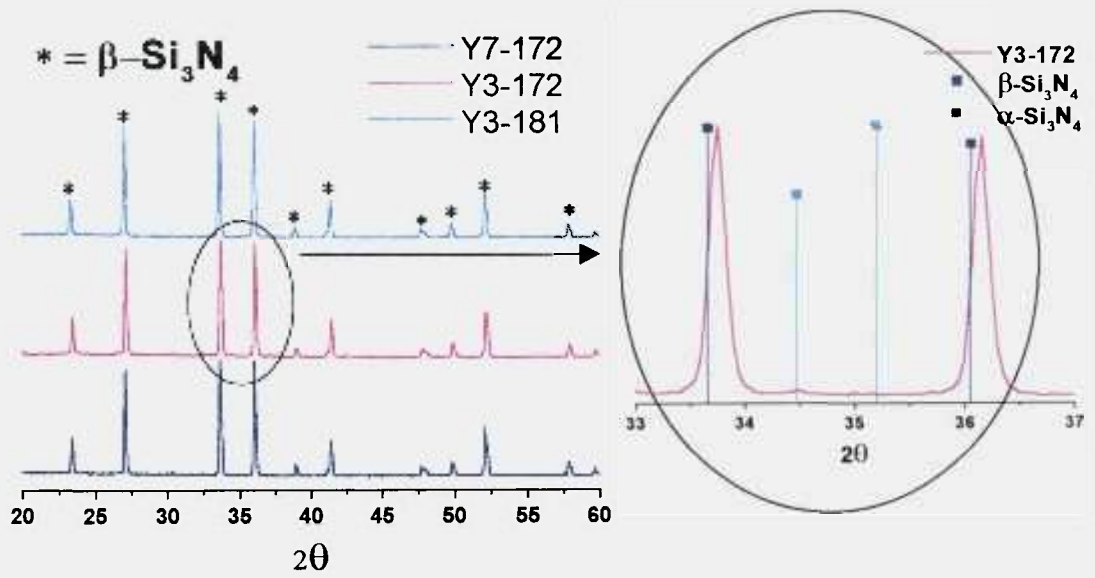


Figura IV-1 - Difratoigramas de raios X, indicando somente a presença de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

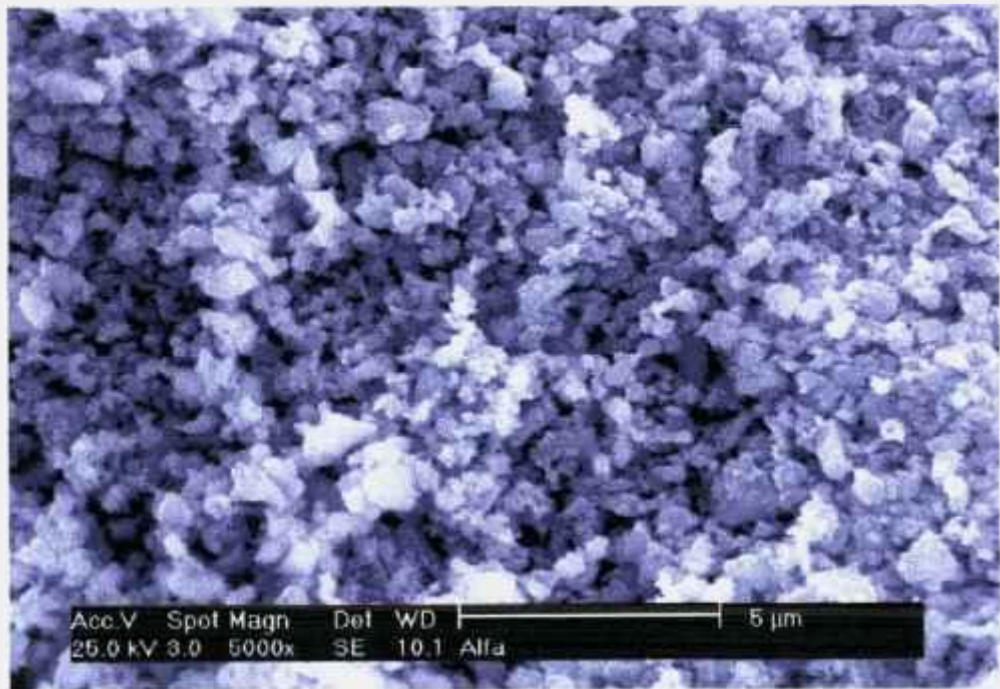


Figura IV-2 - Partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  observadas por microscopia eletrônica de varredura.

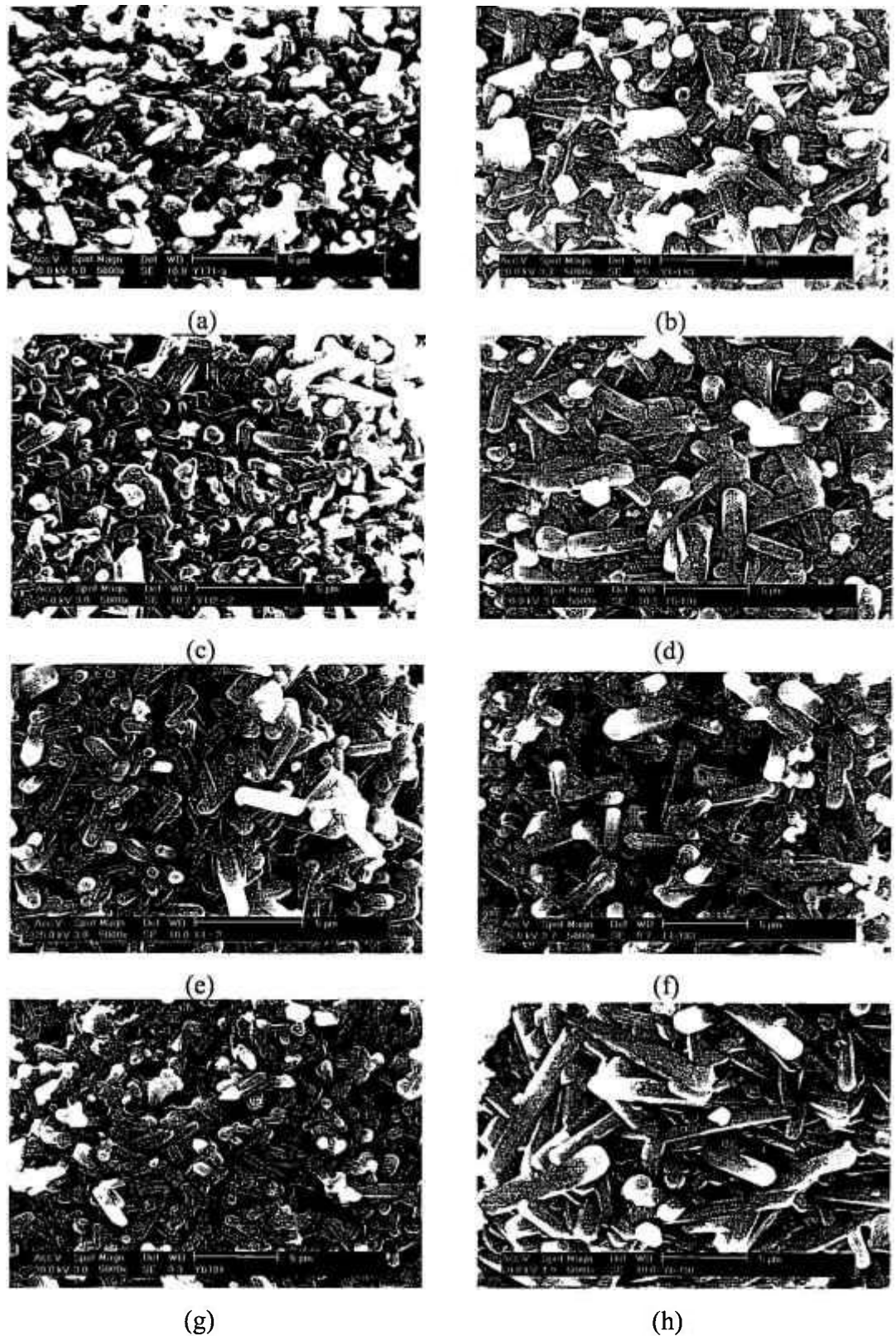
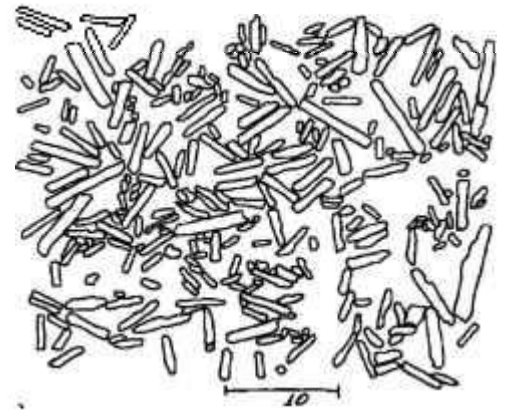


Figura IV-3 Partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidas a partir de diferentes composições e sob diferentes tratamentos térmicos: a) Y7-171, b) Y7-183, c) Y3-181, d) Y3-191, e) L7-181, f) L7-183, g) Yb7-181, e h) Yb7-191. Todas as micrografias estão com o mesmo aumento (5.000 x).

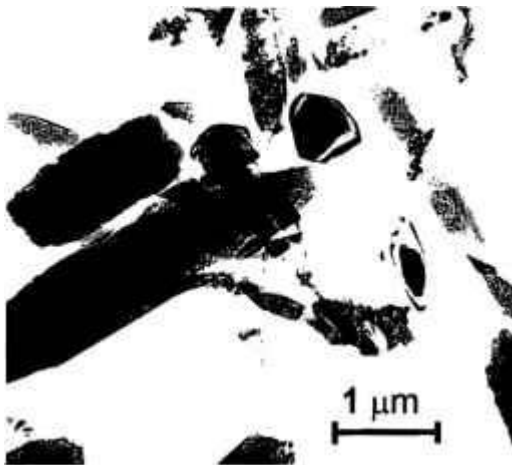


(a)

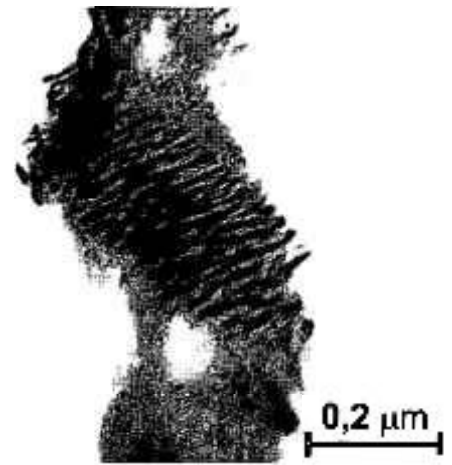


(b)

Figura IV-4 Micrografia (a) e reprodução da mesma para análise dimensional quantitativa (b) da amostra L7-182 tratada quimicamente



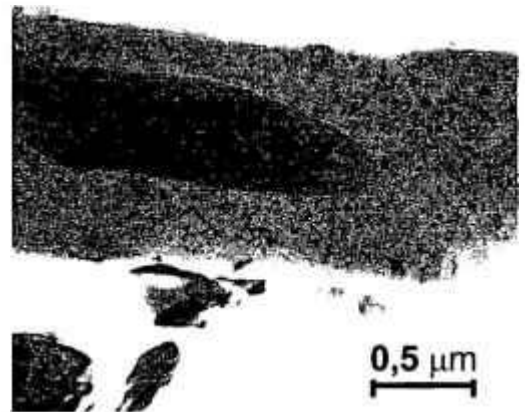
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV-5 Microscopia eletrônica de transmissão de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas. Em (b) é mostrada uma partícula apresentando rede de discordâncias e em (c) e (d) pode-se observar a partícula pré-existente e o crescimento epitaxial.

Observa-se que para a análise quantitativa do tamanho de partículas, esteve-se sujeito a erros inerentes ao processo manual de reprodução da micrografia, além de possíveis erros de interpretação. No entanto entende-se que isso não compromete os resultados. As reproduções das micrografias foram analisadas através do programa de análise quantitativa de imagem UTHSCSA Image Tool v.3, analisando-se para cada amostra, ao menos 600 partículas.

Pelas características morfológicas específicas do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que se apresenta na forma de partículas hexagonais alongadas, foram analisados o comprimento (C) e o diâmetro (D) de cada partícula, que permitem a obtenção do valor da razão de aspecto (C/D) das mesmas, que normalmente é utilizada para caracterizar este tipo de morfologia. Estes dados são apresentados na tabela IV.1 e figuras seguintes. Pelas figuras Figura IV-6 e Figura IV-7 pode-se observar respectivamente o efeito da temperatura de síntese (patamar de 60 minutos) e do tempo de patamar (a 1850 °C) nos valores médios das dimensões e razão de aspecto das partículas obtidas com as composições estudadas.

Tabela IV.1 Características morfológicas das partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizadas.

Composição		1750 °C	1850 °C		1950 °C	
		60 minutos	10 minutos	60 minutos	180 minutos	60 minutos
Y7	C <sup>(*)</sup>	2,72	1,97	2,35	2,46	4,84
	D	0,86	0,67	0,77	0,81	1,75
	Ra	3,2	2,89	2,96	2,88	2,65
Y3	C	1,53	1,71	1,91	2,40	2,33
	D	0,53	0,54	0,62	0,87	0,85
	Ra	2,92	2,97	3,03	2,70	2,65
L7	C	1,74	1,74	2,03	2,65	2,78
	D	0,62	0,57	0,68	0,91	0,95
	Ra	2,79	2,91	2,89	2,83	2,81
Yb7	C	2,23	2,01	2,28	2,40	3,04
	D	0,74	0,66	0,73	0,82	1,01
	Ra	3,01	3,01	2,98	2,75	2,89

(\*) – C = comprimento, D = diâmetro e Ra = razão de aspecto das partícula.

Como não há estudos quanto à cinética de crescimento de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas pelo método empregado, procurou-se avaliar os resultados através das mesmas premissas e hipóteses discutidas na literatura quanto ao crescimento de grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A cinética de crescimento de grãos na sinterização por fase líquida, como citado anteriormente, é dada por:

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (1)$$

sendo que para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que apresenta forte anisotropia, calcula-se separadamente o valor do expoente de crescimento para o diâmetro e para o comprimento. Se calcularmos o valor de  $n$  relacionado aos valores médios de diâmetro e comprimento, obtidos com o tratamento térmico a 1850 °C, chega-se a números muito altos (de 9 a 15), não previstos pela teoria LSW de crescimento de grãos. Estes valores elevados do expoente indicam a baixa cinética de crescimento experimentada pelas partículas obtidas a 1850 °C. Uma explicação plausível para esta reduzida cinética de crescimento está no fato de o material ser altamente poroso, o que não permite uma contínua transferência de material na interface sólido-líquido (para o caso de crescimento por Ostwald ripening, mais provável) ou uma alta mobilidade dos contornos de grãos (para o caso de crescimento por coalescência, hipótese improvável). Assim, a teoria LSW, para a cinética de crescimento de grãos na sinterização por fase líquida, empregada na análise de crescimento de partículas não se mostrou adequada, por não permitir que se concluísse quanto aos mecanismos controladores do processo.

Estudo recente<sup>[52]</sup>, analisando o crescimento de grãos de corpos densos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , também afirma que a teoria LSW é inadequada, justamente pela lenta cinética de crescimento de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; o estudo sugere que uma metodologia alternativa para esta investigação está relacionada ao efeito do teor de líquido no sistema: se o processo é controlado por difusão pela rede, quanto maior a quantidade de líquido, menor é a taxa de crescimento de grãos; por outro lado, se o processo é controlado por reações na interface líquido/sólido, a taxa de crescimento de grãos é independente do teor de líquido presente. Seguindo este raciocínio, no presente estudo pode-se comparar a taxa de crescimento com o tempo, das composições contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivos de sinterização. Pelos dados apresentados na Figura IV-7 pode-se afirmar, comparando as curvas de Y3 e Y7, que a taxa de crescimento das partículas, tanto para o comprimento quanto para o diâmetro, diminui com o aumento da

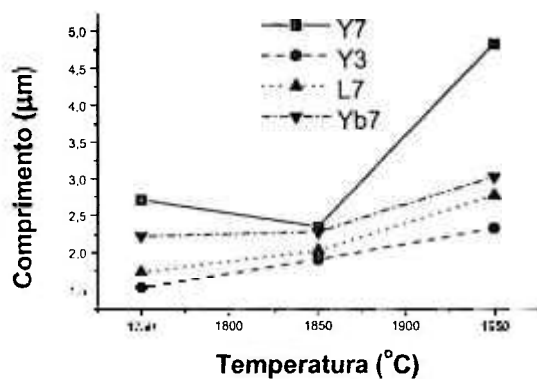
quantidade de fase líquida e portanto, segundo este modelo, a cinética de crescimento para ambas as dimensões, é controlada por difusão pela rede. Os estudos de modelamento de Kitayama e co-autores<sup>[73-75]</sup> permitem que se chegue à mesma conclusão (processo controlado por difusão pela rede), já que o valor encontrado para o expoente  $n$  é maior que 3. Deve-se ressaltar que, diferentemente do exposto acima, Kramer e co-autores<sup>[98]</sup>, a partir da análise da energia de ativação para a nucleação do cristal de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, afirmam que o crescimento de grãos no sentido do comprimento do grão anisotrópico (direção [001]) é controlado pela difusão, enquanto o crescimento na direção do diâmetro (direção [210]) é controlado por reações na interface.

As curvas relacionando razão de aspecto com a temperatura (Figura IV-6.c) e com o tempo (Figura IV-7.c) indicam, para todas as composições estudadas, a ocorrência de taxas de crescimento maiores para o diâmetro que para o comprimento (com a conseqüente redução da razão de aspecto); este mesmo comportamento é reportado em outros trabalhos<sup>[99]</sup> e previsto teoricamente por estudos de modelamento<sup>[73]</sup>.

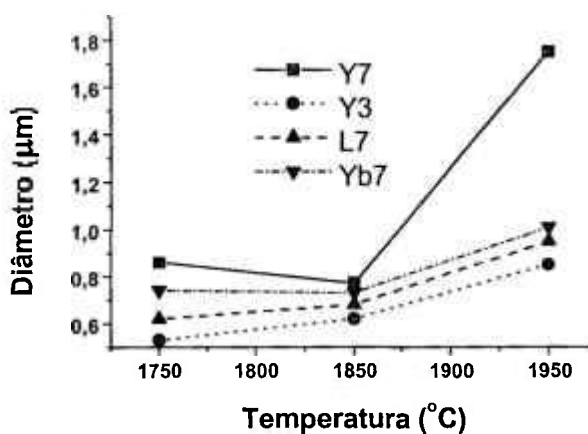
Seguindo ainda os estudos de crescimento de grãos, pode-se analisar os resultados obtidos com a análise quantitativa de crescimento de partículas por um outro prisma. Estudos demonstram que o raio iônico dos lantanídeos (Ln) afeta fortemente o crescimento de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na presença de fase líquida do tipo Ln-Si-Al-O-N (a mesma do presente estudo), durante a etapa de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ <sup>[100]</sup>. Tem-se também que quanto menor o raio iônico do lantanídeo na fase líquida, maior é a viscosidade da mesma<sup>[101]</sup>, e que a viscosidade está relacionada à constante de difusão pela equação de Stokes-Einstein<sup>[102]</sup>:

$$\eta = \frac{kT}{6\pi rD} \quad (4)$$

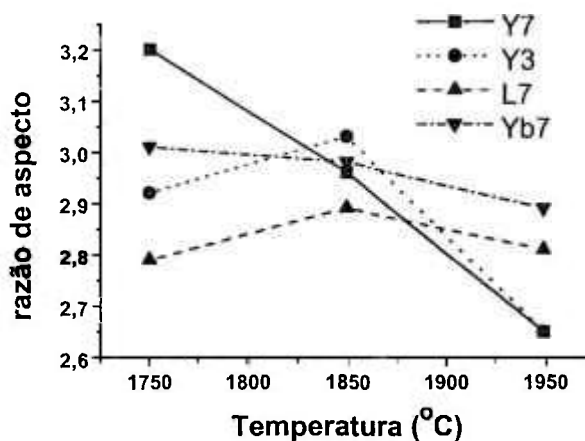
onde  $\eta$ =viscosidade do líquido,  $r$ =distância de difusão da espécie e  $D$ =constante de difusão.



(a)

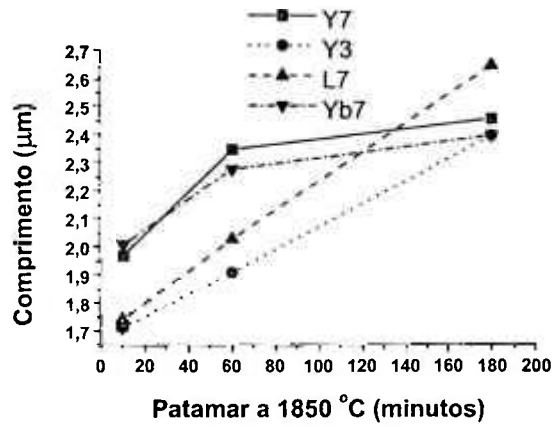


(b)

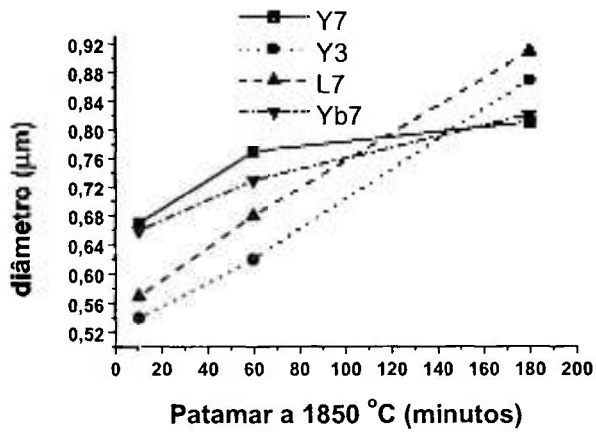


(c)

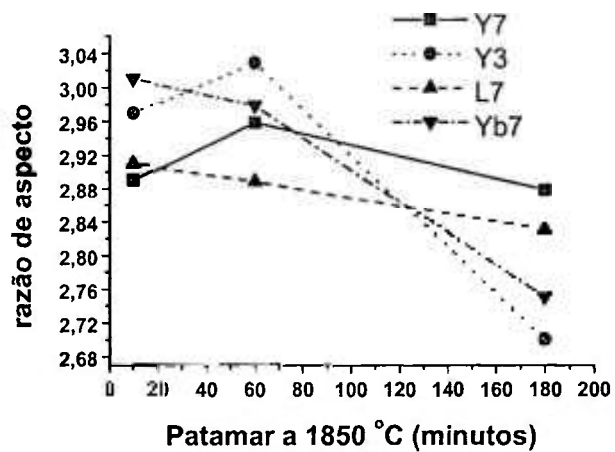
Figura IV-6 Efeito da temperatura (com patamar de 60 minutos) nas características morfológicas das partículas de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas: a) comprimento, b) diâmetro, e c) razão de aspecto.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-7 Efeito do tempo de patamar, a 1850 °C, nas características morfológicas das partículas de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas: a) comprimento, b) diâmetro, e c) razão de aspecto.

Desta forma é esperado que a constante de difusão na fase líquida que contém íons Ln mantenha uma relação de proporcionalidade direta com o raio iônico destes. Por outro lado, quando a relação *constante de difusão/distância de difusão* ( $D/\Delta x$ ) é muito menor que a *constante de reação na interface* ( $K$ ),  $D/\Delta x \ll K$ , o crescimento de grãos é controlado por difusão; no caso oposto, quando  $D/\Delta x \gg K$ , este crescimento é controlado por reação na interface. Quando estes valores são similares, tem-se o caso do controle intermediário do crescimento de grãos. Pode-se afirmar que, variando-se a espécie do lantanídeo, provoca-se uma mudança na viscosidade do líquido, o que por sua vez afeta a constante de difusão, podendo alterar o mecanismo controlador do crescimento de grãos. Considerando-se o exposto acima, e relacionando-se com os resultados do presente trabalho, no qual variou-se a espécie de lantanídeo no sistema Ln-Si-Al-O-N (Ln = Y, La ou Yb), pode-se afirmar que para lantanídeos com raio iônico maior (La) tem-se uma menor viscosidade da fase líquida e conseqüentemente um maior coeficiente de difusão; este maior coeficiente de difusão pode interferir positivamente na taxa de crescimento na direção da dimensão cuja cinética de crescimento é controlada pela difusão. Segundo os estudos já citados de Kramer<sup>[98]</sup> isto se daria apenas na direção do comprimento, enquanto que pela análise feita anteriormente, relacionando-se o teor de fase líquida ao crescimento (composições Y7 e Y3), a variação da espécie do lantanídeo deveria afetar a taxa de crescimento das duas dimensões. Pelos dados apresentados na figura IV-7 observa-se, para a composição contendo La, uma maior taxa de crescimento, tanto para o comprimento quanto para o diâmetro, indicando que há coerência nas conclusões que podem ser tiradas, analisando-se os dados sob os dois pontos de vista discutidos: o efeito do teor de fase líquida no crescimento das partículas e o efeito da espécie de lantanídeo (presente na fase líquida Ln-Si-Al-O-N) neste crescimento. Pelas duas análises pode-se afirmar que a cinética de crescimento, tanto na direção do comprimento, quanto na direção do diâmetro, é controlada pela difusão das espécies na fase líquida.

Na figura IV-8 são apresentados os valores individuais das dimensões das partículas analisadas para as composições Y3 e Y7, tratadas a 1750°C e 1950 °C por 60 minutos. Constata-se, pela análise dimensional quantitativa, que para todas as composições e tratamentos térmicos estudados, as partículas obtidas apresentam uma elevada dispersão nos seus valores dimensionais. Isto indica que para uma análise mais acurada quanto ao crescimento das mesmas, deveriam ser desenvolvidos modelos que levassem em consideração

seus valores dimensionais. Isto indica que para uma análise mais acurada quanto ao crescimento das mesmas, deveriam ser desenvolvidos modelos que levassem em consideração não apenas o tamanho médio, mas também a distribuição destes tamanhos. Na figura IV-9 são apresentados exemplos de curvas de distribuição dos valores encontrados, o que permite uma visualização mais adequada dos resultados.

Pode-se, a partir dos dados apresentados, afirmar que o método empregado é eficaz para a síntese de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e que é possível um controle das características morfológicas destas partículas através de variações na composição do pó de partida e no tratamento térmico.

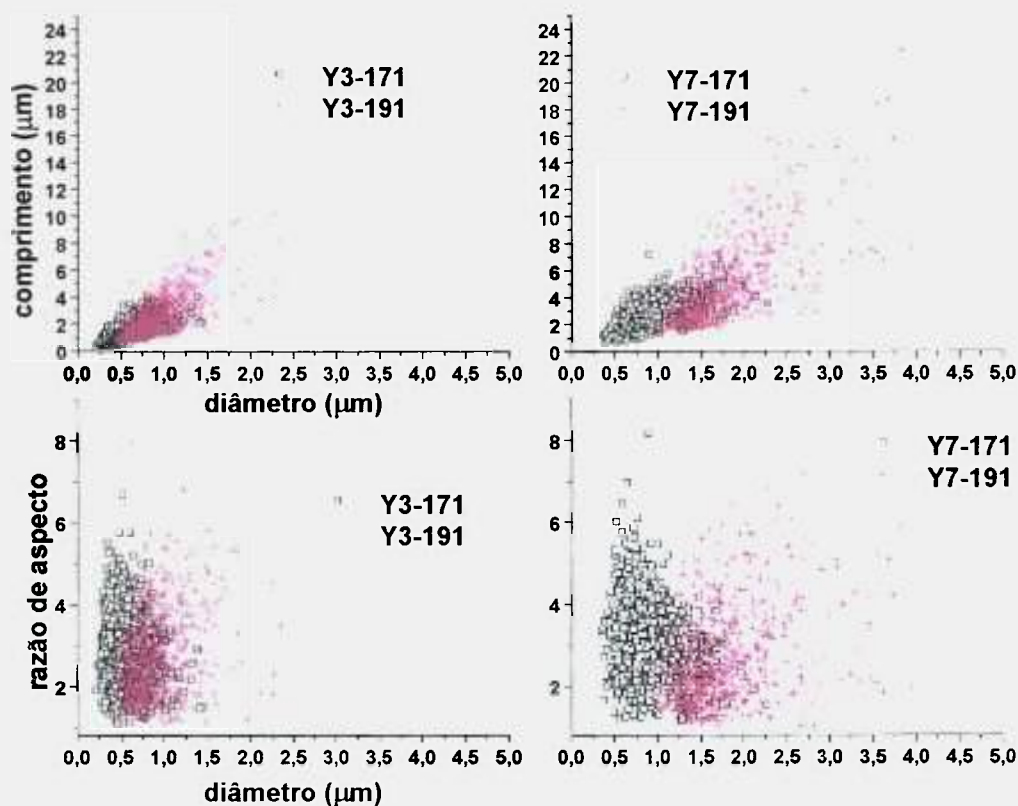
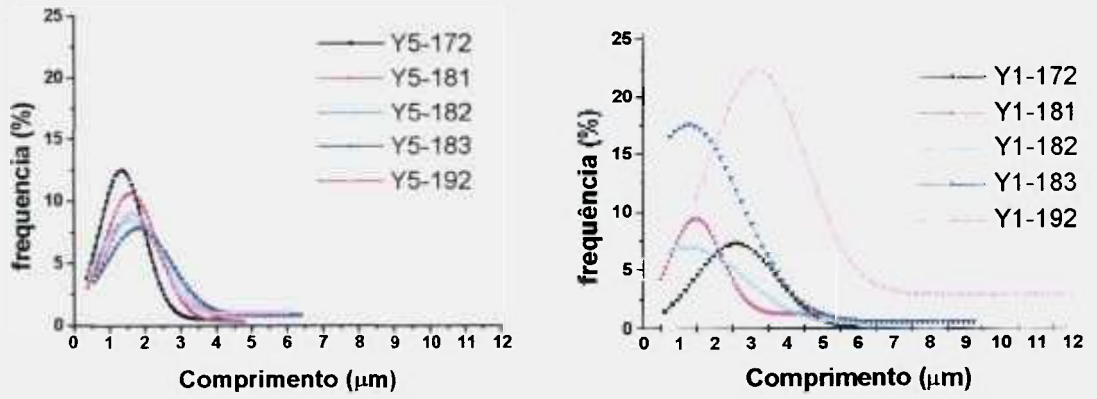
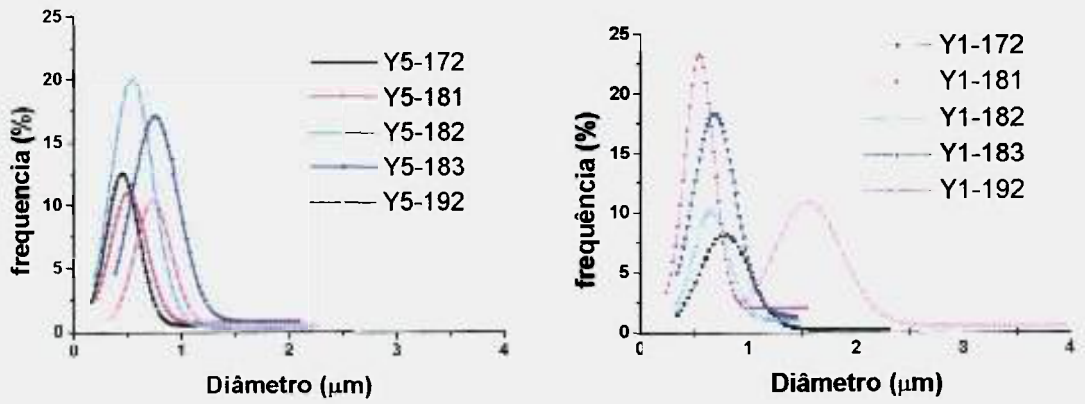


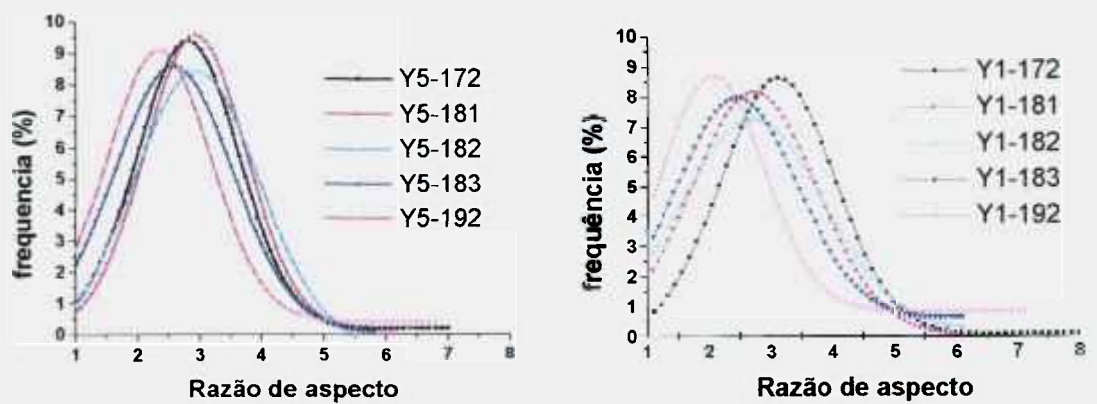
Figura IV-8 Pares diâmetro X comprimento (acima) e diâmetro X razão de aspecto (abaixo) para as composições Y7 e Y3 obtidas a 1750 °C e 1950 °C por 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-9 Curvas de distribuição de frequência do (a) comprimento, (b) diâmetro e (c) razão de aspecto para as partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidas a partir das composições Y3 e Y7 sob diferentes tratamentos térmicos.

## IV.2 Sinterização em dilatômetro

As curvas de retração linear e de densificação para as amostras sinterizadas a 1750 °C com taxa de aquecimento de 20 °C / minuto são apresentadas nas figuras IV-10 e IV-11. Observa-se claramente o efeito do teor de aditivos na densificação do material: composições contendo 7% em mol de aditivos apresentam maior retração, atingindo valores de densidade aparente superiores a 96% das respectivas densidades teóricas, enquanto as composições com 3% em mol de aditivos não ultrapassam 90% de suas densidades teóricas. Quanto ao efeito da composição do aditivo de sinterização, não se observa diferença significativa entre os perfis das curvas de densificação durante praticamente todo o aquecimento, sendo que somente após 1700 °C ocorre uma diferenciação, que fica mais acentuada com o patamar a 1750 °C: a composição Yb7 experimentou pequena densificação durante o patamar (4%), seguida por Y7 (6%) e por L7 (9,5%). Por outro lado, para as composições contendo menor teor de aditivos, L3 é a que experimenta menor densificação. Cabe ainda ressaltar o efeito benéfico da adição de NbC na densificação da composição Y7, mas este é um tema que será tratado posteriormente. Os valores de densidade aparente em relação à temperatura,  $\rho(T)$ , foram calculados a partir da equação 5, sendo os valores de densidade teórica (tabela IV.2) obtidos pela regra das misturas, que apesar de não proporcionarem valores exatos, permitem uma aproximação suficientemente adequada, e por isso são amplamente utilizados.

$$\rho(T) = \rho_0 \left( \frac{L_0}{L(T)} \right)^3 \quad (5)$$

sendo  $\rho_0$  a densidade a verde,  $L_0$  o comprimento inicial do corpo e  $L(T)$  o comprimento na temperatura T.

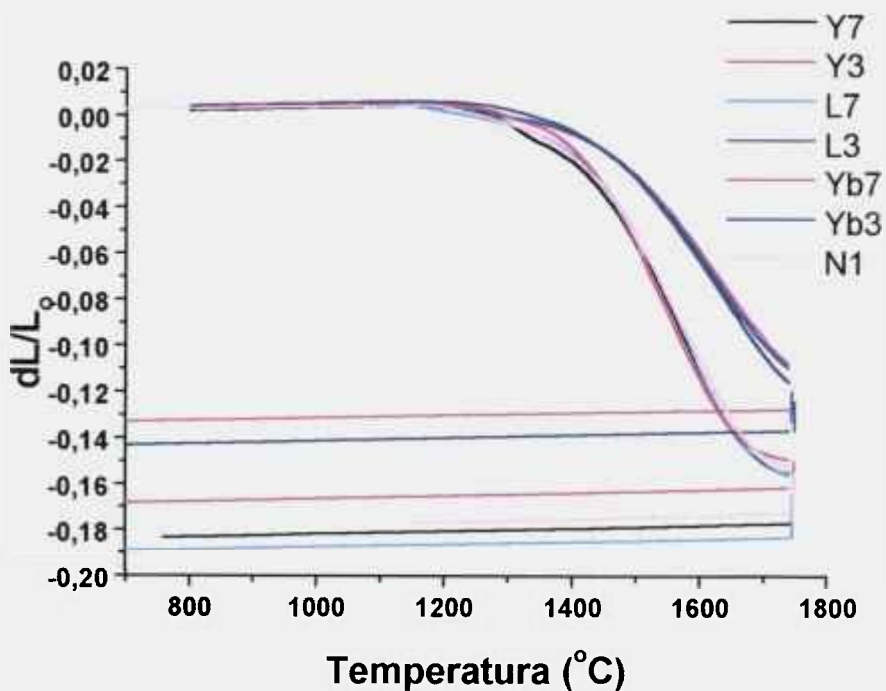


Figura IV-10 Curvas de retração linear das composições tratadas a 1750 °C por 60 minutos em dilatômetro.

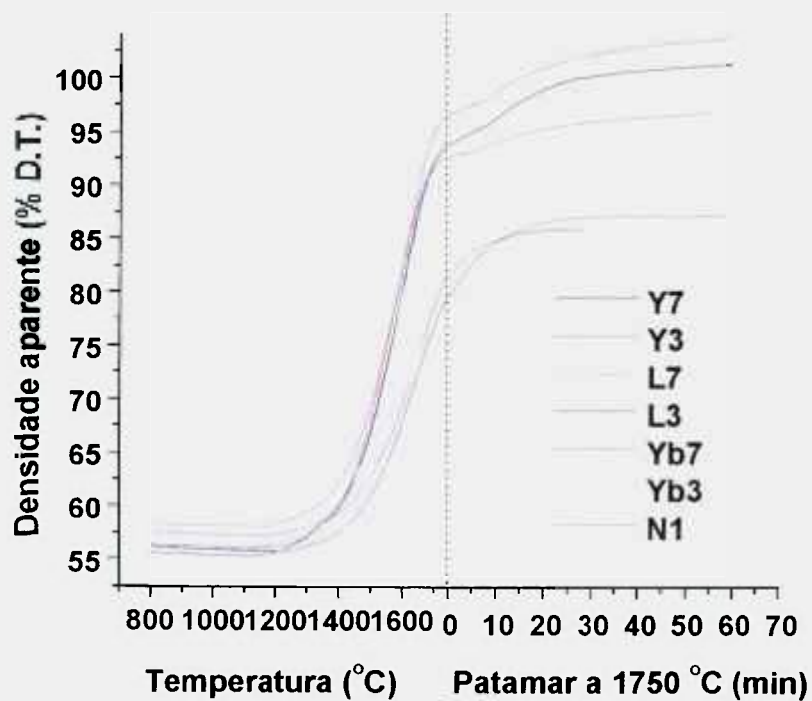


Figura IV-11 Curvas de densificação das composições tratadas a 1750 °C por 60 minutos em dilatômetro.

Para todas as composições foram construídas curvas relacionando a taxa de retração linear com a temperatura, a partir da derivada (em relação à temperatura) das curvas de retração linear obtidas com a sinterização em dilatômetro. Na figura IV-12 é apresentada, como exemplo, uma curva de retração linear da composição Y7, com a respectiva derivada, que fornece a taxa de retração linear. Já na figura IV-13 são apresentadas as curvas da taxa de retração versus temperatura para as composições estudadas, podendo-se comparar a influência da composição e do teor dos aditivos de sinterização no perfil das mesmas. Estas mesmas curvas são mostradas separadamente na figura IV-14 de modo a poderem ser observadas com mais detalhes, sendo indicadas as temperaturas nas quais ocorrem picos de máxima taxa de retração.

Além destes picos de máxima taxa de retração, observa-se a existência de pequenos picos secundários entre 1100 e 1300 °C, que podem ser relacionados ao início de formação da fase líquida e a outros fenômenos relacionados ao início da sinterização. Novamente constata-se uma coerência ao relacionar-se a ocorrência do primeiro pico ao início da formação de fase líquida e conseqüentemente, por rearranjo, ao início da densificação. Vidros do tipo Ln-Si-Al-O-N<sup>[101]</sup>, e mesmo alumino-silicatos contendo lantanídeos<sup>[103]</sup>, têm sua temperatura de amolecimento inversamente relacionada ao raio iônico do lantanídeo. Assim, é coerente que o primeiro pico seja observado a 1145 °C para a composição contendo La, a 1257 °C para a composição contendo Y, e finalmente a 1300 °C para a composição contendo Yb.

Para as composições contendo 7% em mol de aditivos tem-se que a máxima taxa de retração ocorre em torno de 1580 °C, e para as composições contendo 3% em mol, isto se dá em torno de 1630 °C. Constata-se também que a quantidade de aditivos, e portanto da fase líquida, afetam a magnitude desta máxima taxa de retração. As composições contendo maior teor de aditivos, em suma, experimentam maiores taxas de retração e em temperaturas menores. Na Tabela IV.3 são apresentadas, para cada uma das composições estudadas, os valores de máxima taxa de retração e as respectivas temperaturas em que estas ocorrem.

Tabela IV.2 Valores de densidade teórica das composições, obtidos pela regra das misturas

Composição	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Y7	3.254
Y3	3.199
L7	3.323
L3	3.230
Yb7	3.404
Yb3	3.266
N1	3.702

Tabela IV.3 - Máxima taxa de retração das composições estudadas.

composição	Temperatura de máxima taxa de retração (°C)	Máxima taxa de retração x10 <sup>-2</sup> (%/°C)
Y7	1563	-5,84
Y3	1628	-4,02
L7	1580	-6,08
L3	1619	-4,13
Yb7	1519	-6,06
Yb3	1621	-4,19
N1	1560	-5,54

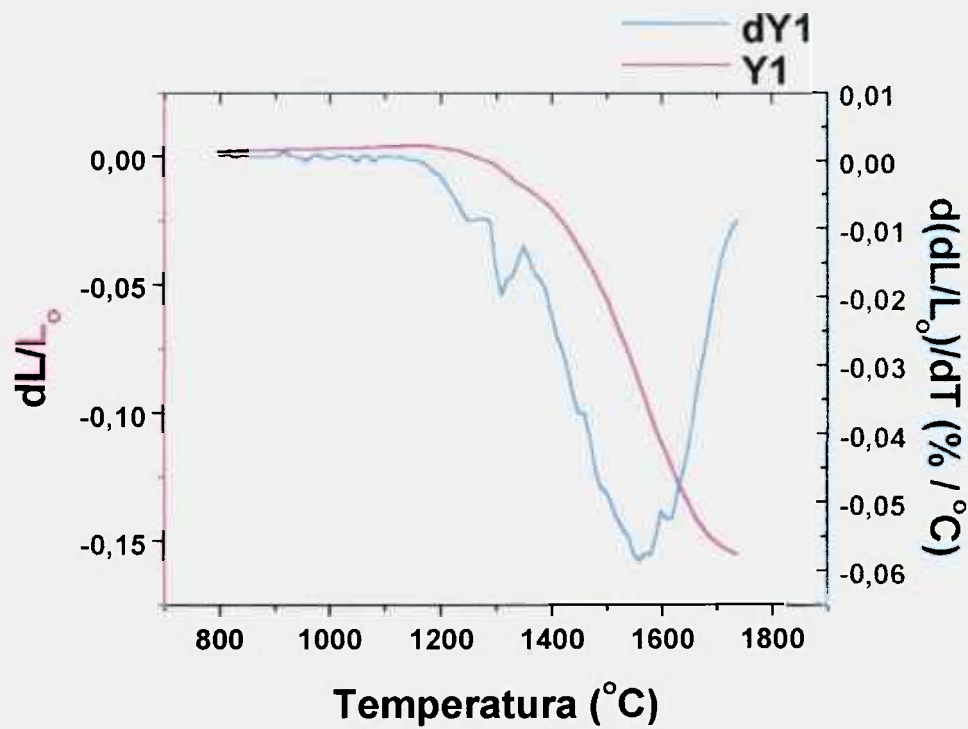


Figura IV-12 Curva de retração linear com a respectiva derivada em relação à temperatura

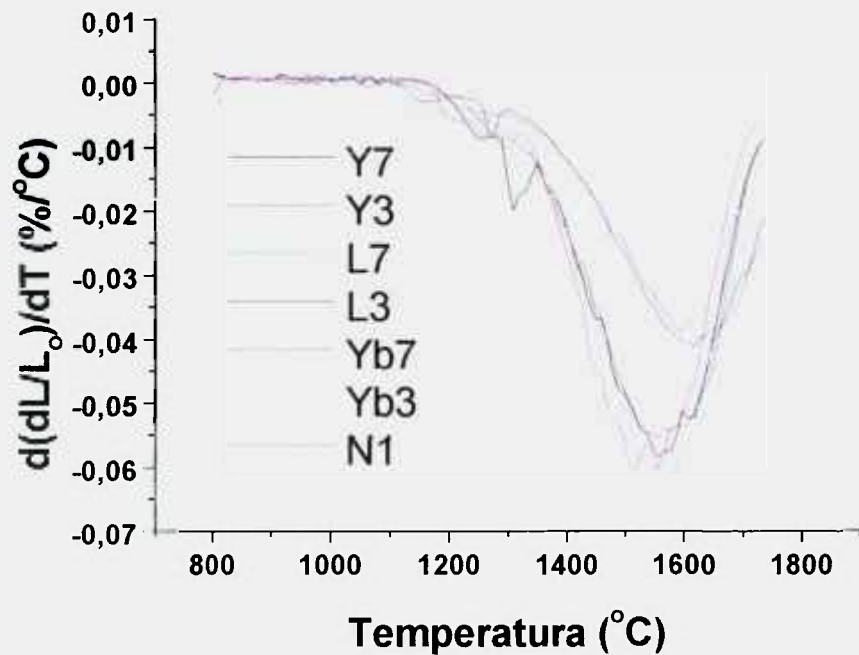
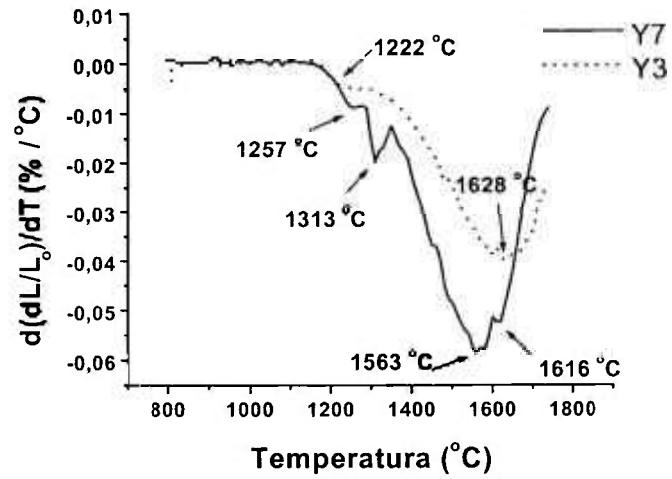
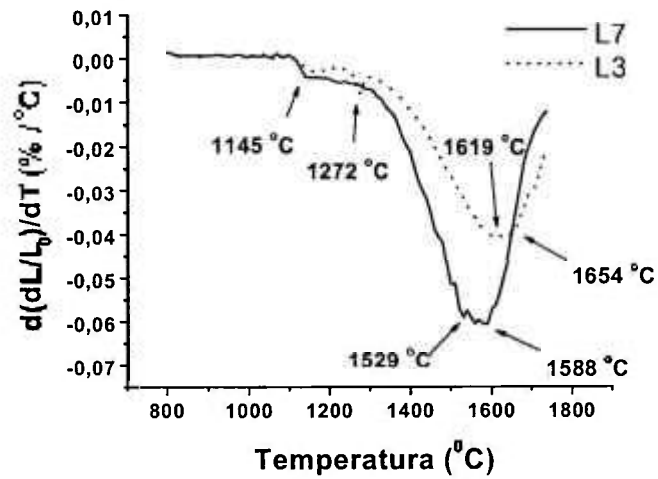


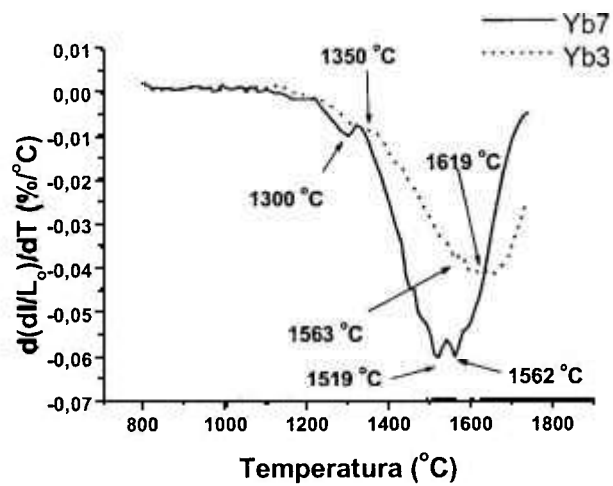
Figura IV-13 Taxa de retração em função da temperatura para as composições estudadas.



(a)



(b)

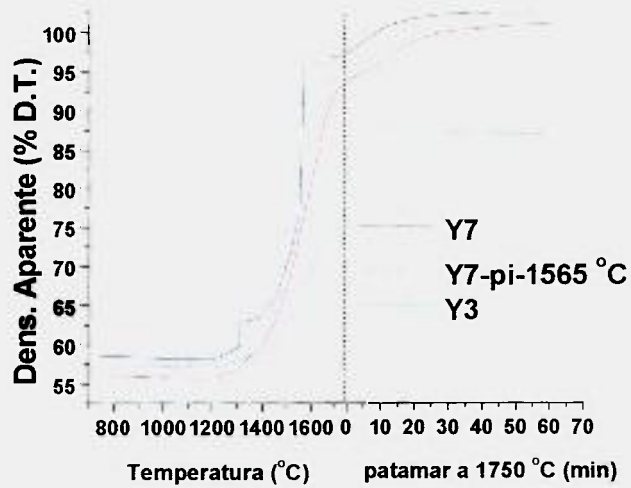


(c)

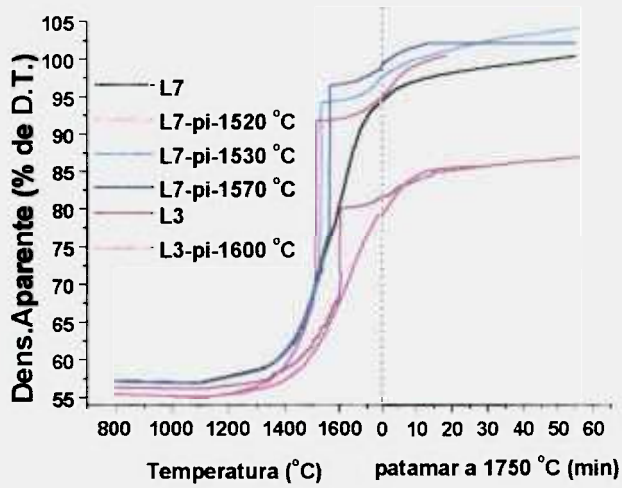
Figura IV-14 - Curvas de taxa de retração x temperatura para as composições (a) Y7 e Y3, (b) L7 e L3, e (c) Yb7 e Yb3.

A partir das constatações discutidas anteriormente, as composições foram sinterizadas, ainda em dilatômetro, a 1750 °C com um patamar intermediário de 60 minutos nas respectivas temperaturas de máxima taxa de retração. Para a composição L7 foram realizados experimentos variando-se a temperatura do patamar intermediário (1520, 1530 e 1560 °C), e no tratamento térmico da composição Y7 introduziu-se ainda um segundo patamar intermediário (1313 °C/60 min), relacionado ao pico secundário observado. Na figura IV-15 são apresentadas as curvas de densificação obtidas para as composições, podendo-se avaliar o efeito da introdução destes patamares intermediários no tratamento térmico. Estas curvas permitem a constatação de que a introdução do patamar intermediário, em temperaturas relacionadas à máxima taxa de retração, promove melhorias na densidade final dos materiais estudados. Pela figura IV-15-b observa-se que, para a composição L7, mesmo com a variação da temperatura do patamar intermediário (entre 1520 °C a 1570 °C), manteve-se o efeito benéfico na densificação do material: L7 passa de 72% para 92% da densidade teórica durante o patamar de 60 minutos a 1520 °C, de 72% para 94,5% com o patamar de 1535 °C, e de 77% para 97% com o patamar a 1570 °C. Pode-se afirmar que nesta faixa de temperatura a taxa de retração é alta para todas as composições contendo 7% em mol de aditivos, (vide figura IV-13), o que justifica este comportamento. É possível, portanto, com a introdução de um patamar intermediário relacionado à máxima taxa de retração, atingir-se para o nitrato de silício contendo 7% em mol de aditivos, densidades maiores que 95% da densidade teórica, em temperaturas tão baixas quanto 1520 °C.

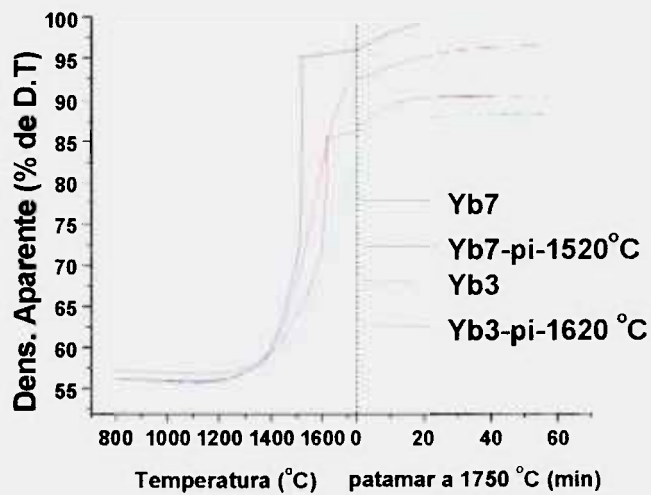
Na figura IV-16 são mostradas curvas em forma de semi-círculo relacionando taxa de retração linear versus densidade aparente. Estas curvas apresentam de uma forma ilustrativa os fenômenos já vistos anteriormente: com o aumento da temperatura o material inicia a densificação, com taxa de retração crescente, até se atingir um máximo; a partir do qual a densificação continua, mas sob taxas decrescentes. Assim pode-se relacionar a máxima taxa de retração a uma determinada densidade aparente. O teor do aditivo de sinterização (e portanto da fase líquida) influencia na taxa de retração: a presença de 3% em mol de aditivo limita a taxa de retração, de modo que atinge-se um valor menor para a máxima taxa, que por sua vez está relacionada a uma densidade aparente menor.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-15 - Efeito do patamar intermediário (p.i.) na densificação das composições: a) Y7, b) L3 e L7, c) Yb3 e Yb7

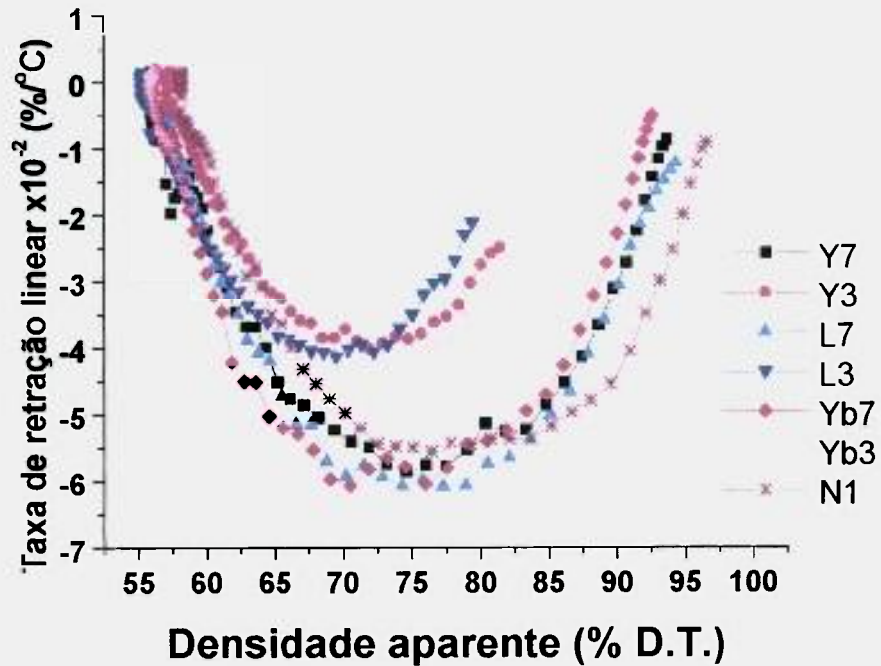


Figura IV-16 - Taxa de retração linear versus densidade aparente para as composições estudadas.

### IV.3 Caracterização física e mecânica

Para avaliação da densidade aparente, dureza Vickers e tenacidade à fratura foram sinterizados, em forno com elemento resistivo de grafite, e sob atmosfera de  $N_2$ , corpos de prova cilindros ( $\phi 12$  mm) nas seguintes condições:

- 1580 °C: 10, 60, 180 e 360 minutos,
- 1630 °C: 60 minutos,
- 1700 °C: 10, 60 e 180 minutos,
- 1800 °C: 10, 60, 180 e 360 minutos,
- 1800 °C (c/ patamar intermediário de 1580 °C por 60 minutos): 60, 180 e 360 minutos,
- 1900 °C 60 minutos (em prensa isostática a quente, após sinterização a 1800 °C/60 minutos).

O patamar intermediário de 1580 °C foi escolhido em função de se especificar um mesmo patamar para todas as composições, e assim poder sinterizá-las em uma mesma corrida de forno. Apesar de cada composição apresentar uma temperatura típica de máxima taxa de retração, optou-se por esta temperatura que, ao menos para as composições contendo 7% em mol de aditivos, proporciona altas taxas de retração (vide figura IV-13).

Tabela IV.4 Comparação entre a taxa de retração(dR/dT) para diferentes temperaturas e a máxima taxa para as composições estudadas

composição	Máxima dR/dT x10 <sup>-2</sup> (%/°C)	dR/dT a 1580 °C x10 <sup>-2</sup> (%/°C)	dR/dT a 1630 °C x10 <sup>-2</sup> (%/°C)	dR/dT a 1700 °C x10 <sup>-2</sup> (%/°C)
Y7	-5,84	-5,78	-4,87	-1,80
Y3	-4,02	-3,63	-4,02	-3,35
L7	-6,08	-6,08	-5,00	-1,92
L3	-4,13	-3,87	-4,02	-3,02
Yb7	-6,06	-5,45	-4,26	-1,15
Yb3	-4,19	-3,76	-4,18	-3,51
N1	-5,54	-5,44	-4,95	-2,00

### IV.3.1 Densificação das composições estudadas

Na tabela IV.5 são apresentados os valores médios da densidade aparente (média de três ou quatro amostras) assim como o desvio-padrão para todas as composições estudadas. Na figura IV-17 são apresentados os resultados para a sinterização a 1800 °C sob diferentes patamares, e na figura IV-18 são apresentados estes resultados para os demais tratamentos térmicos. Omite-se nestas figuras as barras de erro para uma melhor visualização dos resultados.

Como pode ser observado (figura IV-18.a), a sinterização a 1580 °C promove a densificação das amostras contendo 7% em mol de aditivos, atingindo-se para todas as composições, densidades aparentes superiores a 96% da densidade teórica. Para as composições contendo 3% em mol de aditivos, o mesmo não ocorre, ficando a densidade em

torno de 85% da densidade teórica, mesmo após 360 minutos de patamar. Estes resultados estão coerentes com os obtidos com o dilatômetro e apresentados no tópico anterior, que já indicavam a possibilidade de se obter, a partir das composições contendo 7% em mol de aditivos, corpos com alta densidade, após patamar em temperaturas relativamente baixas, mas relacionadas a altas taxas de retração.

As curvas obtidas com o tratamento a 1700 °C (figura IV-18-b) indicam um comportamento intermediário entre as sinterizações a 1580 °C e 1800 °C. Observa-se, assim como a 1580 °C, uma nítida separação de comportamento entre as composições contendo 3% e 7% em mol de aditivos. As primeiras têm densificação limitada a 1580 °C (em torno de 83% da densidade teórica mesmo após 360 minutos), crescente com o tempo de patamar a 1700 °C (ao menos entre 10 e 180 minutos), e elevada após 60 minutos a 1800 °C (acima de 97% da densidade teórica). Já as composições contendo 7% em mol de aditivos atingem altos valores de densidade, mesmo a 1580 °C após 60 minutos. Na figura IV-19 são apresentadas como exemplo, para as composições L3 e L7, as curvas de densidade versus patamar para as diferentes temperaturas experimentadas, onde pode-se constatar este fato.

Os diferentes comportamentos descritos acima não podem ser relacionados simplesmente aos valores de taxa de retração, pois para o caso das composições contendo 3% em mol de aditivos temos que, sob o patamar a 1580 °C, as amostras não densificam apesar de apresentarem, nesta temperatura, valores de taxa de retração próximos ao valor de máxima taxa; já sob patamar de 1700 °C, experimentam densificação crescente com o tempo (ao menos na faixa de tempo avaliada), mesmo apresentando taxas de retração menores que a 1580 °C. Como esta taxa de retração é a resultante de vários fatores como a viscosidade do líquido (além de sua quantidade), a cinética de transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$  e de crescimento de grãos, o coeficiente de difusão, etc., deve-se considerar outros fatores como, por exemplo, o fato de que em 1700 °C a amostra já passou pela condição de máxima taxa de retração, o que não ocorre quando o patamar se dá a 1580 °C. Na figura IV-20 são apresentadas curvas de densidade versus temperatura, sob patamares de 10 e 60 minutos. Sob patamar de 10 minutos há um aumento praticamente linear da densidade com a temperatura, entre 1580 °C e 1800 °C, enquanto que sob patamar de 60 minutos observa-se um comportamento peculiar das composições contendo 7% em mol de aditivos: as amostras sinterizadas a 1580 °C apresentam

valores de densidade superiores aos encontrados nas amostras sinterizadas a 1630 °C. Poderia-se afirmar que há coerência neste comportamento, uma vez que sob patamar a 1580 °C, as amostras estão submetidas a condições de altas taxas de retração, e que a 1630 °C estas taxas são menores. No entanto este raciocínio entra em choque com o discutido anteriormente para explicar o comportamento das composições contendo 3% em mol de aditivos, uma vez que na atual situação, a 1630 °C, as amostras também já experimentaram condição de máxima taxa de retração e deveriam estar mais densas.

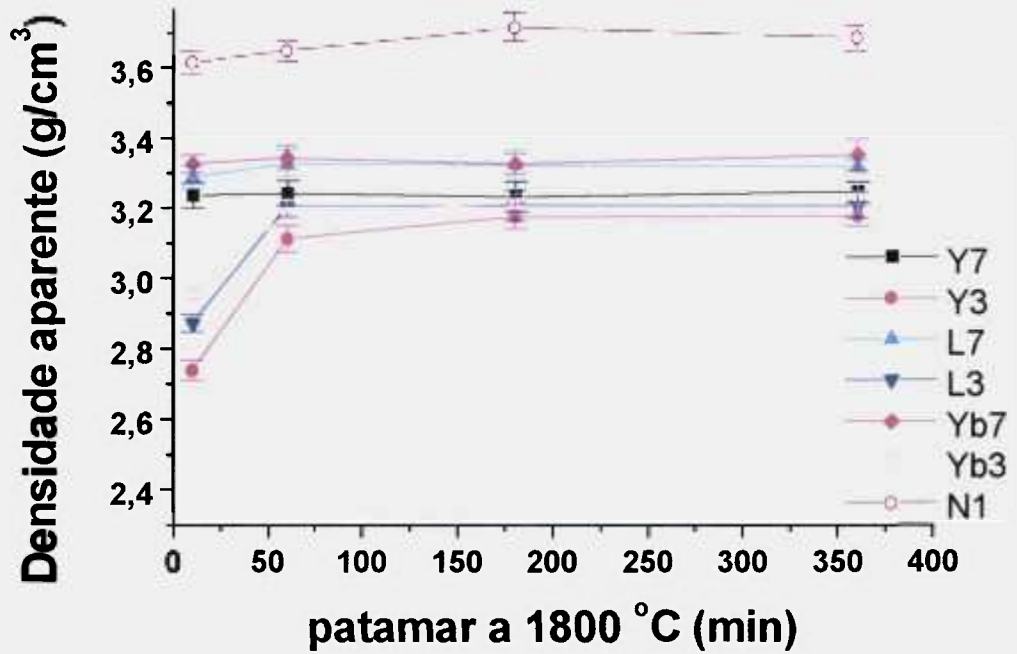
O efeito do patamar intermediário na densificação das composições sinterizadas a 1800 °C, pode ser avaliado observando-se as figuras IV-17-b e IV-18-c. Os valores de densidade aparente são muito similares, com todas as composições alcançando densidades acima de 97% da teórica, o que também poderia-se supor a partir dos estudos de sinterização realizados em dilatômetro. Não se observa de uma forma contundente o efeito do patamar intermediário na densidade final do material, devendo-se, no entanto, considerar que os valores de densidade estão muito próximos dos valores de densidade teórica, além de se estar operando a 1800 °C enquanto que os estudos em dilatômetro foram até 1750 °C. A figura IV-21 apresenta como exemplo, os valores de densidade obtidos para as composições Y7 e Y3, submetidas ou não ao patamar intermediário, podendo-se observar que nestas condições, o benefício do patamar intermediário na densidade final, não fica tão evidente.

As aparentes contradições e ambigüidades indicam que aspectos relacionados a este tópico deverão ser estudados mais detalhadamente em trabalhos posteriores, de modo a se compreender os fenômenos relacionados à taxa de retração, e como estes podem ser melhor explorados com o objetivo de se otimizar o processo de sinterização dos materiais cerâmicos.

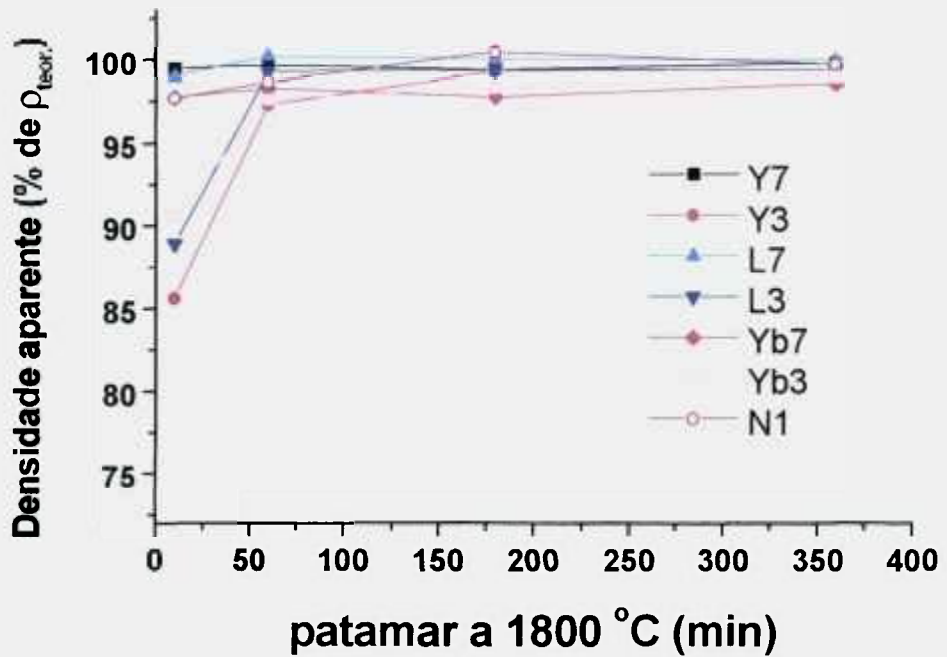
Por fim, na tabela IV.1 e figura IV-22 são apresentados os valores de densidade aparente obtidos com as composições dopadas com  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sinterizadas a 1800 °C por diferentes tempos. Comparando-se com os valores obtidos com os materiais não dopados, constata-se como particularidade, que a adição de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interferiu apenas no comportamento das composições contendo 3% em mol de aditivos.

Tabela IV.5 Valores de densidade aparente das composições estudadas com diferentes tratamentos térmicos

composição	1580 °C						1700 °C			1800 °C				1800 °C / patamar intermediário			1900 °C em HIP			
	Min						Min			min				min			min			
	10	60	180	360	60	180	10	60	180	60	180	360	60	180	360	60	180	360	60	
Y7	2,82	3,15	3,21	3,22	3,09	3,23	3,12	3,23	3,25	3,24	3,23	3,25	3,22	3,21	3,24	3,22	3,21	3,24	3,25	3,25
	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Y3	2,35	2,69	2,68	2,63	2,67	2,69	2,63	2,86	2,86	2,74	3,11	3,18	3,13	3,16	3,17	3,13	3,16	3,17	3,15	3,15
	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
L7	2,84	3,26	3,29	3,28	3,10	3,29	3,16	3,29	3,29	3,29	3,33	3,32	3,32	3,31	3,31	3,32	3,31	3,31	3,29	3,29
	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
L3	2,36	2,67	2,71	2,68	2,73	2,74	2,62	2,97	2,97	2,87	3,21	3,21	3,23	3,23	3,21	3,23	3,23	3,21	3,24	3,24
	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01
Yb7	3,02	3,33	3,36	3,32	3,28	3,36	3,29	3,38	3,38	3,33	3,35	3,33	3,34	3,31	3,37	3,34	3,31	3,37	3,39	3,39
	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01
Yb3	2,48	2,75	2,76	2,83	2,83	2,84	2,70	3,09	3,09	2,96	3,21	3,23	3,20	3,21	3,22	3,20	3,21	3,22	3,29	3,29
	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01
NI	3,10	3,57	3,63	3,59	3,42	3,59	3,44	3,68	3,68	3,62	3,72	3,69	3,69	3,71	3,69	3,69	3,71	3,69	3,71	3,71
	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01

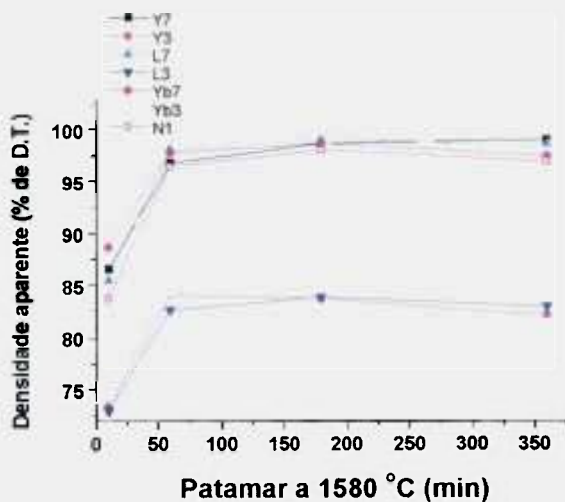


(a)

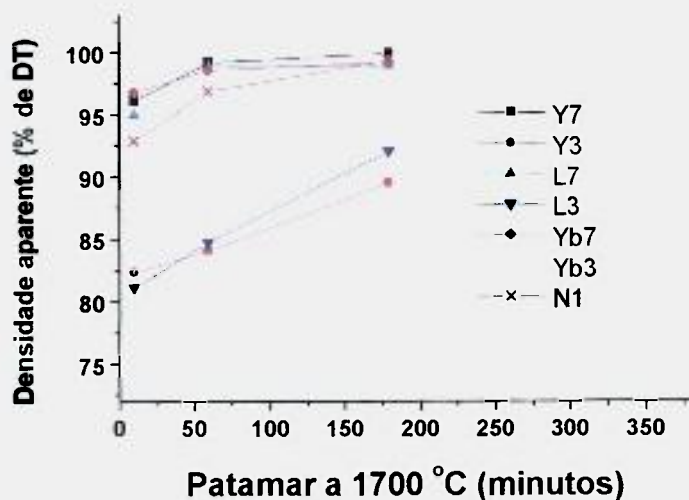


(b)

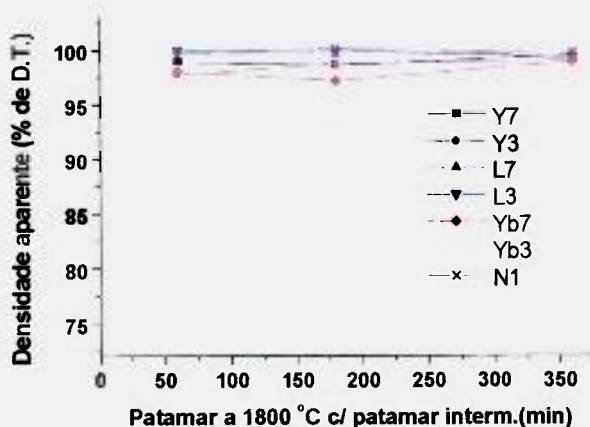
Figura III-17 - Densidade aparente das composições sinterizadas a 1800 °C por diferentes tempos. Em (a) são apresentados os valores absolutos com as respectivas barras de erro, e em (b) são mostrados os percentuais em relação à densidade teórica.



(a)



(b)



(c)

Figura III-18 - Densidade aparente das composições sinterizadas sob diferentes tratamentos térmicos: a) a 1580 °C , b) a 1700 °C, e em c) a 1800 °C com o patamar intermediário

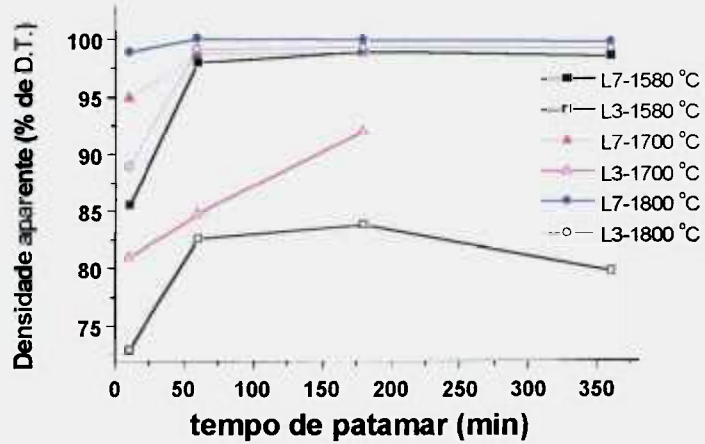
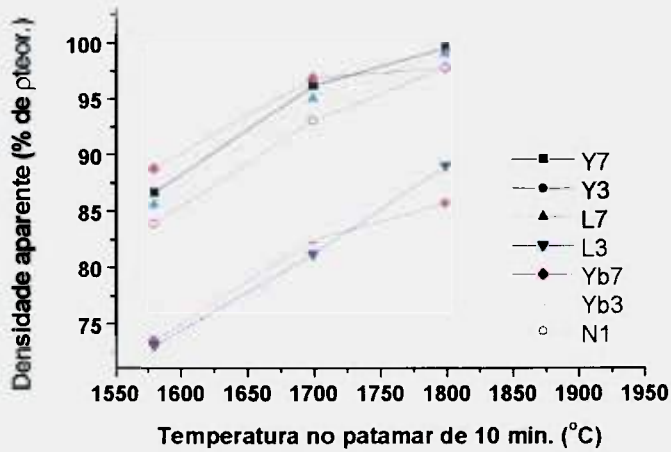
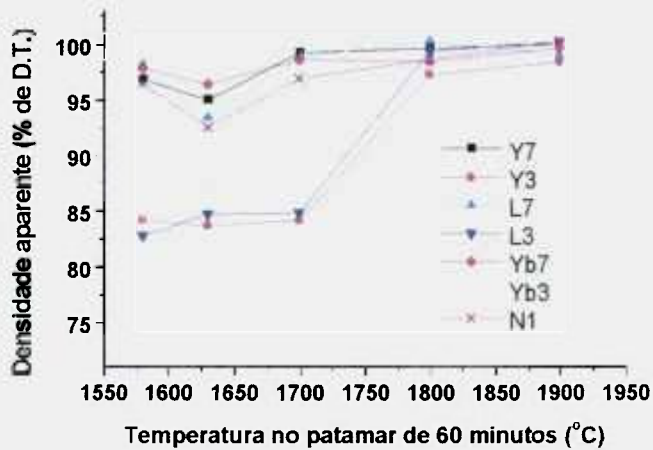


Figura III-19 – Comparação entre as curvas de densidade para as composições L7 e L3, sinterizadas a diferentes temperaturas.



(a)



(b)

Figura III-20 – Densificação das composições estudadas sob patamares fixos de 10 minutos (a) e 60 minutos (b) sob diferentes temperaturas.

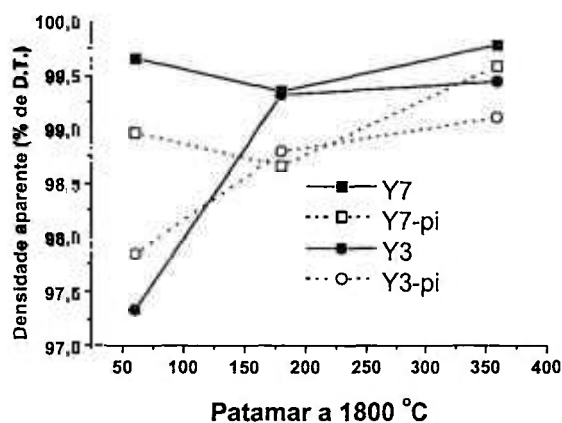


Figura IV-21 - Efeito do patamar intermediário na densificação de amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem dopagem, sinterizadas a 1800 °C, por diferentes tempo.

Tabela IV.6 - Valores de densidade aparente obtidos com as composições dopadas com  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , para os diferentes tratamentos térmicos

Composição	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (% em peso)	1800 °C		
		60 minutos	180 minutos	360 minutos
Y7	2	3,24±0,002	3,22±0,018	3,25±0,007
	5	3,24±0,006	3,23±0,004	3,25±0,006
Y3	2	3,05±0,002	3,16±0,005	3,20±0,023
	5	3,01±0,009	3,16±0,005	3,21±0,005
L7	2	3,30±0,002	3,26±0,021	3,22±0,042
	5	3,30±0,002	3,26±0,024	3,23±0,038
L3	2	3,14±0,016	3,21±0,006	3,15±0,029
	5	3,09±0,016	3,20±0,004	3,23±0,014
Yb7	2	3,37±0,010	3,39±0,006	3,37±0,018
	5	3,37±0,002	3,39±0,002	3,38±0,003
Yb3	2	3,10±0,008	3,20±0,008	3,26±0,003
	5	3,09±0,001	3,21±0,010	3,27±0,005
N1	2	3,66±0,009	3,66±0,006	3,61±0,142
	5	3,66±0,007	3,68±0,004	3,69±0,004

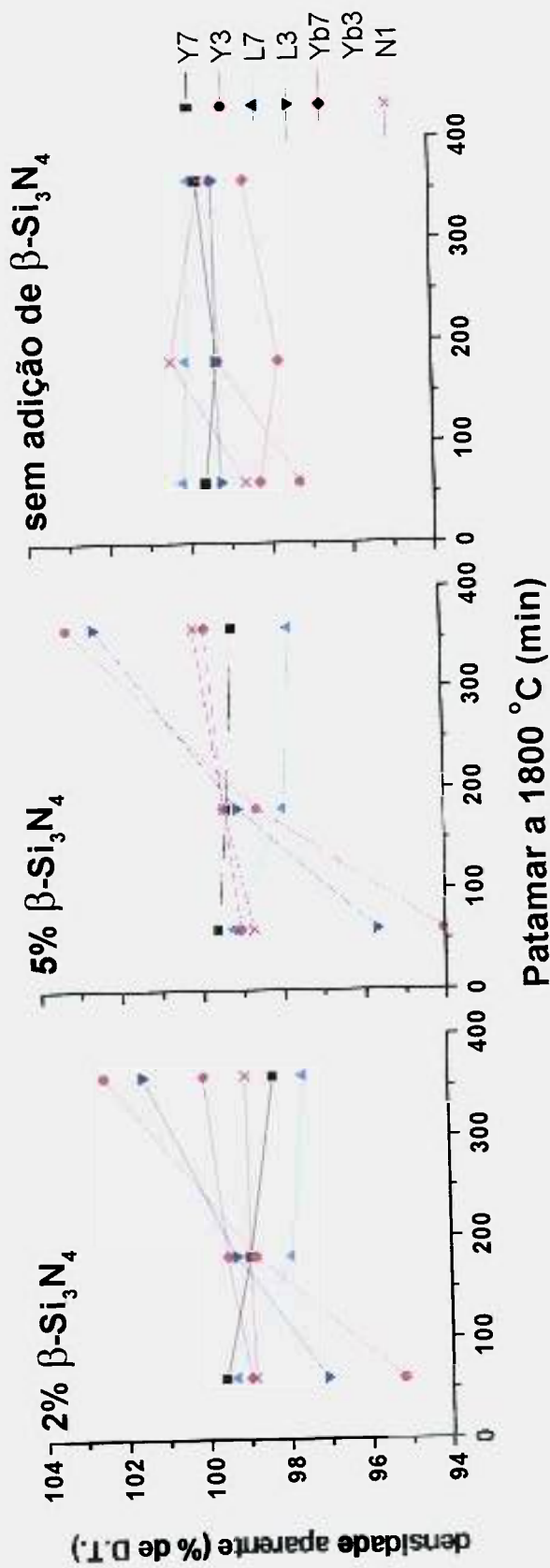
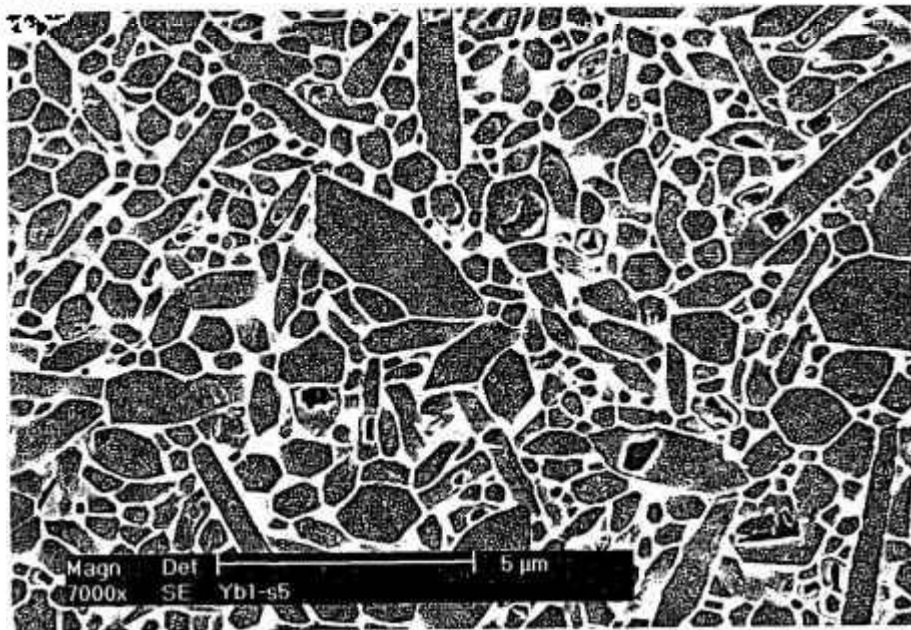


Figura III-22 - Densidade aparente das composições dopadas com 2% e 5% de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , e sem dopagem sinterizadas a 1800 °C por diferentes tempos.

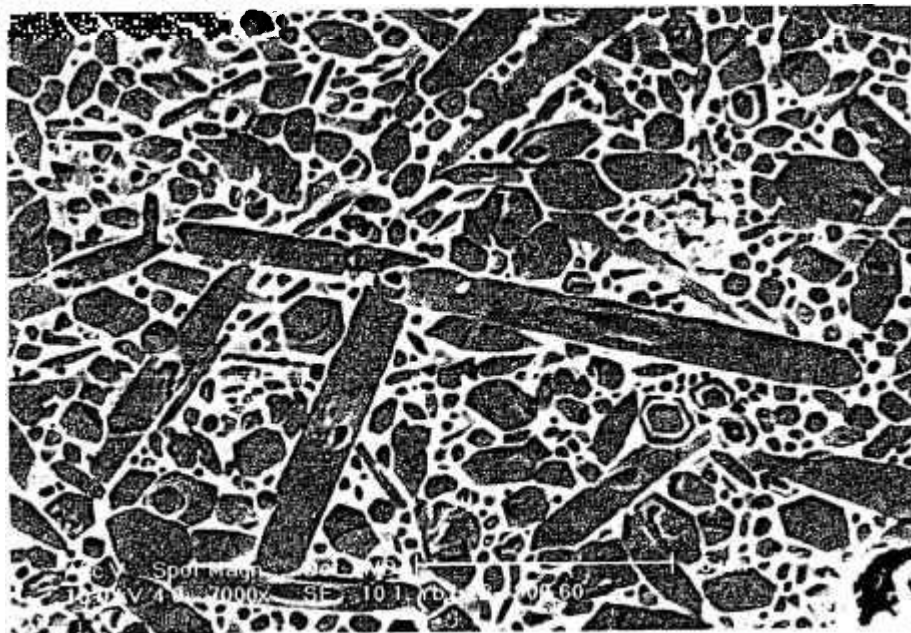
### IV.3.2 Caracterização microestrutural

A partir das micrografias obtidas por MEV, procedeu-se a análise microestrutural quantitativa de parte das amostras obtidas, sempre com a análise de ao menos 600 grãos. Com isso pode-se observar o efeito da composição e do teor dos aditivos, da temperatura de sinterização e do tempo de patamar, da introdução do patamar intermediário, e da adição de sementes de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  no desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício. Esta análise foi feita com o auxílio do programa de análise quantitativa de imagens UTHSCSA Image Tool v.3, e seus resultados serão apresentados na forma de histogramas de freqüência de diâmetros, de freqüência de razão de aspecto, e de % de área em relação ao diâmetro. Esta última forma de apresentação dos resultados relaciona a fração da área total da micrografia que é ocupada pelos grãos aos seus respectivos diâmetros, e foi inicialmente proposta por Hirosaki e co-autores<sup>[104]</sup> como a maneira mais adequada de se analisar o desenvolvimento microestrutural do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que apresenta tendência a desenvolver microestrutura com distribuição bi-modal de tamanhos de grão, sendo que, como demonstram os autores, o desenvolvimento deste tipo de microestrutura não é perceptível com a análise apenas de histogramas de freqüência de diâmetros. Com o exemplo a seguir e a avaliação dos resultados de análise microestrutural isto ficará mais claro. Nos histogramas de freqüência de diâmetro e de razão de aspecto são apresentados os valores médios obtidos para estas grandezas.

Na figura IV-23 são apresentadas duas micrografias bastante distintas, mas que apresentam valores médios de diâmetro e de razão de aspecto muito próximos. Nas figuras IV-24 e IV-25 são mostrados respectivamente os gráficos de freqüência de diâmetros e de freqüência de razão de aspecto para as duas micrografias, onde pode-se observar muita semelhança entre as curvas. Constatá-se assim que este tipo de apresentação dos resultados não permite que se faça uma avaliação precisa quanto às diferenças microestruturais. Por outro lado, ao se relacionar diâmetro com o percentual da área ocupada, como na figura IV-26, tem-se uma melhor visualização das diferenças microestruturais.

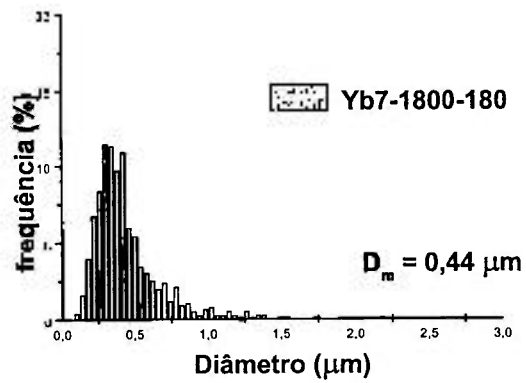


(a)  $D_m = 0,44 \mu\text{m}$      $R.A._m = 3,99$

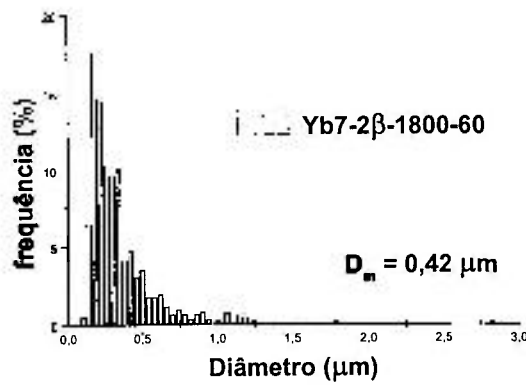


(b)  $D_m = 0,42 \mu\text{m}$      $R.A._m = 3,98$

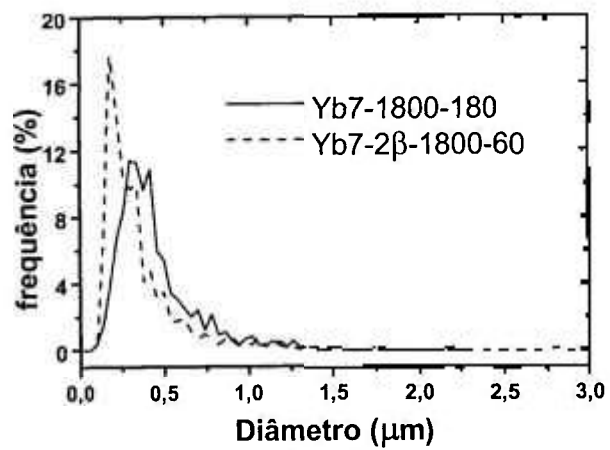
Figura IV-23 – Micrografias de amostras (a) Yb7-1800-180 e (b) Yb7-2β-1800-60.



(a)

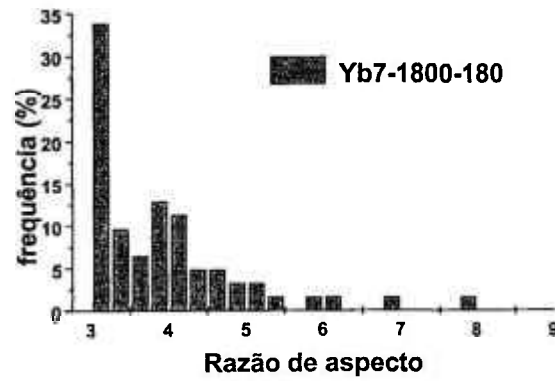


(b)

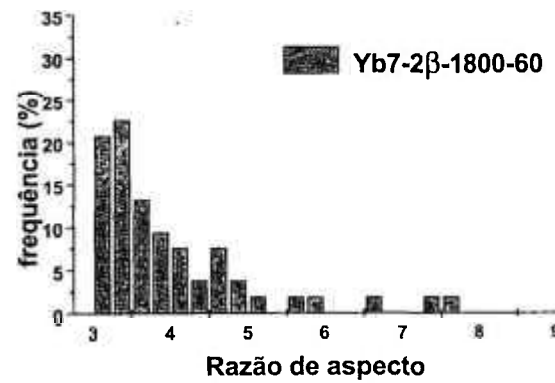


(c)

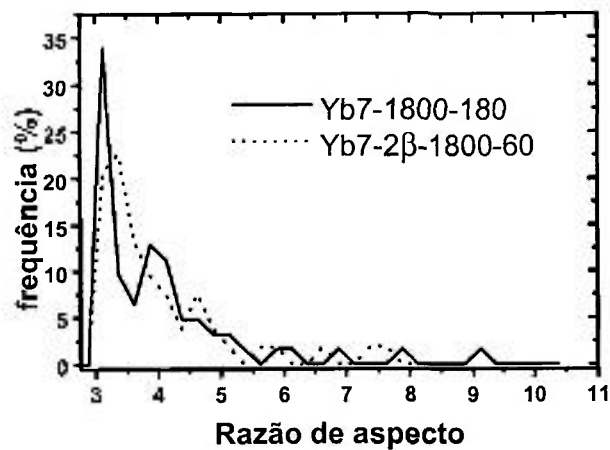
Figura IV-24 - Comparação da relação diâmetro versus frequência para as composições (a) Yb7-1800-180 e (b) Yb7-2β-1800-60.



(a)

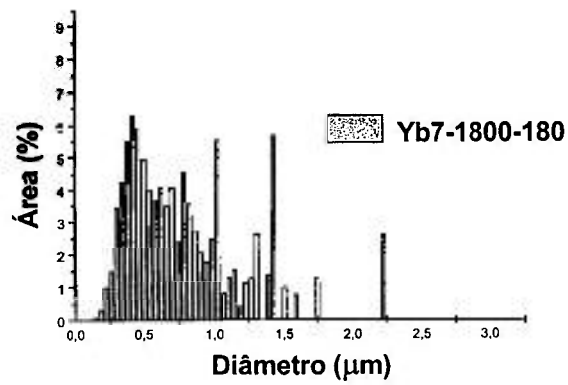


(b)

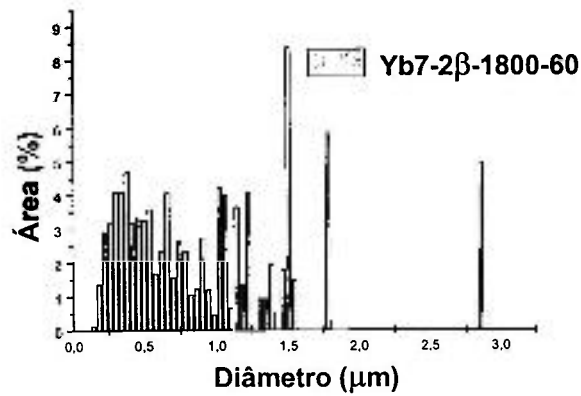


(c)

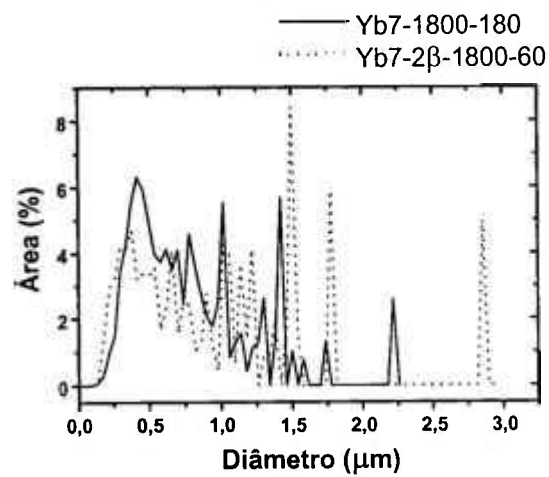
Figura IV-25 – Comparação da relação razão de aspecto versus frequência para as composições (a) Yb7-1800-180 e (b) Yb7-2β-1800-60.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-26 – Comparação da relação diâmetro versus área (%) para as composições (a) Yb7-1800-180 e (b) Yb7-2β-1800-60.

Considerando-se o que foi discutido na secção II-2-3, para a análise microestrutural quantitativa do comprimento dos grãos (e da razão de aspecto, obviamente) foram considerados apenas aqueles grãos cuja razão de aspecto aparente (no corte bidimensional) fosse maior ou igual a 3. Portanto os resultados para a razão de aspecto foram obtidos considerando-se apenas a parcela de grãos que satisfizessem esta condição. A figura IV-27 (obtida através do programa de análise quantitativa de imagens), apresenta uma micrografia típica onde são destacados os grãos que satisfazem as condições de análise. Para a análise do diâmetro pode-se considerar todos os grãos da micrografia, sendo considerado como o diâmetro, a menor dimensão detectada para o grão.

A apresentação dos resultados obtidos com a caracterização microestrutural quantitativa está dividida de modo a se discutir os diversos parâmetros de processamento já citados, que podem interferir no desenvolvimento da microestrutura. São apresentadas micrografias típicas das amostras com os respectivos gráficos relacionando as características microestruturais.

#### II.2.2.7. *Efeito do teor e composição dos aditivos*

Nas figuras IV-28 e IV-29 são apresentadas micrografias das composições L7 e L3 sinterizadas a 1580 °C por 60 e 180 minutos, onde pode-se observar a presença de porosidade, principalmente na composição com menor teor de aditivos. Relacionando-se estes tratamentos térmicos com similares da literatura, tem-se que as microestruturas apresentadas são compostas por grãos  $\alpha$  e  $\beta$ , estando-se ainda na etapa de transformação de fases, sem que já tenham se desenvolvido os grãos alongados de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nas figuras IV-30 a IV-33 são apresentados os resultados obtidos com a análise microestrutural quantitativa das composições Y7, L7 e Yb7 sinterizadas a 1580 °C por 60 e 180 minutos. Considerando-se que nesta temperatura o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> está no estágio de transformação de fases, observa-se que a composição L7 é a que apresenta diâmetros menores e com uma distribuição mais estreita. Estas figuras permitem ainda uma avaliação do efeito do patamar de sinterização, mas isso será tratado em tópico a seguir.

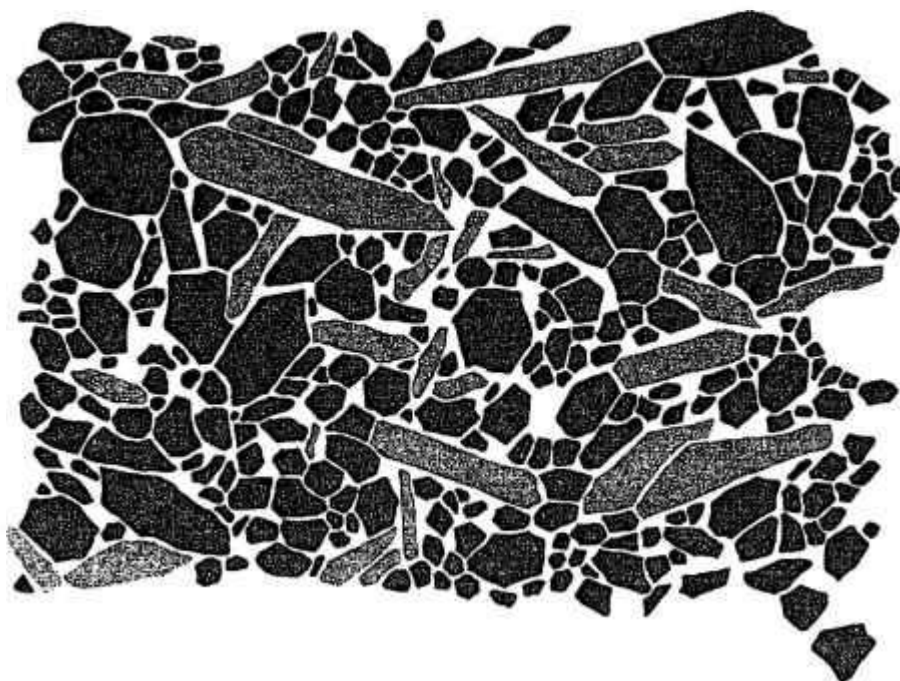
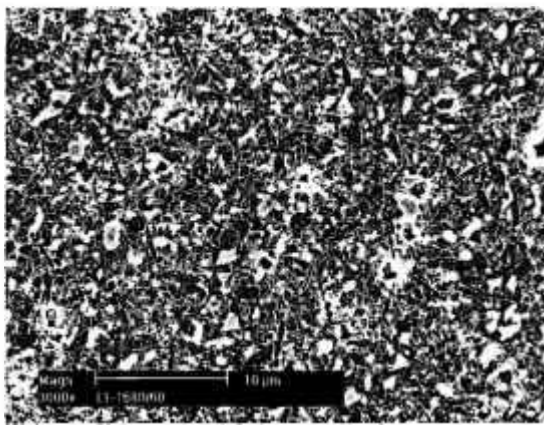


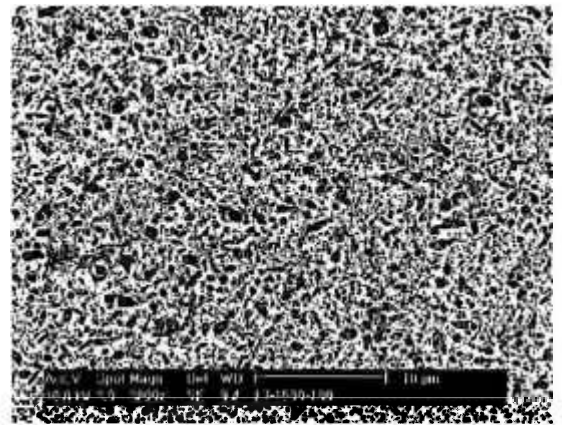
Figura IV-27 - Classificação dos grãos, em uma micrografia típica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com razão de aspecto maior ou igual a 3.

Na Figura IV-34 são apresentadas micrografias de composições contendo 3% e 7% em mol de aditivos, sinterizadas a 1800 °C por 180 minutos. Esta figura permite uma avaliação do efeito tanto do teor, quanto da composição do aditivo. Observa-se nitidamente que as amostras contendo maior teor de aditivos já apresentam, sob estas condições, grãos mais alongados. A Figura IV-35, que apresenta os dados obtidos com as composições Y7 e Y3, confirma esta observação, seja comparando-se os valores médios de diâmetro e razão de aspecto, ou a distribuição das frequências dos mesmos, mas principalmente pela comparação dos gráficos Área (%) versus diâmetro, que como já dito, são mais sensíveis ao desenvolvimento microestrutural. Na Figura IV-36 são apresentados os histogramas para as composições L7 e Yb7, de modo a se poder, em conjunto com as figuras anteriores, avaliar o efeito da composição: novamente observa-se que as composições contendo La são as que apresentam o menor diâmetro médio e com distribuição mais concentrada. Observando-se as micrografias, tanto das composições contendo 3% como 7% em mol de aditivos, vê-se que as amostras contendo La são as que apresentam microestruturas menos irregulares, no sentido de que são as que possuem o menor número de grãos alongados aparentes. Os histogramas também indicam isso: apenas 5,9% dos grãos da amostra L7 têm diâmetro acima de 0,7  $\mu\text{m}$  (valor escolhido arbitrariamente), estes percentuais são de 13,1% para Yb7 e 15,9% para Y7.

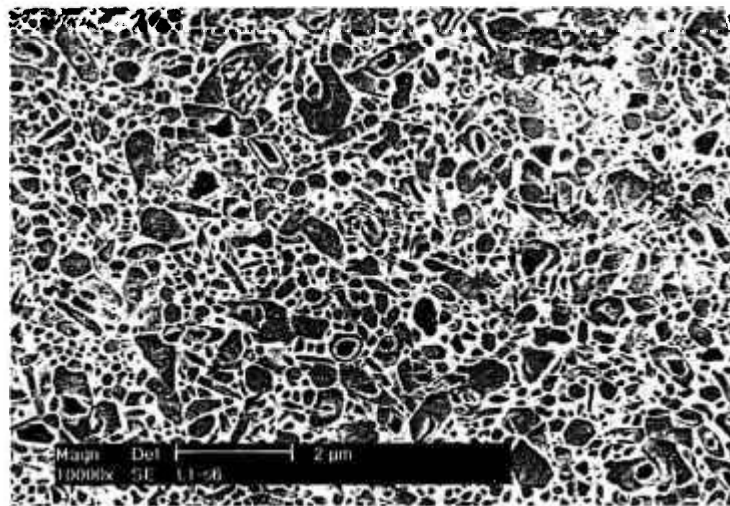
Em suma, a composição contendo La foi a que apresentou menor diâmetro médio, com uma distribuição mais estreita e maior valor médio de razão de aspecto. A composição Yb7 apresentou, em termos destas características, comportamento intermediário, enquanto Y7 apresentou maior diâmetro e menor razão de aspecto médios. Na figura IV-37 são apresentados estes mesmos resultados (diâmetro X frequência e diâmetro X área (%)) para as quatro composições (Y7, Y3, L7 e Yb7) sinterizadas a 1800 °C por 180 minutos, de modo a se poder comparar mais facilmente as características microestruturais destes materiais, e confirmar as observações anteriores.



(a) L7-1580 °C-60 minutos

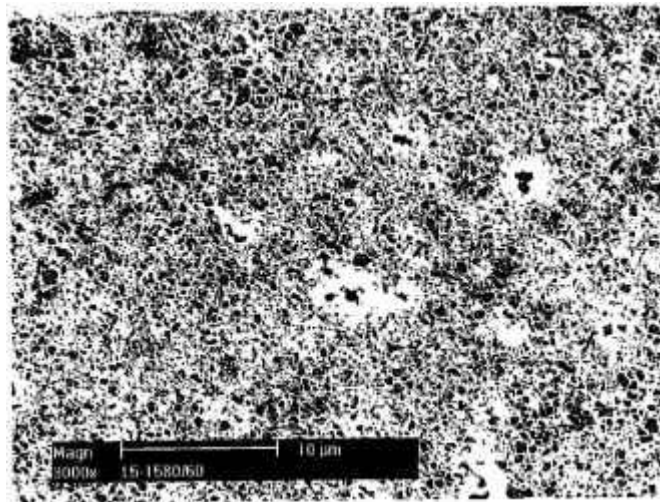


(b) L7-1580 °C-180 minutos

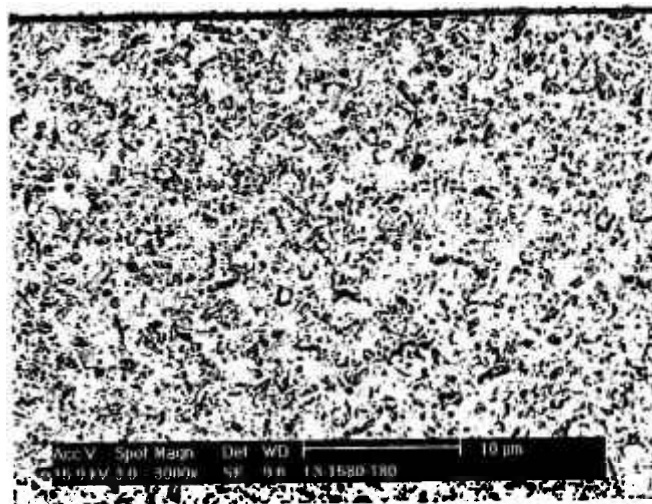


(c) L7-1580 °C-60 minutos

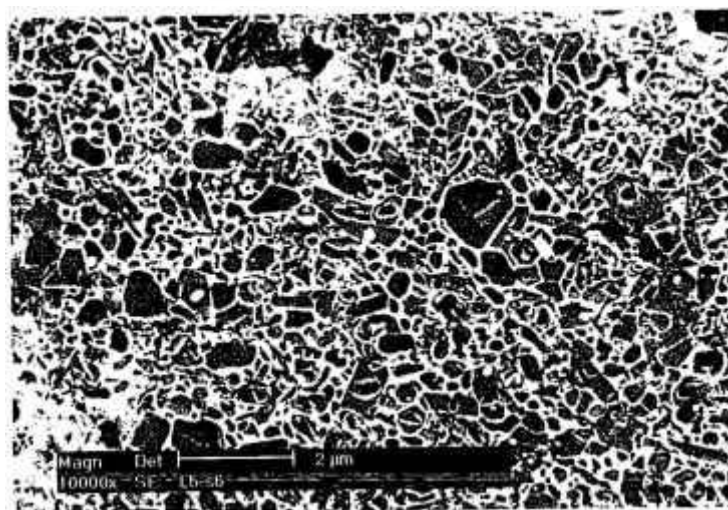
Figura IV-28 - Micrografias da composição L7 sinterizada a 1580 °C por 60 e 180 minutos.



(a) L3-1580 °C – 60 min



(b) L3-1580 °C – 180 min



(c) L3-1580 °C – 60 min

Figura IV-29 - Micrografias da composição L3 sinterizada a 1580 °C por 60 e 180 minutos.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

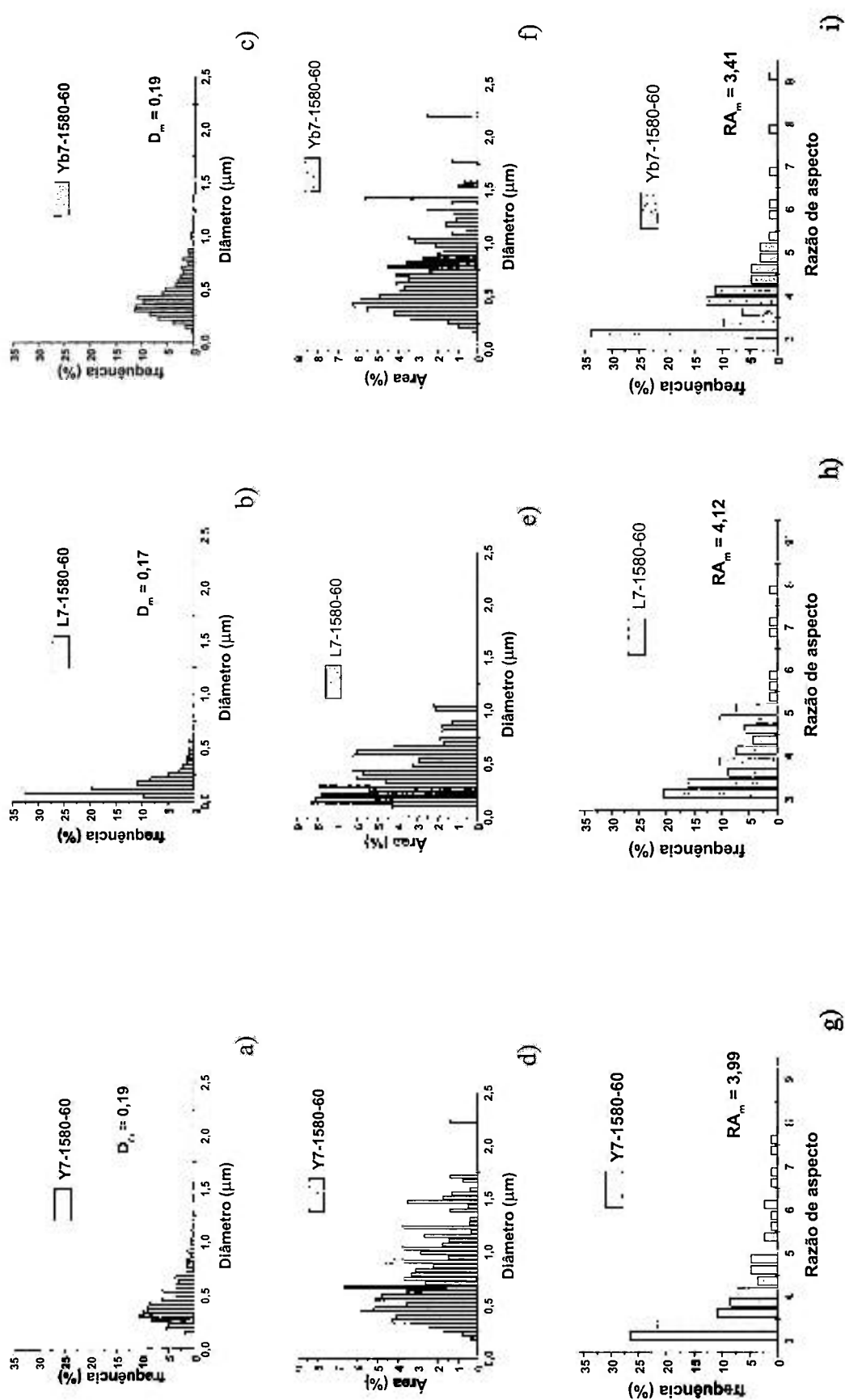
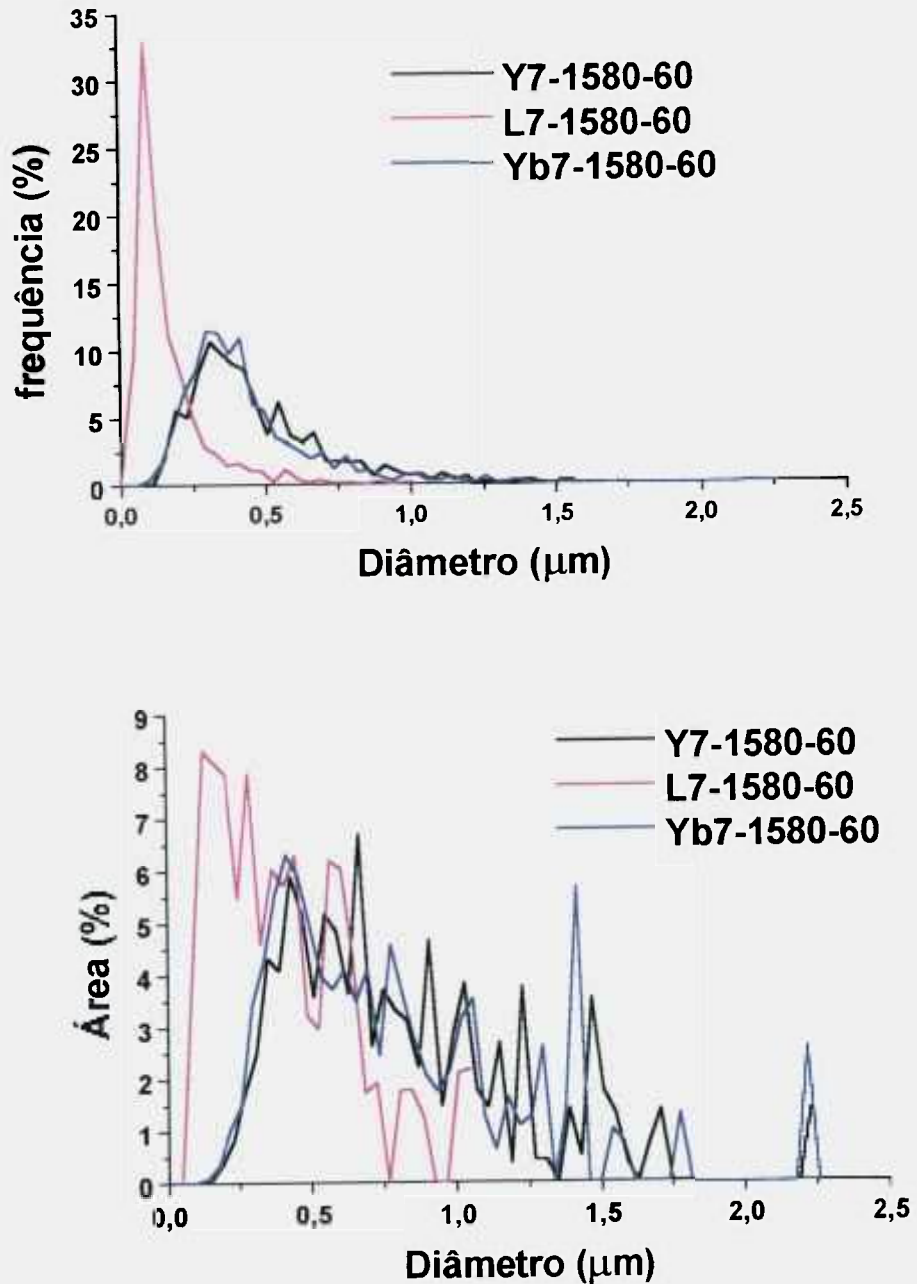


Figura IV-30 – Características microestruturais das composições Y7, L7 e Yb7 sinterizadas a 1580 °C por 60 minutos.



(b)

Figura III-31 – Efeito da composição do aditivo de sinterização nas características microestruturais do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado a  $1580^\circ\text{C}$  por 60 minutos.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

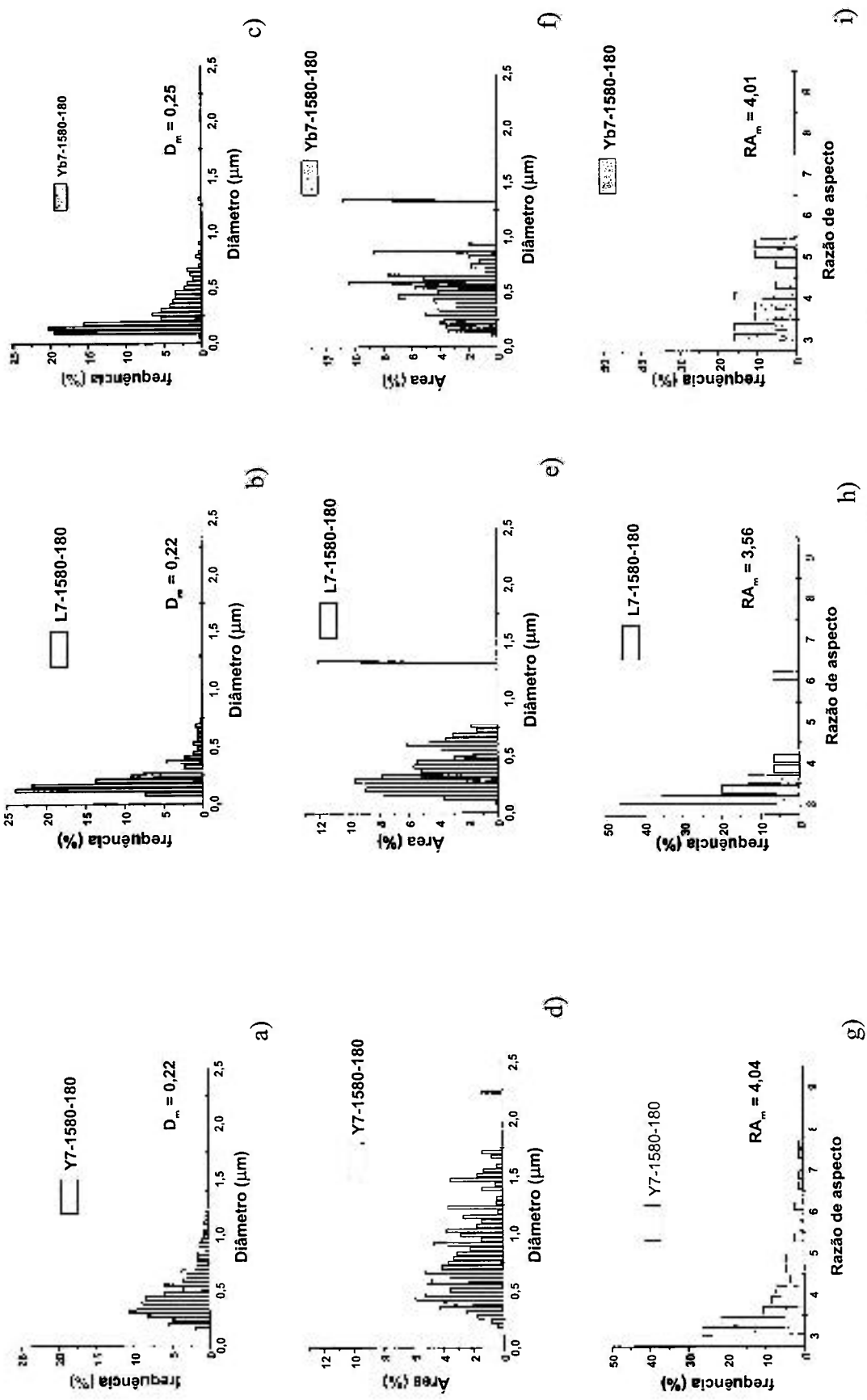
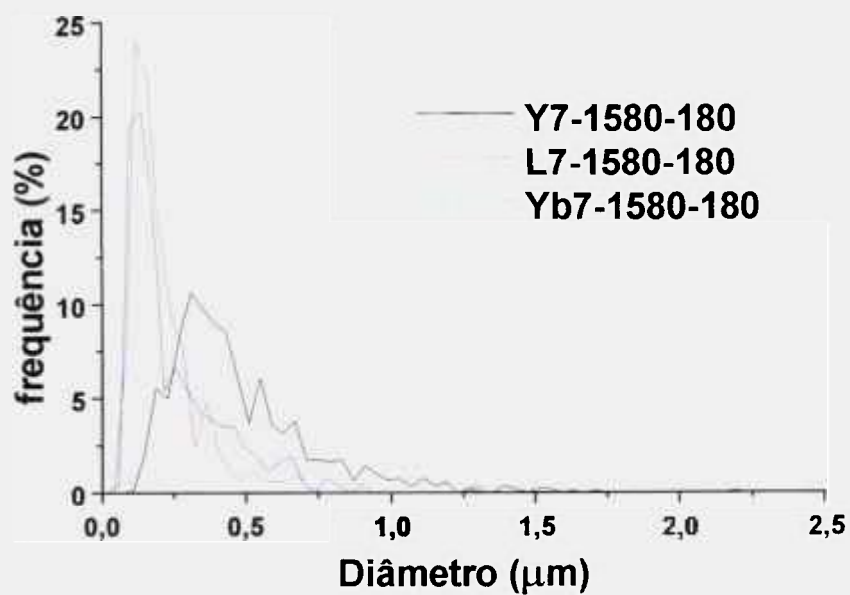
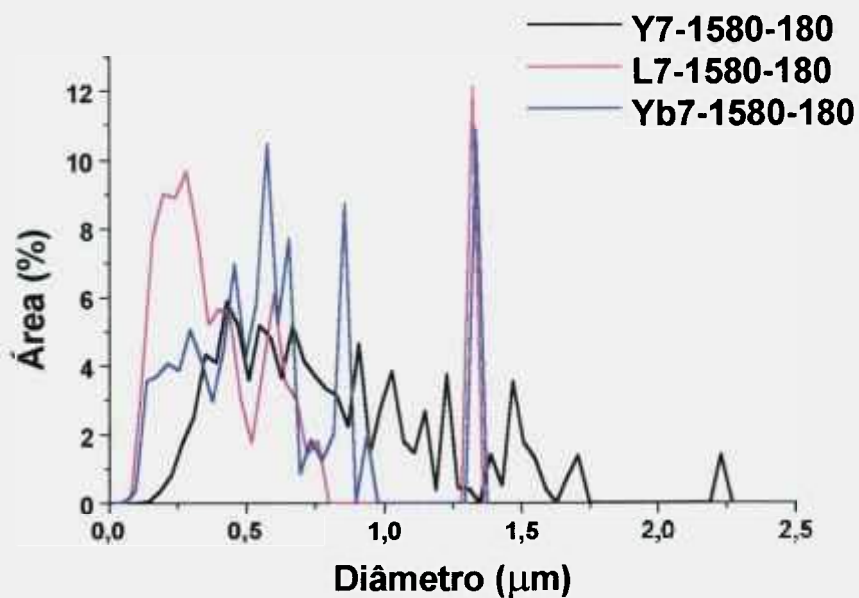


Figura IV-32 - Características microestruturais das composições Y7, L7 e Yb7 sinterizadas a 1580 °C por 180 minutos.

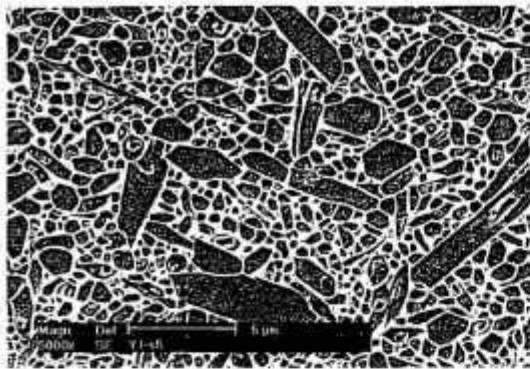


(a)

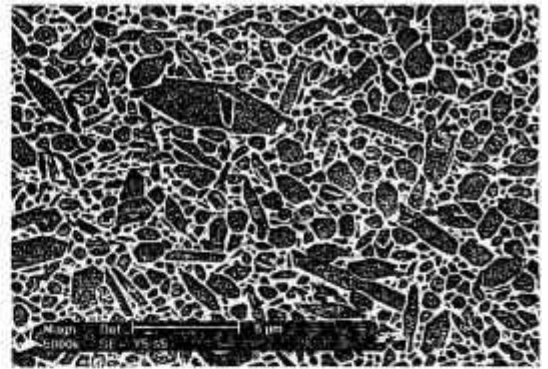


(b)

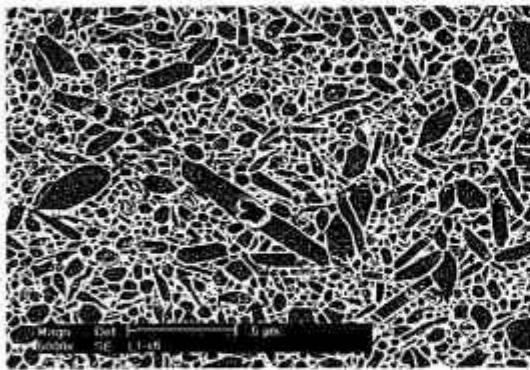
Figura III-33 - Efeito da composição do aditivo de sinterização nas características microestruturais do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado a  $1580^\circ\text{C}$  por 180 minutos.



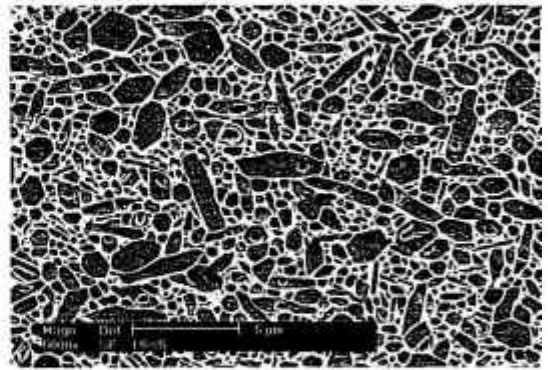
Y7



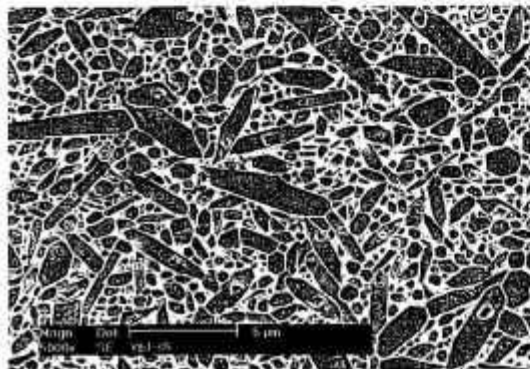
Y3



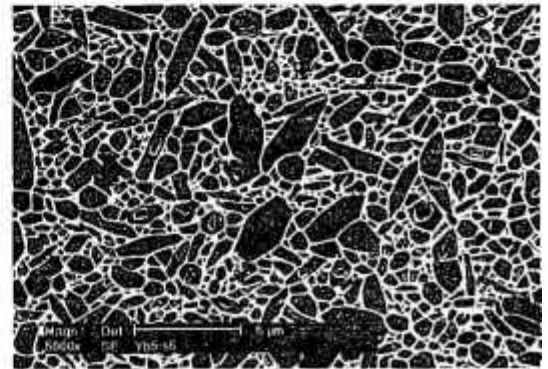
L7



L3



Yb7



Yb3

Figura IV-34 – Efeito do teor de aditivos (3% e 7% em mol); sinterização a 1800 °C por 180 minutos.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

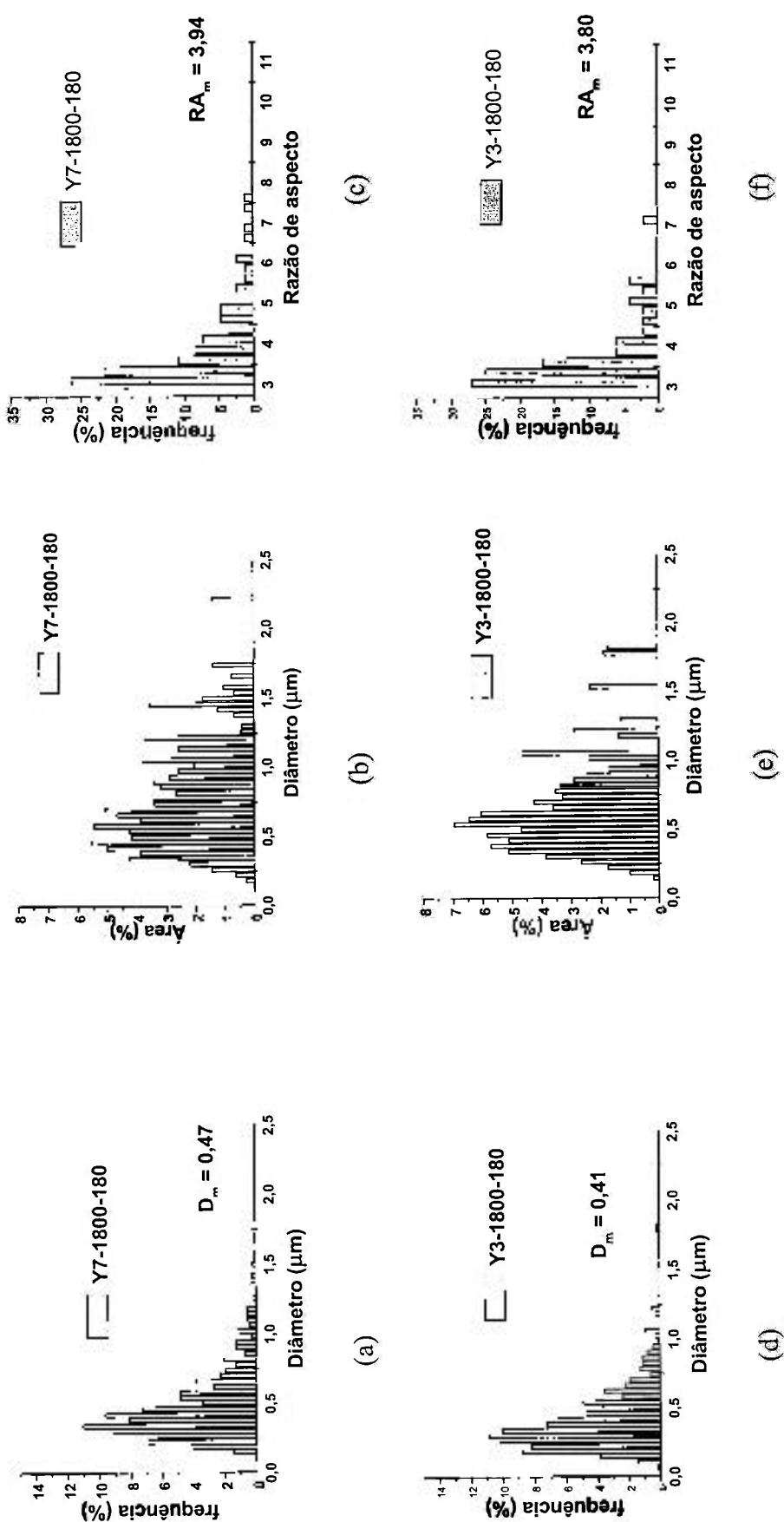
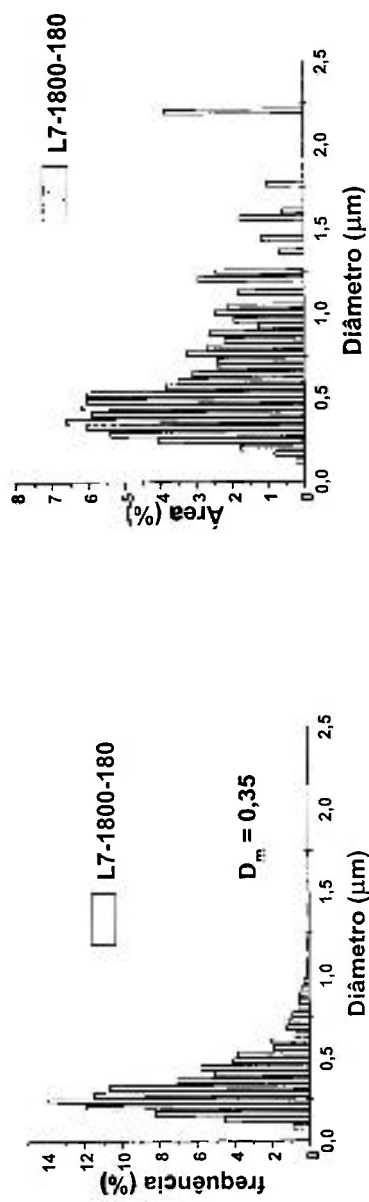
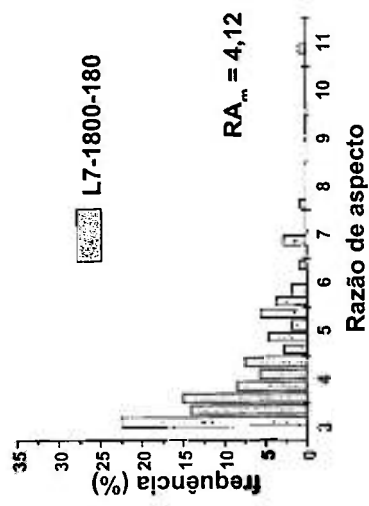


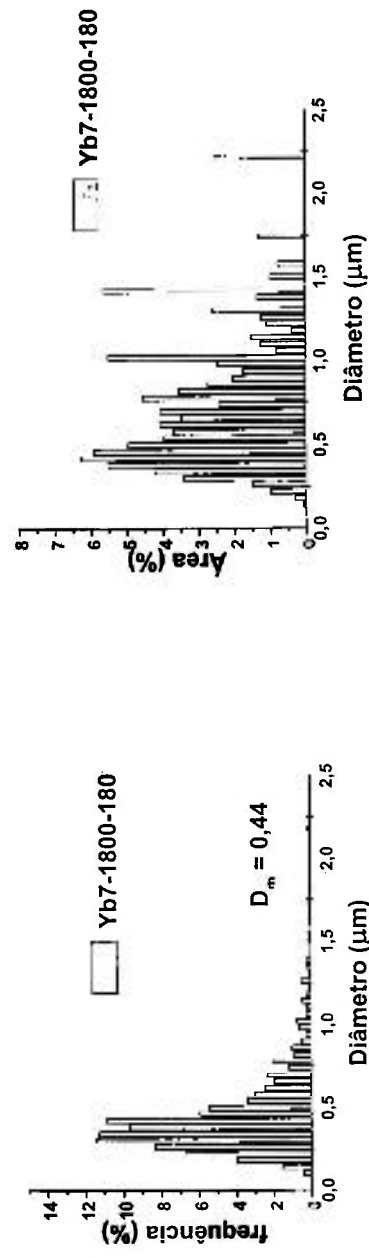
Figura IV-35 – Efeito do teor de aditivo (composições Y7 e Y3) nas características microestruturais de amostras sintetizadas a 1800 °C por 180 minutos.



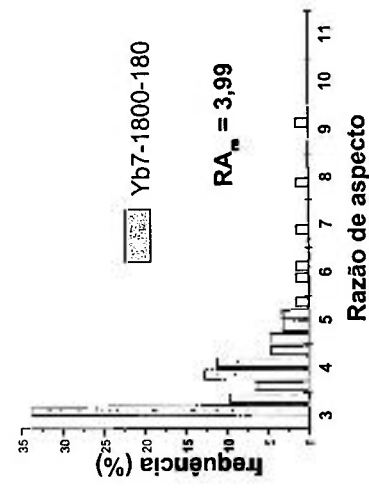
(a)



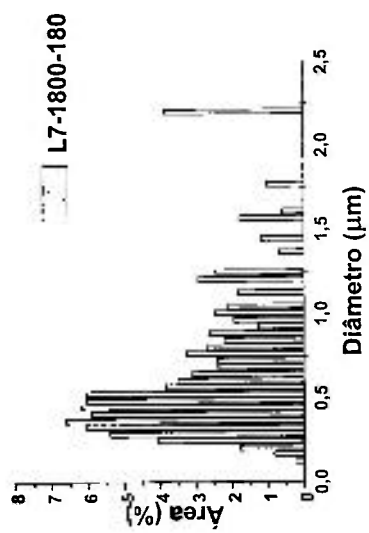
(c)



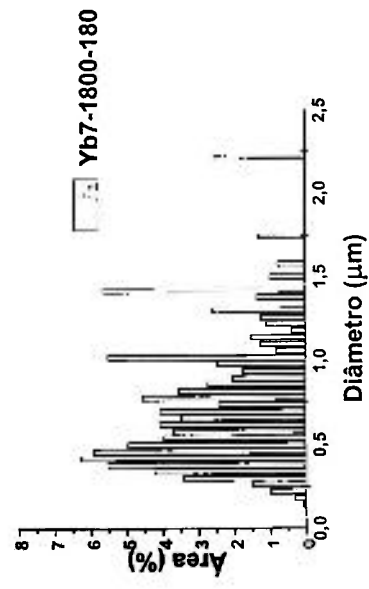
(d)



(f)

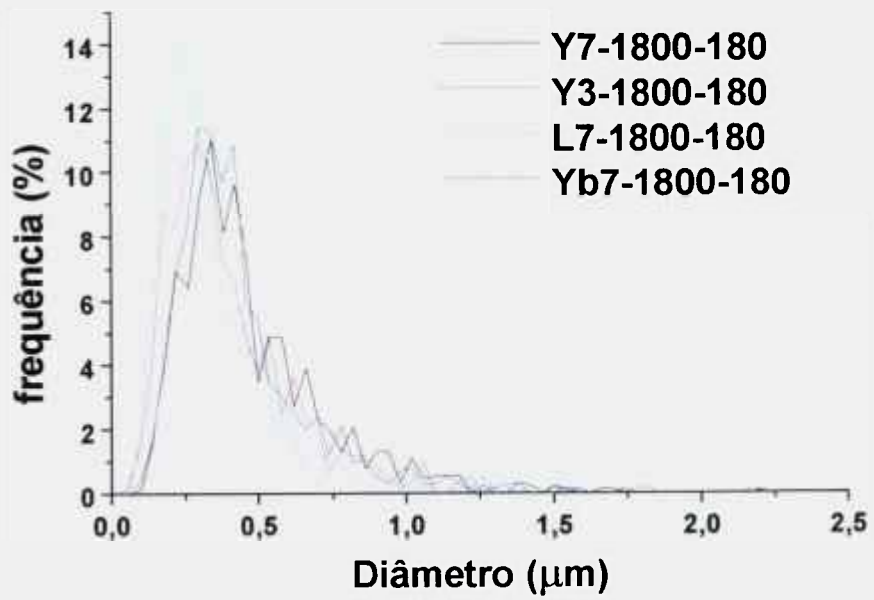


(b)

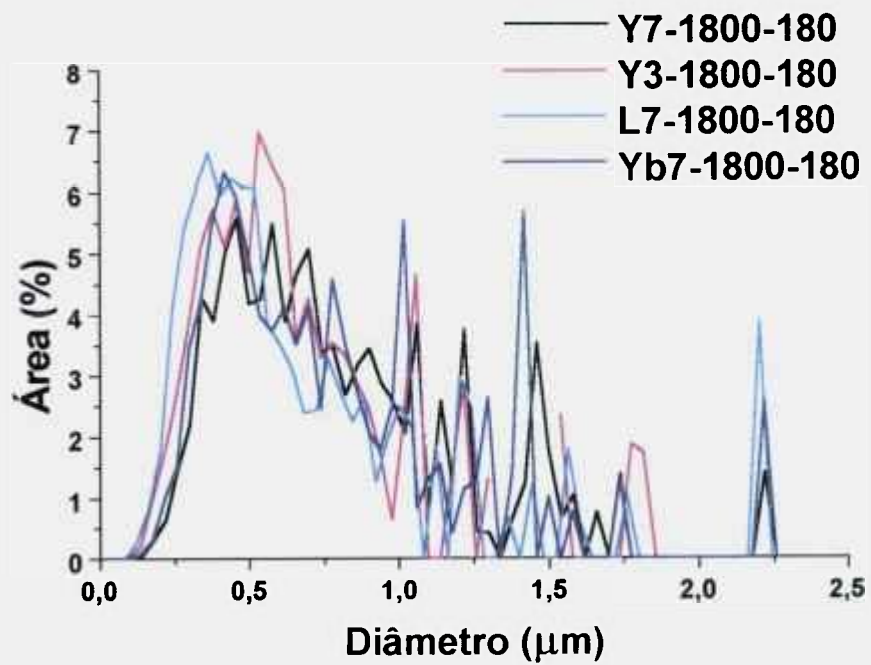


(e)

Figura IV-36 – Efeito da composição do aditivo (composições L7 e Yb7) nas características microestruturais de amostras sinterizadas a 1800 °C por 180 minutos.



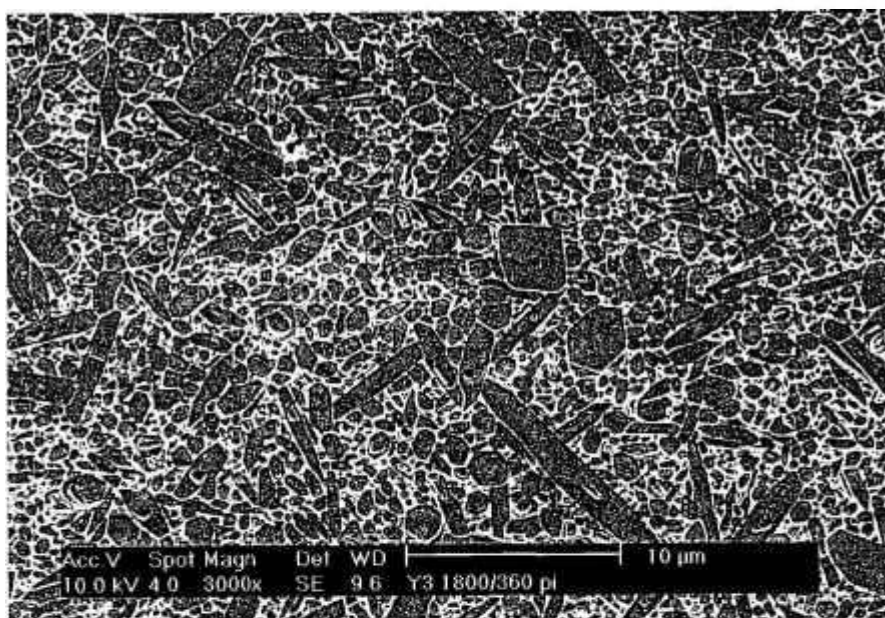
(a)



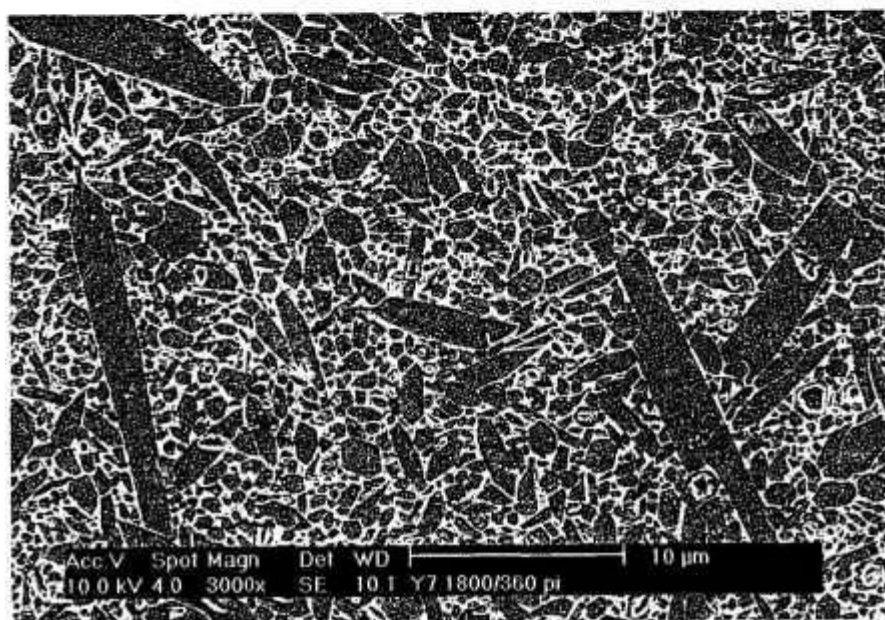
(b)

Figura III-37 - Efeito da composição do aditivo (composições Y7, Y3, L7 e Yb7) nas características microestruturais de amostras sinterizadas a 1800 °C por 180 minutos.

Considerando-se ainda o efeito do teor de aditivos, a seguir são apresentados mais dois exemplos que permitem avaliar melhor este parâmetro: as composições Y3 e Y7 tratadas, com patamar intermediário, a 1800 °C por 360 minutos (figuras IV-38, IV-39 e IV-40), e as composições Yb3 e Yb7, dopadas com 2% em peso de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e tratadas a 1800 °C por 360 minutos (figuras IV-41, IV-42 e IV-43). Se para o caso visto anteriormente, composições tratadas a 1800 °C por 180 minutos (figuras IV-35 a IV-37) observou-se que maiores teores de aditivos permitem maior ocorrência de grãos alongados, com valores médios de diâmetro e razão de aspecto maiores, isto se confirma com estes novos casos onde os tratamentos são mais severos (maior tempo de patamar) e há interferência no processo, com o intuito de se modificar o desenvolvimento microestrutural (adição de sementes e sinterização com patamar intermediário). Mais significativa que a diferença dos valores médios, é a diferença na distribuição das frequências, mais facilmente visualizada, como citado anteriormente através dos gráficos diâmetro versus Área (%), que refletem melhor as diferenças constatadas com a observação das micrografias.

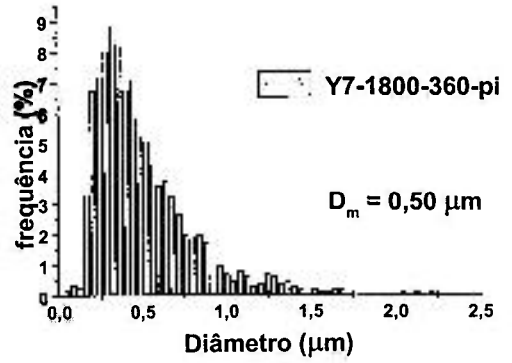
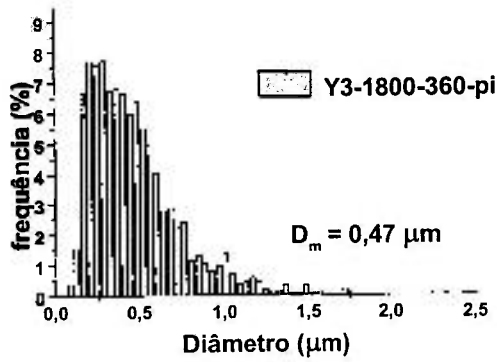


(a)

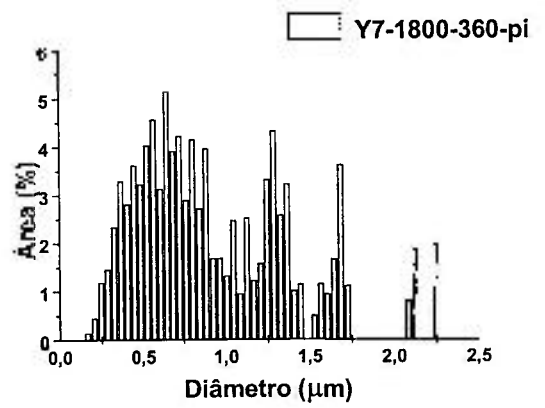
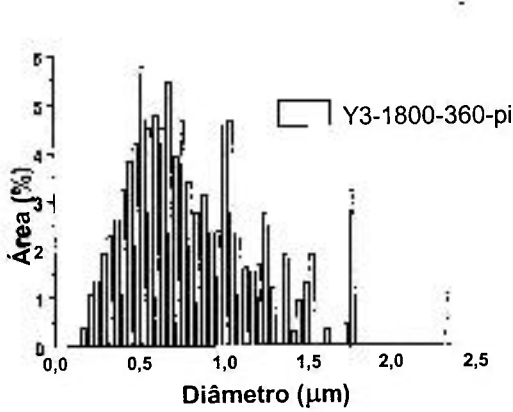


(b)

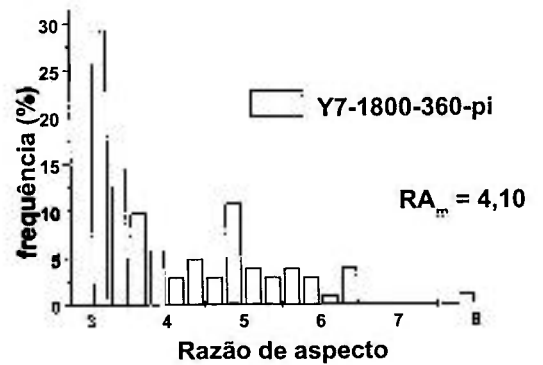
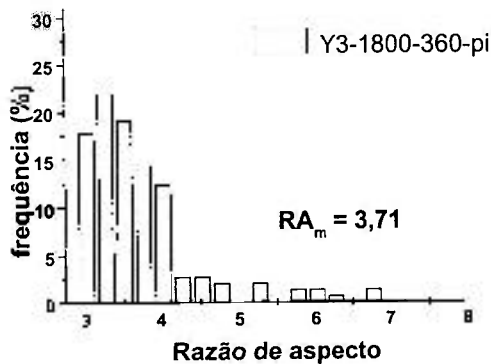
Figura IV-38 - Micrografias das composições (a) Y3 e (b) Y7, sinterizadas com patamar intermediário a 1800 °C por 360 minutos.



(a)

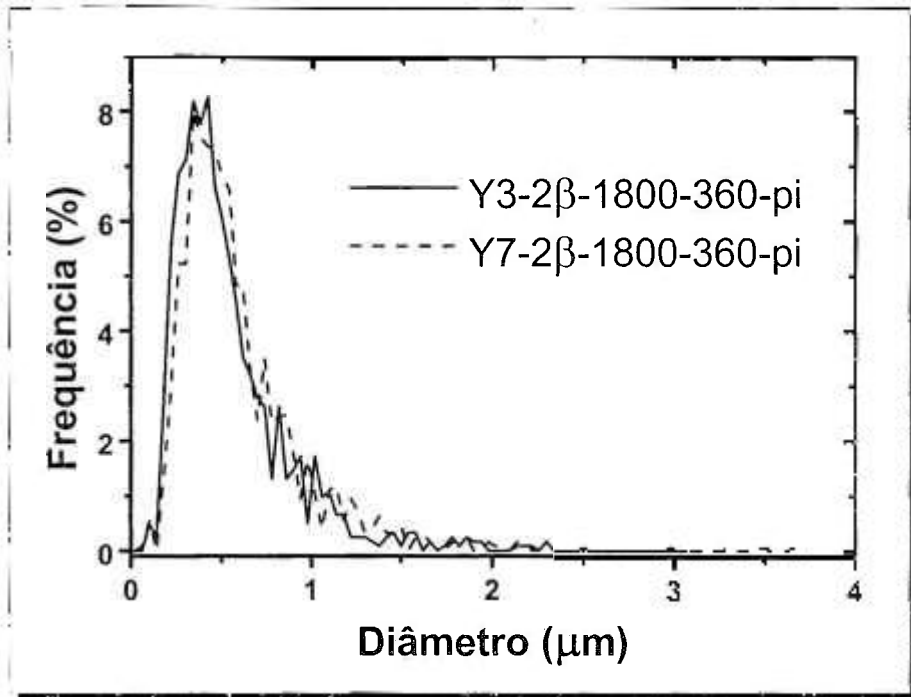


(b)

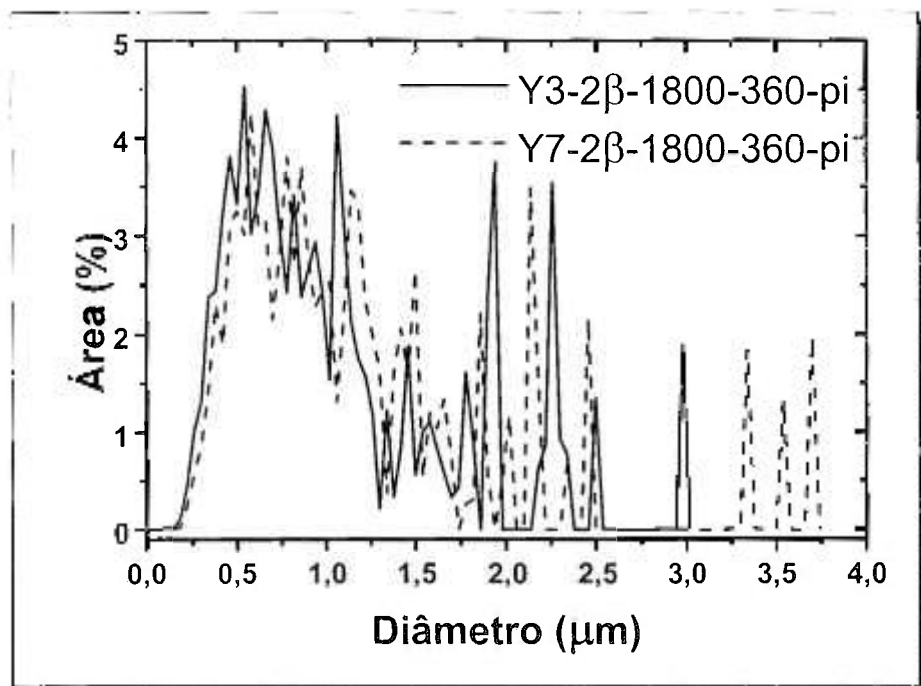


(c)

Figura IV-39 - Histogramas apresentando as características microestruturais das composições (a) Y3 e (b) Y7, sinterizadas com patamar intermediário a 1800 °C por 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área(%), e (c) razão de aspecto X frequência.

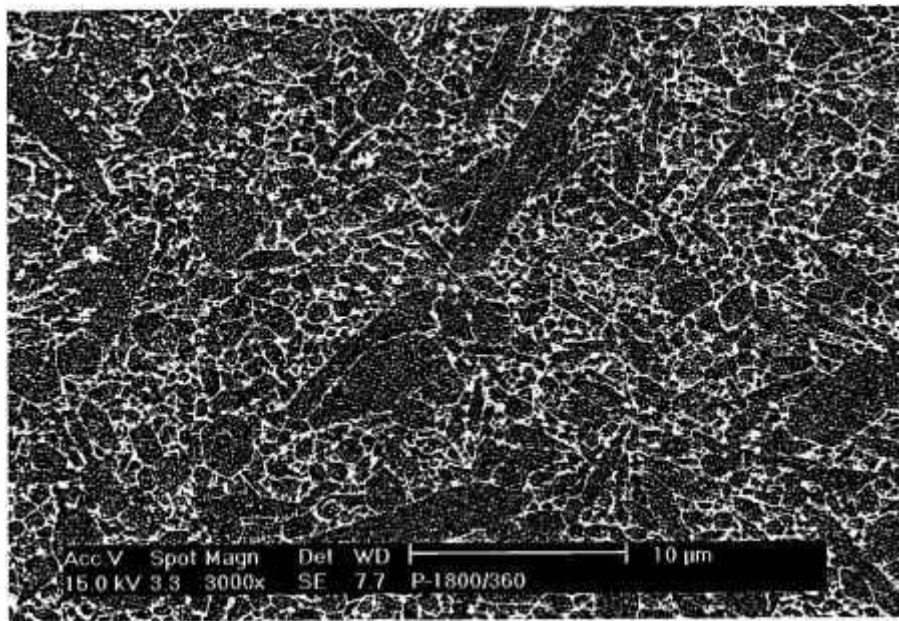


(a)

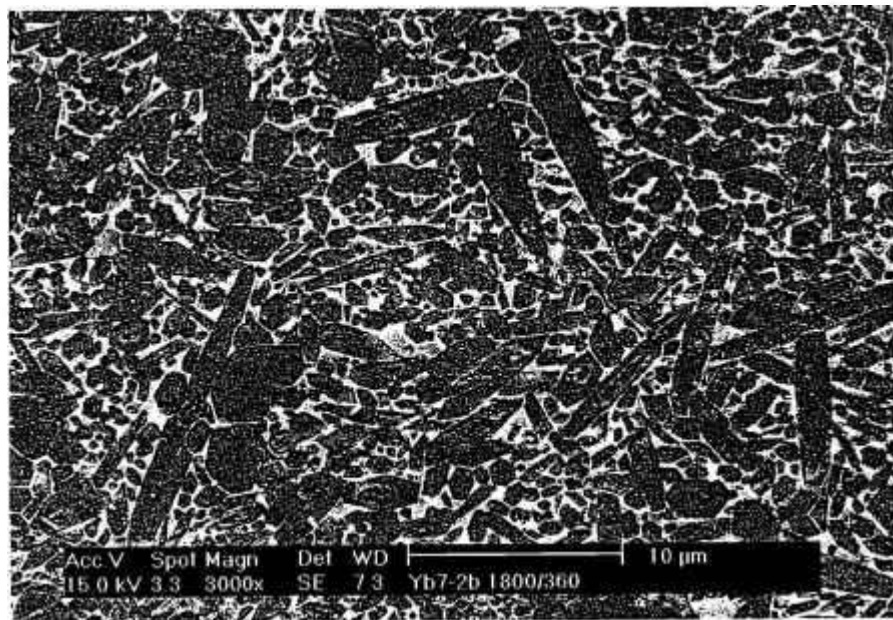


(b)

Figura IV-40 - Características microestruturais das composições Y3 e Y7, sinterizadas com patamar intermediário a 1800 °C por 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área(%).



(a)



(b)

Figura IV-41 - Micrografias das composições (a) Yb3 e (b) Yb7, dopadas com 2% de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sinterizadas a 1800 °C por 360 minutos

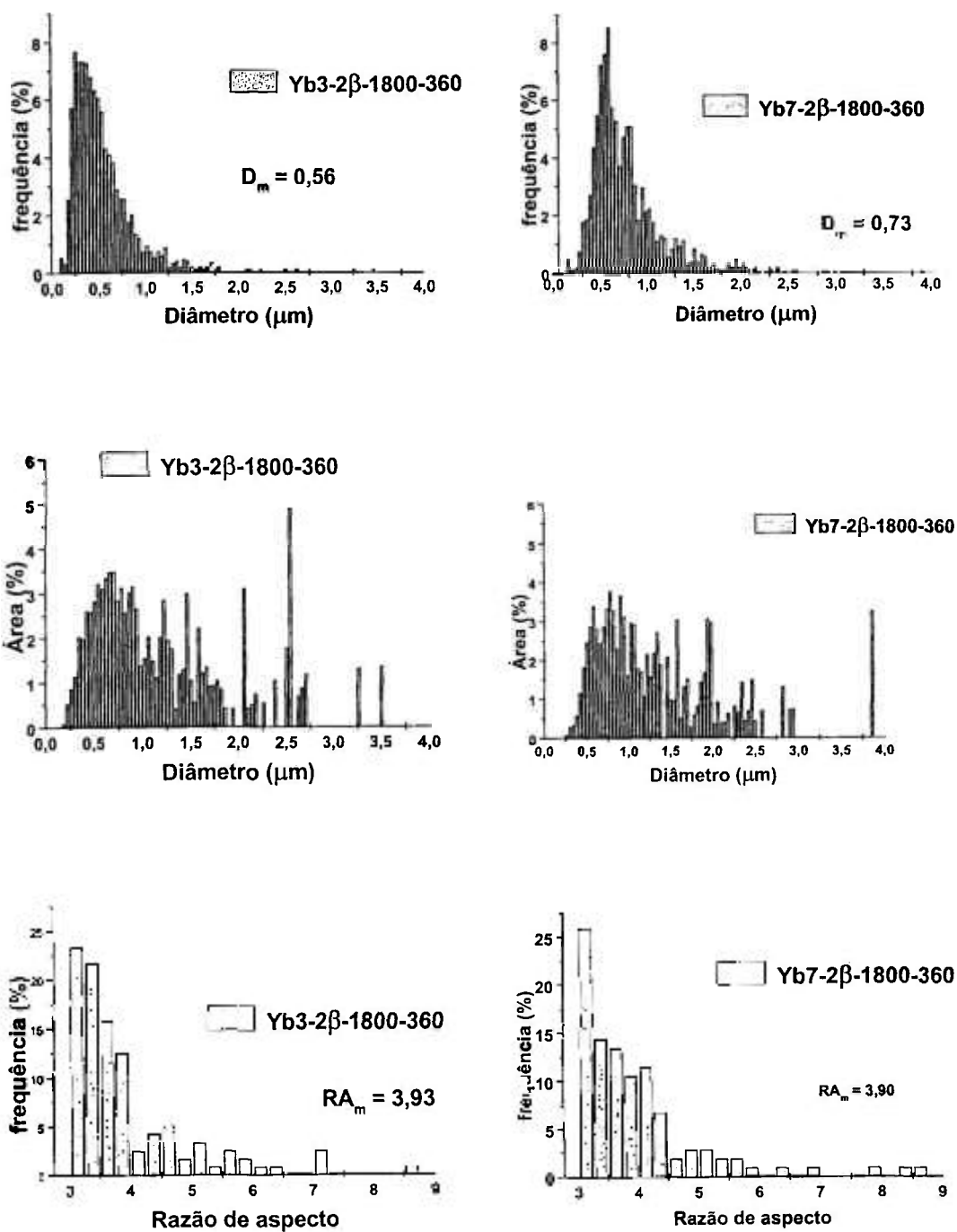
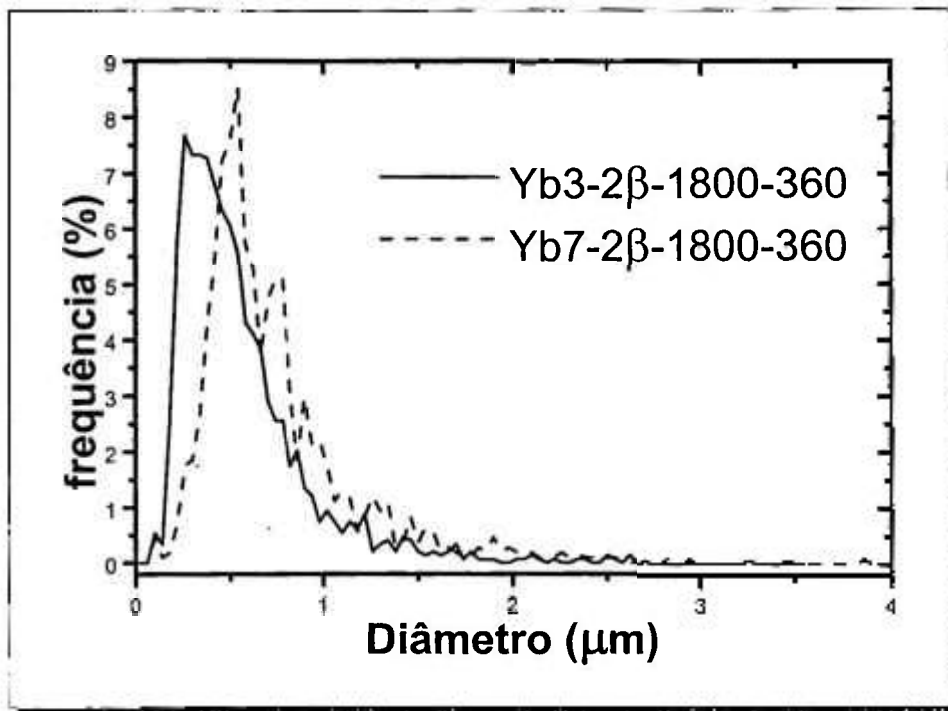
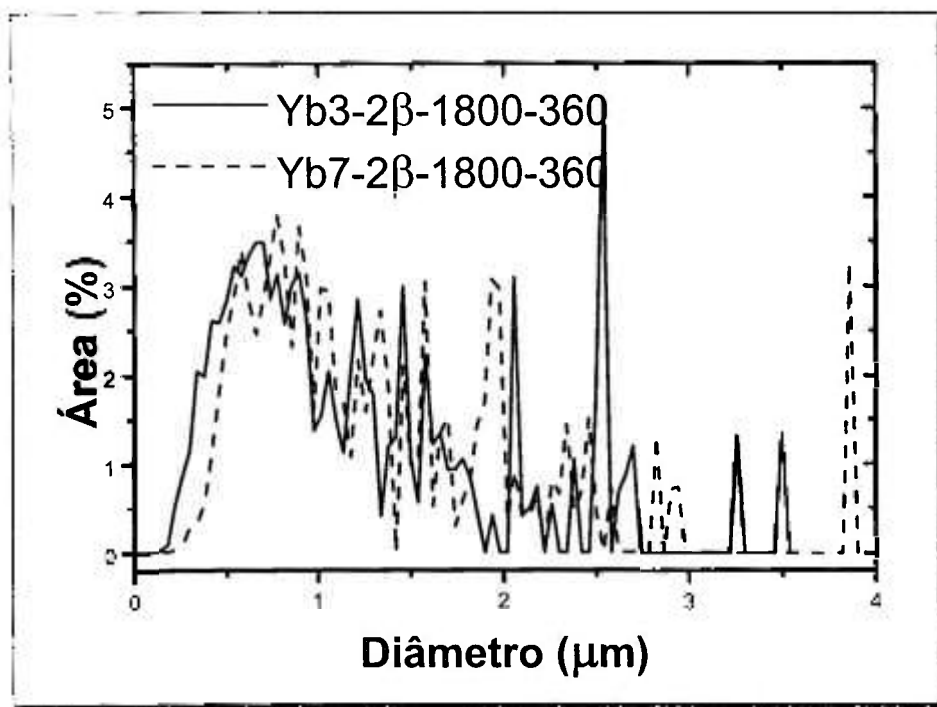


Figura IV-42 – Histogramas apresentando as características microestruturais das composições (a) Yb3 e (b) Yb7, dopadas com 2% de partículas  $\beta$ - $Si_3N_4$ , e sinterizadas a 1800 °C por 360 minutos: (a) diâmetro X freqüência, (b) diâmetro X área(%), e (c) razão de aspecto X freqüência



(a)



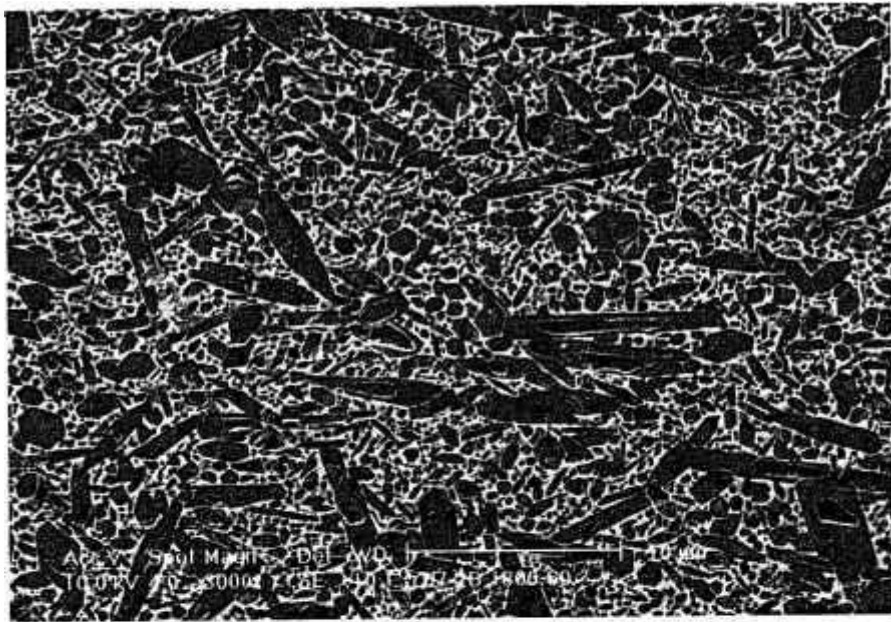
(b)

Figura IV-43 - Características microestruturais das composições Yb3 e Yb7, dopadas com 2% de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e sinterizadas a 1800 °C por 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área(%).

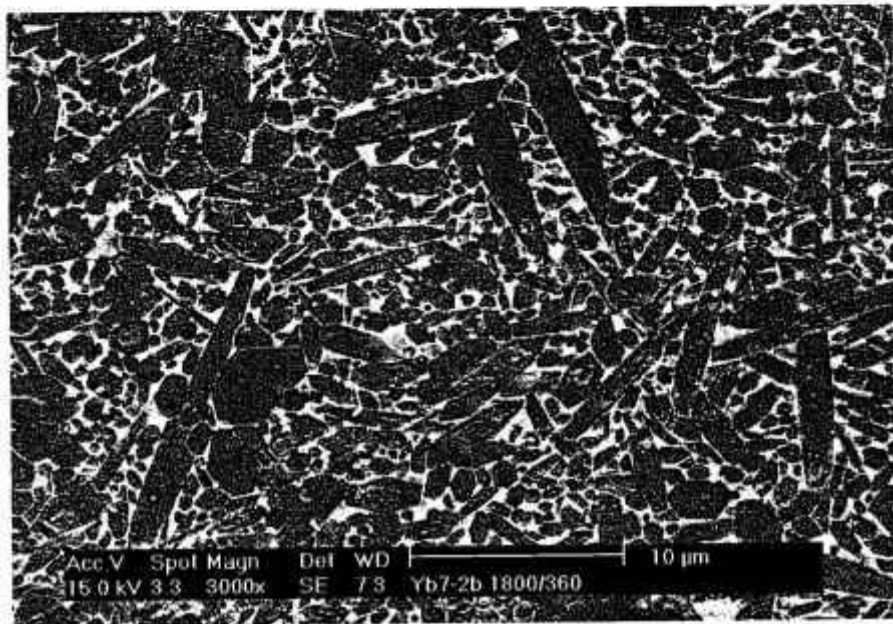
### II.2.2.8. Efeito do tempo de sinterização

A seguir são apresentados exemplos de como o tempo de sinterização interfere no desenvolvimento microestrutural. Nas figuras IV-44, IV-45 e IV-46 são mostradas respectivamente as micrografias, os histogramas e gráficos relacionados às características microestruturais de amostras da composição Yb7 dopada com 2% de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Yb7-2 $\beta$ ) sinterizada a 1800 °C por dois diferentes tempos (60 minutos e 360 minutos). As figuras seguintes apresentam as micrografias (figura IV-47), os histogramas (figura IV-48) e os gráficos (figura IV-49) de amostras da composição L7, sinterizada, com patamar intermediário, a 1800 por 60 e 360 minutos. Para os dois casos se observa um aumento do diâmetro médio e de sua distribuição com o tempo (bem mais acentuado para o caso da composição Yb7-2 $\beta$ ); novamente se verifica que o histograma relacionando % de área versus diâmetro é mais sensível às mudanças microestruturais.

Comparando-se os comportamentos destas duas composições, Yb7-2 $\beta$  e L7, sinterizadas a 1800 °C por 60 e 360 minutos (apesar de L7 experimentar ainda o patamar intermediário na sinterização), poder-se-ia afirmar que o efeito de tempo no desenvolvimento microestrutural foi mais acentuado para a composição contendo sementes de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para que esta afirmação seja comprovada é necessário mostrar que esta diferença de comportamento não é devido à composição do aditivo (L7 e Yb7), nem ao patamar intermediário: nas figuras IV-36 e IV-37 pode-se avaliar que a diferença de comportamento com estas duas composições, tratadas a 1800 °C por 180 minutos, não é suficiente para provocar as diferenças constatadas; em outras palavras, o fato de na composição do aditivo, o lantanídeo ser La ou Yb não acarreta em diferenças tão significativas no desenvolvimento microestrutural. A influência da introdução do patamar intermediário será visto em tópico a seguir, mas pode-se adiantar que sua interferência no desenvolvimento da microestrutura também não é tão significativa. Outras composições, e sob outras condições deverão ser analisadas para que se possa afirmar com segurança quanto à relação entre o tempo de sinterização e outros parâmetros de processo, já que sempre há a possibilidade de que o fenômeno observado seja provocado por uma conjunção de fatores.

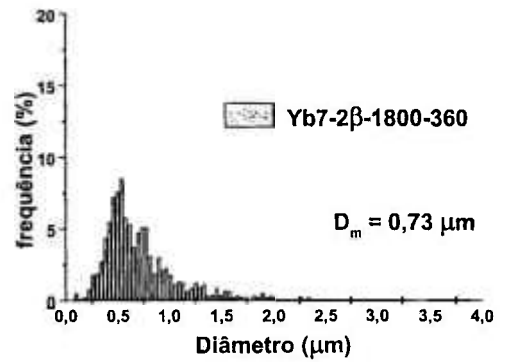
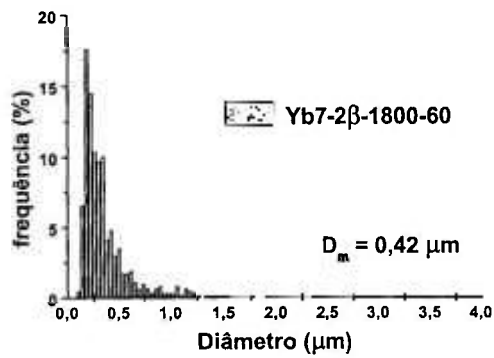


(a)

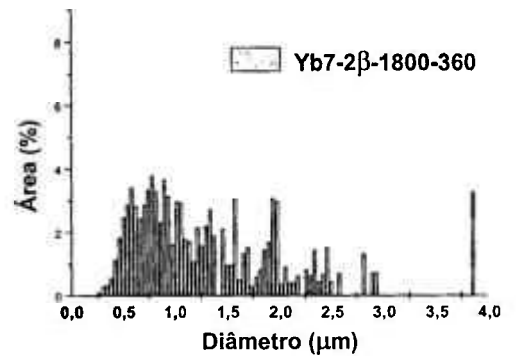
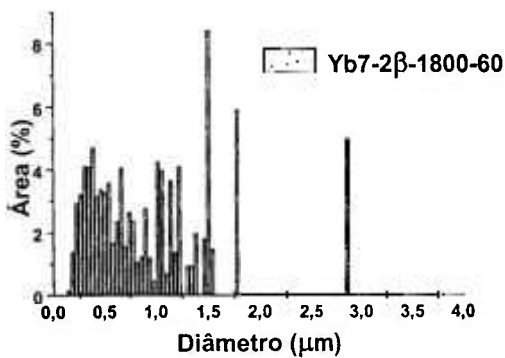


(b)

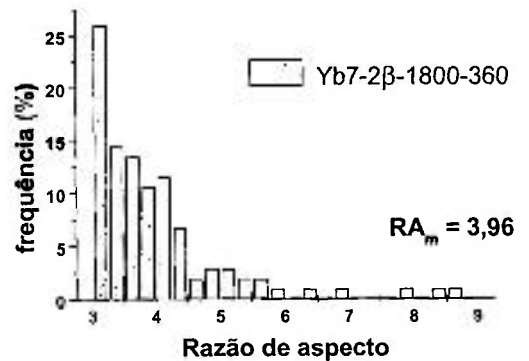
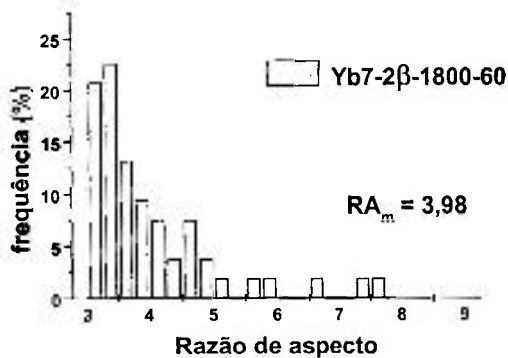
Figura IV-44 - Micrografias da composição Yb7, dopada com 2% de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sinterizada a 1800 °C por (a) 60 e (b) 360 minutos



(a)

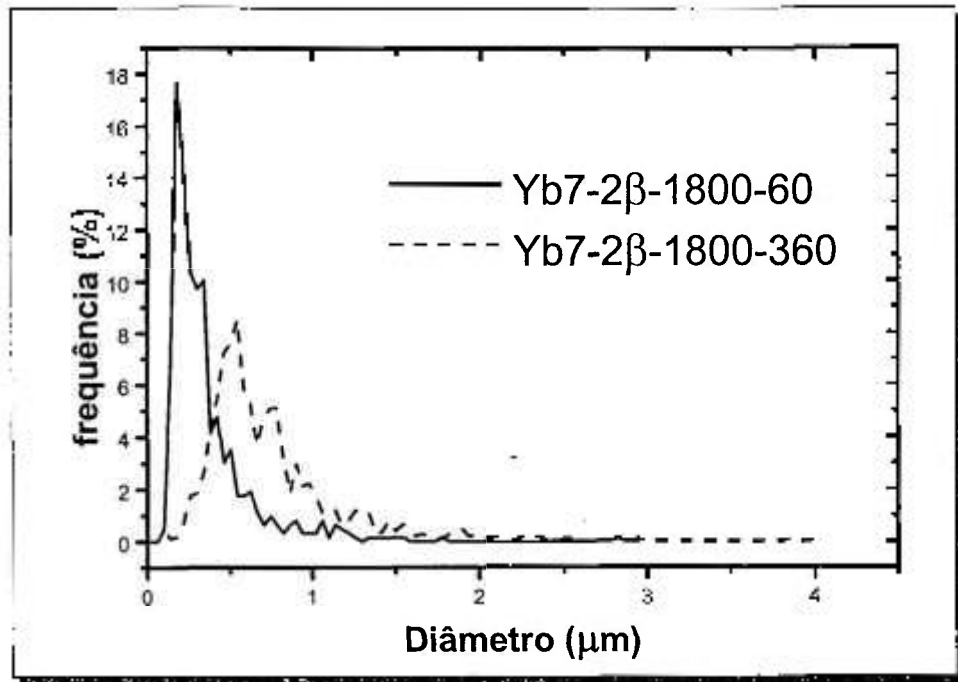


(b)

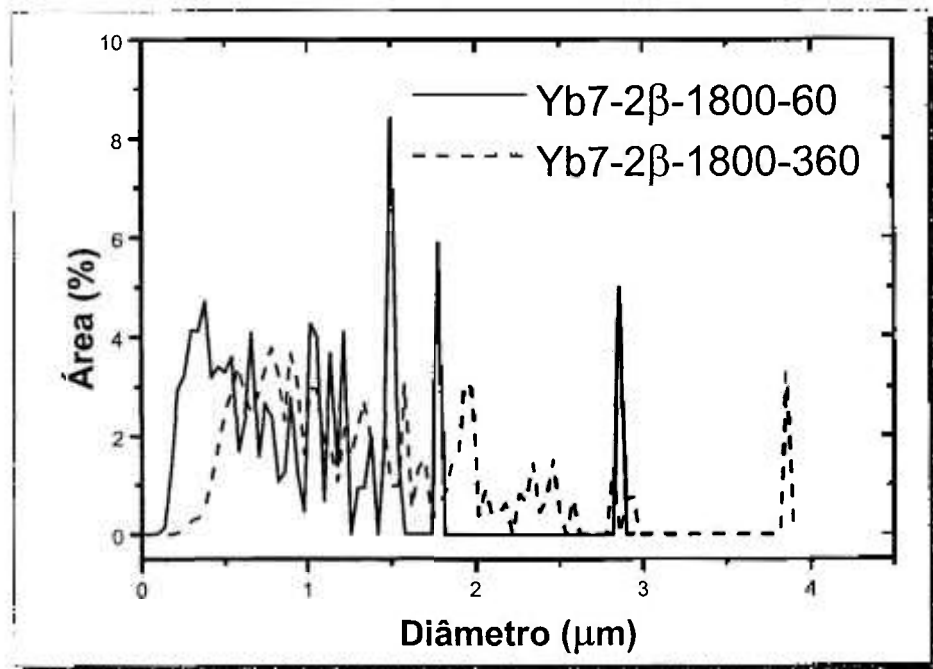


(c)

Figura IV-45 - Histogramas apresentando as características microestruturais da composição Yb7, dopada com 2% de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizada a 1800 °C por 60 e 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%), e (c) razão de aspecto X frequência.

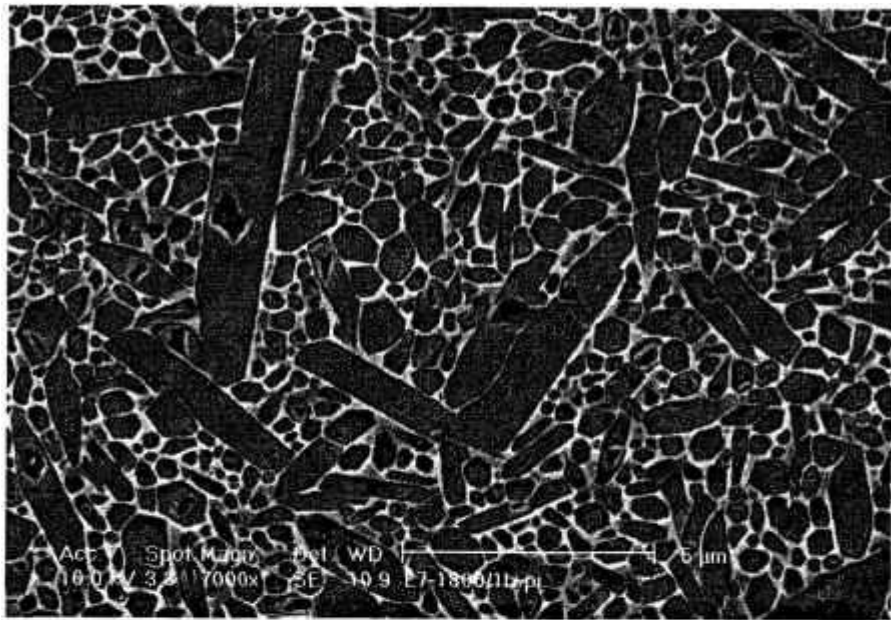


(a)

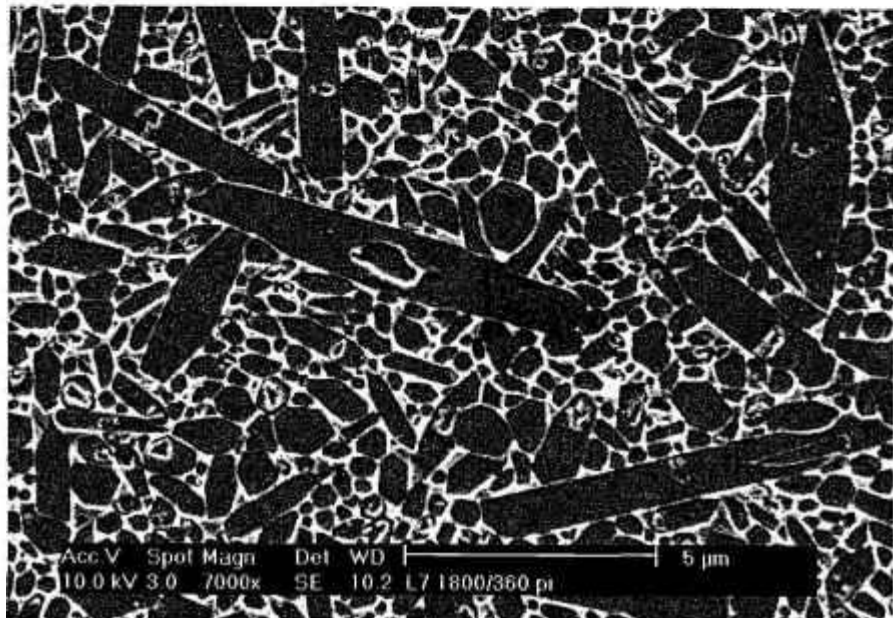


(b)

Figura IV-46 - Características microestruturais da composição Yb7, dopada com 2% de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizada a 1800 °C por 60 e 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área(%).

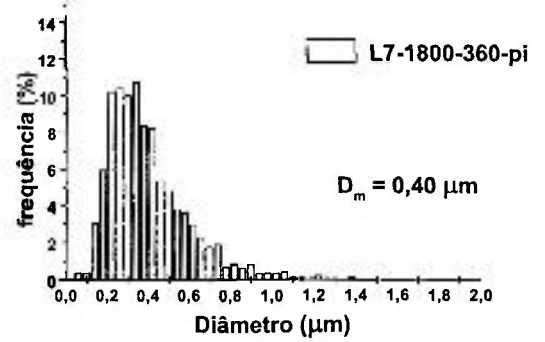
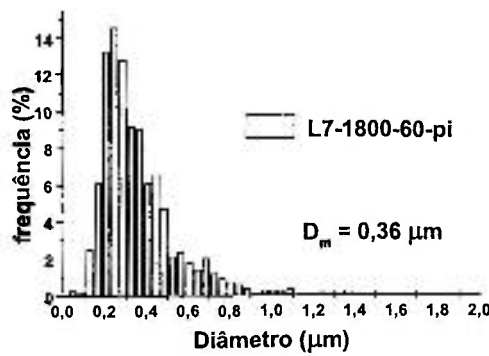


(a)

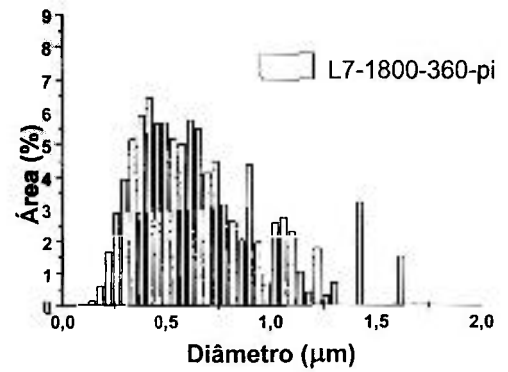
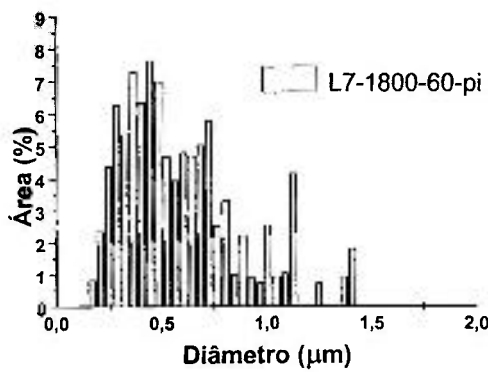


(b)

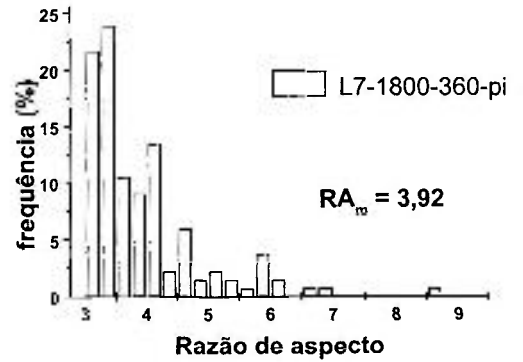
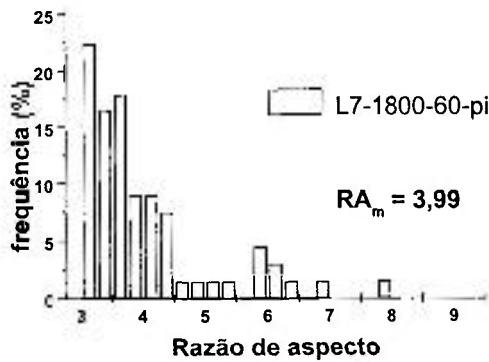
Figura IV-47 - Micrografias da composição L7 sinterizada com patamar intermediário, a 1800 °C por (a) 60 e (b) 360 minutos.



(a)

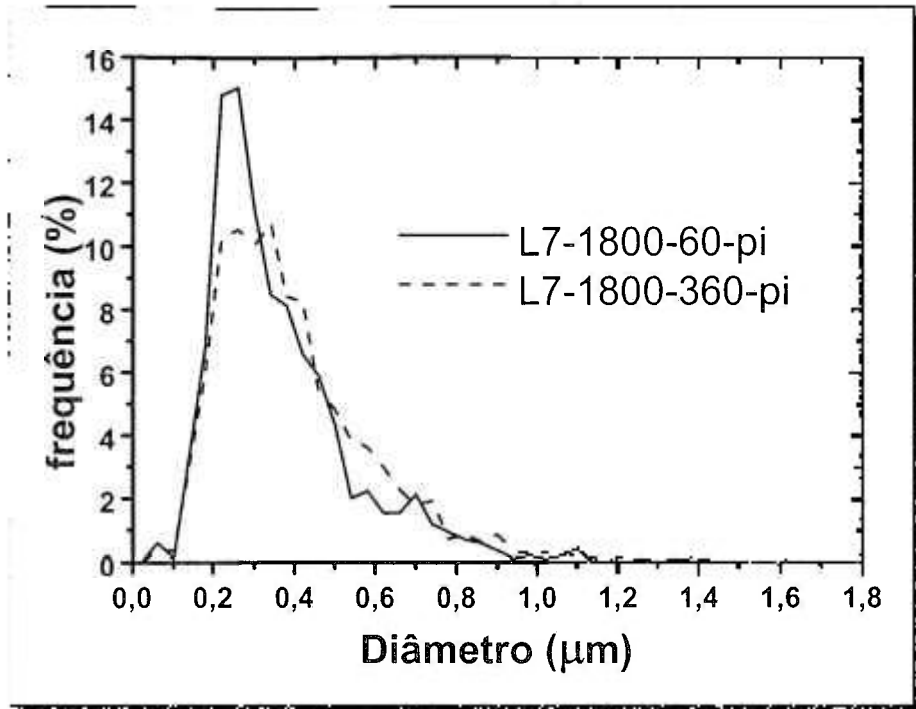


(b)

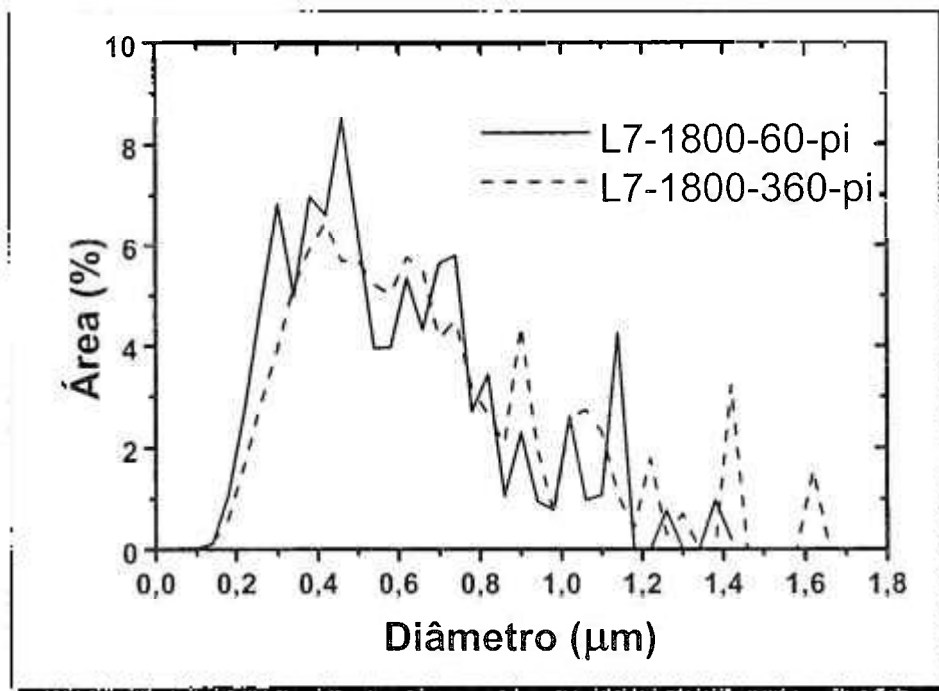


(c)

Figura IV-48 - Histogramas apresentando as características microestruturais da composição L7 sinterizada com patamar intermediário, a 1800 °C por 60 e 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área(%), e (c) razão de aspecto X frequência.



(a)



(b)

Figura IV-49 - Características microestruturais da composição L7 sinterizada com patamar intermediário, a 1800 °C por 60 e 360 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área

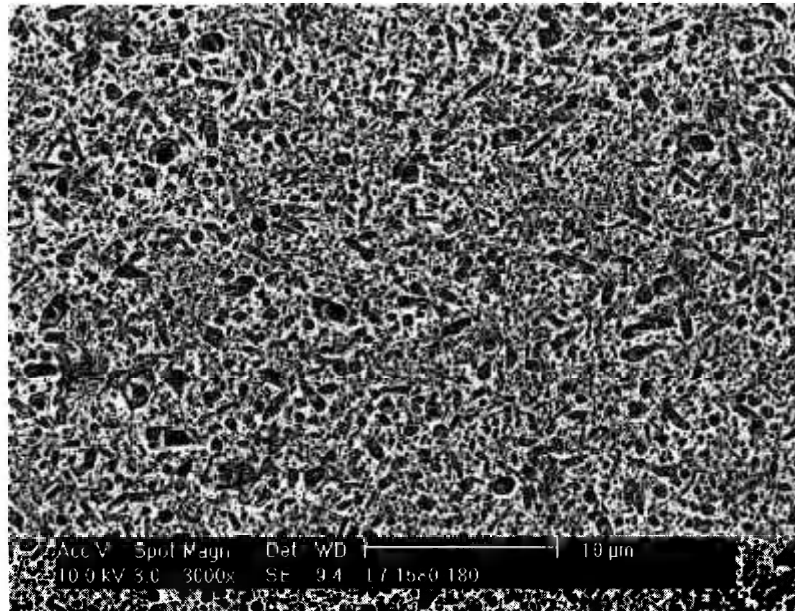
#### IV.3.2.3 Efeito da temperatura

Os dados disponíveis permitem que se compare a microestrutura das composições sinterizadas a 1580 °C e 1800 °C, ambas por 180 minutos. Como na temperatura de 1580 °C as amostras ainda estão na etapa de transformação de fases, sem que tenham experimentado crescimento de grãos significativo, constata-se pelas micrografias e pelos resultados obtidos com a análise microestrutural quantitativa, como esperado, uma diferença bastante grande entre as microestruturas resultantes da sinterização nestas duas temperaturas. Nas figuras IV-50, IV-51 e IV-52 são apresentadas micrografias e os gráficos relacionando as características microestruturais da composição L7, e nas figuras IV-53, IV-54 e IV-55, as relativas à composição Yb7.

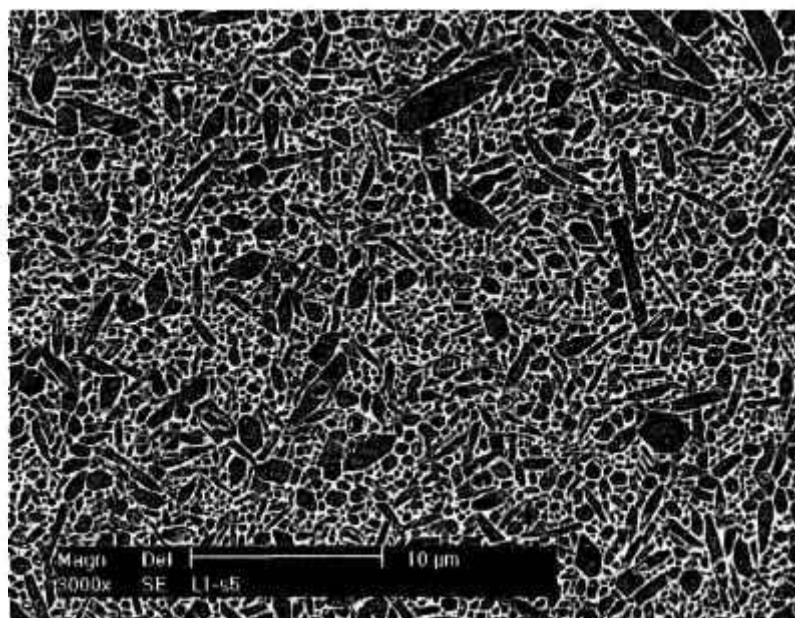
#### IV.3.2.4 Efeito do patamar intermediário

A introdução de patamares intermediários é descrita na literatura, como já visto, para homogeneizar a fase líquida, para provocar a completa transformação de fases, para a densificação, etc, dependendo dos autores. De todo modo o objetivo é introduzir modificações no desenvolvimento da microestrutura e assim interferir nas propriedades mecânicas do material. Neste estudo o patamar intermediário está relacionado à densificação do nitreto de silício, ou seja, o material experimenta alta densificação (Figura IV-18-a) ainda durante a etapa de transformação de fases, e após isso, com o segundo estágio da sinterização, se dá o crescimento de grãos. Além disso, este patamar também interfere na transformação de fases, ou seja, após passar por este patamar, as amostras experimentam o tratamento térmico posterior com uma microestrutura diferente: mais densa e mais rica em grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Pelo exposto pode-se esperar que a introdução deste primeiro estágio na sinterização provoque uma redução no crescimento de grãos por impedimento estérico, pois estando o corpo mais denso, os grãos já se tocam após pequeno crescimento. Nas figuras IV-56, IV-57 e IV-58 são mostradas micrografias e gráficos relacionando as características microestruturais de amostras da composição L7, sinterizadas a 1800 °C por 60 minutos, com e sem o patamar intermediário, e nas figuras IV-59 e IV-60 os gráficos relacionando as características microestruturais de amostras da composição Y3, contendo 5% de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Y3-5 $\beta$ ), sinterizadas com e sem o patamar intermediário, a 1800 °C por 360 minutos. Para o caso da composição L7, o patamar

intermediário provocou uma variação pouco significativa na microestrutura, o que pode ser constatado pelas micrografias e pelos histogramas relacionados. Já para a composição Y3-5 $\beta$ , pode-se observar uma redução no valor do diâmetro médio (de 0,57  $\mu\text{m}$  para 0,53  $\mu\text{m}$ ) e uma distribuição mais concentrada do mesmo.

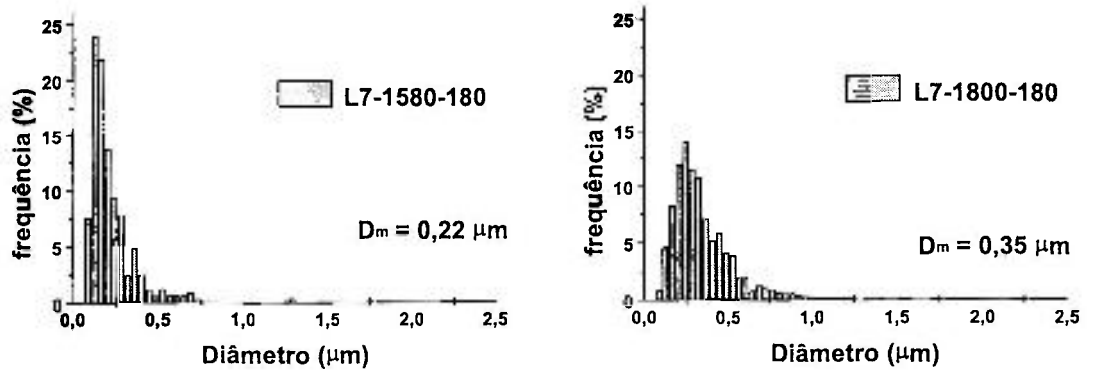


(a)

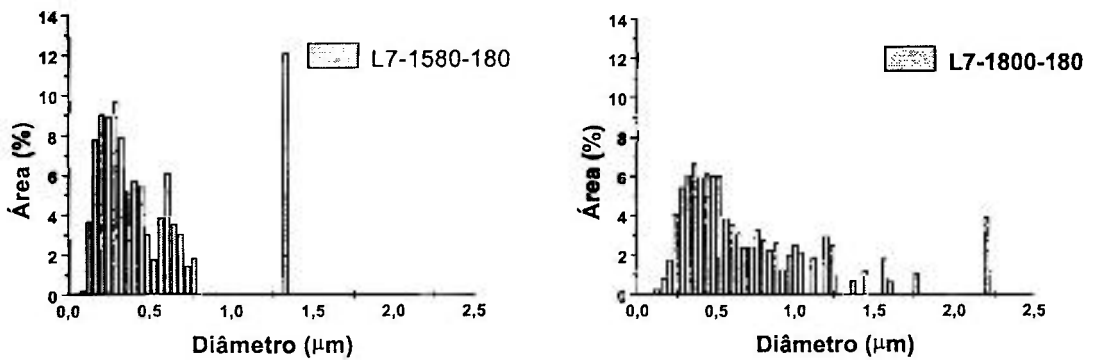


(b)

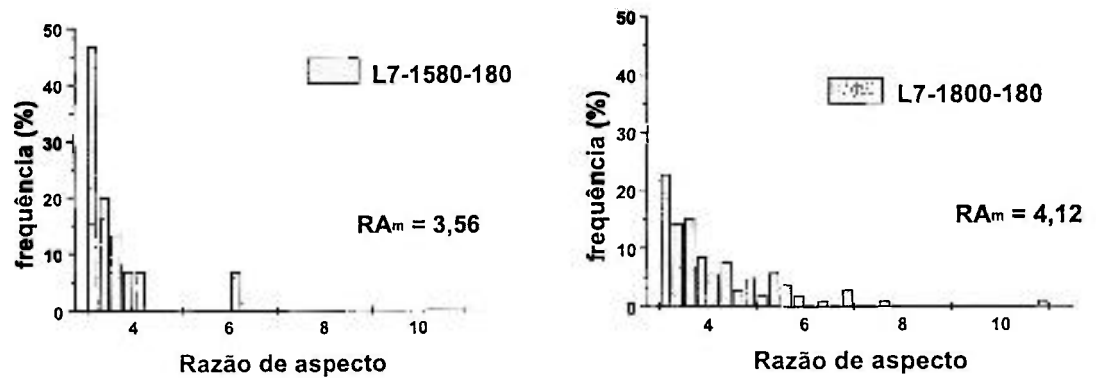
Figura IV-50 - Micrografias da composição L7 sinterizada a (a) 1580 °C e (b) 1800 °C por 180 minutos



(a)

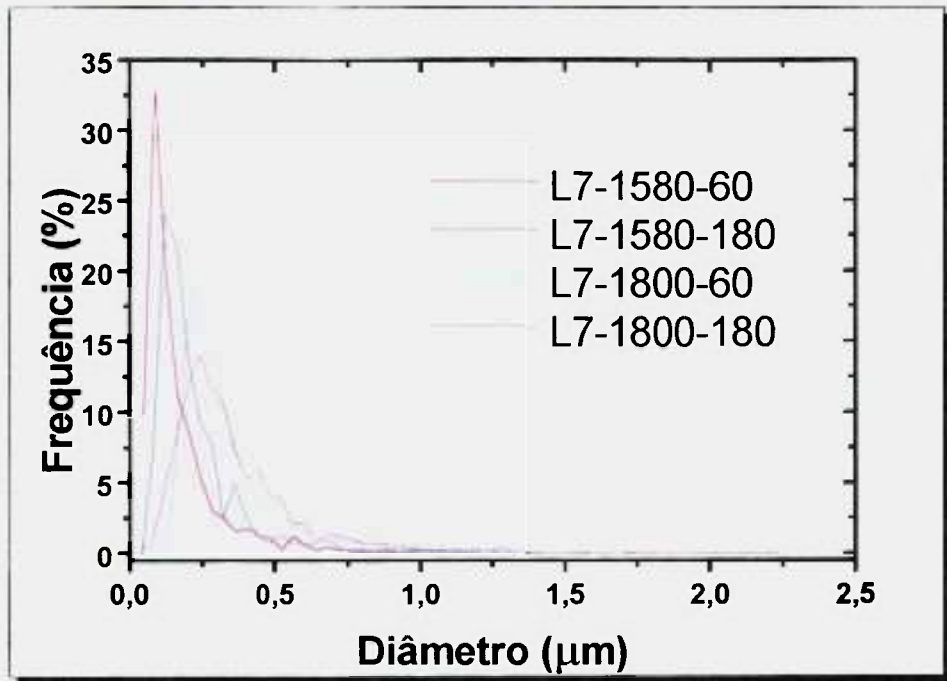


(b)

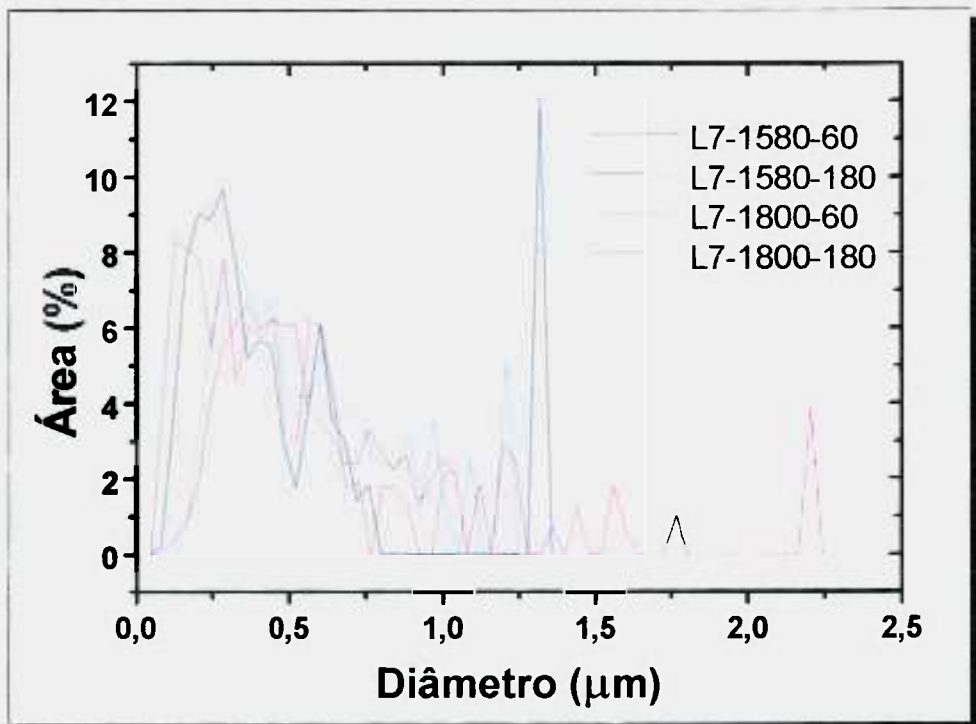


(c)

Figura IV-51 - Histogramas apresentando as características microestruturais da composição L7 sinterizada a (a) 1580 °C e (b) 1800 °C por 180 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%), e (c) razão de aspecto X frequência.

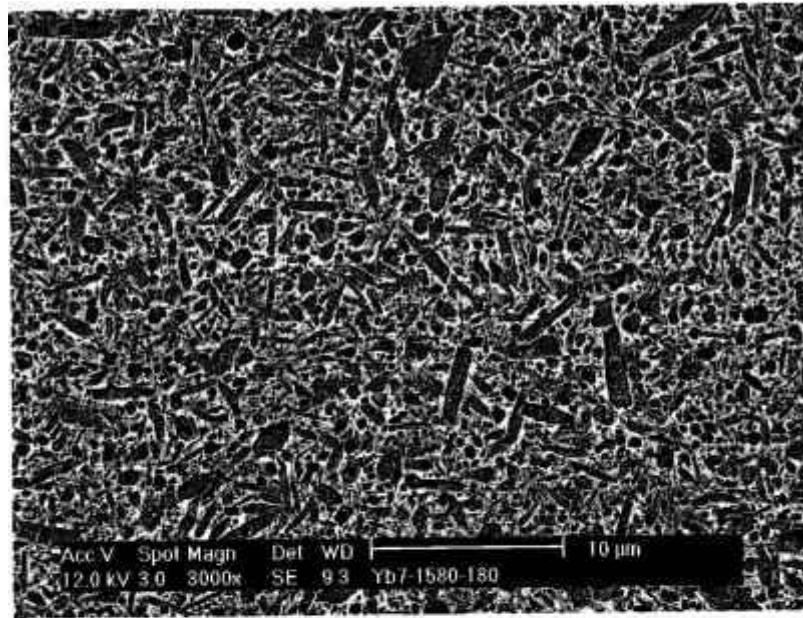


(a)

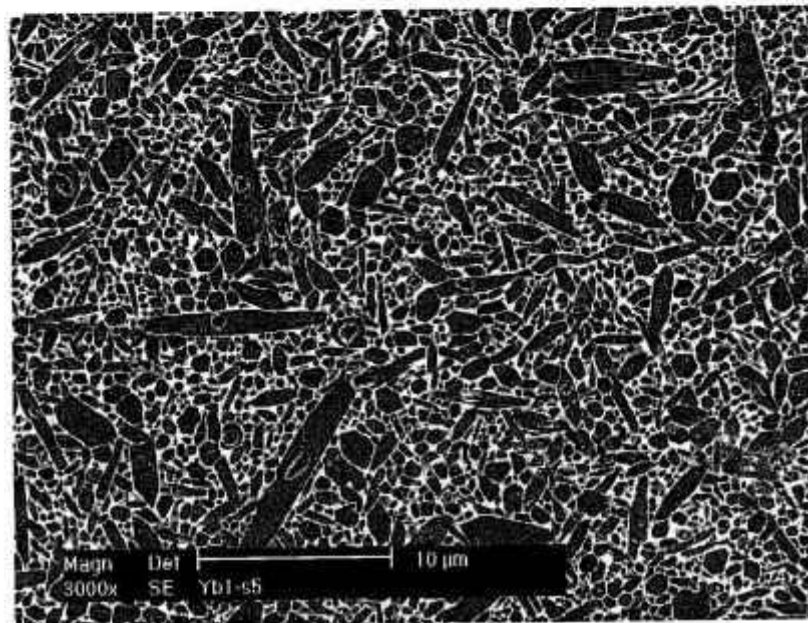


(b)

Figura III-52 - Características microestruturais da composição L7 sinterizada a 1580 °C e 1800 °C por 60 e 180 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%).

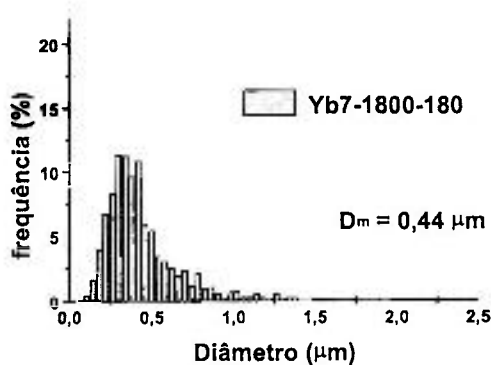


(a)

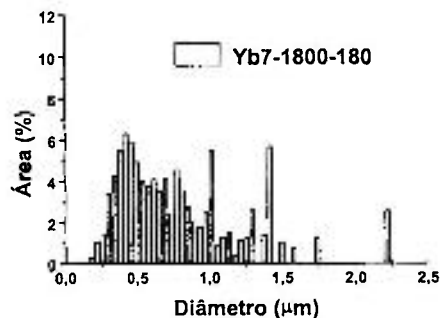
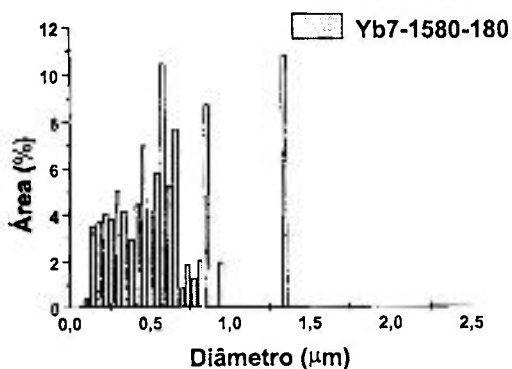


(b)

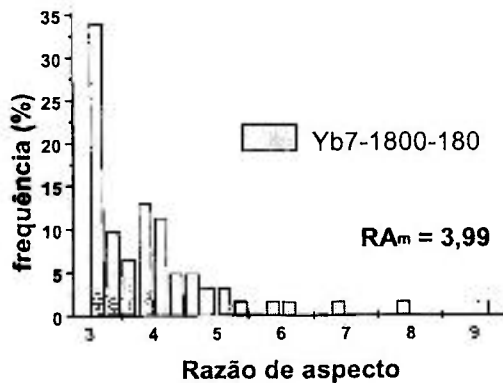
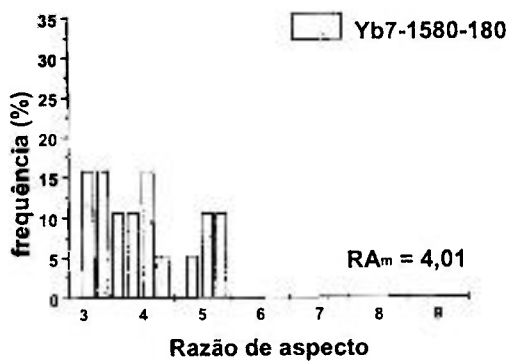
Figura IV-53 – Micrografias da composição Yb7 sinterizada a (a) 1580 °C e (b) 1800 °C por 180 minutos



(a)

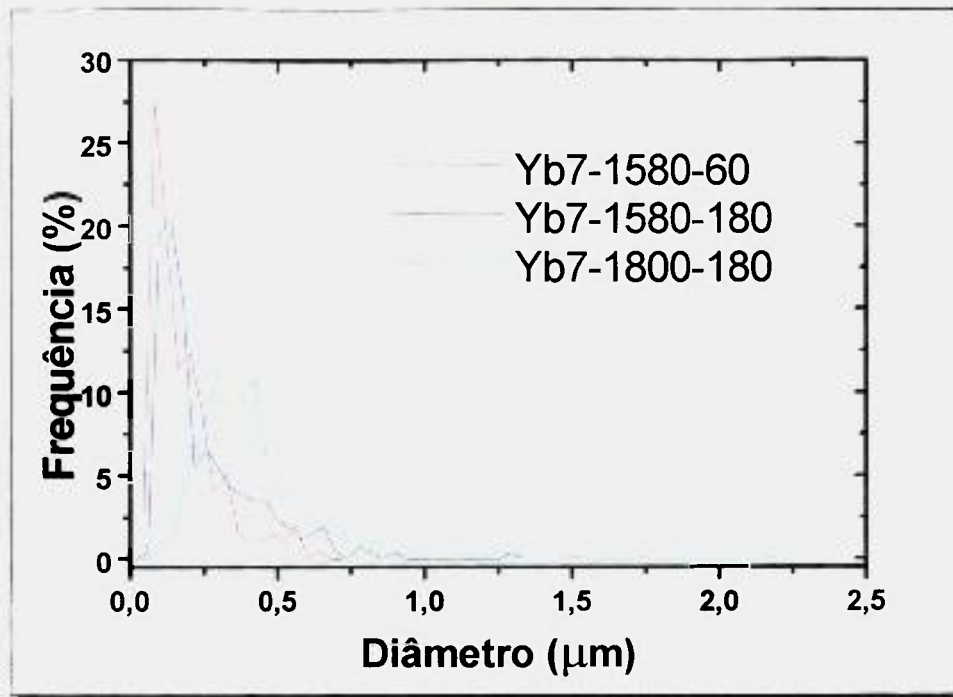


(b)

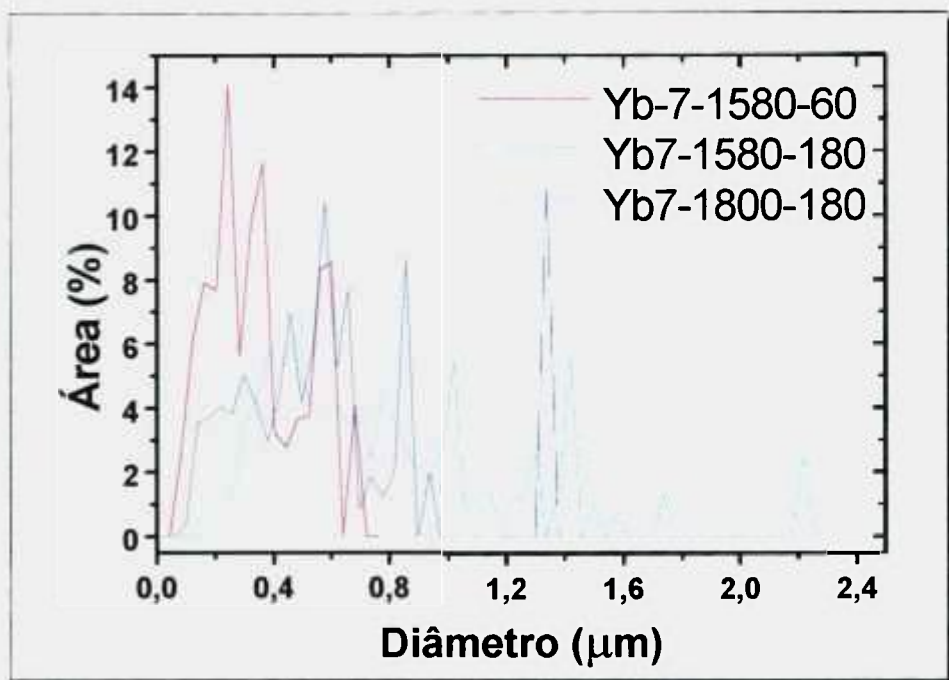


(c)

Figura IV-54 - Histogramas apresentando as características microestruturais da composição Yb7 sinterizada a (a) 1580 °C e (b) 1800 °C por 180 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%), e (c) razão de aspecto X frequência.

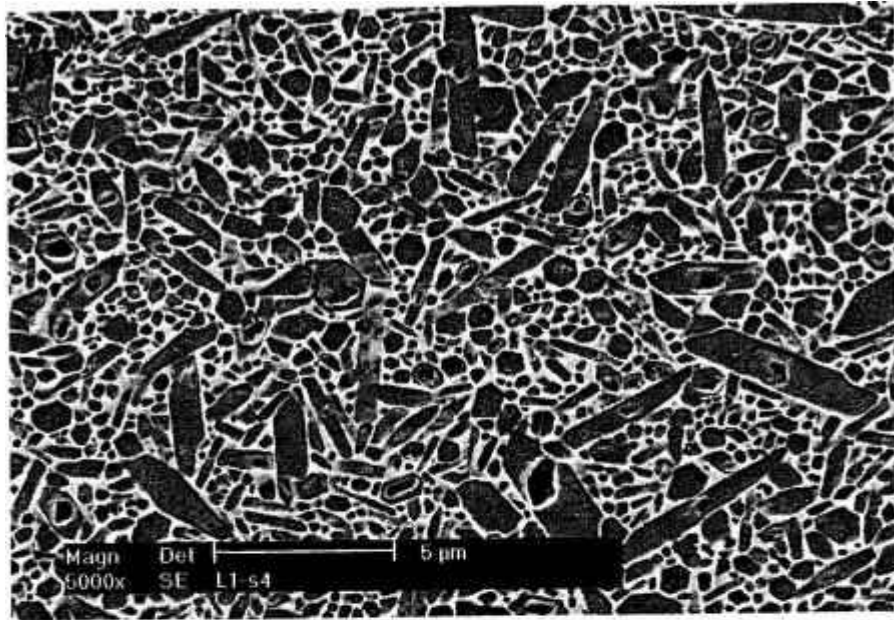


(a)

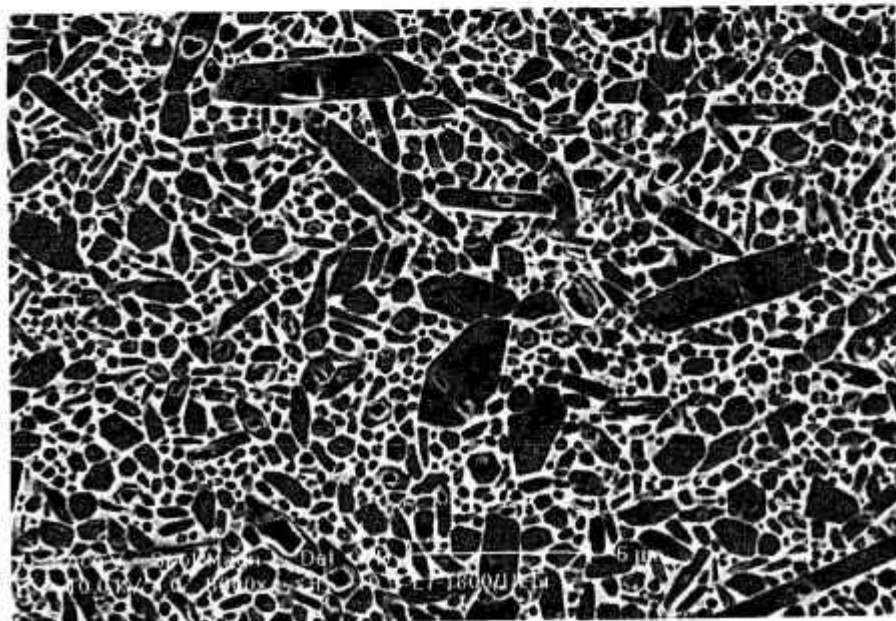


(b)

Figura III-55 - Características microestruturais da composição Yb7 sinterizada a 1580 °C por 60 e 180 minutos e 1800 °C por 180 minutos: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%).

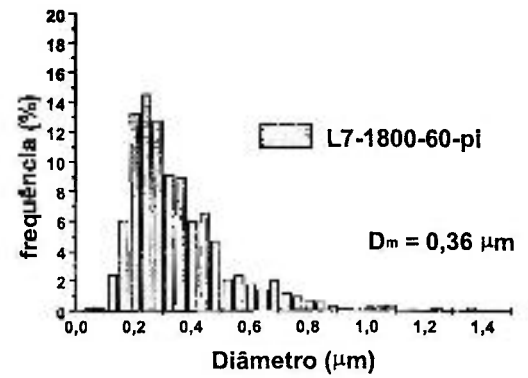
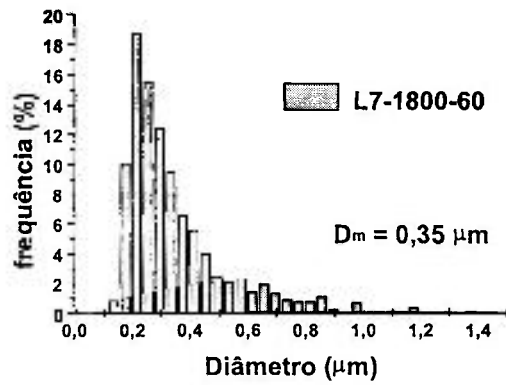


(a)

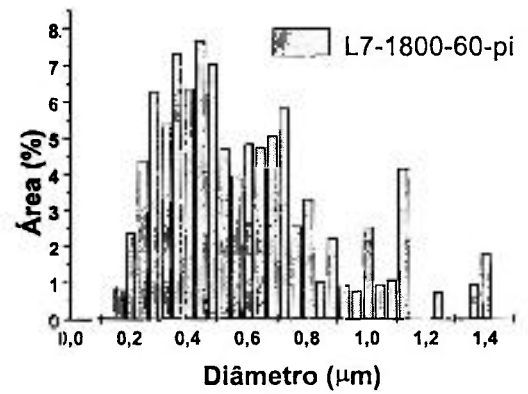
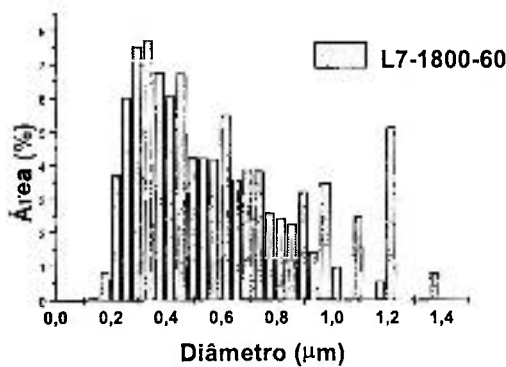


(b)

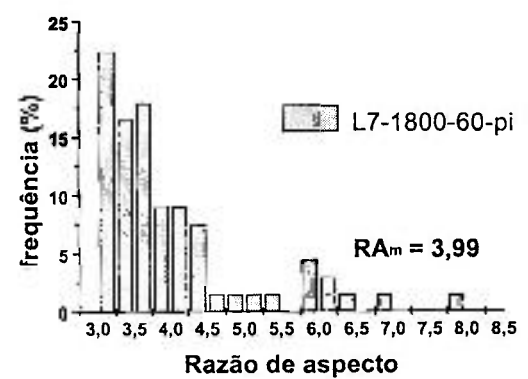
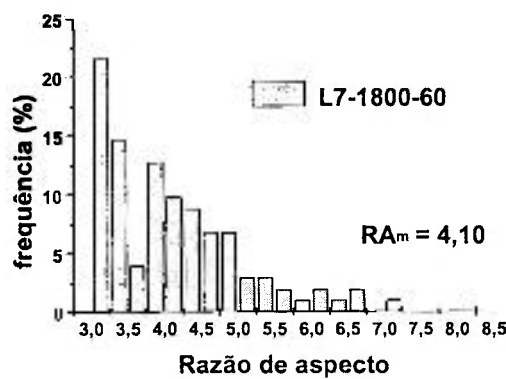
Figura IV-56 - Micrografias da composição L7 sinterizada a 1800 °C por 60 minutos, (a) sem e (b) com a introdução do patamar intermediário.



(a)

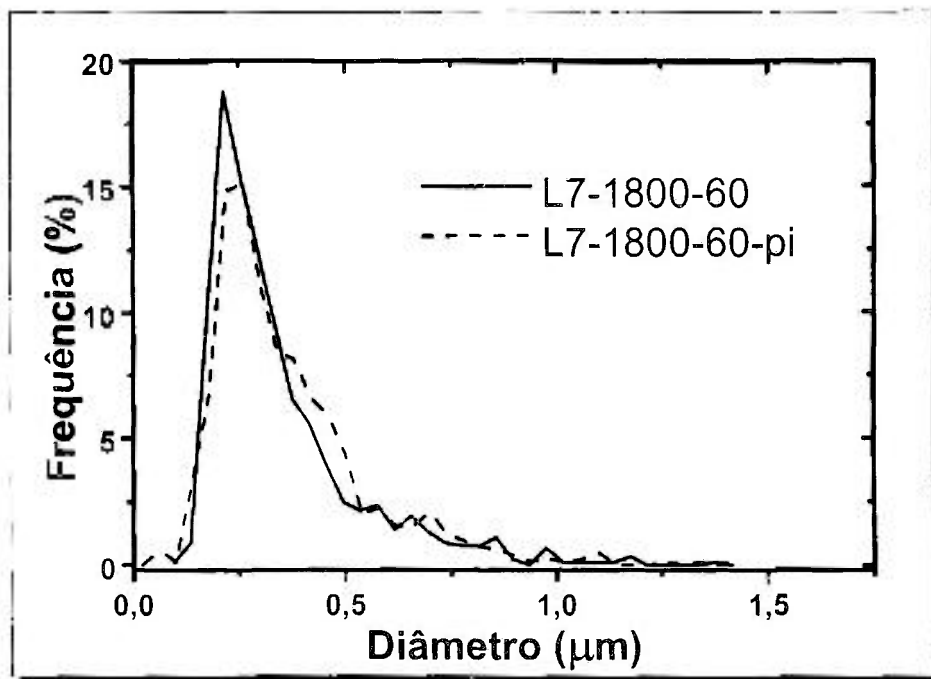


(b)

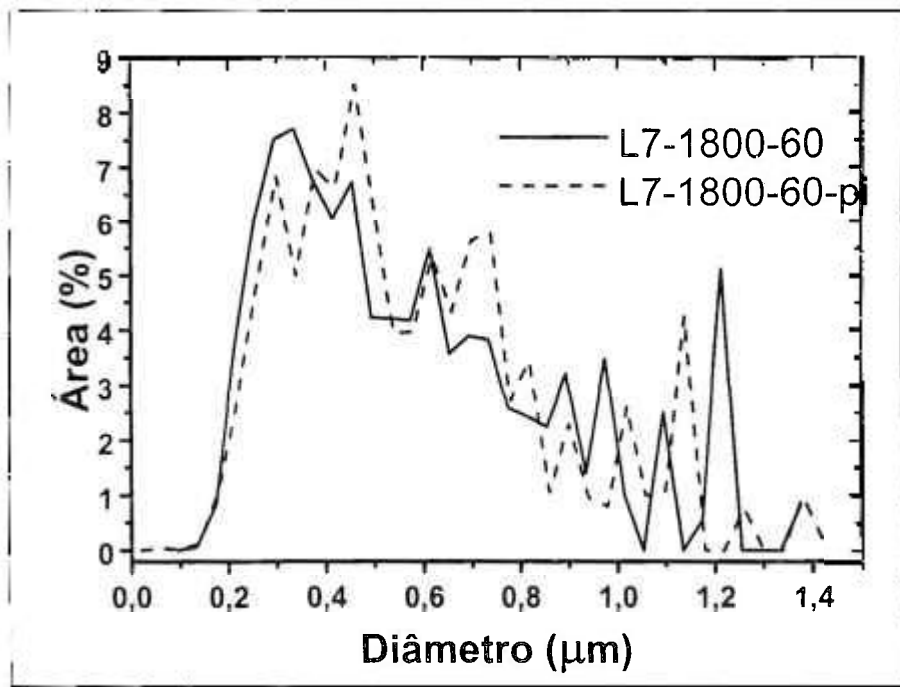


(c)

Figura IV-57 - Histogramas apresentando as características microestruturais da composição L7 sinterizada a 1800 °C por 60 minutos, (a) sem e (b) com a introdução do patamar intermediário: (a) diâmetro X frequência, (b) diâmetro X área (%), e (c) razão de aspecto X frequência.



(a)



(b)

Figura IV-58 - Características microestruturais da composição L7 sinterizada a 1800 °C por 60 minutos, (a) sem e (b) com a introdução do patamar intermediário: (a) diâmetro X frequência e (b) diâmetro X área (%).

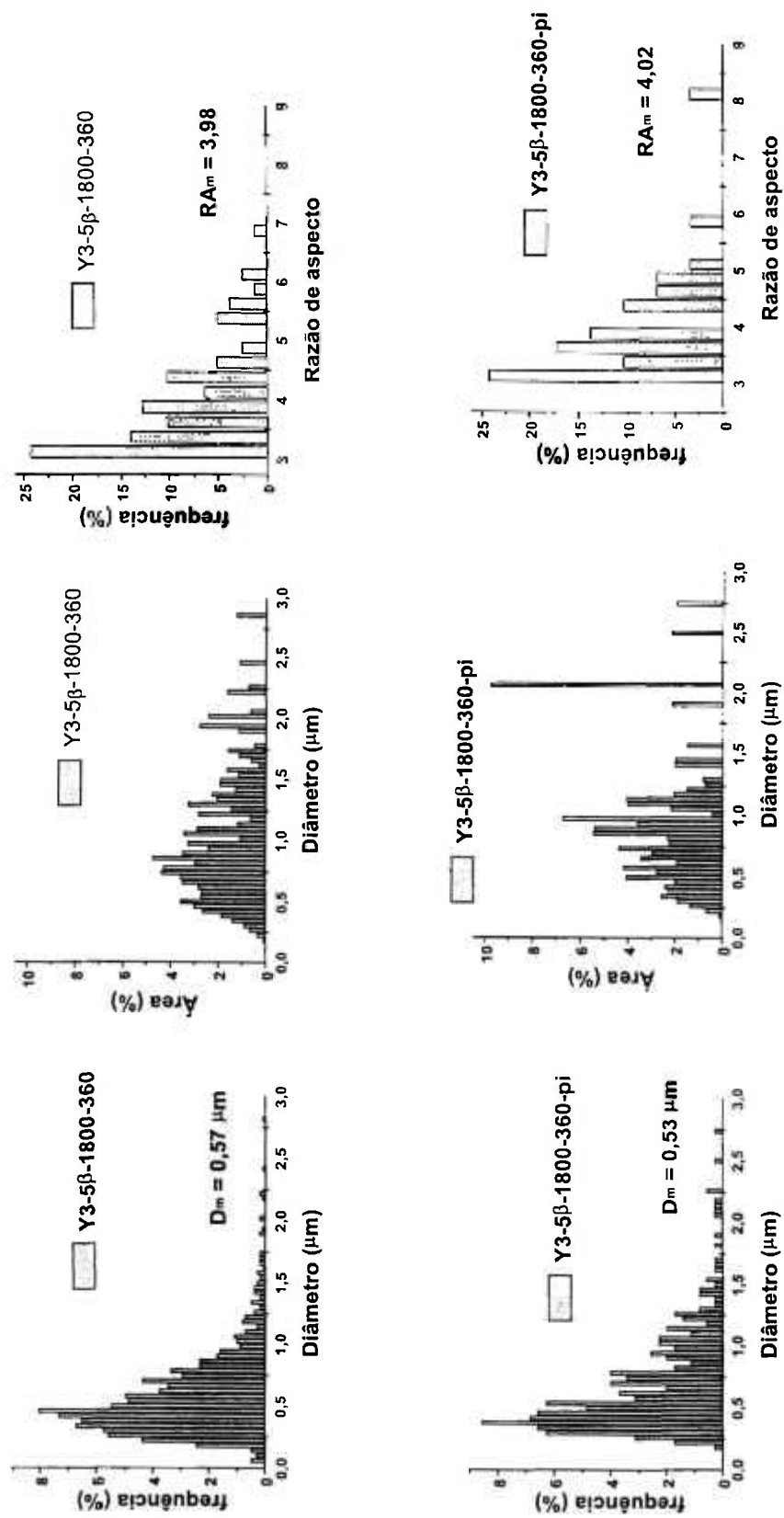
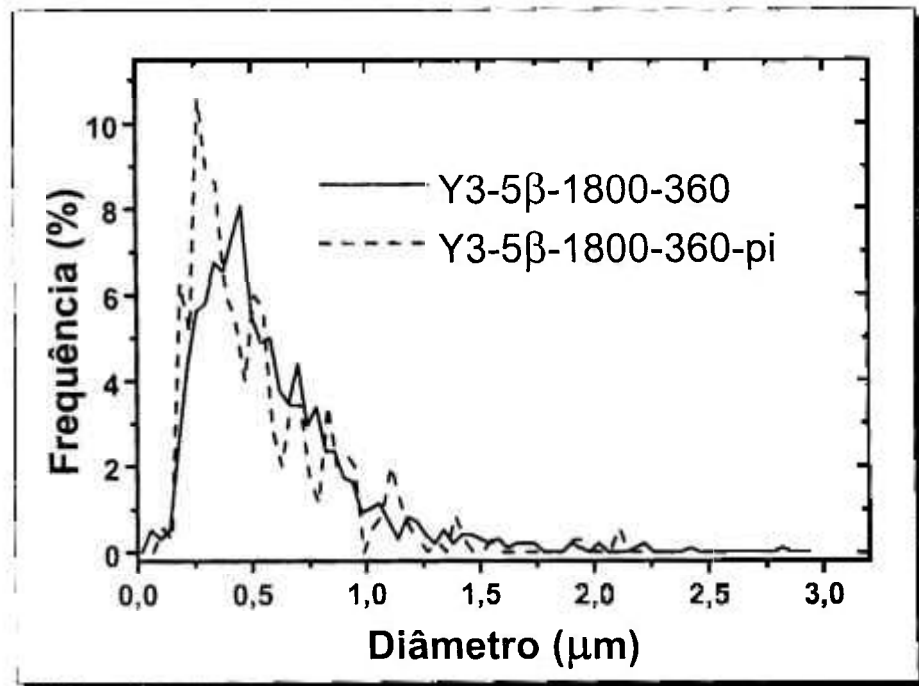
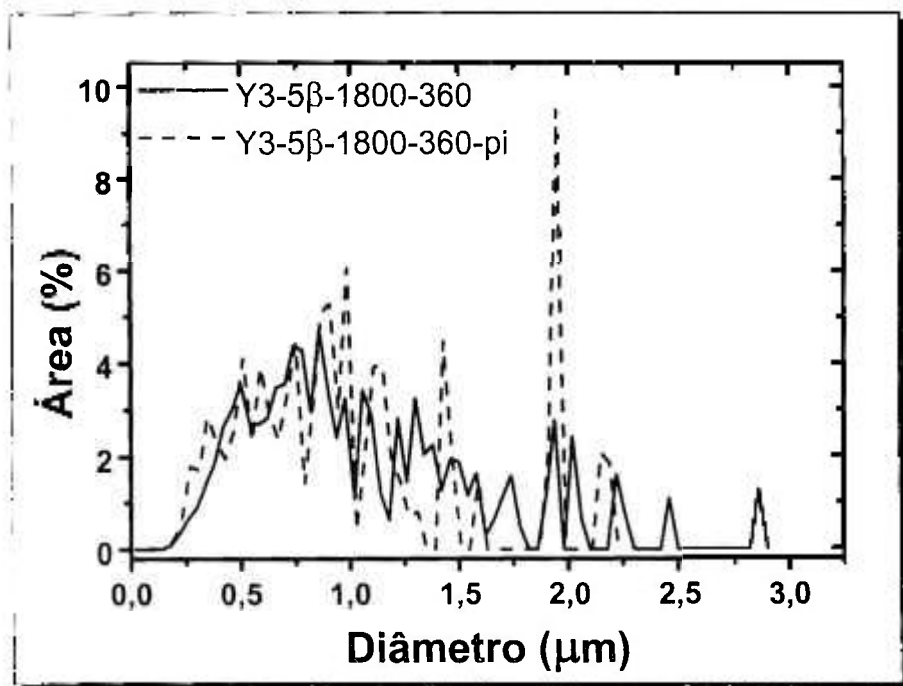


Figura IV-59 – Características microestruturais da composição Y3-5β sintetizada a 1800 °C por 360 minutos sem e com a introdução do patamar intermediário.



(a)



(b)

Figura IV-60 - Características microestruturais da composição  $\text{Y}_3\text{-5}\beta$  sinterizada a 1800 °C por 360 minutos sem e com a introdução do patamar intermediário: (a) diâmetro X frequência e (b) diâmetro X área (%).

#### IV.3.2.5 Efeito da adição de partículas $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

A adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ao pó de partida, tem como objetivo aumentar o número de núcleos nos quais ocorrerá a reprecipitação durante a etapa de transformação de fases, e assim controlar o desenvolvimento microestrutural, visando a obtenção de microestrutura com distribuição bi-modal de tamanhos de grãos. Na figura IV-61 é mostrada micrografia onde podem ser observados grãos (apontados pelas setas) que cresceram a partir de partículas iniciais. O grão que aparece com o corte no sentido do comprimento indica ter passado por dois diferentes tratamentos que proporcionaram o seu crescimento em duas diferentes etapas, pois apresenta um núcleo inicial, envolto por duas camadas que cresceram epitaxialmente, sendo clara a fronteira entre ambas. Esta fronteira é revelada pelo ataque por plasma possivelmente por ocorrer uma diferença local de composição, relacionada a diferentes etapas do crescimento. Análises por microscopia eletrônica de transmissão revelam a possibilidade de aprisionamento de elementos da fase líquida nestas fronteiras, chamadas de bandas de crescimento transiente<sup>[105]</sup>. A micrografia é referente à composição L3 dopada com 2% em peso de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizada a 1800 °C por 60 minutos, e certamente este grão com a dupla camada cresceu partir de uma das partículas adicionadas, que já possuía a primeira camada, originada no processo de síntese. Nas figuras IV-62, IV-63 e IV-64 são apresentadas respectivamente micrografias da composição Y3 sem a adição e com a adição de 2% e 5% de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Estas micrografias em conjunto com os gráficos mostrados nas figuras IV-65 e IV-66 permitem que se constate que há um crescimento do diâmetro médio com a adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0,47  $\mu\text{m}$  com 0%, 0,54  $\mu\text{m}$  com 2% e 0,57  $\mu\text{m}$  com 5%), com o surgimento de grãos muito maiores que a média, o que fica claro pela micrografia da composição contendo 5% de partículas, e pelo histograma relacionando a fração de área ao diâmetro. Este tipo de microestrutura, como mostrado para a composição Y3-5 $\beta$ , traz dificuldades para a análise microestrutural quantitativa, pois para medir os grãos maiores é necessário a utilização de micrografias com aumentos pequenos (de 2000x a 3000x), impedindo que se meça os grãos menores, para o que é necessário aumentos de até 12.000 vezes. Portanto para uma análise representativa deste tipo de microestrutura devem ser definidos critérios bastante rígidos, e observadas mais regiões que o normal.

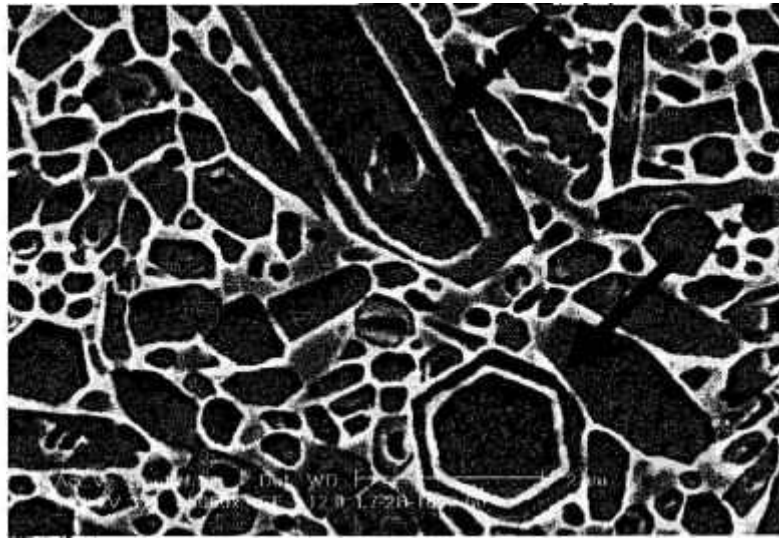


Figura IV-61 – Micrografia mostrando a partícula  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  original, que atua como núcleo para o crescimento dos grãos do nitreto de silício.

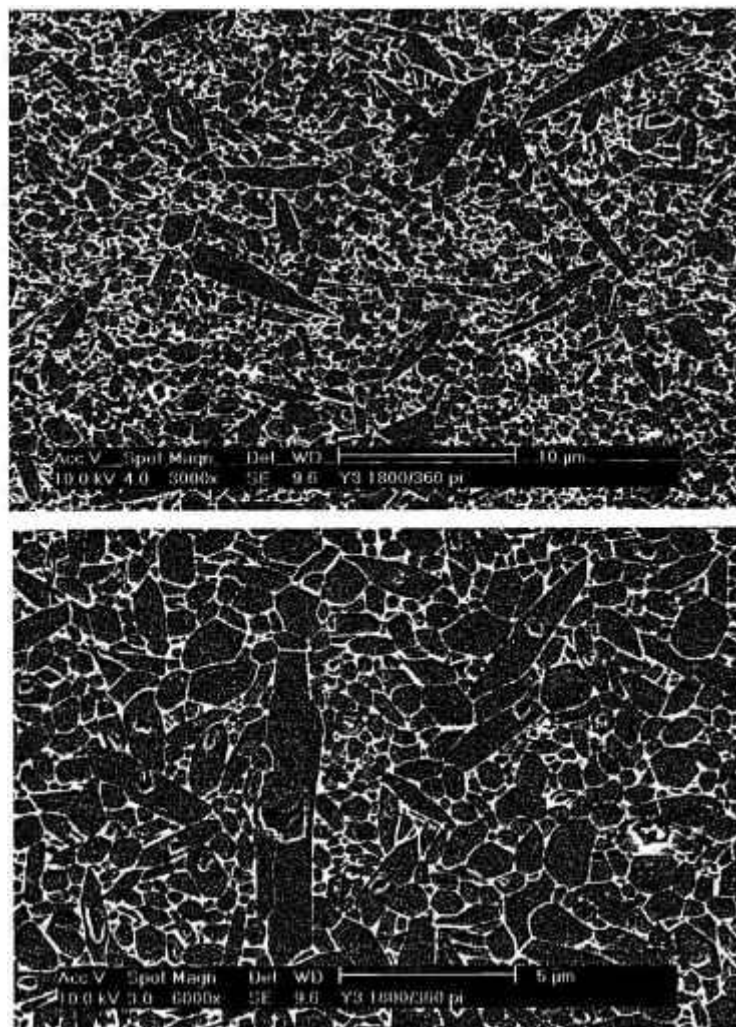


Figura IV-62 - Micrografias da composição Y3 sinterizada, com patamar intermediário, a 1800 °C por 360 minutos.

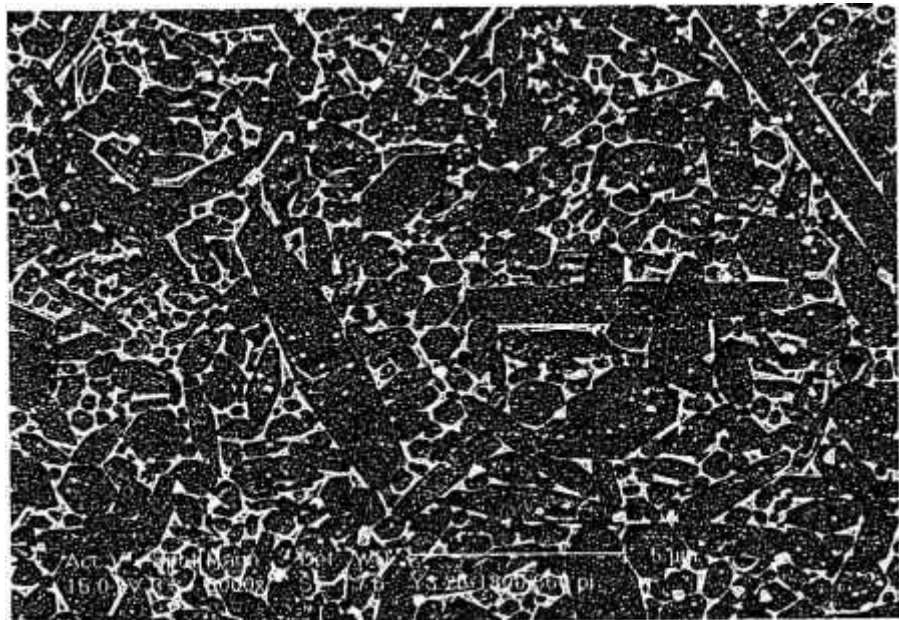
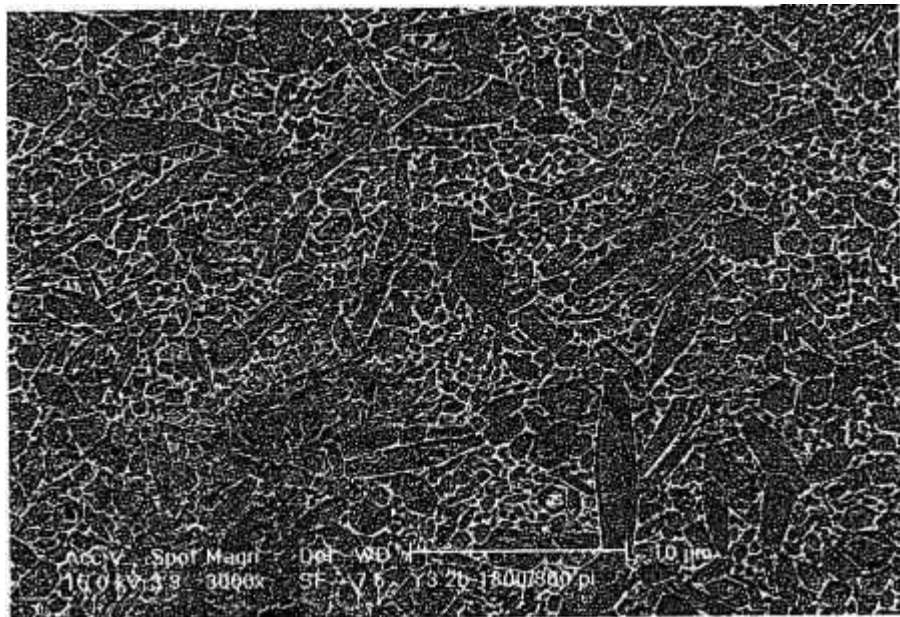


Figura IV-63 - Micrografias da composição Y3 contendo 2% em peso de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizadas, com patamar intermediário, a 1800 °C por 360 minutos.

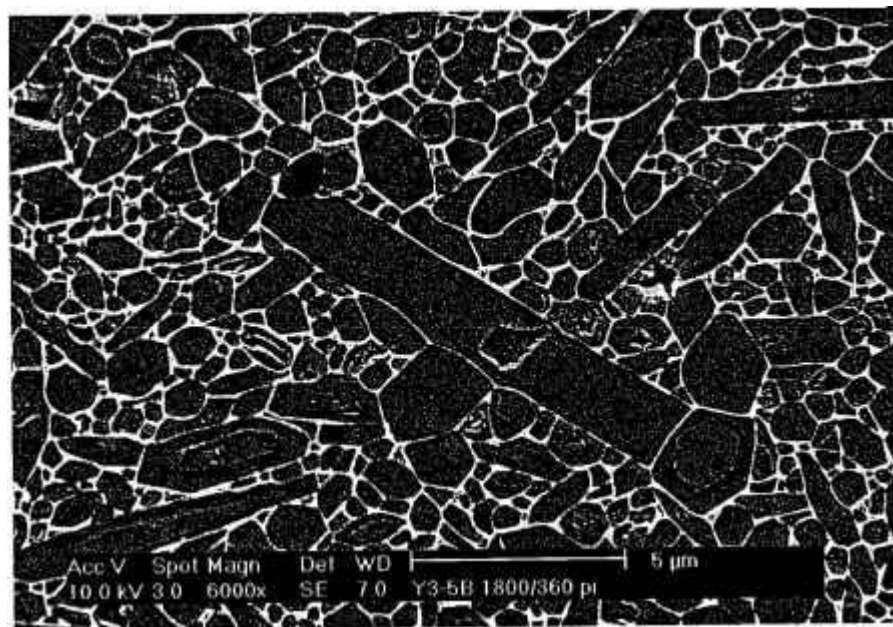
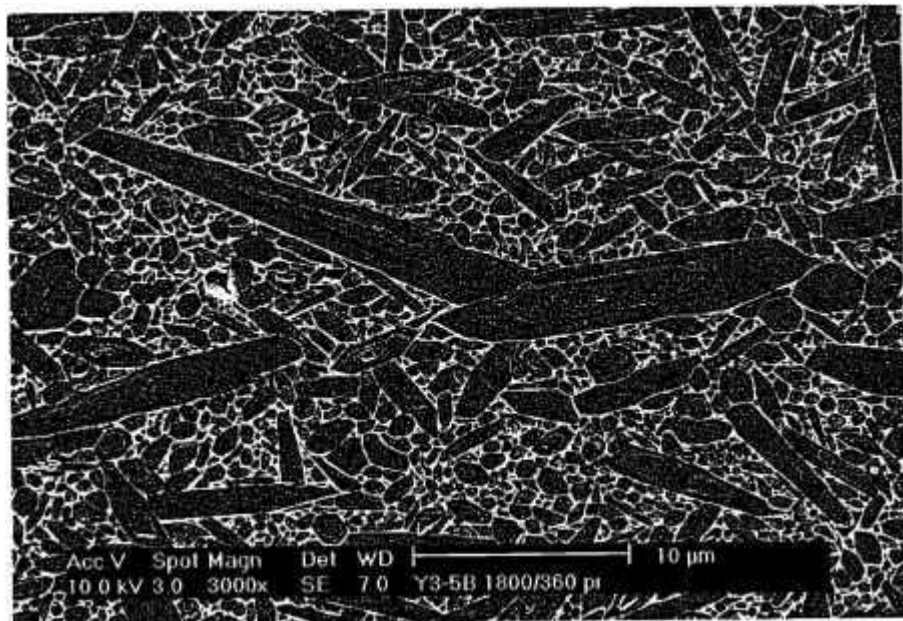


Figura IV-64 – Micrografias da composição Y3 contendo 5% em peso de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sinterizadas, com patamar intermediário, a 1800 °C por 360 minutos.

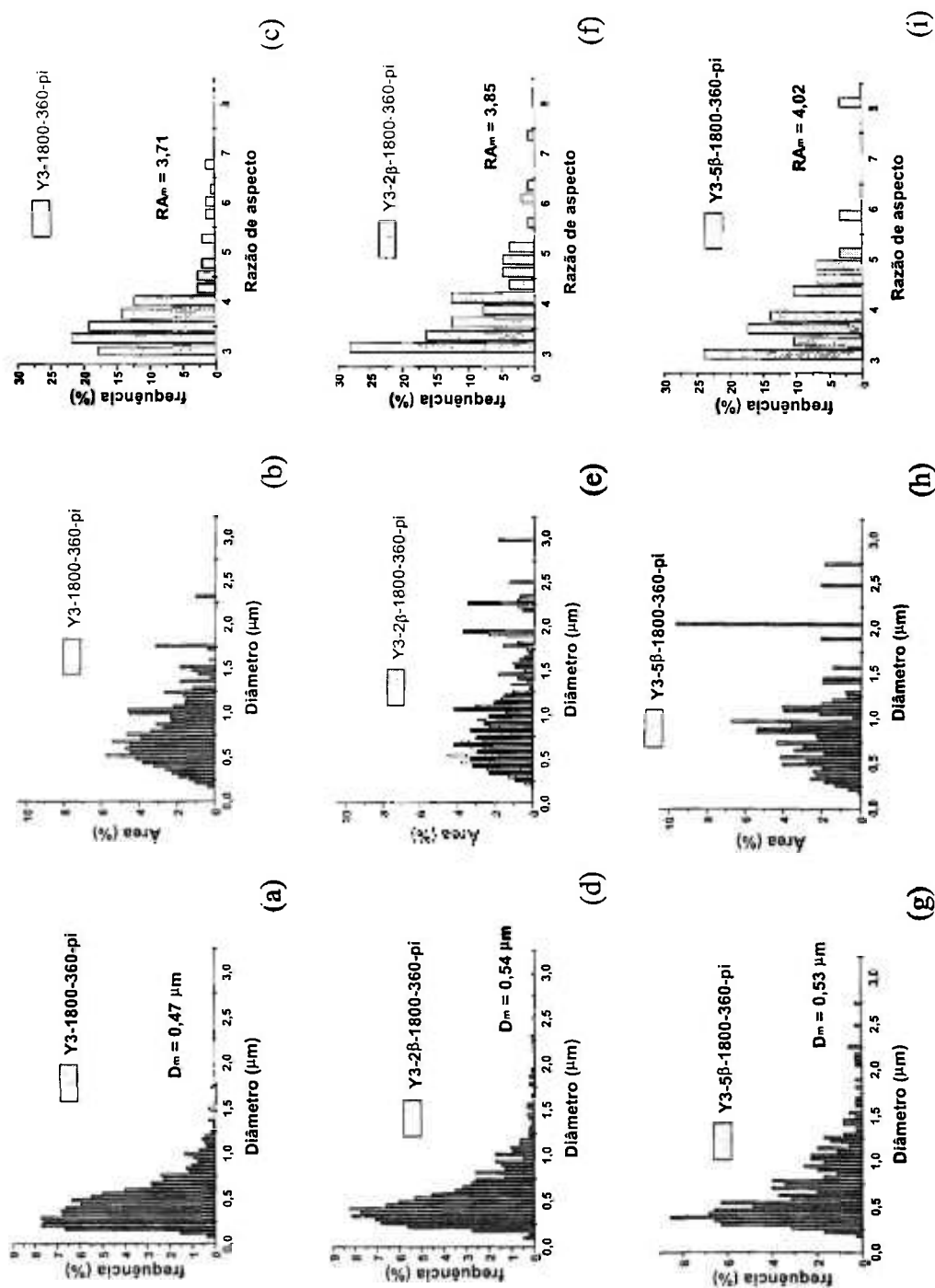
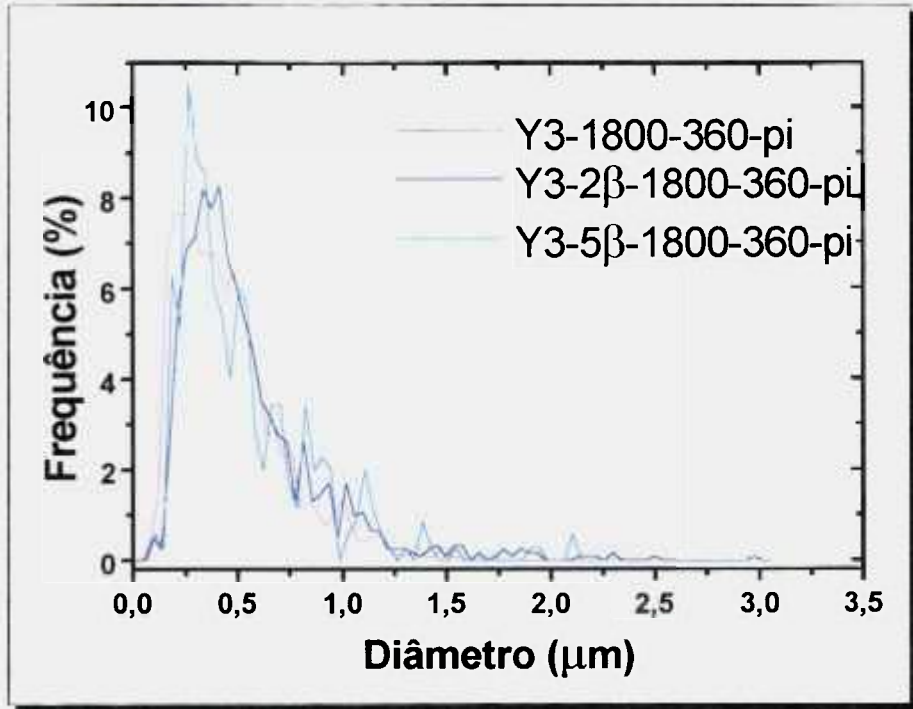
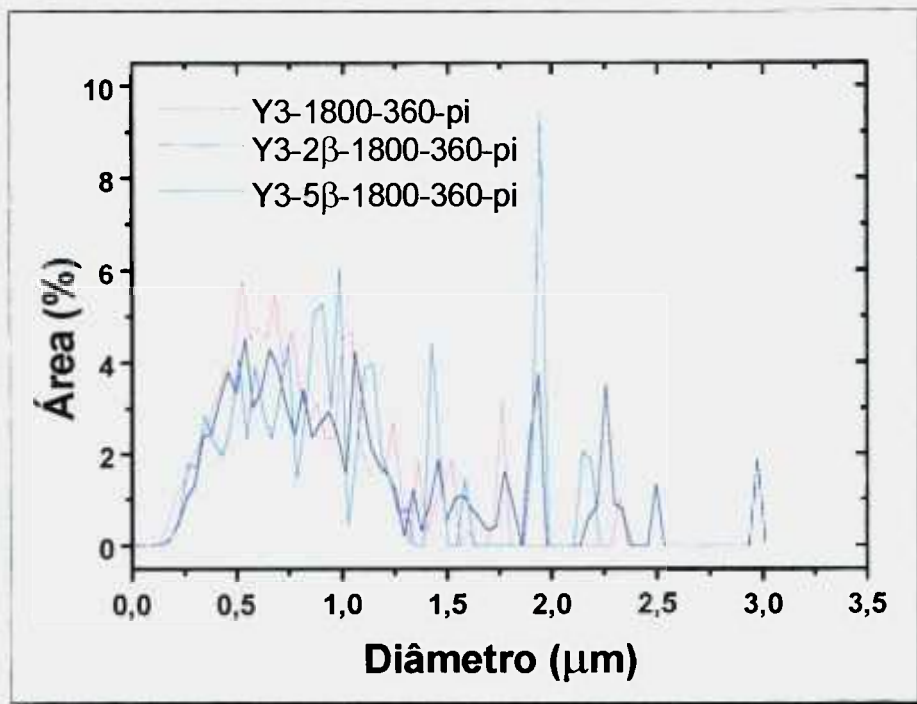


Figura IV-65 – Efeito do teor de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nas características microestruturais de Y3 (sinterização: 1800-360-pi).



(a)



(b)

Figura III-66 – Efeito do teor de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nas características microestruturais de Y3 (sinterização: 1800-360-pi): (a) diâmetro X frequência e (b) diâmetro X área (%).

### IV.3.3 Dureza Vickers

Na figura IV-67 pode-se observar a impressão de uma indentação Vickers típica, obtida através de microscopia eletrônica de varredura. Neste caso específico trata-se da indentação em material da composição N1, sinterizada a 1800 °C por 180 minutos, onde podem ser vistas as partículas de NbC dispersas na matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A carga utilizada foi fixada em 196,2 N, após ensaios de indentação variando-se a carga, já que é conhecido o fenômeno da variação da dureza com a carga aplicada<sup>[106,107]</sup>. Na figura IV-68 pode-se observar que, com a carga de 196,2 N já se atinge um valor estável, e portanto adequado para o ensaio.

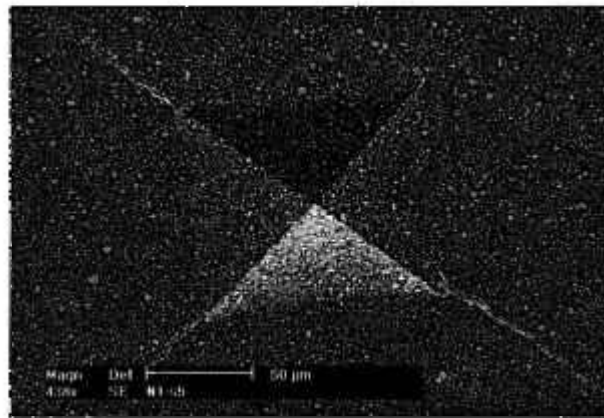


Figura IV-67 - Típica micrografia mostrando uma indentação Vickers e as trincas propagadas. Nesta micrografia é observada a composição N1, sinterizada a 1800 °C por 180 minutos.

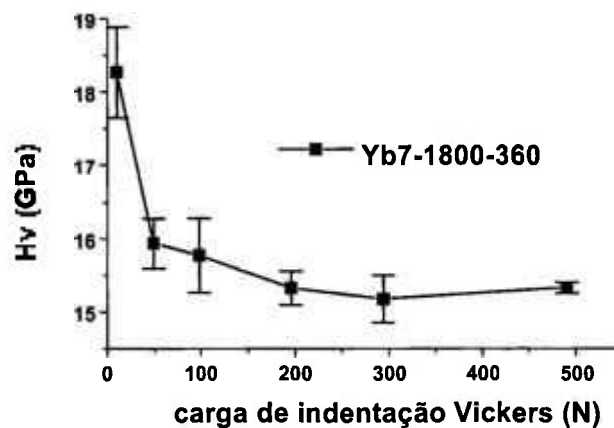


Figura IV-68 - Variação da dureza Vickers com a carga aplicada. No exemplo, trata-se do resultado do ensaio realizado com a composição Yb7 sinterizada a 1800 °C por 360 minutos.

Na tabela IV.7 são apresentados os valores de dureza Vickers obtidos com amostras das composições tratadas sob diferentes condições de sinterização e a seguir estes dados são apresentados na forma de gráficos. As amostras contendo 3% em mol de aditivos, por apresentarem baixos valores de densidade aparente, quando sinterizadas a 1580 °C, não tiveram a dureza Vickers (e a tenacidade à fratura) avaliados. Os dados das amostras tratadas a 1580 °C são mostrados na Figura IV-69, onde também são apresentados os valores de  $K_{Ic}$ , que serão discutidos no tópico seguinte.

Tabela IV.7 Dureza Vickers (em GPa) das composições sob diferentes tratamentos de sinterização

	1580 °C		1800 °C com patamar			1800 °C		
	60 min	180min	60 min	180 min	360 min	60 min	180 min	360 min
Y7	13,88	13,26	14,81	15,03	14,75	14,30	14,94	14,72
	0,14	0,25	0,36	1,13	0,35	0,22	0,42	0,37
Y3			12,89	14,70	14,78	11,65	16,01	16,18
			0,53	0,20	0,32	0,30	0,22	0,85
L7	4,28	14,01	14,91	13,86	13,75	13,99	15,07	15,07
	0,17	0,17	0,40	0,34	0,13	0,27	0,41	0,62
L3			13,79	14,88	15,21	12,77	14,53	15,51
			0,91	0,42	0,19	0,48	0,33	0,70
Yb7	13,99	13,08	13,18	14,15	14,42	15,00	15,16	15,42
	0,53	0,12	0,55	0,22	0,30	0,71	0,21	0,20
Yb3			14,09	14,79	14,60	13,09	15,33	15,86
			0,37	0,38	0,15	0,38	0,33	0,54
N1	13,21	12,81	13,77	14,58	14,96	12,89	14,91	15,32
	0,14	0,26	0,27	0,38	0,16	2,23	0,31	0,62

Observa-se uma redução dos valores tanto de dureza como de tenacidade com o aumento do tempo de patamar de 60 para 180 minutos: uma possível explicação para a redução da dureza é que, por se estar na etapa de transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , e como a fase  $\alpha$  é mais dura que  $\beta$ , sua redução pode provocar a redução da dureza do material. Como a dureza não depende apenas deste fator, deve-se considerar outros, como a densidade do material. De acordo com a Figura IV-18-a, sob sinterização a 1580 °C, neste intervalo de patamar, as amostras não experimentam densificação significativa, que poderiam provocar um aumento da dureza; já entre 180 e 360 minutos, quando as amostras apresentam tendência a valores maiores de dureza, já ocorreu grande parte da transformação de fases, e mesmo sem experimentar densificação significativa, as amostras têm um desenvolvimento microestrutural no sentido de crescimento de grãos, que leva a um aumento da dureza. Para o comportamento similar das curvas de  $K_{Ic}$ , não se encontrou outra explicação, a não ser relacioná-lo aos fenômenos descritos para o comportamento da dureza.

Os valores de dureza obtidos com a sinterização a 1800 °C, com e sem patamar intermediário, são apresentados na figura IV-70. Pode-se afirmar que a introdução do patamar intermediário não interfere significativamente nos valores de dureza obtidos. Para o caso da sinterização sem o patamar intermediário, as composições podem ser divididas em dois grupos com comportamentos distintos: as que contêm 3% em mol de aditivos experimentam um aumento da dureza com o tempo de patamar, enquanto as de 7% em mol de aditivos mantêm valores de dureza praticamente constantes. No caso da composição N1, a semelhança de comportamento é mais próxima ao primeiro grupo (com 3% em mol de aditivo). Esta divisão de comportamento poderia sugerir uma relação com a densificação dos materiais: as composições com menor teor de fase líquida ainda estariam experimentando densificação e, portanto, a dureza também aumentaria. No entanto ao se observar as figuras IV-17.b e IV-18.c, tem-se que esta densificação no intervalo de 60 a 180 minutos (onde ocorre expressivo aumento da dureza) não é significativa. Outra hipótese que poderia justificar este comportamento, relacionada ao crescimento de grãos, com a redução do número de contornos (o que pode provocar o aumento da dureza), deve ser vista com reservas, pois o fenômeno também ocorre para as composições contendo 7% em mol de aditivos. Este comportamento deve ser resultante destes e de vários fatores, que necessitam de estudos mais detalhados para serem determinados, que não serão tratados neste trabalho. Quanto à introdução do patamar

intermediário, o que se observa é que os valores de dureza experimentam menor variação com o tempo de sinterização, e são semelhantes aos obtidos sem o patamar.

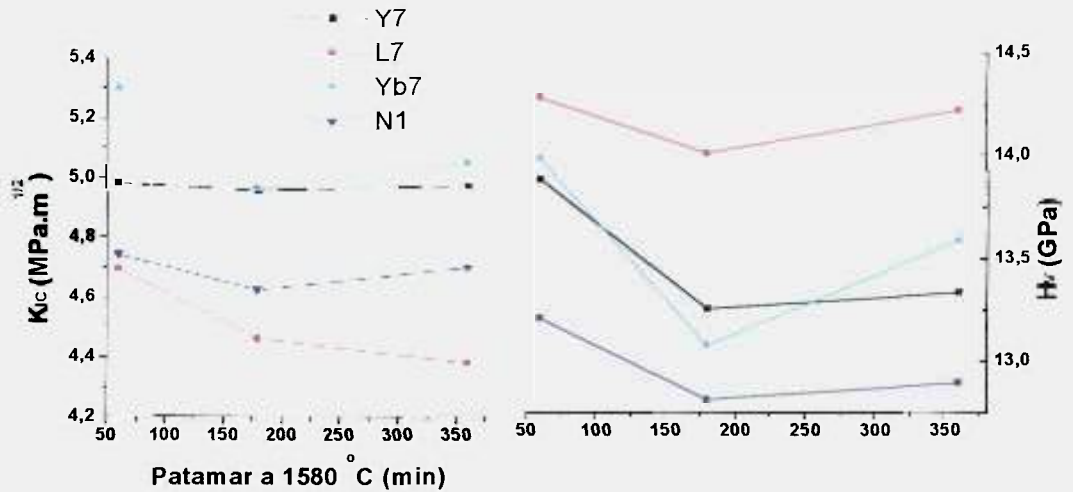


Figura IV-69 - Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura para as composições sinterizadas a 1580 °C por 60 e 180 minutos.

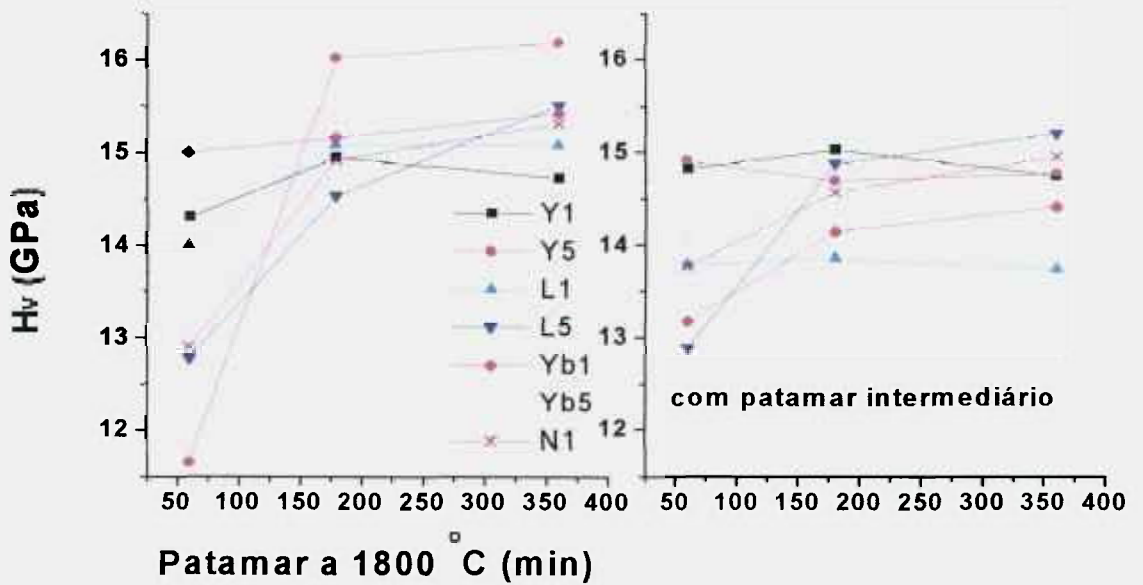


Figura IV-70 - Comparação dos valores de Dureza Vickers para as composições sinterizadas a 1800 °C, com e sem patamar intermediário de 1580 °C/60 minutos.

Na tabela IV.8 são apresentados os valores de dureza obtidos com a adição de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  às composições, e na figura IV-71 estes dados se encontram na forma de gráfico. Chama a atenção o fato de que esta dopagem provoca uma redução na dureza de todas as composições e o mesmo comportamento descrito acima se repete: as composições com menor teor de aditivos tendem a aumentar a dureza com o aumento do patamar de sinterização, enquanto aquelas com maior teor de aditivo tendem a manter a dureza constante. Tem-se ainda que o percentual de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  adicionado, nas condições empregadas, não interfere na dureza. Ainda pela observação das figuras anteriores, outro ponto a salientar é o comportamento da composição N1: esperava-se que esta composição (Y7 com partículas duras dispersas) apresentasse maiores valores de dureza, o que não se observou.

Tabela IV.8 Dureza Vickers (em GPa) das composições dopadas com  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sinterizadas a 1800 °C por diferentes tempos

Composição	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% em peso)	1800 °C 60 minutos	1800 °C 180 minutos	1800 °C 360 minutos
Y7	0	14,30±0,22	14,94±0,42	14,72±0,37
	2	13,71±0,55	13,67±0,42	13,61±0,39
	5	13,12±0,18	13,87±0,13	13,62±0,53
Y3	0	11,65±0,30	16,01±0,22	16,18±0,85
	2	11,63±0,29	13,14±0,16	14,26±0,26
	5	10,97±0,40	13,49±0,17	14,12±0,38
L7	0	13,99±0,27	15,07±0,41	15,07±0,62
	2	13,97±0,64	13,82±0,82	13,59±0,27
	5	13,00±0,45	13,39±0,40	13,77±0,34
L3	0	12,77±0,48	14,53±0,33	15,51±0,70
	2	12,03±0,27	13,98±0,27	14,21±0,33
	5	11,81±0,39	13,87±0,69	14,38±0,59
Yb7	0	15,00±0,71	15,16±0,21	15,42±0,20
	2	13,35±0,37	13,44±0,12	13,19±0,26
	5	13,31±0,41	13,30±0,11	13,15±0,22
Yb3	0	13,09±0,38	15,33±0,33	15,86±0,54
	2	11,57±0,18	13,36±0,84	13,62±0,65
	5	11,47±0,60	13,26±0,21	13,66±0,35
Ni	0	12,89±2,23	14,91±0,31	15,32±0,62
	2	13,29±0,64	13,04±1,46	14,16±0,55
	5	13,66±0,70	13,82±0,36	13,94±0,54

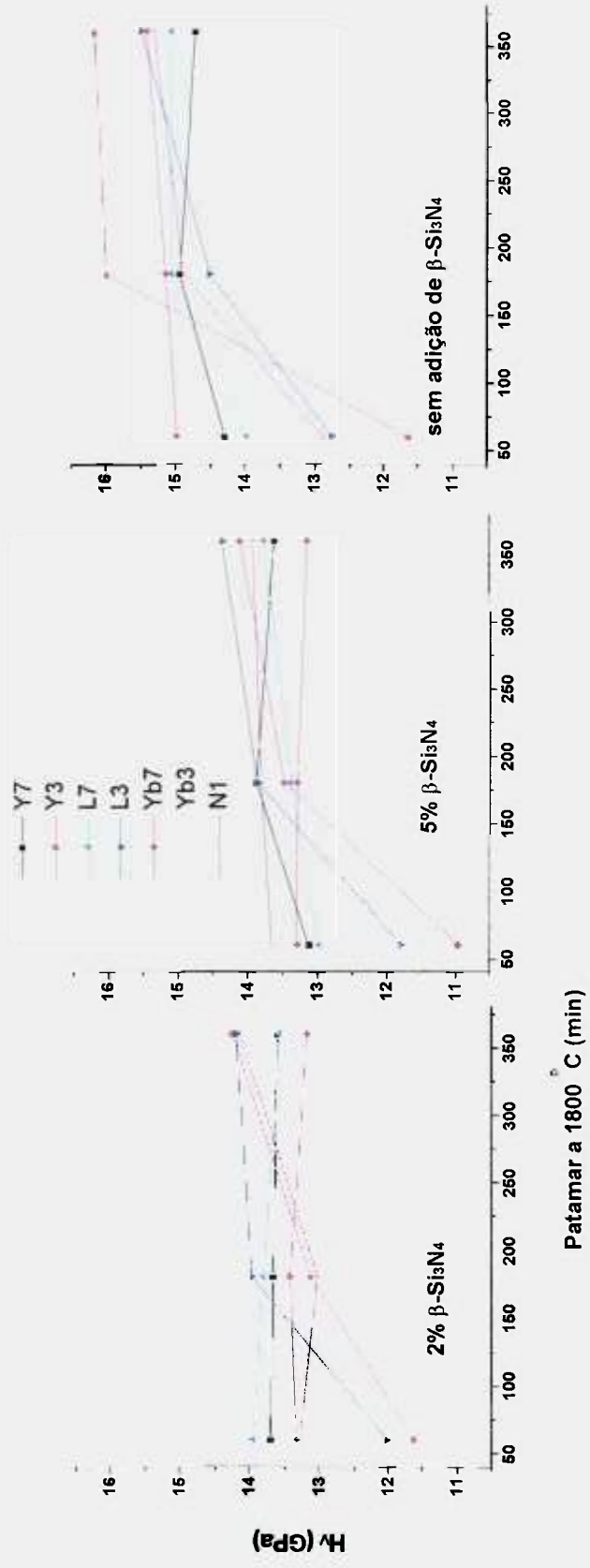


Figura III-71 - Avaliação do efeito da dopagem do nitrato de silício com  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na dureza Vickers das composições tratadas a 1800 °C.

#### IV.3.4 Tenacidade à fratura

Da mesma forma que para os valores de dureza, na tabela IV.9 são apresentados os valores de  $K_{Ic}$  obtidos com amostras das composições estudadas, tratadas sob diferentes condições de sinterização. Na tabela IV.10 se encontram os valores de  $K_{Ic}$  obtidos para as amostras dopadas com partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Na figura IV-72 são apresentados os valores de tenacidade obtidos com a sinterização a 1800 °C, e na figura IV-73 estes dados são comparados aos obtidos sob a mesma temperatura final de sinterização, mas com o patamar intermediário a 1580 °C por 60 minutos. Quanto à primeira figura, observa-se um comportamento similar ao discutido para as curvas de dureza: as composições com menor teor de aditivos de sinterização tendem a ter seus valores de  $K_{Ic}$  maiores com o tempo de sinterização, enquanto as demais experimentam uma redução, mas que não chega a ser significativa por estar dentro da margem de erro das medidas (em torno de 5%). Estes valores de  $K_{Ic}$  (em torno de 5,2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), para amostras sinterizadas a 1800 °C, podem ser considerados normais, se compararmos com dados publicados na literatura, e mesmo com outros estudos realizados no laboratório. São considerados baixos para os níveis de sollicitação mecânica vislumbrados para o nitreto de silício, sendo que a literatura reporta valores em torno de 10  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  como objetivo, mas que só são atingidos com sinterização assistida por pressão de  $\text{N}_2$ , onde se pode empregar temperaturas mais elevadas.

A introdução do patamar intermediário, como pode ser visto pela figura IV-73, trouxe melhorias na tenacidade à fratura para todas as composições estudadas, sendo que aquelas contendo La (nos dois teores de aditivo) se destacam das demais por apresentarem resultados levemente melhores. Na figura IV-73 são também apresentados, em linhas pontilhadas, os resultados obtidos para a sinterização sem patamar intermediário, o que facilita a comparação (em média pode-se dizer que há um aumento na ordem de 20% no valor de  $K_{Ic}$  com o patamar intermediário).

Como já visto, a tenacidade à fratura pode ser afetada por características da estrutura de grãos (diâmetro e razão de aspecto, principalmente em sua distribuição, e não apenas os valores médios), ou pelas ligações na interface grão/fase vítrea, ou ainda por tensões residuais originadas durante o resfriamento, pela diferença entre os coeficientes de

dilatação térmica dos componentes da microestrutura.

A questão a ser respondida é como esta sinterização em dois estágios interfere no valor da tenacidade à fratura. No tópico anterior constatou-se que a utilização do patamar intermediário não influencia de forma significativa as características microestruturais analisadas (figuras IV-57 a IV-60). Por outro lado, com relação à ligação química na interface, os dados obtidos não permitem que se afirme que a utilização deste patamar intermediário interfira nas mesmas, apesar de que, pelas especificidades da composição do aditivo de sinterização utilizado, contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ocorrem mudanças na composição do líquido com o transcorrer da sinterização, pois a fase que precipita nas partículas  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  iniciais é o SiAlON, de forma que com o transcorrer da etapa de transformação de fases há uma variação do teor de Al e O na composição do líquido. Como o patamar intermediário se dá em uma temperatura na qual está ocorrendo a transformação de fases, poderá interferir no valor de  $z$  da fase que precipita,  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ , e assim na ligação química da interface. Estudos demonstram que há um gradiente de concentração de Al no grão, próximo à interface, indicando a mudança no valor de  $z$  com o transcorrer da sinterização<sup>[31]</sup>. Por fim, esta possível interferência do patamar intermediário na concentração da fase que precipita, interferirá também na fase vítrea final, podendo afetar as tensões residuais do material. Em suma, há um fenômeno muito interessante constatado, que é o efeito benéfico para a tenacidade à fratura, da introdução do patamar intermediário na sinterização. E para explicar isso é preciso lançar mão de suposições e hipóteses, pois os dados disponíveis não permitem afirmar que apenas as mudanças nas características microestruturais, que como visto são pequenas, promovam esta melhoria. Este tema deverá ser objeto de estudos futuros, pois além de não se ter conhecimento de fato semelhante na literatura, trata-se de uma maneira simples (comparada a outras opções) de se promover melhorias nas propriedades mecânicas do material.

Tabela IV.9 Tenacidade à fratura (em MPa.m<sup>1/2</sup>) das composições sob diferentes tratamentos de sinterização

composição	1580 °C		1800 °C com patamar			1800 °C		
	60 min	180min	60 min	180 min	360 min	60 min	180 min	360 min
Y7	4,98	4,96	5,67	6,14	5,89	5,18	5,39	5,08
	0,12	0,28	0,32	0,39	0,28	0,17	0,22	0,28
Y3			5,65	6,21	6,39	4,85	5,19	5,65
			0,34	0,32	0,46	0,23	0,24	0,62
L7	4,69	4,04	5,73	7,13	6,46	5,47	5,334	4,97
	0,41	0,24	0,35	0,50	0,38	0,70	0,41	0,28
L3			6,40	6,88	6,68	4,76	5,221	5,31
			0,23	0,71	0,52	0,10	0,41	0,21
Yb7	5,30	4,96	5,73	6,26	6,43	5,03	5,17	4,83
	0,34	0,09	0,27	0,54	0,36	0,26	0,12	0,65
Yb3			5,93	6,32	6,37	4,77	5,27	5,47
			0,43	0,44	0,53	0,12	0,29	0,36
N1	4,74	4,62	5,81	5,07	6,29	5,17	5,62	5,60
	0,17	0,13	0,36	0,28	0,36	0,64	0,05	0,59

Tabela IV.10 Tenacidade à fratura (em MPa.m<sup>1/2</sup>) das composições dopadas com β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sinterizadas a 1800 °C por diferentes tempos

Composição	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% em peso)	1800 °C 60 minutos	1800 °C 180 minutos	1800 °C 360 minutos
Y7	0	5,18±0,17	5,39±0,22	5,08±0,28
	2	5,98±0,26	6,12±0,31	6,20±0,15
	5	6,04±0,29	7,06±0,32	6,58±0,54
Y3	0	4,85±0,23	5,19±0,24	5,65±0,62
	2	6,52±0,44	7,14±0,55	6,41±0,23
	5	7,56±0,72	7,76±0,54	6,01±0,44
L7	0	5,47±0,70	5,34±0,41	4,97±0,28
	2	6,85±0,49	8,34±0,92	6,39±0,34
	5	6,24±0,46	8,05±0,66	6,12±0,26
L3	0	4,76±0,10	5,21±0,41	5,31±0,21
	2	8,09±0,51	6,65±0,77	7,21±0,39
	5	8,21±0,68	7,14±0,56	7,06±0,38
Yb7	0	5,03±0,26	5,17±0,12	4,83±0,65
	2	6,68±0,30	6,16±0,42	6,61±0,53
	5	6,00±0,26	7,01±0,16	6,05±0,78
Yb3	0	4,77±0,12	5,27±0,29	5,47±0,36
	2	6,30±0,28	6,72±0,38	7,12±0,55
	5	6,84±0,85	6,31±0,35	6,71±0,24
N1	0	5,17±0,64	5,62±0,05	5,60±0,59
	2	6,24±0,60	6,59±0,64	6,16±0,32
	5	5,94±0,39	7,65±0,25	6,66±0,18

Na figura IV-74 tem-se os valores de tenacidade para as composições dopadas com partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Observa-se que esta dopagem proporciona maiores valores de tenacidade à fratura para todas as composições, apesar da grande variação dos valores, quando comparados com os valores obtidos com as composições sem dopante. Além disso, o teor desta dopagem, 2% ou 5%, não interferiu nos resultados, pois os valores de  $K_{Ic}$  obtidos são muito próximos. Estudos similares indicam que a adição de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  permite a obtenção de microestrutura com distribuição bi-modal de grãos, com uma matriz de grãos finos envolvendo grãos maiores e com alta razão de aspecto, que atuam como tenacificadores no material. Os estudos de análise microestrutural quantitativa, apresentados no tópico anterior indicam que, de fato, a adição destas sementes de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  interferem significativamente nas características microestruturais do nitreto de silício (figuras IV-65 e IV-66). Dessa forma pode-se, diferentemente do que discutido quanto ao efeito do patamar intermediário, relacionar o aumento da tenacidade à mudança na microestrutura, obtida com a adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; evidentemente que os argumentos apresentados quanto aos outros fatores que interferem na tenacidade (ligação química na interface e tensões residuais) são válidos também para este caso, e podem também estar contribuindo para este aumento de tenacidade. Os valores obtidos são, em média, maiores que os obtidos com o patamar intermediário. Na figura IV-74.c são apresentados apenas a título de ilustração, os valores de  $K_{Ic}$  obtidos por Bjorklund<sup>[44]</sup> com composição semelhante a Y7 (na realidade com 9,5% em mol do aditivo), sinterizadas com assistência de pressão de  $\text{N}_2$ , a 1900 °C sem a adição de sementes de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Observa-se o mesmo comportamento que o encontrado para algumas das composições deste estudo: um aumento do valor de  $K_{Ic}$  com o aumento do tempo de patamar de 60 para 180 minutos, com posterior redução da tenacidade à fratura para tempos maiores de patamar.

Com a observação do efeito positivo na tenacidade, tanto do patamar intermediário, quanto da adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , procurou-se avaliar o efeito dos dois procedimentos em conjunto, sinterizando-se algumas das composições contendo as partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  adicionadas, em dois estágios, ou seja, com a introdução do patamar intermediário. Também, com o objetivo de se avaliar o efeito de temperaturas maiores na microestrutura e na tenacidade à fratura, sinterizou-se algumas das composições previamente sinterizadas a 1800 °C por 60 minutos (e, portanto, com porosidade fechada) em prensa isostática a quente a 1900 °C por 60 minutos, sob a mínima pressão permitida pelo equipamento, (60 MPa). Na tabela

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

IV.11 são apresentados os resultados de dureza e  $K_{Ic}$  obtidos para algumas das composições, sendo que os valores encontrados para as composições dopadas com  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e sinterizadas com patamar intermediário não indicam significativa melhoria nas propriedades mecânicas, ou seja, não há o efeito cumulativo. Para as composições tratadas a 1900 °C por 60 minutos, apesar de se observar o desenvolvimento de microestruturas com distribuição bimodal de grãos, como mostrado na figura IV-75, não se teve, como esperado, elevações significativas no valor de  $K_{Ic}$ . Novamente é interessante notar que a composição contendo La apresentou maiores valores de tenacidade à fratura.

Tabela IV.11 – Valores de dureza e  $K_{Ic}$  para amostras sinterizadas em dois estágios e amostras tratadas em prensa isostática a quente.

	1800 °C com patamar intermediário (1580 °C/60 min)				1900 °C (HIP)	
	60 min		180 min		60 min	
	Hv (GPa)	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Hv (GPa)	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Hv (GPa)	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Y7					14,42	6,12
Y3					15,02	5,95
L7					14,95	6,51
N1					14,88	6,24
Y7-2 $\beta$	13,46	6,25	14,58	6,75	14,26	7,22
Y3-5 $\beta$	11,95	6,72	13,75	6,80	14,75	6,48
L7-2 $\beta$	14,03	6,84	14,36	7,25	14,28	7,32
L7-5 $\beta$	13,84	6,75	14,56	7,02	14,58	7,15

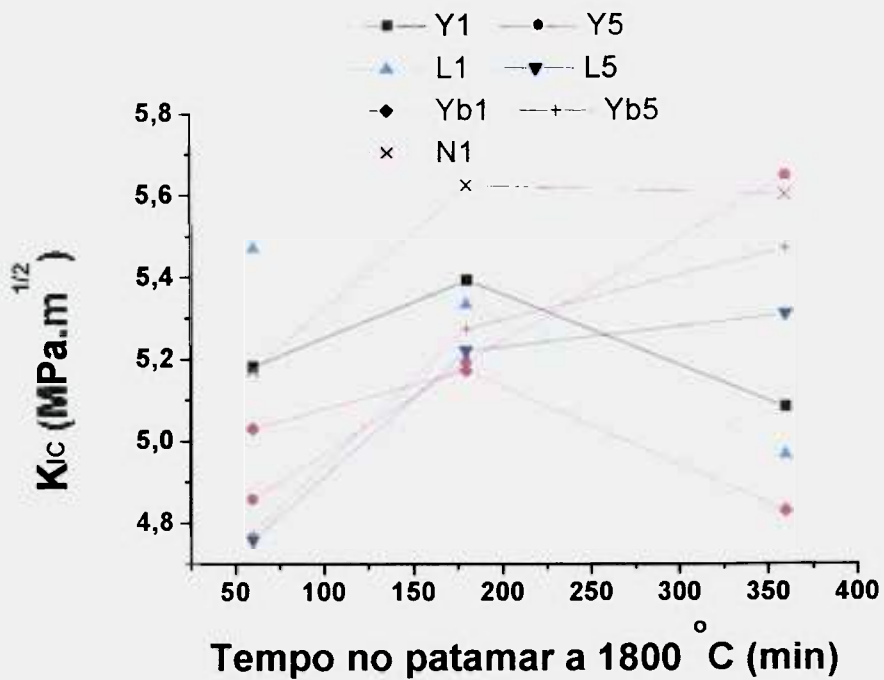


Figura III-72 - Tenacidade à fratura das composições sinterizadas a  $1800^\circ\text{C}$  por diferentes tempos.

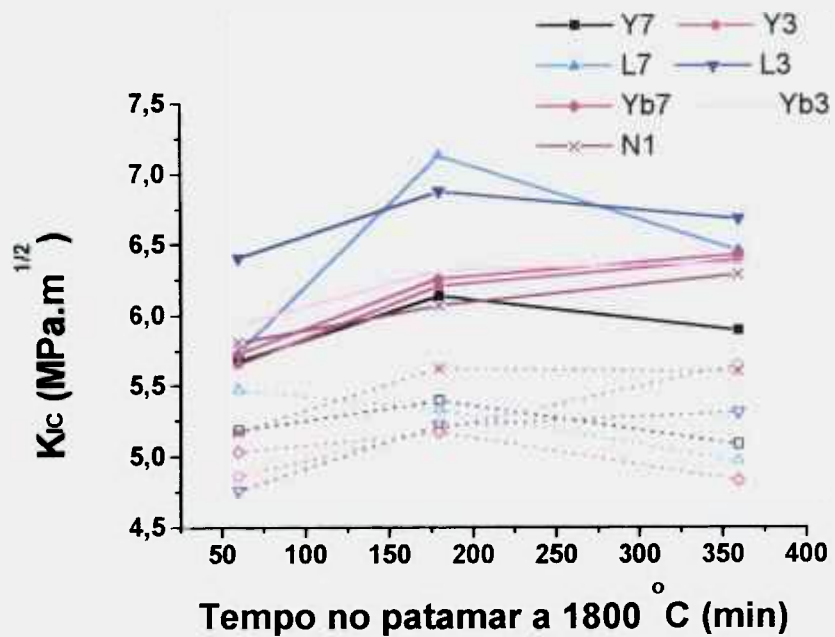


Figura III-73 - Efeito do patamar intermediário na tenacidade à fratura das composições sinterizadas a  $1800^\circ\text{C}$  por diferentes tempos. Em linhas pontilhadas os resultados para a sinterização sem patamar intermediário.

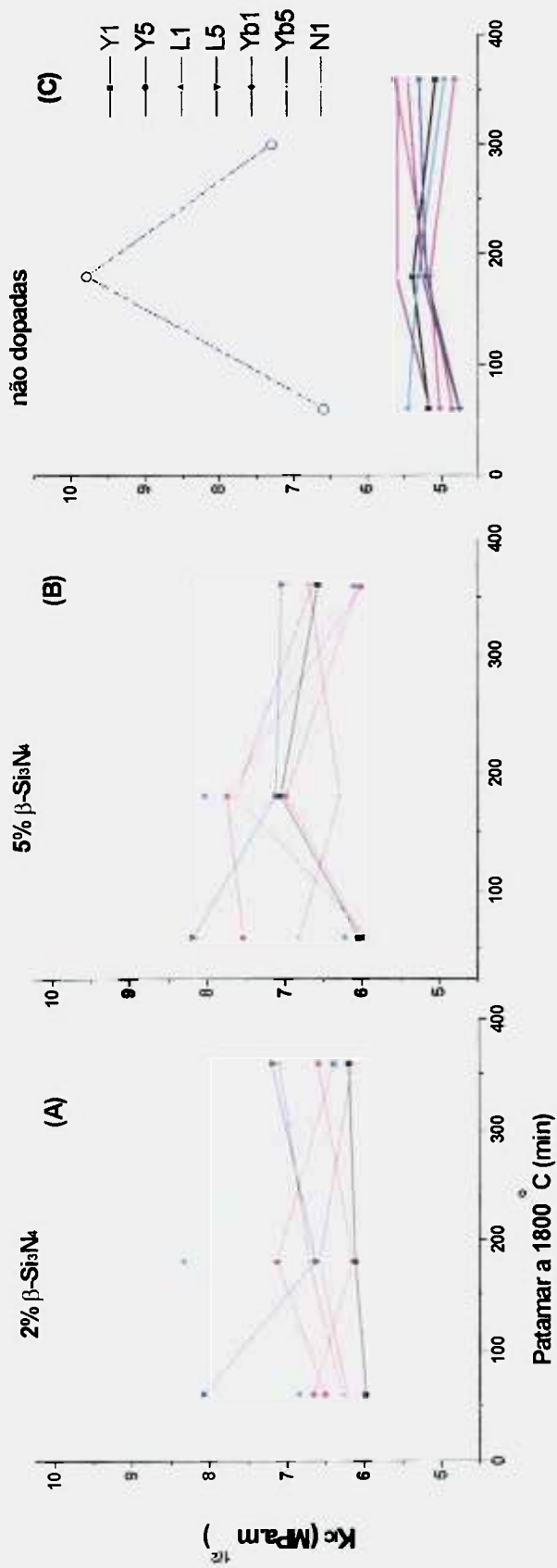


Figura III-74 - Comparação dos valores de tenacidade à fratura das composições dopadas e não dopadas com  $\beta$ - $Si_3N_4$

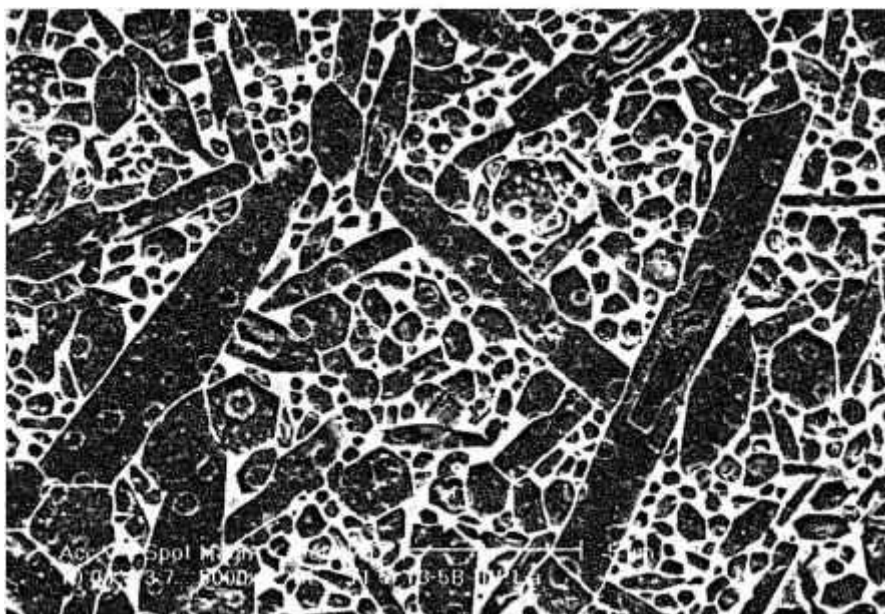
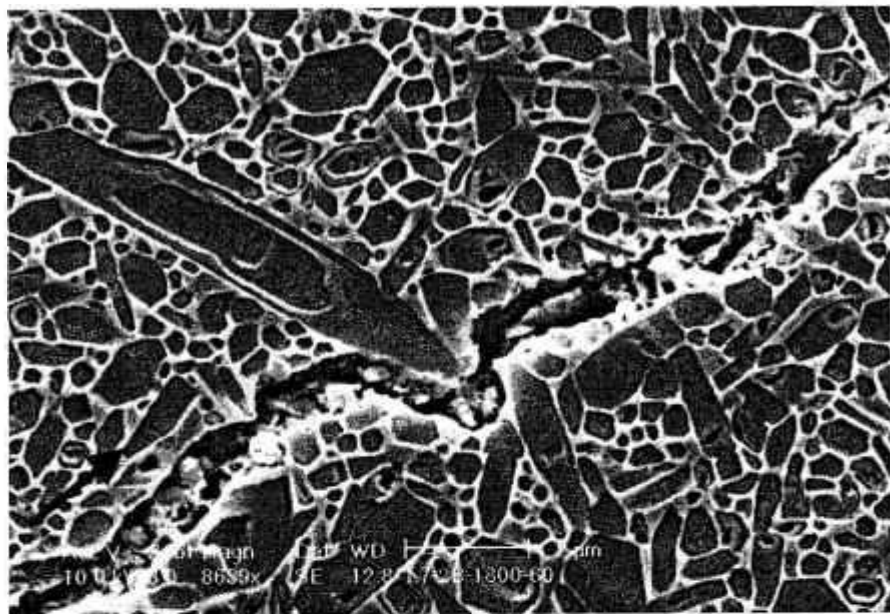


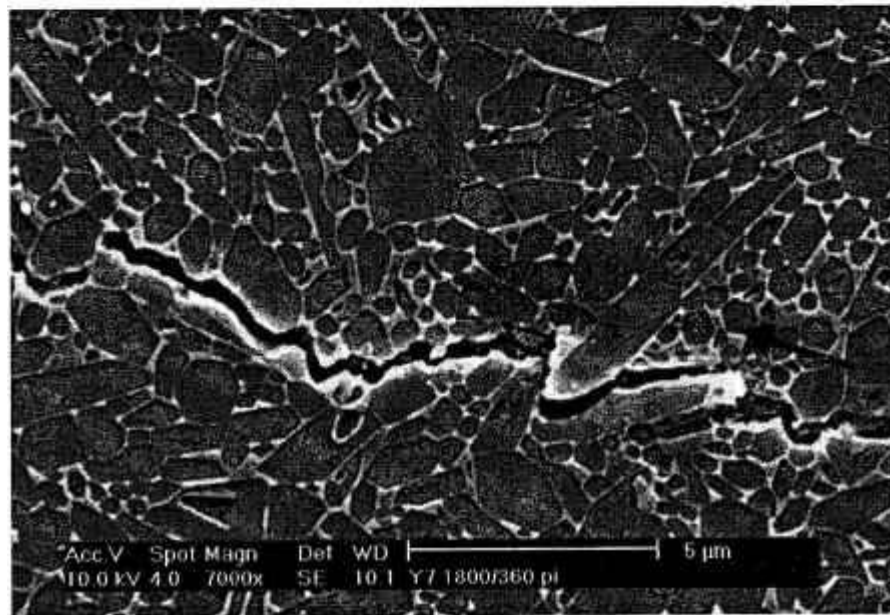
Figura IV-75 – Composição Y3 com a adição de 5% de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tratadas a 1900 °C por 60 minutos em prensa isostática a quente.

Na figura IV-76 são apresentadas duas micrografias de trincas produzidas pela indentação Vickers, sendo possível observar alguns dos mecanismos de tenacificação atuantes, principalmente a deflexão de trincas, descolamento e arrancamento de grãos. Exemplos típicos de formação de ponte na calda da trinca (crack bridging) são mais raros de serem observados, ocorrendo somente quando a trinca interage com grãos muito finos e de alta razão de aspecto.

Os valores de tenacidade obtidos para as composições dopadas com partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , após sinterização com patamar intermediário, e mesmo após tratamento a 1900 °C, com a obtenção de microestrutura com distribuição bi-modal de grãos, por não apresentarem diferenças significativas com os valores obtidos com a sinterização convencional, indicam que estes valores estão próximos do limite máximo possível de se atingir com estas composições, ou seja, o fator estrutura de grãos estaria próximo de seu limite de máxima contribuição para a tenacificação do material, e para que se obtenha valores de  $K_{Ic}$  maiores, deve-se procurar otimizar os outros fatores, a química de interface e as tensões residuais. Logicamente ainda há melhorias na estrutura de grãos que podem ser feitas, mas o aumento proveniente disso seria pequeno.



(a)

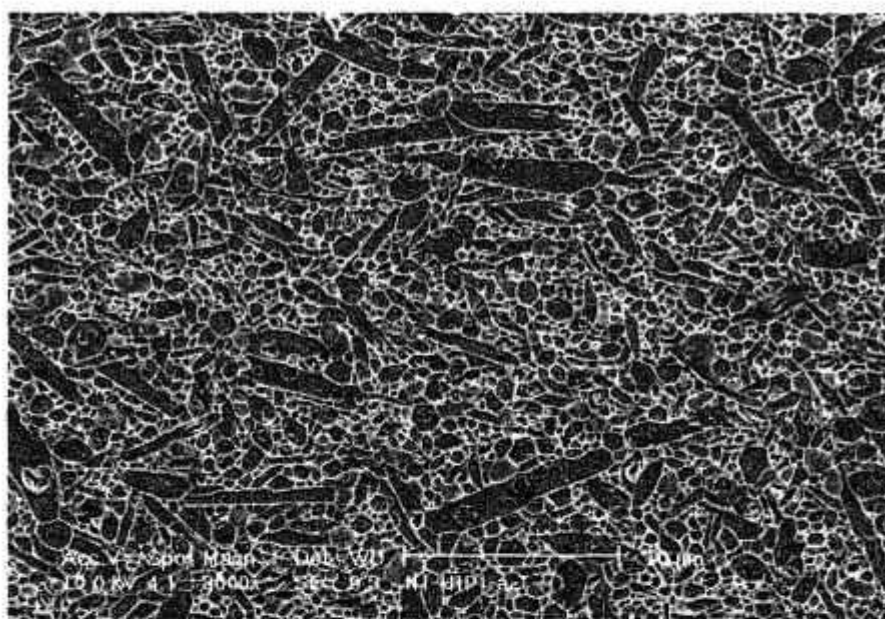


(b)

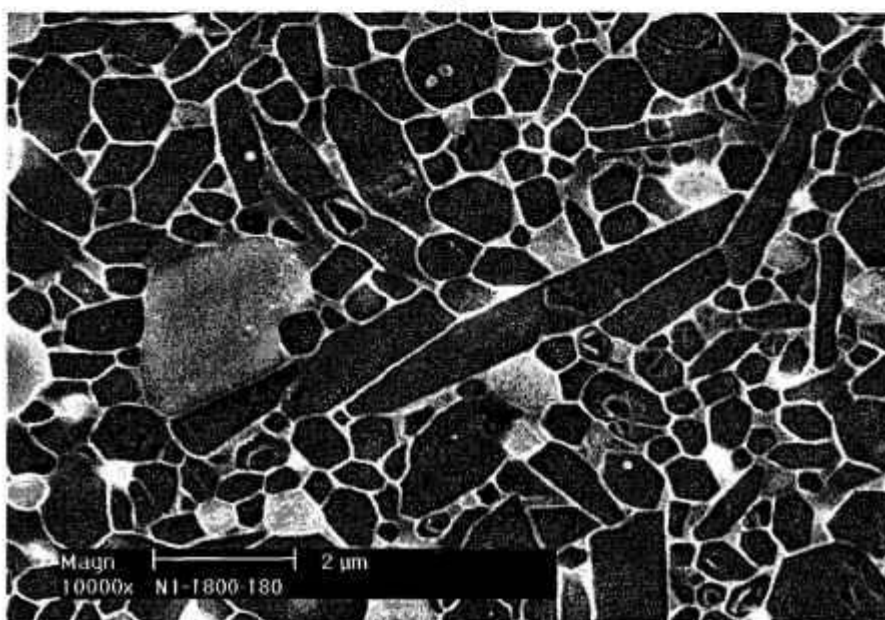
Figura IV-76 – Propagação de trincas em microestruturas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mostrando alguns dos mecanismos de tenacificação relacionados à estrutura de grãos. As setas indicam o sentido de propagação das trincas. (a) composição L7-2 $\beta$ -1800-60; (b) Y7-1800-360-pi

#### IV.3.5 Considerações quanto à adição de partículas de NbC

Vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de se melhorar as propriedades mecânicas do nitreto de silício (particularmente sua resistência ao desgaste), através da introdução partículas duras ao material<sup>[108-110]</sup>, normalmente SiC, TiC e TiN, não se tendo conhecimento de trabalhos com a adição de NbC. Os materiais até então estudados têm o inconveniente de dificultarem a sinterização do nitreto de silício, sendo necessário a utilização de temperaturas elevadas (sinterização assistida por pressão, portanto) e/ou de pressão (prensagem a quente ou prensagem isostática a quente). Neste trabalho observou-se que a adição de NbC não dificultou a sinterização, ao contrário, promoveu melhorias, como pode ser visto na figura IV-11. Isto, por si só, já é um fator importante incentivando novos estudos. No entanto não se obteve, com a composição estudada, melhorias na dureza do material (e também na tenacidade à fratura) e não foi possível a realização de ensaios de desgaste. Assim, novos estudos deverão ser feitos, com o objetivo de se avaliar as propriedades deste material. Na figura IV-77 são apresentadas micrografias deste compósito, sendo que em (a) observa-se o desenvolvimento de microestrutura com distribuição bi-modal de grãos, com o tratamento a 1900 °C, e em (b) são mostradas em detalhe as partículas de NbC (partículas mais claras).



(a)



(b)

Figura IV-77 – Microestruturas da composição N1: em (a) observa-se microestrutura obtida com o tratamento a 1900 °C , e em (b) são mostradas as partículas de NbC (partículas claras).

#### **IV.4 Considerações finais**

Este trabalho permitiu que fossem avaliados alguns dos mais importantes parâmetros de processamento, na densificação, na evolução microestrutural, e nas propriedades mecânicas do nitreto de silício (no caso, tenacidade à fratura e dureza).

Observa-se que a variação na composição de aditivos de sinterização estudada (variou-se o lantanídeo, Y, La ou Yb) não provocaram diferenças apreciáveis de comportamento da material: analisando-se as curvas de densificação (figura IV-11), os valores de dureza (tabelas IV.7 e IV.8) e de tenacidade à fratura (tabelas IV.9 e IV.10), observa-se pequenas diferenças de comportamento com a variação da composição do aditivo (a composição contendo La apresentou valores maiores de tenacidade). Com relação à microestrutura, observam-se diferenças mais acentuadas com a sinterização em temperaturas menores; em temperaturas de sinterização maiores esta diferença de comportamento também diminui. Já o efeito do teor de aditivo é mais acentuado, como se pode observar pela figura e tabelas citadas acima.

As condições de sinterização mostraram influenciar bastante as características dos materiais, sendo que se deve destacar a importância do dilatômetro como ferramenta de estudos de sinterização, o que permitiu a proposição de um método de sinterização em dois estágios, baseado nas condições de máxima taxa de retração, que por sua vez acarretaram em melhorias nos valores de  $K_{Ic}$  de todas as amostras estudadas.

O método de síntese de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se mostrou adequado ao propósito, e permite, com a variação das condições empregadas, a obtenção de partículas com distintas características morfológicas. A adição controlada destas partículas, como sementes, ao pó de partida promovem sensíveis modificações na microestrutura do nitreto de silício, influenciando suas propriedades. Isto pode ser constatado neste trabalho, com a adição de 2% e 5% de partículas sintetizadas no laboratório, que proporcionaram modificações nas

microestruturas e consideráveis aumentos no valor de  $K_{Ic}$  para todas as composições estudadas. Como continuidade deste estudo, pretende-se adicionar a uma composição de  $Si_3N_4$  fixa, partículas  $\beta-Si_3N_4$  com características morfológicas bem distintas (sintetizadas sob diferentes condições, e se necessário com tratamentos para separação de tamanhos), e avaliar o efeito destas diferentes sementes no desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício.

Por fim este trabalho comprova o grau de complexidade da relação processamento X microestrutura X propriedades para o nitreto de silício, apresenta resultados que contribuem para aprofundar o entendimento desta relação, e demonstra que as possibilidades de intervenção no processamento são muito grandes. Os estudos relacionados ao tema devem ainda continuar por um bom tempo, já que os avanços tecnológicos dependem cada vez mais, de materiais cerâmicos que suportem condições de aplicação cada vez mais severas; e são nestas condições que as cerâmicas a base de nitreto de silício continuam sendo muito atrativas.

## V CONCLUSÕES

---

As conclusões mais relevantes deste trabalho são apresentadas abaixo, na forma de itens, procurando-se relacioná-las às diferentes etapas em que o estudo foi realizado:

- o método de síntese de partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , utilizado neste estudo, mostrou-se simples e eficiente, e permite que se obtenha partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com diferentes características morfológicas, através de variações nas condições de processamento. Além disso, o método pode ser utilizado, com as devidas ressalvas, para estudos relacionados aos mecanismos de crescimento de grãos, uma vez que partículas individuais obtidas podem ter as suas reais dimensões medidas com precisão. Sob as condições empregadas neste trabalho, conclui-se que a cinética de crescimento de grãos do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tanto na direção do comprimento quanto na do diâmetro, é controlada pela difusão das espécies na fase líquida;
- cada uma das composições estudadas apresentou diferente temperatura na qual experimenta máxima taxa de retração; tanto a temperatura relacionada quanto à magnitude desta taxa de retração variam com a composição e principalmente com o teor do aditivo de sinterização utilizado: para menores teores de aditivo tem-se taxas de retração menores, e com o seu valor máximo ocorrendo em temperaturas mais elevadas;
- para as composições contendo maior teor de aditivo de sinterização (7% em mol), constatou-se que é possível a obtenção de corpos altamente densos (acima de 97% da densidade teórica) em temperaturas relativamente baixas (como 1520 °C), desde que a sinterização se dê na temperatura de máxima taxa de retração;
- a sinterização em dois estágios, com o primeiro estágio relacionado à máxima taxa de retração do material, provocou aumento nos valores de tenacidade à fratura de todas as composições estudadas, apesar de não se observar relação explícita com mudanças na microestrutura;
- a adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ao pó de partida, nos teores de 2% e 5% proporcionou significativos aumentos no valor de  $K_{Ic}$  de todas as composições estudadas, e sob as

diferentes condições de sinterização empregadas. No entanto estes aumentos puderam ser relacionados a mudanças que ocorreram na microestrutura. Não se observaram diferenças significativas devido aos diferentes teores empregados;

- a adição de 10% em peso de partículas de NbC no nitrato de silício não trouxe prejuízos quanto à densificação do material, chegando inclusive a proporcionar a obtenção de densidades maiores. Por outro lado, a adição destas partículas duras, nas condições empregadas neste trabalho, não provocou a melhoria nos valores da dureza do material.

**VI REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

1. Riley, F. L. "Silicon nitride and related materials."; J. Amer. Ceram. Soc., 83, 2000, 245-265
2. Petzow, G.; Hermann, M.; "Silicon Nitride Ceramics"; Ed. Jansen, M., High Performance Non-Oxide Ceramics II, *Berlin, 2002*
3. Hampshire, S. "Nitrides Ceramics"; in Swain, M.V., *Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment*, VCH, 1995, 121-171
4. Petzow, G. "Tailored Microstructures of Silicon Nitride Ceramics."; *Microstructural Science*, 23, 1995, 3-11
5. Brandt, G. "Ceramic cutting tools."; *Industrial Ceramics*, 21, 2001, 169-172
6. Miao, H.; Qi, L.; Cui, G. "Silicon nitride Ceramic cutting-tools and their applications."; *Key Engineering Materials*, 114, 1996, 135-172
7. Takama, K.; Sasaki, S.; Shimizu, T.; Kamiya, N. "Design and Evaluation of Silicon-Nitride Turbocharger Rotors."; *Journal Of Engineering For Gas Turbines And Power-Transactions Of The Asme*, 115, 1993, 17-22
8. Jack, K. H. "Nitrogen Ceramics for Engine Applications."; *Materials Science Forum*, 325-326, 2000, 255-262

9. Katz, R. N. "Applications of silicon nitride based ceramics."; *Industrial Ceramics*, 17, 1997, 158-164
10. Woetting, G.; Leimer, G.; Lindner, H. A.; Gugel, E. "Silicon nitride materials and components for industrial application."; *Industrial Ceramics*, 15, 1995, 191-196
11. Kohtoku, Y. "Development in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder prepared by the imide decomposition method"; in Somiya, S., Mitomo, M., and Yoshimura, M. *Silicon Nitride-1*, London, N. York, Elsevier Science Publishers LTD, 1990, 71-80
12. Wild, S., Grieveson, P, and Jack, K. H. "The Crystal Structure of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides." In Popper, P, *Special Ceramics*: London, British Ceramic Research Association. 1972. 385-395.
13. Priest, H.F.; Burns, F. C.; Priest, G. L.; Skaar, E. C. "The Oxygen Content of Alpha Silicon Nitride."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, 1973, 395-399
14. Kijima, K.; Kato, K.; Inoue, Z.; Tanaka, H. "Oxygen-Content of Alpha- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Single-Crystals."; *J. Mat. Sci.*, 10, 1975, 362-363
15. Izhevskiy, V. A.; Genova, L. A.; Bressiani, J. C.; Aldinger, F. "Progress in SiAlON ceramics."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, 2275-2295
16. Ching, W. Y.; Xu, Y. N.; Gale, J. D.; Ruhle, M. "Ab-initio total energy calculation of alpha- and beta-silicon nitride and the derivation of effective pair potentials with application to lattice dynamics."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 3189-3196

17. Ziegler, A.; Kisielowski, C.; Ritchie, R. O. "Imaging of the crystal structure of silicon nitride at 0.8 Angstrom resolution."; *Acta Mater.*, 50, 2002, 565-574
18. Cao, G. Z.; Metselaar, R.; Ziegler, G. "Effects of the Characteristics of Silicon-Nitride Powders on the Preparation of Alpha'-Sialon Ceramics."; *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 1992, 1685-1686
19. Haviar, M. "The influence of alpha- and beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precursors on formation of alpha-SiAlON ceramics."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, 665-670
20. Bellosi, A.; Babini, G. N. "Effects of raw powders on microstructure and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics."; *Science of Engineering Ceramics II*, 2, 1999, 203-208
21. Lee, C. J.; Kim, D. J.; Kang, E. S. "Effect of alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particle size on the microstructural evolution of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 753-756
22. Rhee, S. H.; Lee, J. D.; Kim, D. Y. "Effect of alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> initial powder size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, 1787-1794
23. Pullum, O. J.; Lewis, M. H. "The effect of process atmosphere on the intergranular phase in silicon nitride ceramics."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, 1271-1275
24. Arato, P.; Weber, F. "The effect of sintering atmosphere on the phase composition and strength of silicon nitride."; *Science of Engineering Ceramics II*, 2, 1999, 221-224

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

25. Lee, H. R.; Lee, C. J.; Kim, D. J. "Effect of alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder bedding on the microstructure of gas pressure sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; *Materials Letters*, 52, 2002, 355-359
26. Lee, H. J.; Yoshida, T. "Microstructures of ultrafine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder compacts induced by rapid heating under controlled thermograms."; *J. Mater. Sci.*, 31, 1996, 1647-1651
27. Huang, J. L.; Din, L. M.; Lu, H. H.; Chan, W. H. "Effects of two-step sintering on the microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>."; *Ceram. Int.*, 22, 1996, 131-136
28. Kim, H. D.; Han, B. D.; Park, D. S.; Lee, B. T.; Becher, P. F. "Novel two-step sintering process to obtain a bimodal microstructure in silicon nitride."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 245-252
29. Shen, Z.; Nygren, M. "Tailoring the microstructure of duplex Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics by pre- and post-sintering heat-treatment."; *Novel Synthesis And Processing Of Ceramics*, 159-1, 1999, 251-256
30. Shen, Z. J.; Zhao, Z.; Peng, H.; Nygren, M. "Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening."; *Nature*, 417, 2002, 266-269
31. Sun, E. Y.; Becher, P. F.; Plucknett, K. P.; Hsueh, C. H.; Alexander, K. B.; Waters, S. B.; Hirao, K.; Brito, M. E. "Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, effects of yttria and alumina additives."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 2831-2840
32. Choi, H. J.; Kim, Y. W.; Lee, J. G. "Effect of amount and composition of additives on

- the fracture toughness of silicon nitride."; *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1996, 375-377
33. Mitomo, M."Thermodynamics, Phase Relations, and Sintering Aids of Silicon Nitride"; in Somiya, S., Mitomo, M., and Yoshimura, M.*Silicon Nitride-1*, London; N. York, Elsevier Science Publishers LTD, 1990, 1-11
  34. Kleebe, H. J.; Pezzotti, G.; Ziegler, G."Microstructure and fracture toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics: Combined roles of grain morphology and secondary phase chemistry."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 1857-1867
  35. Duailibi, J.; Bressiani, J. C."Effect of iron and silicon addition on the densification, microstructure and mechanical properties of silicon nitride."; *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater.*, 209, 1996, 164-168
  36. Ordonez, S.; Iturriza, I.; Castro, F."The influence of amount and type of additives on alpha ->beta Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation."; *J. Mater. Sci.*, 34, 1999, 147-153
  37. Riedel, G.; Bestgen, H.; Herrmann, M."Correlation between structure and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering additives."; *Cfi-Ceramic Forum International*, 76, 1999, 24-27
  38. Riedel, G.; Bestgen, H.; Herrmann, M."Influence of sintering additives with differing proportions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the sintering and material properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; *Cfi-Ceramic Forum International*, 75, 1998, 30-34
  39. Lu, H. H.; Huang, J. L."Effect Of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride."; *Ceram. Int.*, 27, 2001, 621-628

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

40. Strecker, K.; Gonzaga, R.; Ribeiro, S.; Hoffmann, M. J. "Substitution of  $Y_2O_3$  by a rare earth oxide mixture as sintering additive of  $Si_3N_4$  ceramics."; *Materials Letters*, 45, 2000, 39-42
41. Hong, Z. L.; Yoshida, H.; Ikuhara, Y.; Sakuma, T.; Nishimura, T.; Mitomo, M.; "The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 527-534
42. Kijama, K.; Shirasaki, S. "Nitrogen Self Diffusion in Silicon Nitride."; *J. Chem. Phys.*, 65, 1976, 2668-2671
43. Lee, S. K.; Lee, K. S.; Lawn, B. R.; Kim, D. K. "Effect of starting powder on damage resistance of silicon nitrides."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 2061-2070
44. Bjorklund, H.; "Grain Morphology and Intergranular Structure of  $Si_3N_4$  and  $Al_2O_3$  Based Ceramics."; Tese de Doutorado, 1996, Chalmers University of Technology.
45. Negita, K. "Ionic-Radii and Electronegativities of Effective Sintering Aids for  $Si_3N_4$  Ceramics."; *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, 417-418
46. Negita, K. "Effective Sintering Aids for  $Si_3N_4$  Ceramics."; *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, 755-758
47. Kessler, H.; Kleebe, H. J.; Cannon, R. W.; Pompe, W. "Influence of Internal-Stresses on Crystallization of Intergranular Phases in Ceramics."; *Acta Metall. Mater.*, 40, 1992, 2233-2245
48. Neil, J. T.; Pasto, A. E.; Bowen, L. J. "Improving the reliability of silicon-

- nitride - A case study."; *Advanced Ceramic Materials*, 3, 1988, 225-230
49. Kramer, M.; Hoffmann, M. J.; Petzow, G. "Grain-Growth Studies of Silicon-Nitride Dispersed in An Oxynitride Glass."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 2778-2784
50. Sajgalik, P.; Dusza, J.; Hoffmann, M. J. "Relationship Between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture-Toughness of Reinforced Silicon-Nitride Ceramics."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 78, 1995, 2619-2624
51. Mitomo, M. "In-situ microstructural control in engineering ceramics."; *Key Eng. Mat.*, 2, 1999, 53-58
52. Peillon, F. C.; Thevenot, F. "Grain coarsening in gas pressure sintered silicon nitride."; *Ceram. Int.*, 28, 2002, 637-643
53. Peillon, F. C.; Thevenot, F. "Microstructural designing of silicon nitride related to toughness."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2002, 271-278
54. Hampshire, S. and Jack, K. H.; "The Kinetic of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics."; In Taylor, D and Popper, P, *Special Ceramics*, London, British Ceramic Research Association, 1981. 37-49.
55. Woetting, G., Kanka, B, and Ziegler, G.; "Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride.", in Hampshire, S., *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, London, Elsevier Applied Science, 1986. 83-96

56. Tani, E.; Umabayashi, S.; Kishi, K.; Kobayashi, K.; Nishijima, N. "Gas Pressure Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Concurrent Addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Fiber-Like Structure."; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1986, 1311-1315
57. Petzow, G.; Hoffmann, M. J. "Grain Growth Studies in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ceramics."; *Material Science Forum*, 113-115, 1993, 91-102
58. Emoto, H.; Hirotsuru, H. "Microstructure control of silicon nitride ceramics fabricated from alpha-powder containing fine beta-nuclei."; *Key Eng. Mat.*, 2, 1999, 209-212
59. Hirao, K.; Imamura, H.; Watari, K.; Brito, M. E.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Seeded silicon nitride: Microstructure and performance."; *Key Eng. Mat.*, 2, 1999, 469-474
60. Huang, Q. W.; Wang, P. L.; Cheng, Y. B.; Yan, D. S. "Effects of seeding on microstructure and fracture toughness of alpha-SiAlON."; *Journal Of Inorganic Materials*, 17, 2002, 271-276
61. Kawaoka, H.; Kusunose, T.; Choa, Y. H.; Sekino, T.; Niihara, K. "Precise property control in silicon nitride ceramics by alpha/beta phase ratio control."; *Journal of Ceramic Processing Research*, 2, 2001, 51-53
62. Zenotchkine, M.; Shuba, R.; Kim, J. S.; Chen, I. W. "Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON: I, Y-SiAlON."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 1254-1259
63. Shuba, R.; Chen, I. W. "Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON: II, Ca-alpha-SiAlON."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85, 2002,

1260-1267

64. Xu, X.; Huang, L. P.; Liu, X. J.; Fu, X. R. "Effects of alpha/beta ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics."; *Ceram. Int.*, 28, 2002, 279-281
65. Dressler, W.; Kleebe, H. J.; Hoffmann, M. J.; Ruhle, M.; Petzow, G. "Model experiments concerning abnormal grain growth in silicon nitride."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, 3-14
66. Wallace, J. S. and Kelly, J. F.; "Grain-growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .", *Silicon Nitride 93, Key Eng. Mat.*, 1994. 501-505
67. Hwang, C. J.; Tien, T. Y. "Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics."; *Material Science Forum*, 47, 1989, 84-109
68. Lai, K. R.; Tien, T. Y. "Kinetics of Beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Grain-Growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics Sintered Under High-Nitrogen Pressure."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 91-96
69. Kramer, M.; Hoffmann, M. J.; Petzow, G. "Grain-Growth Kinetics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  During Alpha-Beta-Transformation."; *Acta Metall. Mater.*, 41, 1993, 2939-2947
70. Kang, S. J. L.; Han, S. M. "Grain-Growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Based Material."; *Mrs Bulletin*, 20, 1995, 33-37
71. Bjorklund, H.; Falk, L. K. L.; Rundgren, K.; Wasen, J. "beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain growth .1.

- Effect of metal oxide sintering additives."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 1285-1299
72. Bjorklund, H.; Falk, L. K. L."beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grain growth .2. Intergranular glass chemistry."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 1301-1308
73. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S."Modeling and simulation of grain growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - I. Anisotropic Ostwald ripening."; *Acta Mater.*, 46, 1998, 6541-6550
74. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S."Modeling and simulation of grain growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - II. The alpha-beta transformation."; *Acta Mater.*, 46, 1998, 6551-6557
75. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S."Modeling and simulation of grain growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. III. Tip shape evolution."; *Acta Mater.*, 48, 2000, 4635-4640
76. Emoto, H.; Hirotsuru, H.; Mitomo, M."Influence of phase transformation on grain growth behavior of silicon nitride ceramics."; *Novel Synthesis And Processing Of Ceramics*, 159-1, 1999, 215-220
77. Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V."The Kinetic of Precipitation from Supersaturated Solid Solution."; *J. Phys. Chem. Solid*, 19, 1961, 35-70
78. Wagner, C."Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen."; *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, 581-591
79. Han, S. M.; Kang, S. J. L."Kinetics of Beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Grain-Growth in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Sintered under High-Nitrogen Pressure - Comment."; J. Amer. Ceram. Soc., 76, 1993, 3179-3179
80. Einarsrud, M. A.; Mitomo, M. "Mechanism of Grain-Growth of Beta-Sialon."; J. Amer. Ceram. Soc., 76, 1993, 1624-1626
81. Lee, D. D.; Kang, S. J. L.; Yoon, D. N. "Mechanism of grain-growth and alfa-beta'-transformation during liquid-phase sintering of beta'-Sialon."; J. Am. Ceram. Soc., 71, 1988, 803-806
82. Mitomo, M.; Tsutsumi, M.; Tanaka, H.; Uenosono, S.; Saito, F. "Grain-Growth During Gas-Pressure Sintering of Beta-Silicon Nitride."; J. Amer. Ceram. Soc., 73, 1990, 2441-2445
83. Hirosaki, N.; Akimune, Y.; Mitomo, M. "Microstructural Design by Selective Grain Growth of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>."; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 287, 1993, 405-410
84. Mucklich, F.; Hartmann, S.; Hoffmann, M. J.; Schneider, G. A.; Ohser, J.; Petzow, G.; "Quantitative Description of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Microstructures", Silicon Nitride 93, Key Eng. Mat. 1994, 465-469
85. Bjorklund, H.; Wasen, J.; Falk, L. K. L. "Quantitative microscopy of beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; J. Amer. Ceram. Soc., 80, 1997, 3061-3069
86. Lange, F. F. "Fracture-Toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> As A Function of the Initial Alpha- Phase Content."; J. Amer. Ceram. Soc., 62, 1979, 428-430

87. Becher, P. F. "Microstructural design of toughened ceramics."; J. Amer. Ceram. Soc., 74, 1991, 255-
88. Sun, E. Y.; Alexander, K. B.; Becher, P. F.; Hwang, S. L. "beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers embedded in oxynitride glasses: Interfacial microstructure."; J. Amer. Ceram. Soc., 79, 1996, 2626-2632
89. Sun, E. Y.; Becher, P. F.; Hsueh, C. H.; Painter, G. S.; Waters, S. B.; Hwang, S. L.; Hoffmann, M. J. "Debonding behavior between beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers and oxynitride glasses with or without an epitaxial beta-SiAlON interfacial layer."; Acta Mater., 47, 1999, 2777-2785
90. Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Alexander, K. B.; Hwang, S. L.; Waters, S. B.; Westmoreland, C. G. "Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si-Al-Y oxynitride glasses."; Acta Mater., 44, 1996, 3881-3893
91. Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Plucknett, K. P.; Alexander, K. B.; Hsueh, C. H.; Lin, H. T.; Waters, S. B.; Westmoreland, C. G.; Kang, E. S.; Hirao, K.; Brito, M. E. "Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, effects of grain shape and size."; J. Amer. Ceram. Soc., 81, 1998, 2821-2830
92. Becher, P. F.; Painter, G. S.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Lance, M. J. "The importance of amorphous intergranular films in self-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics."; Acta Mater., 48, 2000, 4493-4499
93. Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Painter, G. S.; More, K. L. "Role of intergranular films in toughened ceramics."; Engineering Ceramics: Multifunctional

- Properties - New Perspectives, 175-1, 2000, 97-105
94. Becher, P. F.; Hwang, S. L.; Hsueh, C. H. "Using Microstructure to Attack the Brittle Nature of Silicon- Nitride Ceramics."; *Mrs Bulletin*, 20, 1995, 23-27
  95. Hirao, K.; Tsuge, A.; Brito, M. E.; Kanzaki, S. "Preparation of Rod-Like  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Single-Crystal Particles."; *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, 101, 1993, 1078-1080
  96. Anstis, G. R.; Chantikul, P.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B. "A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 1981, 533-538
  97. Chantikul, P.; Anstis, G. R.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B. "A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .2. Strength Method."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 1981, 539-543
  98. Kramer, M.; Wittmuss, D.; Koppers, H.; Hoffmann, M. J.; Petzow, G. "Relations Between Crystal-Structure and Growth-Morphology of Beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ."; *Journal of Crystal Growth*, 140, 1994, 157-166
  99. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Control of beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystal morphology and its mechanism (Part 1) - Effect of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ratio."; *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, 107, 1999, 930-934
  100. Hoffmann, M. J.; "Tailoring of mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics.", in Hoffmann, M. J. and Petzow, G., Berlin, Kluwer Academic Publishers, 1994, 59-72

101. Ramesh, R.; Nestor, E.; Pomeroy, M. J.; Hampshire, S. "Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties."; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 1933-1939
102. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Control of beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystal morphology and its mechanism (Part 2) - Effect of lanthanide additives."; *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, 107, 1999, 995-1000
103. Shelby, J. E.; Kohli, J. T. "Rare-earth aluminosilicate glasses."; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 39-42
104. Hirosaki, N.; Akimune, Y.; Mitomo, M. "Quantitative-Analysis of Microstructure of Self-Reinforced Silicon-Nitride Ceramics."; *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, 101, 1993, 1239-1243
105. Wang, C. M.; Pan, X. Q.; Gu, H.; Duscher, G.; Hoffmann, M. J.; Cannon, R. M.; Ruhle, M. "Transient growth bands in silicon nitride cooled in rare-earth- based glass."; *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1997, 1397-1404
106. Quinn, J. B.; Quinn, G. D. "Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach."; *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, 4331-4346
107. Gong, J. H.; Wu, J. J.; Guan, Z. D. "Load dependence of the apparent hardness of silicon nitride in a wide range of loads."; *Mater. Lett.*, 35, 1998, 58-61
108. Maeda, M.; Nakamura, K.; Ohkubo, T. "Evaluation of the oxidation resistance of silicon nitride ceramics."; *J. Ceramic Soc. Jpn.*, 96, 1988, 1028-1032

109. Herrmann, M.; Schuber, C.; Rendtel, A.; Hubner, H. "Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: I, fabrication and mechanical properties at room temperature."; J. Amer. Ceram. Soc., 81, 1998, 1095-1108
110. Klein, R.; Medri, V.; Desmaison-Brut, M.; Bellosi, A.; Desmaison, J. "Influence of additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites."; J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2003, 603-611