

# Efeito da adição do ferro na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício sinterizado a baixas pressões (\*)

JAMIL DUAILIBI FILHO

Débora Teixeira Resende

Instituto Nacional de Tecnologia INT

Av. Venezuela, 82 - 20081-310 - Rio de Janeiro, RJ

JOSÉ CARLOS BRESSIANI

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN

Cidade Universitária, Travessa R, 400 - 05508-900 - São Paulo, SP

## ABSTRACT

### EFFECT OF IRON ADDITION ON THE DENSIFICATION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON NITRIDE SINTERED AT LOW PRESSURES

*The objective of the present paper was to study the effect of iron addition on the microstructure development of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase and mechanical properties of normal sintered silicon nitride. The amount of iron silicon added was varied in order to have different concentration of possible sites of heterogeneous nucleation of  $\beta$ -grains. The samples were sintered at 1700°C in a graphite furnace under 0.2 MPa nitrogen pressure, with the soaking time varying from 15 to 90 minutes. It was observed that, as the amount of iron increases, the average length and thickness of  $\beta$ -grains seem to decrease. The refinement of the microstructure was accompanied by an increase in the values of fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) for samples sintered under the best densification conditions.*

## INTRODUÇÃO

Com a disponibilidade de equipamentos de caracterização e processamento cada vez mais eficientes, a Ciência e Engenharia dos Materiais tem experimentado uma grande evolução, se aproximando, cada vez mais, do conceito de *design* da microestrutura, quando um dado material é desenvolvido levando-se em conta os conhecimentos que permitem interferir diretamente no "projeto" da sua microestrutura, a qual confere ao mesmo as propriedades necessárias para atender a condições específicas de uso<sup>(1,2)</sup>.

Devido às suas características, os materiais cerâmicos são tidos como candidatos naturais às aplicações estruturais sujeitas a rigorosas condições de uso<sup>(3,4,10)</sup>. Como principais fatores limitantes dessas aplicações destacam-se a dispersão dos valores de resistência mecânica, a tenacidade à fratura relativamente baixa e a complexidade e custos dos processos de produção de materiais cerâmicas de alto

desempenho<sup>(3)</sup>. Principalmente em função dos desenvolvimentos verificados no campo do processamento cerâmico, os compósitos cerâmicos-cerâmicos e os materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, com destaque para o nitreto de silício vêm se despontando como materiais promissores para as referidas aplicações<sup>(9,11)</sup>.

Os caminhos que têm sido explorados para a melhoria das propriedades termo-mecânicas dos materiais cerâmicos à base de nitreto de silício, envolvem: a) a otimização das etapas do processamento cerâmico<sup>(11,12)</sup>, incluindo, em particular, o uso de pós com composição e granulometria controlados e a redução dos aditivos de sinterização, combinada com a utilização de altas pressões durante o processo de sinterização; b) a recristalização da fase vítrea<sup>(13)</sup>; c) o reforço com fibras e "whiskers"<sup>(14)</sup>; e d) o "projeto" da microestrutura<sup>(15-18)</sup>, pelo controle do crescimento do grão do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que, devido à sua forma acicular, é a fase responsável pelas características de elevada resistência mecânica e pela alta tenacidade à fratura das peças cerâmicas à base de nitreto de silício.

As tentativas para a obtenção de reforço "*in situ*" têm se concentrado nas seguintes alternativas: a) o crescimento da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em matriz de grãos equiaxiais de sialons<sup>(15)</sup>; b) o emprego da rota de sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio<sup>(16,17)</sup>; c) a adição controlada de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em pós de nitreto de silício contendo pequenos teores de partículas  $\beta$ <sup>(18)</sup>. Por outro lado, examinando a literatura referente à nitretação direta de compactos de silício, alguns autores sugerem que o ferro, além de atuar como catalisador da reação pelo aumento das taxas de difusão do silício, promove o crescimento da fase  $\beta$ , por meio da formação de uma fase eutética de baixo ponto de fusão rica em silício - SiFe<sub>x</sub><sup>(12,19-21)</sup>. Também foi observado que quando se utiliza silício de alta pureza durante a reação de nitretação, existe uma tendência de se formar quase que exclusivamente a fase  $\alpha$ <sup>(22)</sup>.

Face à constatação que o ferro durante a nitretação direta do silício metálico acelera a reação de nitretação propriamente dita e promove a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(12,19-21)</sup>, o presente trabalho teve como o objetivo verificar o papel desse elemento no desenvolvimento da microestrutura da fase  $\beta$  e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das peças cerâmicas a base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal. De forma complementar, foi feita a adição de silício de alta pureza, para verificação do efeito isolado deste elemento nas características do produto final obtido. Variou-se a quantidade de SiFe<sub>x</sub> e de Si de forma a se ter diferentes concentrações de possíveis sítios de nucleação heterogênea da fase  $\beta$ , bem como as condições de sinterização.

Finalmente, cabe frisar que, dada a disponibilidade de técnicas avançadas de processamento que incluem o emprego de altas pressões a altas temperaturas, é possível reduzir de forma significativa a quantidade dos agentes formadores de fase líquida adicionada ao nitreto de silício, levando à obtenção de produtos com propriedades termomecânicas que respondem satisfatoriamente a exigências extremamente rigorosas, porém a custos elevadíssimos que só se justificam para aplicações em setores como o bélico e o aeroespacial. Em função das dificuldades inerentes à prensagem a quente e à prensagem isostática a quente em processos industriais de larga escala, o uso de técnicas alternativas que dispensem o uso de altas pressões tem sido objeto de intensas pesquisas, como é o caso da rota de sinterização assistida por pressão de gás. a qual utiliza pressões moderadas de nitrogênio (até 10 MPa), e do processamento do nitreto de silício via sinterização normal a baixas pressões. A escolha da rota de processamento, com suas respectivas especificidades em termos de complexidade e custo, determinará o campo de aplicação

(\*) Trabalho apresentado ao 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, junho/94. Recebeu da ABC o Prêmio "Francisco de Salles Vicente de Azevedo".

do produto. Daí a necessidade de se buscar caminhos que levem a melhorias das propriedades de produtos que atendam às exigências de aplicações específicas - como insertos para ferramentas de corte e selos mecânicos, entre outras - via rotas de processamento relativamente simples e de baixo custo, como é o objetivo do presente artigo.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados nitreto de silício de alta pureza contendo 5% de  $Al_2O_3$  e 5% de  $Y_2O_3$  (Ube Kousan Co., Grade SN-COA, Fe < 100 ppm, Ca < 50 ppm e  $\beta-Si_3N_4 > 95\%$ ), ferro silício contendo 20% de Fe e silício grau eletrônico. Foram preparadas cinco composições contendo ferro silício, a saber: A - 0,25%; B - 0,50%; C - 1,00% e D - 2,00% em peso, com o teor de ferro variando entre 500 a 4000 ppm. Além da composição "E" sem adições, foram preparadas três misturas contendo apenas silício, a saber: F - 0,25%; G - 0,50% e H - 1,00% em peso. Todas as misturas foram moídas em moinho atritor durante 6 horas, utilizando-se álcool etílico PA como fluido, de acordo com as condições recomendadas para o aumento desejado da área específica do pó com um mínimo de captura de impurezas<sup>(23)</sup>. Após secagem em estufa, as misturas foram desagregadas e peneiradas em malha de 65 mesh para a eliminação dos aglomerados grandes. Após prensagem uniaxial a 60 MPa, os corpos de prova prismáticos foram submetidos à prensagem isostática a 200 MPa, objetivando a obtenção de boa resistência ao manuseio, à marcação das amostras e densidades da ordem de 1,65g/cm<sup>3</sup>. A eliminação do plastificante foi realizada em forno tipo mufla a uma taxa de aquecimento de 7°C/min, e tempo de patamar de 2 horas a 600°C.

Os corpos de prova foram colocados em cadinho de grafite revestido com tinta de nitreto de boro e imersos em camada protetora contendo 50% de BN e 50% do pó de nitreto de silício como recebido. As sinterizações foram realizadas em forno de grafite a uma taxa de aquecimento de 25°C/min. até 1300°C, a pressão do forno foi mantida a 1 atmosfera com fluxo constante de nitrogênio de alta pureza; acima dessa temperatura a câmara do forno foi pressurizada a 2,0 atm de

$N_2$  de forma a diminuir o nível de dissociação do nitreto de silício. Todas as composições estudadas foram sinterizadas em conjunto nas seguintes condições: I - 1700°C, 15 min.; II - 1700°C, 30 min.; III - 1700°C, 60 min. e IV - 1700°C, 90 minutos. Todas as composições foram tratadas termicamente a 1500°C durante 10 minutos para a determinação da transição  $\alpha \Rightarrow \beta$  por meio da difração de raios-X. As amostras foram sobre-atacadas em NaOH fundido para a observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes. A porosidade foi calculada tomando-se como base a densidade medida pelo princípio de Arquimedes e a densidade teórica calculada para cada composição estudada. A tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi determinada pelo método da indentação em amostras polidas em pasta de diamante de 15 a 2,5  $\mu m$ , utilizando uma carga de 98N em indentador Vickers. Os valores de tenacidade à fratura de cada corpo de prova foram calculados a partir dos resultados de quatorze medidas do comprimento de trincas formadas após a indentação, utilizando a equação de Anstis, Chantikul, Lawn e Marshall<sup>(24)</sup> e corrigidas com respeito à porosidade. A resistência à flexão foi determinada para as composições contendo 1,0% e 2,0% de ferro-silício e 0,5% de silício, além de mistura contendo apenas ítria e alumina. Os corpos de prova foram sinterizados segundo a condição IV (1700°C, 90 minutos), retificados em duas faces paralelas em rebolo de 400 mesh e ensaiados em três pontos e tratados segundo a estatística de Weibull. Para verificação do comportamento frente à oxidação, corpos de prova retificados das composições E, C, D, e G foram colocados em forno tubular a 1200°C durante 500 horas, medindo-se o ganho de peso por área em função do tempo de ensaio.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser visto na Tabela I, foram obtidos valores de densidade variando entre 97,0 a 99,2% das densidades teóricas das composições testadas, observando-se um maior grau de densificação

Tabela I — Tenacidade à Fratura -  $K_{IC}$  (MPa.m<sup>1/2</sup>) e Grau de Densificação em percentual da densidade teórica

$Si_3N_4$ 5% $Y_2O_3$ + 5% $Al_2O_3$	Sem Adições	Ferro Silício				Ferro Silício		
		0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
Composição⇒	E	A	B	C	D	F	G	H
$d_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,270	3,268	3,267	3,263	3,257	3,267	3,263	3,257
1700°C $K_{IC}$	4,8	4,7	4,1	4,4	4,1	4,9	4,9	5,1
15min. % $d_{teórica}$	97,8	97,8	97,3	98,0	97,4	97,5	98,1	98,0
1700°C $K_{IC}$	4,8	5,1	4,4	4,7	4,9	4,5	4,7	4,3
30min. % $d_{teórica}$	97,2	97,0	97,8	98,0	97,9	98,2	98,1	97,6
1700°C $K_{IC}$	4,6	5,2	5,3	6,1	5,7	4,6	5,1	5,1
60min. % $d_{teórica}$	97,2	97,8	97,8	98,4	99,2	97,5	98,0	98,0
1700°C $K_{IC}$	4,7	5,2	5,3	5,6	5,5	5,0	5,1	5,0
90min. % $d_{teórica}$	97,2	98,8	98,8	98,4	99,2	98,8	99,0	98,2

para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 60 e 90 minutos que, em média, também cresce na medida em que aumenta o teor de ferro-silício e de silício. Essas altas densidades relativas podem ser creditadas à alta área específica das misturas dos pós obtidas pela moagem em moinho atritor, bem como à pressurização do forno a 2 atmosferas, o que contribui para diminuir a decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A diminuição das densidades relativas nas amostras sinterizadas a 1750°C é um indicativo do aumento da perda de massa devido à decomposição do nitreto de silício, podendo ser aferido que essa temperatura já é excessiva para a pressão de nitrogênio utilizada.

Quanto aos valores do fator de intensidade de tensão crítica -  $K_{IC}$ , fornecidos na Tabela I, podemos fazer as seguintes observações: a) a 1700°C - 60 e 90 minutos, todas as composições com ferro-silício e com silício apresentavam valores de  $K_{IC}$  iguais ou superiores aos verificados para a composição "E", com aumentos mais pronunciados para as composições contendo 1,0% e 2,0% de ferro-silício; b) a 1700°C - 30 min, apenas as composições "A" e "D", 0,25% e 2% de ferro-silício, apresentam valores de  $K_{IC}$  ligeiramente superiores ao apresentado pela composição "E"; c) a 1700°C - 15 min, todas as composições com ferro-silício apresentam valores de  $K_{IC}$  inferiores ao da composição "E", ocorrendo o oposto com as composições contendo apenas silício; e d) em todas as condições de sinterização testadas, as composições contendo apenas silício apresentaram valores de  $K_{IC}$  bem mais próximos aos valores verificados para a composição "E".

Da análise das microestruturas de todas as composições ensaiadas nas diferentes condições de sinterização, destacamos os seguintes aspectos: a) todas as amostras correspondentes à composição "E" e às composições contendo apenas silício (F, G e H) apresentaram crescimento anormal dos grãos  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , verificando-se, inclusive, um maior alargamento dos mesmos (Ostwald ripening); b) por outro lado, as amostras contendo ferro-silício apresentam grãos menores e distribuídos de forma mais homogênea, com uma razão de aspecto (comprimento/espessura) nitidamente maior; c) esses diferentes comportamentos tornam-se mais acentuados com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, como pode ser visto, a título de exemplo, nas Figuras 1 e 2.

Comparando as microestruturas das composições mostradas nas Figuras 1 e 2, com os respectivos valores de tenacidade à fratura apresentados na Tabela I, pode ser observado que existe uma correlação entre o aumento de  $K_{IC}$  com o refinamento da microestrutura, acentuando-se para as composições com adição de ferro-silício, onde

observa-se uma maior razão de aspecto dos grãos da fase  $\beta$ . Esse mesmo comportamento também foi observado nas demais condições de sinterização estudadas. Adicionalmente, análises por difração de raios-X em amostras tratadas a 1500°C durante 10 minutos, quando ocorre o início da transformação  $\alpha \Rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , mostraram um crescimento relativo maior das intensidades dos picos de difração da fase  $\beta$  para as composições contendo ferro-silício, sendo mais acentuado para os teores de 1,0 e 2,0% de  $\text{SiFe}_x$ . Dessa correlação observada, pode-se aferir que tanto o ferro-silício pode atuar como acelerador do crescimento das partículas  $\beta$  pre-existentes, como sítios de nucleação heterogênea dos grãos  $\beta$ . Entretanto, parece ser mais provável que, com o aumento da densidade de tais núcleos, um grande número de grãos  $\beta$  crescem ao mesmo tempo, gerando, dessa forma, uma microestrutura mais fina, como pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

As observações feitas anteriormente, associadas ao fato de que os fatores determinantes para atingir um reforço "in situ" e, conseqüentemente, um aumento da tenacidade à fratura, são relacionados com a obtenção de grãos  $\beta$  possuindo uma alta razão de aspecto (comprimento/espessura) com baixo grau de crescimento anormal, podem explicar os relativamente baixos valores de  $K_{IC}$  observados nas amostras contendo  $\text{SiFe}_x$  tratadas a 1700°C - durante 15 e 30 minutos, quando não se deu tempo suficiente para ocorrer o crescimento dos grãos e melhorar a razão de aspecto média dos mesmos. A diminuição dos valores de  $K_{IC}$  verificado para a composição "D" (2,0% de  $\text{SiFe}_x$ ) em relação à composição "C" (1,0% de  $\text{SiFe}_x$ ) sinterizadas a 1700°C a 60 e 90 minutos, pode ser devido à ocorrência de impedimento estérico, quando uma alta densidade de núcleos  $\beta$  crescem ao mesmo tempo, como observado por Petzow e Hoffman<sup>(18)</sup>.

Os valores de resistência à flexão ( $\sigma_{0,5}$ ), com os respectivos parâmetros de Weibull "m" e os coeficientes de correlação das composições ensaiadas a três pontos, foram: E  $\Rightarrow$  714 MPa (m = 4,5 e R = 0,97); G  $\Rightarrow$  629 MPa (m = 5,5 e R = 0,97); C  $\Rightarrow$  674 MPa (m = 8,5 e R = 0,99); e D  $\Rightarrow$  768 MPa (m = 7,8 e R = 0,99). Os valores mais altos do parâmetro de Weibull "m" verificados para as composições "C" e "D" podem ser indicativos de que a adição de ferro-silício proporciona uma melhoria resistência à confiabilidade, pois os valores das demais composições ensaiadas possuem a mesma ordem de grandeza. Porém, deve ser considerado que os baixos coeficientes de correlação verificados para as composições "E" e "G" podem ser devidos ao número pequeno de corpos de prova ensaiados e/ou a existência de duas populações de defeitos, como

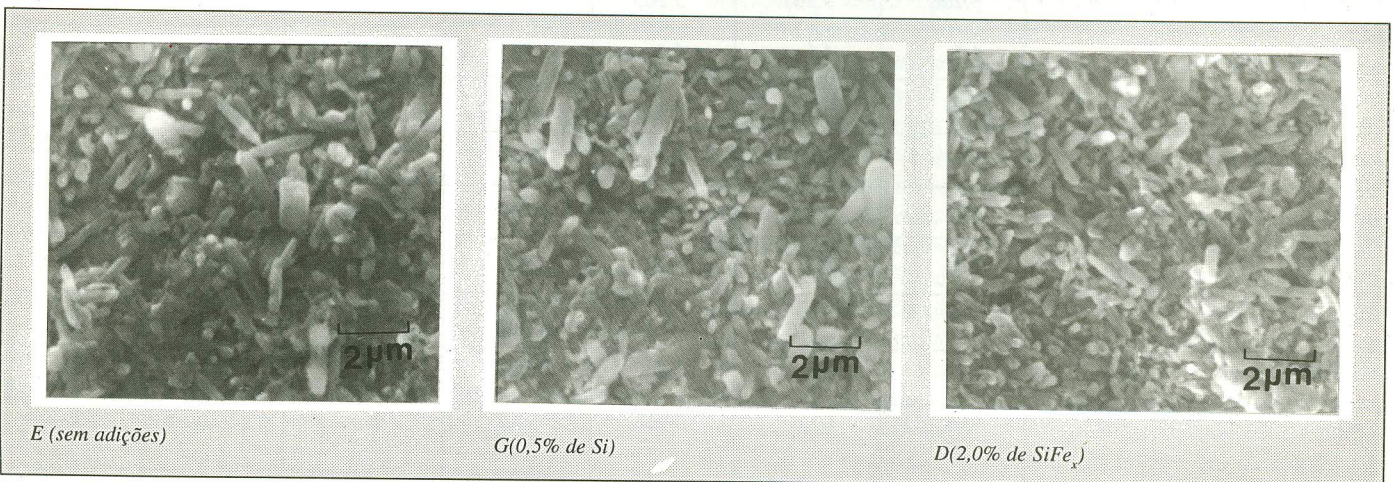


Figura 1 — Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 15 minutos.

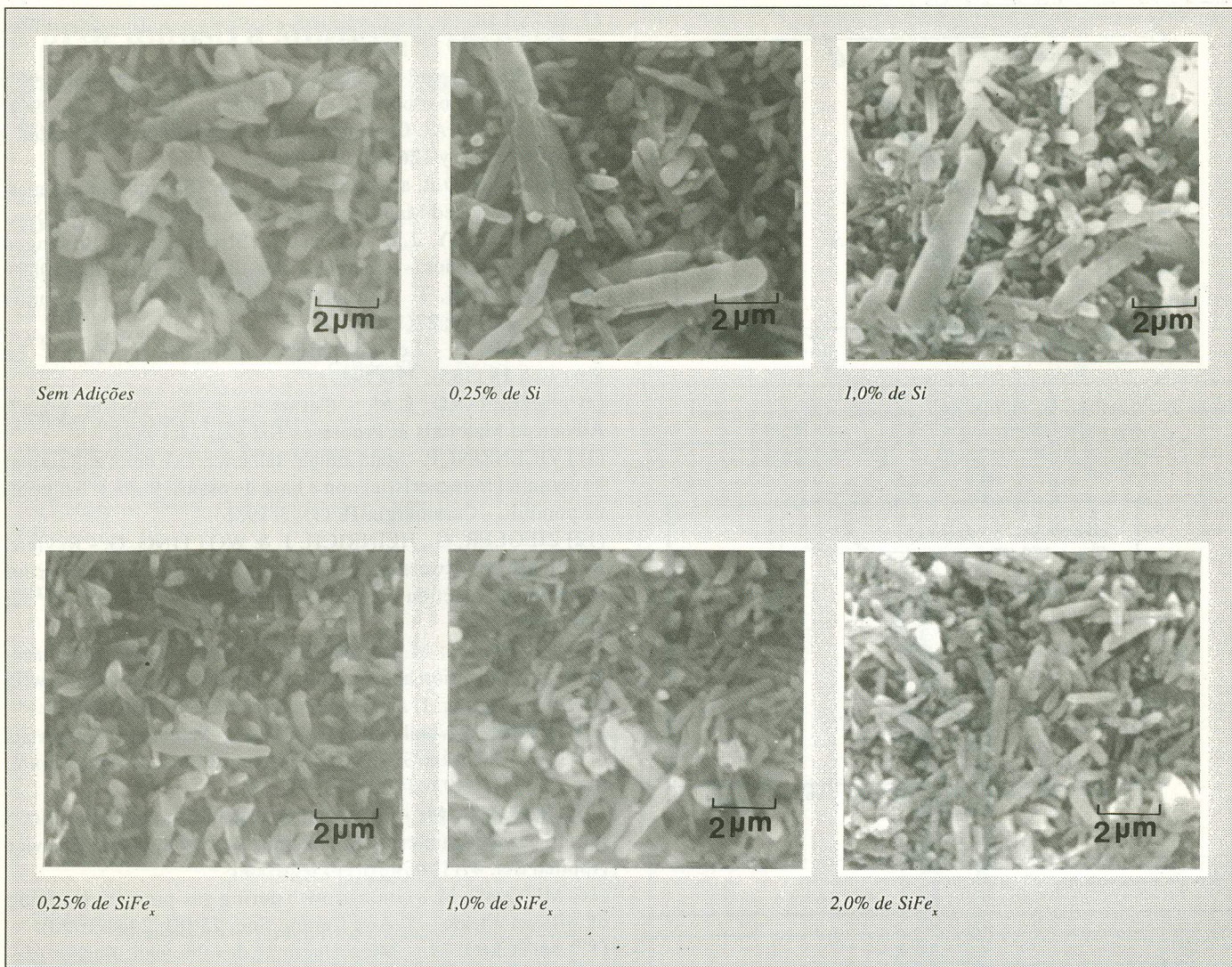


Figura 2 — Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 60 minutos.

pode ser visto na Figura 3(a).

A Figura 4 fornece as curvas de oxidação das amostras E, G, C e D a 1200°C em ensaio de duração superior a 450 horas. Para todas as composições testadas, os resultados obtidos podem ser considerados bastante satisfatórios quando comparados com os valores de perda de massa verificados para composições de  $\beta$ -Sialon + YAG, que sabidamente possuem uma boa resistência à oxidação na faixa de temperaturas testada<sup>(25)</sup>. Observa-se na Figura 4 o bom desempenho da composição "C" (com 1,0% de  $\text{SiFe}_x$ ), quando comparada com a composição "E", sem adições.

### CONCLUSÕES

Na sinterização normal do nitreto de silício contendo ítria e alumina como agentes formadores de fase líquida foi observado que o ferro adicionado na forma de ferro-silício, exerce uma influência na transformação  $\alpha \Rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , controlando a taxa de crescimento dos grãos  $\beta$ , resultando em uma microestrutura mais homogênea. Os resultados experimentais indicam que a formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro-silício que atua como sítio de nucleação heterogênea da fase  $\beta$ , é o mecanismo responsável pelo refinamento da microestrutura.

O refinamento da microestrutura com a adição do ferro foi

acompanhado por um aumento na tenacidade à fratura do material para as composições sinterizadas, nas condições que proporcionaram um melhor grau de densificação. A adição de ferro-silício proporcionou sensível melhoria na resistência à flexão, traduzida por um aumento no parâmetro de Weibull "m". O comportamento frente à oxidação a altas temperaturas mostrou-se similar ao verificado para os sialons, que sabidamente possuem uma boa resistência à oxidação.

A adição do ferro-silício mostra-se como um caminho relativamente simples de se atuar no projeto da microestrutura final das peças cerâmicas à base de nitreto de silício, onde a morfologia dos grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é responsável pelas propriedades mecânicas do material e, particularmente, pela relativamente alta tenacidade à fratura. Porém, recomenda-se que essa adição fique na faixa de 1,0% a 2,0% de forma a evitar possível ocorrência de impedimento estérico durante o crescimento dos grãos  $\beta$ , que pode causar uma diminuição na tenacidade à fratura.

### AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem ao Programa RHAE/ME do CNPq pelo suporte dado à realização deste estudo e a PUC/Rio pelo uso do MEV; aos colegas da Coordenação de Tecnologia dos Materiais - CTM do INT pelo constante suporte e, especialmente, à bolsista de

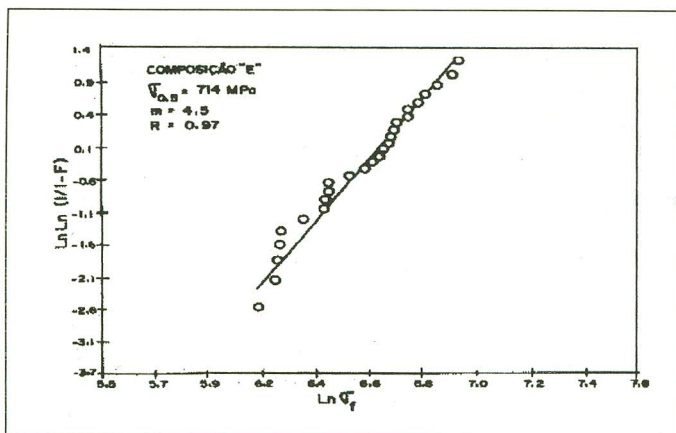


Figura 2 — Diagramas de Weibull: (a) Composição "E" (sem adições)

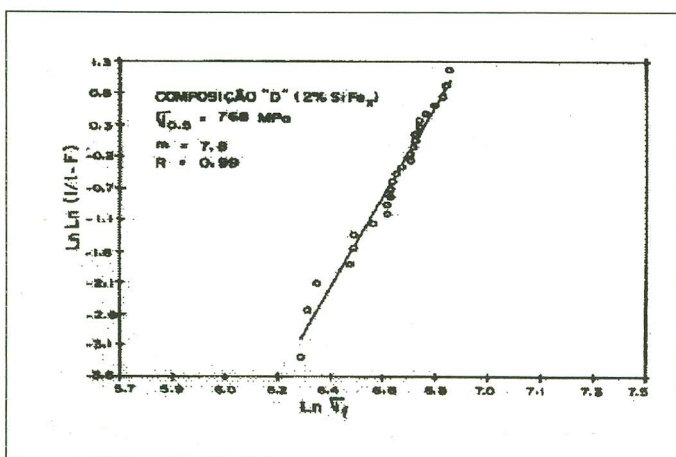


Figura 3 - Composição "D" (2,0% SiFe<sub>x</sub>)

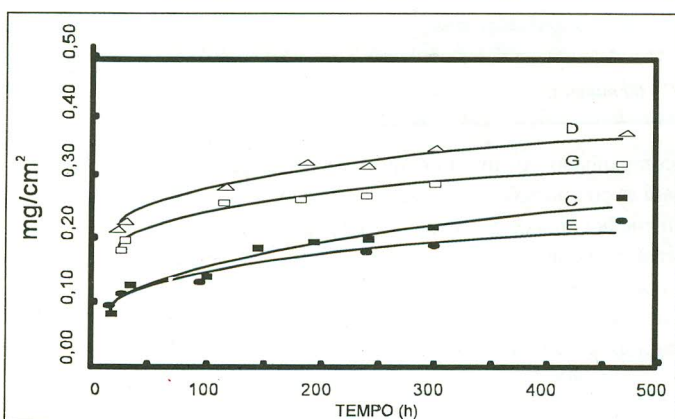


Figura 4 — Curvas de Oxidação a 1200°C Referentes às composições "E" (sem adições), "G" (0,5% de Si), "C" (1,0% de SiFe<sub>x</sub>) e "D" (2,0% de SiFe<sub>x</sub>).

iniciação tecnológica do RHA E Márcia Gomes de Oliveira, pelo apoio durante a realização da parte experimental.

## REFERÊNCIAS

(1) Materials Science and Engineering for the 1990s. Washington DC, National Academy Press, (1989).  
 (2) CLARK, J.P and FLEMINGS, M.C. - Advanced materials and the economy. - Scientific American **255** (4); 51(1986).

(3) DUAILIBI Fh, J. - Cerâmicas especiais para fins estruturais. Cerâmica **34** (277); 189(1988).  
 (4) ECKERT, C. and WETHERALL - Advanced ceramics: 90's global business outlook. - Ceramic Industry **134** (4); 53(1990).  
 (5) STRUCTURAL Ceramics require a national commitment. - Ceramic Industry **126** (3); 20(1986).  
 (6) JOHNSON, D.R. and STIEGLER, J.O. - Structural Ceramics: R&D. - Advanced Materials & Processes **138** (3); 55(1990).  
 (7) McCAULEY, J.W. - Possible Strategies for advanced structural ceramics. - Amer. Cer. Soc. Bull. **67** (2); 1903(1988).  
 (8) ABRAHAM, T. - Structural markets on rise. - Ceramic Industry **131** (7); 27(1988).  
 (9) BOSCH, P. - Les céramiques thermomecaniques. - La Research **18** (185); 170(1987).  
 (10) SHEPPARD, L.M. - Ceramics at the "cutting edge". Advanced Materials & Processes **132** (2); 73(1987).  
 (11) VICENZINI, P. - Stato attuale della ricerca e della applicazioni de ceramici ingegneristici non a base de ossidi. Parte I: materiali disponibili. - Ceramurgia **16** (1); 3(1986).  
 (12) ZIEGLER, G., HEINRICH, J. & WOTTING, G. - Review: Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. - J. Mater. Sci. **22**; 3041(1987).  
 (13) CINIBULK, M.K. and THOMAS, G. - Grain-boundary-phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a YSiAlON glass. J. Am. Ceram. Soc. **73** (6); 1606(1990).  
 (14) HOMENY, J. and NEERGARD, L.J. - Mechanical properties of -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- whisker/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- matrix composites. J. Am. Ceram. Soc. **73** (11); 3493 (1990).  
 (15) MITOMO, M. - In situ microstructure control in silicon nitride based ceramics. Adv. Ceramis II. S. Somya Ed., Elsevier Applied Sci. 47(1986).  
 (16) MITOMO, M. - Grain growth during gas-pressure sintering of -silicon nitride. - J. Am. Ceram. Soc. **73** (8); 2441(1990).  
 (17) MITOMO, M. - Microstructural development during gas-pressure sintering of -silicon nitride. - J. Am. Ceram. Soc. **75** (1); 103(1992).  
 (18) PETZOW, G. and HOFFMAN, M.J. - Grain growth studies in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics. - Mater. Sci. Forum. - **12** (115); 91-102 (1993).  
 (19) MITOMO, M. - Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon. - J. Mater. Sci. **12**; 273-6 (1977).  
 (20) PARK, J.Y. and KIM, C.H. - The to -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation in the presence of liquid silicon. J. Mater. Sci. **23**; 3049 (1988).  
 (21) MOULSON, A.J. - Review: Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. - J. Mater. Sci. **14**; 1017(1979).  
 (22) CAMPOS, L. and RILEY, F.L. - The effect of silica on the nitridation of silicon.- J. Mater. Sci. **1**; 195(1976).  
 (23) RABE, T. and LINKE, D. - Attrition milling of silicon nitride powder under conditions for minimal impurity pickup. - Ceramic International. **18**; 161(1992).  
 (24) PONTON, C.B. and RAWLINGS, R.D. - Vickers indentation fracture toughness test. Part I: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. Mater. Sci. Tech. Vol 11. N. York, R.K. MacCrome Ed., Academic Press, 199(1977).  
 (25) GREIL, P.; BRESSIANI, J.C. and PETZOW, G. - Crystallization of Y-Al-GARNET in pressureless sintered -Sialon materials. In: International Symposium on Ceramic Components for Engine. October 17-21, Hakone, Japan, 228(1983).

REGISTRO NA ABC: TRABALHO 657

CERÂMICA 41 (271) SET/OUT, 1995