



EFEITO DA ADIÇÃO DE SEMENTES DE BETA-Si₃N₄ NA MICROESTRUTURA E TENACIDADE À FRATURA DO NITRETO DE SILÍCIO

L. A. Genova, J. C. Bressiani
Av. Lineu Prestes, 2242 – 05508-900 - Cidade Universitária, São Paulo SP
lgenova@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

RESUMO

Dentre os diversos procedimentos indicados para o controle microestrutural do nitreto de silício, a adição de partículas alongadas de β -Si₃N₄ é dos mais simples e eficazes. Partículas de β -Si₃N₄ (2% e 5% em peso) foram adicionadas em diferentes composições de nitreto de silício, que sofreram diferentes tratamentos térmicos para a sinterização. Amostras foram caracterizadas quanto à densidade aparente, microestrutura (por meio de análise quantitativa) e tenacidade à fratura (por meio de microindentação Vickers). Constatou-se que a adição destas partículas interfere no desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício, favorecendo o surgimento de microestruturas com distribuição bimodal de tamanhos de grãos, com grãos alongados envoltos por uma matriz fina, que por sua vez promovem mecanismos de tenacificação. A adição de β -Si₃N₄ provocou considerável aumento da tenacidade à fratura para todas as composições estudadas (aumento médio de 25%), podendo-se relacionar com as modificações microestruturais.

Palavras-chave: nitreto de silício; desenvolvimento microestrutural; β -Si₃N₄; tenacidade à fratura.

EFFECT OF THE BETA- Si₃N₄ SEEDING ON THE MICROSTRUCTURE AND TOUGHNESS OF SILICON NITRIDE

ABSTRACT

Among the suitable procedures for the microstructural control of silicon nitride, the addition of elongated beta-Si₃N₄ particles ("seeding") is the simplest and more effective. Beta-Si₃N₄ particles (2 and 5 wt%) were added to different compositions of silicon nitride, which were submitted to different thermal treatments for sintering. Samples were characterized by means of apparent density, microstructure (quantitative analysis) and fracture toughness (Vickers microindentation). It was verified that the addition of these particles affects the development of the silicon nitride microstructure, providing a microstructure with bimodal distribution of grain size, with elongated grains in a fine matrix, enhancing toughening mechanisms. The beta-Si₃N₄ seeding promotes considerable increase of the fracture toughness for all of the studied compositions (with a medium increase of 25%), and this toughness increase may be related with the microstructural changes.

Key-words: silicon nitride; microstructural development; β -Si₃N₄; fracture toughness.

INTRODUÇÃO

A compreensão dos fenômenos envolvidos na transformação de fases e crescimento de grãos do nitreto de silício, durante a sinterização, é um dos pontos cruciais para que se possa ter um controle da microestrutura final do material e, portanto, de suas propriedades mecânicas. 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 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, e a condição necessária para que esta transformação se dê é que a fase líquida dissolva as partículas $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ até que se atinja a supersaturação de Si e N, ocorrendo então a precipitação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Após diferentes mecanismos propostos na literatura^[1-4], atualmente se concorda que esta precipitação ocorre nas partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ pré-existentes (crescimento epitaxial) no pó de partida. Além disso, apenas as partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ pré-existentes com diâmetro maior que um determinado diâmetro crítico (ϕ_c)^[5] podem crescer, já que aquelas com diâmetros menores que ϕ_c também são dissolvidas pelo líquido. Desta forma, as características das partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (fração, distribuição de tamanhos e tamanho médio) presentes no pó de partida estão entre os mais importantes fatores para o controle do desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício. Uma pequena fração volumétrica de partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\phi > \phi_c$) no pó de partida proporciona grandes distâncias entre estas no compactado, permitindo que as mesmas possam crescer consideravelmente durante os estágios iniciais de sinterização, sem que ocorra a obstrução deste crescimento pelo contato entre os grãos (impedimento estérico). 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 se daria após pequenos crescimentos^[6].

Recentemente 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^[7-12]. 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"). A adição controlada de partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongadas em um pó de partida rico em partículas $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ finas, permite que se obtenha microestrutura

com distribuição bi-modal de tamanho de grãos, o que possibilita a obtenção de valores elevados de tenacidade à fratura, sem a redução da resistência mecânica.

Neste trabalho avaliou-se o efeito da adição de diferentes frações de partículas β - Si_3N_4 na microestrutura e tenacidade à fratura de corpos de nitreto de silício contendo diferentes composições de aditivos, e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Pode-se constatar que a adição destas sementes promove mudanças na microestrutura de todos os materiais estudados, no sentido de aumentar a tenacidade à fratura.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Partindo-se das composições listadas na tabela I, foram produzidas misturas, substituindo-se 2% e 5% em peso do pó de nitreto de silício inicial por β - Si_3N_4 sintetizados em laboratório^[13]. Para que as partículas alongadas de β - Si_3N_4 não sofressem fratura, os demais componentes das misturas foram previamente moídos em moinho tipo atritor (com esferas e recipientes de nitreto de silício, e álcool isopropílico como meio líquido), sendo então as partículas β - Si_3N_4 adicionadas à suspensão, e dispersas com o auxílio de agitador mecânico e de ultrassom. Após secagem em roto-evaporador e peneiramento em malha #60, foram conformados corpos de prova cilíndricos ($\phi 12 \times 15$ mm) por compactação uniaxial seguida de compactação isostática a 200 MPa. Estes corpos de prova foram sinterizados sob diferentes tratamentos térmicos (1800 °C por tempos de 60 a 360 minutos) e caracterizados fisicamente quanto a densidade aparente (pelo método de Arquimedes). Após isso as amostras foram cortadas, embutidas e polidas com suspensão de diamante de até 1 μm , 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^[14, 15].

$$H_V = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (1)$$

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

onde:

- $\alpha = 1,8544$ (indentador de diamante, piramidal, 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 β - 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.

Tabela I – Composições estudadas neste trabalho, com percentual em peso.

Código	Si_3N_4 (%)	Si_3N_4 corr. (%) ^(*)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)	La_2O_3 (%)	Yb_2O_3 (%)	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_2 e considerando-se todo ele na forma de SiO_2

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

Si_3N_4 : M11 - H.C. Starck; $D_{50}=0,66 \mu m$; $BET=14,5 m^2/g$; α - Si_3N_4 = acima de 93%;

Al_2O_3 : BaikaloX CR-10 - Baikowski Chimie; $D_{50}=0,52 \mu m$; 99,99% de pureza;

Y_2O_3 , La_2O_3 e Yb_2O_3 : Aldrich Chemical Company, Inc; $D_{50}=0,60 \mu m$; 99,9% de pureza;

NbC: NbC-HGS - H.C. Starck; $D_{50}=0,90 \mu m$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características morfológicas, assim como a micrografia obtida por observação em microscópio eletrônico de transmissão, das partículas β - Si_3N_4 adicionadas às misturas de nitreto de silício são apresentadas na figura 1. A metodologia utilizada para a caracterização morfológica destas partículas β - Si_3N_4 é detalhada na referência [13].

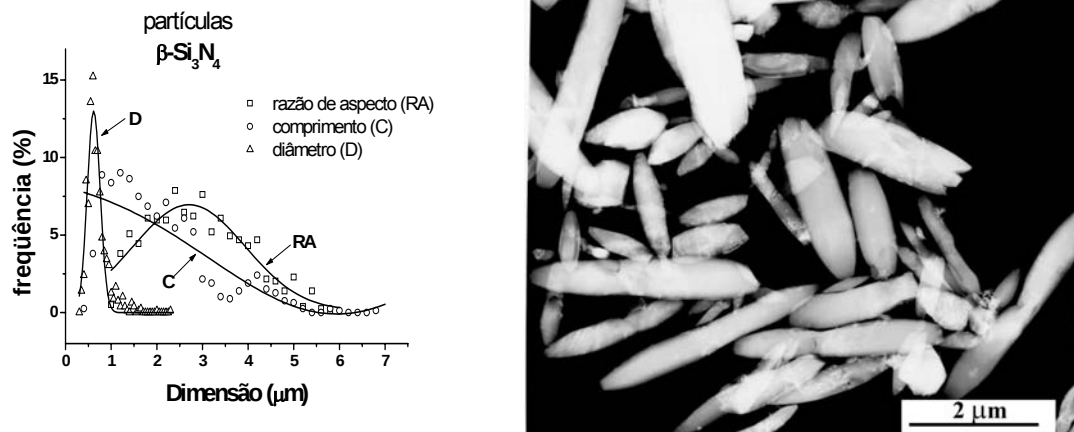


Figura 1 – Características morfológicas e micrografia das partículas β - Si_3N_4 adicionadas ao pó de partida.

Na figura 2 é apresentada uma micrografia onde pode-se observar um grão de β - Si_3N_4 envolvendo outro grão, o que é uma forte evidência da correção da teoria mais aceita atualmente quanto ao processo de dissolução/precipitação, segundo a qual a precipitação se dá nas partículas β - Si_3N_4 pré-existentes (ou intencionalmente adicionadas), com a ocorrência de crescimento epitaxial.

Na tabela II são apresentados os resultados obtidos de densidade aparente, dureza e tenacidade à fratura para as composições estudadas sob os diferentes tratamentos térmicos. Estes valores podem ser visualizados nas figuras 3, 4 e 5, na forma de gráficos. Observa-se que em relação à densificação (figura 3), a adição de partículas β - Si_3N_4 interferiu apenas no comportamento das composições contendo 3% em mol de aditivos; já para as composições com maior teor de fase vítrea, não se observou diferenças significativas. Pela figura 4 tem-se que a adição de partículas β - Si_3N_4 provoca uma redução dos valores de dureza, não se podendo, a princípio, relacionar isto a outros fenômenos, como por exemplo, a menores valores de densidade aparente.

A adição de partículas β - Si_3N_4 claramente promoveu a elevação dos valores de K_{Ic} para todas as composições estudadas (figura 5), o que pode ser explicado pela interferência destas partículas no desenvolvimento microestrutural do nitreto de silício, como será discutido a seguir. Na figura 5-c, são apresentados, em tracejado, valores de K_{Ic} da literatura^[16], para composição idêntica a Y7 (na realidade com 9,5% em mol do aditivo), sinterizadas com assistência de pressão de N_2 (gás pressure sintering), a 1900 °C sem a adição de sementes de β - Si_3N_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.

O teor da 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 β - Si_3N_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. A análise microestrutural indica que, de fato, a adição das sementes de β - Si_3N_4 interfere significativamente nas características microestruturais do nitreto de silício. Na figura 6 são apresentados, como exemplo, micrografias da composição Y3 com e sem a adição de partículas β - Si_3N_4 , sinterizada a 1800 °C por 360 minutos. Na mesma figura, ao lado das micrografias, tem-se o gráfico de frequência de diâmetro em relação ao percentual de área ocupada, que é a maneira mais adequada de se expor os resultados de análise microestrutural quantitativa, para que se possa melhor avaliar as mudanças ocorridas na microestrutura^[13, 17]. A partir das micrografias e dos respectivos gráficos é possível constatar que a adição de partículas β - Si_3N_4 promove o crescimento acentuado de grãos alongados, em matriz de grãos relativamente menores, como fica mais evidente na micrografia e gráfico mostrados na figura 6-c, relativos à adição de 5% em peso de partículas. Estes grãos seriam, como citado anteriormente, os responsáveis, em conjunto com outros fatores, pelo surgimento de mecanismos de tenacificação. Na figura 7 é apresentada micrografia mostrando uma trinca sendo desviada ao encontrar um grão de β - Si_3N_4 , em um típico exemplo de mecanismo de tenacificação (deflexão de trinca).

Tabela II - Densidade aparente (ρ), dureza (Hv) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) para as composições estudadas sob os diferentes tratamentos térmicos.

Compo- sição	β -Si ₃ N ₄ (% em peso)	1800 °C 60 minutos			1800 °C 180 minutos			1800 °C 360 minutos		
		ρ (g/cm ³)	Hv (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	ρ (g/cm ³)	Hv (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	ρ (g/cm ³)	Hv (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
Y7	0	3,24±0,04	14,30±0,22	5,18±0,17	3,23±0,04	14,94±0,42	5,39±0,22	3,25±0,03	14,72±0,37	5,08±0,28
	2	3,24±0,002	13,71±0,55	5,98±0,26	3,22±0,018	13,67±0,42	6,12±0,31	3,25±0,007	13,61±0,39	6,20±0,15
	5	3,24±0,006	13,12±0,18	6,04±0,29	3,23±0,004	13,87±0,13	7,06±0,32	3,25±0,006	13,62±0,53	6,58±0,54
Y3	0	3,11±0,04	11,65±0,30	4,85±0,23	3,18±0,03	16,01±0,22	5,19±0,24	3,18±0,03	16,18±0,85	5,65±0,62
	2	3,05±0,002	11,63±0,29	6,52±0,44	3,16±0,005	13,14±0,16	7,14±0,55	3,20±0,023	14,26±0,26	6,41±0,23
	5	3,01±0,009	10,97±0,40	7,56±0,72	3,16±0,005	13,49±0,17	7,76±0,54	3,21±0,005	14,12±0,38	6,01±0,44
L7	0	3,33±0,04	13,99±0,27	5,47±0,70	3,33±0,04	15,07±0,41	5,34±0,41	3,32±0,02	15,07±0,62	4,97±0,28
	2	3,30±0,002	13,97±0,64	6,85±0,49	3,26±0,021	13,82±0,82	8,34±0,92	3,22±0,042	13,59±0,27	6,39±0,34
	5	3,30±0,002	13,00±0,45	6,24±0,46	3,26±0,024	13,39±0,40	8,05±0,66	3,23±0,038	13,77±0,34	6,12±0,26
L3	0	3,21±0,03	12,77±0,48	4,76±0,10	3,21±0,04	14,53±0,33	5,21±0,41	3,21±0,04	15,51±0,70	5,31±0,21
	2	3,14±0,016	12,03±0,27	8,09±0,51	3,21±0,006	13,98±0,27	6,65±0,77	3,15±0,029	14,21±0,33	7,21±0,39
	5	3,09±0,016	11,81±0,39	8,21±0,68	3,20±0,004	13,87±0,69	7,14±0,56	3,23±0,014	14,38±0,59	7,06±0,38
Yb7	0	3,35±0,03	15,00±0,71	5,03±0,26	3,33±0,03	15,16±0,21	5,17±0,12	3,36±0,04	15,42±0,20	4,83±0,65
	2	3,37±0,010	13,35±0,37	6,68±0,30	3,39±0,006	13,44±0,12	6,16±0,42	3,37±0,018	13,19±0,26	6,61±0,53
	5	3,37±0,002	13,31±0,41	6,00±0,26	3,39±0,002	13,30±0,11	7,01±0,16	3,38±0,003	13,15±0,22	6,05±0,78
Yb3	0	3,19±0,04	13,09±0,38	4,77±0,12	3,21±0,03	15,33±0,33	5,27±0,29	3,23±0,05	15,86±0,54	5,47±0,36
	2	3,10±0,008	11,57±0,18	6,30±0,28	3,20±0,008	13,36±0,84	6,72±0,38	3,26±0,003	13,62±0,65	7,12±0,55
	5	3,09±0,001	11,47±0,60	6,84±0,85	3,21±0,010	13,26±0,21	6,31±0,35	3,27±0,005	13,66±0,35	6,71±0,24
N1	0	3,65±0,03	12,89±2,23	5,17±0,64	3,72±0,04	14,91±0,31	5,62±0,05	3,69±0,04	15,32±0,62	5,60±0,59
	2	3,66±0,009	13,29±0,64	6,24±0,60	3,66±0,006	13,04±1,46	6,59±0,64	3,61±0,142	14,16±0,55	6,16±0,32
	5	3,66±0,007	13,66±0,70	5,94±0,39	3,68±0,004	13,82±0,36	7,65±0,25	3,69±0,004	13,94±0,54	6,66±0,18

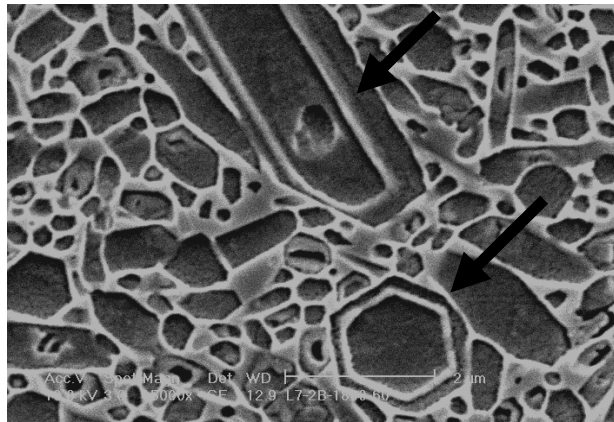


Figura 2 - Micrografia mostrando a partícula $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ original, que atua como núcleo para o crescimento dos grãos do nitreto de silício.

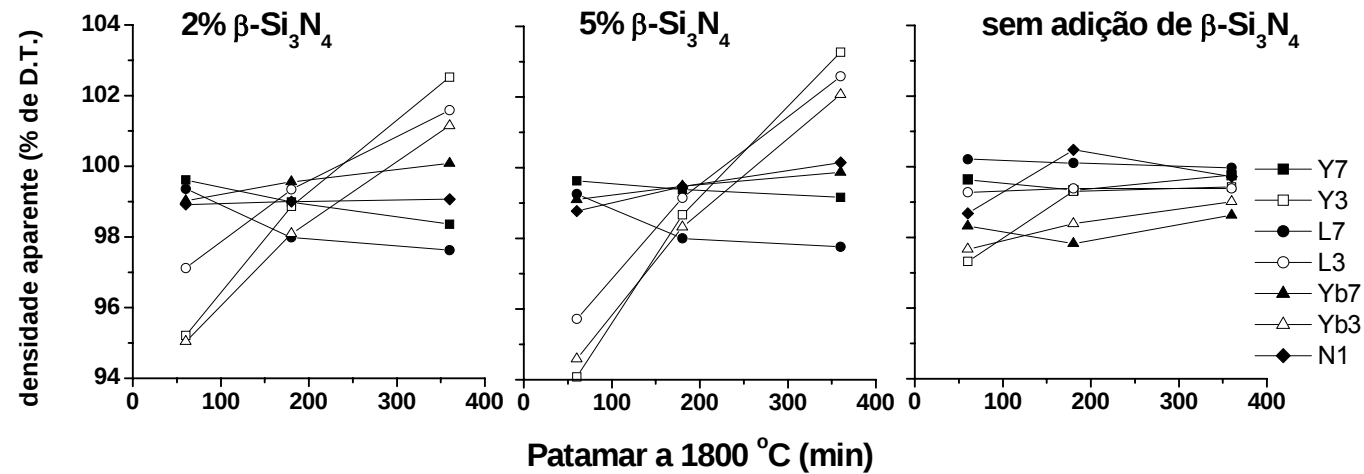


Figura 3 – Efeito da adição de partículas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na densidade aparente das composições estudadas, sob diferentes tratamentos térmicos de sinterização.

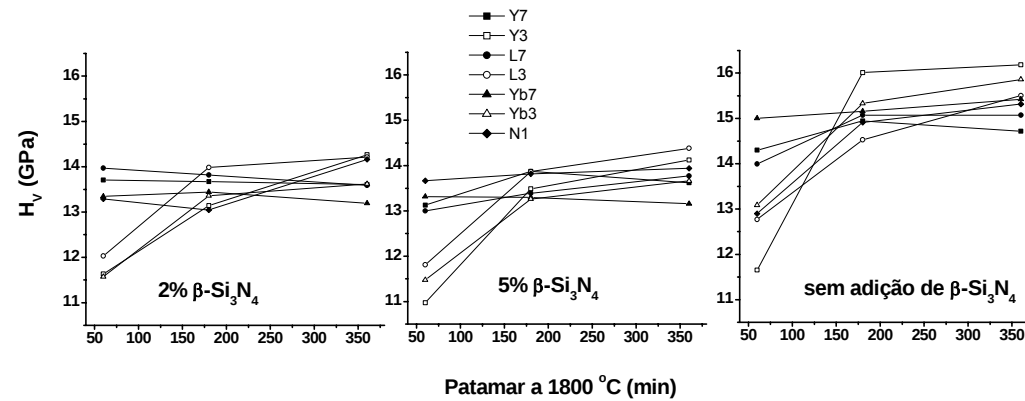


Figura 4 – Efeito da adição de partículas β -Si₃N₄ na dureza Vickers das composições estudadas, sob diferentes tratamentos térmicos de sinterização.

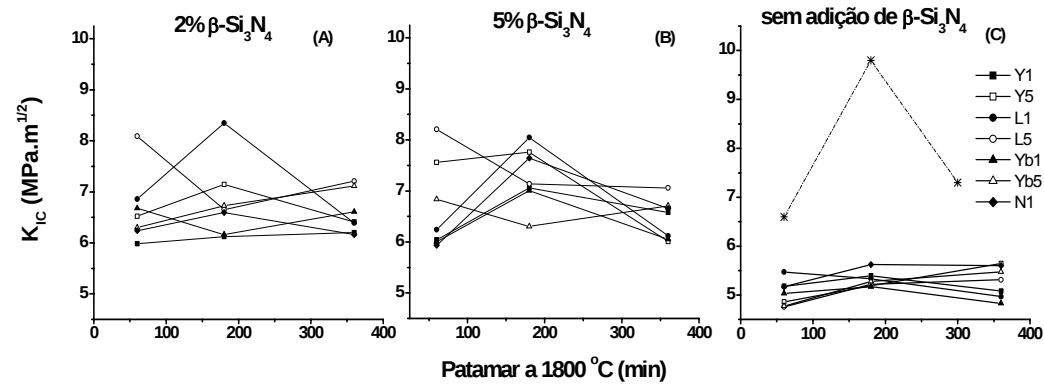
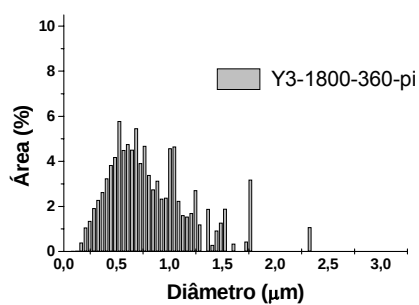
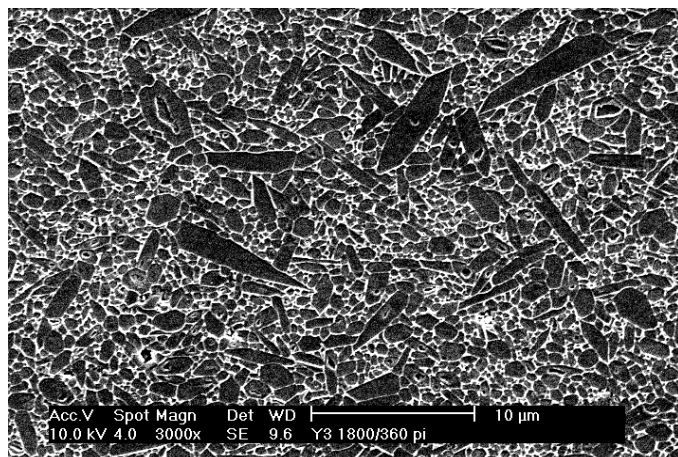
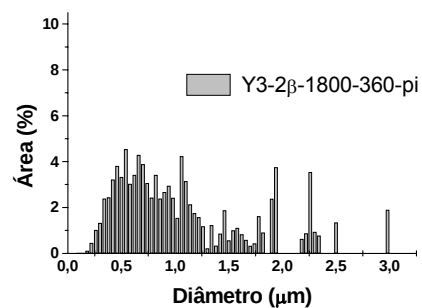
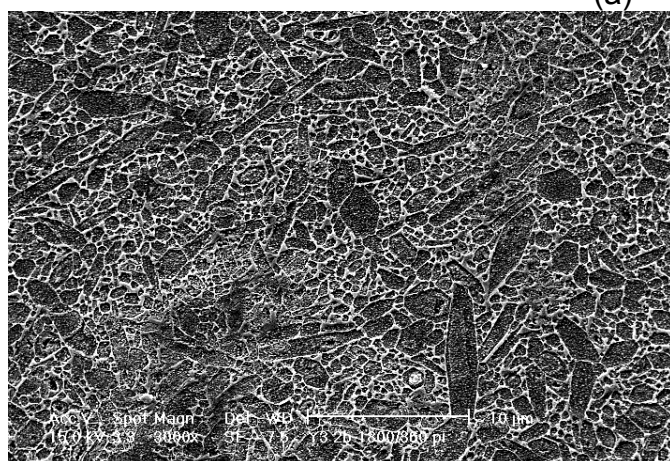


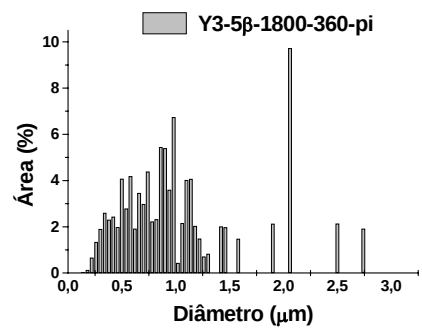
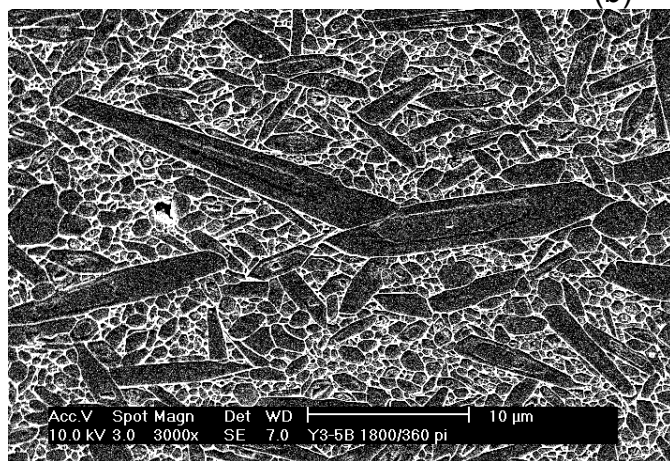
Figura 5 – Efeito da adição de partículas β -Si₃N₄ na tenacidade à fratura das composições estudadas, sob diferentes tratamentos térmicos de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 – Efeito da adição de partículas β -Si₃N₄ na microestrutura da composição Y3, sinterizada a 1800 °C por 360 minutos. a) sem adição; b) 2% e c) 5% em peso.

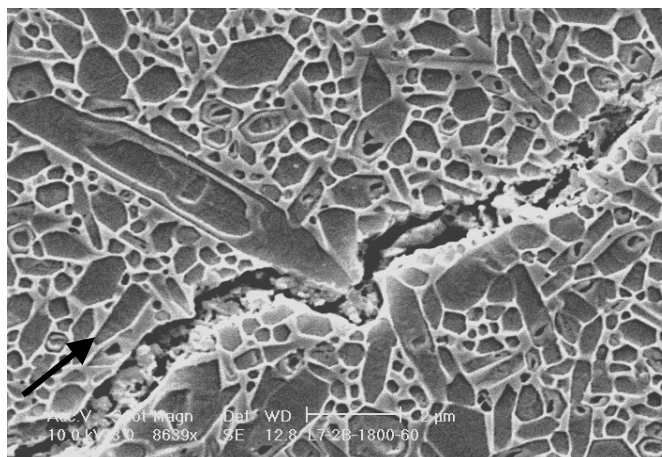


Figura 7 – Deflexão de trinca, propagando no sentido indicado pela seta, ao encontrar um grão β -Si₃N₄ alongado.

CONCLUSÕES

A adição de partículas β -Si₃N₄ 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. A análise microestrutural mostrou que estas partículas interferem no desenvolvimento da microestrutura, provocando o crescimento de grãos β -Si₃N₄ alongados, em matriz de grãos menores (distribuição bimodal de grãos), que por sua vez permitem a ativação de mecanismos tenacificadores. Este método permite que se obtenha corpos de nitreto de silício com alta tenacidade à fratura, mesmo que não se disponha de fornos que operem sob altas pressões e temperaturas (acima de 1800 °C).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- 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.
- 2- 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
- 3- Tani, E.; Umebayashi, S.; Kishi, K.; Kobayashi, K.; Nishijima, N. "Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure."; Amer. Ceram. Soc. Bull., 65, 1986, 1311-1315
 - 4- Petzow, G.; Hoffmann, M. J. "Grain Growth Studies in Si_3N_4 -ceramics."; Material Science Forum, 113-115, 1993, 91-102
 - 5- 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
 - 6- 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
 - 7- 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
 - 8- 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
 - 9- 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
 - 10- 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
 - 11- 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
 - 12- 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
 - 13- Genova, L. A. "Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício.", Tese de doutoramento, 2003, IPEN-USP
 - 14- 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
 - 15- 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
 - 16- 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.
 - 17- Hirosaki, N.; Akimune, Y.; Mitomo, M. "Quantitative-Analysis of Microstructure of Self-Reinforced Silicon-Nitride Ceramics."; J. Ceramic. Soc. Jpn., 101, 1993, 1239-1243