



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE β -SiAlON
UTILIZANDO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS COMO
ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO**

IZABEL RAMOS RUIZ

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

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Faltas p. 68 e 99

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE β -SiAlON UTILIZANDO
CONCENTRADO DE TERRAS RARAS COMO ADITIVO DE
SINTERIZAÇÃO

IZABEL RAMOS RUIZ



Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientador:

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2000

Ao Hidetoshi, pelo carinho, amizade, companheirismo e principalmente, pela paciência dedicada ao longo desta jornada.

Aos meus pais Augustinho e Isabel, pela formação recebida, incentivos, carinho e apoio.

À minha querida irmã Luzia que sempre foi minha companheira e fonte de inspiração.

Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos, pelo apoio, compreensão e incentivos.

AGRADECIMENTOS

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

Ao IPEN, pela oportunidade concedida.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À Dra. Ana Helena, pelas discussões e colaborações.

Ao Dr. Vassyl, pelas colaborações.

Ao Luis Antônio pela amizade, incentivo e colaborações.

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, pela colaboração e companheirismo, sem os quais a execução deste trabalho seria muito difícil.

Ao Daniel, pelas discussões, colaborações e acima de tudo, pela amizade.

À Cecília, pelas colaborações, discussões e ajuda na determinação da razão de aspecto.

Ao Celso e Isaac, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Carlos Eduardo – LACAM – pela realização de parte dos ensaios de dureza Vickers.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo e ao Flávio pela realização de parte das análises de difração de raios X e colaborações.

Ao Luis Gallego pela ajuda na determinação dos parâmetros de rede, colaborações e amizade durante toda a realização deste trabalho.

Ao Dr. Luis Felipe, pela ajuda na determinação do módulo de elasticidade.

Ao Laboratório de difração de raios X do IPEN, pela realização de parte das análises.

Ao departamento IEO – IPEN, pelos serviços prestados.

A todos os colegas dos demais departamentos do IPEN, pelo carinho com que me receberam.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE β -SiAlON UTILIZANDO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO

Izabel Ramos Ruiz

RESUMO

O comportamento das cerâmicas de nitreto de silício está diretamente relacionada a sua microestrutura que, por sua vez, é determinada pela composição química e o método de sinterização utilizado. A obtenção de corpos densos de nitreto de silício é dificultada pelo elevado caráter covalente da ligação Si-N, sendo comum a utilização de aditivos que promovam a formação de fase líquida durante a sinterização. A escolha destes aditivos deve ser bastante criteriosa, pois determinará as propriedades finais do material sinterizado. Neste trabalho estudou-se a viabilidade da utilização de um concentrado de terras raras na obtenção de β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} e seu efeito sobre as propriedades mecânicas deste material. Foram determinadas algumas variáveis de sinterização tais como: composição de aditivos, taxa de aquecimento, temperatura e tempo de sinterização. As propriedades mecânicas analisadas foram: dureza, tenacidade à fratura, resistência à flexão e módulo de elasticidade. A variação dos parâmetros de rede em função dos valores de x presente na fase β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}, bem como as fases secundárias cristalizadas por tratamentos térmicos realizados após à sinterização, também foram determinadas. Os resultados obtidos mostraram que o concentrado de terras raras é bastante adequado como aditivo de sinterização, proporcionando formação de fases cristalinas e propriedades mecânicas comparáveis aos apresentados na literatura, onde os aditivos utilizados são de elevada pureza.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF B-SIALON WITH A RARE EARTH CONCENTRATE AS SINTERING AID

Izabel Ramos Ruiz

ABSTRACT

Silicon nitride-based ceramics behavior is strongly influenced by microstructural parameters, which, in turn are determined by chosen densification method. Highly covalent Si-N bond hind are the silicon nitride densification. Therefore, metal oxides are used in order to get high density. However, such oxides must be carefully selected, because they affect the general macroscopic properties of sintered bodies. In the present work, the viability of rare earth concentrate use to produce β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} and the its effect on mechanical properties of the sintering ceramics are studied. Additive composition, heating rate, soaking time and sintering temperature were took as variables. Hardness, fracture toughness, Young's modulus and flexural strength were investigated. Lattice parameter compositional dependence and secondary phases crystallized after past-sintering heat treatment were also determined. The results show that rare earth concentrate works very well as sintering aid, allowing secondary phase crystallization and mechanical properties as good as high purity oxides additions reported in literature.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1 -INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 - ESTRUTURA DO NITRETO DE SILÍCIO.....	3
2.2 - SÍNTESE DO NITRETO DE SILÍCIO.....	6
2.2.1 - Nitretação Direta.....	7
2.2.2 - Redução Carbotérmica da Sílica.....	8
2.2.3 - Decomposição de Imidas.....	9
2.2.4 - Síntese em Fase Vapor.....	10
2.3 - OBTENÇÃO DE CORPOS DENSOS DE NITRETO DE SILÍCIO.....	11
2.3.1 - Sinterização Reativa (RBSN).....	11
2.3.2 - Prensagem a Quente (HPSN) e Prensagem Isostática a Quente (HIP).....	12
2.3.3 – Sinterização sob Pressão de Gás (GPS).....	13
2.3.4 - Sinterização Sem Pressão (SSN).....	14
2.3.5 - SiAlON.....	19
2.4 - NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE FASES NO SISTEMA TR-Si-Al-O-N	25
2.5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	28
2.5.1 - Dureza.....	28
2.5.1.1 - Influência da carga aplicada.....	29
2.5.1.2 - Influência do acabamento superficial.....	30
2.5.1.3 - Influência da porosidade.....	30
2.5.1.4 - Influência da formação de trincas.....	31
2.5.1.5 - Influência do teor e composição de fase intergranular.....	31
2.5.1.6 - Efeito da morfologia e tamanho dos grãos.....	32
2.5.1.7 - Influência do teor de fases α/β	33
2.5.2 - Tenacidade à Fratura.....	33
2.5.2.1 - Efeito da temperatura.....	38
2.5.2.2 - Efeito da morfologia e tamanho de grão.....	38

2.5.2.3 - Efeito dos aditivos de sinterização.....	40
2.5.2.4 - Efeito da porosidade.....	41
2.5.3 - Módulo de Elasticidade.....	42
2.5.4 - Resistência à Flexão.....	44
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 - MATERIAIS DE PARTIDA.....	50
3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
3.3 - ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO POR DILATOMETRIA.....	55
3.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	56
3.4.1 - Densidade.....	56
3.4.2 - Determinação das Fases Formadas e Parâmetros de Rede.....	57
3.4.3 - Análise Microestrutural.....	57
3.4.4 - Dureza e Tenacidade à Fratura.....	58
3.4.5 - Módulo de Elasticidade.....	58
3.4.6 - Resistência à Flexão.....	60
3.5 - CRISTALIZAÇÃO DA FASE VÍTREA.....	60
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1 - ESTUDOS PRELIMINARES.....	62
4.2 - ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE SINTERIZAÇÃO.....	65
4.2.1 - Influência da Composição.....	65
4.2.2 - Influência da Velocidade de Aquecimento.....	70
4.2.3 - Variação da Temperatura de Sinterização.....	75
4.2.4 - Influência do Tempo de Sinterização.....	79
4.3 - PARÂMETROS DE REDE.....	84
4.4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	87
4.4.1 - Módulo de Elasticidade.....	87
4.4.2 - Determinação da Dureza Vickers (Hv).....	89
4.4.3 - Tenacidade à Fratura.....	92
4.4.4 - Resistência à Flexão.....	100
4.5 - ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA FASE AMORFA.....	102
4.5.1 - Tratamento Térmico a 1100 °C.....	102
4.5.2 - Tratamento Térmico a 1200 °C.....	108
4.5.3 - Tratamento Térmico a 1300 °C.....	113

5 - CONCLUSÕES.....	120
6 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos para aplicações estruturais devem apresentar uma boa combinação de propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas. Entre todas as cerâmicas com estas características, as covalentes, principalmente aquelas à base de nitreto de silício (Si_3N_4 e SiAlON), vêm se destacando por apresentarem além destas propriedades, baixa densidade e elevada dureza. Estas cerâmicas podem ser utilizadas para fins estruturais, em componentes de motores, ferramentas de corte, refratários, entre muitas outras aplicações.

A obtenção de corpos densos de cerâmicas à base de nitreto de silício apresenta, porém, algumas dificuldades, uma vez que este material apresenta baixo coeficiente de difusão no estado sólido devido às ligações covalentes e a alta pressão de vapor em elevadas temperaturas. Por isso, é necessário empregar rotas alternativas de densificação, por exemplo, o uso de aditivos que promovam o mecanismo de sinterização via fase líquida. Os aditivos de sinterização mais utilizados e estudados até o momento são: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 e óxidos de terras raras, todos geralmente de alta pureza.

Estes aditivos de sinterização, após o resfriamento, permanecem nos contornos de grãos como uma fase vítrea ou como uma fase cristalina secundária, as quais têm grande influência nas propriedades finais do material. Dependendo também do tipo e da quantidade de aditivos utilizados, ocorre grande variação na microestrutura e na morfologia dos grãos de Si_3N_4 , pois o volume e a viscosidade do líquido influenciam diretamente a nucleação e o crescimento dos grãos nos processos de dissolução, reprecipitação e coalescência que ocorrem durante a sinterização via fase líquida.

O objetivo deste trabalho consiste em determinar a viabilidade da utilização de um concentrado de terras raras como aditivo de sinterização de β - SiAlON , em substituição aos

aditivos de elevada pureza até então utilizados. Para tanto, foram estudadas algumas variáveis de sinterização, o desenvolvimento estrutural e algumas propriedades mecânicas do β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ dopado com um concentrado de terras raras de produção nacional, contendo 89,5 % em massa de Y_2O_3 .

Os concentrados de terras raras são misturas de carbonatos de vários lantanídeos diferentes, que podem ser calcinados para fornecer uma mistura de óxidos. O processo de obtenção de concentrados a partir de areias monazíticas é mais simples e de menor custo do que a obtenção de óxidos com alta pureza a partir da separação das terras raras. Viabilizar a substituição dos óxidos puros por concentrados como aditivos de sinterização tem, portanto, um grande impacto na redução dos custos de produção das cerâmicas à base de nitreto de silício. Tal possibilidade é particularmente importante para o Brasil que possui tecnologia para obtenção de concentrado de terras raras mas não para produção de seus óxidos de alta pureza.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - ESTRUTURA DO NITRETO DE SILÍCIO

O nitrogênio, número atômico 7, tem configuração $[\text{He}]2s^22p^3$. O orbital de valência, $2p^3$, possibilita a formação de ligações simples, duplas ou triplas, com geometrias trigonal, angular ou linear, respectivamente.

O silício, número atômico 14, tem configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^23p^2$. Como o orbital de valência, $3p^2$, apresenta dois elétrons desemparelhados e uma posição vazia, o orbital $3s^2$ transfere um elétron para este orbital, formando orbital híbrido $3sp^3$ (Figura 2.1). A configuração sp^3 do silício de geometria tetraédrica e a pequena diferença de eletronegatividade entre o Si e o N, impossibilita a formação de ligações duplas ou triplas, formando ligações covalentes simples, resultando no tetraedro SiN_4^{8-} , Figura 2.2a, que vem a ser a unidade básica da estrutura do Si_3N_4 . Estes tetraedros formam uma rede tridimensional por meio do compartilhamento dos vértices, sendo cada átomo de nitrogênio comum a três tetraedros, formando estruturas bastante rígidas, como mostrado na Figura 2.2b.

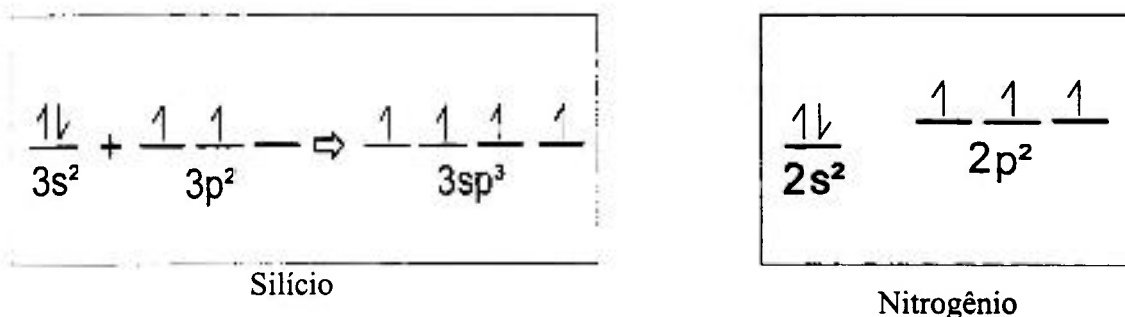


Figura 2.1 - Distribuição eletrônica do silício e do nitrogênio.

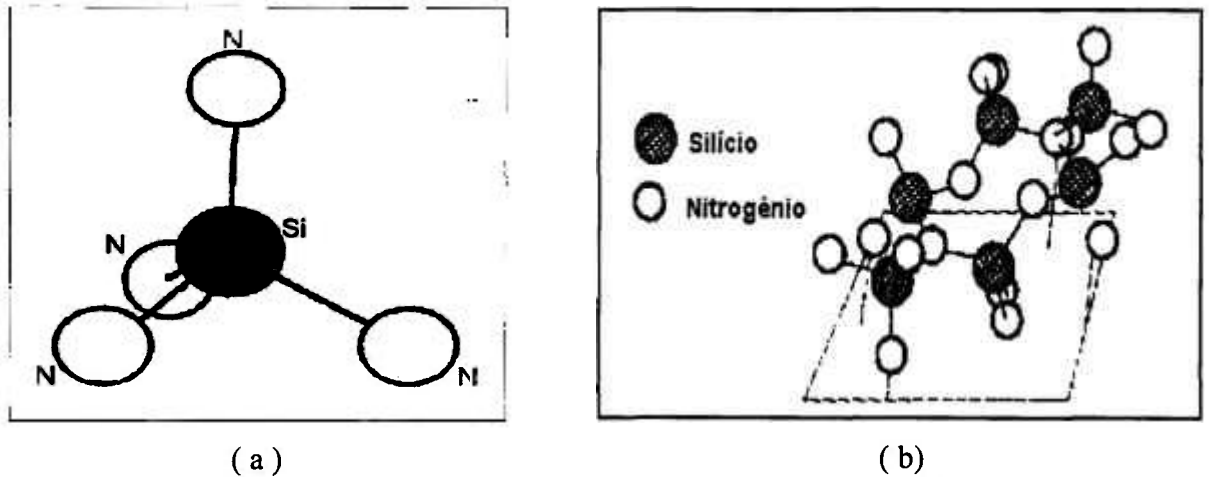


Figura 2.2 - Representação do tetraedro SiN_4^{-8} (a) e Arranjo tridimensional dos tetraedros SiN_4^{-8} (b), na estrutura da fase β - Si_3N_4 ^[1].

O nitreto de silício cristaliza-se em duas estruturas polimórficas, α e β . Algumas propriedades de cada fase estão apresentadas na Tabela 2.1^[2-4].

Tabela 2.1 – Características das fases α e β - Si_3N_4 .

Estrutura	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
Parâmetro de Rede "a=b" (Å)	7.75-7.77	7.59-7.61
Parâmetro de Rede "c" (Å)	5.16-5.69	2.27-2.92
Célula Unitária	$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$	Si_6N_8
Grupo Espacial	P31c	P63m
Densidade Teórica	3.168-3.188	3.190-3.202
Temperatura de Decomposição	1900 °C	1900 °C

O β - Si_3N_4 possui célula unitária derivada da estrutura da fenacita (Be_2SiO_4), com o silício e o nitrogênio ocupando as posições do berílio e oxigênio, respectivamente. A estrutura

β consiste de camadas de Si_3N_4 alternadas na seqüência ABAB..., formando túneis hexagonais na direção do eixo "c", como mostrado na Figura 2.3a. Na estrutura α , as camadas AB verificadas na fase β alternam-se sofrendo rotação de 180° , resultando em um empilhamento de camadas ABCD, Figura 3b e c, com parâmetro de rede, "c", de aproximadamente duas vezes o da estrutura β . A rotação das camadas CD em relação às camadas AB faz com que a estrutura α apresente cavidades no lugar dos túneis presentes na estrutura β (Figura 2.4)^[4].

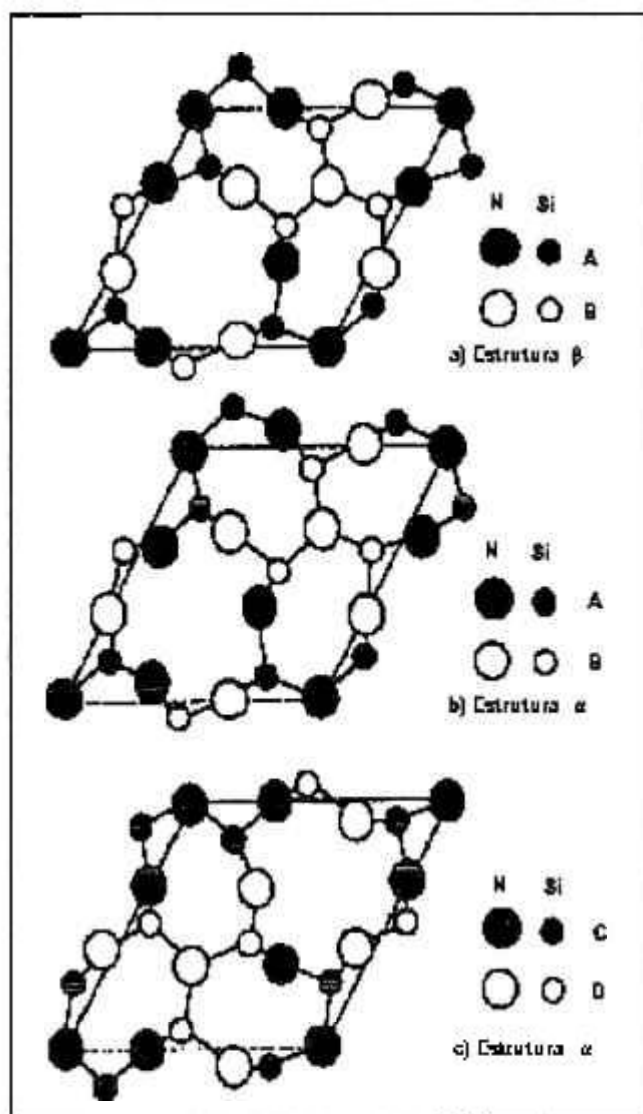


Figura 2.3 – Camadas de Si-N: a) AB da fase β , b) AB da fase α e c) CD da fase α ^[2].

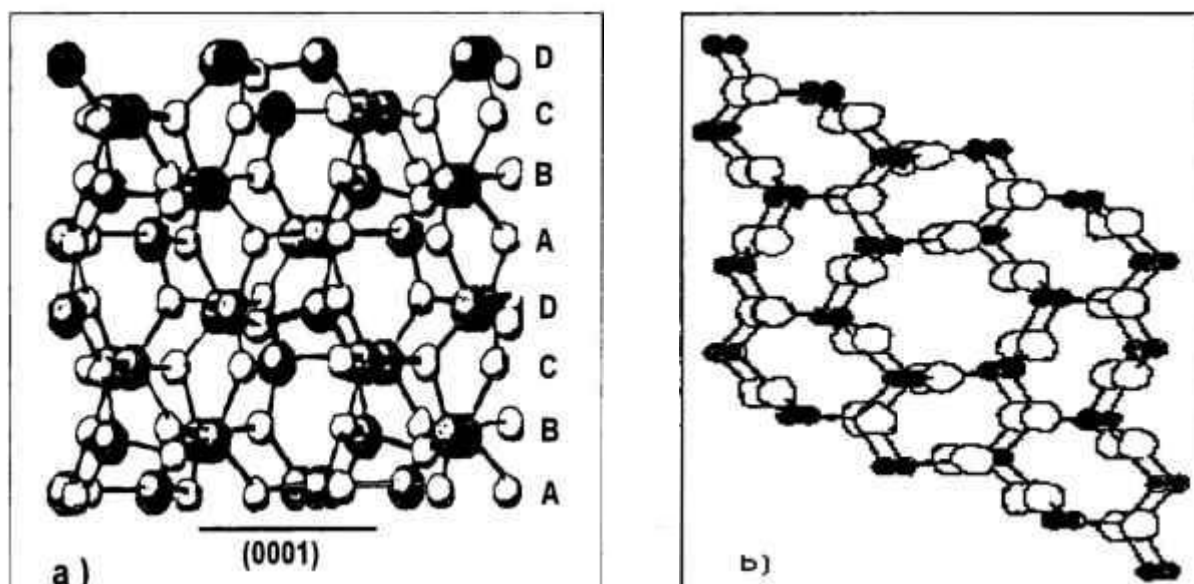


Figura 2.4: Arranjo tridimensional das estruturas cristalinas do nitreto de silício: a) α - Si_3N_4 e b) β - Si_3N_4 ^[5].

Ao comparar-se os arranjos cristalográficos das fases α e β verifica-se que a fase α produz grande tensão interna, tornando-se termodinamicamente menos estável. Em decorrência disso, a fase α é observada a baixas temperaturas, transformando-se em β , a altas temperaturas. Esta transformação implica em quebra e rearranjo de ligações, sendo que a coordenação local é mantida. A transformação inversa ($\beta \rightarrow \alpha$) não tem sido observada^[6-7].

2.2 - SÍNTESE DO NITRETO DE SILÍCIO:

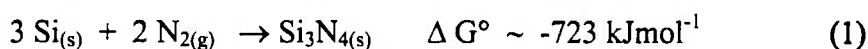
As propriedades dos materiais cerâmicos dependem fortemente da densificação, microestrutura e concentração de defeitos. Estas são determinadas pelas características dos pós de partida e pelo processo de sinterização utilizado^[8-11]. As principais características que o pó de nitreto de silício deve possuir para se obter boa densificação e boas propriedades são: elevada pureza química (baixo teor de impurezas como o oxigênio, carbono e metais); tamanho e morfologia das partículas (pequeno tamanho médio, distribuição do tamanho,

formato e área de superfície específica) e composição final de fases (elevado teor de fase α - Si_3N_4 formada)^[10,12].

A obtenção de pós com boas características depende do método utilizado e dos fatores de controle de produção disponíveis. Estes fatores determinam o custo dos pós. Os principais métodos utilizados para síntese do nitreto de silício são: nitretação direta do silício metálico; redução carbotérmica da sílica em atmosfera de nitrogênio; decomposição de imidas e reação de fase vapor.

2.2.1 - Nitretação Direta

Este método é muito empregado comercialmente para obtenção de pós de nitreto de silício. O método consiste em aquecer o silício metálico, geralmente na forma de pós de granulometria bastante fina, com diâmetro médio da ordem de 10 μm , compactado, a temperaturas entre 1200 a 1400°C, sob atmosfera de nitrogênio, ocorrendo a seguinte reação:



Esta reação é altamente exotérmica, sendo difícil o controle da temperatura durante a reação e conseqüentemente, a razão α/β - Si_3N_4 formada. A temperatura não deve ultrapassar 1400°C para que não ocorra a fusão do silício metálico ou formação da fase β - Si_3N_4 ^[13].

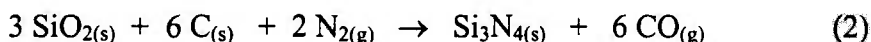
Após a nitretação, o material é então submetido a uma etapa de moagem, na qual há um controle do tamanho das partículas e da área superficial específica, para que sejam mantidas as características morfológicas do pó necessárias para posterior utilização deste material. A moagem é uma das principais fontes de impurezas, como ferro e tungstênio, introduzidas no material^[14].

Os principais parâmetros que exercem influência marcante na reação de nitretação direta são: a granulometria do silício, a atmosfera do forno e a presença de impurezas no material de partida, como o Mn, Al, Ca, Fe, Co, Ni, C e O^[15].

2.2.2 - Redução Carbotérmica da Sílica

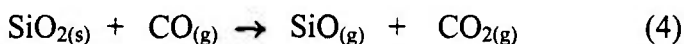
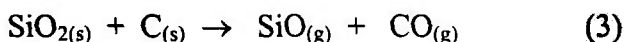
A produção de pós de nitreto de silício pela redução carbotérmica da sílica apresenta grande interesse comercial. Neste método, quando comparado com a nitretação direta, evita-se o consumo de energia para a redução da sílica em silício metálico^[16]. Entretanto, para se obter alta taxa de reação e pós com bom grau de pureza, devem ser utilizados compostos de silício de alta reatividade e pureza, como o quartzo pré-purificado e sílica-gel, o que aumenta os custos de produção^[12].

A equação geral da redução carbotérmica de sílica e sua nitretação pode ser descrita pela seguinte reação, que ocorre a temperaturas entre 1350 a 1440 °C^[12,14,17-18].

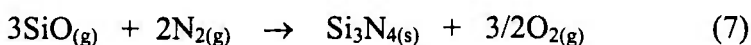
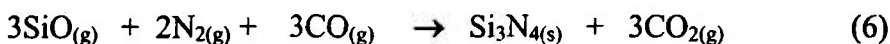
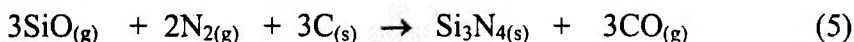


Esta reação pode ser desdobrada em duas etapas^[17-18].

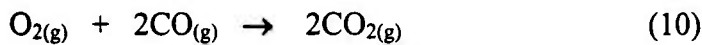
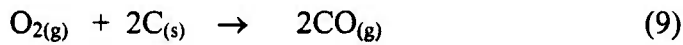
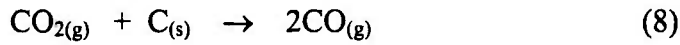
- formação de SiO:



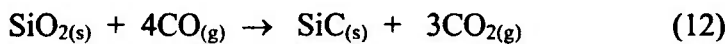
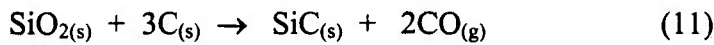
- geração do Si₃N₄:



O dióxido de carbono formado pode ser reduzido pela reação com C e o oxigênio da reação pode formar CO e CO₂^[17].



A reação de SiO_2 com C e CO também pode produzir SiC ^[18]:

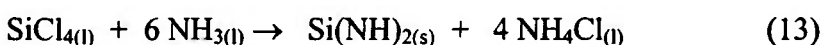


Os pós de nitreto de silício obtidos via redução carbotérmica podem conter elevado teor de SiC , SiO_2 e carbono residual, os quais são muito difíceis de serem eliminados durante tratamentos térmicos posteriores sem aumentar o teor de oxigênio do pó^[12].

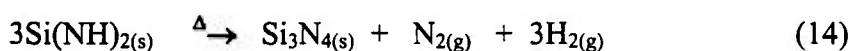
Os principais parâmetros que afetam a cinética da reação são: tempo, temperatura, pressões parciais de nitrogênio, de monóxido de carbono e oxigênio, além das características das matérias primas, como a pureza e área superficial específica, bem como, pela homogeneidade da mistura SiO_2/C .

2.2.3 - Decomposição de Imidas

Esta rota de produção de Si_3N_4 consiste de duas etapas^[19-20]: a primeira é a reação entre o tetracloreto de silício e amônia, para produzir o composto intermediário do processo, a diimida de silício ($\text{NH} = \text{Si} = \text{NH}$) e cloreto de amônio. O cloreto de amônio pode ser eliminado do sistema por sublimação a baixas temperaturas sob vácuo:

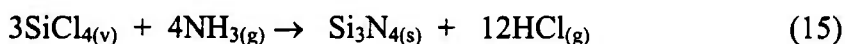


A segunda etapa consiste em um tratamento térmico até aproximadamente 1200°C, para decomposição da diimida de silício, em atmosfera inerte ou em vácuo, para formação do nitreto de silício.

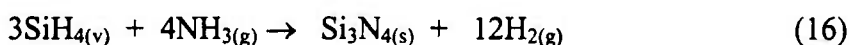


2.2.4 - Síntese em Fase Vapor

Neste processo, as reações ocorrem em fase vapor via plasma, obtendo-se pós bastante finos de nitreto de silício. Empregam-se tetracloreto de silício (SiCl_4) ou silano (SiH_4), reagindo com amônia^[14,21], segundo as reações:



ou



Um dos problemas da reação do SiCl_4 é a formação do HCl gasoso, que é extremamente corrosivo. Este HCl pode ser removido por tratamento térmico em atmosfera de N_2 a temperaturas entre 500 e 1000 °C, por 4 a 10 horas. O cloro deve ser totalmente removido, uma vez que sua presença prejudica o processo de sinterização do nitreto de silício^[14].

A reação do silano também tem algumas desvantagens, como o alto custo do gás SiH_4 e o subproduto da reação H_2 que é um gás altamente inflamável.

2.3 – OBTENÇÃO DE CORPOS DENSOS DE NITRETO DE SILÍCIO

Por ser de elevado caráter covalente, a ligação química entre o silício e o nitrogênio é muito forte, o que dificulta a mobilidade atômica e a difusão no estado sólido e também, o fato do nitreto de silício não possuir ponto de fusão definido, decompondo-se a temperaturas próximas de 1900 °C, em silício metálico e gás nitrogênio, inviabilizam o processo de densificação destes materiais via mecanismos de difusão no estado sólido^[22-25].

Devido a essas características do nitreto de silício, vários métodos alternativos foram desenvolvidos para obtenção de corpos deste material com elevada densidade relativa e os principais métodos utilizados estão apresentados na Tabela 2.2^[26].

Tabela 2.2 - Métodos de densificação de nitreto de silício.

Método	Abreviação
Sinterização reativa (reaction-bonding)	RBSN
Sinterização sem aplicação de pressão (pressureless sintering)	SSN
Prensagem uniaxial a quente (hot-pressing)	HPSN
Prensagem isostática a quente (hot-isostatic pressing)	
a partir de Si ₃ N ₄ em pó	HIPSN
a partir de RBSN	HIPRBSN
a partir de SSN	HIPSSN
Sinterização sob pressão de gás (gas-pressure sintering)	GPSSN

2.3.1 - Sinterização Reativa (RBSN)

Peças de nitreto de silício podem ser obtidas pela compactação do pó de silício metálico a temperatura ambiente, seguido por aquecimento acima de 1200 °C, sob atmosfera de nitrogênio, como descrito no item 2.2.1.

Os principais fatores que influenciam as propriedades das peças de RBSN são: a pureza do material de partida, a densidade do compacto a verde (cerca de 40 a 50% da densidade teórica do Si), temperatura e tempo de reação^[27-28].

Durante a sinterização, a reação de nitretação que ocorre é acompanhada de aumento de volume de aproximadamente 22%, que por sua vez é compensada pela retração devido à densificação. No final do processo, a peça de Si_3N_4 obtida apresenta alteração dimensional mínima ($\approx 0,1\%$)^[26,29], o que favorece a produção de peças que requerem exatidão dimensional, geometrias complexas, baixo custo e alta reprodutividade^[15]. Porém, estes materiais apresentam elevada porosidade residual (10 a 20%)^[30], que degrada suas propriedades mecânicas e limita suas aplicações como materiais estruturais.

2.3.2 - Prensagem a Quente (HPSN) e Prensagem Isostática a Quente (HIP)

Peças de nitreto de silício com densidades superiores a 99% da densidade teórica, podem ser obtidas utilizando-se prensagem uniaxial a quente. O pó de Si_3N_4 é prensado em matriz de grafite a temperaturas entre 1650 a 1800 °C^[31-32]. Porém, este método é aplicável somente na produção de peças de geometrias simples, como discos e peças retangulares e triangulares. Além disso, este apresenta o inconveniente de gerar produtos que exibem algumas anisotropias em suas propriedades, uma vez que a resistência mecânica deste material é maior no plano perpendicular à direção de aplicação da tensão durante a prensagem a quente, o que tem sido atribuído à formação de textura^[26].

Para superar o problema de anisotropia apresentada na prensagem a quente e obter peças de geometrias complexas, tem sido utilizado o método de prensagem isostática a quente. Na prensagem isostática a quente são aplicadas altas pressões de gás, para consolidar um compacto poroso ou para remover a porosidade residual de materiais sinterizados por outros métodos, como o RBSN e SSN.

No caso da sinterização por prensagem isostática a quente de compactos porosos a verde de Si_3N_4 e RBSN, faz-se necessário encapsulamento prévio, uma vez que estes materiais de partida possuem poros abertos. Neste método, a pressão é exercida em toda a superfície do corpo por meio de gás, normalmente nitrogênio ultra-puro ou argônio a pressões entre 50 a 300 MPa^[33]. Já no caso da densificação final de materiais obtidos por SSN, não há necessidade do encapsulamento, uma vez que estes materiais não apresentam porosidade aberta.

A utilização de prensagem isostática a quente permite a obtenção de corpos com ~100% da densidade teórica, com quantidades mínimas de aditivos de sinterização, melhorando desta forma, suas propriedades mecânicas, principalmente a elevadas temperaturas. Porém, este método apresenta como desvantagem, o elevado custo de produção, envolvendo alto nível de controle e cuidados com a segurança.

2.3.3 - Sinterização sob pressão de gás (GPS)

No processo de sinterização sob pressão de gás, é possível a sinterização de peças de nitreto de silício a altas temperaturas, sem que ocorra sua decomposição térmica e com isto, pode-se diminuir a quantidade de aditivos e/ou pode-se também, utilizar compostos mais refratários como aditivos, melhorando as propriedades mecânicas do material a altas temperaturas^[26, 34-38].

Por este método obtém-se componentes com densidades superiores a 99% da densidade teórica, com aplicações de pressão entre 1 a 10 MPa, ao passo que na HPSN são utilizadas pressões muito maiores (entre 50 a 300 MPa)^[26,39].

A sinterização assistida por pressão de gás tem uma interessante aplicação na obtenção de peças de alta densidade, tendo como material de partida, peças obtidas via nitretação direta do pó de silício metálico (RBSN), os quais contêm os aditivos de sinterização. A grande vantagem da utilização do RBSN com relação ao uso de compactos de pós de nitreto de silício está na baixa retração do RBSN (5 a 10%), quando comparada com a do SSN (15 a 20%), reduzindo a necessidade de acabamento posterior^[26]. Outra grande vantagem é a utilização de

pós de silício metálico como material de partida, que possui custo bem inferior aos pós de nitreto de silício.

2.3.4 - Sinterização Sem Pressão (SSN)

Para sinterização do nitreto de silício sem aplicação de pressão, mistura-se ao pó de Si_3N_4 , os óxidos adequados para formação de fase líquida. Esta mistura é então compactada e sinterizada a temperaturas entre 1700 e 1800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os aditivos mais utilizados são: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 e La_2O_3 entre outros. Estes aditivos, a altas temperaturas, formam fase líquida com o SiO_2 presente na superfície das partículas do nitreto de silício, promovendo a densificação do nitreto de silício pelo mecanismo de sinterização via fase líquida^[34,40-44].

Para que o material atinja completa densificação no processo de sinterização via fase líquida, devem ser atendidos três princípios básicos: (a) formação de uma apreciável quantidade de fase líquida; (b) boa solubilidade do sólido na fase líquida e (c) completo molhamento do sólido pelo líquido^[45-46].

O mecanismo de densificação via fase líquida envolve os seguintes estágios iniciados logo após a fusão de um ou mais componentes da mistura: 1) rearranjo das partículas; 2) dissolução e reprecipitação e 3) coalescência^[45,47-48].

Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, os espaços entre elas tornam-se capilares, promovendo um rearranjo, como mostrado na Figura 2.5. O processo requer que as partículas sejam suficientemente pequenas para desenvolver pressão capilar necessária para rearranjá-las, a qual é inversamente proporcional ao diâmetro das mesmas^[45].

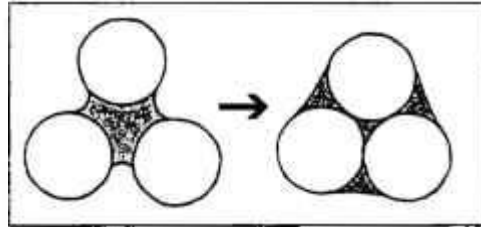


Figura 2.5 - Esquema da pressão capilar.

No segundo estágio do processo, no caso do nitrato de silício, ocorre a dissolução do α - Si_3N_4 e a reprecipitação do Si_3N_4 na fase β , em seguida, durante a coalescência, grãos pequenos de β - Si_3N_4 podem se dissolver no líquido e se recrystalizarem nas superfícies dos grãos maiores. Durante o resfriamento, a fase líquida se transforma em fase amorfa nos contornos de grão e pontos triplos do β - Si_3N_4 (Figura 2.64)^[1,49].

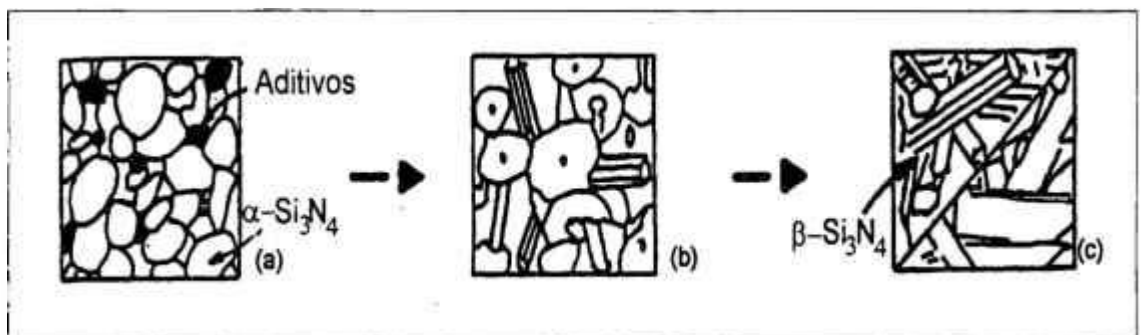


Figura 2.6 – Esquema do mecanismo de sinterização do Si_3N_4 via fase líquida: a) estágio inicial; b) dissolução-reprecipitação e c) estrutura final^[26].

Outros fatores que são importantes na sinterização são a quantidade e o tipo de aditivo usado para formar a fase líquida. Para o Si_3N_4 , a velocidade de retração aumenta de modo linear com o teor de aditivos após um valor crítico a 5-10 % em volume, até 25-30 % em volume nos sistemas de dopagem com MgO , Y_2O_3 . SiO_2 , Li_2O . SiO_2 e nos sialons. Este tipo de dependência é atribuído ao aumento da espessura do filme intergranular, proporcional à quantidade de fase líquida presente^[32,50] e à composição química do líquido^[51].

O efeito da composição química está relacionado com a temperatura de aparecimento da fase líquida e sua viscosidade em cada sistema de dopagem. Esta propriedade é traduzida nas energias de ativação para a difusão encontradas nos estudos da cinética de densificação. A sinterabilidade dos sistemas Si_3N_4 com adição de MgO , Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ é extremamente elevada devido à fluidez do líquido, bastante superior ao sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ^[52-53].

Certas impurezas presentes nos pós de Si_3N_4 , principalmente metais alcalinos e Fe, causam grande influência na sua sinterabilidade. Os efeitos destas impurezas são atribuídos a vários fatores: aumento da molhabilidade dos grãos; aumento da solubilidade do nitreto de silício na fase líquida; diminuição da viscosidade do líquido; diminuição da temperatura de aparecimento do líquido e aumento no volume do líquido na temperatura de sinterização^[54-55].

O efeito das características do pó de Si_3N_4 utilizado com material de partida, em estudos de sinterização, mostraram um aumento acentuado de densificação com o decréscimo do tamanho de partículas e teor da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[48]. A redução dos tamanhos de partículas eleva a força motriz para sinterização, isto porque, o uso de partículas finas e desaglomeradas apresentam porosidade igualmente fina no corpo compactado e o seu fechamento é favorecido durante o processo de rearranjo, quando utilizado baixo teor de fase líquida^[57].

Dependendo da quantidade de aditivo, não se obtém completa densificação dos materiais à base de nitreto de silício e, para isto, faz-se necessário a utilização de prensagem isostática a quente (HIPS) ou sinterização sob pressão de gás (GPS). Ambas as técnicas, HIPS e GPS, intensificam a força motriz da sinterização via fase líquida.

A evolução microestrutural que ocorre durante a sinterização do Si_3N_4 pode ser descrita segundo três mecanismos possíveis:

- 1) Drew^[58] propôs que ocorre formação de núcleos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nas interfaces α /líquido. A densidade de núcleos é elevada quando a área de superfície específica do pó de Si_3N_4 é elevada. O crescimento dos cristais β ocorre para o interior do líquido, às custas do material dissolvido em locais adjacentes aos núcleos de fase β , na interface α /líquido, formando cristais

hexagonal-prismáticos de β - Si_3N_4 , mantendo-se um filme líquido nas facetas hexagonais. As superfícies planas são eliminadas em parte pelo contato entre os grãos β - Si_3N_4 . Pode ocorrer também, a formação de pequenos cristais isolados de fase β devido a um processo de nucleação homogênea em regiões de concentração elevada de Si e N ou na condição de sobressaturação no resfriamento;

2) Lange^[59], Knoch e Gazza^[60], sugeriram que o líquido dissolve preferencialmente a fase metaestável α - Si_3N_4 , precipitando o nitreto de silício nas partículas β pré-existentes. Este processo é sugerido pelo fato da velocidade de transformação aumentar com a fração volumétrica de fase β - Si_3N_4 presente no pó inicial. Neste caso as partículas de fase β exibem crescimento prismático, resultante de velocidades de crescimento distintas em relação ao eixo "c" do cristal. Há bloqueamento ao crescimento dos cristais prismáticos quando estes começam a se tocar, o que se dá mais rapidamente quanto maior a quantidade de núcleos de fase β existente no material de partida. A dependência da razão de aspecto dos grãos formados em relação à fração volumétrica das fases α , $f(\alpha)$ e β , $f(\beta)$, é dada por:

$$\text{razão de aspecto} = 1 + [f(\alpha)/f(\beta)]$$

3) Wotting, Kanka e Zugler^[61], consideram que para que ocorra a nucleação da fase β - Si_3N_4 , com baixa fração volumétrica de fase β , é necessário um certo grau de supersaturação da fase líquida. O crescimento anisotrópico se dá por efeito da anisotropia da tensão superficial e da difusão, em condições de supersaturamento. Para tempos longos, em temperaturas elevadas, ocorre a redução da razão de aspecto e arredondamento dos grãos por ação do mecanismo de coalescência^[61-62].

Com teores significativos de fase β inicial, ocorre crescimento dos grãos β , às custas da dissolução da fase α . Os sistemas com adições de óxidos de terras raras, com elevada viscosidade da fase líquida, promovem o desenvolvimento de razões de aspecto elevada, por aumentarem os gradientes de concentração e o grau de saturação do líquido^[10,61]. A aplicação

de pressão eleva a solubilidade do nitreto de silício e a taxa de nucleação, resultando em microestruturas mais finas^[60-61].

Utilizando-se aditivos de sinterização que formam líquidos pouco viscosos, como no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$, o transporte de material é rápido e a precipitação da fase β se dá longe dos pontos de contato entre os grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, facilitando a densificação. Na presença de líquidos de maior viscosidade, no caso do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ou outras terras raras, o transporte de material é mais lento e a precipitação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ocorre entre os grãos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, dificultando a densificação, Figura 2.7^[63].

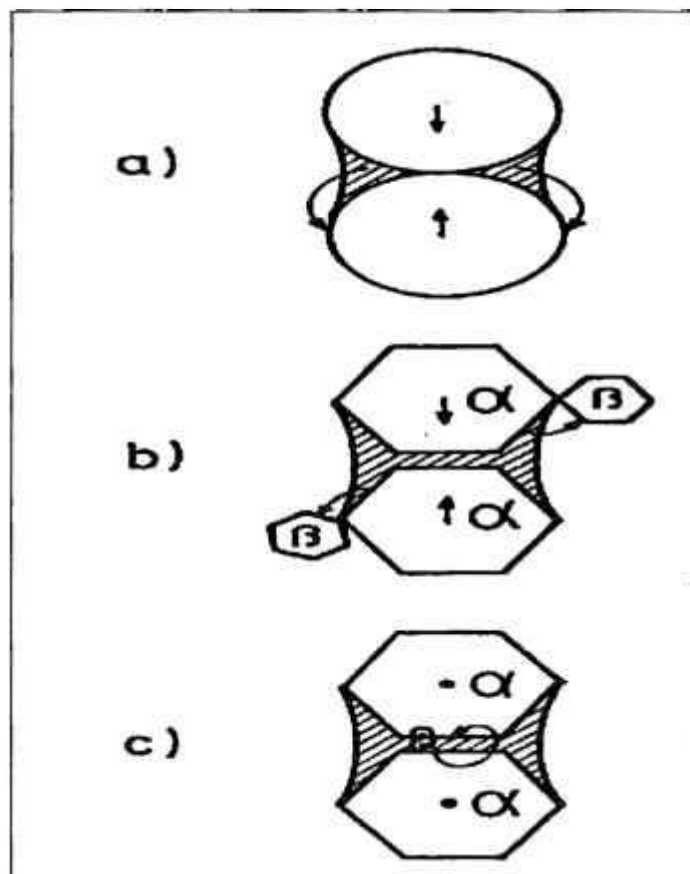


Figura 2.7 - a) Representação do modelo de sinterização de dissolução-difusão-precipitação para partículas ideais esféricas; b) prismáticas no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ e c) prismáticas no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[63].

Por meio de adições controladas de aditivos formadores de fase líquida, pode ocorrer a formação de solução sólida entre os aditivos e o nitreto de silício. Foi desta forma que se chegou ao sistema SiAlON.

2.3.5 – SiAlON

O SiAlON pode ser obtido a partir de adições controladas de Al_2O_3 e AlN ao Si_3N_4 , cristalizando-se em duas estruturas distintas, o β - SiAlON e o α - SiAlON, dependendo da composição dos aditivos utilizados.

No caso do β - SiAlON, durante a precipitação do β - Si_3N_4 ocorre a substituição do Si^{4+} e N^{3-} por Al^{3+} e O^{2-} , respectivamente. O composto resultante é uma solução sólida com fórmula geral: $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (x podendo variar de 0 a 4,2)^[1,64-66].

O tetraedro de representação do sistema Si-Al-O-N está representado na Figura 2.8.

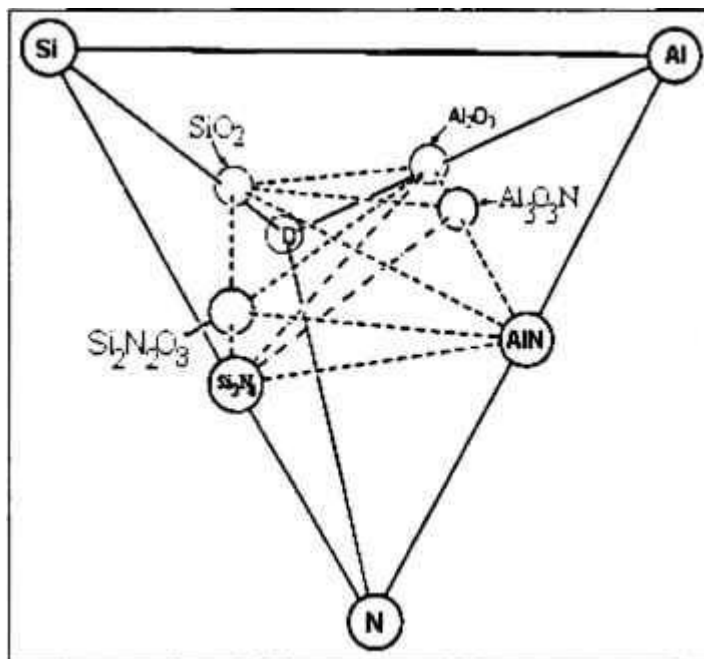


Figura 2.8 - Tetraedro de representação do sistema Si-Al-O-N^[1].

Onde: M é o cátion (Al ou Si);

X o ânion (N ou O);

V_M a valência do cátion;

V_X a valência do ânion;

[M] a concentração atômica do cátion;

[X] a concentração atômica do ânion e

[Al], [Si], [O] e [N] são as concentrações atômicas do Al, Si, O e N, respectivamente.

Quando as proporções em equivalentes forem locadas perpendicularmente entre si, obtém-se um quadrado como mostrado na Figura 2.10. É conveniente representar no canto inferior à esquerda do diagrama, 1 mol de Si_3N_4 , ficando nos outros cantos do quadrado, as seguintes proporções: Al_4N_4 , Al_4O_6 e Si_3O_6 .

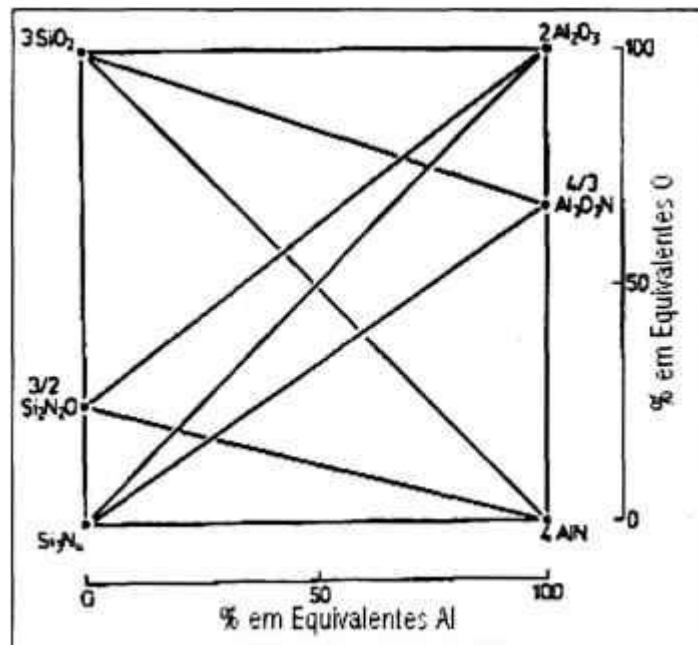


Figura 2.10 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ em % equivalentes^[1].

No diagrama apresentado na Figura 2.11, são mostradas algumas fases que podem ser formadas, incluindo o β -SiAlON, indicado como β' .

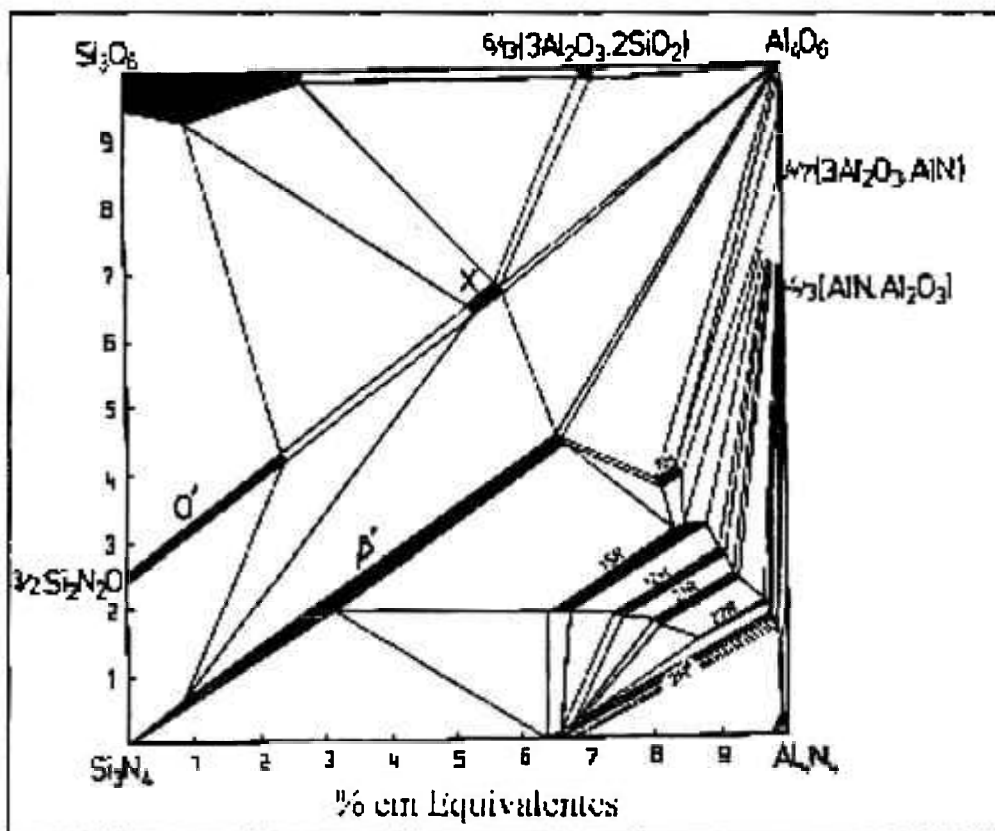


Figura 2.11- Diagrama de equilíbrio de fases, representando a região de formação do β -SiAlON a 1750 °C^[1].

Na formação do β -SiAlON, a substituição do Si^{+4} pelo Al^{+3} e do N^{3-} pelo O^{2-} levam a alteração nos parâmetros de rede. Isto se deve à diferença existente de raio iônico, por exemplo, no caso do íon alumínio substituindo o íon silício, uma vez que o raio iônico do Al^{+3} (0,57 Å) é maior que o do Si^{+4} (0,41 Å). Então, com o aumento da quantidade de Al e O adicionados ao β -SiAlON, ocorre um aumento nos parâmetros de rede^[1,68-70] e esta variação é mostrada na Figura 2.12.

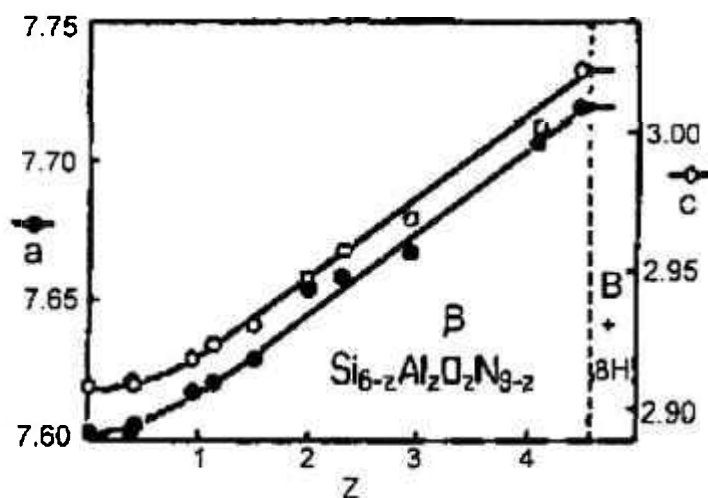


Figura 2.12 - Variação das dimensões dos parâmetros de rede do β -SiAlON em função da quantidade de Al em solução sólida^[1].

Para uma total densificação do SiAlON faz-se necessário, todavia, de um excesso de aditivos pois, à medida que ocorre a reação de formação da solução sólida SiAlON, os aditivos presentes são gradativamente consumidos e no final do processo, se não houver uma quantidade apreciável de fase líquida, não haverá a completa densificação^[71]. Este desvio da composição estequiométrica leva a um equilíbrio de duas fases na temperatura de sinterização, o β -SiAlON e um líquido contendo, além do Si, Al, N, O, as impurezas dos materiais de partida. Durante o resfriamento, essa fase líquida se transforma em fase amorfa nos contornos de grãos e pontos triplos do SiAlON. Portanto, a sinterabilidade do SiAlON pode ser sensivelmente aumentada com adições de MgO, ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂ e outras terras raras (TR₂O₃)^[3,41,72-73].

Dependendo da composição dos aditivos de sinterização utilizados, além do β -SiAlON, pode ser cristalizada a fase α -RSiAlON, onde alguns elementos dos aditivos podem ser acomodados em sua estrutura, formando um composto de fórmula geral: R_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} (0,36 < x < 0,67)^[49,73-80].

As cavidades presentes na estrutura α - Si_3N_4 impõe um limite em relação ao raio iônico do íon metálico a ser incorporado em sua estrutura: cátions grandes, com raio iônico de aproximadamente 0,1 nm, como o Ce^{3+} e o La^{3+} não são aceitos, ao passo que Y^{3+} e outros íons dos elementos de terras raras, como Yb^{3+} e Nd^{3+} , com raio iônico em torno de 0,087 - 0,099 nm podem ser acomodados e estabilizados na estrutura do α - Si_3N_4 , formando o sistema α -RSiAlON^[73,79,81].

A fase α -RSiAlON pode ser retida a temperatura ambiente por resfriamento rápido após longos tempos de sinterização em temperaturas em torno de 1750-1800°C. Esta fase α -RSiAlON só é formada em regiões pobres de fase líquida e na presença de íons que estabilizam sua estrutura. A estabilização da fase α em relação aos tipos de íons presentes no sistema R-Si-Al-O-N estão apresentados na Figura 2.13 . Se houver presença de fase líquida, ocorre a formação da fase β -SiAlON^[80-86].

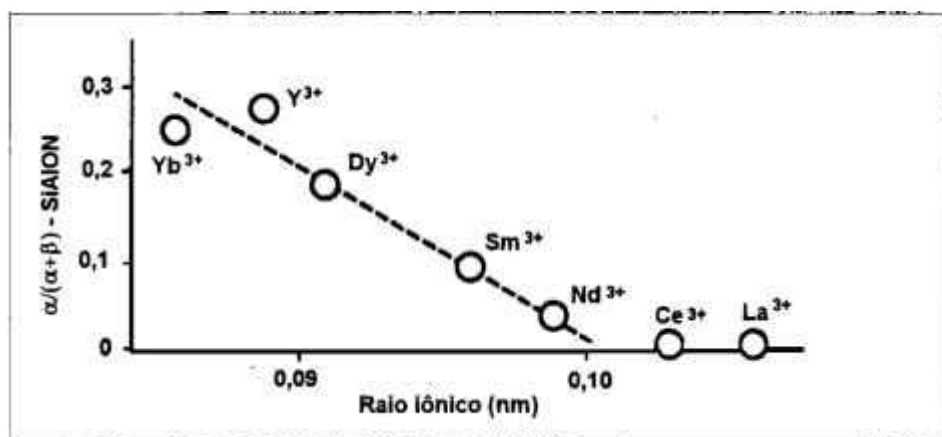


Figura 2.13 - Efeito do raio iônico do ítrio e outras terras raras na quantidade de fase α -SiAlON formada após sinterização, determinada por difração de raios X para um material $(\alpha+\beta)$ -SiAlON^[74].

No caso do β -SiAlON os íons dos aditivos de sinterização não formam solução sólida, permanecendo como fase vítrea nos contornos de grãos do β -SiAlON. As regiões do diagrama

de fases do sistema R-Si-Al-O-N, que formam o α e β -SiAlON são representadas no prisma de Jänecke, Figura 2.14.

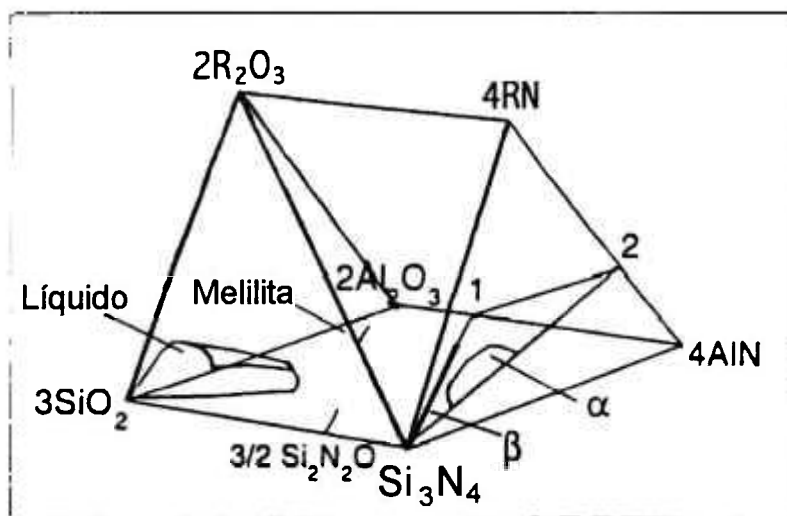


Figura 2.14 - Ilustração esquemática do prisma de Jänecke para o sistema R-Si-Al-O-N^[81]

O controle dos aditivos de sinterização permite a obtenção de corpos densos com sinterização normal, isto é, sem aplicação de pressão, com boas propriedades mecânicas até temperaturas de aproximadamente 1000 °C. Acima desta temperatura, em função do amolecimento da fase amorfa, há uma sensível queda da resistência mecânica destes materiais. Para minimizar este problema, estão sendo realizados estudos no controle da cristalização desta fase amorfa, fazendo-se tratamentos térmicos posteriores à sinterização.

2.4 - NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE FASES NO SISTEMA TR-Si-Al-O-N

Para minimizar os problemas relativos ao amolecimento da fase amorfa que degradam as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício em temperaturas superiores a 1000 °C, sinterizadas com aditivos de óxidos metálicos, estudos foram realizados para controle da cristalização desta fase fazendo-se tratamentos térmicos posteriores à sinterização. Estes tratamentos térmicos são realizados em temperaturas entre 1000 e 1450°C^[3,28,64,68-69,71,87-92].

Um dos sistemas mais estudados é o β -SiAlON utilizando Y_2O_3 como aditivo formador de fase líquida. Neste sistema a fase amorfa remanescente após a sinterização e resfriamento é formada por uma mistura de Si, Y, Al, O, N e outras impurezas presentes no material de partida. Segundo o diagrama de equilíbrio de fases ternário do sistema SiO_2 , Y_2O_3 , e Al_2O_3 , mostrado na Figura 2.15, as fases possivelmente formadas são: $Y_2Si_2O_7$, $Y_4Si_3O_{12}$, Y_2SiO_5 e $Y_4Al_2O_9$ (YAM), $Y_2Al_2O_6$ (YAlO₃), $Y_6Al_{10}O_{24}$, ($Y_3Al_5O_{12}$ – YAG) e $Al_6Si_6O_{13}$ [93-94].

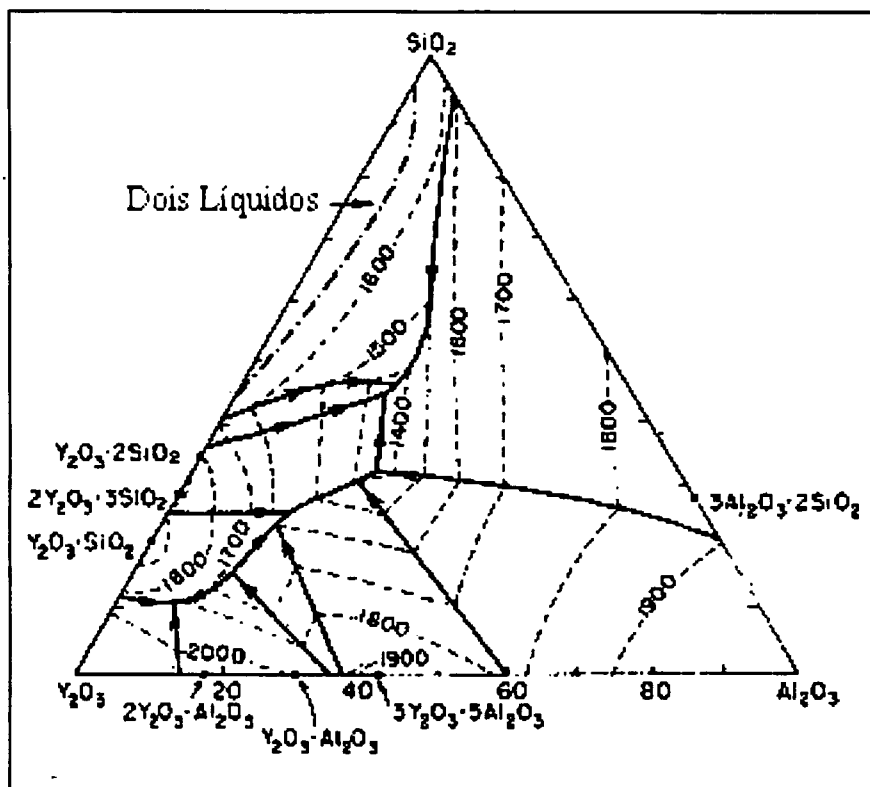


Figura 2.15 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2$ [93].

Porém, segundo a literatura, dependendo da composição de aditivos utilizada, as principais fases formadas são: YAG, Y_2SiO_5 e $Y_2Si_2O_7$ [40,64,87,90-92,95]. Inicialmente há formação do Y_2SiO_5 , enriquecendo a fase amorfa remanescente de Al. Mas, com o início da cristalização da fase $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), que consome certa quantidade de Y, faz com que o Si fique em excesso, aumentando a razão Si/Y, passando então a cristalizar o $Y_2Si_2O_7$.

Levando-se em consideração a presença do N presente na fase amorfa do sistema Y, Si, Al, O e N, podem ser cristalizadas outras fases, sendo que as principais são mostradas no prisma de Jänecke, mostrado na Figura 2.16^[49,53,96].

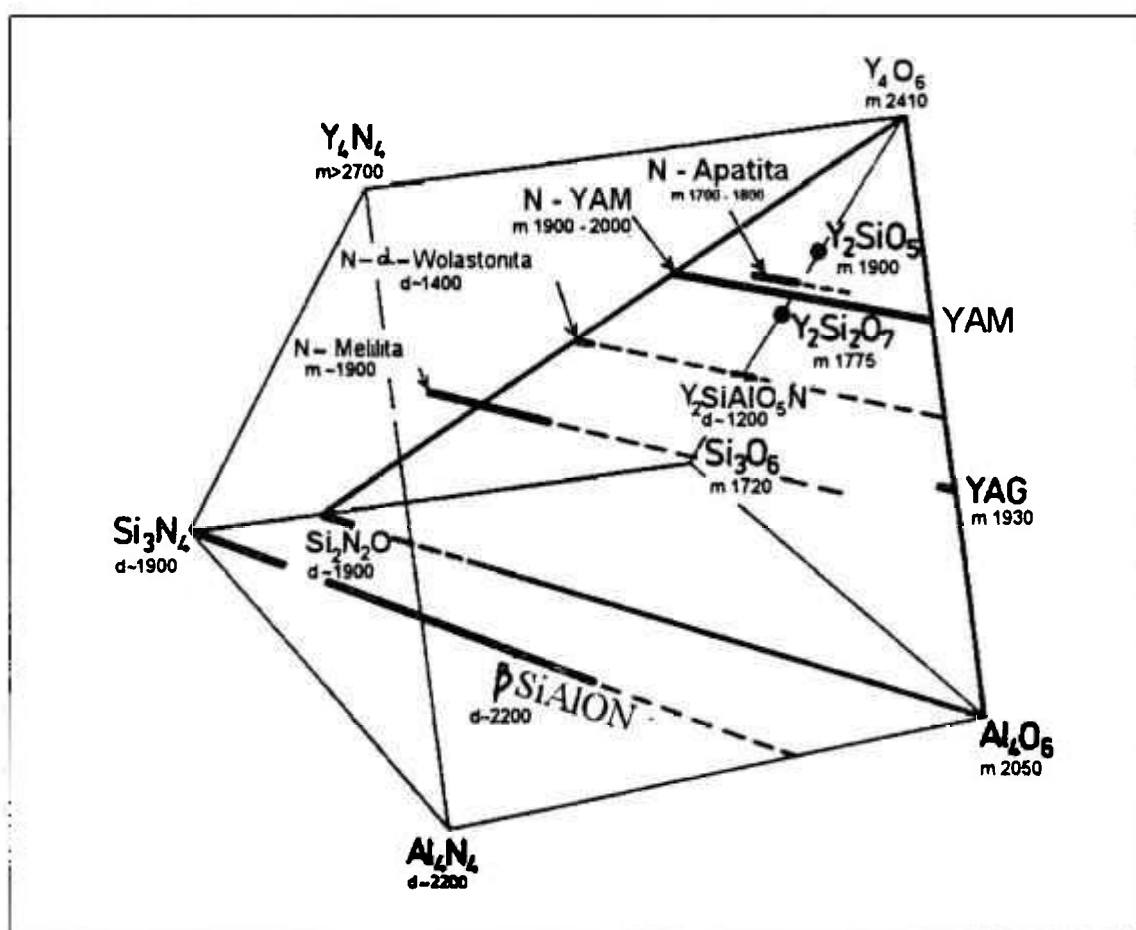


Figura 2.16 - Prisma de Jänecke mostrando algumas fases cristalinas do sistema Y-Si-Al-O-N, onde m é o ponto de fusão e d o ponto de decomposição^[53].

Cinibulk et al^[28,92] estudaram a cristalização de fases do sistema $TR_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4$ (TR= Y, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) e observaram a formação de silicatos semelhantes àqueles formados no sistema $Y_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4$. O comportamento da cristalização foi semelhante para todos os elementos de terras-raras, caracterizado por uma nucleação limitada e um rápido mecanismo de crescimento. Após completado o ciclo de cristalização a microestrutura da fase

intergranular do nitreto de silício resultou em grandes grãos com um filme fino (1-10 nm) de fase amorfa residual nas interfaces, rica em impurezas. Acredita-se que estas impurezas, oriundas do material de partida e do processamento e também a não homogeneidade química da fase amorfa, sejam as responsáveis pela incompleta desvitrificação da fase amorfa. Este comportamento também foi observado em outros estudos^[43,90].

2.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades dos materiais cerâmicos são decorrentes das propriedades intrínsecas das fases presentes e da microestrutura do material. Assim sendo, controlando-se cada etapa do processamento para que as fases presentes no produto final sejam as desejadas e nas proporções e distribuição adequadas, pode-se também, ter um controle das propriedades mecânicas destes materiais. Algumas destas propriedades são: dureza, tenacidade à fratura, módulo de elasticidade e resistência à flexão.

2.5.1 - Dureza

A determinação da dureza de materiais frágeis pode ser realizada por testes convencionais como dureza Vickers, Knoop, Berkovich e Rockwell. A dureza é uma medida da resistência dos materiais à deformação e à fratura^[97].

O teste de dureza por impressão é provavelmente, uma das mais simples técnicas usadas para caracterizar esta propriedade dos materiais. Entre todos os métodos existentes, a impressão Vickers é um dos mais difundidos e utilizados.

A dureza Vickers (H_v), que utiliza pirâmide de diamante de base quadrada é definida pela razão entre a carga aplicada e a área de contato da pirâmide do durômetro na amostra da seguinte forma^[98]:

$$H_v = \alpha \frac{P}{d^2} \quad (19)$$

onde P é a carga aplicada, d é a diagonal da impressão e α é uma constante que depende da geometria do durômetro.

Para pirâmide de geometria de base quadrada com ângulo de face de 136° , α é dado por:

$$\alpha = 2 \operatorname{sen} 68^\circ = 1,8544 \quad (20)$$

então

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (21)$$

A dureza é dependente da intensidade da carga aplicada. Para cargas até 100 gf obtém-se a microdureza; baixa dureza para cargas entre 100 gf e 5 kgf e dureza padrão ou real para cargas acima de 5 kgf^[47].

A dureza é um critério bastante importante que deve ser levado em consideração na seleção de uma cerâmica para aplicações estruturais. Todavia, a medida de dureza destes materiais dependem da intensidade da carga aplicada, acabamento superficial, porosidade do corpo de prova e formação de trincas durante a aplicação da carga.

2.5.1.1 - Influência da carga aplicada

A princípio, como o durômetro produz impressões de simetrias similares, a dureza deve ser independente da carga aplicada e do tamanho da impressão^[81]. Porém, para cargas de intensidade muito baixas, tem-se verificado experimentalmente que a dureza aparentemente diminui com o aumento da carga aplicada até um valor crítico, a partir deste valor, a dureza permanece constante^[47,97-103]. Este comportamento está representado na Figura 2.17.

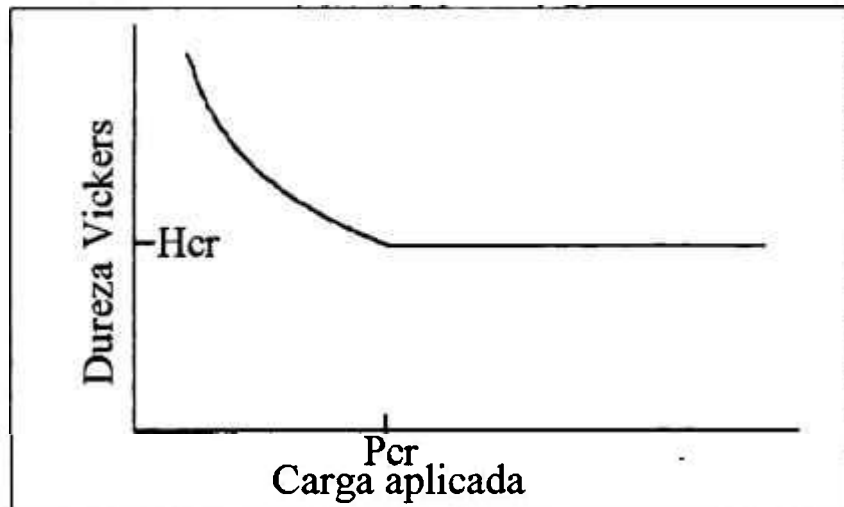


Figura 2.17 - Representação esquemática da variação da dureza Vickers em função da carga aplicada^[71].

As principais explicações para este comportamento baseiam-se em erros devido às medidas experimentais, uma vez que as impressões são muito pequenas e também a fatores intrínsecos dos materiais. Por exemplo, a recuperação elástica da deformação quando a carga é removida é proporcionalmente mais acentuada para impressões com menores cargas^[98-99]. Tendo em vista estes fatores, a determinação da dureza Vickers dos materiais devem ser feitas com aplicações de cargas acima do ponto crítico (Pcr) mostrado na Figura 2.18.

2.5.1.2 - Influência do acabamento superficial

As superfícies dos corpos de prova devem ser altamente paralelas para que não ocorra deformações da impressão durante a aplicação da carga e devidamente polidas para minimizar erros de medidas nas dimensões das impressões^[47].

2.5.1.3 - Influência da porosidade

O resultado experimental de testes de determinação da dureza apresentam decréscimo nos valores obtidos em função do aumento da porosidade, uma vez que os poros presentes

diminuem o volume de material resistente à deformação devido a sollicitação mecânica^[47,99,101].

2.5.1.4 - Influência da formação de trincas

A formação de trincas durante a aplicação da carga causam uma diminuição da dureza, porém, é difícil estabelecer uma carga universal para a realização dos testes de dureza, uma vez que o mecanismo de formação e propagação de trincas é diferente para cada material. Também, comparações entre durezas obtidas por vários durômetros não devem ser feitas, devido às diferenças entre as sensibilidades quanto à carga, geometria do durômetro e propensão à formação de trincas^[47].

No caso de cerâmica à base de nitreto de silício a dureza destes materiais é altamente dependente do teor e composição química da fase intergranular, densificação, tamanho e morfologia dos grãos e fases presentes (α e β).

2.5.1.5 - Influência do Teor e Composição de Fase Intergranular

A dureza de materiais cerâmicos à base de nitreto de silício é altamente influenciada pela quantidade, composição química e cristalinidade da fase intergranular, formada pelos aditivos de sinterização^[85]. Aditivos que aumentam proporcionalmente a quantidade de nitrogênio dissolvido na fase vítrea, possuem dureza mais elevadas, isto porque a substituição do oxigênio pelo nitrogênio aumenta o grau de tridimensionalidade das ligações atômicas, aumentando desta forma, a resistência à deformação^[104-107].

A viscosidade da fase intergranular também é de vital importância, principalmente para temperaturas acima de 1100^o C. Materiais que utilizam MgO e Al₂O₃ como aditivos possuem baixa viscosidade e portanto, menor dureza do que materiais com Y₂O₃ ou os demais óxidos dos elementos de terras raras que proporcionam fase vítrea de maior viscosidade. Esta relação é válida desde que a quantidade de MgO ou Al₂O₃ utilizadas sejam proporcionais à do Y₂O₃^[101].

Por outro lado, com aditivos que apresentam fase líquida com menor viscosidade a elevadas temperaturas, são necessários em menores quantidades para que ocorra a densificação do Si_3N_4 , diminuindo portanto, a quantidade de fase vítrea após sinterização. Materiais que formam fase líquida transiente também possuem elevada dureza, como no caso da utilização do Al_2O_3 que pode entrar em solução sólida com o nitreto de silício, consumindo a fase intergranular e formando o β -SiAlON. Neste caso, a influência da fase intergranular é minimizada pela menor quantidade desta fase embora, quando se compara o β - Si_3N_4 com o β -SiAlON, deve-se levar em conta também, a influência do caráter estrutural. O mesmo acontece, em alguns casos, dependendo da composição química e da temperatura, como o Y_2O_3 e outros óxidos de elementos terras raras de menores raios iônicos, que também entram em solução sólida com o nitreto de silício formando o α -RSiAlON. Estes materiais apresentam elevada dureza, porque além dos fatores intrínsecos relacionados às estruturas α e β estes materiais possuem menor quantidade de fase intergranular^[101].

Tratamentos térmicos realizados após a sinterização, a temperaturas entre 1100 a 1450 °C por longos períodos, podem cristalizar quase que totalmente a fase amorfa presente entre os grãos de nitreto de silício. A cristalização desta fase dificulta a degradação da dureza a temperaturas acima de 1100 °C devido ao amolecimento da fase amorfa anteriormente existente^[107].

Materiais obtidos por prensagem isostática a quente a altas temperaturas e pressão, sem aditivos de sinterização, não apresentam degradação acentuada da dureza com o aumento da temperatura^[108-110].

2.5.1.6 - Efeito da morfologia e tamanho dos grãos

Para amostras policristalinas existe uma relação que é inversamente proporcional entre a dureza e o tamanho de grão, isto é, ocorre uma diminuição da dureza com o aumento do tamanho de grão, porque as deslocções geradas pela impressão são bloqueadas pelo contorno de grãos^[5,99,101-105].

Orientações cristalográficas também influenciam a dureza, uma vez que para o β - Si_3N_4 o plano prismático apresenta maior dureza que o basal^[99].

2.5.1.7 - Influência do teor de fases α/β

Testes de microdureza realizados em monocristais mostraram que as medidas obtidas nos planos basais das fases α e β , resultaram em valores de dureza aproximadamente 28% maiores para a fase α em relação à fase β . Este comportamento é atribuído ao empilhamento de camadas atômicas destas fases, que na fase β há a formação canais abertos que facilitam a propagação de defeitos, ao passo que a fase α possui cavidades em lugar dos túneis, aumentando desta forma, sua dureza^[63,82,102].

Vários estudos realizados com materiais policristalinos com mistura de fases α e β -nitreto de silício e/ou α e β - SiAlON mostraram que a dureza aumenta com o aumento da quantidade de fase α presente^[72,75,81,107,111].

2.5.2 - Tenacidade à Fratura

Frequentemente, os materiais para aplicações estruturais precisam oferecer, além de altos limites de escoamento e de resistência também, boa tenacidade. A tenacidade de um material é a sua capacidade para absorver energia na região plástica e pode ser definida como sendo a habilidade do material em resistir à propagação instável (catastrófica) de uma trinca, quando submetido à aplicação de uma carga estática. Geralmente o aumento da dureza é acompanhado pela diminuição da tenacidade^[112].

A concentração de carga para um tipo de trinca é definido como fator de intensidade de carga K_I , K_{II} e K_{III} . O subscrito se refere à direção de aplicação da carga em relação à direção de propagação da trinca. Se a carga for aplicada perpendicularmente à trinca, é tipicamente um caso de resistência ou teste de flexão e é referido como sendo de modo I, representado por K_I . Quando a tensão for de cisalhamento com carga aplicada paralela ao plano de propagação da

trinca é do modo II, representado por K_{II} e quando a tensão for torcional, com carga aplicada paralelamente ao plano da trinca, mas na direção perpendicular à direção de propagação da trinca é do modo III, representado por K_{III} . Estes três modos estão representados na Figura 2.18^[113].

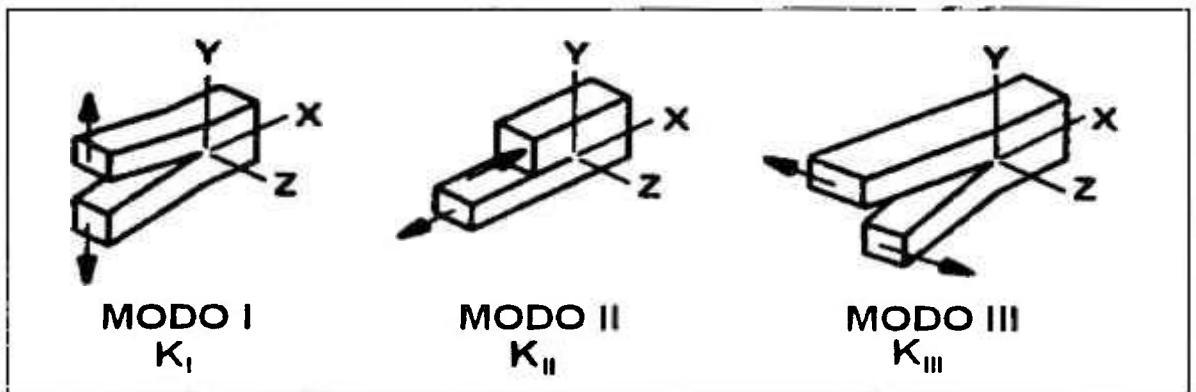


Figura 2.18 - Representação esquemática dos três modos de fator de intensidade de tensão^[113].

O K_I é o mais usado para materiais cerâmicos. Dados experimentais geralmente são fornecidos como fator de intensidade crítico, K_{IC} , que é o fator de intensidade de tensão com que a trinca irá se propagar levando à fratura do material. K_{IC} também é chamado de tenacidade à fratura. Quanto maior o valor de K_{IC} de um material, mais difícil a iniciação e propagação de trincas no mesmo.

Com o passar dos anos foram desenvolvidos vários tipos de testes para determinação da tenacidade à fratura, aplicados aos materiais cerâmicos. As principais áreas de estudo incluem a influência dos métodos de testes, defeitos que iniciam a fratura, velocidade de aplicação de carga, tamanho e tipo de amostra e temperatura na qual é determinado o K_{IC} . Os resultados obtidos pelos diferentes autores utilizando diferentes métodos para determinação da tenacidade à fratura, resultaram em diferentes valores de K_{IC} para os mesmos materiais^[114-115].

Os métodos mais difundidos são: flexão com “straight through notch” (SENB), “Chevron notch” (CHN), “Vicker’s ou Knoop indentation cracks” (ISB) e “Indentation fracture technique” (IF)^[116-120].

Kim et al^[121] estudaram o comportamento do crescimento de trincas em materiais à base de nitreto de silício e verificaram que para cada método utilizado de caracterização foram encontrados resultados diferentes. Os autores sugerem que não se deve comparar resultados obtidos por métodos diferentes e também, deve-se padronizar estes métodos de caracterização.

A aplicação da impressão Vickers em testes de tenacidade à fratura de materiais frágeis como vidros e cerâmicas, tem se tornado bastante difundido pelos seguintes aspectos: pode-se usar pequenas amostras; a preparação dos corpos de prova é relativamente simples, necessitando apenas de superfícies planas e polidas; a pirâmide de diamante usada para a impressão Vickers é padronizada; o comprimento da trinca, geralmente, pode ser medido em microscópio óptico e é um teste rápido e de baixo custo. Para se obter resultados reprodutivos e consistentes, as condições da superfície da amostra devem ser também reprodutivas e o comprimento da trinca bem definido, o que é altamente dependente da preparação da superfície da amostra^[122].

Para impressão Vickers, a resposta do material sujeito à penetração de pirâmides rígidas é complexa do ponto de vista da análise do campo de tensões. Uma vez que os pontos de tração máxima se situam no eixo da aplicação da carga e na intercessão com a superfície^[123].

Na Figura 2.19 é mostrada uma seqüência aproximada da iniciação e propagação de trincas em um teste de impressão Vickers, que ocorre da seguinte forma:

- a) o durômetro produz uma zona inelástica de deformação;
- b) para um valor crítico de carga, P , desenvolve-se uma trinca induzida pela deformação, a trinca mediana, no eixo de carga a partir da zona deformada inelasticamente. Também podem ser iniciadas trincas superficiais perpendiculares à superfície (as trincas radiais);
- c) o aumento da carga intensifica o crescimento estável das trincas, resultando num sistema composto radial/mediano;
- d) ao retirar o durômetro, a trinca mediana fecha mas não desaparece;

- e) no prosseguimento do descarregamento, a tensão de impressão evolui para valores residuais. Inicia-se a nucleação de novas trincas na fronteira elasto-plástica com propagação paralela à superfície (trincas laterais). As tensões residuais contribuem também para a propagação das trincas radiais;
- f) com a remoção completa da carga, as trincas laterais desenvolvem-se até a superfície, podendo causar fragmentação paralela à superfície;
- g) a impressão Vickers em um material frágil, após remoção da carga, apresenta tipicamente, quatro fendas radiais e eventualmente fragmentação lateral.

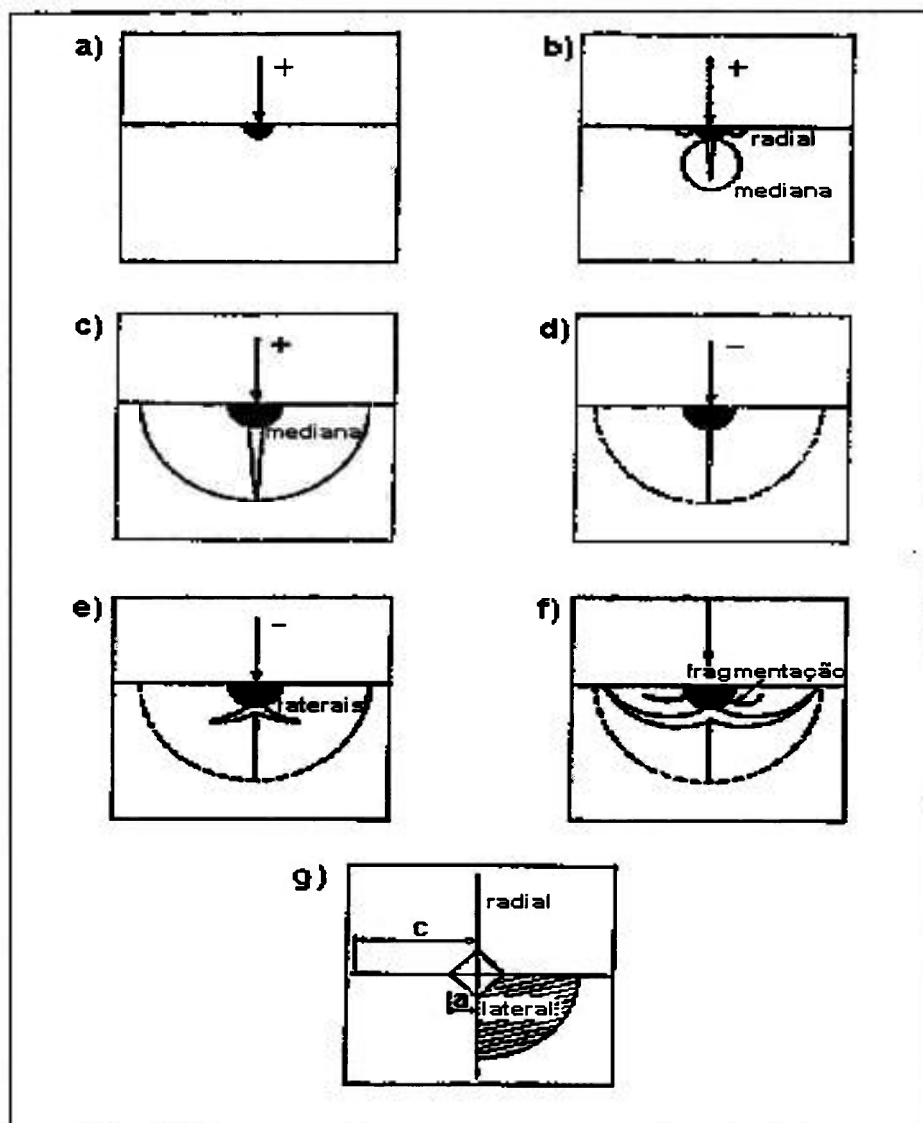


Figura 2.19 - Esquema de iniciação e propagação de trincas durante uma impressão Vickers^[124].

Nos materiais cerâmicos o comprimento das trincas aumentam com a carga aplicada e se propagam de forma radial/mediano (“Half-penny”) a extensão das fendas radiais da superfície é aproximadamente igual à profundidade das fissuras medianas. Além do sistema radial/mediano as trincas induzidas pela impressão Vickers pode se desenvolver e se propagar segundo o sistema “Palmqvist”^[125-127] (Figura 2.20), que geralmente é associado à aplicações de cargas de baixas intensidade.

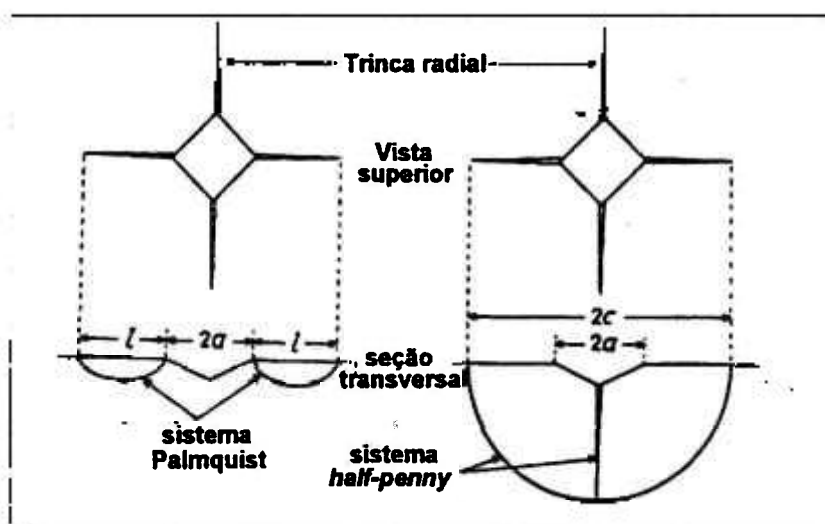


Figura 2.20 - Sistemas de propagação de trincas causadas por impressões Vickers^[124].

Yurkov et al^[100] estudaram os mecanismos de nucleação e crescimento de trincas durante a impressão Vickers em amostras de Si_3N_4 . Eles observaram que trincas medianas são nucleadas sob o durômetro com aplicação de carga de aproximadamente 3N e, acima de 16N estas trincas se propagam até a superfície e as trincas radiais tornam-se visíveis. Portanto, a tenacidade à fratura de cerâmicas de nitreto de silício pode ser determinada utilizando-se o sistema radial/mediano, desde que sejam aplicadas cargas acima de 16N.

Para o sistema radial/mediano, dentre a enorme variedade de equações já desenvolvidas para determinação dos valores de K_{IC} ^[122,126-131], uma das mais utilizadas na literatura consultada^[50,72,81,107,132-134] é a desenvolvida por Anstis et al^[135].

$$K_{Ic} = \zeta \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (22)$$

Onde E é o módulo de elasticidade, H_v a dureza Vickers, P a carga aplicada, c a semidiagonal da impressão somada do comprimento da trinca e ζ é uma constante que não depende do material e para impressão Vickers foi determinada por Anstis et al^[135] assumindo valores $0,016 \pm 0,004$.

A tenacidade à fratura do nitreto de silício depende da temperatura em que é realizado o teste e das características microestruturais, tais como: tamanho, morfologia e razão de aspecto dos grãos, porosidade, características da fase intergranular e relação entre as fases α e β presente no material.

Mitomo et al^[136] mostraram que a resistência à propagação da trinca também sofre um decréscimo com o aumento da carga aplicada na impressão Vickers. Esta dependência da tenacidade à fratura em função da carga aplicada também foi obtida por outros autores^[132,137,138].

2.5.2.1 - Efeito da temperatura

Para corpos de Si_3N_4 com presença de fase amorfa, a tenacidade à fratura praticamente não varia até 1000 °C, acima desta temperatura ocorre um aumento do K_{Ic} que é devido ao início do amolecimento da fase vítrea presente nos contornos de grãos e arredondamento da ponta das trincas^[136,139].

2.5.2.2 - Efeito da morfologia e tamanho de grão

A morfologia dos grãos, isto é, tamanho e razão de aspecto tem influência determinante nos mecanismos de tenacificação de cerâmicas de nitreto de silício. Os principais mecanismos de tenacificação são: deflexão e ramificação da trinca, arrancamento de grãos e ponteamto^[140].

Estudos realizados por Faber e Evans^[141] mostraram que para um material cerâmico de duas fases, o aumento na tenacidade depende principalmente da forma das partículas e de sua fração volumétrica. A morfologia mais efetiva para promover a tenacificação por deflexão na propagação da trinca é composta por partículas com formato alongado (bastonetes) de alta razão de aspecto e que podem aumentar até quatro vezes a tenacidade à fratura do material. Por outro lado, partículas com formato de discos e esferas são as menos efetivas no mecanismo de tenacificação por deflexão.

Desta forma, a fase β - Si_3N_4 possui maior tenacidade à fratura que a fase α - Si_3N_4 , já que a fase β é formada por grãos de formato alongado e elevada razão de aspecto, enquanto que a fase α tem formato axial e portanto baixa razão de aspecto^[120,142-144].

No mecanismo de tenacificação por formação de pontes, quando grãos com elevada razão de aspecto formam pontes, a medida que a trinca se propaga, se eles estiverem presos na matriz, e se esta não sofrer deformação, dependendo da espessura deste grão ele poderá ser fraturado^[140]. Porém, se estes grãos sofrem deslizamento, o aumento na tenacidade é dado pelo atrito entre os grãos e a matriz^[145].

O mecanismo de arrancamento acontece na presença de grãos pequenos e é controlado pelo seu diâmetro^[53], a contribuição no aumento da tenacidade do material ocorre pela força de atrito entre os grãos e a matriz^[106]. Por outro lado, grãos muito grandes, mesmo com elevada razão de aspecto podem conter falhas (defeitos) maiores que o tamanho crítico necessário para propagação da trinca intergranular, por onde ocorrerá a fratura e sua contribuição para o mecanismo de tenacificação é menor que o esperado^[121].

O nitreto de silício convencional apresenta distribuição aleatória dos grãos alongados de β - Si_3N_4 , resultando em uma microestrutura isotrópica^[146]. Porém, quando é obtido via prensagem uniaxial a quente, pode apresentar orientação preferencial no crescimento dos grãos devido ao alinhamento dos grãos prismáticos β - Si_3N_4 , resultando na anisotropia da tenacidade à fratura, assim o K_{IC} é menor quando determinado por impressão num plano

perpendicular à direção de prensagem, com as trincas se propagando paralelamente à direção de prensagem^[131,146-147].

A quantidade e distribuição de grãos com elevado crescimento anisotrópico (alta razão de aspecto) pode ser manipulado pela razão de fases α e β -Si₃N₄ presentes no material de partida, bem como pela temperatura e tempo de sinterização^[139,148-149].

2.5.2.3 - Efeito dos aditivos de sinterização

Nas cerâmicas de nitreto de silício, é importante a presença de microestrutura composta de grãos alongados β -Si₃N₄ que atuam como agentes de reforço, mas não é uma condição suficiente para promover a resistência à fratura destes materiais. Um dos aspectos críticos no “design” microestrutural de cerâmicas de nitreto de silício é controlar a interação (“debonded”) na interface entre os grãos de β -Si₃N₄ e a fase vítrea intergranular, fazendo com que os grãos alongados de β -Si₃N₄ possam contribuir para a tenacificação, através dos mecanismos de deflexão da trinca e formação de pontes^[38].

A interação interfacial entre os grãos β -Si₃N₄ e a fase intergranular é influenciado pela composição dos aditivos de densificação que alteram a composição química da fase intergranular. Entretanto, existem muitas dificuldades experimentais para se verificar o efeito dos aditivos de sinterização sobre o comportamento da fratura das cerâmicas de nitreto de silício, principalmente porque diferentes aditivos induzem diferentes viscosidades da fase líquida. O que vai influenciar as taxas de crescimento dos grãos durante a sinterização, resultando em diferentes microestruturas e morfologia^[10,38].

Nas cerâmicas de sialons, a presença de Al e O na fase vítrea aumenta as interações dos grãos β -SiAlON com a fase vítrea (β -SiAlON/vidro) devido às ligações químicas que ocorrem nesta interface, dificultando a propagação da trinca nesta interface e, em alguns casos, causando a fratura dos grãos, diminuindo a influência dos mecanismo de tenacificação por formação de pontes e deflexão da trinca nas interfaces grão/vidro^[38,144].

Os efeitos da cristalização da fase vítrea, presente nos contornos de grãos de nitrato de silício, na tenacidade à fratura não está totalmente definido, uma vez que os valores de K_{IC} aumentam por efeito de cristalinidade e também a cristalização da fase vítrea melhora as propriedades mecânicas a elevadas temperaturas, por outro lado, as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica das fases presentes podem gerar tensões internas e degradar as propriedades mecânicas finais destes materiais^[37,90,107,150-151].

2.5.2.4 - Efeito da porosidade

Os defeitos presentes em todos os materiais cerâmicos governam suas várias propriedades, entre elas a tenacidade à fratura. A redução da concentração e tamanho dos defeitos são muito importantes para melhorar a resistência e performance das cerâmicas. Para isto, é necessário entender o comportamento da evolução microestrutural durante a sinterização, com enfoque particular no comportamento de formação de grandes defeitos, como os poros, por exemplo^[11].

A presença de poros reduz os valores de K_{IC} devido à diminuição de material resistente à propagação da trinca e pelo efeito da concentração de tensões nos poros. Os valores de K_{IC} obtidos experimentalmente podem ser corrigidos em relação à quantidade de poros do material pela seguinte expressão^[63]:

$$K_{IC} = K_{ICO} \times e^{-bp} \quad (23)$$

onde K_{ICO} é a tenacidade à fratura do material denso; b é função do tamanho, localização e forma do poro, sendo que para o Si_3N_4 assume valor de $5,3 \pm 0,4$ e p é a porosidade do material.

2.5.3 – Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (E) é a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação elástica e pode ser também definida como a quantidade de tensão necessária para produzir uma determinada unidade de deformação.

O valor do módulo de elasticidade é determinada pela força de ligação atômica do material, assim, materiais que possuem maior força de ligação atômica necessita de maior tensão para aumentar os espaçamentos interatômicos. Cerâmicas com elevado caráter iônico têm relativamente baixos valores de E , ao passo que as cerâmicas com elevado caráter covalente em suas ligações químicas têm altos valores de E .

O módulo de elasticidade varia em função das diferentes direções cristalográficas devido à variação das intensidades das forças de ligações interatômicas. Para os materiais cerâmicos policristalinos, supondo-se que as orientações cristalográficas tenham distribuição verdadeiramente aleatória, o valor do módulo de elasticidade do material será uma média dos valores das diferentes direções cristalográficas.

Os valores de E diminuem em função do aumento da temperatura, uma vez que os espaçamentos interatômicos aumentam devido à expansão térmica, sendo necessário menor aplicação de tensão para promover aumentos nas distâncias entre os átomos.

Bodur^[152] estudou a variação de E de cerâmicas de nitreto de silício dopado com ítria e alumina, pelo método de ressonância. As amostras foram sinterizadas por prensagem a quente, e E determinado em função da temperatura (temperatura ambiente até 1200°C). Seus resultados mostram que até 800°C o módulo de elasticidade decresce linear e lentamente e acima de 900°C decresce numa razão muito maior (Figura 2.21). Observou também, que além da expansão térmica, este comportamento é devido à mudança na viscosidade da fase intergranular amorfa presente entre os grãos de nitreto de silício.

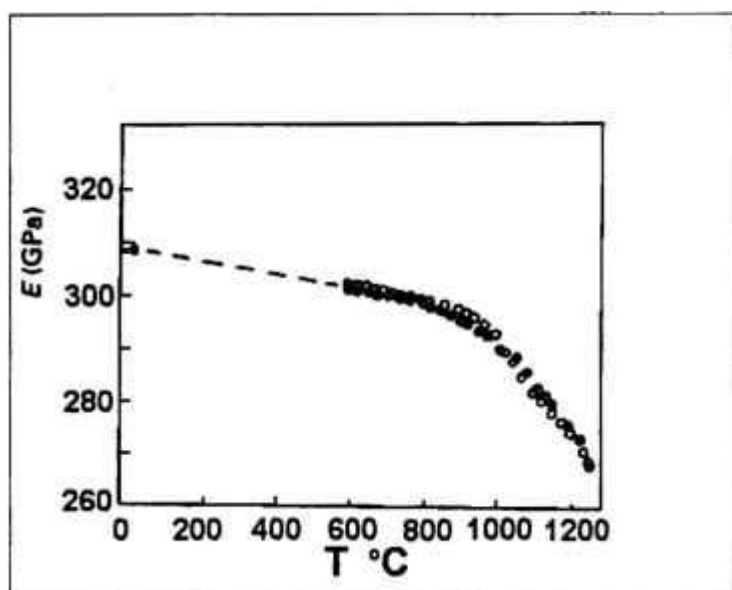


Figura 2.21 – Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura em nitreto de silício^[152].

Klemm e Pezzotti^[153] determinaram o comportamento de E em função da adição de pequenas quantidades de Y_2O_3 e Yb_2O_3 ao Si_3N_4 e verificaram que o aumento de aditivos causa um aumento na quantidade de fase amorfa no contorno de grão e conseqüentemente, um decréscimo no módulo de elasticidade. Os valores de E obtidos por estes autores, em materiais obtidos por prensagem isostática a quente a 1800-1950°C estão apresentados na Tabela 2.3 .

Tabela 2.3 – Módulo de elasticidade a temperatura ambiente de vários nitretos de silício, obtidos por prensagem isostática a quente^[153].

Dopante(%vol.)	E (GPa)
-	312
0,7-SiO ₂	312
1,7-SiO ₂	310
0,7-Y ₂ O ₃	302
1,7-Y ₂ O ₃	294
0,7-Yb ₂ O ₃	292
1,7-Yb ₂ O ₃	287

Outros autores^[111] estudaram a variação do módulo de elasticidade em função da quantidade de fases α e β presentes no nitreto de silício dopado com Y_2O_3 , Al_2O_3 e MgO , obtidos por prensagem uniaxial à quente em temperaturas de 1570 a 1800°C por uma hora e verificaram que os valores de E diminuem em função do aumento da quantidade de fase β presente. Isto foi atribuído ao fato do módulo de elasticidade do α - Si_3N_4 ser de aproximadamente 340 GPa ao passo que do β - Si_3N_4 de 312 GPa.

Outra característica importante dos materiais que afetam o módulo de elasticidade é a porosidade. A presença de poros causa um decréscimo dos valores de E , isto porque os poros não apresentam forças que impeçam a deformação causada pela aplicação de tensões. Os valores de E para um material poroso podem ser corrigidos pela seguinte expressão:

$$E = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (24)$$

Sendo E_0 o módulo de elasticidade do material não poroso e P o valor da fração volumétrica de poros. Esta relação é válida para materiais contendo até aproximadamente 50 % de porosidade e razão de Poisson em torno de 0.3^[45,113].

Choi et al^[102] estudaram o comportamento do módulo de elasticidade em função da densidade de nitreto de silício com 4 % em massa de Sc_2O_3 . Seus resultados mostram que com o aumento da densidade, E também aumenta e seus valores variam de 292 a 314 MPa para densidades variando de 3,10 a 3,17 g/cm³, respectivamente. Este comportamento está de acordo com o obtido por Fate^[27].

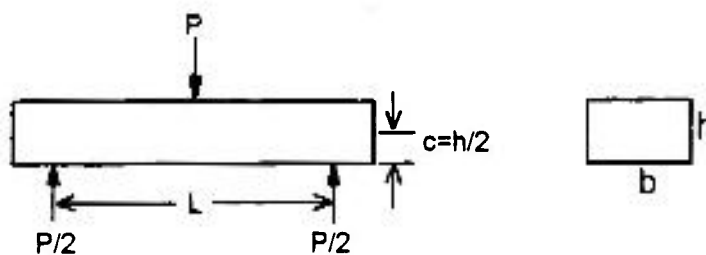
2.5.4 - Resistência à Flexão

A resistência mecânica de materiais cerâmicos é geralmente caracterizada por teste de flexão (σ_f), os mais utilizados são flexão de três pontos e flexão de quatro pontos. A resistência à flexão é definida como a máxima resistência à tensão até a fratura e é muitas vezes, referida como módulo de ruptura (MOR). A resistência à flexão para amostras com geometria retangular pode ser calculada usando a fórmula geral de tensão de flexão (S)^[45,113].

$$S = \frac{Mc}{I} \quad (25)$$

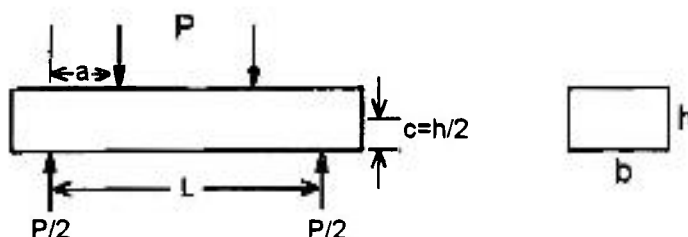
onde M é o momento; c a distância entre a superfície e o centro da amostra e I o momento de inércia.

Nos testes de resistência à flexão de três e quatro pontos temos as seguintes relações mostradas na Figura 2.22.



$$M = \left(\frac{L}{2}\right)\left(\frac{P}{2}\right) \quad I = \frac{bh^3}{12}$$

$$S = \sigma_{3P} = \frac{Mc}{I} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (26)$$



$$M = \left(\frac{P}{2}\right)a \quad I = \frac{bh^3}{12}$$

$$S = \sigma_{4p} = \frac{Mc}{I} = \frac{3Pa}{bh^2} \quad (27)$$

Figura 2.22 - Esquema de teste de resistência à flexão de três pontos e quatro pontos, respectivamente.

A resistência à flexão medida por testes de três pontos não revela o real limite de resistência de um material, uma vez que a carga máxima é aplicada em apenas uma linha da amostra e a possibilidade de se encontrar uma falha de tamanho crítico é pequena. Os testes de três pontos resultam em valores de resistência mais elevados que os de quatro pontos. Estes valores devem ser tratados apenas estatisticamente para comparações entre alguns materiais.

Os testes de resistência à flexão de quatro pontos apesar de apresentarem resultados inferiores aos de três pontos para um mesmo material cerâmico, são mais confiáveis. Isto porque a tensão é aplicada em toda a área entre os dois pontos onde é aplicada a carga, como mostrado na Figura 2.23 e a probabilidade de se encontrar falhas de tamanho crítico é maior.

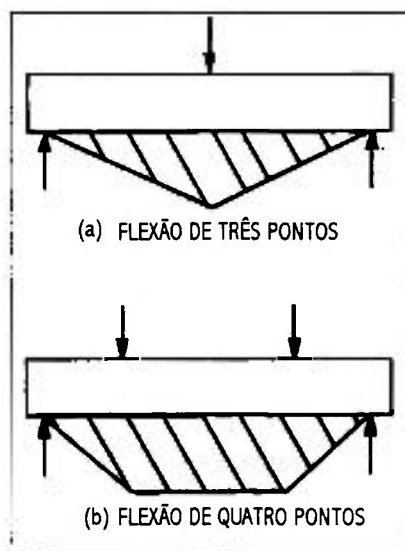


Figura 2.23 - Esquema da distribuição de tensão nas amostras em testes de resistência à flexão em três e quatro pontos^[113].

Os resultados de resistência à flexão podem ser influenciados por diversos tipos de falhas presentes no material que causam concentrações de tensões. Os principais são^[113]:

- 1) Presença e formato de poros: poros pequenos e esféricos produzem baixa concentração de tensão, entretanto, os materiais cerâmicos, apresentam poros que geralmente, são altamente irregulares^[154].
- 2) Presença de trincas ou contornos de grãos adjacentes aos poros, causam uma falha muito maior que uma trica ou poro isoladamente.
- 3) A distância entre poros e entre o poro e a superfície da amostra: se o poro fechado esta próximo da superfície, a ponte de material que separa o poro da superfície pode quebrar primeiro causando uma diminuição acentuada nas medidas de resistência e se dentro do material alguns poros estiverem muito próximos uns dos outros, as pontes de material entre eles também podem quebrar primeiro, produzindo falhas de grandes dimensões.

- 4) Presença de inclusões: além do tamanho e formato das inclusões, as diferenças entre as propriedades elásticas e térmicas das inclusões e a matriz também afetam os resultados de resistência do material. A expansão térmica diferente pode resultar na formação de trincas adjacentes às inclusões durante o resfriamento no processo de fabricação. A diferença nos módulos de elasticidade também podem causar trincas quando tensões são aplicadas ao material.
- 5) Defeitos formados durante a confecção dos corpos de prova: para obtenção das dimensões finais adequadas para realização dos ensaios de flexão, geralmente são necessários processamentos de corte e/ou desbaste nos corpos de prova. Estas etapas podem induzir à formação de falhas nas superfícies, como no exemplo mostrado na Figura 2.24. Juntamente com estas falhas surgem pequenas trincas causadas por concentrações de tensões localizadas que causam relativo decréscimo na resistência dos materiais^[113,155].

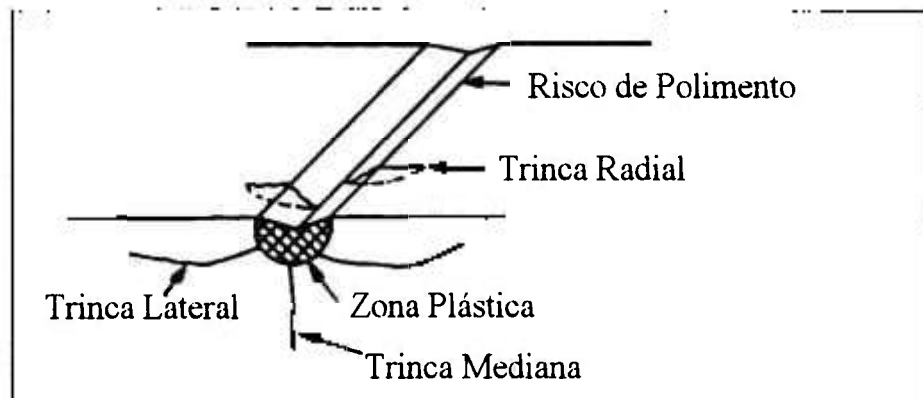


Figura 2.24 - Exemplo de falha superficial gerada durante a obtenção de um corpo de prova^[113].

Klemm et al^[153] estudaram a influência de alguns aditivos na resistência à flexão de nitreto de silício em testes de flexão de quatro pontos, com velocidade de aplicação de tensão de 5mm/min, a temperatura ambiente. Observaram que o aumento da quantidade de aditivos de 0,7 para 1,7 % em volume de todos os óxidos utilizados (SiO_2 , Y_2O_3 e Yb_2O_3) levaram a

um aumento nos valores de σ_f e o que apresentou maior valor (815 MPa) foi o dopado com 1,7% em volume de Yb_2O_3 .

Por outro lado, Tani et al^[159] observaram um comportamento contrário, isto é, eles observaram que o aumento da quantidade de Al_2O_3 adicionado de 1 para 3 % em massa, houve uma queda na resistência à flexão de Si_3N_4 com adições de 5 % em massa de óxido de terras raras (Y_2O_3 , La_2O_3 ou CeO_2).

Sanders e Groseclose^[9] estudaram a tensão de ruptura por flexão de alguns nitretos de silício comerciais, com testes de 4-pontos e velocidade de aplicação de tensão de 0,51 mm/min em temperatura ambiente até 1400 °C. Eles observaram que a resistência à flexão diminui com aumento da temperatura e os materiais que contém maior quantidade de fase vítrea no contorno de grão, principalmente maior quantidade de óxido de alumínio, apresentaram uma queda acentuada na resistência a flexão a partir de 1000 °C.

Outros autores estudaram o efeito do tamanho de grão em algumas propriedades mecânicas de nitreto de silício e os resultados apresentados mostram que a resistência à flexão não sofre variação significativa com o aumento do tamanho do grão^[156].

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS DE PARTIDA

Na preparação das amostras de SiAlON as matérias primas utilizadas foram: Al_2O_3 (A-16) da Alcoa, com pureza de 99,99 %; Si_3N_4 - Grau M 11 e AlN- Grau C, ambos da H. C. Starck, cujas análises químicas e físicas fornecidas pelo fabricante são mostradas nas Tabelas 3.1 e 3.2 e um concentrado de terras raras proveniente da Nuclemon. O processo de obtenção do concentrado de terras raras e suas análises químicas estão descritas a seguir.

Tabela 3.1 – Análise química e física do nitreto de silício fornecida pela H. C. Starck.

Composição química e características físicas	Resultados
N	38,99 %
C	0,17 %
O	1,14 %
Fe	13 ppm
Al	380 ppm
Ca	35 ppm
Área superficial	14,03 m ² /g
Diâmetro médio de partículas	0,66 µm
Fase alfa presente	92,7 %

Tabela 3.2 – Análise química e física do nitreto de alumínio fornecida pela H. C. Starck.

Composição química e características físicas	Resultado
N	33,1 %
C	0,07 %
O	1,6 %
Fe	0,0035 %
Outras Impurezas	< 0,01 %
Diâmetro médio de partícula	1,0 µm
Densidade	4,6 g/inch ³
Área superficial	4,7 m ² /g

Os concentrados de terras raras são misturas de carbonatos de vários lantanídeos, obtidos a partir da monazita, presente em areias de praias e junto às margens de rios. A proporção de óxidos de terras raras que pode ser obtida por meio de processos de separação é da ordem de 55 a 60 % em massa do total de monazita.

Na Figura 3.1 está representado o fluxograma resumido dos processamentos das areias monazíticas para obtenção do cloreto de terras raras e na Figura 3.2, as etapas para obtenção dos carbonatos concentrados de terras raras a partir do cloreto de terras raras.



Figura 3.1 – Fluxograma esquemático das etapas de processamento da areia monazítica realizadas para obtenção do cloreto de terras raras.

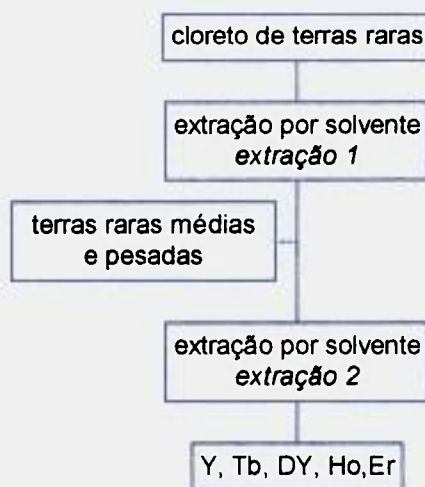


Figura 3.2 - Fluxograma esquemático do processamento para obtenção do carbonato concentrado de terras raras.

Em decorrência da grande similaridade química dos elementos de terras raras, a separação individual desses elementos é muito complexa e lenta. De maneira geral, a estratégia adotada para esta finalidade tem sido o fracionamento sucessivo em grupos, obtendo-se os concentrados, a partir dos quais realiza-se a separação individual.

O carbonato de concentrado de terras raras utilizado neste trabalho foi fornecido pela NUCLEMON e sua composição química após calcinação a 800 °C para obtenção dos óxidos são apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 – Composição química semi-quantitativa do concentrado de terras raras obtida por fluorescência de raios X.

Óxidos de terras raras	% em massa
Y ₂ O ₃	89,5
Er ₂ O ₃	3,9
Dy ₂ O ₃	3,8
Lu ₂ O ₃	1,8
Gd ₂ O ₃	0,6
Ho ₂ O ₃	0,2
Tm ₂ O ₃	0,2

Tabela 3.4 – Análise química semi-quantitativa de impurezas presentes no concentrado de terras raras, obtidos por espectrografia de emissão.

Contaminantes	% em massa
Ca	0,70
Ni	0,5
Mn	0,3
Mg	0,3
Zn	< 0,15
P	< 0,15
Cr	0,10
Al	0,08
Si	0,07
Pb	0,045
Fe	< 0,0075
Outras impurezas	< 0,039

3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Um esquema simplificado da preparação das amostras de SiAlON está representado na Figura 3.3. Inicialmente misturou-se o Al_2O_3 e o concentrado de terras raras $((CTR)_2O_3)$ durante 6 horas em moinho de bolas de Al_2O_3 , em jarro de polipropileno e em meio de moagem alcoólico de isopropanol, seguido de secagem em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Este material foi então desaglomerado em peneira 170 mesh e misturado ao Si_3N_4 e AlN. A homogeneização destes materiais foi realizado em misturador turbula por 4 horas, em meio de isopropanol, seguido de secagem em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e desaglomerado em peneira 170 mesh.

Os pós foram misturados nas proporções calculadas para se obter, após sinterização, SiAlON com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de $(CTR)_2O_3$. As composições utilizadas na preparação das amostras são apresentadas na Tabela 3.4 e na Figura

3.4 estão representadas as composições estudadas no prisma de Jänecke, considerando o concentrado de terras raras como sendo 100 % Y_2O_3 .



Figura 3.3 – Fluxograma esquemático da preparação das amostras.

Tabela 3.4 - Composição das amostras estudadas

Amostra	Si ₃ N ₄ (%massa)	AlN (%massa)	Al ₂ O ₃ (%massa)	(CTR) ₂ O ₃ (%massa)
β5-C5	89	4	2	5
β10-C5	83	5	7	5
β15-C5	77	7	11	5
β20-C5	71	9	15	5

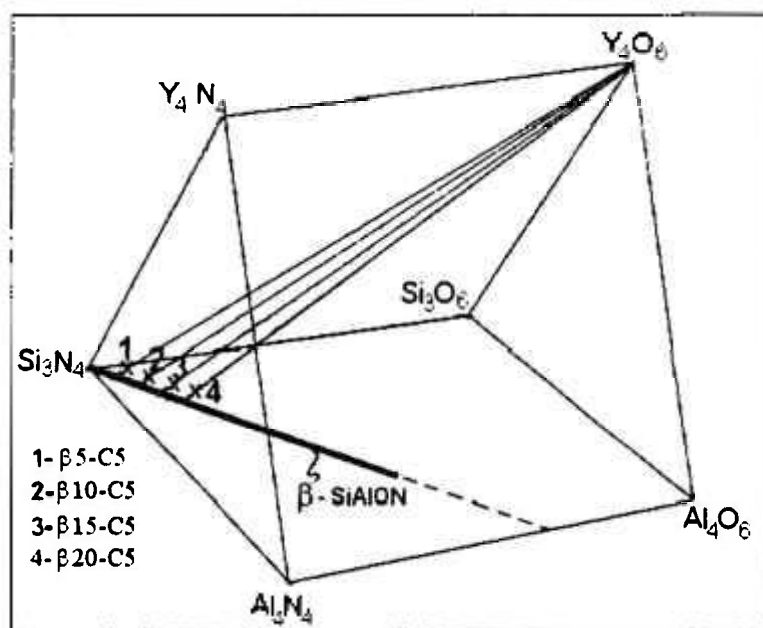


Figura 3.4 – Prisma de Jänecke mostrando as composições estudadas.

3.3 – ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO POR DILATOMETRIA.

Os pós preparados como descrito no item 2.2 foram conformados na forma de pastilhas com aproximadamente 7 mm de diâmetro e 10 mm de altura, por meio de prensagem uniaxial sob pressão de 50 MPa e isostática a frio a 200 MPa de pressão. Estas pastilhas foram então, sinterizadas em um dilatômetro NETZSCH 402 E/7, com resistência de grafite e fluxo de gás nitrogênio.

Variou-se nesta etapa, além da composição, a taxa de aquecimento (5, 20 e 40°C/min), a temperatura de sinterização (1700 e 1750 °C) e tempo de patamar (15, 30 e 60 minutos). Estas variáveis estão resumidas e apresentadas na Tabela 3.5.

Após a determinação das melhores condições de sinterização, deu-se seqüência ao trabalho, preparando-se novos corpos de provas para sinterização em forno NUKEM-GMBH 645.

Tabela 3.5 - Variáveis de sinterização estudadas: temperatura, tempo e velocidade de aquecimento.

Amostra	Temperatura (°C)	Velocidade de Aquecimento (°C/min)	Tempo de patamar (min)
1β5-C5	1700	20	60
2β5-C5	1750	20	60
3β5-C5	1750	40	60
4β5-C5	1750	5	60
5β5-C5	1700	20	30
6β5-C5	1700	20	15
β10-C5	1700	20	60
β15-C5	1700	20	60
β20-C5	1700	20	60

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 – Densidade

As densidades a verde das amostras foram determinadas geometricamente, enquanto que das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes, dado pela seguinte fórmula:

$$\rho_s = \frac{ms}{mu - mi} \times \rho_{H_2O} \quad (28)$$

Onde: ρ_h é a densidade da amostra; ms a massa seca; mu a massa úmida; mi a massa imersa e ρ_{H_2O} a densidade da água na temperatura de ensaio.

3.4.2 – Determinação das fases formadas e parâmetros de rede.

Na etapa de estudo das variáveis de sinterização, as análises de fases formadas foram realizadas por difração de raios X, em um difratômetro RIGAKU-D-MAX 2000, com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Para determinação da variação dos parâmetros de rede a_0 e c_0 em função da quantidade de alumínio em solução sólida com o beta nitreto de silício (SiAlON), foram preparadas amostras de $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ com 5% em massa de concentrado de terras raras e x variando de 0 a 2,32. Os difratogramas de raios X utilizados também foram obtidos por um difratômetro RIGAKU-D-MAX 2000, sob as seguintes condições: radiação de $\text{Cu } k_\alpha$ monocromador de grafite; detetor de cintilação; fendas de $0,5^\circ$, $0,3\text{mm}$ e $0,5^\circ$, passo de $0,02$ graus e tempo de leitura por passo de 10 segundos. Os parâmetros de rede foram determinados pelo programa de refinamento AFI- Programme D’Affinement de Perametes – A.P.J. Beis – versão 89.2.

3.4.3 – Análise microestrutural.

A homogeneidade microestrutural e a porosidade foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL 30, com elétrons retro-espalhados, em superfícies de amostras polidas em suspensões de diamante de até $1 \mu\text{m}$. Ao passo que, para determinação do tamanho e razão de aspecto dos grãos, as amostras foram polidas e atacadas quimicamente com NaOH a 400°C e obtidas as micrografias com elétrons secundários. Para a determinação da razão de aspecto dos grãos, foi utilizado um analisador de imagens (LECO – 2001) acoplado a uma câmera de vídeo.

As composições químicas semi-quantitativas das amostras foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. Para esta etapa utilizou-se um MEV JEOL LEO 440i.

3.4.4 – Dureza e tenacidade à fratura.

Para a determinação da dureza Vickers e a tenacidade à fratura foi utilizado um durômetro Wolpert modelo V – testor II, com aplicações de cargas variando de 20 a 98 N, em superfícies de amostras polidas em suspensões de diamante de até 1 μm . As dimensões das impressões e trincas foram medidas em um analisador de imagens Leica QUANTIMET 600HR.

3.4.5– Módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade (E) foi medido utilizando-se um analisador dinâmico-mecânico DMA 242 da NETZSCH. Este método permite obter vários parâmetros, entre eles, o módulo de elasticidade do material aplicando-se uma força oscilante à amostra e medindo-se a amplitude de vibrações. O esquema de funcionamento do equipamento está representado na Figura 3.5^[157].

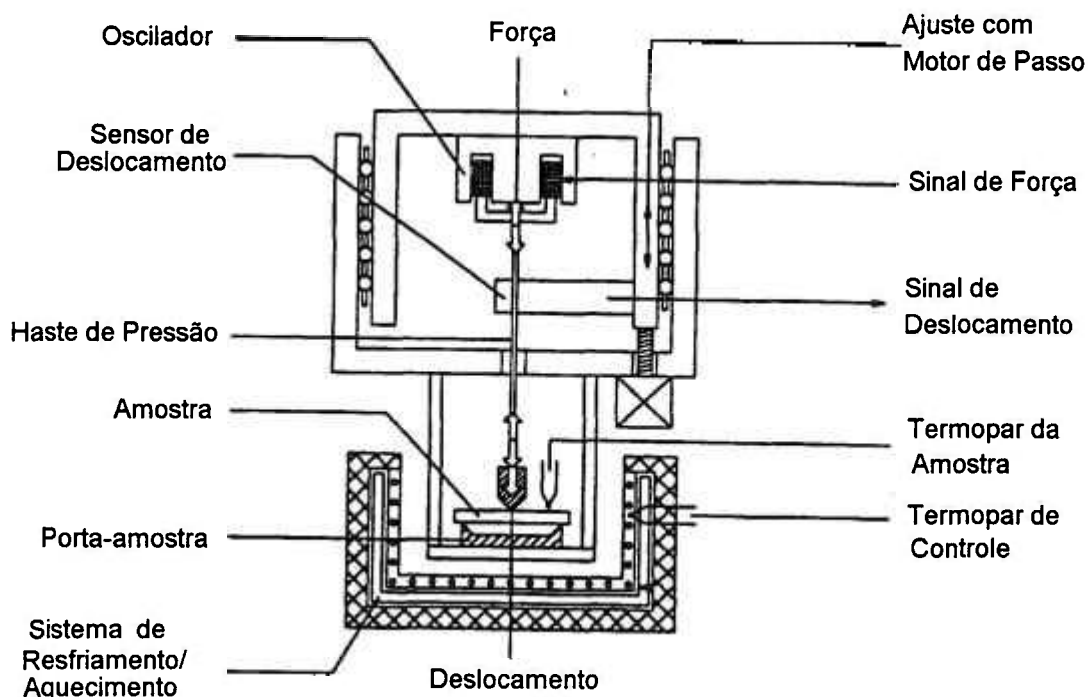


Figura 3.5 – Esquema representando o aparelho utilizado para a determinação do módulo de elasticidade, DMA 242^[157].

Neste teste, o oscilador (com frequência variável de 0,01 a 100 Hz) converte um sinal elétrico em mecânico, que é aplicado à amostra através da haste. A posição da haste é registrada pelo transdutor de deslocamento, que mede a deformação (de 7,5 a 240 μm de amplitude).

Para testes de flexão em três pontos, como ilustrado na Figura 3.5, o módulo de elasticidade é obtido pela seguinte fórmula:

$$E = \frac{l^3}{4bh} \times \frac{F}{a} \quad (29)$$

onde: l é o comprimento entre os pontos de apoio (suporte) da amostra; b a largura da amostra; h a espessura da amostra; F a força aplicada e, a é a amplitude de oscilação.

O manual de instruções do equipamento sugere que para testes de flexão em três pontos em materiais cujo $E > 1 \times 10^5$ MPa e com comprimento entre os pontos de apoio (l) de 40 mm, a largura da amostra (b), deve variar de 4 a 12 mm e a altura (h) de 1 a 2 mm. Inicialmente, então, preparou-se amostras para determinar as geometrias que apresentassem os melhores valores da correlação: amplitude de vibração (a) em função da força aplicada (F). Os corpos de prova que apresentaram melhores correlações entre a e F foram aqueles com 45 mm de comprimento, $4 \pm 0,2$ mm de largura e $1,4 \pm 0,2$ mm de espessura.

As amostras foram obtidas por prensagem uniaxial em matriz metálica com formato retangular e posterior prensagem isostática a frio, sinterizadas a 1700 °C por uma hora em forno Nukem-GMBH645 com atmosfera de N_2 . As dimensões finais dos corpos de prova foram obtidas retificando-se com rebolo de diamante Winter D25-C76, com 1 μm por passo.

Para verificar o efeito da porosidade do material no módulo de elasticidade, as amostras foram prensadas isostaticamente a quente, após a sinterização ("postHIP") por 15 minutos a 1750 °C, com pressão de N_2 de 150 MPa.



3.4.6 – Resistência à flexão.

A resistência à flexão foi determinada em uma máquina de ensaio universal Instron, utilizando-se dispositivos de 4 apoios e aplicação de carga com velocidade de 0,5 mm/min. Na Figura 3.6 está representado o esquema de aplicação do teste. Os corpos de prova utilizados foram preparados nas dimensões aproximadas de 3 x 4 x 50 mm. Utilizou-se 5 corpos de prova para cada composição estudada, sendo que estes corpos de prova foram preparados nas mesmas condições do item 3.4.5, seguidas de polimento em suspensão de diamante de até 1 μm . A rugosidade das superfícies das amostras foram medidas em rugosímetro MITUTOYO SURFTEST 211.

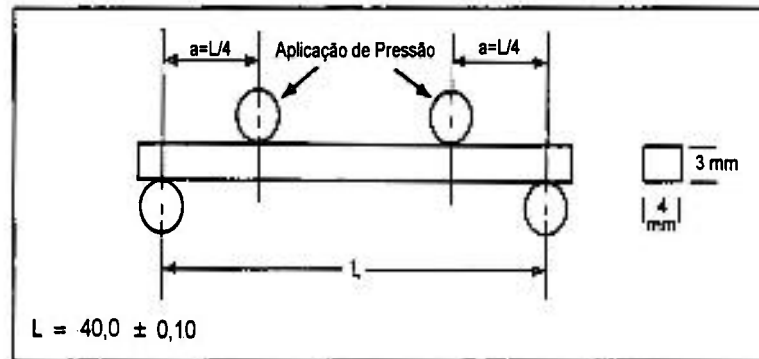


Figura 3.6 - Esquema de aplicação de carga para o teste de resistência à flexão.

3.5 – CRISTALIZAÇÃO DA FASE VÍTREA

As amostras preparadas nesta etapa foram na forma de pastilhas de 20 mm de diâmetro e 10 mm de altura, contendo 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de $(\text{CTR})_2\text{O}_3$, sinterizadas em forno NUKEM por 1 hora, a 1700 °C, sob atmosfera de N_2 . Após sinterização, as amostras foram cortadas para se obter dimensões de aproximadamente 5 X 3 X 5 mm, Os tratamentos térmicos foram realizados a 1100, 1200 e 1300 °C, por períodos variando de 10 a 9×10^3 minutos, dependendo da temperatura utilizada.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular horizontal, com fluxo de gás nitrogênio. As amostras foram colocadas em uma navícula de alumina e cobertas com pó de nitreto de silício e nos tempos determinados, foram retiradas uma amostra de cada composição. Na Tabela 3.6 estão apresentados os tempos de tratamento térmico, nos quais foram retiradas as amostras para cada temperatura utilizada.

As fases cristalizadas foram determinadas por difração de raios X em difratômetros da BRUKER AXS - modelo D8Advance e modelo D5005, com passo de 0.05 graus e tempo de leitura por passo de 20 segundos.

Tabela 3.6 –Tempo de tratamento térmico, nos quais foram retiradas as amostras em cada temperatura utilizada.

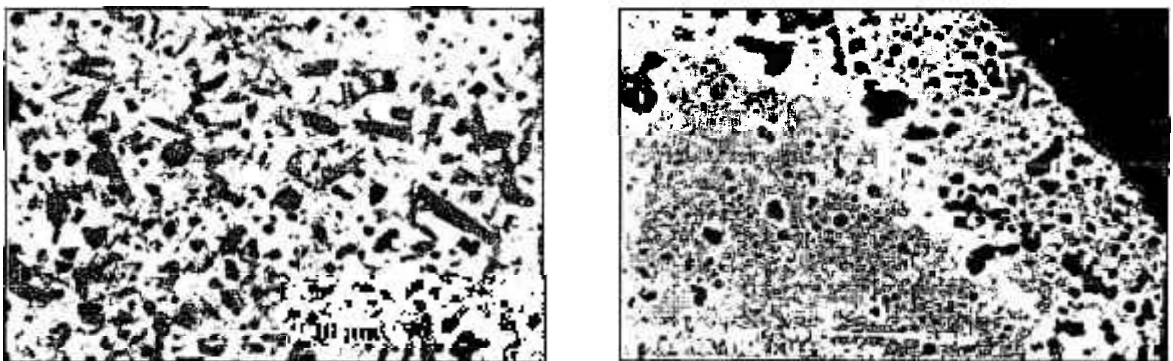
Temperatura (°C)	Tempo (minutos) x 10 ³
1100	0,84
	1,68
	3,00
	4,20
	5,40
	6,60
	9,00
1200	0,03
	0,06
	0,12
	0,24
	0,48
	0,96
	1,92
	3,84
1300	0,01
	0,03
	0,06
	0,12
	0,24
	0,48
	0,90
	1,80

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – ESTUDOS PRELIMINARES

Inicialmente, alguns estudos foram realizados para avaliar o comportamento do material. Para tanto, amostras foram sinterizadas a 1700 °C por 1 hora e analisada em relação as fases formadas, homogeneidade microestrutural e formação de solução sólida β -SiAlON.

A homogeneidade microestrutural das amostras foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons retro-espalhados. Alguns exemplos de microestruturas obtidas são mostradas na Figura 4.1. Pode-se observar que a fase amorfa (regiões claras) está distribuída de forma homogênea em torno dos grãos de β -SiAlON (grãos escuros e alongados) Figura 4.1a. Algumas amostras apresentaram elevada porosidade nas bordas (Figura 4.1b), devido a decomposição do nitreto de silício que ocorre durante a sinterização, interferindo nos resultados da densidade das amostras e provocando uma queda em seus valores. Todavia, este efeito pode ser minimizado recobrando-se as amostras durante a sinterização com um pó de mesma composição das amostras, diminuindo o seu contato com a atmosfera do interior do forno e proporcionando um ambiente mais homogêneo na superfície das amostras.



a)

b)

Figura 4.1 - Micrografias obtidas por MEV, com elétrons retro-espalhados: a) interior da amostra e b) borda da amostra.

As fases cristalinas formadas nas amostras foram determinadas por difração de raios X. A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios X de uma amostra contendo 20 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de concentrado de terras raras. Pode-se notar como fase cristalina, apenas a presença do β -SiAlON.

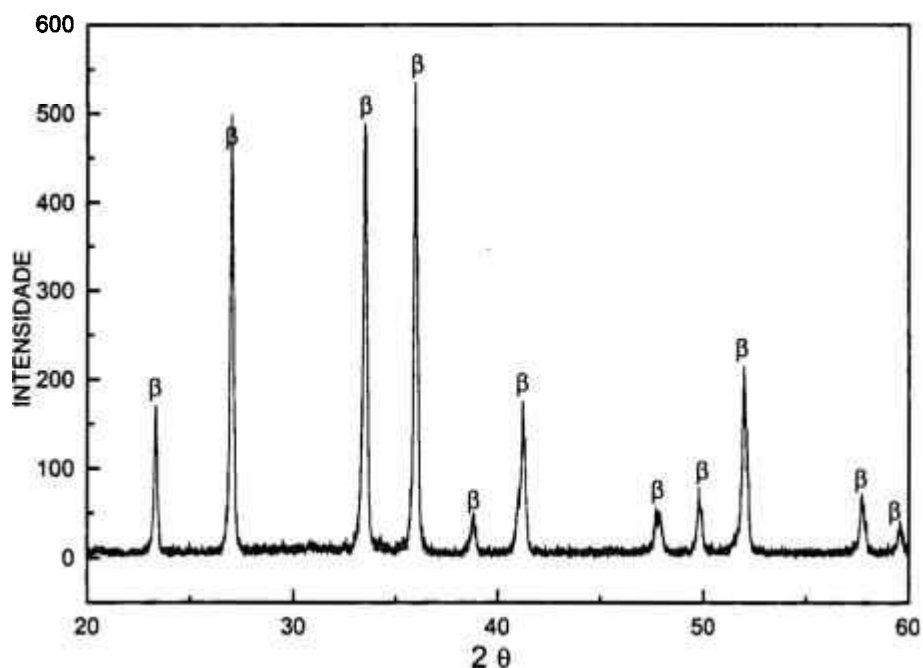


Figura 4.2 - Difratograma de raios X de uma amostras contendo 20 % em eq. de Al e 5 % em massa de $(\text{CTR})_2\text{O}_3$.

Para comprovar a presença da fase β -SiAlON, analisou-se, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), os grãos escuros e alongados presentes na micrografia apresentada na Figura 4.1a. Na Figura 4.3 estão apresentados os espectros obtidos das amostras com 5 e 15 % em equivalentes de Al. Pode-se observar que as duas amostras, contém Al no interior de seus grãos, isto é, o Al adicionado e conseqüentemente, o O, entraram em solução sólida com o Si_3N_4 , formando o β -SiAlON.

A concentração de Al em solução sólida em cada amostra foi determinada por EDS. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que parte do Al adicionado permaneceu na fase intergranular e que esta quantidade é tanto maior quanto maior for a quantidade adicionada.

Segundo artigo de revisão feito por Ekström e Nygren^[74], a adição de 1 a 3 % em massa de Y_2O_3 como aditivo de sinterização do β -SiAlON, resulta na formação de 2 a 6 % em volume de fase vítrea residual, uma vez que o Y_2O_3 reage com o SiO_2 presente na superfície das partículas de nitreto de silício e com certa quantidade do Al_2O_3 adicionado para formar o SiAlON, formando um vidro com proporções de elementos de aproximadamente: Si : AL : Y = 2 : 2 : 1. Assim, os valores de x do composto β - $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ serão menores que os esperados e também, a fase vítrea residual estará em maior quantidade e com teor elevado de Al em sua composição química.

É provável, portanto, que nas amostras com maiores adições de alumina, parte desta alumina tenha reagido com o concentrado de terras raras e portanto, além de apresentarem maior quantidade de fase amorfa, nestas amostras esta fase possui composição química mais rica em alumínio e oxigênio que as amostras nas quais foram adicionados menores quantidades de Al_2O_3 .

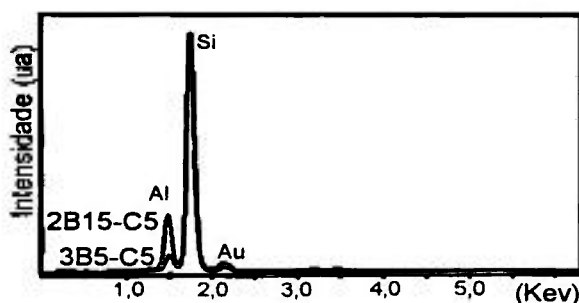


Figura 4.3 - Espectros obtidos por EDS do interior de grãos das amostras 3 β 5-C5 e 2 β 15-C5.

Tabela 4.1 - Resultados da análise semi-quantitativa por EDS, para determinação do teor de Al presente nos grãos de β -SiAlON, das diferentes composições estudadas.

Amostra	% eq. de Al adicionado	% eq. de Al medido	% Al no β -SiAlON
β 5-C5	5	4,8	96
β 10-C5	10	8,8	88
β 15-C5	15	12,7	85
β 20-C5	20	16,7	84

4.2 - ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO POR DILATOMETRIA

Nesta etapa do trabalho estudou-se a influência da composição, velocidade de aquecimento, tempo e temperatura de sinterização na densificação, microestrutura e fases formadas.

4.2.1 - Influência da composição:

Para estudar a influência do aditivo em diferentes β -SiAlON, foram realizadas sinterizações a 1700 °C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, para amostras contendo 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de alumínio e 5 % em massa de concentrado de terras raras, que foram denominadas como β 5-C5, β 10-C5, β 15-C5 e β 20-C5, respectivamente.

Os estudos foram realizados por dilatometria e as curvas de densificação para as amostras estudadas são mostradas na Figura 4.4, onde pode-se observar que no aquecimento

todas as amostras tiveram um comportamento muito semelhante. A 1700 °C, durante o patamar de 1 hora, as amostras com 15 e 20 % em equivalentes de Al tiveram retração mais acentuada, levando a uma maior densificação. As densidades destas amostras, apresentadas na Tabela 4.2, comprovam que o aumento do teor de Al₂O₃ adicionado proporciona uma maior densificação, alcançando valores de 99 % da densidade teórica para as amostras com 20 % em eq. de Al (amostra β20-C5).

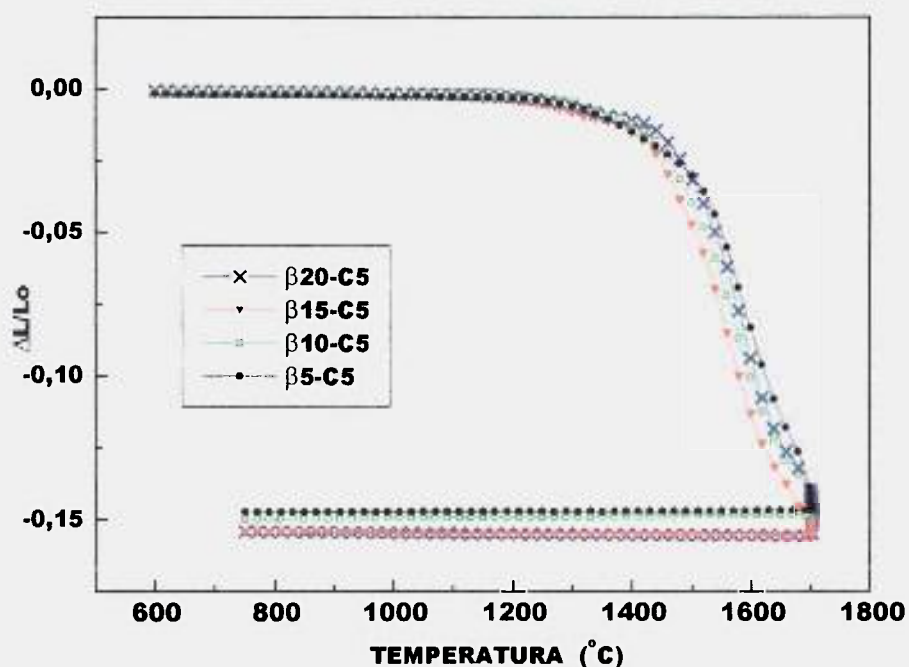


Figura 4.4 - Curvas $\Delta L/L_0$ das amostras com diferentes composições, sinterizadas a 1700 °C, por 1 hora.

Tabela 4.2 - Variação da densidade e perda de massa em função da concentração, para as amostras sinterizadas a 1700 °C por 60 minutos.

Amostra	%perda de massa	% da densidade teórica
β5-C5	2,48	93
β10-C5	2,41	97
β15-C5	2,50	98
β20-C5	2,49	99

Com relação às fases formadas, na Figura 4.5, pode-se observar que na amostra com 5 % em eq. de Al o processo de dissolução-reprecipitação que ocorre durante a sinterização via fase líquida não foi completa, restando ainda, uma pequena quantidade de fase α - Si_3N_4 residual. Porém, com o aumento do teor de Al adicionado, a fase α - Si_3N_4 desaparece, resultando apenas o β -SiAlON.

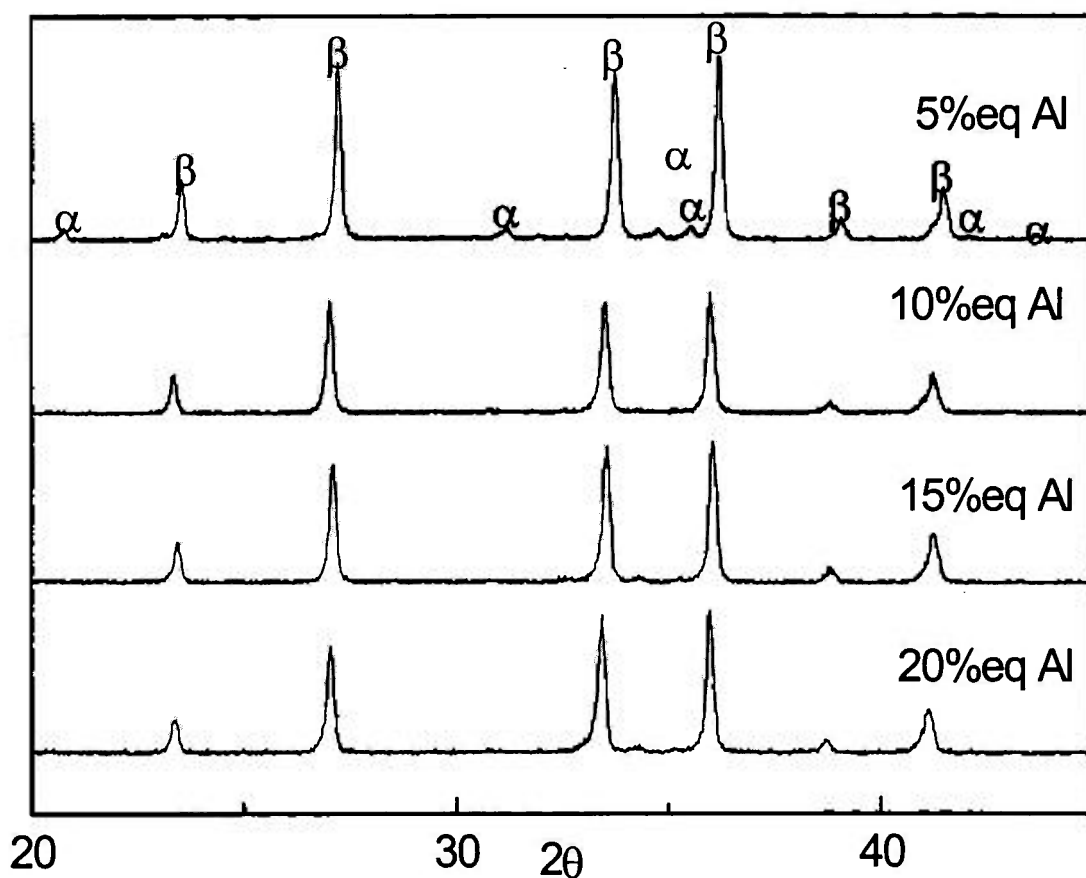


Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X das amostras com diferentes concentrações, sinterizadas a 1700°C por 60 minutos, sendo $\alpha = \alpha$ - Si_3N_4 e $\beta = \beta$ -SiAlON.

Para análise da morfologia dos grãos do β -SiAlON foram feitas micrografias por MEV, com elétrons secundários, de amostras polidas e atacadas quimicamente com NaOH a 400°C por cerca de 30 segundos. Algumas micrografias obtidas são mostradas na Figura 4.6A a D. Observando-se estas micrografias, nota-se que a amostra com 5 % em eq. de Al (Figura

onde as amostras com maior teor de Al apresentam menor razão de aspecto. Os valores médios de razão de aspecto medidos estão apresentados na Tabela 4.3.

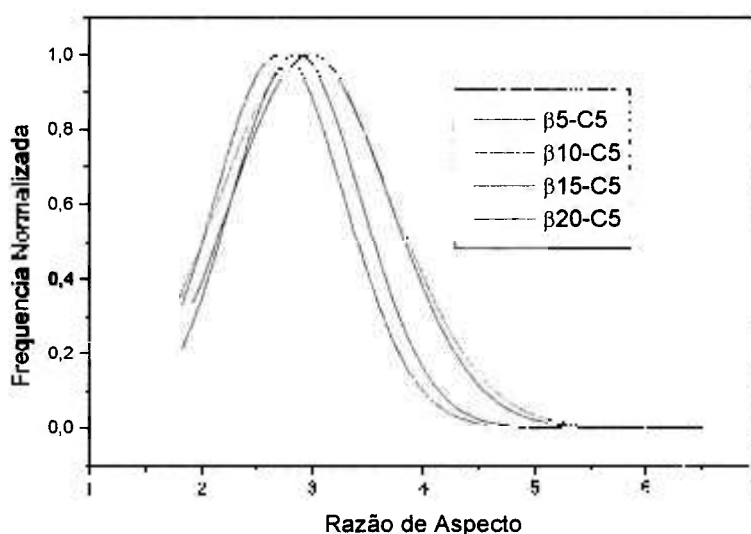


Figura 4.7 - Razão de aspecto dos grãos das amostras com diferentes concentrações de alumínio, sinterizadas a 1700 °C por 60 minutos.

Tabela 4.3 – Valor médio da razão de aspecto dos grãos das amostras com diferentes concentrações de alumínio, sinterizadas a 1700 °C por 60 minutos.

Amostra	Razão de Aspecto
β5-C5	2,99 ± 0,72
β10-C5	2,94 ± 0,78
β15-C5	2,86 ± 0,59
β20-C5	2,71 ± 0,60

De acordo com a relação de Stokes-Einstein, o coeficiente de difusão no líquido é inversamente proporcional à viscosidade. Assim, líquidos de elevada viscosidade apresentam baixo coeficiente de difusão atômica, induzindo o crescimento quase que exclusivamente nos

sítios de maior energia, resultando em crescimento mais anisotrópico dos grãos, isto é, grãos com elevada razão de aspecto^[158].

Desta forma, tendo em vista os resultados de razão de aspecto dos grãos, mostrados na Figura 4.7 pode-se concluir que o aumento do teor de Al adicionado ao Si_3N_4 , promove uma diminuição da viscosidade da fase líquida e, conseqüentemente, formação de grãos de menor razão de aspecto.

4.2.2 - Influência da velocidade de aquecimento:

Os testes da influência de aquecimento foram feitos em amostras contendo 5 % em eq. de Al e 5 % em massa de concentrado de terras raras. Estas amostras foram sinterizadas a 1750 °C durante 1 hora em dilatômetro, com taxas de aquecimento de 5, 20 e 40 °C/min (amostras 4β5-C5, 2β5-C5 e 3β5-C5, respectivamente).

As curvas de densificação para as diferentes taxas de aquecimento são mostradas na Figura 4.8. Pode-se notar que a curva de retração da amostra aquecida a 5 °C/min sofre uma pequena inflexão no intervalo de temperatura entre 1200 e 1400 °C, aproximadamente. Nesta faixa de temperatura, possivelmente ocorreu rearranjo e acomodação das partículas, devido a formação da fase líquida envolvendo os óxidos adicionados (Al_2O_3 , $(\text{CTR})_2\text{O}_3$ e o SiO_2 presente nas superfícies dos grãos de nitreto de silício). Na mesma amostra, a região de maior densificação ocorre a temperaturas menores do que nas outras duas amostras e aproximadamente a 1600 °C sua densificação, aparentemente, já está completa.

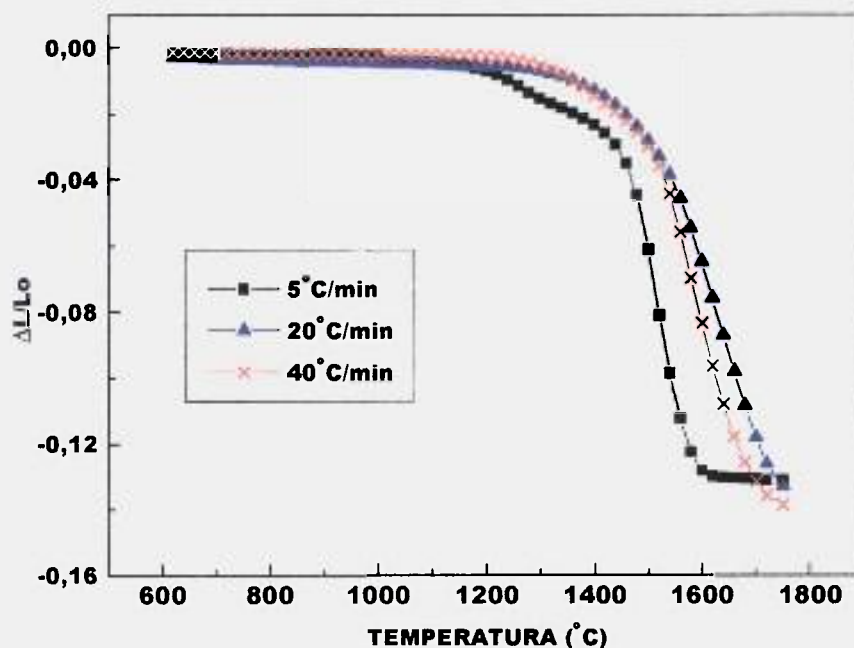


Figura 4.8 - Curvas $\Delta L/L_0$ das amostras, contendo 5% em equivalentes de Al, sinterizadas a 1750 °C com diferentes velocidades de aquecimento.

Com relação à densificação final, a amostra aquecida mais lentamente apresentou menor densidade e maior perda de massa (Tabela 4.4) que as demais, indicando que nesta amostra houve maior decomposição do nitreto de silício e possivelmente, evaporação da fase líquida presente nas superfícies dos corpos de prova^[34].

Tabela 4.4 - Velocidade de aquecimento, perda de massa e porcentagem da densidade teórica.

Amostra	Velocidade de aquecimento (°C/min)	% perda de massa	% densidade teórica
4 β 5-C5	5	3,34	92
2 β 5-C5	20	2,99	92
3 β 5-C5	40	2,84	94

Após a sinterização, independente da velocidade de aquecimento, não houve mudanças significativas nas transformações da fase α - Si_3N_4 para β - SiAlON , como mostrado nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.9.

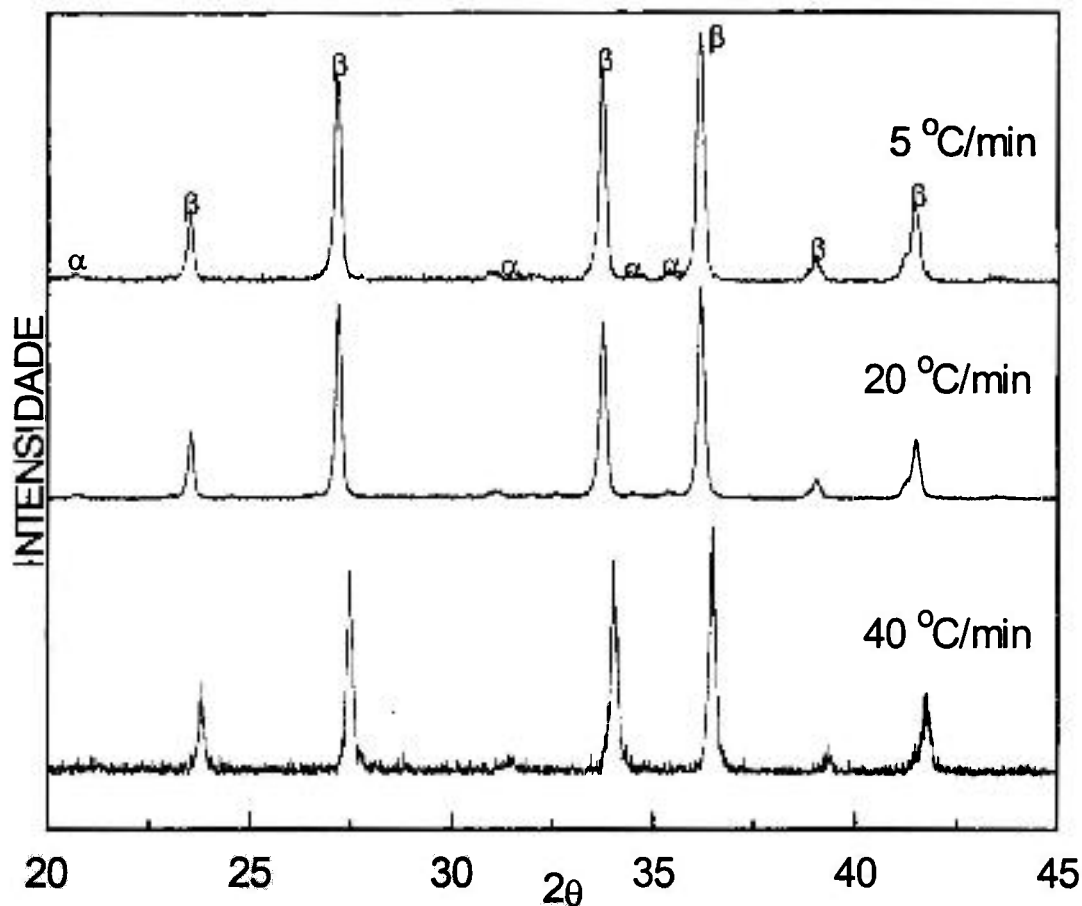


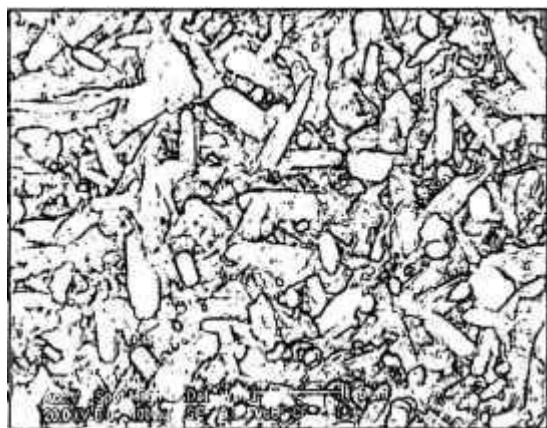
Figura 4.9 - Difratogramas de raios X das amostras contendo 5% eq de Al, sinterizadas a 1750 °C a diferentes velocidades de aquecimento.

As micrografias obtidas por MEV das amostras estudadas (Figura 4.10), mostram que com aumento da velocidade de aquecimento de 5 °C/min para 20 °C/min, há um aumento no tamanho de grão, uma vez que as amostras aquecidas a 5 °C/min apresentaram grãos menores que as amostras aquecidas a 20 °C/min (Figuras 4.10a e b, respectivamente), ambas com distribuição de tamanho de grão homogênea. Por outro lado, a amostra aquecida a 40 °C/min (Figura 4.10c) apresentou distribuição não homogênea, com a presença de grãos grandes e

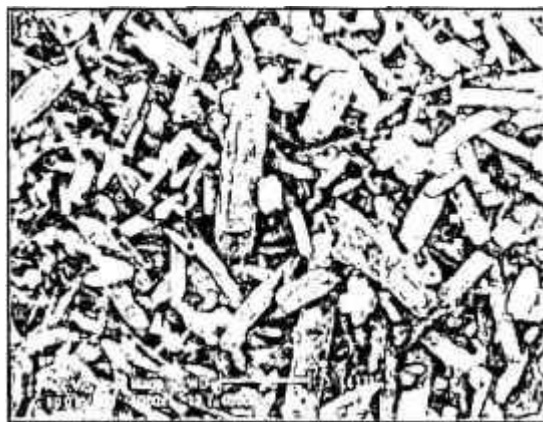
pequenos. Uma provável explicação para este comportamento é a não homogeneidade química da amostra, decorrente da etapa de mistura dos pós durante a preparação das amostras. A diferença na concentração dos reagentes faz com que em certos sítios, o ponto de formação da fase líquida seja atingido a temperaturas mais baixas e como a velocidade de aquecimento é alta, o processo de difusão e homogeneização da fase líquida não se completa, modificando os mecanismos de nucleação e crescimento de grãos em pontos distintos, desta forma, no final do processo de sinterização, podem ser encontrados grãos grandes e grãos pequenos em uma mesma amostra.



a)



b)



c)

Figura 4.10 - Micrografias obtidas por MEV das amostras: a) 4 β 5-C5; b) 2 β 5-C5 e c) 3 β 5-C5, sinterizadas a 1750 °C com diferentes taxas de aquecimento, 5, 20 e 40 °C/min, respectivamente, por 60 minutos.

Luo e Yuan^[139], no trabalho de preparação e caracterização de Si_3N_4 com adições de Y_2O_3 e La_2O_3 observaram que utilizando velocidade de aquecimento maior que $30\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, a velocidade de crescimento dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ era muito diferente em determinados sítios da amostra, assim, foram encontrados grãos bastante grandes e grãos pequenos no interior de uma mesma amostra.

Com relação à razão de aspecto dos grãos, não houve variação sistemática com a mudança da velocidade de aquecimento, sendo que a amostra que apresentou maior razão de aspecto foi a aquecida a $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, como mostrado na Figura 4.11 e na Tabela 4.5.

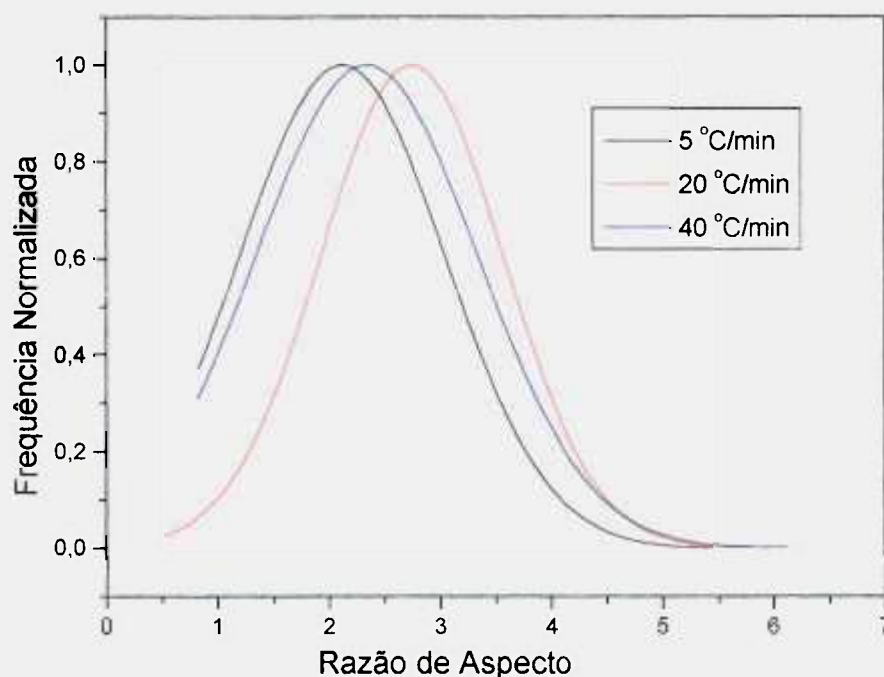


Figura 4.11 - Razão de aspecto dos grãos das amostras sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4.5 – Valor médio da razão de aspecto dos grãos das amostras sinterizadas com diferentes taxas de aquecimento

Amostra	Razão de Aspecto	Vel. de Aquecimento
4β5-C5	2,12 ± 0,92	5 °C/min
2β5-C5	2,74 ± 0,82	20 °C/min
3β5-C5	2,34 ± 0,99	40 °C/min

4.2.3 - Variação da temperatura de sinterização.

Para avaliar a influência da temperatura, foram feitas sinterizações a 1700 e 1750 °C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, utilizando-se amostras com 5 % em eq. de Al e 5 % em massa de (CTR)₂O₃.

Na Figura 4.12 são mostradas as curvas de retração das amostras em função da temperatura na etapa de aquecimento. Estas curvas são praticamente iguais, sendo que acima de 1700 °C houve uma pequena retração adicional. Porém, a amostra sinterizada a 1750 °C apresentou menor densidade e maior perda de massa (Tabela 4.6), devido provavelmente, à maior decomposição do nitreto de silício e evaporação da fase líquida com o aumento da temperatura.

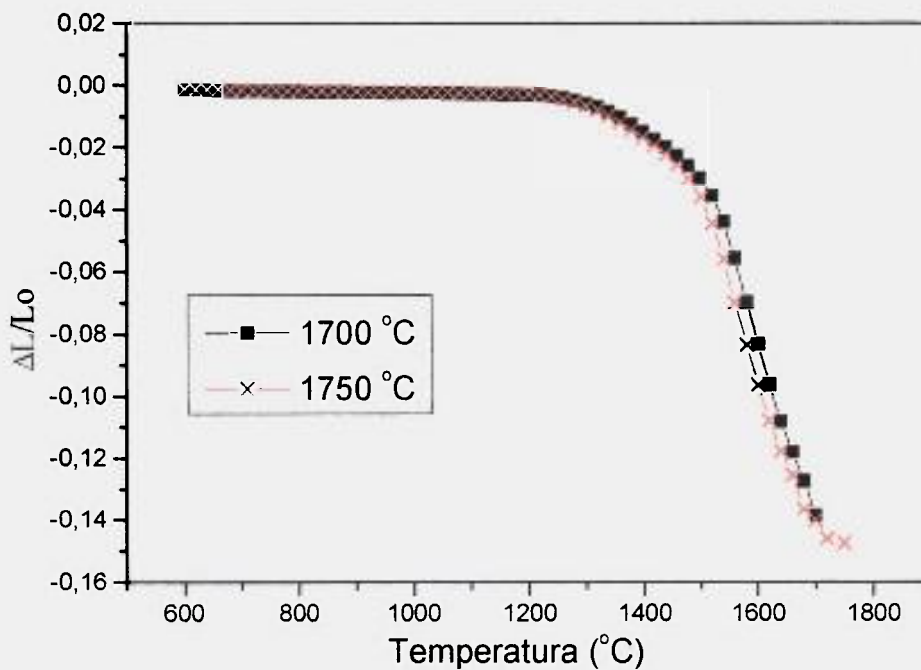


Figura 4.12 - Curvas de $\Delta L/L_0$ das amostras contendo 5% em equivalentes de Al, sinterizadas a diferentes temperaturas.

Tabela 4.6 - Variação da densidade das amostras em função da temperatura final de sinterização.

Amostra	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	% perda de massa	% densidade teórica
1 β 5-C5	1700	2,48	93
2 β 5-C5	1750	2,99	92

Por outro lado, com o aumento da temperatura, a dissolução do α - Si_3N_4 e formação do β -SiAlON foram mais efetivas, permanecendo menor quantidade de fase α - Si_3N_4 residual após a sinterização. Isto pode ser observado na Figura 4.13.

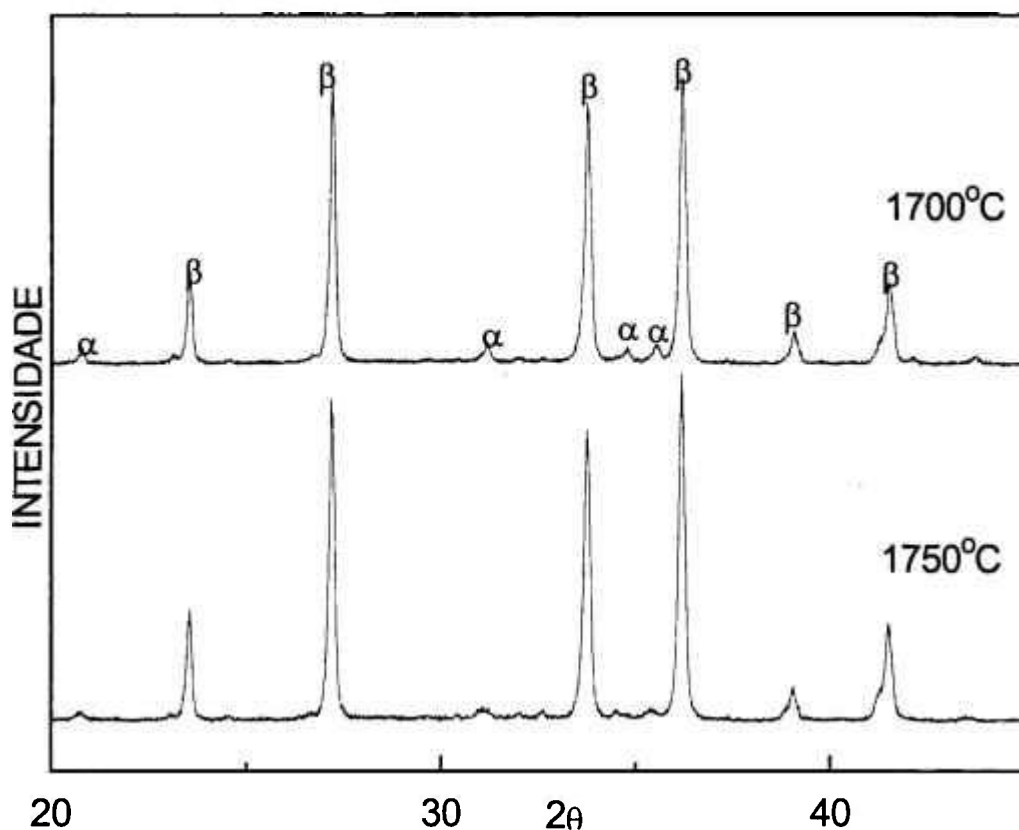


Figura 4.13 - Difratomogramas de raios X das amostras contendo 5% eq de Al, sinterizadas a diferentes temperaturas.

As micrografias obtidas por MEV, são mostradas na Figura 4.14. O aumento da temperatura de sinterização proporciona um pequeno aumento no tamanho dos grãos e diminuição da razão de aspecto, mostrado na Figura 4.14 e Tabela 4.7. Este fenômeno pode estar relacionado com o processo de coalescimento, com dissolução de alguns grãos pequenos e reprecipitação nas superfícies dos grãos maiores.



Figura 4.14 – Micrografia obtida por MEV das amostras: a) 1B5-C5 e b) 2B5-C5.

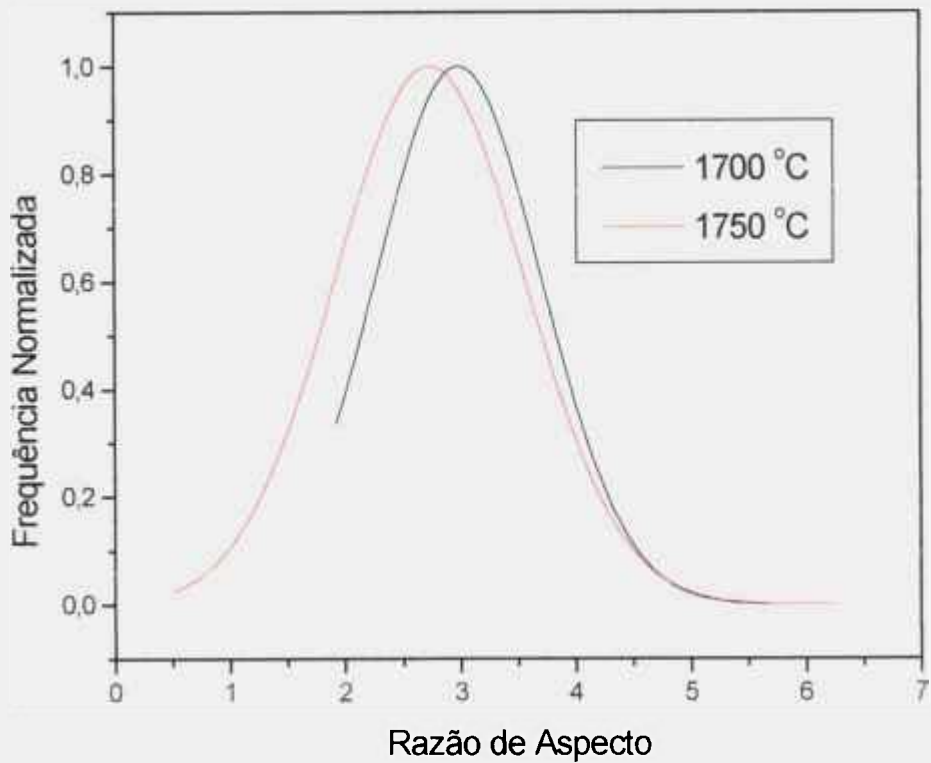


Figura 4.15 – Razão de aspecto dos grãos de amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Tabela 4.7 – Valor médio da razão de aspecto de amostras sinterizadas a diferentes temperatura

Amostra	Razão de Aspecto	Temperatura (°C)
1 β 5-C5	2,99 \pm 0,72	1700
2 β 5-C5	2,74 \pm 0,82	1750

4.2.4 – Influência do tempo de sinterização:

Nesta etapa, amostras com 5 % em equivalentes de Al e 5 % em massa de (CTR)₂O₃ foram sinterizadas a 1700 °C, com patamares de 15, 30 e 60 minutos e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

As curvas ($\Delta L/L_0$) da Figura 4.16 mostram que no aquecimento o comportamento de retração é praticamente o mesmo. Todavia, a amostra que permaneceu maior tempo (60 minutos) a 1700 °C sofreu maior retração. Em relação à densidade (Tabela 4.8), a amostra sinterizada por 15 minutos apresentou menor densidade, enquanto que para as outras amostras não houve variação na densidade. Porém, a amostra sinterizada por 60 minutos sofreu maior perda de massa, isto porque permaneceu maior tempo a elevada temperatura, sofrendo maior decomposição do Si₃N₄ e evaporação da fase líquida.

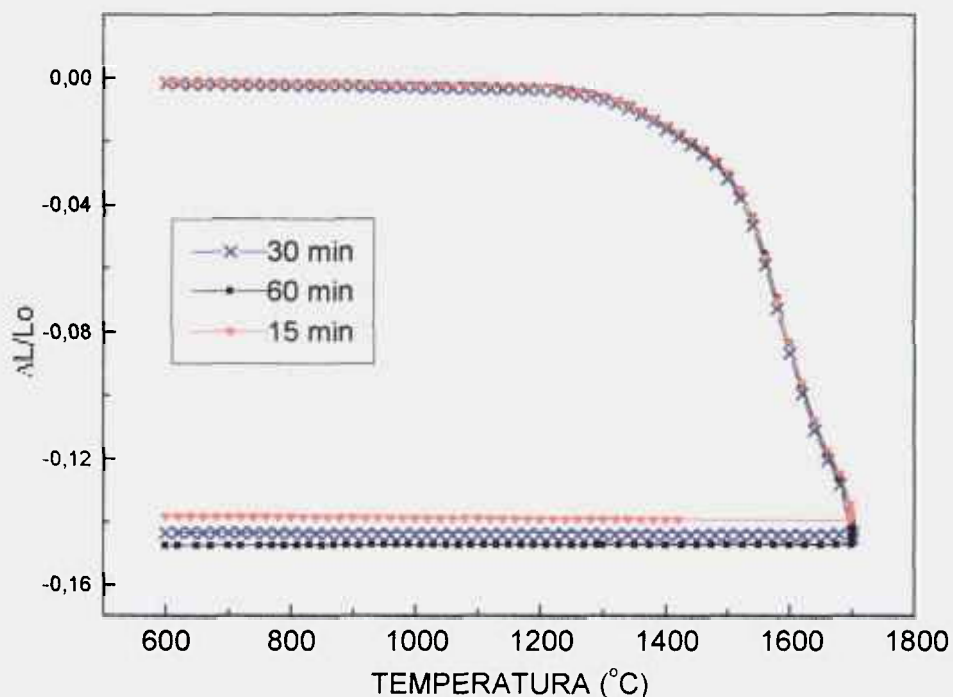


Figura 4.16 - Curvas de $\Delta L/L_0$ das amostras sinterizadas a 1700 °C em diferentes tempos.

Tabela 4.8 - Variação da densidade das amostras em função do tempo de sinterização a 1700 °C.

Amostras	Tempo de patamar (min)	%perda de massa	% Densidade teórica
6 β 5-C5	15	2,31	92
5 β 5-C5	30	2,31	93
1 β 5-C5	60	2,48	93

Comparando-se os difratogramas de raios X, Figura 4.17, observa-se que a amostra sinterizada por apenas 15 minutos a 1700 °C, apresenta maior quantidade de fase α -Si₃N₄ residual e que esta fase diminui com o aumento do tempo de sinterização, apresentando picos de baixa intensidade após 60 minutos de sinterização.

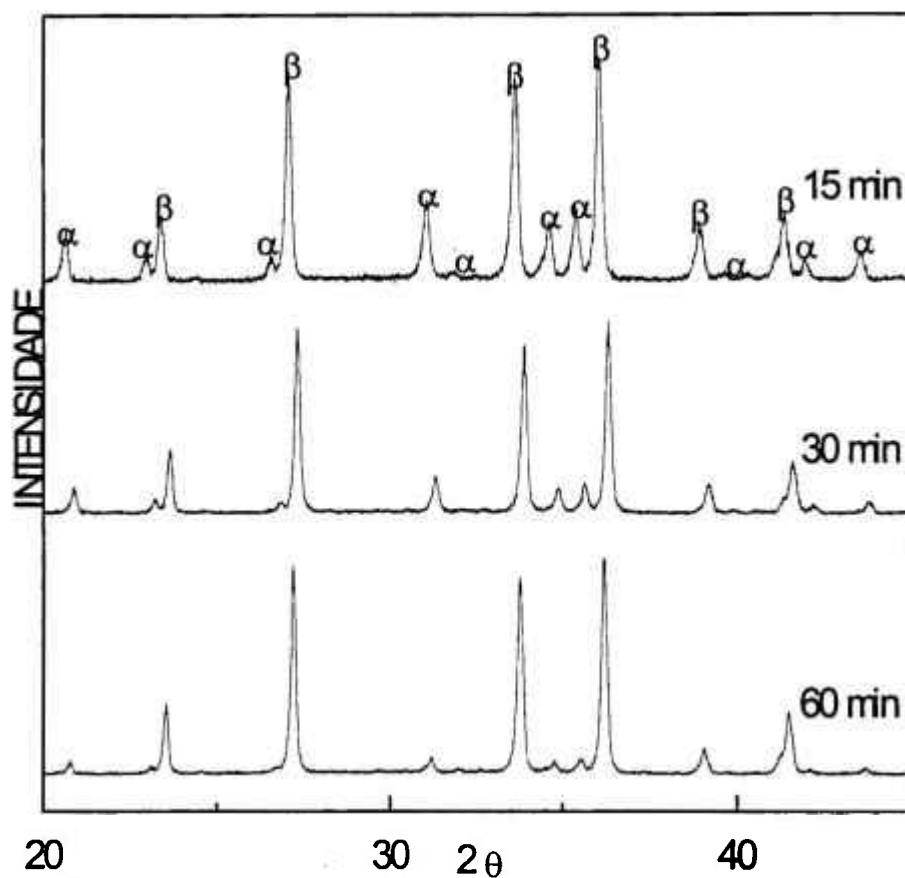
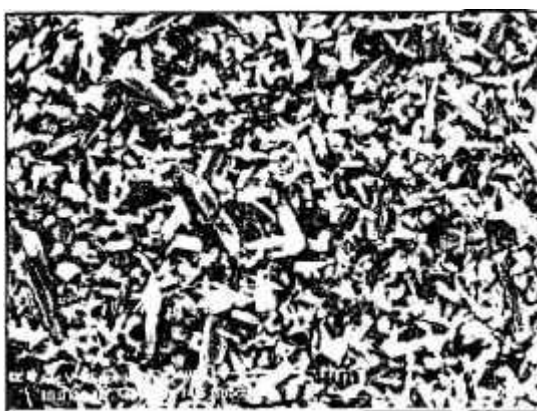


Figura 4.17 - Difratogramas de raios X das amostras contendo 5 % eq de Al, sinterizadas a 1700 °C por diferentes tempos.

As micrografias da Figura 4.18 mostram que o aumento do tempo de sinterização causa um pequeno aumento no tamanho dos grãos, devido possivelmente, ao maior tempo de coalescência, onde os grãos menores podem ser dissolvidos e o material reprecipitado nos grãos maiores. Porém, sem causar influência significativa na razão de aspecto dos grãos, como mostrado na Figura 4.19 e Tabela 4.9.



a)



b)



c)

Figura 4.18 – Micrografias obtidas por MEV das amostras: a) $6\beta 5$ -C5 , b) $5\beta 5$ -C5 e c) $1\beta 5$ -C5.

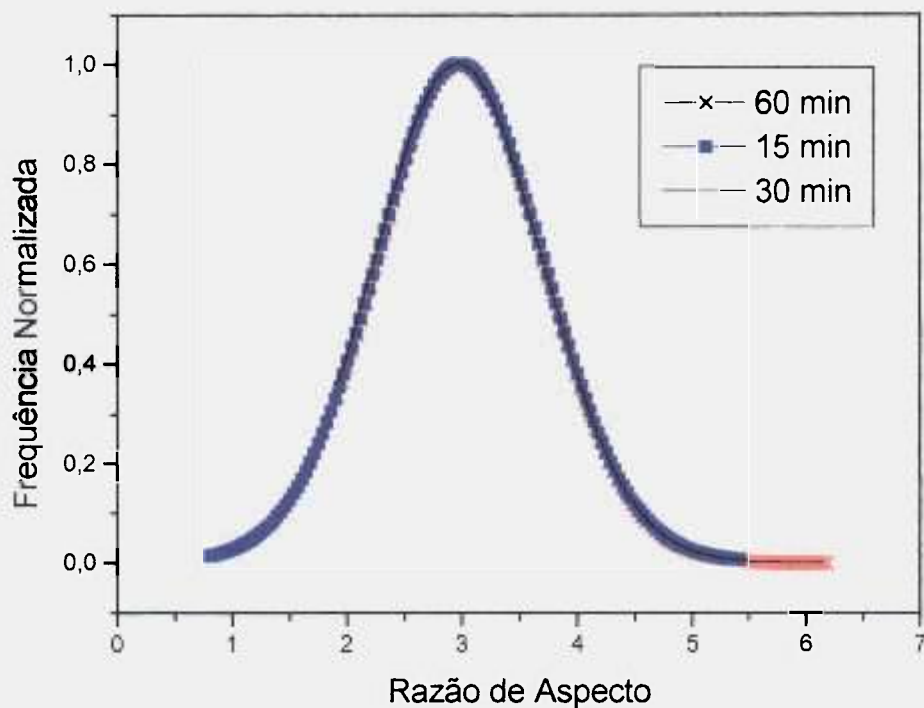


Figura 4.19 - Razão de aspecto dos grãos de amostras sinterizadas por diferentes tempos.

Tabela 4.9 – Valores médios da razão de aspecto dos grãos de amostras sinterizadas por diferentes tempos.

Amostras	Razão de Aspecto	Tempo (min)
6 β 5-C5	2,99 \pm 0,73	15
5 β 5-C5	2,97 \pm 0,74	30
1 β 5-C5	2,99 \pm 0,72	60

4.3 – PARÂMETROS DE REDE

Na formação do β -SiAlON, ocorre solução sólida entre o nitreto de silício, o alumínio e o oxigênio, formando a fase β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} (x podendo variar de 0 a 4,2). Nestes materiais, os parâmetros de rede a_0 e c_0 variam em função do valor de x, isto é, ocorre um aumento destes parâmetros em função do aumento de x^[1,68-69].

Para estudar a influência do concentrado de terras utilizado como aditivo de sinterização na formação do β -SiAlON e seus parâmetros de rede, foram preparadas amostras para formar a fase β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}, com os valores de x calculados para variarem de 0 a 2,5.

Para confirmar se a composição calculada foi realmente alcançada, foram feitas análises semi-quantitativas por EDS nos grãos da fase β -SiAlON. Os resultados dos valores de x esperados e os obtidos estão apresentadas na Tabela 4.10. Pode-se observar que os valores de x obtidos foram menores que os esperados, isto é, a substituição do Si⁺⁴ e N⁻³ pelo Al⁺³ e O⁻², não foi completa, restando uma pequena quantidade destes elementos que, provavelmente, permaneceu na fase amorfa nos contornos de grão da fase β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}.

Tabela 4.10 – Valores de x esperados e obtidos por EDS e valores de teor de Al adicionados e obtidos.

x esperado	% eq. Al adicionado	x medido	% eq. Al obtido
0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	1,25	0,10	1,25
0,39	5,00	0,38	4,82
0,65	8,35	0,57	7,30
0,77	10,00	0,68	8,75
1,15	15,00	0,98	12,77
1,24	16,50	1,05	13,73
1,50	20,00	1,28	16,90
2,50	35,00	2,32	33,03

Os valores obtidos para os parâmetros de rede a_0 e c_0 , determinados por difração de raios X e refinados através do programa AFI- Programme D’Affinement de Peramtres – A.P.J. Beis – versão 89.2, são mostrados nos gráficos das Figuras 4.20 e 4.21. Estes gráficos mostram que com o aumento da quantidade de alumínio (x) no composto $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ há um aumento, aproximadamente linear, nos parâmetros de rede. Nestas Figuras também são mostrados os resultados obtidos por Haviar et al^[68] (em $\beta\text{-SiAlON}$ sem aditivos de sinterização, prensados isostaticamente sob elevadas pressões e temperaturas) e Loong et al^[70], que utilizou o Y_2O_3 como aditivo de sinterização. Nos dois trabalhos o refinamento dos dados de difração de raios X foi por meio do método de Rietveld. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os apresentados por estes autores, nota-se que há bastante concordância entre eles e que a adição do concentrado de terras raras como aditivo de sinterização não influenciou de forma significativa os valores dos parâmetros de rede.

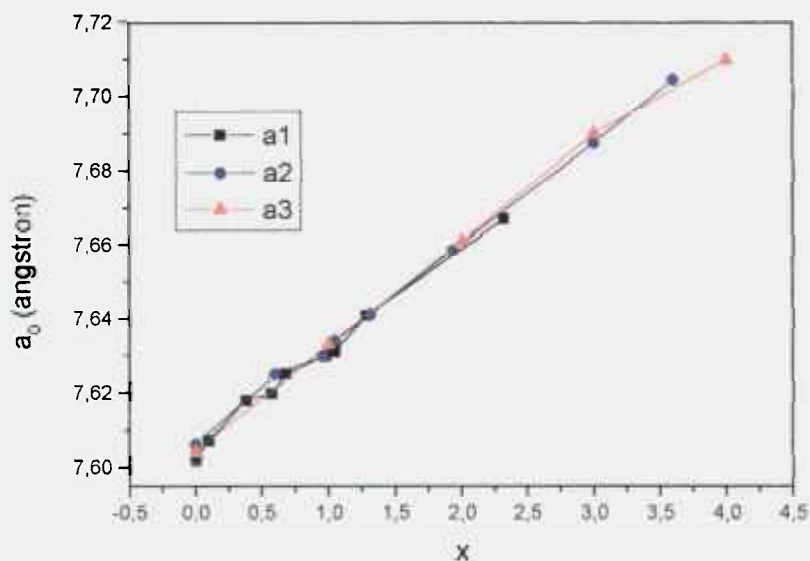


Figura 4.20 - Parâmetros de rede a_0 em função do valor de x: (-■- a1) resultados obtidos neste trabalho; (-●-a2) resultados obtidos por Haviar et al^[68] e (-▲-a3) resultados obtidos por Loong et al^[70].

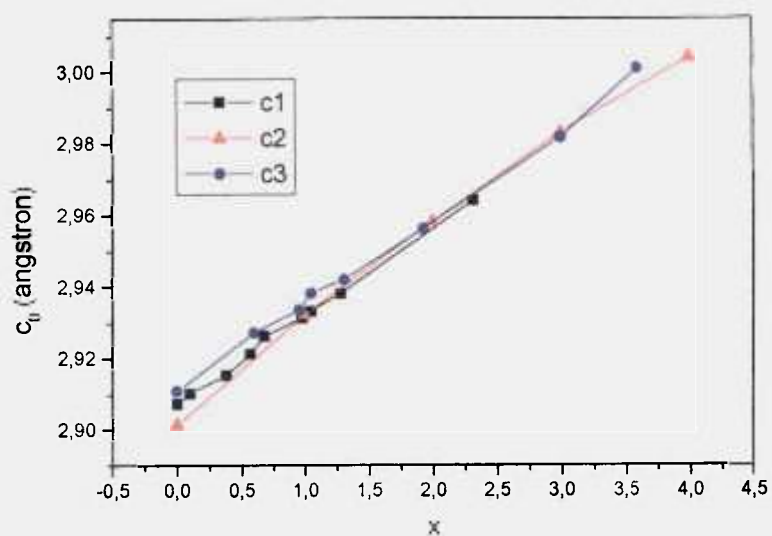


Figura 4.21 - Parâmetros de rede c_0 em função do valor de x : (-■- c_1) resultados obtidos neste trabalho; (-●- c_2) resultados obtidos por Haviar et al^[68] e (-▲- c_3) resultados obtidos por Loong et al^[70].

4.4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais obtidos e analisados anteriormente, também foram avaliados quanto algumas de suas propriedades mecânicas em temperatura ambiente. Foram determinadas as seguintes propriedades: módulo de elasticidade, dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência à flexão.

4.4.1 – Módulo de Elasticidade

Para determinação do módulo de elasticidade (E) das amostras preparadas com 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de alumínio e 5 % em massa de concentrado de terras raras, inicialmente, utilizou-se corpos de prova com dimensões aproximadas de 4x1,4x45 mm, sinterizadas a 1700 °C por 1 hora, sob atmosfera de N₂, sem aplicação de pressão. Após esta etapa, uma amostra de cada composição foi submetida a prensagem isostática a quente a 1750 °C por 15 minutos a 150 MPa de pressão, com o intuito de eliminar a porosidade residual. Os resultados obtidos de E, a porcentagem da densidade teórica (%d_T), a porosidade residual (% poros) e os valores do módulo de elasticidade corrigidos em relação à porosidade (E₀), são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores da porcentagem densidade teórica, % de poros, E e E₀ das amostras de SiAlON.

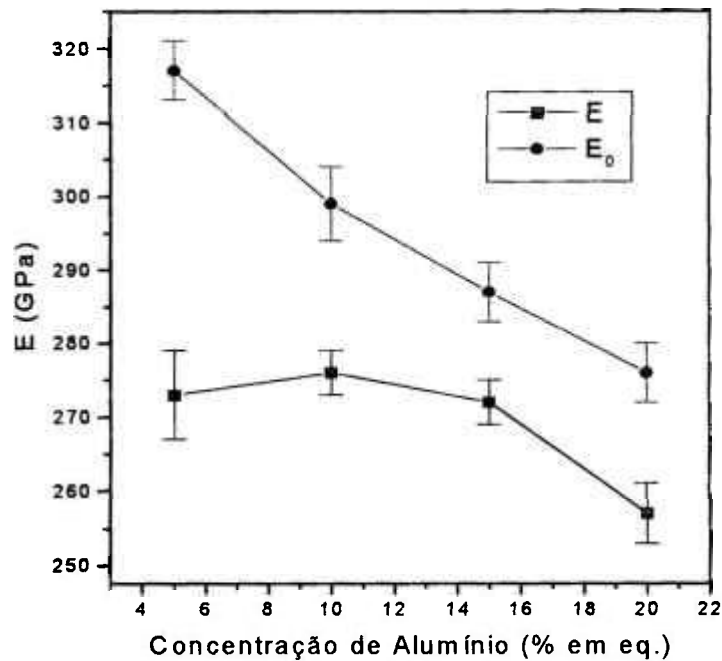
Amostra	%d _T	%Poros	E(GPa)	E ₀ (GPa)	%d _T	%poros	E(GPa)	E ₀ (GPa)
					HIP	HIP	HIP	HIP
β5-C5	92.5	7.5	273±6	317±4	97.3	2.7	312	328
β10-C5	95.8	4.2	276±3	300±5	97.9	2.1	289	301
β15-C5	97.1	2.9	272±3	287±4	99.1	0.9	288	293
β20-C5	96.2	3.8	257±4	276±4	99.4	0.6	286	289

Nas Figuras 4.22 e 4.23 são mostrados graficamente os valores do módulo de elasticidade medidos e corrigidos em relação a porosidade, em função da concentração de alumínio. Pode-se observar na Figura 4.22 que a porosidade exerce influência significativa no módulo de elasticidade destes materiais, uma vez que os comportamentos das curvas de

E e E_0 são bastante diferentes, isto é, os valores de E_0 são superiores e diminuem linearmente com o aumento da concentração de alumínio.

Considerando-se os valores de E_0 , com o aumento do teor de alumínio adicionado, o módulo de elasticidade diminui, apesar de ocorrer aumento na densidade relativa das amostras. Os fatores que influenciam este comportamento podem ser devido a maior quantidade e menor viscosidade da fase amorfa intergranular do β -SiAlON, presente nas amostras com maior teor de alumínio. Também, ao aumento das substituições de Si^{+4} e N^{-3} por Al^{+3} e O^{-2} para formar o $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, que aumenta o caráter iônico do composto, influenciando de forma significativa os valores de E .

Após a prensagem isostática a quente, as amostras apresentaram porosidade residual relativamente baixa e os comportamentos de E e E_0 são bastante semelhantes (Figura 4.23).



Figuras 4.22 - Módulo de elasticidade medido (E) e corrigido em relação à porosidade (E_0), em função da concentração de Al das amostras obtidas por sinterização sem aplicação de pressão

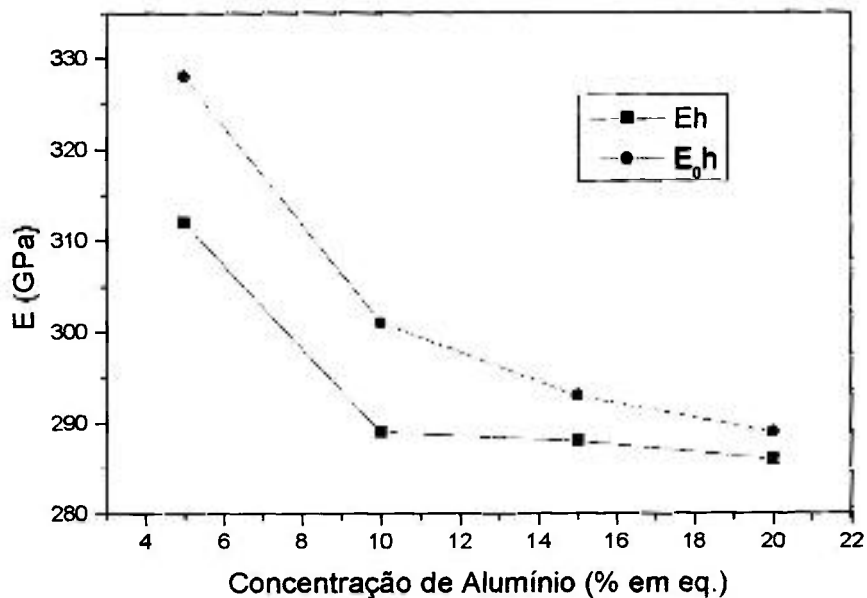


Figura 4.23 - Módulo de elasticidade obtido (E_h) e corrigido com relação à porosidade (E_{0h}), em função da concentração de Al das amostras obtidas por sinterização normal, seguido de HIP.

4.4.2 - Determinação da Dureza Vickers (H_v)

Para determinação da dureza Vickers, inicialmente, determinou-se a carga crítica, a partir da qual, a variação da dureza em função da carga aplicada é desprezível. Variou-se a intensidade da carga aplicada de 20 a 98 N e os resultados são mostrados na Figura 4.24, onde se pode observar que a carga crítica é de aproximadamente 70 N para todas as amostras nas quais foram realizados os testes. Tendo em vista estes resultados, todos os demais testes de dureza foram realizados com aplicações de cargas de 98 N.

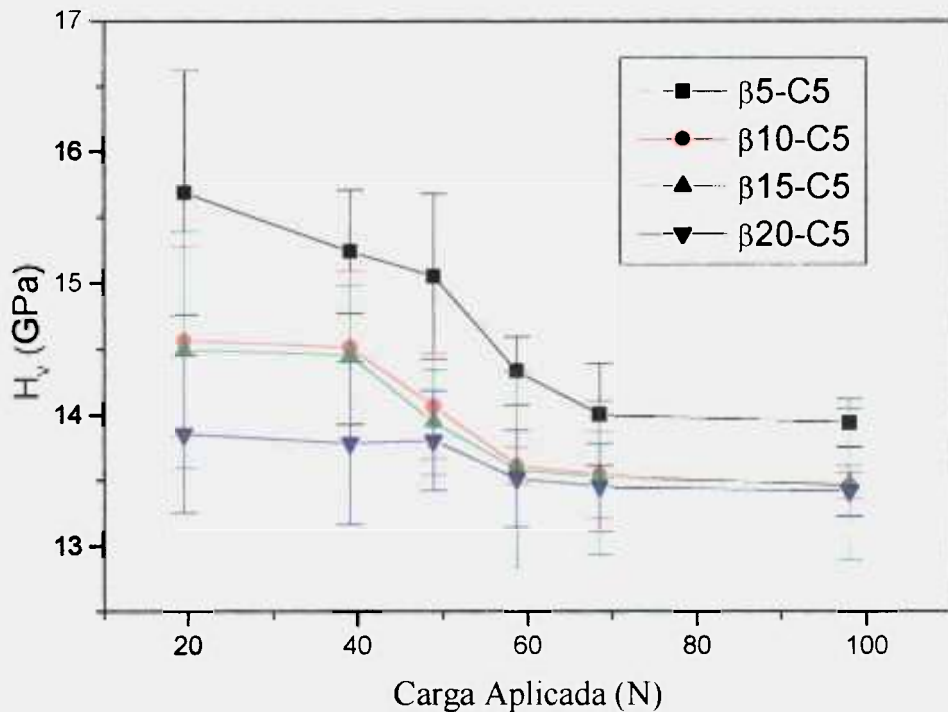


Figura 4.24 – Comportamento da dureza em função da carga aplicada.

A influência do teor de alumínio adicionado ao β -SiAlON na dureza destes materiais é mostrada na Figura 4.25. Onde se pode observar que o aumento do teor de alumínio causa uma redução nos valores de dureza.

Como foi mostrado na Figura 4.5 - página 68, a amostra com adição de 5 % em equivalentes de Al (β 5C5) apresentou fase α -Si₃N₄ residual, enquanto que as demais amostras (β 10C5, β 15C5, β 20C5) não apresentaram esta fase. É provável, portanto, que a presença desta fase seja a responsável pela maior dureza apresentada na amostra com apenas 5 % em equivalentes de Al, ao passo que a variação da dureza entre as demais amostras é pequena. Isto ocorreu porque a fase α tem dureza superior à fase β ^[72,75,81,107,111].

A pequena variação de dureza que ocorre entre as amostras com 10, 15 e 20 % em equivalentes de Al pode ser devido ao aumento do teor de Al na fase β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}, uma vez que o aumento do valor de x causa uma diminuição nos valores de dureza destes materiais^[74].

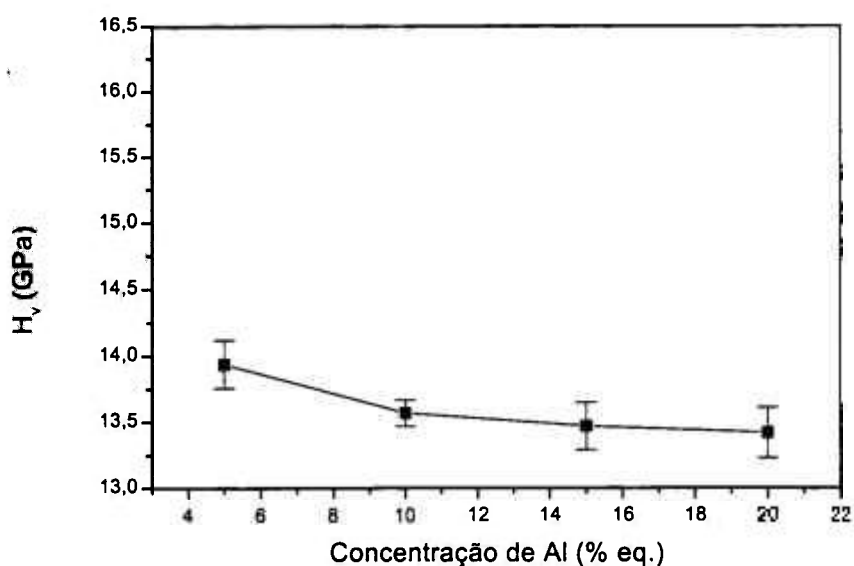


Figura 4.25 – Medidas de dureza obtidas em função da concentração de alumínio adicionado ao β -SiAlON.

Para verificar a influência da porosidade do material na dureza, algumas amostras foram prensadas isostaticamente a 1750 °C por 15 minutos, sob pressão de 150 MPa, após sinterização normal. A porosidade do material, antes e após prensagem é mostrada na Tabela 4.12. Pode-se observar que mesmo após a prensagem isostática a quente, as amostras apresentaram uma pequena porosidade residual.

Tabela 4.12 - Porosidade residual das amostras antes e após prensagem isostática a quente.

Amostra	Porosidade-Normal	Porosidade-HIP
β 5-C5	6,11	0,92
β 10-C5	4,14	1,08
β 15-C5	3,50	0,79
β 15-C5	3,35	0,48

Os resultados de dureza obtidos após prensagem isostática a quente são mostrados na Figura 4.12, juntamente com a dureza do material antes da prensagem. Esta figura

mostra que a dureza deste material sofre um aumento significativo após a diminuição da porosidade residual. O aumento nos valores de dureza foi de aproximadamente 2 GPa.

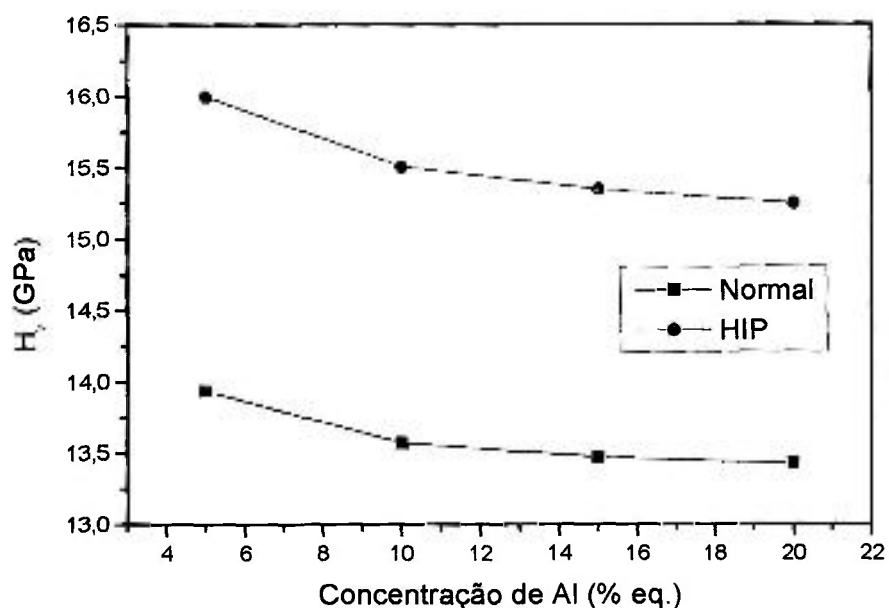
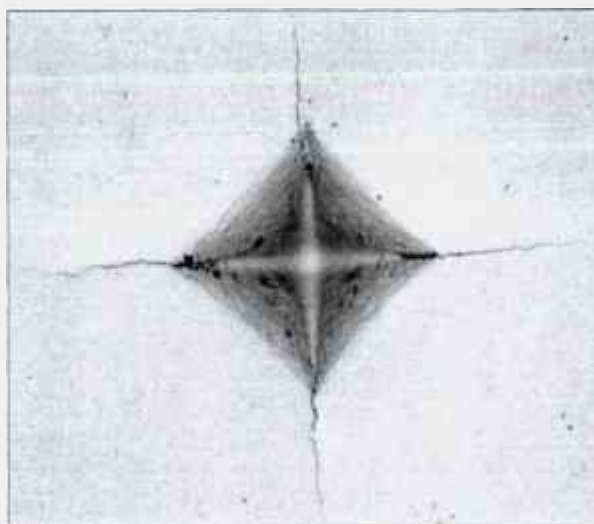


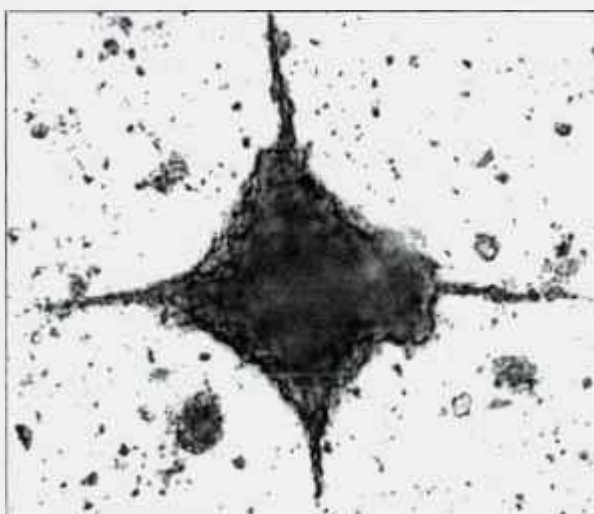
Figura 4.26 – Variação da dureza em função da concentração de alumínio adicionado.

4.4.3 – Tenacidade à fratura

Para determinação da tenacidade à fratura, inicialmente determinou-se o tipo de trinca que ocorre neste material. Para isto, algumas amostras após a medida da dureza foram polidas em pasta de diamante e observadas em microscópio óptico. Uma imagem característica da impressão obtida, antes e após o polimento, são mostradas na Figura 4.27a e b, onde pode-se observar que a propagação das trincas é do tipo radial/mediana.



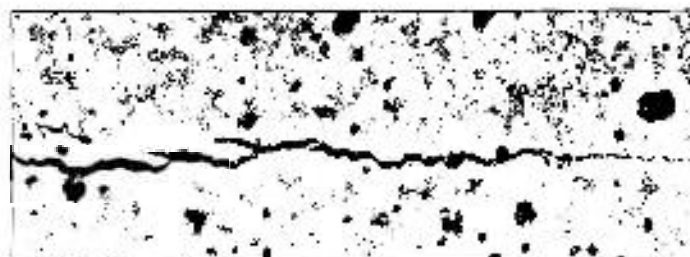
(a)



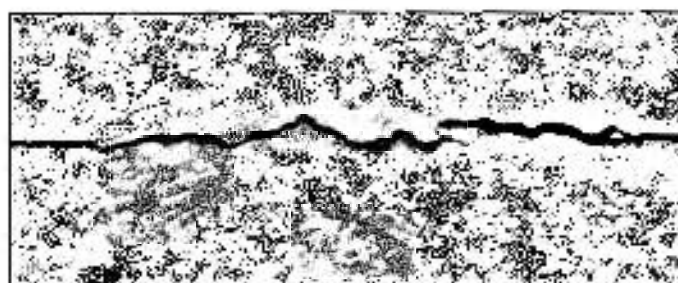
(b)

Figura 4.27 – Impressão Vickers, característica das amostras estudadas: a) antes do polimento e b) após polimento.

Como pode ser observado na Figura 4.28a, a trinca se propagou formando "zigzagues". Isto ocorre porque a trinca sofre deflexões ao atingir os grãos de β -SiAlON, propagando-se preferencialmente na fase vítrea presente nos contornos de grãos. Pode-se também observar nesta figura que foram formadas trincas secundárias, que contribuem com o mecanismo de tenacificação. Outro mecanismo de tenacificação presente neste material é o ponteamto (Figura 4.28b), onde o atrito causado pela fricção entre os grãos leva a um aumento na tenacidade à fratura do material.



(a)



(b)

Figura 4.28 - Micrografias obtidas por MEV, com elétrons retro-espalhados mostrando: a) trinças secundárias e b) formação de pontamentos.

Neste trabalho observou-se que grãos com razão de aspecto muito elevada sofreram fratura, como mostrado na Figura 4.29a, resultando em pequena contribuição aos mecanismos de tenacificação.

Existe uma relação, que ainda não está muito clara, entre a razão de aspecto dos grãos e tenacificação por deflexão. Por exemplo, grãos com elevada razão de aspecto proporcionam deflexões de trinças mais amplas, sendo mais eficiente sua contribuição para a tenacidade à fratura, que pode ser esclarecido pelo mecanismo proposto por Faber et al^[82], mostrado na Figura 4.29b. Por outro lado, grãos muito alongados e com diâmetro muito pequeno não oferecem resistência suficiente à propagação da trinca, sofrendo fratura, também, se um grão alongado está inclinado em relação ao plano de propagação da trinca, uma carga de flexão adicional é aplicada ao grão e ele é prontamente fraturado durante a abertura da trinca, reduzindo o efeito de tenacificação. Na Figura 4.29c está representado o esquema proposto por Šajgalik et al^[140] para este mecanismo.

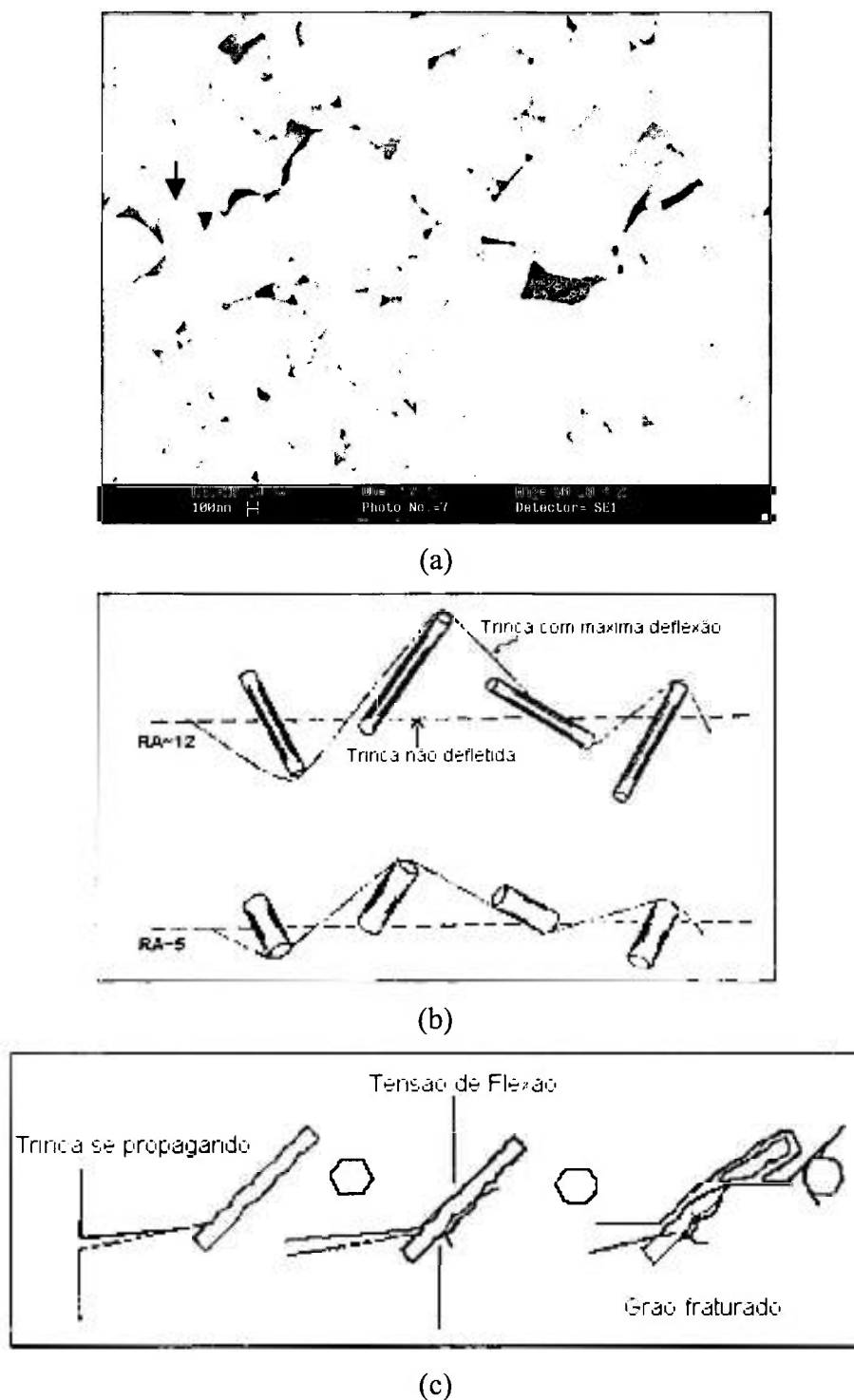


Figura 4.29 - a) Micrografia obtida por MEV mostrando grão com elevada razão de aspecto que sofreu fratura; b) esquema mostrando a influência da razão de aspecto na deflexão de trincas^[141] e c) esquema de fratura de um grão com diâmetro muito pequeno^[140].

Na micrografia apresentada na Figura 4.30 pode-se observar uma amostra que apresentou grão com crescimento exagerado que sofreu fratura. Isto ocorre porque a trinca

ao atingir um grão de tamanho elevado, sofre deflexão e se propaga através de sua superfície até encontrar algum defeito de tamanho crítico, podendo levar este grão à fratura. Como os grãos que sofrem crescimento exagerado tem maior probabilidade de apresentarem defeitos de tamanho crítico em sua superfície, estes são mais facilmente fraturados que os grãos pequenos, que geralmente são arrancados^[121]. Também, os grãos que apresentam crescimento exagerado sofrem maiores tensões de flexão durante a propagação das trincas.

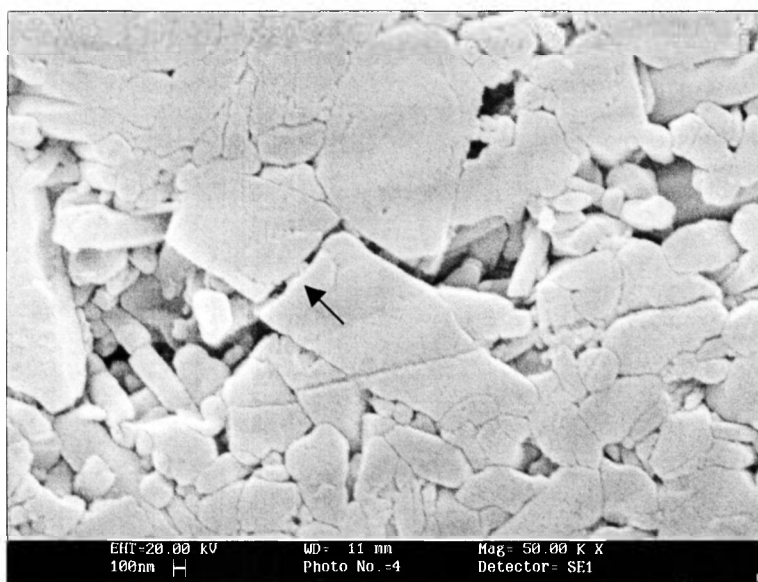


Figura 4.30 - Micrografia obtida por MEV mostrando um grão com crescimento exagerado que sofreu fratura.

Os resultados da tenacidade à fratura, k_{IC} , obtidos por meio de medidas das diagonais das impressões Vickers e das trincas formadas, variando-se a quantidade de Al adicionado, são mostrados na Figura 4.31. O k_{IC} decresce com o aumento da concentração de alumínio e isto ocorre, provavelmente, pela diminuição da razão de aspecto e do tamanho dos grãos de β -SiAlON (ver micrografias da Figura 4.6 e gráfico apresentado na Figura 4.7).

A tenacidade à fratura das cerâmicas de nitreto de silício também é altamente dependente das propriedades da fase amorfa e suas interações com os grãos do material.

Tanto no β -SiAlON, como na fase amorfa presente nos contornos de grãos, ocorrem ligações atômicas entre Al-N, Al-O, Si-O e Si-N. Quando as fases β -SiAlON e amorfa apresentam teores elevados de Al e O, ligações químicas similares podem ocorrer nas interfaces dos grãos de β -SiAlON com a fase amorfa, proporcionando interações muito fortes nas interfaces grão/fase amorfa, dificultando a propagação da trinca nestas interfaces, provocando, muitas vezes a fratura de grãos, diminuindo, desta forma, a tenacificação destes materiais pelos mecanismos de deflexão e ramificação das trincas, o que, por sua vez, causa uma queda nos valores de K_{IC} ^[38,74].

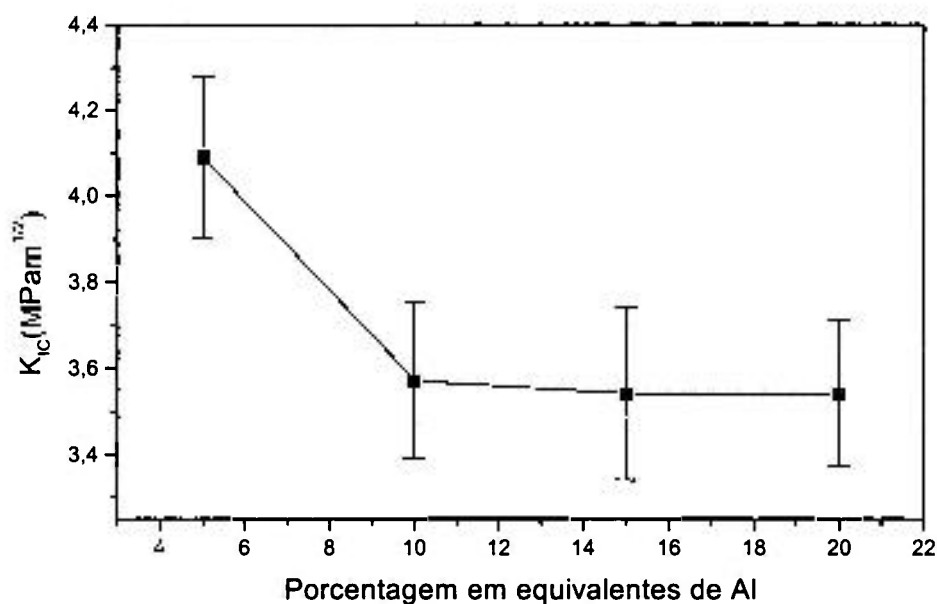


Figura 4.31 - Tenacidade à fratura em função da concentração de alumínio adicionado.

Para determinar o efeito da porosidade na tenacidade à fratura deste material, algumas amostras foram submetidas, após sinterização normal, a prensagem isostática a quente (HIP), a 1750 °C por 15 minutos e 150 MPa de pressão. Os resultados de k_{IC} determinados são mostrados na Figura 4.32. Pode-se notar que após HIP a tenacidade à fratura aumentou em relação à sinterização normal. Além da diminuição da porosidade residual (Tabela 4.12 - pagina 90), é esperado um aumento nas propriedades mecânicas dos materiais submetidos a ação simultânea da alta temperatura e pressão, utilizada na

prensagem isostática a quente, uma vez que este tratamento elimina defeitos, micro-trincas e tensões internas, causados durante a sinterização dos corpos de prova.

Outro fator que também pode ter influenciado no aumento dos valores de K_{IC} , foi o aumento da razão de aspecto dos grãos ocorrido na prensagem isostática a quente, como pode ser observado nas micrografias e nos gráficos apresentado na Figura 4.33. Os grãos das amostras pós-HIP são maiores e de formatos mais alongados. Isto acontece, provavelmente, porque durante a prensagem isostática a quente ocorre o processo de coalescência, com a dissolução de grãos pequenos e reprecipitação nos grãos maiores, levando a uma microestrutura de grãos maiores e mais alongados.

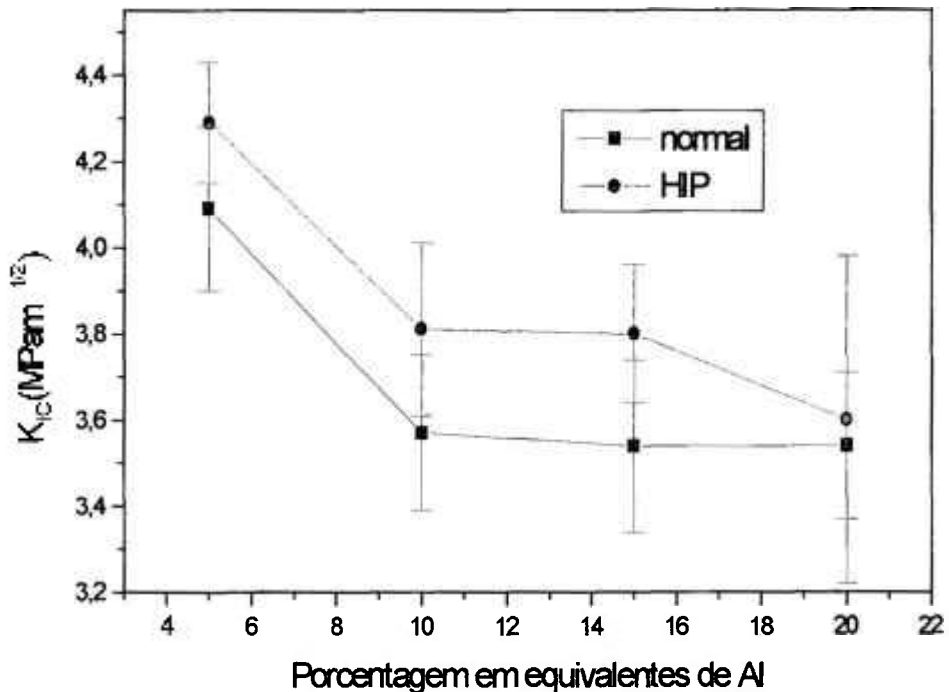


Figura 4.32 - Resultados de k_{IC} obtidos antes e após prensagem isostática a quente, em amostras de β - Sialon com diferentes concentrações de Al.

4.4.4 – Resistência à Flexão

Nos ensaios de resistência à flexão, os corpos de que foram cortados e retificados nas dimensões desejadas, foram polidos em suspensões de diamante para eliminar ranhuras, trincas e demais defeitos gerados pelo disco de diamante utilizado na retífica. Após o polimento mediu-se a rugosidade superficial das amostras em um rugosímetro SURFTEST 211 MITUTOYO. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Resultados de rugosidade das amostras para o ensaio de flexão.

Amostra	Rugosidade (μm)
$\beta 5\text{-C5}$	$0,10 \pm 0,02$
$\beta 10\text{-C5}$	$0,12 \pm 0,03$
$\beta 15\text{-C5}$	$0,13 \pm 0,02$
$\beta 20\text{-C5}$	$0,19 \pm 0,05$

Os resultados de resistência à flexão em quatro pontos (σ_{4P}), em função da concentração de alumínio, são mostrados na Figura 4.34. Pode-se observar que o aumento de Al adicionado ao $\beta\text{-SiAlON}$ proporciona um decréscimo nos valores da resistência à flexão. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que com o aumento de Al há uma diminuição na razão de aspecto e tamanho de grão nas amostras que proporciona uma microestrutura de grãos menos entrelaçados. Também, o aumento nos valores de x do $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, aumenta o caráter iônico das ligações químicas que ocorrem na formação destes compostos. Estas mudanças no caráter das ligações químicas causam um enfraquecimento das propriedades mecânicas das cerâmicas de nitreto de silício^[74].

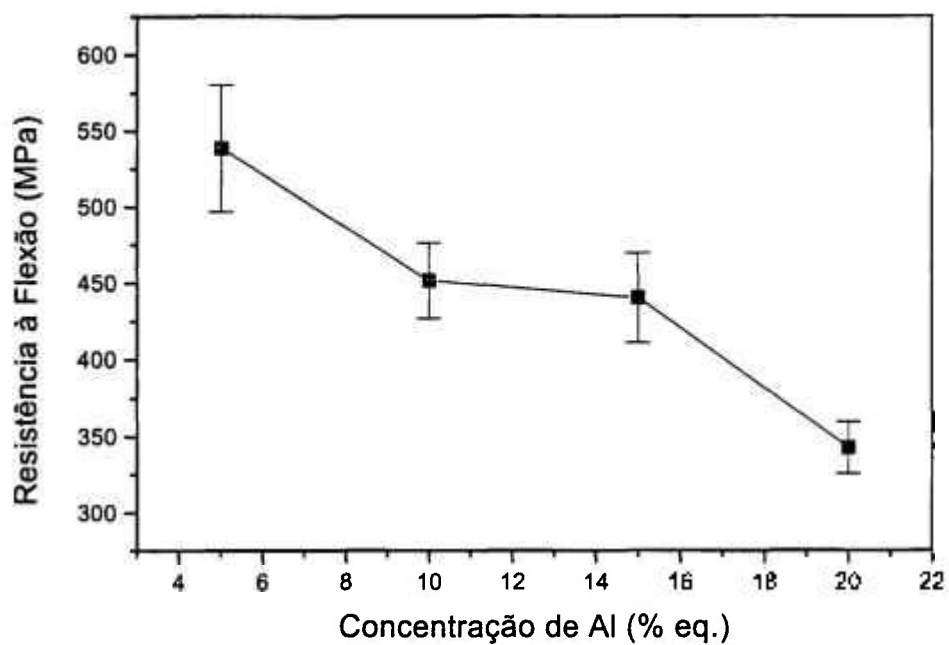


Figura 4.34 – Medidas de resistência à flexão em quatro pontos em função da quantidade de Al.

4.5 - ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA FASE AMORFA

Para obter o β -SIALON por meio de sinterização normal, faz-se necessário a utilização de aditivos formadores de fase líquida. Uma parte destes aditivos, após a sinterização permanecem como fase amorfa nos contornos e pontos triplos dos grãos de β -SIALON, juntamente com o Si, Al, N e O. Esta fase amorfa degrada as propriedades mecânicas do material a temperaturas acima de 1000 °C. Isto porém, pode ser minimizado fazendo-se uma cristalização controlada da fase amorfa por meio de tratamentos térmicos posteriores à sinterização.

Nos estudos da cristalização da fase amorfa existente nos contornos de grãos dos β -SIALONs obtidos no presente trabalho, foram realizados tratamentos térmicos a 1100, 1200 e 1300°C e tempos de tratamento variando de 10 a 9×10^3 minutos (150 horas), dependendo da temperatura utilizada. Estes tratamentos foram realizados em forno tubular, com fluxo de nitrogênio.

A cristalização foi realizada nas amostras com concentração de 5, 10, 15 e 20 % em equivalentes de alumínio (% eq. de Al), todas com adições de 5 % em massa de concentrado de terras raras. As fases cristalizadas, em função do tempo de tratamento térmico, temperatura e composição das amostras, foram determinadas por difração de raios X.

4.5.1 - Tratamento térmico a 1100 °C:

As fases observadas nos difratogramas de raios X são mostradas na Tabela 4.14. Nas amostras com 5 % eq. de Al (Figura 4.35) as fases secundárias inicialmente cristalizadas foram o silicato de ítrio (Y_2SiO_5) e o dissilicato de ítrio ($Y_2Si_2O_7$). Com o aumento do tempo de tratamento o $Y_2Si_2O_7$ diminui e a partir de 90 horas, inicia-se a cristalização do YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), que permanece praticamente constante até o final do tratamento térmico, isto é, após 150 horas.

As amostras com 10 % eq. de Al (Figura 4.36), inicialmente, apresentaram cristalização do Y_2SiO_5 e $Y_2Si_2O_7$, mas a partir de 14 horas o $Y_2Si_2O_7$ diminui e inicia-se a cristalização do YAG, estes dois compostos permanecem até o final do tratamento.

Com 15 % eq. de Al (Figura 4.37), houve a formação das fases Y_2SiO_5 e $Y_2Si_2O_7$ e o YAG desde o início do tratamento térmico. Com o passar do tempo, houve apenas aumento da quantidade dessas fases formadas. Após 50 horas de tratamento o Y_2SiO_5 começa diminuir e após 90 horas o $Y_2Si_2O_7$ também diminui, permanecendo apenas traços destes compostos depois de 150 horas de tratamento térmico.

Nas amostras com 20 % eq. de Al (Figura 4.38), inicialmente, na amostra sinterizada, estão presentes pequenas quantidades de Y_2SiO_5 e $Y_2Si_2O_7$ e melilita($Y_2Si_3N_4$). Após 14 horas o $Y_2Si_2O_7$ desaparece e inicia-se a cristalização do YAG e também está presente um pico de baixa intensidade de Melilita ($Y_2Si_3N_4$) e, após 90 horas, apenas o YAG permanece como fase secundária cristalizada.

Tabela 4.14 - Fases observadas nos difratogramas de raios X obtidos após tratamento térmico, onde: α = α - Si_3N_4 ; β = β -SiAlON; C = Y_2SiO_5 ; D = $Y_2Si_2O_7$; Y = YAG e M = $Y_2Si_3N_4$.

Tempo (h) → Concentração ↓	0	14	28	50	70	90	110	150
5	β α C D	β α C D	β α C D(pouco)	β α C D(pouco)	β α C D(pouco)	β α C D(pouco) Y(traços)	β α C D(pouco) Y(traços)	β α C D(pouco) Y(traços)
10	β α C D	β α C D Y	β α C D(pouco) Y	β α C D(pouco) Y	β α C D(pouco) Y	β α C D(traços) Y	β α C D(traços) Y	β α C D(traços) Y
15	β α (traços) C(pouco) D(pouco) Y(pouco)	β α (traços) C D Y	β α (traços) C D Y	β α (traços) C(pouco) D Y	β α (traços) C(traços) D Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y
20	β C D M	β C(traços) Y(traços) M(traços)	β C(traços) Y	β C(traços) D(traços) Y	β C(traços) D(traços) Y	β C(traços) Y	β Y	β Y

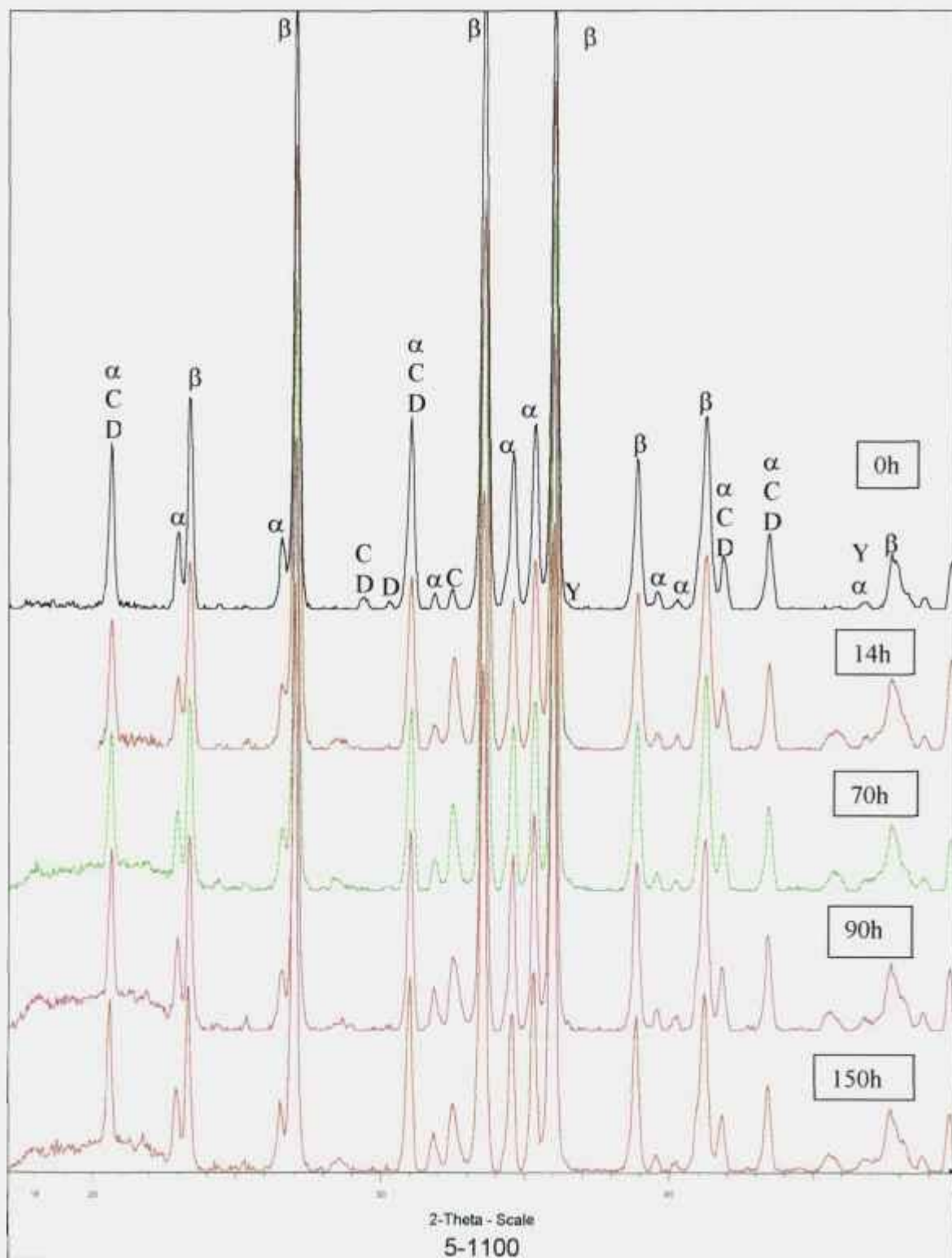


Figura 4.35 – Difratoogramas de raios X das amostras com 5 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1100°C.

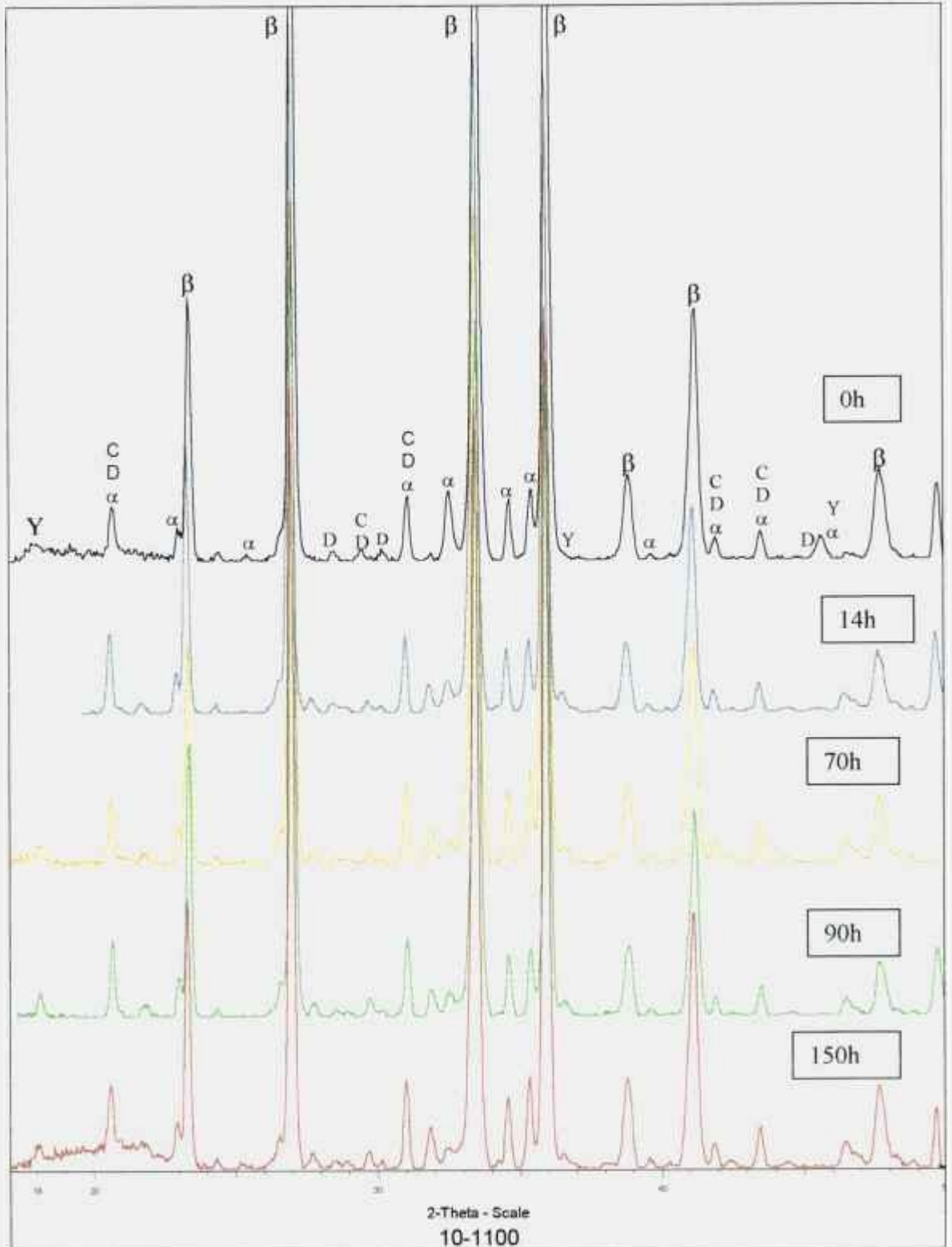


Figura 4.36 – Difratoogramas de raios X das amostras com 10 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1100°C.



Figura 4.37 – Difratogramas de raios X das amostras com 15 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1100°C.

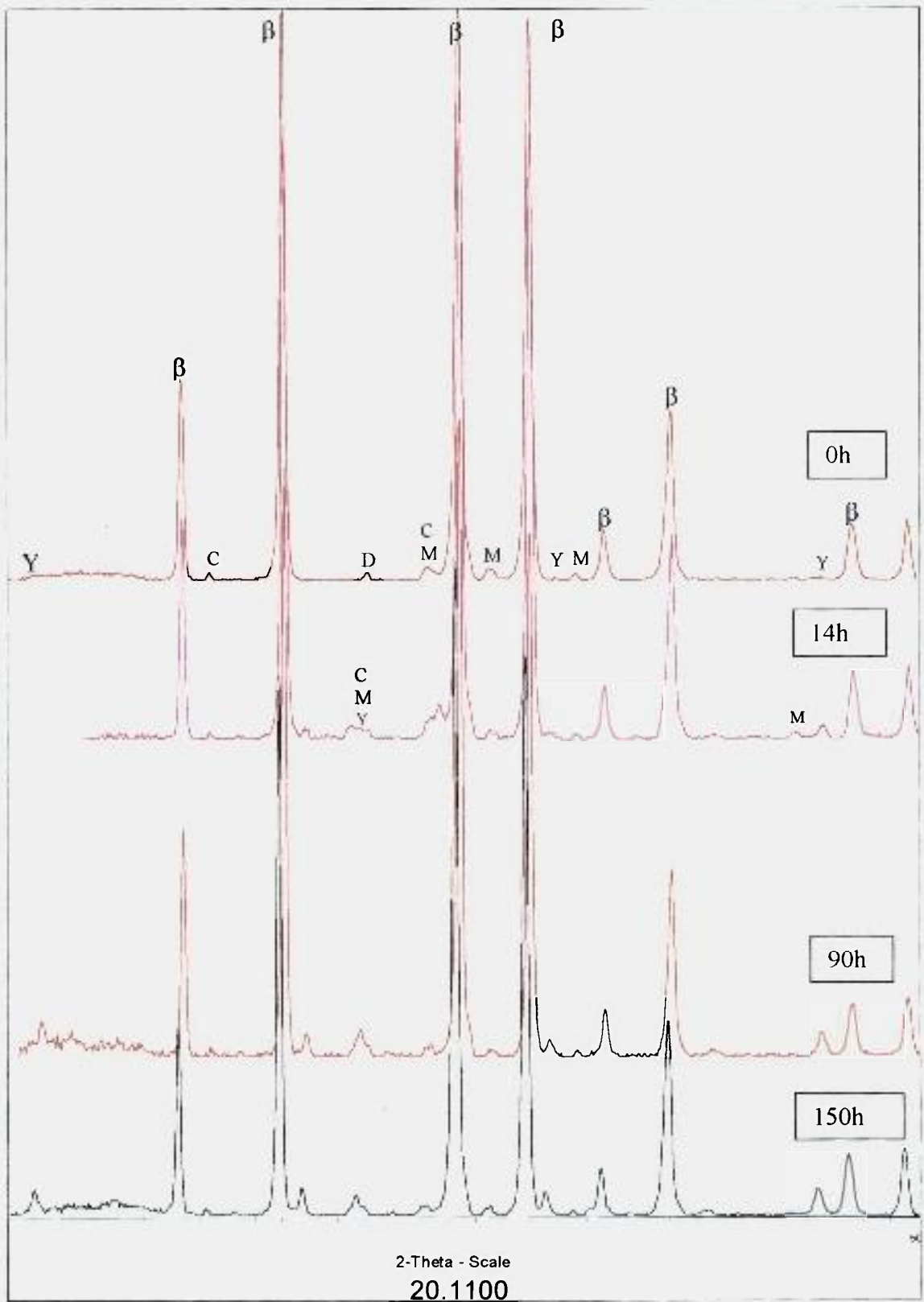


Figura 4.38 – Difratogramas de raios X das amostras com 20 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1100°C.

4.5.2 - Tratamento térmico a 1200°C

As fases cristalizadas observadas nos difratogramas de raios X são apresentadas na Tabela 4.15. Com relação à cristalização das fases secundárias, nas amostras com 5 % eq. de Al (Figura 4.39), após 30 minutos de tratamento térmico apresentou o Y_2SiO_5 em maior quantidade e traços de $Y_2Si_2O_7$ e YAG. A partir de 16 hora, iniciou-se a cristalização da melilita. Estas fases permaneceram até o final do tratamento térmico (64 horas).

Nas amostras com 10 % eq. de Al (Figura 4.40), após 30 minutos, estavam presentes o YAG, o Y_2SiO_5 e o $Y_2Si_2O_7$, estes três compostos foram encontrados até o final do tratamento térmico (64 horas).

Para as amostras com 15% em eq. de Al (Figura 3.41), inicialmente cristalizou-se o YAG, o Y_2SiO_5 e o $Y_2Si_2O_7$. Depois de 8 horas de tratamento a fase $Y_2Si_2O_7$ desapareceu e no final do tratamento térmico (64 horas) as fases cristalizadas foram o YAG e traços do Y_2SiO_5 .

Com 20 % eq. de Al (Figura 4.42), após 30 minutos de tratamento térmico, as amostras apresentaram apenas os picos referentes aos compostos cristalizados do YAG e melilita ($Y_2Si_3N_4$). Após 16 horas de tratamento, detectou-se apenas a presença do YAG.

Tabela 4.15 - Fases observadas nos difratogramas de raios X obtidos após tratamento térmico, onde: α = α - Si_3N_4 ; β = β -SiAlON; C = Y_2SiO_5 ; D = $Y_2Si_2O_7$; Y = YAG e M = $Y_2Si_3N_4$.

Tempo (h) → Concentração ↓	0,5	1	2	4	8	16	32	64
5	β α C D(traços) Y(traços)	β α C D Y(traços)	β α C D Y(traços)	β α C D Y(traços)	β α C D Y(traços)	β α C D Y(pouco) M(traços)	β α C D Y(pouco) M(traços)	β α C D Y(pouco) M(traços)
10	β α C(pouco) D(pouco) Y	β α C(pouco) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y	β α C(traços) D(traços) Y
15	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) D(traços) Y	β α (traços) C(traços) Y	β α (traços) C(traços) Y	β α (traços) C(traços) Y	β α (traços) C(traços) Y
20	β Y M	β Y M	β Y M	β Y M	β Y M	β Y	β Y	β Y

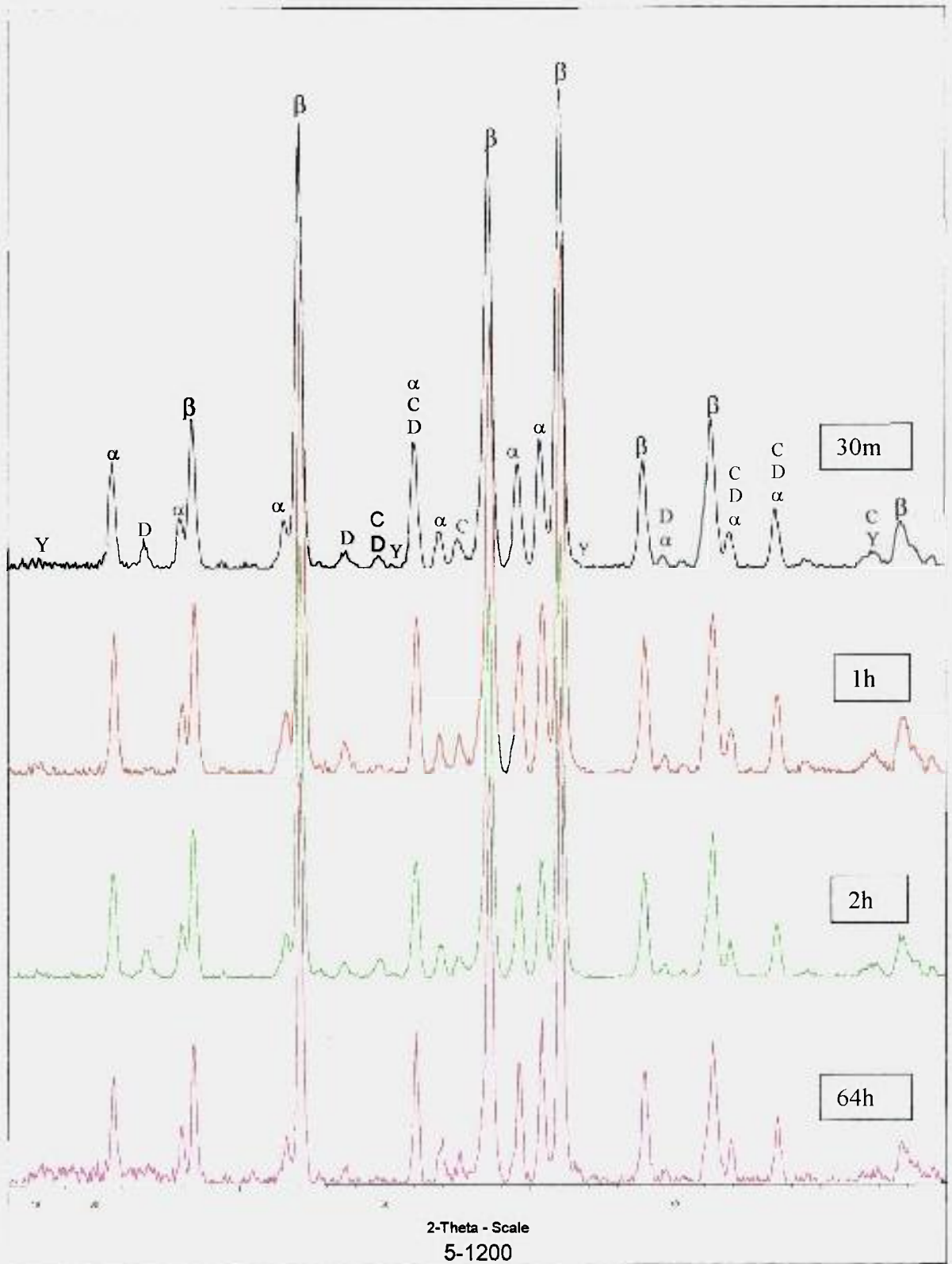


Figura 4.39 – Difractogramas de raios X das amostras com 5 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1200°C.

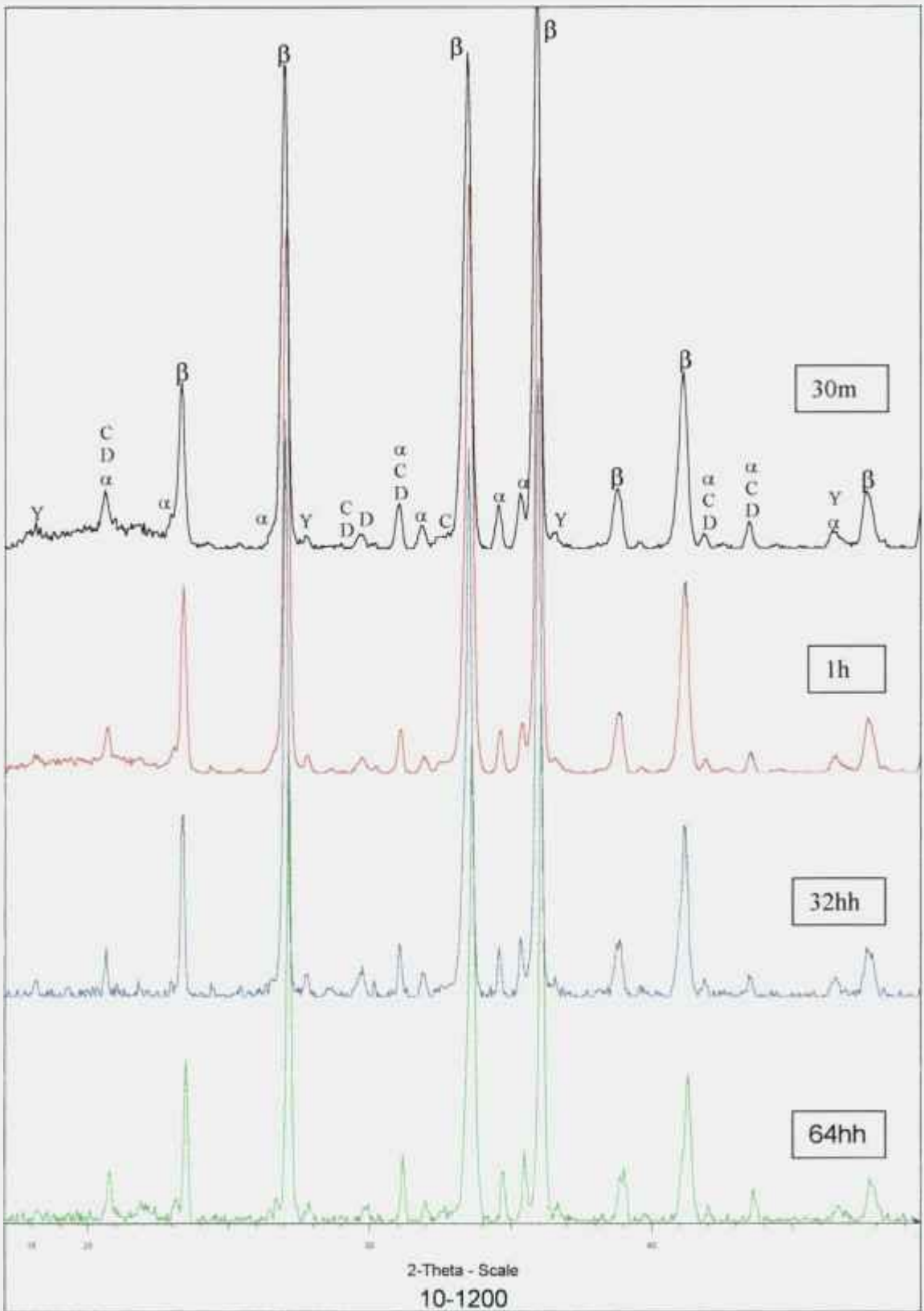


Figura 4.40 – Difratogramas de raios X das amostras com 10 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1200°C.

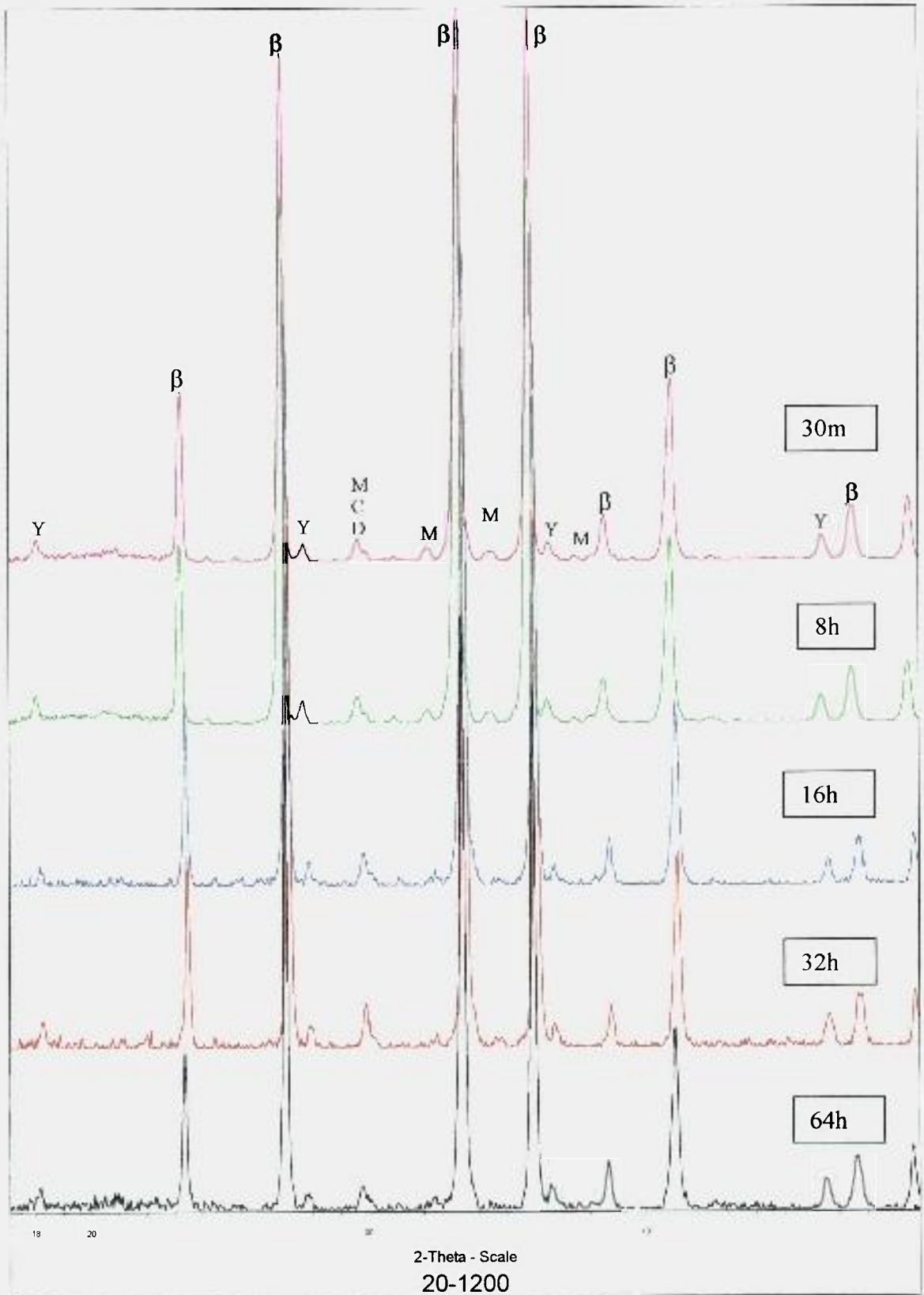


Figura 4.42 – Difratogramas de raios X das amostras com 20 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1200°C.

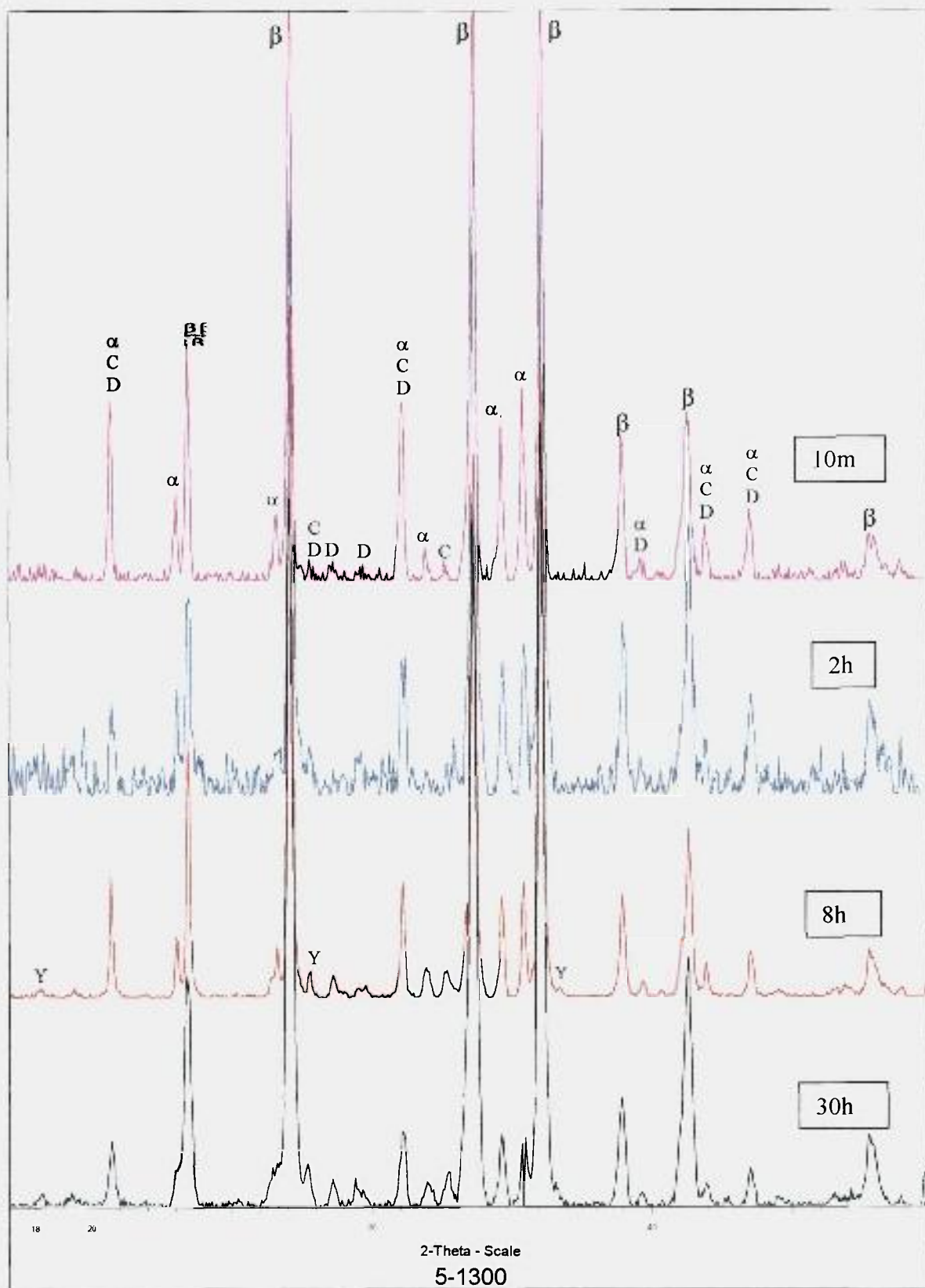


Figura 4.43 – Difratoigramas de raios X das amostras com 5 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1300°C.

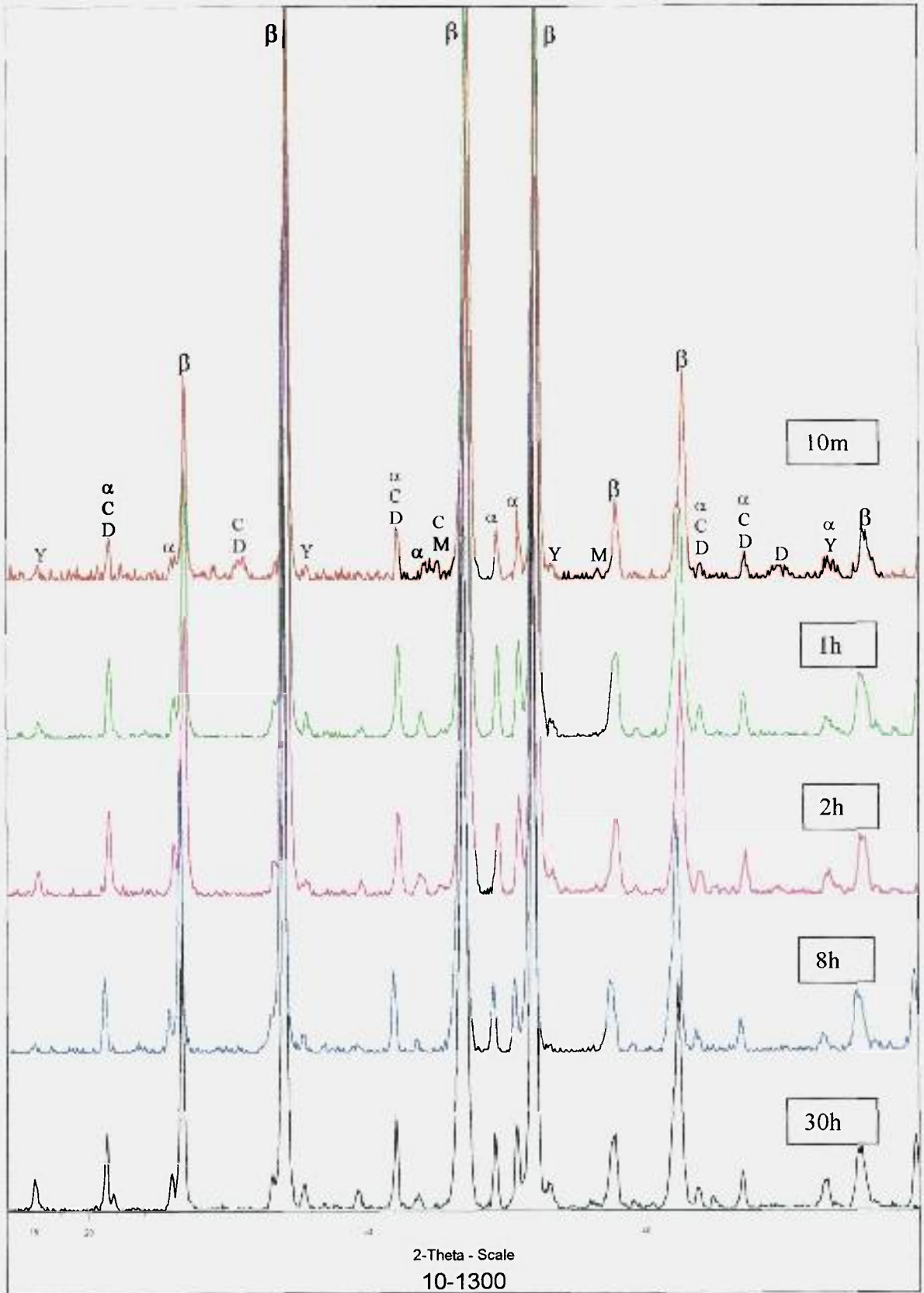


Figura 4.44 – Difratoogramas de raios X das amostras com 10 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1300°C.

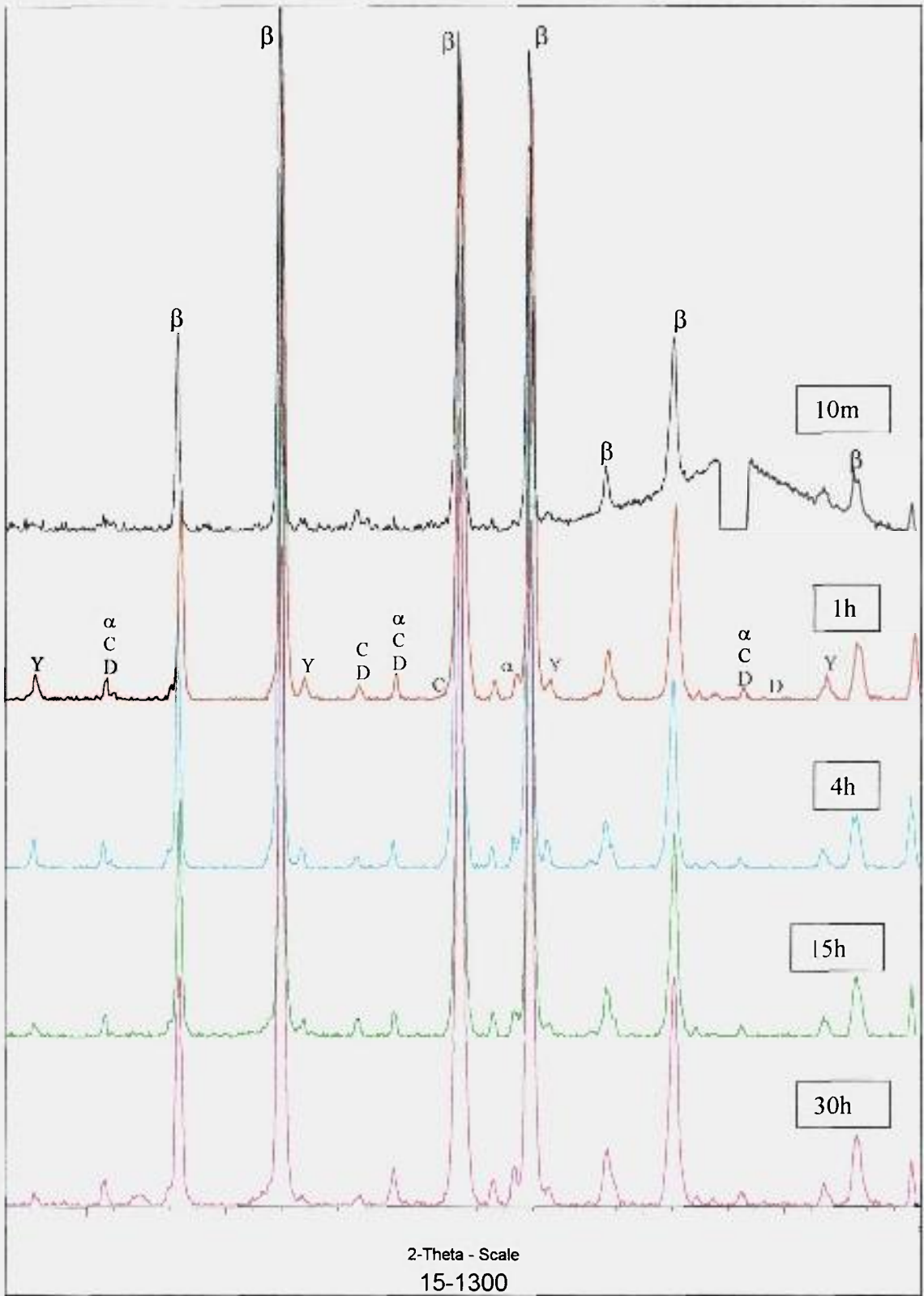


Figura 4.45 – Difratoformas de raios X das amostras com 15 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1300°C.

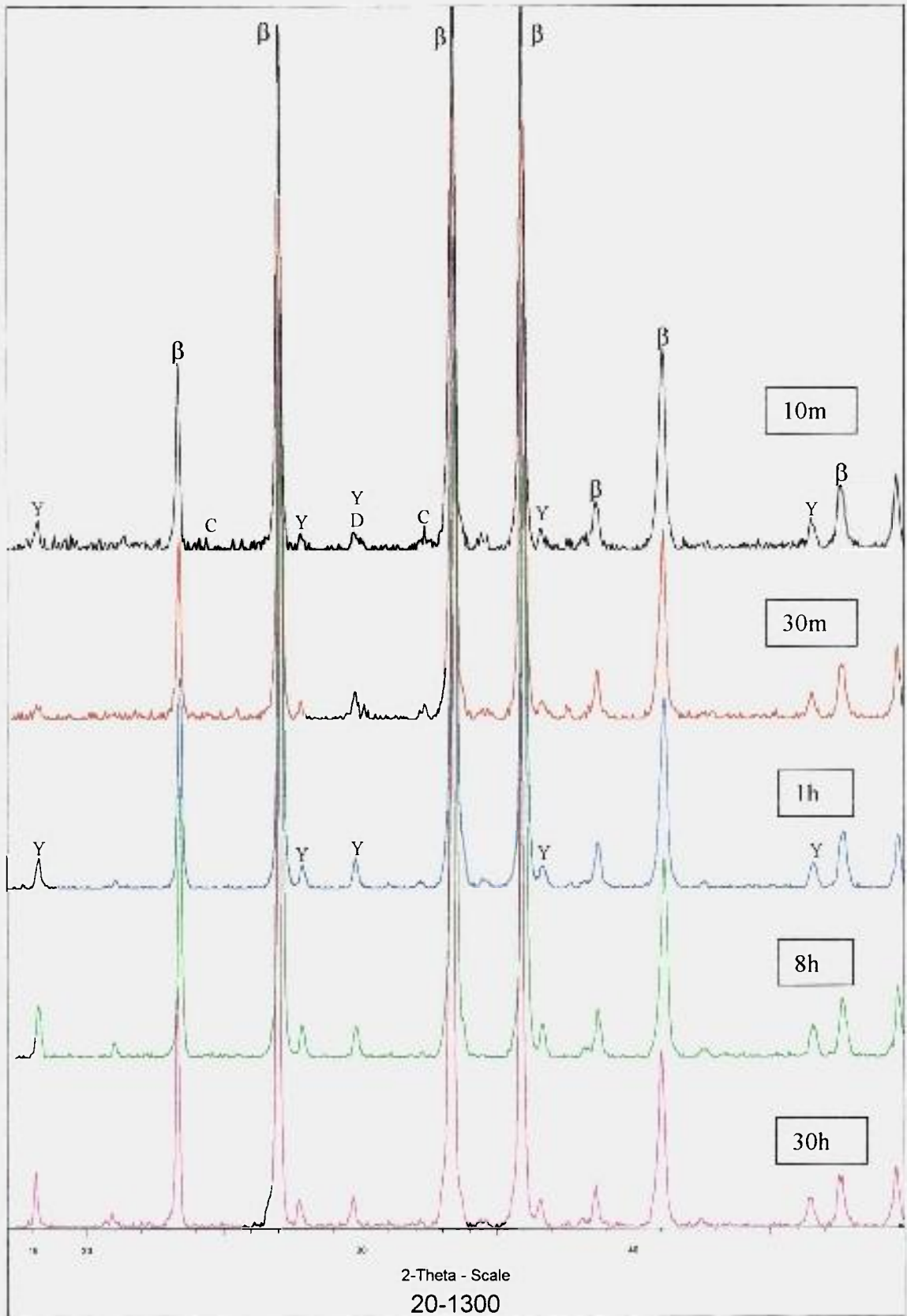


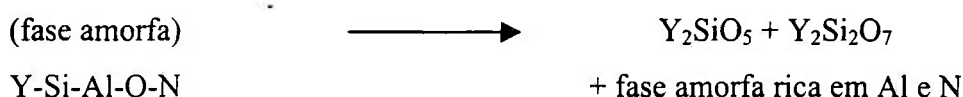
Figura 4.46 – Difratoogramas de raios X das amostras com 20 % em eq. de Al, após tratamentos térmicos a 1300°C.

Como discutido anteriormente, na obtenção de $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ com adições de concentrado de terras raras, parte do Al_2O_3 adicionado permanece na fase amorfa, juntamente com os elementos presentes no concentrado de terras raras e com o silício, oxigênio e nitrogênio, provenientes do nitrato de silício. Desta forma, as amostras com maiores adições de Al_2O_3 , apresentam provavelmente maiores teores de Al na fase amorfa. Isto pode ser uma explicação do fato de que nas amostras com menores adições de Al_2O_3 tenham cristalizado preferencialmente os silicatos e dissilicatos de ítrio, os quais não contém alumínio em sua estrutura. À medida que o teor de Al_2O_3 da amostra aumenta, maior quantidade de YAG é cristalizada.

As discussões foram feitas considerando o concentrado de terras raras como sendo composto de 100 % de Y_2O_3 , pois as fases cristalizadas com os elementos de terras raras são todas muito semelhantes às do ítrio.

Em função dos resultados obtidos, pode-se propor o seguinte esquema para a nucleação e crescimento das fases cristalizadas durante os tratamentos térmicos:

- Inicialmente, devido a composição e cinética de reação, ocorre a cristalização dos silicatos e dissilicatos de ítrio a partir da fase amorfa, que é formada por Y-Si-Al-O-N, enriquecendo a fase amorfa residual em Al, conforme esquema abaixo:



- Com o aumento do teor de Al da fase amorfa, passa-se a cristalizar o YAG, consumindo o Al, Y e O, aumentando o teor em Si e N da fase amorfa:



- Dependendo da concentração de ítrio na fase amorfa, pode cristalizar a melilita ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4$) ou o Si_3N_4 ou SiAlON com baixo teor de Al:



- Com o aumento do tempo de tratamento térmico, nas amostras com maiores concentrações de Al, ocorre a dissolução de Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4$ e com a fase amorfa ainda restante, há nova cristalização de YAG e Si_3N_4 ou SiAlON com baixo teor de Al.



- No final do tratamento térmico, além das fases cristalizadas, é provável que permaneça uma pequena quantidade de fase vítrea nos contornos de grãos, contendo também, as impurezas dos materiais de partida, como ocorre com esse mesmo sistema utilizando-se Y_2O_3 puro^[151].

5 - CONCLUSÕES

A utilização do concentrado de terras raras como aditivo de sinterização, mostrou-se bastante apropriado para obtenção de β -SiAlON com elevada densificação e boa homogeneidade microestrutural.

Na formação do β -Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}, o concentrado de terras raras comporta-se da mesma forma que quando se utiliza o Y₂O₃ ou seja, reage com o SiO₂ presente nas partículas de nitreto de silício e com parte do Al₂O₃ adicionado, formando uma fase amorfa com presença, além das terras raras, do silício, alumínio, oxigênio e do nitrogênio e conseqüentemente, os valores de x obtidos são inferiores aos calculados.

A nucleação e crescimento de fases secundárias cristalizadas por meio de tratamentos térmicos, ocorre da mesma forma quando utiliza-se Y₂O₃ puro. Dependendo da composição inicial da fase amorfa, cristaliza-se os silicatos e dissilicatos de ítrio e com o aumento do tempo de tratamento térmico e aumento do teor de Al na fase amorfa, cristaliza-se preferencialmente o YAG.

Semelhantemente ao que ocorre com adições de Y₂O₃ puro ao SiAlON, também é necessário tempos de sinterização acima de 60 minutos a 1700 °C para completar a formação do β -SiAlON, quando se utiliza o concentrado de terras raras. A cinética de transformação depende do teor de Al₂O₃ adicionado.

O aumento da quantidade de Al₂O₃ na composição, proporciona um aumento na densificação e formação do β -SiAlON contendo de 5 a 20 % em equivalentes de Al, mas por outro lado, causa um decréscimo nas propriedades mecânicas estudadas (módulo de elasticidade, dureza, tenacidade a fratura e resistência à flexão).

Os valores de resistência à flexão obtidos variaram de 540 a 350 MPa, dependendo do teor de Al_2O_3 adicionado. Estes valores são comparáveis aos apresentados na literatura para SiAlONs obtidos com óxido de Y_2O_3 puro como aditivo de sinterização.

O aumento do caráter iônico das ligações químicas causado pelo acréscimo dos valores de x no β - $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ acarretam um decréscimo no módulo de elasticidade. Os valores variaram de 312 a 257 GPa, dependendo do valor de x e da porosidade do material. Estes valores estão totalmente de acordo com os dados da literatura para sialons contendo Y_2O_3 puro.

A dureza dos materiais estudados alcançaram valores de até 16 GPa. Valores estes muito bons, quando comparados com os apresentados na literatura, que geralmente variam entre 13 e 17 GPa.

Para as composições estudadas, os valores de K_{IC} variaram entre 3,6 e 4,3 $\text{MPam}^{1/2}$. Valores estes, que estão na faixa dos obtidos por sinterização normal, utilizando-se Y_2O_3 puro como aditivo de sinterização.

De maneira geral, o concentrado de terras raras proporciona boas características microestruturais e propriedades mecânicas de β - SiAlON obtidos por sinterização normal, sendo portanto, viável sua utilização como aditivo de sinterização em substituição ao óxido de ítrio de elevada pureza, permitindo redução dos custos de produção sem comprometer o desempenho destes materiais.

6 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer análise quantitativa das fases cristalizadas por tratamento térmico após sinterização.

Determinar as propriedades mecânicas e fluência dos materiais obtidos neste trabalho, à temperaturas até 1400 °C, antes e após cristalização da fase amorfa.

Estudar o comportamento em serviço destes materiais.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - JACK, K.H. Review. Sialons and related nitrogen ceramics. *J. Mat. Sci.*, v. 11, p. 1135-1158, 1976.
- 2 - WANG, C.-M.; PAN, X.Q.; RÜHLE, M.; RILEY, F.L.; MITOMO, M. Review. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. *J. Mat. Sci.*, v. 31, p. 5281-5298, 1996.
- 3 - TU, H.Y.; SUN, W.Y.; WANG, P.L.; YAN, D.S. Glass-forming region in the Sm-Si-Al-O-N system. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 1118-1122, 1995.
- 4 - MESSIER, D.R.; RILEY, F.L.; BROOK, R.J. The α/β silicon nitride phase transformation. *J. Mat. Sci.*, v. 13, p. 1199-1205, 1978.
- 5 - ZENG, K.; SÖDERLUND, E.; GIANNAKOPOULOS, A.E.; ROWCLIFFE, D.J. Controlled indentation: A general approach to determine mechanical properties of brittle materials. *Acta Mater.*, v. 44, n. 3, p. 1127-1141, 1996.
- 6 - MITOMO, M. Thermodynamics, phase relations, and sintering aids of silicon nitride. In: SOMIYA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M. (Eds.). *Silicon Nitride – 1*. Elsevier Applied Science, 1990.
- 7 - GRESKOVICH, C.; PROCHAZKA, . Observation on the $\alpha - \beta$ Si_3N_4 transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 60, n. 9-10, p. 471-472, 1977.
- 8 - SCHOENUNG, J.M. Analysis of the economics of silicon nitride powder production. *Ceram. Bull.*, v. 70, n. 1, p. 112-116, 1991.
- 9 - SANDERS, W.A.; GROSECLOSE, L.E. Flexural stress rupture and creep of selected commercial silicon nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 2, p. 553-556, 1993.
- 10 - WÖTTING, G.; ZIEGLER, G. Influence of powder properties and processing conditions on microstructure and mechanical properties of sintered Si_3N_4 . *Ceram. Intern.*, v. 10, n. 1, p. 18-22, 1984.
- 11 - IWAMOTO, Y.; NOMURA, H.; SUGIURA, I.; TSUBAKI, J.; TAKAHASHI, H.; ISHIKAWA, K.; SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; YAMADA, T.; KAMIYA, H.; UEMATSU, K. Microstructure evolution and mechanical strength of silicon nitride ceramics. *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 5, p. 1208-1213, 1994.
- 12 - WÖTTING, G.; ZIEGLER, G. Powder characteristics and sintering behaviour of Si_3N_4 - powder. Part I – Powder characteristics. *Interceram.*, v. 2, p. 32-35, 1986.
- 13 - TSUTSUMI, T. Onoda silicon nitride powder. In: S. Somiya; M. Mitomo and M. Yoshimura. – *Silicon Nitride – v.1*. Elsevier Applied Science, 1990.

- 14 - DREW, R.A.L. Commercial silicon nitride powder characteristics, synthesis and sintering. *Cerâmica*, v. 35, n. 237, p. 129-134, 1989.
- 15 - MOULSON, A.J. Review reaction – bonded silicon nitride: its formation and properties. *J. Mat. Sci.*, v. 14, n. 5, p. 1017-1051, 1979.
- 16 - MORI, M.; INOE, H.; OCHIAI, T. Preparation of silicon nitride from silica. in: *Progress in nitrogen ceramics*. Ed. F.I. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague. 149-156, 1983.
- 17 - DURHAM, S.J.P.; SHANKER, K.; DREW, R.A.L. Carbothermal synthesis of silicon nitride: Effect of reaction conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 1, p. 31-37, 1991.
- 18 - EKELUND, M.; FORSLUND, B. Carbothermal preparation of silicon nitride: Influence of starting material and synthesis parameters. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 3, p. 532-539, 1992.
- 19 - REIS, V.L.; COSTA, A.S.; GRECA, M.C. Síntese de nitreto de silício por amonólise do tetracloreto de silício em fase líquida - 1ª parte. in: *Anais do 36º Congresso Bras. de Cerâmica*, v. 1, p. 279-286, 7 a 10 de junho de 1992.
- 20 - MARTINS, J.R.S.; REZENDE, M.C.; SILVA, C.R.M. Síntese do pó de nitreto de silício fase alfa, para cerâmicas avançadas. in: *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. 1, p. 287-294, 7 a 10 de junho de 1992.
- 21 - KUBO, N.; FUTAKI, S. and SHIRAISHI, K.. Synthesis of Ultrafine Si₃N₄ Powder Using the Plasma Process and Powder Characterization. In **Silicon Nitride – 1**. Edited by SÔMIYAS, S.; MITOMO, M. and YOSHIMURA, M.. Elsevier Applied Science, 93-106 – 1990.
- 22 - YAMADA, T. Effects of powder characteristics on sintering behavior of silicon nitride. In: *Eds. Hoffman, M.J.; Becher, P.F.; Petzow, G. Proc. Intern. Conf. Silicon Nitride – Based Ceramics – Stuttgart*, 1993.
- 23 - KUNZ, K.P.; SARIN, V.K.; DAVIS, R.F.; BRYAN, S.R. Self – diffusions of silicon – 30 and nitrogen – 15 in a phase silicon nitride. *Mat. Sci. Eng.*, A105-106, p. 47-54, 1988.
- 24 - KIJIMA, K.; SHIRASAKI, S. Nitrogen self – diffusion in silicon nitride. *J. Chem. Phys.*, v. 65, n. 7, p. 2668-2671, 1976.
- 25 - MORAIS, D.S. *Cinética e mecanismo de oxidação de cerâmicas à base de nitreto de silício com adição de terras raras*. São Paulo: 1998. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Univ. São Paulo.
- 26 - ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WÖTTING, G. Review – Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction – bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, v. 22, p. 3041-3086, 1987.

- 27 - FATE, W.A. High-temperature elastic moduli of polycrystalline silicon nitride. *J. Appl. Phys.*, v. 46, n. 6, p. 2375-2377, 1975.
- 28 - CINIBULK, M.K.; KLEEBE, H.-J.; SCHNEIDER, G.A.; RÜHLE, M. Amorphous intergranular films in silicon nitride ceramics quenched from high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 11, p. 2801-2808, 1993.
- 29 - HACKLEY, V.A.; PAK, U.; KIM, B.-H.; MALGHAN, S.G. Aqueous processing of sintered reaction-bonded silicon nitride: I, dispersion properties of silicon powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, p. 1781-1788, 1997.
- 30 - GIACHELLO, A.; MARTINENGO, P.C.; TOMMASINI, G. Sintering and properties of silicon nitride containing Y_2O_3 and MgO. *Ceram. Bull.*, v. 59, p. 1212-1215, 1980.
- 31 - BOWEN, L.J.; CARRUTHERS, T.G.; BROOK, R.J. Hot pressing of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Li_2O as additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 61, n. 7-8, p. 335-339, 1978.
- 32 - SHIMADA, M.; TANAKA, A.; YAMADA, T. Temperature dependence of K_{IC} on high - pressure hot - pressed Si_3N_4 without additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 7, C-48, 1982.
- 33 - TEGMAN, R.; SWEDEN, R. Hot isostatic pressing of Si_3N_4 . *Interceram.*, v. 1, p. 22-28, 1985.
- 34 - LEE, W.-H.; KIM, H.-E.; CHO, S.-J. Microstructural evolution of gas-pressure-sintered Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a sintering aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 10, p. 2737-2740, 1997.
- 35 - YANG, J.; HIRANO, T.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. The effects of oxide additions on the microstructure and R - curve behavior of in - situ reinforced silicon nitride. *Scr. Mater.*, v. 31, p. 1135-1141, 1997.
- 36 - MITOMO, M.; YANG, N.; KISHI, V.; BANDO, Y. Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of Si_3N_4 . *J. Mat. Sci.*, v. 23, p. 3413-3419, 1988.
- 37 - BONNELL, D.A.; RÜHLE, M.; TIEN, T.-Y. Redistribution of aluminum ions during processing of sialon ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n. 8, p. 623-627, 1986.
- 38 - 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. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 11, p. 2831-2840, 1998.
- 39 - HWANG, S.-L.; BECHER P.F.; LIN, H.-T. Desintering process in the gas-pressure sintering of silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, p. 329-335, 1997.

- 40 - CINIBULK, M.K.; THOMAS, G.; JOHNSON, S.M. Strength and creep behavior of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2050-2055, 1992.
- 41 - SUN, W.Y.; TU, H.Y.; WANG, P.L.; YAN, D.S. Nitrogen-rich liquid phase regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) systems. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 789-796, 1997.
- 42 - KUZJUK VI S, A.; ISHIZAKI, K. Sintering of silicon nitride with $YAlO_3$ additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 9, p. 2373-2375, 1993.
- 43 - CHOI, H.-J.; KIM, Y.-W.; LEE, J.-G. High temperature strength and oxidation behavior of $Er_2Si_2O_7-Si_3N_4$ ceramics. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 15, p. 282-284, 1996.
- 44 - SIGULINSKI, F.; BO KOVI, S. Phase composition and fracture toughness of $Si_3N_4-ZrO_2$ with CeO_2 additions. *Ceram. Intern.*, v. 25, p. 41-47, 1999.
- 45 - KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and HILLMAN, D. H.. "Introduction to Ceramics." Second Edition. John Wiley & Sons, N. York, (1976).
- 46 - GERMAN, R. M.. **Sintering Theory and Practice**. New York - Wiley - Interscience, 1996.
- 47 - McCOLM, I.J. **Ceramic Hardness**. New York and London, Plenum Press, 1990.
- 48 - WEISS, J.; KAYSSER, W.A. Liquid phase sintering. In: Progress in nitrogen ceramics. Riley, R. (Ed.), Martinus Publishers, Boston, MA, p.169-186, 1983.
- 49 - IZHEVSKIY, V.A.; GÉNOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C. Review article: RE-Sialon α/β - composites. Formation, thermal stability, phase relationships, reaction densification. *Cerâmica*, v. 45, n.291, p. 5-23, 1999.
- 50 - CORNELISSEN, B.E.; DAUSKARDT, R.H.; RITCHIE, R.O.; THOMAS, G. Cyclic fatigue behavior and fracture toughness of silicon nitride ceramics sintered with rare-earth oxides. *Acta Metall. Mater.*, v. 42, n. 9, p. 3055-3064, 1994.
- 51 - WANG, C.-M.; PAN, X.; HOFFMANN, M. J.; CANNON, R.M.; RÜHLE, M. Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 3, p. 788-792, 1996.
- 52 - LEWIS, M.H.; POWELL, B.D.; DREW, P.; LUMBY, R.L.; NORTH, B.; TAYLOR, A.J. Formation of single-phase Si-Al-O-N ceramics. *J. Mat. Sci.*, v. 12, n. 1, p. 61-74, 1977.
- 53 - JACK, K.H. Silicon nitride, sialons, and related ceramics. **Ceramics and civilizations - High technology ceramics**, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, v. 3, p. 259-288, 1986.
- 54 - GRESKOVICH, C.; O'CLAIR, C. Effect of impurities on sintering Si_3N_4 containing MgO or Y_2O_3 additives. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 57, n. 11, p. 1055-1056, 1978.

- 55 - WÖTTING, G.; ZIEGLER, G. Powder characteristics and sintering behaviour of Si_3N_4 -powders. *Powder Metall. Intern.*, v. 18, n. 1, p. 25-32, 1986.
- 56 - LOEHMAN, R.E.; ROWCLIFFE, D.J. Sintering of Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 63, n. 3-4, p. 144-148.
- 57 - ZHAO, J.; HARMER, M.P. Effect of pore distribution on microstructure development: II First- and second-generation pores. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n. 7, p. 530-539, 1988.
- 58 - DREW, P.; LEWIS, M.H. The microstructures of silicon nitride ceramics during hot pressing transformations. *J. Mater. Sci.*, v. 9, p. 261-269, 1974.
- 59 - LANGE, F.F. Fabrication and properties of dense polyphase silicon nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 62, n. 12, p. 1369-1374, 1983.
- 60 - KNOCH, H.; GAZZA, G.E. On the α to β Phase transformation and grain growth during hot-pressing of Si_3N_4 containing MgO. *Ceramurgia Int.*, v. 6, n. 2, p. 51-56, 1980.
- 61 - WÖTTING, G.; KANKA, B.; ZIEGLER, G. Non - oxide technical and engineering ceramics. Ed. By S. Hampshire, Elsevier, London - New York, 83-94, 1986.
- 62 - HIMSOLT, G.; KNOCH, H.; HUEBNER, H.; KLEINLEIN, F.W. Mechanical-properties of hot-pressed silicon-nitride with different grain structures. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 62, n.1-2, p. 29-32, 1979.
- 63 - SILVA, R.R.F. *Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema Si_3N_4 - CeO_2 - AlN* . Portugal: 1992. Tese (Doutoramento) - Universidade de Aveiro.
- 64 - BERNARD-GRANGER, G.; CRAMPON, J.; DUCLOS, R.; CALES, B. Glassy grain-boundary phase crystallization of silicon nitride: Kinetics and phase development. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 1362-65, 1995.
- 65 - OYAMA, Y. Solid solution in the ternary system, Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 . *Japan J. Appl. Phys.*, v. 11, p. 750-751, 1972.
- 66 - HASEGAWA, Y.T.; HIROTA, K.; OKAMURA, F.L.; TANAKA, H. Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes. *Informativo INT*, v. 20, n. 21, p. 28-41, 1988.
- 67 - KOHATSU, I.; McCAULEY, W. Re-examination of the crystal structure of α - Si_3N_4 . *Mat. Res. Bull.*, v. 9, p. 917-920, 1974.
- 68 - HAVIAR, M.; JOHANNESSEN, Ø. Unit-cell dimensions of β' -sialons. *Adv. Ceram. Mat.*, v. 3, n. 4, p. 405-407, 1988.
- 69 - TSUGE, A.; NISHIDA, K. High strength hot-pressed Si_3N_4 with concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 additions. *Ceram. Bull.*, v. 57, n. 4, p. 425-431, 1978.

- 70 - LOONG, C.-K.; RICHARDSON Jr, J.W.; SUZUKI, S.; OZAWA, M. Crystal phase and phonon densities of status of β' -SiAlON ceramics, $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 \leq z \leq 4$). *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 12, p. 3250-3256, 1996.
- 71 - KIM, N.-K.; KIM, D.-Y.; KRANMANN, A.; BISCHOFF, E.; KANG, S.-J. L. Variation of aluminium concentration in β' -sialon grains formed during liquid-phase sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. *J. Mat. Sci.*, v. 28, p. 4355-4358, 1993.
- 72 - OLSSON, P.-O.; EKSTRÖM, T. HIP-sintered β - and mixed α - β sialons densified with Y_2O_3 and La_2O_3 additions. *J. Mat. Sci.*, v. 25, p. 1824-1832, 1990.
- 73 - NORDBERG, L.-O.; NYGREN, M.; KÄLL, P.-O.; SHEN, Z. Stability and oxidation properties of RE- α -sialon ceramics (RE = Y, Nd, Sm, Yb). *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, p. 1461-1470, 1998.
- 74 - EKSTRÖM, T.; NYGREN, M. SiAlON ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 11, p. 3072-3080, 1995.
- 75 - MANDAL, H.; CAMUSCU, N.; THOMPSON, D.P. Comparison of the effectiveness of rare-earth sintering additives on the high-temperature stability of α -sialon ceramics. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 5901-5909, 1995.
- 76 - SUN, W.-Y.; TIEN, T.-Y.; YEN, T.-S. Solubility limits of α' -SiAlON solid solutions in the system Si, Al, Y/N, O. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 10, p. 2547-2550, 1991.
- 77 - LEWIS, M.H. Crystallization of boundary phase in silicon nitride and SiAlON ceramics. in: Proceeding of the International Conference on Silicon Nitride – Based Ceramics. Stuttgart, october 4-6, 1993. Hoffman, M.J.; Becher, P.F.; Petzow, G. (eds.), p. 333-337.
- 78 - UKYO, Y.; SUGIYAMA, N.; WADA, S. Thermal stability of Y- α' -sialon prepared from $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 102, n. 8, p. 713-717, 1994.
- 79 - SHEN, Z.; NYGREN, M.; HÅLENIUS, U. Absorption spectra of rare-earth-doped α -sialon ceramics. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 16, p. 263-266, 1997.
- 80 - CAMUSCU, N.; THOMPSON, D. P.; MANDAL, H. Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sialon transformation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 599-613, 1997.
- 81 - FALK, L. K. L.; SHEN, Z.-J.; EKSTRÖM, T. Microstructural stability of duplex α - β -Sialon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, p. 1099-1112, 1997.
- 82 - MANDAL, H.; THOMPSON, D.P.; EKSTRÖM, T. Reversible $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sialon transformation in heat-treated sialon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 12, p. 421-429, 1993.

- 83 - HAVIAR, M.; LEN É Š, Z.; HERBERTSSON, H. The stability of yttrium α -SiAlON and β -SiAlON at high pressure and high temperature. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 16, p. 236-238, 1997.
- 84 - UKYO, Y.; WADA, S. Sintering reaction in the system Si_3N_4 - Y_2O_3 -AlN. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 102, n. 7, p. 623-626, 1994.
- 85 - SUGIYAMA, N.; UKYO, Y.; WADA, S. Phase relations between α' - β' -sialons in Si_3N_4 (- SiO_2)-AlN- Y_2O_3 system. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 101, n. 7, p. 729-732, 1993.
- 86 - SUGIYAMA, N.; UKYO, Y.; WADA, S. Thermal stability of phases in Si_3N_4 (- SiO_2)-AlN- Y_2O_3 system. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 102, n. 2, p. 145-148, 1994.
- 87 - BESSON, J.-L.; BILLIERES, D.; ROUXEL, T.; GOURSAT, P.; FLYNN, R.; HAMPSHIRE, S. Crystallization and properties of a Si-Y-Al-O-N glass-ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 8, p. 2103-2105, 1993.
- 88 - KOMEYA, K. Development of nitrogen ceramics. *Ceram. Bull.*, v. 63, n.9, p. 1158-1164, 1984.
- 89 - HWANG, C.J.; SUSNITZKY, D.W.; NEWMAN, R.A., BEAMAN, D.R.; PYZIK, A.J. Controlled crystallization in self-reinforced silicon nitride with Y_2O_3 , SrO, and CaO: Crystallization behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 11, p. 3072-3080, 1995.
- 90 - GREIL, P.; BRESSIANI, J.C.; PETZOW, G. Crystallization of Y-Al-garnet in pressureless sintered β -sialon materials. In: Somija, S.; Kanai, E.; Audo, K. (Eds.) *Ceram. Mater. Compon. Eng.*, Tokyo, Japan, 1983, p.228-235.
- 91 - VOMACKA, P.; BABUSHKIN, O. Crystallization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from an Oxynitride glass monitored by high-temperature X-ray diffractometry. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 1263-1269, 1996 .
- 92 - CINIBULK, M.K.; THOMAS, G.; JOHNSON, S.M. Fabrication and secondary-phase crystallization of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2037-2043, 1992.
- 93 - LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; McMURDIE, F.H. Phase diagrams for ceramists – 1969 Supplement (Figures 2067-4149). *The Am. Ceram. Sci.*, inc., p. 165, 1969.
- 94 - KOLITSCH, U.; SEIFERT, H.J.; ALDINGER, F. Phase relationships in the systems RE_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 (RE = Rare Earth element, Y, and Sc). . *J.Phase Equilibria*, v. 19, n. 5, p. 426-433, 1998.
- 95 - GAUCKLER, L.J.; LUKAS, H.L.; PETZOW, G. Contribution to the phase diagram Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.-Disc. Not.*, v. 58, n. 7-8, p. 346-347, 1975.

- 96 - LIDDELL, K.; MANDAL, H.; THOMPSON, D.P. X-ray data for new Y-Si-Al-O-N glass ceramics. 781-7.
- 97 - QUINN, J.B.; QUINN, G.D. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. *J. Mat. Sci.*, v. 32, p. 4331-4346, 1997.
- 98 - IOST, A.; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? *J. Mat. Sci.*, v. 31, p. 3573-3577, 1996.
- 99 - DUSZA, J.; STEEN, M. Microhardness load size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 11, p. 3022-3024, 1998.
- 100 - YURKOV, A.L.; BREVAL, E.; BRADT, R.C. Cracking during indentation in Sialon-based ceramics: kinetic microhardness and acoustic emission. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 15, p. 987-990, 1996.
- 101 - GRESKOVICH, C.; YEH, H.C. Hardness of dense β -Si₃N₄. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 2, p. 657-659, 1983.
- 102 - BABINI, G.N.; BELLOSI, A.; GALASSI, C. Characterization of hot-pressed silicon nitride-based materials by microhardness measurements. *J. Mat. Sci.*, v. 22, p. 1687-1693, 1987.
- 103 - WILLEMS, H.X.; VAN HAL, P.F.; DE WITH, G.; METSELAAR, R. Mechanical properties of γ -aluminium oxynitride. *J. Mat. Sci.*, v. 28, p. 6185-6189, 1993.
- 104 - HAMPSHIRE, S.; DREW, R.A.L.; JACK, K.H. Viscosities, glass-transition temperatures, and microhardness of Y-Si-Al-O-N glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 67, n. 3, C46-C47, 1984.
- 105 - MESSIER, D.R.; BROZ, A. Microhardness and elastic-moduli of Si-Y-Al-O-N glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 65, n. 8, C-123, 1982.
- 106 - HOMENY, J.; McGARRY, D.L. Preparation and mechanical-properties of Mg-Al-Si-O-N glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 67, n. 11, C-225-C-227, 1984.
- 107 - CHATFIELD, C.; EKSTRÖM, T.; MIKUS, M. Microstructural investigation of alpha-beta yttrium sialon materials. *J. Mat. Sci.*, v. 21, p. 2297-2307, 1986.
- 108 - TANAKA, I.; PEZZOTTI, G.; OKAMOTO, T.; MIYAMOTO, Y.; KOIZUMI, M. Hot isostatic press sintering and properties of silicon-nitride without additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 9, p. 1656-1660, 1989.
- 109 - UCHIDA, N.; KOIZUMI, M.; SHIMADA, M. *Comm. Am. Ceram. Soc.*, v. 68: C-38-C-40, 1985.
- 110 - NIIHARA, K.; HIRAI, T. Hot hardness of CVD-Si₃N₄ to 1500 °C. *Powder Metall. Int.*, v. 16, n. 5, 223-226, 1984.

- 111 - LEE, S.K.; LEE, K.S.; LAWN, B.R.; KIM, D.K. Effect of starting powder on damage resistance of silicon nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 8, p. 2061-2070, 1998.
- 112 - PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. Brasil, Br.: Hermus (Ed.), 1997.
- 113 - RICHERSON, D. W.. "Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Design". Second Edition (1992).
- 114 - DUSZA, J. Comparison of fracture toughness testing methods applied to Si_3N_4 + Si_3N_4 -whisker system. *Scr. Metall. Mater.*, v. 26, p. 337-342, 1992.
- 115 - RUDNAYOVÁ, E.; DUSZA, J.; KUPKOVÁ, M. Comparison of fracture toughness measuring methods applied on silicon nitride ceramics. *J. Phys.IV. Coll.*, v. 3, C7, p. 1273-1276, 1993.
- 116 - SAKAGUCHI, S.; MURAYAMA, N.; KODAMA, Y.; WAKAI, F. R-curve measurement of silicon nitride ceramics using single-edge notched beam specimens. *J. Mat. Sci.*, v. 29, p. 5183-5187, 1994.
- 117 - SALEM, J.A.; SHANNON Jr, J.L. Fracture toughness of Si_3N_4 measured with short bar chevron-notched specimens. *J. Mat. Sci.*, v. 22, p. 321-324, 1987.
- 118 - BAR-ON, I.; BARATTA, F.I.; CHO, K. Crack stability and its effect on fracture toughness of hot-pressed silicon nitride beam specimens. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 9, p. 2300-2308, 1996.
- 119 - CHOI, S.R.; SANDERS, W.A.; SALEM, J.A.; TIKARE, V. Young's modulus, strength and fracture toughness as a function of density of in situ toughened silicon nitride with 4 wt% scandia. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 276-278, 1995.
- 120 - KURTH, R.; LAWLOR, B.F.; STOCKMANN, Y.J.; STEINBRECH, R.W. Toughness determination from stable growth of long and short cracks in Si_3N_4 ceramics. *Fract. Mechan. Ceram.*, v. 11, p. 151-162, 1996.
- 121 - KIM, Y.W.; MITOMO, M.; HIROSAKI, N. R-curve behaviour of sintered silicon nitride. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 4043-4048, 1995.
- 122 - PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1. Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mat. Sci. Technol.*, v. 5, p. 865-872, 1989.
- 123 - LAWN, B.; WILSHAW, R. Indentation fracture - Principles and applications. *J. Mat. Sci.*, v. 10, n. 6, p. 1049-1081, 1975.
- 124 - COOK, R.F.; PHARR, G.M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 4, p. 787-817, 1990.

- 125 - NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 2, p. 221-223, 1983.
- 126 - LIANG, K.M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *J. Mat. Sci.*, v. 25, p. 207-214, 1990.
- 127 - SHETTY, D.K.; WRIGHT, I.G.; MINCER, P.N.; CLAUER, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mat. Sci.*, v. 20, p. 1873-1882, 1985.
- 128 - PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2. Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Mat. Sci. Technol.*, v. 5, p. 961-976, 1989.
- 129 - LAWN, B.; EVANS, A.G.; MARSHALL, D.B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 63, n. 9-10, p. 574-581, 1980.
- 130 - CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G.R.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.64, n. 9, p. 539-543, 1981.
- 131 - LEE, K.-M.; LEE, W.-H.; KOH, Y.-H.; CHOI, J.-J.; KIM, H.-E.; BAEK, S.S. Microstructural evolution and mechanical properties of gas-pressure-sintered Si₃N₄ with Yb₂O₃ as a sintering aid. *J. Mater. Res.*, v. 14, n. 5, p. 1904-1909, 1999.
- 132 - XU, H.H.K.; JAHANMIR, S.; IVES, L.K.; JOB, L.S.; RITCHIE, K.T. Short-crack toughness and abrasive machining of silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 12, p. 3055-3064, 1996.
- 133 - DUAILIBI FILHO, J. *Efeito da adição do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitrato de silício*. São Paulo: 1994. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 134 - OHJI, T.; HIRAO, K.; KANZAKI, S. Fracture resistance behavior of highly anisotropic silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 11, p. 3125-3128, 1995.
- 135 - ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 64, n. 9, p.533-538, 1981.
- 136 - MITOMO, M.; NISHIMURA, T.; TSUTSUMI, M. Crack healing in silicon nitride and alumina ceramics. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 15, p. 1976-1978, 1996.
- 137 - COOK, S.G.; KING, J.E.; LITTLE, J.A. Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC, Si₃N₄, and sialon ceramics. *Mat. Sci. Techn.*, v. 11, p. 1093-1098, 1995.
- 138 - CHOI, G.; HORIBE, S.; KAWABE, Y. Cyclic fatigue in silicon nitride ceramics. *Acta Metall. Mat.*, v. 42, n. 4, p. 1407-1412, 1994.

- 139 - LUO, X.-T.; YUAN, R.-Z. Preparation and toughening characterization of high fracture toughness Si_3N_4 ceramic with rodlike structure. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 16, p. 1216-1218, 1997.
- 140 - ŠAJGALÍK, P.; DUSZA, J.; HOFFMANN, M.J. Relationship between microstructure, toughening mechanisms, and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 10, p. 2619-2624, 1995.
- 141 - FABER, K.T.; EVANS, A.G. Crack deflection process-I. Theory. *Acta Metall.*, v. 31, n. 4, p. 565-576, 1983.
- 142 - SHEN, Z.; EKSTRÖM, T.; NYGREN, M. Homogeneity region and thermal stability of neodymium-doped α -sialon ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 3, p. 721-732, 1996.
- 143 - EKSTRÖM, T.; KÄLL, P.-O.; NYGREN, M.; OLSSON, P.-O. Mixed α - and β -(Si-Al-O-N) materials with Yttria and Neodymia additions. *Mat. Sci. Engin.*, A105/106, p. 161-168, 1988.
- 144 - 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. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 11, p. 2821-2830, 1998.
- 145 - LIU, S.-Y.; CHEN I-W. High temperature crack growth in silicon nitride under static and cyclic loading: short-crack behavior and brittle-ductile transition. *Acta Mater.*, v. 44, n. 5, p. 2079-2092, 1996.
- 146 - KONDO, N.; SATO, E.; OHJI, T.; WAKAI, F.; YAMAGIWA, M.; NISHIOKA, T.; YAMAKAWA, A. Indentation cracks in superplastically deformed silicon nitride consisting of strongly aligned rod-shaped grains. *Mat. Sci. Eng.*, A244, p. 161-167, 1998.
- 147 - BULJAN, S.T.; BALDONI, J.G.; HUCKABEE, M.L. Si_3N_4 -SiC composites. *Ceram. Bull.*, v. 66, n. 2, p. 347-352, 1987.
- 148 - LEE, D.D.; KANG, S.J.L.; PETZOW, G.; YOON, D.N. Effect of α to β (β') phase transition on the sintering of silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 3, p. 767-769, 1990.
- 149 - DRESSLER, W.; KLEEBE, H.J.; HOFFMAN, M.J.; RÜHLE, M. PETZOW, G. Model experiments concerning abnormal grain growth in silicon nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 3-14, 1996.
- 150 - LEWIS, M.H.; BHATTI, A.R.; LUMBY, R.J.; NORTH, B. The microstructure of sintered Si-Al-O-N ceramics. *J. Mat. Sci.*, v. 15, p. 103-113, 1980.

- 151 - BRESSIANI, J.C. *Untersuchung der glasphasenkristallisation in Y_2O_3 - haltigen β -sialonkeramiken*. Stuttgart: 1984. Tese (Doutoramento). Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart.
- 152 - BODUR, C.T. R-curves of an yttria- and alumina-doped hot-pressed silicon nitride ceramic at 1200 °C and room temperature. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 980-988, 1995.
- 153 - KLEMM, H.; PEZZOTTI, G. Fracture toughness and time-dependent strength behavior of low-doped silicon nitrides for applications at 1400°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 2, p. 553-561, 1994.
- 154 - SHIGEGAKI, Y.; INAMURA, T.; SUZUKI, A.; SASA, T. High temperature fatigue properties of silicon nitride in nitrogen atmosphere. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, n. 287, p. 461-466, 1993.
- 155 - CHO, S.-J.; HUH, Y.-H.; KAWASHIMA, N.; KUROYAMA, T.; OGAWA, T. Effects of grinding conditions on flexural strength of Si_3N_4 . *J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 1141-1143, 1995.
- 156 - TANI, E.; UMEBAYASHI, S.; KISHI, K.; KOBAYASHI, K.; NISHIJIMA, M. Effect of size of grains with fibre-like structure of Si_3N_4 on fracture toughness. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 4, p.1454-1456, 1985.
- 157 - Dynamic Mechanical Analyser – DMA 242 – Instruction Manual.
- 158 - CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics - Ed. John Wiley & Sons, USA, 1997.
- 159 - TANI, E.; UMEBAYASHI, S.; KISHI, K.; KOBAYASHI, K.; NISHIJIMA, M. Gas pressure sintering of Si_3N_4 with concurrent addition of Al_2O_3 and 5 wt% rare earth oxide: High fracture toughness Si_3N_4 with fiber-like structure. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 65, n. 9, p. 1131-1135, 1986.