



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE
NITRETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE COMO ADITIVOS
ÓXIDOS DE CÉRIO E ALUMÍNIO**

JULIANA MARCHI

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

**Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani**

São Paulo

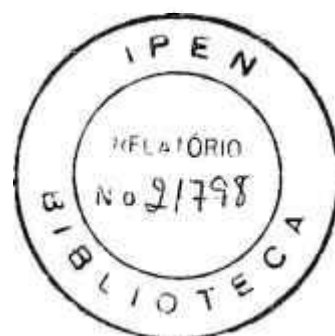
1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO
UTILIZANDO-SE COMO ADITIVOS ÓXIDOS DE CÉRIO E ALUMÍNIO**

JULIANA MARCHI



Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear- Materiais

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

1999

Ao meu pai, Álvaro, pelo gérmen do
interesse pela pesquisa científica,
formação recebida através de
grandes discussões *ad infinitum*,
que ficarão registradas comigo para todo o sempre.

À minha mãe, Flávia, acima de tudo
companheira, pelo incentivo,
apoio, carinho e dedicação,
sobretudo nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, por ser mais do que uma orientadora: uma escola de vida.

Ao IPEN, pela oportunidade do aprendizado. Ao Dr. José Carlos Bressiani, por ter tornado possível a viabilidade deste projeto.

Ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização de parte dos ensaios de dureza Vickers.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização de parte das análises de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Tecnológico da Marinha – SP – pela realização de parte dos ensaios de dureza Vickers.

Ao Laboratório de Difração de raios-X do IPEN, pela realização de parte das análises e discussões durante todo o trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos, Pronex e PADCT-novos materiais, pelo suporte financeiro.

A todos os colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPEN, especialmente a Rosa Maria da Rocha Pasotti, Vanderlei Ferreira e Luis Antônio Gênova, pelas inúmeras discussões e sugestões feitas no decorrer deste trabalho.

Aos colegas Celso V. Moraes, pelas análises microscópicas, Nildemar A. Ferreira, pelas análises por microscopia eletrônica de transmissão, e Glauson A. Machado, pelo suporte multi-facetado.

A todos os meus amigos e colegas do IPEN que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO UTILIZANDO-SE COMO ADITIVOS ÓXIDOS DE CÉRIO E ALUMÍNIO

Juliana Marchi

RESUMO

Nitreto de silício é um material cerâmico que, devido às suas características singulares, pode ser utilizado para fins estruturais, em componentes de motores automotivos, ferramentas de corte, refratários, entre muitas outras aplicações. Para que estas cerâmicas possuam alta densidade após a sinterização, faz-se necessário o uso de aditivos formadores de fase líquida. Durante a sinterização, o mecanismo de densificação envolve solução-reprecipitação, acompanhada pela transformação $\alpha \rightarrow \beta$ nitreto de silício.

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento de sinterização e as propriedades mecânicas à temperatura ambiente de cerâmicas à base de nitreto de silício sinterizadas sem aplicação de pressão a 1750° C/1hora. Utilizou-se alumina com diferentes tamanhos médios de partículas, e óxido de cério como aditivos de densificação. Variou-se a concentração de aditivos entre 2,5 e 10 % peso, e, mantendo a quantidade fixa em 10%, variou-se a proporção entre os óxidos adicionados. A caracterização microestrutural foi avaliada utilizando-se as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Ensaio de dureza Vickers foram realizados com aplicação de diferentes cargas, à partir dos quais determinou-se a tenacidade à fratura do material.

Os resultados obtidos indicam que a quantidade mínima de aditivos para que se obtenha corpos densos e com boas propriedades mecânicas deve ser 7,5% peso, sendo que os melhores resultados foram obtidos para composições contendo 10% de aditivos. A melhor proporção entre os aditivos foi a de 3 Ce₂O₃ :1 Al₂O₃. O tamanho médio de partículas da alumina não interfere significativamente na densificação do nitreto de silício, observando-se uma variação microestrutural devido a diferentes composições das matérias primas utilizadas.

Observou-se segregação de aditivos próximo à superfície das amostras, alterando as fases cristalinas e a composição química, com influência nas propriedades mecânicas do material sinterizado.

SINTERING OF SILICON NITRIDE BASED CERAMICS CONTAINING CERIA AND ALUMINA

Juliana Marchi

ABSTRACT

Silicon nitride is a ceramic material that, due to its unique properties, can be used for structural purposes in automotive engine components, cutting tools, refractories, and many other applications. To achieve high density, additives are usually used leading to a liquid phase formation during sintering. The densification mechanism involves silicon nitride $\alpha \rightarrow \beta$ transformation during a solution-reprecipitation process.

In this work the sintering behavior of pressureless sintered silicon nitride was studied. Alumina with different mean particle sizes and cerium oxide were added to help the densification. The concentration of additives were varied from 2.5 to 10 wt%, and different additive ratios were used by fixing the total amount at 10 wt%. Samples were sintered at 1750°C for 1 hour, and mechanical properties were evaluated at room temperature. The microstructure characteristics were evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The material fracture toughness was determined after performing the Vickers hardness tests.

The results indicate that high density materials with good mechanical properties can be obtained if a minimum of 7.5 weight % of additives is kept. The best results were achieved for materials containing 10 weight % of additives. The alumina mean particle size does not significantly interfere in the densification of silicon nitride, but microstructural variations were observed due to differences in the raw material compositions.

Additive segregation occurs near the material surface, leading to changes in crystalline phases and chemical compositions, with significant influence in the mechanical properties of sintered materials.

3. OBJETIVO.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1. Materiais	54
4.2. Metodologia	57
4.2.1. Caracterização das matérias primas e misturas estudadas	58
4.2.2. Processamento	58
4.2.3. Sinterização	59
4.2.4. Caracterização do material sinterizado	60
4.2.4.1. Densidade	60
4.2.4.2. Fases cristalinas	61
4.2.4.3. Microestrutura	61
4.2.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura	61
4.2.4.3.2. Composição química	62
4.2.4.4. Propriedades mecânicas a temperatura ambiente	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1. Composições estudadas	67
5.2. Caracterização das matérias primas e misturas estudadas	70
5.3. Sinterização	74
5.3.1. Estudos de dilatometria	75
5.3.2. Densidade em forno de resistência de grafite	83
5.4. Difração de raios-X	85
5.5. Microscopia eletrônica de varredura	87
5.6. Propriedades mecânicas	95
5.6.1. Determinação da carga crítica	95
5.6.2. Determinação do tipo de trinca	95
5.6.3. Determinação dos valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura	97
5.7. Análise de segregação de aditivos	106
5.7.1. Espectroscopia de energia dispersiva	106
5.7.1.1. Estudo das relações entre as porcentagens atômicas dos elementos	106
5.7.1.2. Composição química	108
5.7.2. Difração de raios-X	114
6. CONCLUSÕES	128
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

“Todo aquele que se julgue incapaz de, por assim dizer, usar antolhos ou de se apegar à idéia de que o destino de sua alma depende de ele formular determinada conjectura e precisamente essa, a tal altura de tal manuscrito, fará melhor em permanecer alheio ao trabalho científico. Ele jamais sentirá o que se pode chamar a “experiência” viva da ciência. Sem essa embriaguez singular, de que zombam todos os que se mantêm afastados da ciência, sem essa paixão, sem essa certeza de que “milhares de anos se escoarão em silêncio” se você não for capaz de formular aquela conjectura; sem isso, você não possuirá jamais a vocação de cientista e melhor será que se dedique a outra atividade. Com efeito, para o homem, enquanto homem, nada tem valor a menos que ele *possa fazê-lo com paixão.*”

Max Weber *in* Ciência e Política, Duas Vocações.

Neste capítulo, apresenta-se a motivação maior para o estudo de cerâmicas à base de nitreto de silício, devido a sua enorme importância para fins estruturais.

1. Introdução

As cerâmicas estruturais à base de nitreto de silício são largamente utilizadas na indústria automobilística, ferramentas de corte, sensores magnéticos, entre muitas outras aplicações, principalmente na área de engenharia.

O nitreto de silício é um material que pode ter um desempenho promissor e alta resistência mecânica e à abrasão. Pode-se utilizar várias rotas de processamento, obtendo-se diversas microestruturas, cada qual favorecendo determinadas aplicações finais. O nitreto possui características singulares, propiciando o emprego em condições que envolvem alta temperatura, tais como baixa densidade, elevada dureza e resistência mecânica a altas temperaturas, ao choque térmico e à corrosão.

Durante as décadas de 50 e 60, as pesquisas envolvendo este material baseavam-se no desenvolvimento de técnicas de processamento para atingir materiais totalmente densos e com alta resistência mecânica, sobretudo a temperaturas elevadas. A dificuldade de processamento das cerâmicas covalentes, em geral, propiciou o desenvolvimento de novas rotas, tais como prensagem a quente e prensagem isostática a quente ^[1].

Uma das limitações da produção comercial de cerâmica à base de nitreto de silício para fins estruturais reside no alto custo do material ^[2]. Devido a este fato, a redução de custos pela melhoria e otimização do processamento é um dos objetivos mais importantes relacionados a esta área. Outro fator limitante consiste nos baixos valores de tenacidade à fratura dos materiais sinterizados.

Atualmente, é de fundamental importância o entendimento das relações entre as características e composição das matérias primas, processamento, sinterização, desenvolvimento microestrutural e microestrutura final de cerâmicas covalentes à base de nitreto de silício, para que se tenha um ajuste de propriedades adequado aos requisitos do sistema, de acordo com a sua aplicação ^[3].

Os estudos incluem não só a otimização dos métodos de síntese, obtendo-se nitreto de silício puro, com diâmetro médio de partículas controlado e outras características adequadas ^[4], como também o processamento do material, envolvendo a produção de

materiais com baixa tolerância dimensional e confiabilidade/reprodutibilidade e com custo compatível com a tecnologia empregada. Especial atenção deve ser dada quanto aos aditivos de sinterização, principalmente em relação à sua distribuição na matriz, e quantidade utilizada. O controle das fases secundárias presentes no material é de fundamental importância, para que as suas propriedades sejam otimizadas.

Em decorrência deste fato, podem ser desenvolvidos novos campos de aplicação para as cerâmicas à base de nitreto de silício, nas quais podem ser tão (ou mais) competitivas quanto outros materiais, fazendo com que seja considerado um dos mais promissores materiais cerâmicos para fins estruturais.

Vários óxidos de terras raras são estudados como aditivos de sinterização para cerâmicas à base de nitreto de silício. Entre eles, destaca-se o óxido de cério, que produz materiais com boas propriedades mecânicas e alta resistência à oxidação.

Neste capítulo, apresenta-se um breve resumo do desenvolvimento de cerâmicas à base de nitreto de silício, com suas principais aplicações, características, propriedades, estrutura cristalina e métodos de obtenção do pó. Especial enfoque é dado para a sinterização, discutindo-se modelos teóricos e seu comportamento em relação ao material em estudo, principalmente quanto às técnicas de sinterização, aditivos, formação de fase líquida, cinética, microestrutura e propriedades mecânicas a temperatura ambiente.

2.1 Desenvolvimento de nitreto de silício e mercado de cerâmicas avançadas

Nitreto de silício (Si_3N_4) é o primeiro material na família de nitretos desenvolvido para aplicações de engenharia. Inicialmente observado em 1857, só houve o desenvolvimento de utensílios refratários deste material em 1950 ^[5]. Nessa década, foi também usado em termopares, cadinhos para metais fundidos e bocais de foguete.

Em 1960, foi crescente o interesse por esse material (principalmente na Inglaterra) devido ao uso potencial em turbinas a gás. À partir desta época, foram realizados vários estudos de densificação do nitreto de silício, envolvendo novas rotas de processamento, aditivos de sinterização, desenvolvimento microestrutural e propriedades. Esses estudos são de fundamental importância para que sejam desenvolvidos melhores produtos, otimizando as suas características singulares.

A Figura 2.1 apresenta dados mundiais de vendas industriais de materiais cerâmicos, no ano de 1995 ^[6]. É apresentada a porcentagem de vendas e a produção (bilhões de dólares) para cada tipo de cerâmica. Considerando-se as aplicações das cerâmicas, a distribuição mundial das vendas é apresentada na Figura 2.2. Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se alumina, zircônia, carbetos e nitretos.

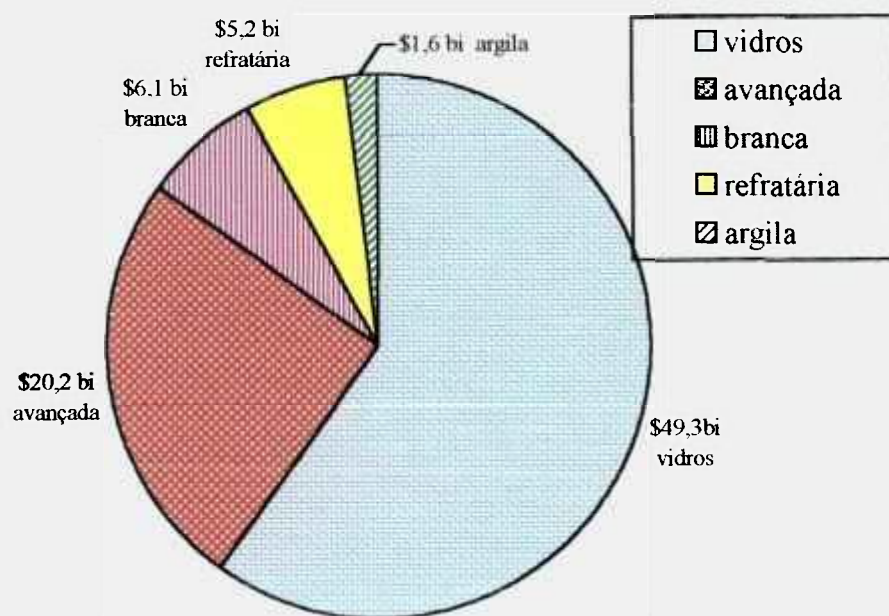


Figura 2.1: Vendas industriais no ano de 1995 (em bilhões de dólares)

2.1 Desenvolvimento de nitreto de silício e mercado de cerâmicas avançadas

Nitreto de silício (Si_3N_4) é o primeiro material na família de nitretos desenvolvido para aplicações de engenharia. Inicialmente observado em 1857, só houve o desenvolvimento de utensílios refratários deste material em 1950 ^[5]. Nessa década, foi também usado em termopares, cadinhos para metais fundidos e bocais de foguete.

Em 1960, foi crescente o interesse por esse material (principalmente na Inglaterra) devido ao uso potencial em turbinas a gás. À partir desta época, foram realizados vários estudos de densificação do nitreto de silício, envolvendo novas rotas de processamento, aditivos de sinterização, desenvolvimento microestrutural e propriedades. Esses estudos são de fundamental importância para que sejam desenvolvidos melhores produtos, otimizando as suas características singulares.

A Figura 2.1 apresenta dados mundiais de vendas industriais de materiais cerâmicos, no ano de 1995 ^[6]. É apresentada a porcentagem de vendas e a produção (bilhões de dólares) para cada tipo de cerâmica. Considerando-se as aplicações das cerâmicas, a distribuição mundial das vendas é apresentada na Figura 2.2. Dentre as cerâmicas avançadas, destacam-se alumina, zircônia, carbetos e nitretos.

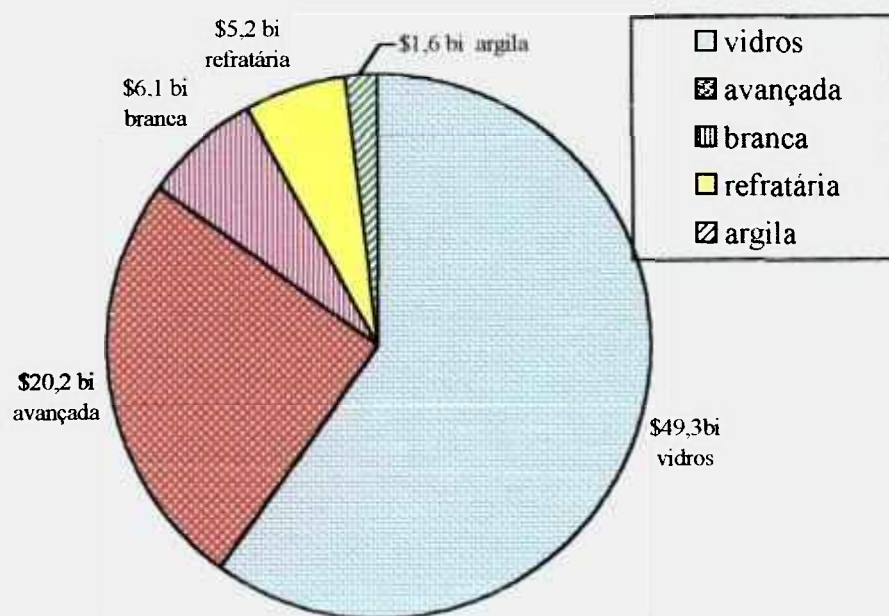


Figura 2.1: Vendas industriais no ano de 1995 (em bilhões de dólares)

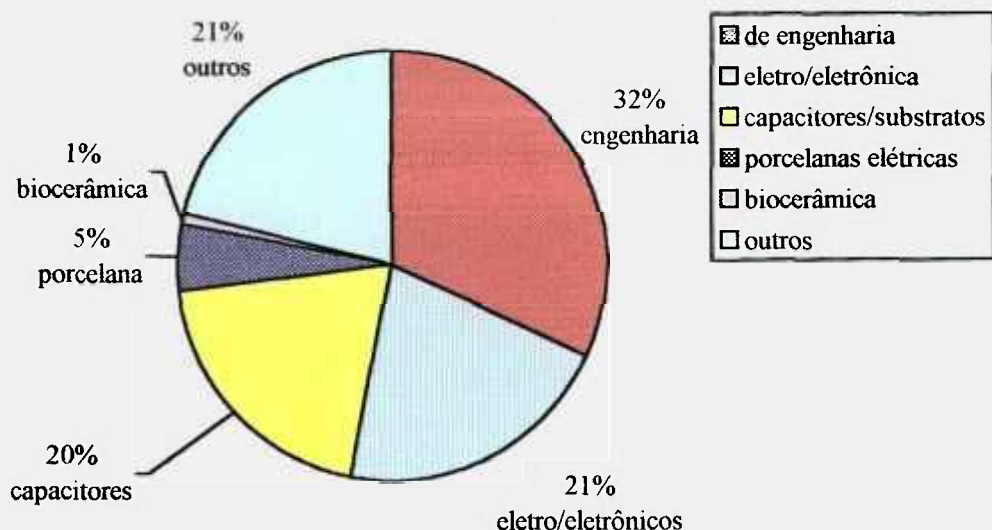


Figura 2.2: Distribuição mundial das vendas de cerâmica avançada de acordo com a aplicação

Os dados ^[6] referentes à produção anual das indústrias de cerâmica (Figura 2.3) mostram um crescimento acentuado: em 10 anos, a produção das indústrias cerâmicas teve um aumento de 140%, e a produção das indústrias de cerâmica avançada aumentou 180%.

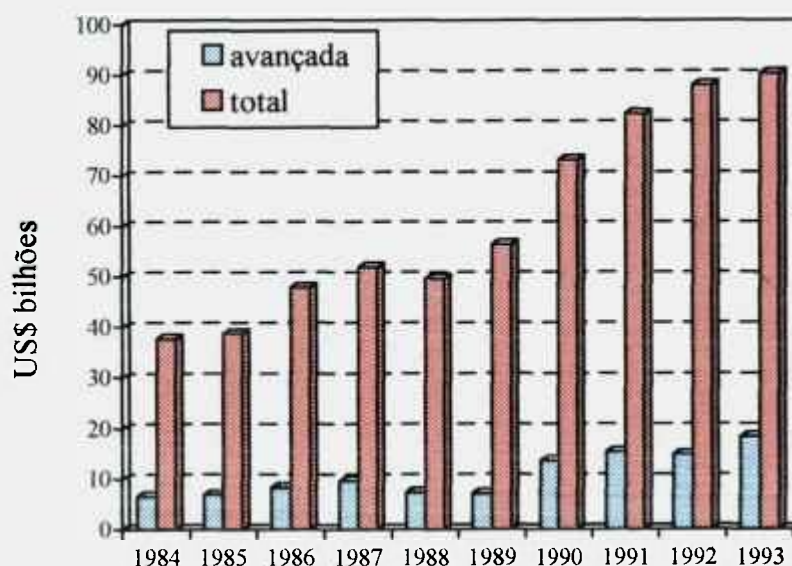


Figura 2.3: Produção (em US\$ bilhões) mundial anual das indústrias de cerâmica avançada e total ^[6]

A produção nacional de cerâmica avançada ^[7,8] apresenta uma distribuição de acordo com a Figura 2.4 (classificadas de acordo com a função).

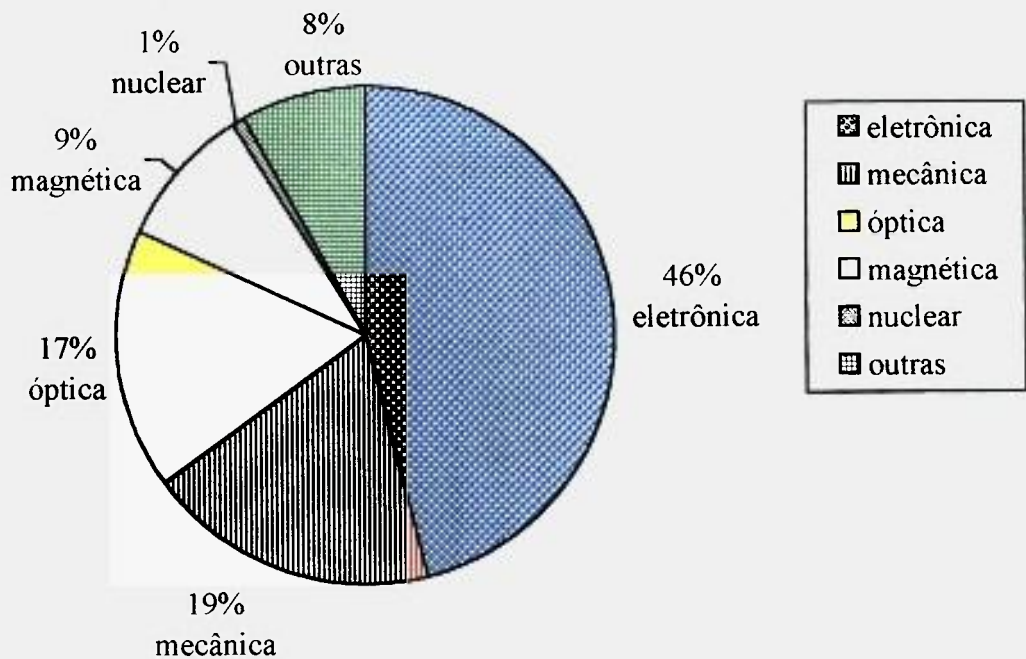


Figura 2.4: Distribuição da produção nacional de cerâmica avançada ^[7,8]

2.2. Aplicações, características e propriedades das cerâmicas à base de nitreto de silício

As aplicações das cerâmicas à base de nitreto de silício são dependentes do conjunto de suas propriedades associadas com o desempenho do material.

Estes materiais são largamente usados em peças de motores automotivos [9] comercializadas no Japão a partir de 1981, pois promovem uma boa economia de combustível e baixa emissão de poluentes. Servem como material de revestimento para câmara de combustão, pois possui uma baixa condutividade térmica, evitando perda de calor e contribuindo para o melhor rendimento e eliminação do sistema de refrigeração de motores [10]. Vela de ignição feita deste material é usada em motores a diesel refrigerados à água, promovendo uma melhoria do rendimento da combustão [10]. Outro tipo de vela de ignição (*hot plug*) é empregada na entrada da câmara de pré-combustão. O material deve resistir a altas temperaturas, pois está exposto a uma grande quantidade de energia térmica, devendo promover o isolamento térmico na câmara.

Aletas de turbinas do turbo-alimentador feitas de nitreto de silício proporcionam uma redução de peso e aumento na velocidade de rotação [10], aumentando a potência do motor. O nitreto também é utilizado nas extremidades dos pistões, diminuindo o desgaste dos motores movidos a gás propano. Pode ser aplicado a mancais de rolamento, devido ao seu tempo de desgaste ser cerca de dez vezes superior ao do aço.

Utilizando-se cerâmicas à base de nitreto de silício, pode-se aumentar a performance de motores alternativos com a obtenção de peças mais compactas e, em motores rotativos, devido ao aumento da resistência ao desgaste das peças móveis, aplicadas em carros de corrida [11], onde são desenvolvidas grandes velocidades.

Devido as características de alta dureza, altas resistências ao desgaste e erosão [12,13], nitreto de silício é um material largamente aplicado em ferramentas de corte, produzidas comercialmente desde o início da década de 80 [9], por propiciar uma maior taxa de remoção de material e subsequente aumento de produtividade, quando comparado com ferramentas de aço ou à base de carbetto de tungstênio [14]. Pode ser usado nas aplicações de corte ininterrupto, com condições severas de operação.

Além de componentes de motores automotivos e ferramentas de corte, o nitreto de silício pode ser usado em vários outros campos de aplicações ^[9,15], como por exemplo, refratários (fornos e trocadores de calor) devido à alta resistência ao choque térmico; aplicações elétricas (semicondutores, sensores, baterias); ramo industrial (filtros e membranas, vidros e vitro-cerâmicas); junções e selos mecânicos, tais como vedação de bombas de circulação à água de reatores nucleares; revestimentos em geral.

Em aplicações futuras, o maior desenvolvimento de cerâmicas à base de nitreto de silício deve ser na área de motores automotivos ^[9], sendo os materiais processados especificamente para otimizar válvulas de admissão (a frio) e de exaustão (a quente). As vantagens incluem uma redução na fricção de 5 a 30% dependendo da velocidade; redução do consumo de combustível (3 a 4%) e redução acentuada de emissão de poluentes ^[9].

O nitreto de silício possui características singulares que fazem com que seja utilizado para fins estruturais e muitas outras aplicações. Tem alta resistência mecânica, baixa densidade (apresenta 40% da densidade das superligas usadas a altas temperaturas ^[16], fazendo com que os motores de carros se tornem mais leves), baixa condutividade térmica quando comparado ao aço; alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, resistência à choque térmico (baixo coeficiente de expansão térmica associado a estabilidade a altas temperaturas e inércia química) ^[15], baixo coeficiente de atrito, boa resistência a oxidação, excelentes propriedades de desgaste ^[9,14].

As cerâmicas estruturais são adequadas para aplicações futuras em sistemas de conversão de energia, pois operam em condições severas de atmosfera corrosiva a altas temperaturas. Para componentes usados em turbinas a gás é necessário haver uma vida útil superior a 10.000 horas e uma resistência de aproximadamente 300 MPa a temperatura de 1400°C ^[17].

Em ferramentas de corte, o tempo no ciclo total de processamento deve ser reduzido, pelo consequente aumento na velocidade de corte. O desgaste total de uma ferramenta de corte é uma combinação do desgaste mecânico e químico. Para baixas velocidades de corte, as cerâmicas se desgastam predominantemente por abrasão. Conforme se aumenta a velocidade de corte, eleva-se a contribuição relativa ao desgaste químico, definido como dissolução e difusão de materiais de ferramentas na peça. Deve-se dar importância a

reatividade química entre os materiais em contato, principalmente a altas temperaturas ^[18]. A taxa de desgaste de cerâmicas é muito mais baixa quando comparada com o aço, com uma menor taxa de interdifusão dos elementos ferro e silício entre os materiais de contato.

As principais propriedades das cerâmicas de nitreto de silício podem ser comparadas com outras cerâmicas avançadas, de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades do nitreto de silício em comparação com outras cerâmicas ^[19]

Propriedade	Si ₃ N ₄	SiC	ZrO ₂ ^[20]	Al ₂ O ₃
Densidade (g/cm ³)	3,18	3,21	5,5-6,1	3,98
Temperatura de fusão/decomposição (°C)	1900	2700	2715	2073
Dureza Vickers (GPa)	8-19	20-30	10-15	18-23
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /K)	3,0 – 3,5	4,0 – 8,3	7,5 – 13,5	7,2 – 8,6
Condutividade térmica (W/m K)	15 - 70 ^[21]	60 – 270 ^[21]	1 – 3,3	5 – 30
Resistência transversal (MPa)	250-1200	758 – 3275	150 - 245	276 – 1034
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2-7,5	5-18	2,8	2,7 – 4,2
Módulo de ruptura médio (MPa)	1000 ^[22]	600	700	500
Módulo de elasticidade (GPa)	300 - 330	414	140 – 200	380

Está sendo cada vez mais desejável que os materiais tenham características otimizadas de resistência à fratura e resistência à flexão ^[14], como esquematizado na Figura 2.5.

Os materiais em uso atualmente possuem baixos valores de tenacidade à fratura e intermediários valores de resistência à flexão. Os materiais em desenvolvimento visam ter suas propriedades otimizadas, porém é muito difícil obter simultaneidade.

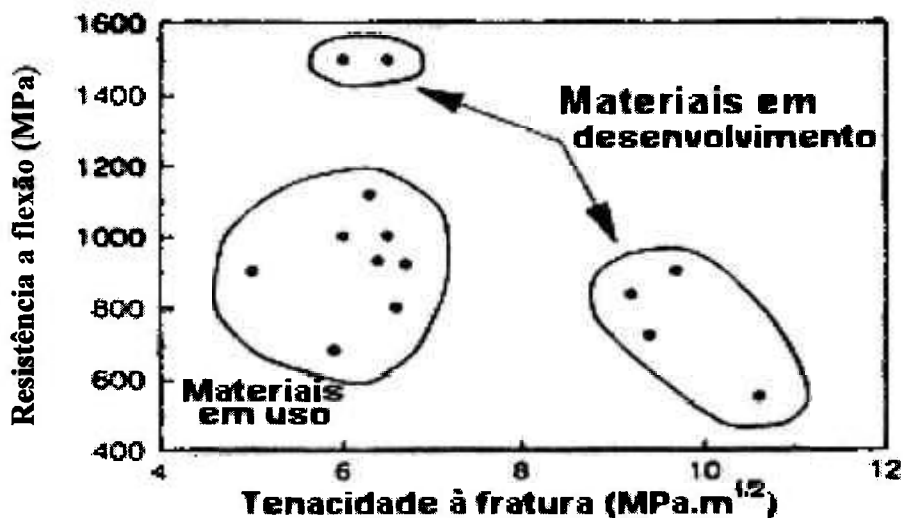


Figura 2.5: Tenacidade à fratura e resistência de cerâmicas à base de nitreto de silício ^[14].

Para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, principalmente a altas temperaturas, pode-se adotar as seguintes alternativas ^[23]: o uso de pós com composição e granulometria controladas; utilização de aditivos formadores de fase líquida à temperaturas elevadas ^[24]; diminuição da quantidade de aditivos de sinterização utilizando-se prensagem a quente ou isostática a quente; controle microestrutural, principalmente em relação a quantidade de defeitos ^[14]. O aumento das propriedades pode ser resultado do aprimoramento do processamento.

2.3. Estrutura cristalina do nitreto de silício

Nitreto de silício é um material que possui duas estruturas cristalinas possíveis, alfa e beta. Nas duas formas, a estrutura básica é um tetraedro composto por átomos de silício e nitrogênio, como o representado na Figura 2.6. O átomo de silício posiciona-se no centro e os quatro átomos de nitrogênio nos vértices do tetraedro, sendo as ligações Si-N aproximadamente 70% covalentes ^[25]. Os tetraedros são ligados pelos vértices, de tal forma que cada nitrogênio é comum a três tetraedros.

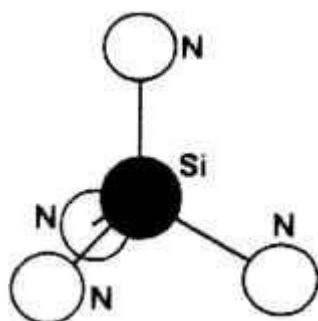


Figura 2.6: Esquema de uma unidade tetraédrica (SiN_4) em nitreto de silício ^[25]

Uma representação do empacotamento atômico do nitreto de silício é dada na Figura 2.7. Considerando-se uma sequência de empilhamento dos átomos, as estruturas cristalinas idealizadas do α e β nitreto de silício podem ser visualizadas na Figura 2.8.

A fase alfa é descrita pelo empacotamento de quatro planos atômicos A, B, C, D, possuindo uma sequência de empilhamento da forma ABCDABCD... A fase beta é descrita pelo empacotamento, na direção $[0001]$, de dois planos A e B, com sequência de empilhamento ABAB... e com arranjo atômico semelhante a fase alfa.

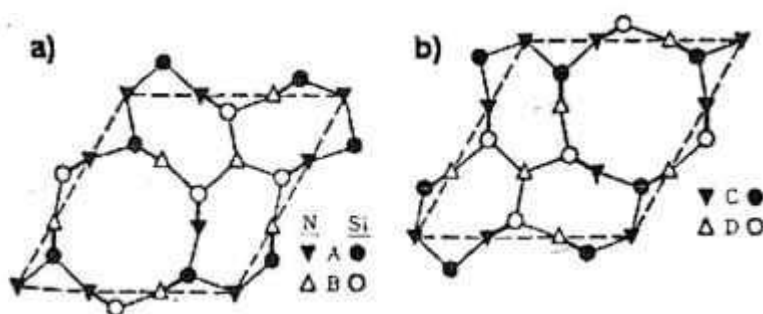


Figura 2.7: Empacotamento atômico do nitreto de silício ^[25]

(a): ABABAB... ; (b): CDCDCD...

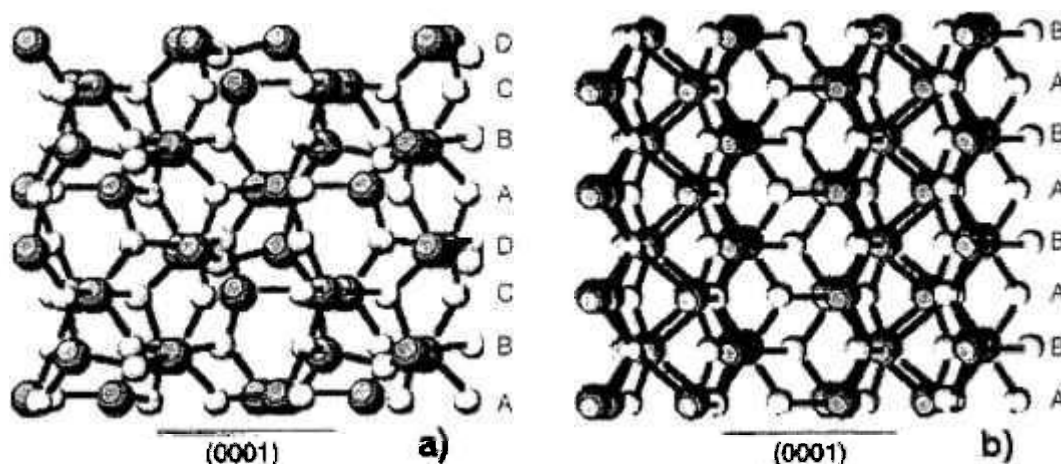


Figura 2.8: Representação tridimensional da estrutura cristalina do nitreto de silício ^[26]
a): alfa nitreto de silício (b): beta nitreto de silício

Os longos canais contínuos formados na estrutura β , paralelos ao eixo hexagonal c , são quebrados pela introdução de átomos intersticiais nas posições $(1/3, 2/3, 3/8)$ e $(2/3, 1/3, 7/8)$ na estrutura α . Porém, as estruturas reais das modificações α e β baseiam-se em distorções introduzidas nos tetraedros regulares de SiN_4 . Desta forma, a estrutura beta nitreto de silício consiste em camadas superpostas de seis tetraedros de SiN_4 , com pouca deformação nas ligações e nos ângulos de ligação ^[25]. Esta superposição gera uma célula unitária de formulação Si_6N_8 .

Já a estrutura alfa consiste em duas camadas de beta nitreto de silício distorcidas e que sofreram rotação de 180° ^[26] uma em relação a outra, dando origem a célula unitária de formulação $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$.

Devido à observação de grande variação em relação à dimensão da célula unitária do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, algumas teorias ^[27] tentam explicar as diferenças entre as duas estruturas do nitreto de silício, resumidamente apresentadas na Tabela 2.2.

A primeira teoria propõe que a estrutura alfa se forma a baixas temperaturas, e a estrutura beta se forma a altas temperaturas. Portanto, quanto mais baixa for a temperatura de síntese, maior é o conteúdo de alfa resultante, além de ocorrer a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ a altas temperaturas.

A segunda teoria afirma que a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é uma forma estável, ao contrário da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, pois a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ nunca foi observada.

Tabela 2.2: Teorias que explicam as diferenças de estabilidade das estrutura do nitreto de silício ^[27]

Teoria	Estrutura alfa	Estrutura beta
1	baixas temperaturas	altas temperaturas
2	instável a qualquer temperatura	estável a qualquer temperatura
3	altas pressões de oxigênio	baixas pressões de oxigênio
4	estável a baixas T, altas regiões P O ₂	estável a qualquer temperatura

A estabilidade das fases α e β , de acordo com a terceira teoria, é afetada mais pela pressão de oxigênio do que pela temperatura.

A última teoria é baseada em experimentos termodinâmicos, sendo uma mistura das teorias 1 e 3, como resultado de pesquisas envolvendo diagramas de fase do sistema Si-O-N, com ênfase em regiões estáveis que variam de acordo com a temperatura de síntese.

Alguns autores ^[25,28,29] propõem que o alfa nitreto de silício é na verdade um oxinitreto com estabilização de oxigênio na rede cristalina, possuindo diversas composições que variam entre $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$ e $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$. O teor de oxigênio varia entre 0,90 a 1,48% peso em função dos diferentes métodos de obtenção, e cada célula unitária tem, em média, 0,6 vacâncias de silício e 0,7 vacâncias de nitrogênio.

Acredita-se ^[30] que o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ é uma estrutura com aproximadamente 25% de vacâncias de nitrogênio em algumas regiões determinadas, com um número apropriado de vacâncias de silício para manter a neutralidade elétrica. As vacâncias podem também ser termodinamicamente ativadas, relacionadas com a deformação estrutural do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

A variação das dimensões efetivas da célula unitária do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ é grande devido à dependência da concentração e configuração de vacâncias em relação ao processamento do material (temperatura, taxa de resfriamento, impurezas de óxidos dissolvidos na rede do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, tamanho de partículas). É observado que a dimensão do eixo c, bem como o volume e conseqüentemente a densidade da célula unitária aumentam com a diminuição do conteúdo de oxigênio presente no material. A dimensão do eixo a permanece inalterada.

Vários trabalhos ^[31,32] estudaram defeitos estruturais em nitreto de silício por microscopia eletrônica de transmissão, pela observação de alta densidade de defeitos nos grãos e nas partículas de nitreto de silício. Wang e colaboradores ^[33] verificaram o mecanismo de formação das cadeias de discordâncias através do tratamento térmico de partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, identificando também falhas de empilhamento nos pós observados.

As características dos eixos cristalográficos *a* e *c* e das células unitárias são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Características das duas fases cristalinas ^(a) do nitreto de silício ^[16,25]

Fase cristalina	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
<i>a</i> (nm)	0,775 – 0,777	0,759 – 0,761
<i>c</i> (nm)	0,516 – 0,569	0,271 – 0,292
<i>c/a</i>	$\cong 0,70$	$\cong 0,37$
Temperatura de cristalização ^[31]	$\sim 1300^\circ\text{C}$	$\sim 1700^\circ\text{C}$
Simetria	$P\ 3_{1c}$	$P\ 6_{3/m}$
Célula unitária	$\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$	Si_6N_8
Estrutura cristalina	trigonal	hexagonal
Sequência de empilhamento	ABCDABCD...	ABABAB...
Formato das partículas	equiaxial	alongados (bastonetes)

(a) - além das fases puras α e β , existem algumas soluções sólidas de nitreto de silício ^[34]

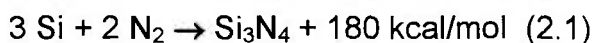
2.4. Síntese de nitreto de silício

Os métodos de síntese são desenvolvidos controlando-se as propriedades dos pós, caracterizados pela composição química (teor de impurezas, presença de oxigênio e carbono, impurezas metálicas), tamanho e morfologia de partículas (tamanho médio, distribuição do tamanho, formato, área de superfície específica) e composição final (% de fase α - Si_3N_4 formada, relação entre as fases α e β - Si_3N_4). Estes fatores são responsáveis por determinar a sinterabilidade do pó e a resistência do material sinterizado [35].

Os principais métodos de síntese para obtenção de nitreto de silício são: nitretação direta do silício metálico; redução carbotérmica da sílica em nitrogênio; decomposição de imidas (precursores organometálicos); decomposição química da fase vapor por plasma.

2.4.1. Nitretação direta

O nitreto de silício é produzido pela nitretação direta do silício metálico [36,37] a temperaturas entre 1200 e 1400°C, de acordo com a reação exotérmica 2.1.



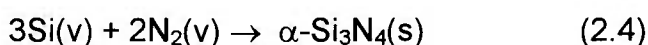
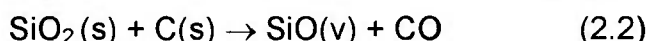
As partículas de silício devem ter diâmetro médio inferior a 10 μm , para que a reação de nitretação ocorra de forma satisfatória. Durante o aquecimento, a taxa de reação deve ser estabilizada, sendo para isso necessário um ajuste do tamanho de partículas e de pureza. As impurezas (ferro, alumínio, cálcio) contidas no pó de silício podem ser concentradas nas superfícies das partículas de silício por fusão-solidificação para uma purificação mais fácil, e o teor de impurezas pode ser reduzido drasticamente após uma acidificação [37].

Após a nitretação, ocorre a moagem do pó, etapa na qual há um controle do tamanho das partículas, para que sejam mantidas as características morfológicas do material para posterior sinterização.

Este método apresenta baixos custos de produção, mínima irregularidade do pó obtido, produção de α - Si_3N_4 estável [38], porém com larga distribuição do tamanho de partículas e difícil controle do teor de impurezas introduzidas durante a moagem ou contidas no silício inicial [37]. Devido a reação exotérmica, é difícil controlar a temperatura de reação durante a formação de α - Si_3N_4 , devendo esta não ser superior a 1400°C para que não haja a formação de β - Si_3N_4 [38].

2.4.2. Redução carbotérmica da sílica

Por este processo ^[37,39], sílica (SiO_2) ultrafina e de alta pureza é aquecida em atmosfera de nitrogênio com presença de carbono, ocorrendo a nitretação a temperatura de aproximadamente 1450°C . O nitreto de silício é obtido de acordo com as reações 2.2 a 2.4. O excesso de carbono é removido por tratamento térmico posterior, a temperatura de 650°C .



A reação geral pode ser expressa pela equação 2.5:



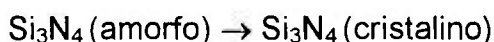
As condições de síntese (temperatura, tempo de reação, pressão e fluxo de nitrogênio) são importantes na determinação da qualidade do produto sinterizado, bem como nos custos de produção ^[39]. Variando-se os parâmetros de processamento, é possível obter alfa nitreto de silício com diferentes tamanhos de partículas ^[40].

Por este processo, é possível obter pós com alto teor da fase α , partículas finas e com distribuição estreita e excelentes propriedades a altas temperaturas, porém é difícil a redução simultânea da sílica e do carbono contidos no nitreto de silício obtido ^[37,39].

2.4.3. Decomposição de imidas (precursores organometálicos)

O método de fabricação de pós de nitreto de silício pela decomposição de imidas ^[41,42] envolve as reações em fase gasosa ou líquida dependendo da temperatura de síntese:

a) fase gasosa



b) fase líquida



A reação em fase gasosa (equação 2.6) ocorre a aproximadamente 1200 °C, e a reação em fase líquida (equação 2.7) ocorre na presença do composto n-hexano (C_6H_{14}), posteriormente eliminado do material por destilação à temperatura ambiente. A reação ocorre à vácuo ou em atmosfera inerte, entre 1200 e 1400°C. Os sub-produtos das reações devem ser removidos, para evitar a corrosão do material e controlar o comportamento mecânico do material sinterizado [22].

A adição de ferro ao nitreto de silício amorfo pode gerar como produto *whiskers* de α - Si_3N_4 ; adição de alumina e nitreto de alumínio dão origem as soluções sólidas de β - $SiAlON$ [34]; quando silício é adicionado ao sistema, há formação de β - SiC [43], mesmo a baixas temperaturas (1375°C).

2.4.4. Decomposição química da fase vapor

Por este método [44], pó fino de nitreto de silício pode ser sintetizado por uma reação em fase vapor com jato de plasma. Tetracloreto de silício ($SiCl_4$) e amônia (NH_3) são misturados em um reator que, através de um resfriamento rápido, produz nitreto de silício amorfo. Os produtos da reação (NH_4Cl e HCl) são removidos por uma calcinação em atmosfera de nitrogênio, a temperaturas entre 500 e 1000°C por 4 a 10 horas. Pode ser realizado tratamento térmico, a temperaturas entre 1200 e 1550° C, para que se obtenha nitreto de silício cristalino.

Embora seja um processo caracterizado por uma baixa conversão (em torno de 15%), o pó obtido é de especial interesse na indústria eletrônica [22].

2.5. Sinterização

2.5.1. Aspectos teóricos

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida coerente via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com consequente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema ^[45].

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento e atmosfera do processo.

Os parâmetros que avaliam a sinterização do material, com as respectivas técnicas de medida, são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Parâmetros de sinterização com respectivas técnicas de medida

Parâmetros	Técnicas
Densidade/Porosidade	densidade geométrica e de Arquimedes; microscopia quantitativa; picnometria de hélio
Tamanho de poros	microscopia quantitativa; porosimetria de mercúrio
Tamanho de grão/pescoço	microscopia quantitativa
Retração	dimensões lineares; dilatometria
Área de superfície específica	adsorção e permeabilidade gasosa
Respostas mecânicas	ruptura, tração, dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura

Os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na Figura 2.9. Neste trabalho, são estudados os processos de sinterização sem pressão em estado sólido monofásico e a sinterização via fase líquida, através de um líquido transiente reativo.



Figura 2.9: Fluxograma geral dos processos de sinterização [45]

2.5.2 Sinterização em estado sólido

Na sinterização em estado sólido, verifica-se a presença de quatro estágios de sinterização, não mutuamente exclusivos. A etapa de adesão, rearranjo e re-empacotamento das partículas ocorre espontaneamente, quando as partículas soltas formam contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura com contornos de grão de baixa energia.

O primeiro estágio ocorre durante o aquecimento do material, e é caracterizado por um crescimento do pescoço que se forma durante o contato. Corresponde a uma microestrutura com grande gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3%), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial. A redução da área de superfície é superior a 50% do valor original [46].

A força motriz para o fluxo de átomos na direção do pescoço é a redução na energia total (superficial) do sistema. Um aumento da temperatura, bem como a presença de partículas pequenas, são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria, acelerando a densificação.

O estágio intermediário é o mais importante para se obter altas taxas de densificação e determinar as propriedades do compacto sinterizado. O controle da temperatura, microestrutura e tamanho de grão é responsável por retardar o crescimento de grão e aumentar a difusão, promovendo a densificação do material. A densidade varia de 70 a 92% da densidade teórica.

A redução na curvatura e na área de superfície específica resultam em uma sinterização lenta, com o crescimento de grãos à partir do final deste estágio.

O estágio final é representado pela presença de poros isolados, apresentando uma pequena densificação, resultado dos eventos de coalescimento. Os poros são fechados e esféricos, o crescimento de grão é evidente e a porosidade total é inferior a 8% [46].

A Tabela 2.5 relaciona o processo de densificação, a perda de área específica, a densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização.

Tabela 2.5: Características dos quatro estágios da sinterização [45]

Estágios	Processo de densificação	Perda de área superficial	Densificação	Coalescimento
Adesão	formação do contato	mínima, exceto para altas pressões	-	-
Inicial	crescimento do pescoço	significante >50%	pequena	mínimo
Intermediário	arredondamento dos poros e alongamento	perda da porosidade aberta	significante	aumento do tamanho de grãos e poros
Final	fechamento de poros, densificação final	desprezível	lenta e relativamente mínima	crescimento extensivo de grãos e poros

A Figura 2.10 é uma representação dos vários estágios de sinterização, em relação ao crescimento do pescoço de duas esferas inicialmente em contato. As Figuras 2.11 e 2.12 referem-se a alteração na estrutura dos poros nos diferentes estágios.

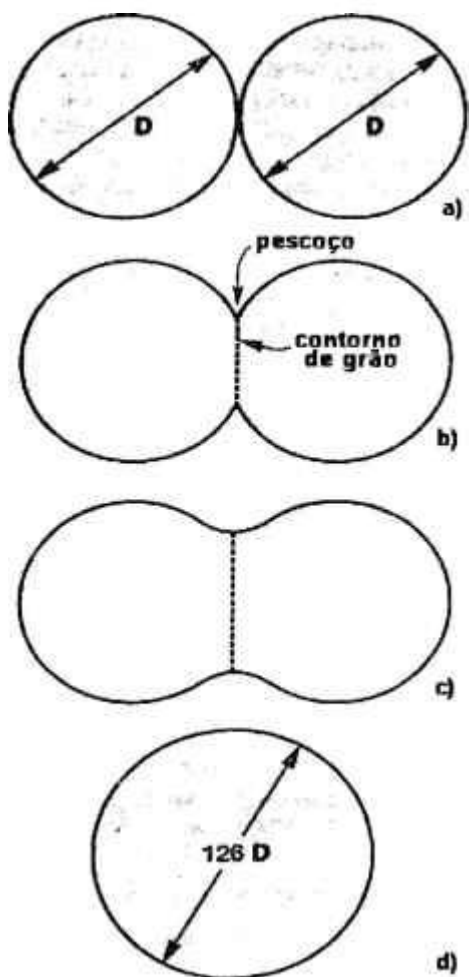


Figura 2.10:Modelo de sinterização com duas partículas esféricas de diâmetro inicial D ^[45]
(a) :contato inicial entre as partículas; (b):início do crescimento do pescoço; (c):estágio final do crescimento do pescoço;(d):estágio final da sinterização, com a coalescência das partículas

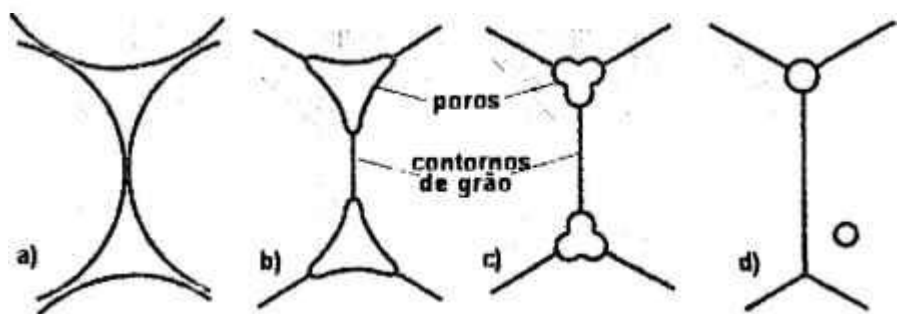


Figura 2.11: Esquema de mudança da estrutura de poros durante a sinterização ^[45]
(a): contato inicial; (b): estágio inicial; (c): estágio intermediário; (d): estágio final da sinterização

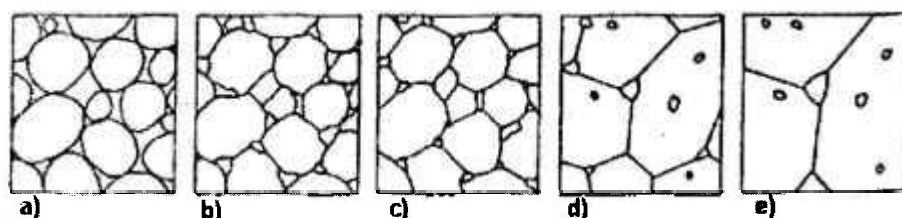


Figura 2.12: Representação geral da estrutura dos poros e grãos durante as etapas de sinterização. A densidade aumenta gradualmente de (a) para (e)

Nos modelos de sinterização, assume-se ^[47] esferas de mesmo tamanho e sinterizações sob condições isotérmicas. Na realidade, os pós possuem partículas não esféricas, com uma larga distribuição do tamanho. Geralmente faz-se uma compactação antes do material ser submetido à sinterização, que tem a vantagem de melhorar o empacotamento e o contato entre as partículas, porém pode introduzir novos defeitos, resultantes de uma não homogeneização do corpo a verde, alterando a resistência e as dimensões do material sinterizado.

Os mecanismos de transporte de matéria determinam a ação do fluxo de massa durante a sinterização. Podem ser classificados em superficiais ou volumétricos, como representados na Figura 2.13.

O transporte superficial pode ocorrer por mecanismos de evaporação-condensação, difusão superficial e difusão volumétrica, como esquematizados na Figura 2.13 (a). Nestes casos, o pescoço cresce sem que ocorra a densificação, pois não há alteração no espaçamento entre as partículas devido ao fluxo de massa ^[46].

O primeiro mecanismo, evaporação-condensação, caracteriza-se por um aumento da pressão de vapor com o aumento da temperatura, e consequentemente, fluxo de transporte de massa maior via fase vapor. A evaporação ocorre preferencialmente à partir de superfícies planas ou convexas das partículas, enquanto que a deposição ocorre nos pescoços, regiões de formato côncavo. É um processo dominante principalmente para pós pequenos, com alta área de superfície específica.

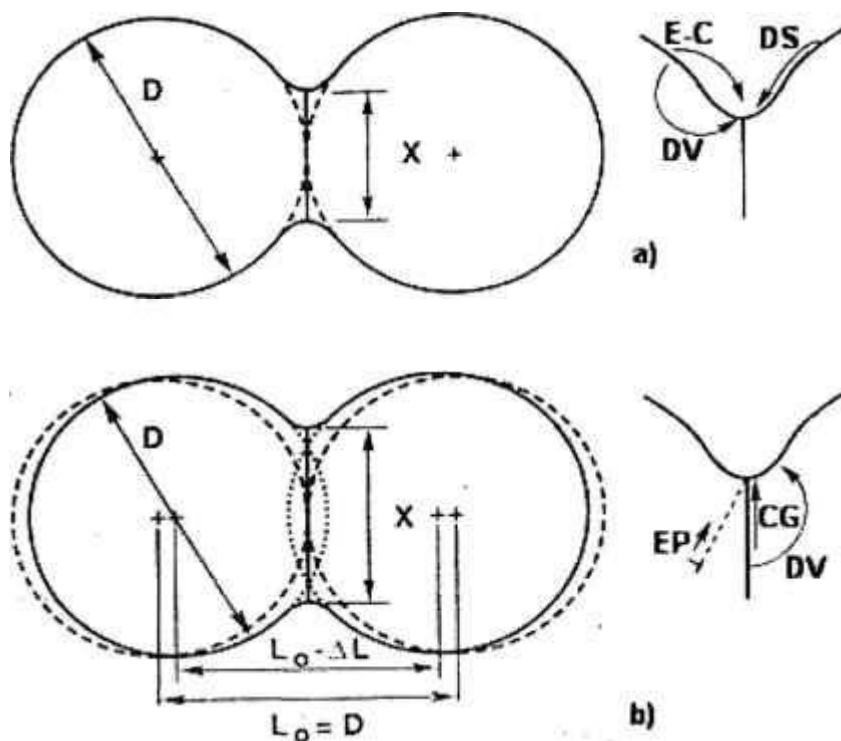


Figura 2.13: Mecanismos de transporte de matéria aplicados ao modelo de sinterização com duas partículas esféricas ^[45]

(a): transportes superficiais; (b): transportes volumétricos

O transporte de matéria por difusão superficial ocorre pelo movimento ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e incluem defeitos, tais como vacâncias e degraus. Os átomos se movimentam entre essas regiões de defeitos. É um processo ativo principalmente durante o aquecimento do material. A difusão volumétrica envolve o movimento de vacâncias através de uma estrutura cristalina, sendo que a taxa de difusão é função da temperatura, composição e curvatura das partículas.

O transporte volumétrico de matéria pode ser realizado por difusão volumétrica, difusão por contornos de grão ou escoamento plástico, como esquematizado na Figura 2.13 (b). Nestes mecanismos, geralmente mais ativos a altas temperaturas, ocorre a retração do material durante a sinterização, pelo fluxo de massa do interior da partícula que se deposita no pescoço.

A difusão volumétrica ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias (da maior para a menor concentração, ou seja, da superfície côncava para a convexa), levando

a um fluxo de massa para o pescoço com a consequente retração do material. A difusividade é função do número e mobilidade de vacâncias.

Pelo mecanismo de difusão por contornos de grão, a matéria é removida ao longo dos contornos, e depositada na intersecção dos contornos com a superfície do pescoço. Há um transporte de poros via contornos de grão conforme prossegue a sinterização.

O transporte de matéria por escoamento plástico ocorre pelo movimento via estrutura de discordâncias sob uma tensão aplicada. Durante o aquecimento, há geração de discordâncias no material, que interagem com as vacâncias durante a sinterização.

2.5.3 Sinterização via fase líquida

Em materiais que têm ligações predominantemente covalentes, é difícil ocorrer sinterização em estado sólido, devido a baixa mobilidade e aos baixos valores de coeficiente de auto-difusão das espécies através do sólido ^[45]. A densificação, nestes casos, é realizada via fase líquida, com os vários estágios representados na Figura 2.14.

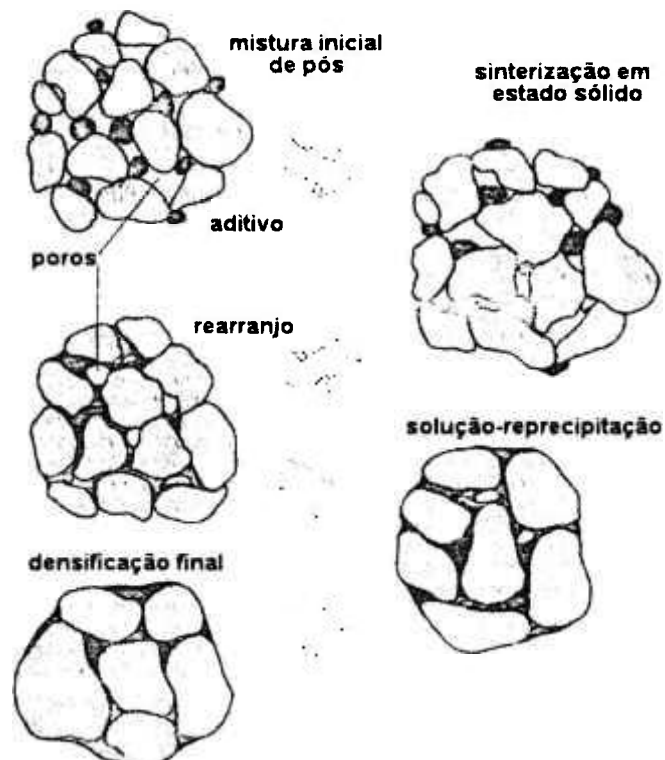


Figura 2.14: Esquema dos estágios de sinterização via fase líquida ^[45]

A densificação de uma mistura de pós aquecida até a temperatura de formação do líquido depende da quantidade de fase líquida, onde são distintos três estágios, representados na Figura 2.15: rearranjo das partícula, solução-reprecipitação, coalescência.

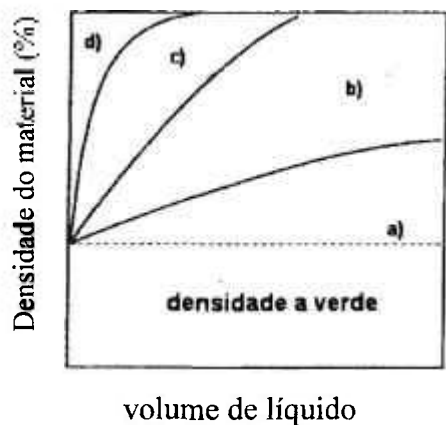


Figura 2.15: Densidade do material em função do conteúdo de líquido formado durante a sinterização via fase líquida ^[45] (a): estágio de aquecimento; (b): estágio inicial, correspondente ao rearranjo das partículas (c): estágio intermediário, no qual ocorre a solução-reprecipitação; (d): estágio final da sinterização

O rearranjo das partículas ^[47] ocorre via forças capilares que promovem a densificação, pois as partículas se reempacotam a um número de coordenação maior com o espalhamento do líquido. A taxa de retração linear é dada pela equação 2.8.

$$\frac{d(\Delta L / L_o)}{dt} = \frac{\Delta P w}{D \eta} \quad (2.8)$$

$$\frac{d(\Delta L / L_o)}{dt} = \text{taxa de retração linear}$$

ΔP = pressão capilar

D = diâmetro da partícula sólida

w = espessura do líquido

η = viscosidade do líquido

Neste estágio de sinterização via fase líquida, a retração do material é favorecida por alguns fatores, tais como ^[46]: alta solubilidade do sólido no líquido e baixa solubilidade do líquido no sólido; pequeno tamanho de partículas, com superfícies lisas; ângulo de contato e ângulo de diedro; altas temperaturas e tempos longos.

O rearranjo é composto por duas etapas, como esquematizado na Figura 2.16. O rearranjo primário envolve as partículas individuais, uma vez que o líquido se forma em regiões determinadas. O rearranjo secundário envolve a desintegração das partículas em fragmentos e re-empacotamento destes fragmentos.

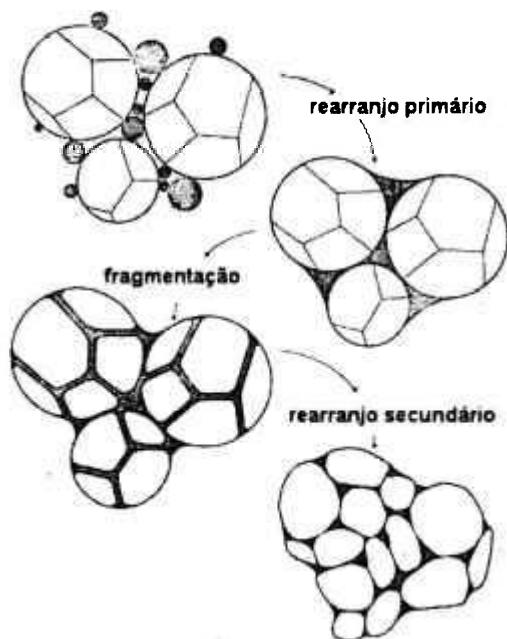


Figura 2.16: Esquema das etapas de rearranjo entre as partículas ^[45]

No estágio de solução-reprecipitação, ocorre uma dissolução da parte sólida no líquido (solução), supersaturando e precipitando a fase sólida (reprecipitação). É caracterizado pela dissolução de grãos pequenos, arredondamento dos grãos, densificação, crescimento e acomodação dos grãos e desenvolvimento de um esqueleto sólido rígido.

A densificação neste estágio depende da transferência de massa através do líquido, onde a porosidade, o número de grãos e o número de pescoços diminuem com o tempo.

A eliminação dos poros ocorre pela acomodação dos grãos, que se entrelaçam de uma forma irregular para melhor preenchimento dos espaços vazios.

Uma vez que a energia do sistema deve diminuir durante a solução-reprecipitação, o decréscimo na energia superficial devido ao preenchimento dos poros deve ser maior do que o aumento da energia superficial devido a formação dos grãos não esféricos.

A acomodação dos grãos pode ser acompanhada de densificação (ou dissolução através da solução-reprecipitação) por três modos diferentes ^[45], como esquematizados na Figura 2.17.

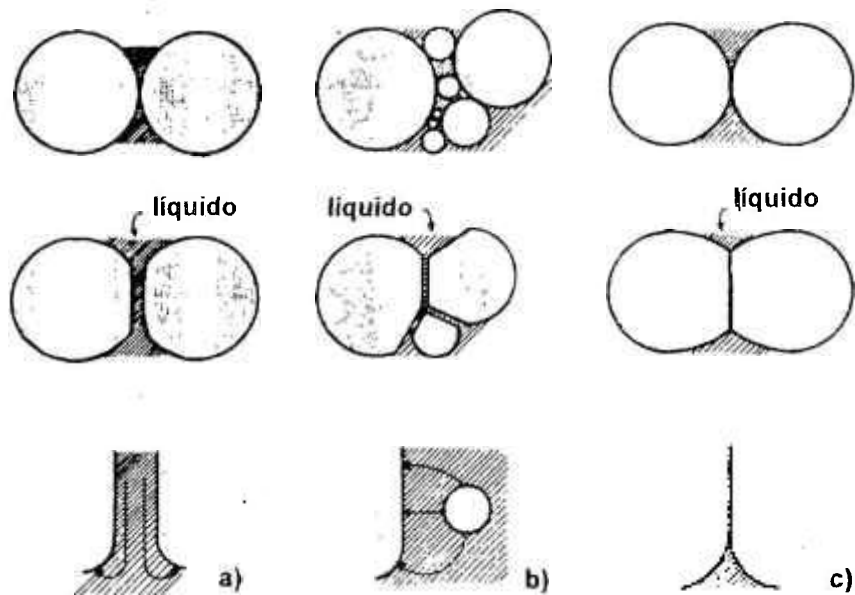


Figura 2.17: Representação dos mecanismos de acomodação dos grãos durante o processo de solução-reprecipitação ^[45]

(a): achatamento do contato; (b): dissolução dos grãos; (c): difusão no estado sólido

O primeiro mecanismo de densificação ocorre pelo achatamento do contato (Figura 2.17 a). Neste caso, há uma tensão nos pontos de contato intergranular devido às forças capilares do líquido, que causa uma dissolução preferencial do sólido nos pontos de contato com a reprecipitação em regiões removidas dos contatos entre os grãos. A densificação ocorre pelo movimento entre os centros de grãos vizinhos.

Os grãos também podem se acomodar pelo mecanismo de dissolução de grãos pequenos e reprecipitação dos grandes (Figura 2.17 b), onde o reempacotamento daí resultante permite um preenchimento mais eficiente dos espaços vazios, por onde o líquido pode preencher os poros restantes.

Um outro mecanismo é o de crescimento do pescoço por difusão através do sólido (Figura 2.17c), ocorrendo uma alteração na forma dos grãos com a aproximação dos mesmos.

A diferença entre esses mecanismos de densificação reside na fonte do material e no modo pelo qual a densificação ocorre, porém todos eles contribuem para o melhor empacotamento e densidades finais mais elevadas. A Tabela 2.6 apresenta as diferenças entre os mecanismos de densificação.

Tabela 2.6: Caracterísitcas dos diferentes mecanismos de densificação do material ^[45]

	achatamento do contato	dissolução de grãos	difusão no estado sólido
Fonte de material	zona de contato	pequenos grãos	contornos de grão
Caminho de transporte	líquido	líquido	sólido
Taxa de transporte	rápida	rápida	lenta
Coalescimento de grão	não ocorre	ocorre	não ocorre
Acomodação das partículas	ocorre	ocorre	ocorre
Solubilidade no líquido	necessária	necessária	não necessária

O estágio final de densificação, ou mecanismo de coalescência ^[48], é caracterizado pela união de grãos de diferentes tamanhos e regido pela migração dos contornos devido à curvatura. Os grãos em contato podem coalescer através de migração dos contornos de grão por difusão no estado sólido ou difusão através de uma fina camada intermediária de líquido; rotação de grão para eliminar os contornos de grão; solução-reprecipitação dos grãos.

Este estágio é favorecido pelos altos ângulos de diedros, grandes diferenças de tamanho de grão (pois não há uma barreira de energia impedindo o movimento dos contornos) e alta taxa de solução-reprecipitação.

2.5.4 Sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício

2.5.4.1. Técnicas de sinterização

As técnicas de processamento utilizadas para a densificação de cerâmicas à base de nitreto de silício são: sinterização reativa (*reaction-bonded* – *RBSN*); sinterização sem pressão (*pressureless* ou *normal sintering* – *NSSN*); sinterização com pressão de gás (*gas-pressure sintering* – *GPSSN*); prensagem a quente (*hot-pressed* – *HPSN*) e prensagem isostática a quente (*hot- isostatic pressed* – *HIPSN*).

2.5.4.1.1 Sinterização reativa

Nitreto de silício é produzido pela nitretação direta de compactos de pó de silício em atmosfera de nitrogênio, como apresentado no item 2.5.

Durante a reação, há um aumento de volume de 22%, com a mínima alteração dimensional ^[2] (de aproximadamente 0,1%), o que favorece a produção de peças com baixa retração e que requerem exatidão dimensional, com baixo custo, geometrias complexas e alta reprodutibilidade.

Para a obtenção de produtos nitretados com adequadas propriedades, é necessário o controle de alguns fatores, tais como: pureza do pó de silício, densidade a verde (da ordem de 40 a 50% da densidade teórica do silício), temperatura, tempo de reação (alguns minutos até 100 horas), composição do gás empregado.

Pesquisas envolvendo sinterização reativa de nitreto de silício surgiram da necessidade de novas rotas de processamento que sejam alternativas econômicas ^[2], porém suas propriedades são degradadas à altas temperaturas, devido a alta porosidade residual (10 a 20%) ^[49].

2.5.4.1.2 Sinterização sem pressão

A sinterização sem aplicação de pressão ocorre a temperaturas inferiores a 1800°C, devido a dissociação do nitreto de silício ^[22]. Para que a sinterização ocorra em temperaturas mais elevadas, faz-se necessário o aumento da pressão de gás nitrogênio utilizada, ou um controle das pressões parciais dos reagentes na atmosfera de sinterização, através de relações termodinâmicas. Para este controle efetivo, faz-se o procedimento de envolver as

amostras a serem sinterizadas em uma “cama protetora” de pó de mesma composição que a do compacto, criando um equilíbrio local de gases próximo ao compacto e minimizando a decomposição das matérias primas.

Este método de processamento permite a sinterização de formas complexas com um custo não muito elevado, e, desde que sejam utilizados adequados aditivos de sinterização, permite a obtenção de materiais com até 99% da densidade teórica. Porém, utiliza-se uma quantidade considerável de aditivos óxidos, que tendem a diminuir as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício.

2.5.4.1.3 Sinterização sob pressão de gás

Com o processo de sinterização sob pressão de gás, é possível a sinterização de nitreto de silício a altas temperaturas sem ocorrer sua decomposição térmica. O resfriamento do material ocorre mais rapidamente do que por prensagem a quente ou isostática a quente, a quantidade de aditivos necessária pode ser reduzida, além de ser permitido o uso de compostos mais refratários como aditivos, que podem melhorar as propriedades mecânicas a altas temperaturas ^[50,51]. A sinterização em altas temperaturas promove o desenvolvimento de grãos alongados em uma matriz fina, resultando em melhores propriedades do material. Por este processo, pode-se obter peças densas de formato complexo, economicamente mais viável do que a HIP ^[52].

Na sinterização sob pressão de gás, a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ é completa no estágio intermediário de densificação ^[53]. O processo principal para densificação e crescimento de grão é devido à solução de pequenos grãos β e precipitação de grãos grandes de β por difusão do material através da fase líquida nos contornos de grãos.

Yang e colaboradores ^[54] obtêm uma distribuição da fase vítrea não uniforme, indicando uma maior quantidade ao redor de pequenos grãos, e menor quantidade em volta de grãos grandes, concluindo que em crescimento de grão controlado por difusão, a taxa de crescimento é maior com a diminuição na quantidade de fase líquida, devido a uma menor distância e a uma maior velocidade de difusão.

2.5.4.1.4 Prensagem a quente e prensagem isostática a quente

A prensagem a quente (HP) consiste em uma densificação do material com aplicação de uma carga mecânica, aplicada unidirecionalmente sobre o pó. Para que o nitreto de silício seja completamente densificado, utiliza-se aditivos de sinterização e temperaturas entre 1650 e 1800° C.

Esta forma de processamento tem algumas limitações, tais como ^[49]; é aplicável somente às peças de geometria simples ^[50]; processo caro para produção em massa; a densidade do produto final é limitada pela decomposição e evaporação do nitreto de silício; grande retração linear durante a sinterização (superior a 25%) devido a baixa densidade do corpo de prova antes da prensagem a quente.

As limitações do processo de sinterização por prensagem a quente podem ser reduzidas pela aplicação de pressão isostaticamente sobre o material através de um gás (HIP). O mecanismo dominante de densificação é o de difusão pelos contornos de grão, sendo este regido pela diferença de energia livre entre a superfície das partículas e as áreas sob pressão entre partículas adjacentes ^[22]. Tem-se como vantagens do processo de sinterização sob prensagem isostática a quente a utilização pequena (ou mesmo nula) de aditivos de sinterização para se obter corpos densos de nitreto de silício, utilizando-se várias temperaturas e pressões de gás.

A desvantagem deste processo, além do alto custo de produção, reside na necessidade de utilização de encapsulamento do material antes de ser submetido a prensagem. Este processo pode ser evitado realizando-se prensagem isostática em corpos pré-sinterizados, desde que sua densidade seja superior a 95% da densidade teórica do material.

2.5.4.1.5 Comparação dos processos

As técnicas de processamento do material podem alterar as variáveis de processamento, como esquematizado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Relação entre o processamento de cerâmicas de nitreto de silício e as variáveis do processo ^[14]

Variáveis de processamento	Processo		
	NSSN	GPSSN	HIPSN
Gás	N ₂	N ₂	N ₂ , Ar, etc
Pressão	atm	0,2 – 10 MPa	100 – 200 MPa
Temperatura	alta	alta	baixa/alta
Pré-tratamento	-	-	encapsulamento ou pré sinterização
Contribuição principal para a densificação	temperatura	temperatura	pressão
Papel da pressão de gás	evitar decomposição	evitar decomposição	atingir densificação
Quantidade de aditivos do material sinterizado	alta quantidade de aditivos	pode ser reduzida	reduzida ou eliminada
Desenvolvimento microestrutural	crescimento de grão promovido	crescimento de grão promovido	crescimento de grão pode ser minimizado
Propriedades favorecidas	tenacidade	tenacidade	densidade e resistência mecânica

Vários materiais à base de nitreto de silício têm sido desenvolvidos baseados em diferentes tecnologias de manufatura e composições de materiais. Devido a variedade de composições de fase e microestruturas geradas nestas cerâmicas, as propriedades podem variar significativamente com o processamento ^[1,9], de acordo com a Tabela 2.8.

Tabela 2.8 : Propriedades de nitreto de silício em função do processamento ^[1,9]

Propriedade	RBSN	NSSN	HPSN	HIPSN
Densidade (g/cm ³)	2,7	3,3	3,3	3,3
Porosidade (volume %)	8-25	1-5	0,5 - 2	~ 0
Módulo de elasticidade (GPa)	80 - 220	140–320	200 - 350	250 – 350
Resistência transversal (MPa)	250- 345	414- 650	700- 1000	750–1200
Resistência à flexão por 4 pontos (MPa)	300	900	900	900
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2 - 4	3,5 - 6,0	4,1 – 6,0	5,5 – 7,5
Dureza vickers (GPa)	9-13	15-18	16 – 20	16-20
Condutividade térmica (W/m°C)	10	13,3	27	33
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /°C)	3,1	3,1	3,1	3,1
Intensidade de desgaste	-	baixo	muito baixo	muito baixo
Constante dielétrica (10 ¹⁰ Hz)	6 - 7	6,5	6,5 – 7,5	6,5 – 7,5
Resistência elétrica (ohm.cm)	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴
Custo de processamento	baixo	médio	alto	muito alto

2.5.4.2 Aditivos de sinterização e formação de fase líquida

Para que as cerâmicas de nitreto de silício adquiram alta densidade durante a sinterização, faz-se necessário o uso de aditivos formadores de fase líquida, em quantidades variáveis dependendo do processo de fabricação utilizado ^{55,56]}. A quantidade e composição dos aditivos de sinterização determinam as características dos contornos de grão, influenciando nas propriedades mecânicas do material sinterizado ^[24].

Durante a sinterização, os aditivos óxidos reagem com a sílica presente na superfície das partículas de nitreto de silício, formando composições eutéticas que se fundem a altas temperaturas, gerando fase líquida que, após o resfriamento, permanece como uma fase intergranular, vítrea ou cristalina ^[57-60].

Como características necessárias para os aditivos de sinterização, destacam-se: estabilidade a altas temperaturas; existência de uma região que produz fase líquida no sistema Si₃N₄-SiO₂-óxido; solução do nitreto de silício na fase líquida resultante. Negita ^[61]

classificou os vários óxidos de acordo com o seu desempenho durante a sinterização, propondo valores específicos de energia livre de formação e ponto de fusão.

Os materiais usados como aditivos são classificados em três grupos: ^[16,27]

- a) óxidos metálicos e misturas de óxidos que não formam solução sólida com o nitreto de silício.

A fase líquida formada após o resfriamento do material sinterizado pode ser vítrea ou cristalina. Um exemplo de aditivo que forma fase vítrea é o óxido de magnésio (MgO). O material sinterizado com este aditivo tem uma fase líquida que pertence ao sistema Mg-Si-O-N, esquematizada na Figura 2.18 ^[27]. A composição do líquido está em equilíbrio com o nitreto de silício. Este aditivo produz cerâmicas com baixa resistência mecânica a alta temperatura, devido ao baixo ponto de amolecimento do vidro formado.

O óxido de ítrio (Y_2O_3), bem como os óxidos de terras raras (CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 etc) são exemplos de aditivos que formam, durante o resfriamento, fase secundária que permanece nos contornos de grão. O vidro formado tem um maior ponto de amolecimento, resultando em materiais com boas propriedades mecânicas a altas temperaturas.

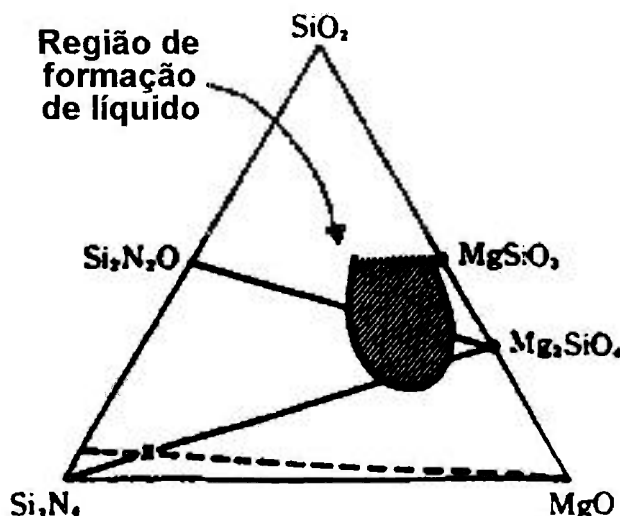


Figura 2.18: Representação da região de formação de líquido no sistema Si_3N_4 - SiO_2 - MgO ^[27]

- b) óxidos ou não óxidos que formam solução sólida com o nitreto de silício

Um exemplo é a adição de uma mistura de óxido de alumínio (Al_2O_3) e nitreto de alumínio (AlN). Neste caso, a fase líquida causa densificação, formando as cerâmicas conhecidas como SiAlON ^[34] (solução sólida nas quais os átomos de silício na fase β - Si_3N_4

são substituídos por átomos de alumínio, bem como átomos de nitrogênio são substituídos por átomos de oxigênio).

c) não óxidos ou misturas tais como Mg_3N_2 , Be_3N_2 , ZrN , ZrC , mistura de Zr com AlN , adicionados para melhorar as propriedades a altas temperaturas e evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grãos.

Hirosaki e colaboradores ^[62] afirmam que, quando somente um óxido é utilizado como aditivo, a temperatura de sinterização requerida para alcançar densidades próximas a teórica do nitreto de silício torna-se maior, em função do aumento da temperatura de fusão desse óxido. Quando uma mistura de óxidos é utilizada (no caso deste trabalho, Al_2O_3 e CeO_2), uma maior densificação pode ser atingida, devido a temperatura de formação do líquido ser mais baixa.

Vários óxidos de terras raras são estudados como aditivos de sinterização, pois espera-se que o comportamento do sistema Si_3N_4 - SiO_2 -óxido de terra rara seja similar ao comportamento do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 , onde as propriedades a altas temperaturas do nitreto de silício podem ser otimizadas escolhendo-se composições no triângulo compatível do sistema Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[63,64,24].

É sugerido por Sanders e Herbell ^[65] que o comportamento e as propriedades do nitreto de silício densificado com céria sejam similares aos densificados com ítria, devido a semelhança entre os sistemas Ce-Si-O-N e Y-Si-O-N. Uma vantagem potencial da céria é a melhor resistência a oxidação, devido a redução do íon cério, com liberação de oxigênio e consequente formação de SiO_2 , responsável por manter as composições originais do sistema Si_3N_4 - SiO_2 - Ce_2O_3 e evitar a formação de oxinitretos de cério e silício (que causam oxidação catastrófica). Outra vantagem do sistema envolvendo céria quando comparado com ítria reside nos mais baixos custos da céria, sendo, portanto, a produção em larga escala mais viável economicamente.

Uma vantagem do uso de aditivos de terras raras ($\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Re são os elementos Sc, Y e lantanídeos) em substituição a ítria (Y_2O_3) consiste ^[66] no mais alto ponto de fusão e maior resistência a oxidação, favorecendo a densificação completa do material pela formação de uma fase presente no contorno de grão de baixa viscosidade. A ítria forma fase secundária no contorno de grão com maior viscosidade, dificultando a completa densificação

do material, sendo necessário o uso de alumina para aumentar a sinterabilidade, com a desvantagem de sacrificar as propriedades de resistência à altas temperaturas.

2.5.4.3 Cinética de sinterização e microestrutura

A Tabela 2.9 apresenta as principais reações de equilíbrio ^[67] que podem ocorrer durante a sinterização do sistema Si₃N₄-Ce₂O₃-Al₂O₃.

Tabela 2.9: Equações de equilíbrio químico do sistema em estudo^[67]

Equilíbrio químico	Eq.	Tipo da reação
Si ₃ N ₄ (s) ↔ 3 Si (g) + 2 N ₂ (g)	2.9	decomposição do Si ₃ N ₄
Si ₃ N ₄ (s) + SiO ₂ (s) ↔ 2 SiO (g) + 2 Si (l) + 2 N ₂ (g)	2.10	decomposição do Si ₃ N ₄ e SiO ₂ acima de T=1820°C
Si ₃ N ₄ (s) + 3SiO ₂ (s) ↔ 6SiO (g) + 2N ₂ (g)	2.11	decomposição do Si ₃ N ₄ e SiO ₂ acima de T=1820°C
3 Si ₂ N ₂ O (s) ↔ Si ₃ N ₄ (s) + 3 SiO (g) + N ₂ (g)	2.12	decomposição do Si ₂ N ₂ O acima de T=1700°C
Si ₃ N ₄ (s) + 3/a M ₂ O _a (s) ↔ 3 SiO (g) + N ₂ (g) + 2/a M ₃ N _a (s)	2.13	eq. geral de decomposição simultânea do Si ₃ N ₄ e dos aditivos em forma de óxidos
12 CeO ₂ (s) + y SiO ₂ (s) + x Si ₃ N ₄ (s) ↔ 6 Ce ₂ O ₃ (s) + (y+3)SiO ₂ +(x-1) Si ₃ N ₄ (s) + 2 N ₂ (g)	2.14	redução da céria acima de T=1230°C
6,67 Si ₃ N ₄ (s) + 6,67 CeO ₂ (s) + 1,33 O ₂ (g) ↔ Ce ₂ O ₃ .2Si ₃ N ₄ (s) + Ce _{4,67} (SiO ₄)O ₃ (l) + 3,67 Si ₃ N ₄ (s) + 4 N ₂ (g)	2.15	formação de fase líquida com a composição do Ce _{4,67} (SiO ₄)O ₃ abaixo de T=1700°C
84 CeO ₂ (s) + 7 Si ₃ N ₄ (s) + 33 SiO ₂ (s) ↔ 18 Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O (l) + 14 N ₂ (g)	2.16	formação de fase líquida com a composição do Ce _{4,67} (SiO ₄)O ₃ acima de T=1400°C
28 CeO ₂ (s) + 7 Si (s) + 18 SiO ₂ (s) ↔ 6 Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O (l) + 7SiO ₂ (s)	2.17	formação de fase líquida com a composição do Ce _{4,67} (SiO ₄)O ₃ acima de T=1400°C
3 Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O (l) + 1,67 Si ₃ N ₄ (s) + 3,34N ₂ (g) ↔ 14,01 CeSiO ₂ N (s) + 5,49 O ₂ (g)	2.18	decomposição do Ce _{4,67} (SiO ₄)O ₃ acima de T=1700°C

Os produtos das reações podem ser representados no diagrama de equilíbrio do sistema Si₃N₄-Ce₂O₃-SiO₂ (Figura 2.19). As relações de fase devem ser consideradas como relações de equilíbrio aparente, indicando as fases que podem ser obtidas quando nitreto de silício é sinterizado com óxido de cério a temperaturas entre 1650° C e 1750°C ^[68].

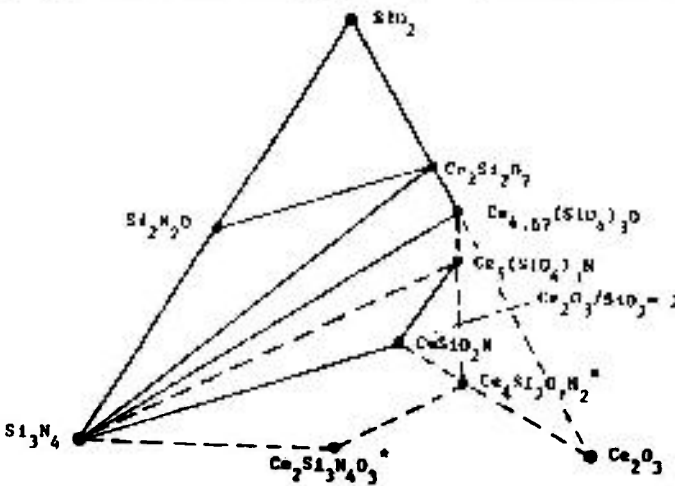


Figura 2.19: Esquema do diagrama de fase do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$. As linhas tracejadas indicam o comportamento esperado, baseado na analogia com o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [68]

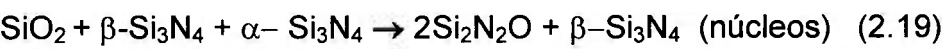
No sistema envolvendo óxido de cério, o rearranjo das partículas ocorre a uma temperatura de aproximadamente 1230°C , correspondente a temperatura de redução do íon Ce^{+4} a Ce^{+3} (equação 2.14, Tabela 2.9) [67].

Quando se analisa os dados referentes a dilatometria das amostras, o primeiro indício de retração pode estar relacionado com a formação de um líquido eutético rico em SiO_2 . Considerando-se um sistema com 5% peso de CeO_2 , em temperaturas superiores a 1385°C ocorre um aumento na velocidade de densificação [67].

Durante o estágio de solução-reprecipitação, tem início a transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, que ocorre a uma temperatura de aproximadamente 1550°C e é a reação principal do sistema [67].

A transformação $\alpha \rightarrow \beta$ pode ser atribuída aos pequenos tamanhos das partículas dos pós, que podem aumentar a taxa de difusão e dissolução, tornando-se mais fácil o rearranjo entre as partículas; a dispersão fina e homogênea dos aditivos de sinterização, gerando uma fase vítrea homogênea a uma temperatura relativamente baixa; a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ pré-existente, que age como região de nucleação [69].

Durante a transformação $\alpha \rightarrow \beta$, ocorre a reação de acordo com a equação 2.19 [70]:



O composto $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ é formado ao redor das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, que agem como núcleos na transformação para $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Esta fase é transiente nas temperaturas entre 1700 a 1800°C, e se decompõe a temperaturas de sinterização mais elevadas (equação 2.12).

A formação de uma possível fase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ diminui a quantidade de SiO_2 presente na superfície, alterando assim o conteúdo de líquido, e portanto, a taxa de densificação do material.

O mecanismo para a transformação de fase parece ser o mesmo para todos os aditivos [5], cada qual usando um solvente adequado para a transformação reconstrutiva envolvendo a quebra das ligações entre silício e nitrogênio.

No estágio de solução-reprecipitação, o crescimento de material é controlado pela taxa na qual os átomos interagem com a interface sólido/líquido ou pela taxa na qual os átomos dissolvidos difundem-se através do líquido. A cinética deste estágio é determinada por fatores como quantidade e composição da fase líquida presente na temperatura de sinterização e taxa de aquecimento utilizada [71].

O mecanismo de solução-reprecipitação é esquematizado na Figura 2.20 [16].

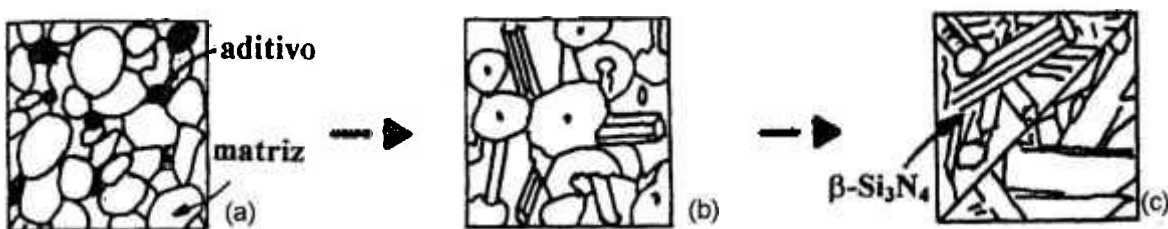


Figura 2.20: Esquema [16] do mecanismo de solução-reprecipitação durante a sinterização via fase líquida do nitreto de silício. (a): mistura inicial de nitreto de silício com aditivos de densificação. (b): transformação $\alpha \rightarrow \beta$ Si_3N_4 com formação de fase líquida. (c): microestrutura final do material após sinterização: grãos alongados de β Si_3N_4 , grãos equiaxiais de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e fase secundária presente entre os grãos.

A microestrutura de cerâmicas à base de nitreto de silício resultante do processo de solução-reprecipitação consiste de grãos alongados de β , grãos menores de β que não tiveram tempo suficiente de crescer mais e, em alguns casos, grãos equiaxiais de α que não foram transformados em β . A fase oxinitreto, formada com o uso de aditivos de sinterização, presente nos contornos de grão pode ser vítrea, com resistência mecânica a baixas

temperaturas superior a da fase matriz ^[72], ou cristalina (geralmente da forma $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[73], que gera materiais com superiores propriedades mecânicas a altas temperaturas.

A microestrutura final do material depende de variáveis tais como ^[74]: tamanho de grão e razão de aspecto, razão entre as fases α e β , composição, tipo, quantidade e viscosidade da fase secundária, parâmetros do processo de sinterização.

2.5.4.4. Estudos envolvendo a sinterização de nitreto de silício com óxido de cério

Neste tópico, são apresentados alguns trabalhos mais relevantes envolvendo a sinterização de nitreto de silício com óxido de cério como aditivo de densificação. São apresentados resultados referentes a densidade do material sinterizado, bem como fases presentes e comportamento mecânico do material, determinado por ensaios de dureza Vickers.

É possível a obtenção de cerâmicas à base de nitreto de silício, prensadas a quente ou sob pressão de gás, com densidades superiores a 98% da densidade teórica do material, com adição de pequena quantidade (até 5% peso) de óxido de cério, em temperaturas superiores a 1400°C ^[75,76].

Há a formação de fase líquida próximo à 1450°C, temperatura esta na qual se inicia o rearranjo das partículas, com a sua quantidade aumentando progressivamente com o conteúdo de CeO_2 adicionado ^[75]. Em geral, a retração das amostras é mais pronunciada quando o teor de CeO_2 é superior a 5% peso, nas temperaturas entre 1450 e 1600°C.

Com adição de maiores quantidades de CeO_2 (até 20% peso) e temperaturas mais elevadas (acima de 1750°C), é possível atingir completa densificação do material, com perda de massa inferior a 2% ^[68,77,78].

Verifica-se que a adição de pequena quantidade de Al_2O_3 (1% peso) tem uma grande influência na densificação do nitreto de silício sinterizado com 5 a 12% CeO_2 ^[79]; a diminuição de alumina do material aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas ^[80].

Utilizando-se prensagem a quente, é possível obter cerâmicas à base de nitreto de silício sinterizadas com CeO_2 e AlN com densidades superiores a 96% da densidade teórica do material ^[81].

Quando SiO_2 é adicionado ao sistema de nitreto de silício com óxido de cério, é possível sinterizar materiais contendo 2,1% peso de CeO_2 (no mínimo) e atingir densidades superiores a 95% do material ^[82]. Aumentando-se o teor de óxido de cério, até um limite de 25% peso, e a temperatura de sinterização (acima de 1900°C), é possível obter corpos completamente densos ^[65].

Se a temperatura for ainda mais alta (2140°C), é possível obter o mesmo resultado para quantidades menores de óxidos (até 6,3% peso) ^[83].

Mostrou-se ^[82] que CeO_2 e Y_2O_3 são igualmente eficientes, sendo o CeO_2 mais eficiente em temperaturas abaixo de 1735°C , pois o óxido de cério Ce_2O_3 formado durante a sinterização tem um ponto de fusão de aproximadamente 1690°C , e provavelmente forma uma fase líquida com a sílica a uma temperatura mais baixa do que a formada pela adição de Y_2O_3 . As altas sinterabilidades das composições investigadas são devido ao pequeno tamanho das partículas dos pós, pois facilitam a formação de vidros necessários para a sinterização via fase líquida. A diminuição da densidade com o aumento da quantidade de aditivos em excesso (quantidades superiores a 4% equivalente) resulta provavelmente devido ao aumento da fluidez da fase líquida.

Segundo Mah e colaboradores ^[84], a fase $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ pode ser identificada por difração de raios-X quando é cristalizada a partir de amostras de nitreto de silício prensadas a quente com 10% CeO_2 adicionado, e tratadas termicamente por 20 horas. Esta fase líquida facilita a densificação dos materiais a baixas temperaturas. A densificação de Si_3N_4 com adições de CeO_2 é associada, portanto, com a formação de um ortossilicato de cério $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, que permanece como uma fase no contorno de grão nas temperaturas de sinterização inferiores a 1700°C . Em temperaturas mais elevadas, esta fase reage com o nitreto de silício na presença de nitrogênio, formando-se CeSiO_2N .

A fase $\text{Ce}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, com parâmetros de rede semelhantes ao da fase $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, é obtida para teores de CeO_2 superior a 10% peso ^[75,85]. Conforme aumenta-se a temperatura de sinterização ^[86,87] e/ou o teor de aditivos ^[81], aumenta-se também o número de fases cristalinas presentes no material.

A adição de óxido de alumínio Al_2O_3 , em até 5% peso, parece não interferir significativamente nas fases formadas, uma vez que se identificou a fase $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ em materiais de nitreto de silício sinterizado com CeO_2 .

Da Silva e colaboradores ^[88] estudaram a sinterização sem pressão a $1770^\circ\text{C}/30$ min utilizando CeO_2 , AlN e Y_2O_3 como aditivos de sinterização. Analisando-se os resultados de dureza Vickers a uma carga de 29,4 N, obtiveram, para amostras contendo 2,5; 5 e 10% CeO_2 , maiores valores de dureza na superfície das amostras, sendo a queda dos valores em relação ao núcleo mais acentuada para as amostras que continham menor quantidade de aditivo. Neste caso específico, os valores de dureza estabilizaram a uma distância de 6 mm em relação à borda. Os autores concluíram que esta difusão está associada com a difusão do cério para a superfície da amostra durante a sinterização, via contornos de grão, ficando a superfície com fases de maior dureza. Os resultados obtidos de EDS comprovam esta difusão ^[81]. As fases observadas por difração de raios-X são, além da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: CeSiO_2N , $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ e $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

2.6. Propriedades Mecânicas a baixas Temperaturas

2.6.1. Dureza

A dureza de um material é definida como uma medida da sua reação ao tipo de tensão imposta. Mede-se a resistência do material à deformação, densificação e fratura ^[89].

Os testes de impressão elástica são os mais usados para medir a dureza de um material ^[90]. O indentador de diamante (em forma de esfera, cone ou pirâmide) é forçado contra a superfície da amostra por um intervalo de tempo determinado e mede-se o tamanho da impressão plástica residual na superfície do material após a remoção do penetrador.

Um balanço geral de energia para o processo de impressão Vickers pode ser formulado onde o trabalho externo aplicado pelo indentador é consumido na deformação e no processo de fratura do material. O trabalho é convertido em um componente de energia de deformação, proporcional ao volume da pirâmide Vickers, e um componente de energia superficial, proporcional à área de contato da pirâmide

Conforme se aumenta a carga, as identações tornam-se maiores, e mais energia é absorvida via deformação volumétrica e propagação da trinca. Isto significa que é deformado um maior volume de material, e gera-se um aumento na área de impressão da trinca, e a dureza diminui até que se atinja uma transição para dureza constante ^[89].

As explicações para a diminuição da dureza com o aumento da carga baseiam-se em erros devido às medidas experimentais e/ou erros que são relacionados com fatores estruturais intrínsecos das amostras ^[91], tais como: a recuperação elástica da impressão, quando a carga é removida, é proporcionalmente mais acentuada para pequenas impressões; presença de microtrincas causadas pela indentação ^[92].

Verifica-se que para baixas cargas aplicadas, o processo dominante é o de deformação. Para altas cargas aplicadas, o processo de fratura é dominante ^[89]. A Figura 2.21 indica o comportamento típico de variação de dureza com a carga aplicada.

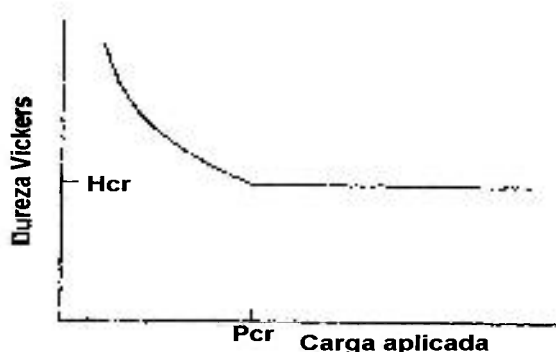


Figura 2.21: Dureza Vickers em função da carga aplicada, indicando a transição para um valor constante de dureza [89]

É difícil estabelecer uma carga universal para a realização dos testes de dureza, pois a manifestação da trinca é diferente em cada material cerâmico. Comparações entre dureza obtida por vários penetradores também não devem ser feitas devido às diferenças entre as sensibilidades quanto à carga, geometria do indentador e propensões às trincas [89].

Os parâmetros que afetam um teste de dureza são [93].

- tamanho e morfologia de grão: quanto menor o grão, e mais alongado, maior a dureza
- carga aplicada: a taxa de aplicação da carga não deve produzir componentes laterais no movimento do penetrador, e todo o movimento deve ser completamente vertical.
- superfície da amostra: deve ser paralela e devidamente polida, para permitir a medida das dimensões da indentação.
- porosidade da amostra: quanto maior, menor a dureza, pois diminui o volume resistente à solicitação mecânica

Os diferentes métodos de medidas de dureza podem fornecer informações úteis sobre as propriedades mecânicas de sistemas cerâmicos, incluindo campo de tensão, módulo de elasticidade, parâmetros de tenacidade à fratura e determinação das zonas de compressão na superfície. Permite estudos sobre início e propagação de trincas, e discussão sobre preparação, microestrutura e dureza de corpos cerâmicos [93].

A dureza dos materiais à base de nitreto de silício depende do método de densificação, composição química, densidade, orientação cristalográfica e parâmetros microestruturais [94].

Os monocristais de β - Si_3N_4 têm menores valores de dureza do que os de α - Si_3N_4 , causado pelo movimento mais fácil de matéria durante os testes de impressão na estrutura β . Essa diferença também pode ser explicada pelos diferentes sistemas de escorregamento primário, que causam deformação plástica nos cristais individuais.

Dusza e Steen ^[91] estudam o comportamento de microdureza Vickers em materiais sinterizados em função da carga aplicada e da orientação dos grão. Os valores obtidos são menores do que para os cristais puros de β - Si_3N_4 , causado provavelmente por um relaxamento da rede de nitreto de silício pela presença de átomos de oxigênio e alumínio. Os valores variam conforme o plano basal ou prismático no qual se aplica a carga (valores maiores são obtidos em plano prismático, porém ambos são inversamente proporcionais ao tamanho da diagonal de impressão).

2.6.2 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura, associada ao conhecimento prévio de outras características do material, tais como módulo de elasticidade e taxa de Poisson, é um dos mais importantes parâmetros para avaliar materiais cerâmicos e selecionar aqueles aplicáveis para usos específicos em engenharia.

A tenacidade à fratura de materiais frágeis pode ser determinada através de ensaios de dureza Vickers, nos quais uma carga aplicada é capaz de gerar trincas nas extremidades da impressão. O material apresenta uma resposta à aplicação da carga, que envolve deformação elástica, recuperação elástica e deformação plástica, e pode incluir início e propagação de diferentes sistemas de trincas

Os modelos de tenacidade, baseados no desenvolvimento de trincas governadas pelo campo de tensão elasto-plástico produzido pela aplicação de uma carga ^[95] são usualmente classificados em dois sistemas principais ^[96]:

- trincas que se formam como resultado de indentação Vickers desenvolvem-se em sistemas do tipo *half-penny*, e chegam a superfície como radial mediana. Neste sistema, a força motriz para o campo de tensão da trinca é formada por uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca durante o carregamento, e uma

componente plástica, responsável pela extensão da trinca superficial durante o descarregamento ^[97].

- trincas radiais *Palmquist*, que formam-se durante o carregamento localizado causado por deformação plástica associada ao contato ^[97].

A Figura 2.22 é um exemplo de comparação entre as geometrias da trinca (*Palmquist* e *half-penny*) ao redor de impressão Vickers ambas esquematizadas em seção transversal. A Figura 2.23 representa os mesmos sistemas, porém de uma vista tridimensional.

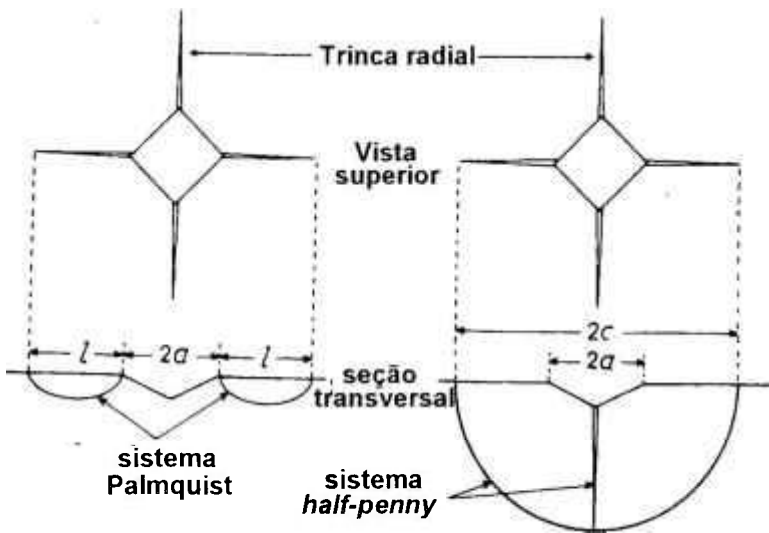


Figura 2.22: Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers ^[98]

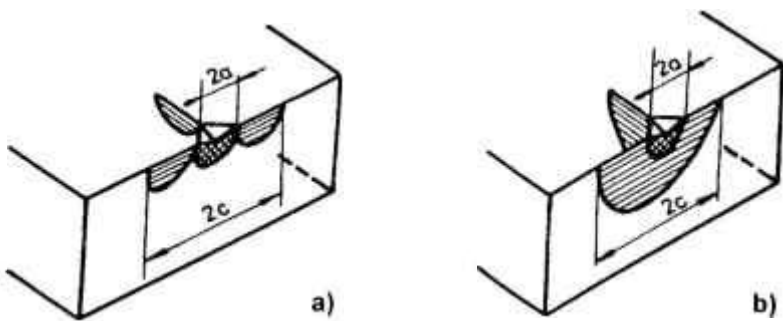


Figura 2.23: Sistemas de trincas (a): *Palmquist*; (b): *half-penny* ^[99]

Para identações Vickers, ^[100] considerando-se que o comprimento da trinca é muito superior a semi-diagonal da impressão e a geometria centrada em relação ao ponto de aplicação da carga na zona de deformação, tem-se que a equação básica que avalia a tenacidade à fratura do material é dada pela equação 2.20 ^[100].

$$Kr = \alpha r \frac{P}{c^{1,5}} \quad (2.20)$$

Kr = tenacidade à fratura do material

αr = constante função da geometria do identador e das propriedades do material.

Considerações detalhadas no modo com que o volume de impressão plástica é acomodado pela matriz elástica nos arredores mostram que esta constante depende da relação E/H .

Desde a observação, por Palmquist em 1957, da extensão de trincas radiais superficiais que ocorrem quando materiais não dúcteis são identados, têm-se aperfeiçoado cada vez mais os modelos, estudando-se as relações entre os campos de tensão existentes no material, e a deformação por eles produzidas. Novas equações propostas são utilizadas para se obter valores mais próximos do verdadeiro valor de tenacidade à fratura do material.

A Tabela 2.10 relaciona algumas equações propostas para avaliação da tenacidade à fratura do material com o sistema de trincas observado. Recentemente, desenvolveu-se uma equação universal ^[101], que pode ser adotada independente do sistema de trincas formado.

A medida correta de tenacidade à fratura de cerâmicas de alta tecnologia é um problema, pois diferentes métodos de teste resultam em diferentes valores de tenacidade, mesmo se aplicados ao mesmo sistema ^[99].

Alguns procedimentos permitem identificar o tipo de sistema envolvido: para sistemas do tipo *Palmquist*, P/l é independente da carga, para sistemas *half-penny*, $P/c^{3/2}$ é independente da carga ^[102]; para os dois sistemas, $\ln P$ versus $\ln l$ deve ser linear. A tangente observada no sistema *Palmquist* deve ser entre 0,5 e 1 e, no sistema *half-penny*, deve ser entre 1 e 2 ^[96,102]; as trincas são *Palmquist* se a razão c/a for menor do que três, e *half-penny* se for maior ou igual a três ^[96,102].

Tabela 2.10: Equações porpostas de K_{Ic} em função do sistema de trinca presente no material ^[99]

Sistema de trinca	equação proposta de tenacidade a fratura K_{Ic}
half-penny	$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{F}{H} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{P}{c^{\frac{2}{3}}}$
half-penny	$K_{Ic} = 0,16 H^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{1}{2}}$
half-penny	$K_{Ic} = 0,067 H a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}}$
half-penny ^[98]	$K_{Ic} = 0,129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{E \phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{H a^{0,5}}{\phi} \right)$
half-penny ^[98]	$K_{Ic} = 0,028 \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} H a^{0,5}$
Palmquist	$K_{Ic} = 0,018 H a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}}$
Palmquist	$K_{Ic} = 0,073 H a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,56}$
Palmquist	$K_{Ic} = 0,0889 \left(\frac{HP}{4l} \right)^{0,5}$
Palmquist	$K_{Ic} = 0,015 \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{P}{c} \right)^{\frac{2}{3}}$
Palmquist ^[98]	$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{E \phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{H a^{0,5}}{\phi} \right)$
Palmquist ^[98]	$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{E \phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{H a^{0,5}}{\phi} \right)$
universal ^[101]	$K_{Ic} = \left(\frac{c}{a} \right)^{\left(\frac{c}{18a} \right)^{-1,51}} \left(\frac{E \phi}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \alpha \left(\frac{H a^{0,5}}{\phi} \right) \quad \alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,05}{1 + \nu} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2}); H = dureza Vickers do material (GPa)
P = carga aplicada (N); E = módulo de elasticidade do material, calculado pela regra das misturas (GPa); ν =razão de Poisson, calculada pela regra das misturas; ϕ = fator de constricção (para o Si₃N₄, $\phi \cong 3$); a = semi-diagonal da impressão Vickers (m); l = comprimento da trinca (m); c = l + a (m).

Quando comparada com outras técnicas, a determinação da tenacidade à fratura através de ensaios de dureza Vickers apresenta as seguintes vantagens ^[96]: facilidade na preparação da amostra, onde a superfície do material deve ser devidamente polida; simplicidade do teste, que é rápido e de baixo custo; a extensão da trinca é facilmente mensurável.

Porém, este tipo de técnica apresenta algumas desvantagens ^[96], entre elas: discrepância entre os valores obtidos por outros métodos; precisão das medidas (devido aos campos de tensão elasto-plástico ^[102]). Este erro pode ser minimizado pelo recobrimento da superfície com ouro antes da indentação ^[103] e/ou uso de um líquido penetrante, geralmente fluorescente; muitos modelos e equações propostos na literatura, podendo estes sistemas não serem aplicados no material em estudo.

As propriedades mecânicas a temperatura ambiente, especificamente tenacidade à fratura, são relacionadas com a morfologia da matriz (presença de grãos de β - Si_3N_4 anisotrópicos, alongados e com alta razão de aspecto), características da segunda fase presente nos contornos de grão (composição química, morfologia, viscosidade do vidro, estrutura cristalina do óxido, mecanismos de cristalização) e transformação de fase α - β - Si_3N_4 durante a densificação do material, que pode retardar a extensão da trinca pela alteração da razão entre as fases α e β ^[104-106].

No final da década de 70, as pesquisas com nitreto de silício apontavam que a tenacidade a fratura deste material era uma função da razão entre as fases α e β presentes no pó inicial, resultando na formação de grãos alongados de nitreto de silício. Nas cerâmicas prensadas a quente, verifica-se uma maior tenacidade à fratura para trincas que se propagam paralelas ao eixo da pressão aplicada, sugerindo um efeito de textura microestrutural.

As pesquisas realizadas na década de 80 revelam que a introdução de whiskers, de forma similar aos grãos alongados de β - Si_3N_4 , aumenta significativamente a tenacidade à fratura destas cerâmicas. O efeito de grãos alongados na tenacificação de materiais pode ser discutido em termos de tamanho, forma ou fração volumétrica de grãos alongados, pois quando grãos grandes de β - Si_3N_4 são introduzidos nos pós finos como núcleos, esses núcleos crescem preferencialmente. A quantidade de material transportado é relacionada com o tipo de aditivos e as condições de sinterização.

Ponteamento (*crack bridging*), deflexão da trinca (*crack deflection*) e destacamento (*pull-out*) dos grãos de β - Si_3N_4 são os mecanismos de tenacificação dominantes nas microestruturas de nitreto de silício [107,108], onde a presença de β - Si_3N_4 alongados e finos aumenta a tenacidade à fratura do material [109] pois com o aumento da razão de aspecto do grão, aumenta-se a energia necessária para a propagação de trinca, e, conseqüentemente, a resistência à fratura [93]. Faber e Evans [110] estudam os aspectos teóricos e práticos do processo de deflexão de trincas.

Os processos de ponteamento e deflexão de trincas [111] ocorrem somente quando as trincas se propagam ao longo das interfaces dos grãos. O mecanismo de ponteamento é associado à fratura intergranular, realizado pelos grãos alongados na matriz cerâmica durante a fratura, que alteram a propagação da trinca por um subsequente destacamento dos grãos da matriz. A tenacificação deste material é gerada pelas forças de atrito que agem nos contornos de grãos, entre os grãos alongados e a matriz [111].

Para que ocorra o mecanismo de ponteamento, é necessário que a interface entre a matriz e a fase reforço estejam separadas (*debonded*) por contato mecânico [112]. A habilidade em separar estas interfaces dos grãos alongados de β - Si_3N_4 pode ser uma função da composição da fase amorfa presente nos contornos de grão. Há primeiramente uma deflexão da trinca ao longo da interface entre o grão alongado e a fase vítrea [111].

Estudos mostram que para microestruturas mais finas (diâmetro médio dos grãos inferior a 1 micron) destacamento e ponteamento elástico são os mecanismos dominantes, limitados pela superfície rugosa dos grãos alongados [113-114]. A deflexão de trinca ao longo dos contornos de grão predomina quando a microestrutura é composta de grãos alongados com maior diâmetro médio, pois é um caminho de menor energia, através da geração de um caminho de trinca mais tortuoso [93].

Neste capítulo, é apresentado o objetivo deste trabalho

3. Objetivo

O desempenho dos produtos à base de nitreto de silício é função da microestrutura, do grau de densificação e da concentração de aditivos. Para materiais cerâmicos com melhores propriedades, é necessário entender o efeito das características das matérias primas (pureza e granulometria) e do processamento no comportamento de densificação e no desenvolvimento microestrutural.

O objetivo deste trabalho é o estudo das melhores condições de sinterização sem aplicação de pressão do nitreto de silício, utilizando-se como aditivos os óxidos de cério e alumínio, para a obtenção de materiais com altas resistências mecânica e à abrasão a temperatura ambiente. A utilização de óxido de cério é um incentivo econômico da substituição do óxido de ítrio, largamente empregado em estudos envolvendo a densificação de nitreto de silício.

A microestrutura e as propriedades mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura) dos materiais obtidos são estudadas para a análise da influência dos fatores do processo, com especial atenção para a alteração de composição e fases cristalinas em função da distância em relação à superfície das amostras.

Neste capítulo, são apresentadas as matérias primas utilizadas (nitreto de silício, óxido de cério e óxido de alumínio de duas granulometrias diferentes). A caracterização das matérias primas e misturas foi realizada por análises de área de superfície específica e distribuição granulométrica. A caracterização do material processado e sinterizado foi realizada por determinação de densidade e fases cristalinas, análise da microestrutura (por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva) e determinação das propriedades mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura).

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a realização do estudo do comportamento de densificação, microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício sinterizadas sem aplicação de pressão e com adições de óxidos de cério e alumínio, foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- nitreto de silício: Si_3N_4 – M11 – H.C. Starck, Berlim, Alemanha. O pó é obtido pela reação direta do silício metálico, e contém 92,7% de α - Si_3N_4 . A Tabela 4.1 indica o teor dos elementos presentes no material, de acordo com o fornecedor.

Tabela 4.1: Teor dos elementos presentes no pó de nitreto de silício

Elemento	quantidade
N	38,99 %
C	0,17 %
O	1,14 %
Fe	13 ppm
Al	380 ppm
Ca	35 ppm

- alumina: Al_2O_3 – A-16 SG e A-16 UG, Alcoa

Os dois tipos de alumina utilizados diferem significativamente quanto à distribuição e tamanho médio, conforme discutido nos resultados.

A quantidade de impurezas (óxidos) presentes nas aluminas foi determinada pela técnica analítica de fluorescência de raios-X (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Determinação de óxidos presentes nas aluminas utilizadas no processamento do material.

Óxido	Al ₂ O ₃ A-16 SG	Al ₂ O ₃ A-16 UG
Al ₂ O ₃	99,8%	99,7 %
Na ₂ O	0,064 %	0,217 %
SiO ₂	384 ppm	592 ppm
Fe ₂ O ₃	217 ppm	246 ppm
CaO	209 ppm	239 ppm
NiO	51 ppm	58 ppm
CuO	30 ppm	31 ppm

- óxido de cério: CeO₂

Para a sua obtenção, foi realizada calcinação a 500° C/1h do hidróxido de cério (Ce(OH)₄) proveniente da (extinta) Nuclemon. As condições de calcinação foram baseadas no trabalho de Albanez ^[115], que obteve 500°C como uma boa temperatura para transformação de hidróxido em óxido, sem que ocorra uma diminuição significativa na área superficial específica.

A quantidade de óxidos de terras raras presentes no material (Tabela 4.3) foi determinada por fluorescência de raios-X.

Tabela 4.3: Teor dos óxidos de terras raras presentes no óxido de cério

óxido de terra rara	quantidade (%)
CeO ₂	97,2
La ₂ O ₃	0,6
Pr ₂ O ₇	0,6
Nd ₂ O ₃	1,6

As impurezas catiônicas presentes no óxido de cério foram determinadas por análise semiquantitativa de espectrografia de emissão (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Análise de impurezas catiônicas presentes no óxido de cério

Elemento químico	quantidade (%)
B	< 0,003
P	< 0,15
Fe	0,025
Cr	< 0,0045
Ni	< 0,0045
Zn	< 0,15
Si	0,006
Al	0,006
Mn	0,003
Mg	< 0,0045
Pb	0,01
Sn	< 0,003
Bi	< 0,0015
V	< 0,003
Cu	< 0,0045
Ba	0,02
Co	< 0,0045
Ca	0,07
Sb	< 0,0045

4.2 Metodologia

As principais etapas do procedimento experimental adotado estão representadas no fluxograma da Figura 4.1.

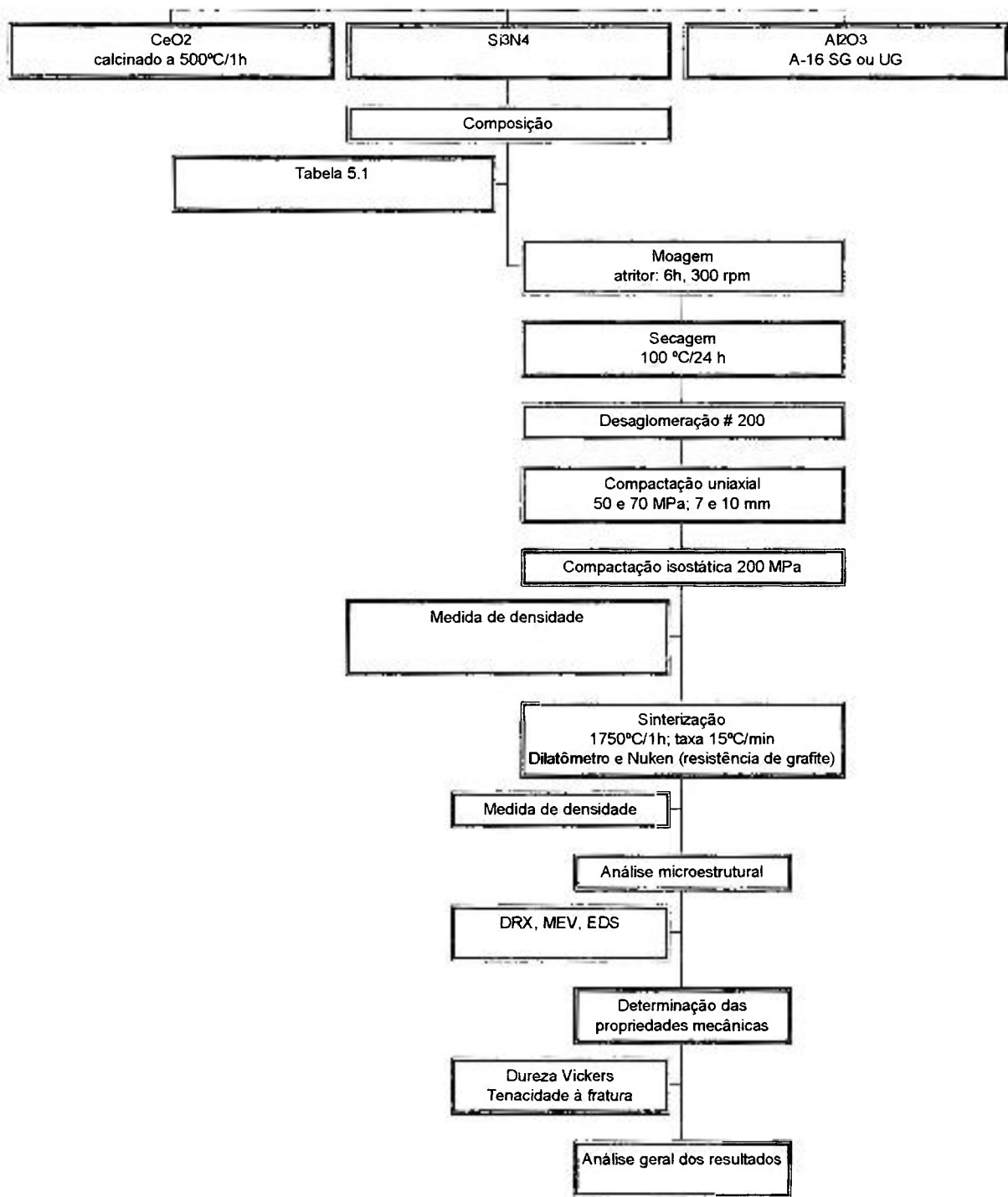


Figura 4.1: Fluxograma geral do procedimento experimental

4.2.1 Caracterização das matérias primas e misturas estudadas

Foram realizadas medidas de área de superfície específica das matérias primas utilizadas, de acordo com a técnica de adsorção gasosa (método BET), para a avaliação da reatividade do pó. Utilizou-se o equipamento Quantachrome Nova 1200 BET Surface Area Analyser versão 3.11.

Foram feitas análises de distribuição granulométrica das matérias primas e misturas estudadas, à partir das quais pode-se determinar o diâmetro médio de partículas. Para as análises por sedimentação, utilizou-se o equipamento Sedigraph modelo 5100 versão 3.07 e para as análises por espalhamento de laser utilizou-se o equipamento Cilás modelo 1064 número 104.

A análise da homogeneidade da mistura foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para estas análises, preparou-se uma dispersão de pó em álcool isopropílico, em ultrassom, colocando algumas gotas em suporte adequado para a observação.

4.2.2 Processamento

Foram feitas diversas composições, divididas em quatro séries.

Na série 1 manteve-se 90% peso de nitreto de silício, e variou-se a proporção entre os aditivos céria e alumina, em um total fixo de 10% peso.

As séries 2 e 3 têm como objetivo avaliar o comportamento de densificação, microestrutura e propriedades mecânicas em materiais com menores quantidades de aditivos, mantendo-se a relação em peso entre os aditivos constante em $3 \text{ Ce}_2\text{O}_3$: $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Na série 3, estudou-se as mesmas concentrações de matérias primas utilizadas nas amostras da série 2, utilizando-se alumina de menor granulometria. Este procedimento visa o estudo da influência da granulometria da alumina nas condições de sinterização e propriedades do material sinterizado.

A série 4 tem o objetivo de estudar o efeito da composição da cama protetora utilizada durante a sinterização, com as amostras contendo maior quantidade de aditivos das séries 2 e 3.

As composições estudadas foram moídas em atritor por 6 horas, com velocidade de 300 rpm, utilizando-se jarro, haste e esferas de Si_3N_4 de diâmetro 5,3 mm. O meio de moagem utilizado foi álcool isopropílico. Após a moagem, as composições foram secas em estufa a 100° C por 24 horas e o pó desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira malha 200 mesh.

O pó foi compactado uniaxialmente, com pressão de 50 e 70 MPa, em matrizes metálicas de, respectivamente, 7 e 10 mm de diâmetro, e as pastilhas compactadas isostaticamente, com pressão de 200 MPa. Obteve-se a densidade geométrica (a verde).

4.2.3 Sinterização

A sinterização sem aplicação de pressão externa foi realizada em dois processos.

Uma amostra de cada composição estudada foi sinterizada em dilatômetro, utilizando-se atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento utilizada foi de 15°C/min, e a temperatura de patamar mantida em 1750°C/1hora. Pode-se controlar a retração e a taxa de retração linear em função da temperatura utilizada, estudando-se a cinética de sinterização.

Três amostras de cada composição foram sinterizadas em forno de resistência de grafite (Nuken), mantendo-se as mesmas condições de fluxo de gás, taxa de aquecimento e temperatura de patamar das sinterizações realizadas em dilatômetro.

Utilizou-se cadinho de grafite revestido com nitreto de boro e cama protetora de Si_3N_4 para evitar a decomposição do material devido às reações de equilíbrio do sistema. As amostras ficaram totalmente cobertas pelo pó protetor.

Nas séries 1, 2 e 3, foi utilizada cama protetora de pó de nitreto de silício. Para a sinterização das amostras da série 4, utilizou-se cama protetora de mesma composição da mistura (90% peso de Si_3N_4 , 7,5% peso Ce_2O_3 e 2,5% peso Al_2O_3), e controlou-se a posição das superfícies das amostras no cadinho (superfícies superior e inferior).

4.2.4 Caracterização do material sinterizado

A caracterização do material sinterizado foi realizada determinando-se densidade do material (geométrica e pelo método de Arquimedes), fases cristalinas, observação da microestrutura (por MEV e EDS) e comportamento relativo às propriedades mecânicas do material sinterizado.

4.2.4.1 Densidade

As densidades das amostras sinterizadas foram avaliadas geometricamente (equação 4.1) e pelo método de Arquimedes (equação 4.2).

A perda de massa durante a sinterização foi calculada utilizando-se a equação 4.3.

$$\rho_{geom} = \frac{m}{\frac{\pi d^2 h}{4}} \quad (4.1)$$

m = massa da amostra (g)
d = diâmetro da amostra (cm)
h = altura da amostra (cm)

$$\rho_{aparente} = \frac{ms}{mu - mi} \times \rho_a \quad (4.2)$$

mu = massa úmida (g)
ms = massa seca (g)
mi = massa imersa (g)
ρ_a = densidade da água na temperatura medida (g/cm³)

$$\Delta m(\%) = \frac{ma - mf}{ma} \times 100 \quad (4.3)$$

Δm = perda de massa durante a sinterização
ma = massa da amostra após prensagem isostática (g)
mf = massa da amostra após sinterização (g)

4.2.4.2 Fases cristalinas

Para a análise das fases cristalinas por difração de raios-X, as pastilhas cortadas longitudinalmente (centro e borda) foram expostas a um feixe de radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$, medindo-se a intensidade em função do ângulo de difração (2θ). A comparação dos valores obtidos de 2θ e da distância interplanar (d) com os valores presentes nas fichas JCPDS permite a identificação das fases cristalinas presentes.

Para a análise de evolução de fases cristalinas em uma mesma amostra, realizou-se desbastes sucessivos à partir de uma das superfícies (escolhida aleatoriamente) das amostras das séries 2 e 3, e das superfícies inferior e superior das amostras da série 4, controlando-se a distância do desbaste em relação à(s) superfície(s) das amostras. A difração de raios-X foi realizada para cada distância referente aos desbastes sucessivos.

4.2.4.3 Microestrutura

A microestrutura foi avaliada em termos de homogeneidade da mistura, características da fase predominante e composição química.

4.2.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

O preparo das amostras para observação por microscopia eletrônica de varredura envolve embutimento da amostra em resina a frio, desbaste manual em lixas de carbetto de silício e em vidro fosco (placa para desbaste) utilizando como abrasivo carbetto de silício 600 mesh, para a total remoção da resina e obtenção de uma superfície plana.

Foi feito polimento com pastas de diamante de diferentes granulometrias, desde 15 até 1 μm . Durante esta etapa, as amostras foram constantemente observadas em microscópio óptico, para o acompanhamento do processo de polimento, comportamento quanto aos riscos, poros e arrancamentos.

As amostras polidas foram observadas em MEV, obtendo-se micrografias à partir de elétrons retro-espalhados, para a observação da homogeneidade da mistura.

O ataque químico para a revelação dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ foi feito utilizando hidróxido de sódio a 450° C por aproximadamente três minutos para a eliminação da fase vítrea, e as

amostras foram novamente observadas em MEV, obtendo-se, então, micrografias à partir de elétrons secundários. Pode-se observar a morfologia dos grãos de β - Si_3N_4 .

O analisador de imagem Quantikov ^[116], executado em Windows, permitiu estimar a distribuição de tamanhos de grãos, tendo como base de cálculo três micrografias para cada composição (aproximadamente 900 grãos). Puderam ser estimados os parâmetros superficiais (diâmetro médio dos grãos de β - Si_3N_4 e fator de forma) e volumétricos (área por volume e intercepto médio).

4.2.4.3.2 Composição química

A composição química do material, utilizando-se espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, pode ser avaliada em função da proporção dos cátions presentes nas superfícies de amostras polidas.

Os resultados obtidos por EDS têm o objetivo de verificar uma possível migração dos cátions de cério para a superfície das amostras e sua influência nos valores de propriedades mecânicas do material sinterizado.

Para a verificação dos valores reais da concentração atômica dos cátions de alumínio, cério e silício medidos por EDS, foram preparadas misturas com concentrações conhecidas. A mistura 1 contém alumina e céria, com uma relação molar Al_2O_3 1:2 CeO_2 . Esta razão molar resulta em uma razão atômica entre os cátions de alumínio e cério de 1:1. A mistura 2 contém nitreto de silício, alumina e céria, com uma relação molar de 1:1,5:3 respectivamente, resultando em uma razão atômica entre os cátions de silício, alumínio e cério de 1:1:1. Nas amostras homogeneizadas e prensadas, foram realizadas contagens de 60 segundos em diversas áreas selecionadas, obtendo-se a porcentagem catiônica.

As medidas de concentração atômica dos elementos silício e alumínio foram realizadas utilizando-se camada $L\alpha$, e as do cério, utilizando-se a camada $K\alpha$.

As contagens da porcentagem atômica dos cátions de cério, alumínio e silício foram realizadas em amostras cortadas longitudinalmente, onde a distância do centro da área selecionada foi mapeada para a análise em relação à distância até a superfície do material. Nas amostras das séries 2 e 3, os valores obtidos foram mapeados em função da menor distância em relação à borda e, nas amostras da série 4, em relação à borda superior.

Um esquema do procedimento adotado é mostrado na Figura 4.2.

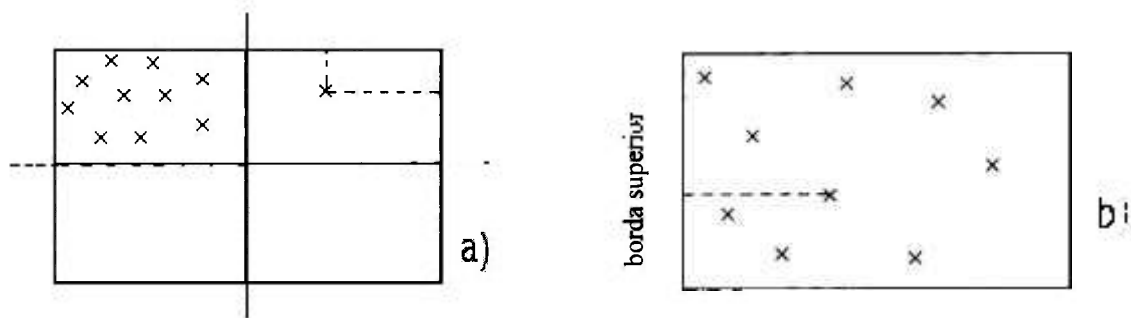


Figura 4.2: Esquema das amostras analisadas por EDS com valores mapeados (corte longitudinal das amostras)

- (a): amostras das séries 2 e 3, resultados mapeados em função da menor distância
- (b): amostras da série 4, mapeados em função da distância em relação à borda superior

Para uma verificação mais precisa do comportamento da porcentagem atômica dos cátions verificado por EDS, foi realizado um controle da distância em relação à superfície a ser desbastada para as amostras das séries 2, 3 e 4.

As amostras da série 4 foram cortadas ao meio, transversalmente, de modo a controlar-se o desbaste a partir das duas superfícies, de maneira análoga ao procedimento realizado para a determinação de fases cristalinas referentes aos sucessivos desbastes (item 4.2.4.2). Foi realizada uma média de oito medidas em cada distância de desbaste. A Figura 4.3 representa um esquema do procedimento adotado.

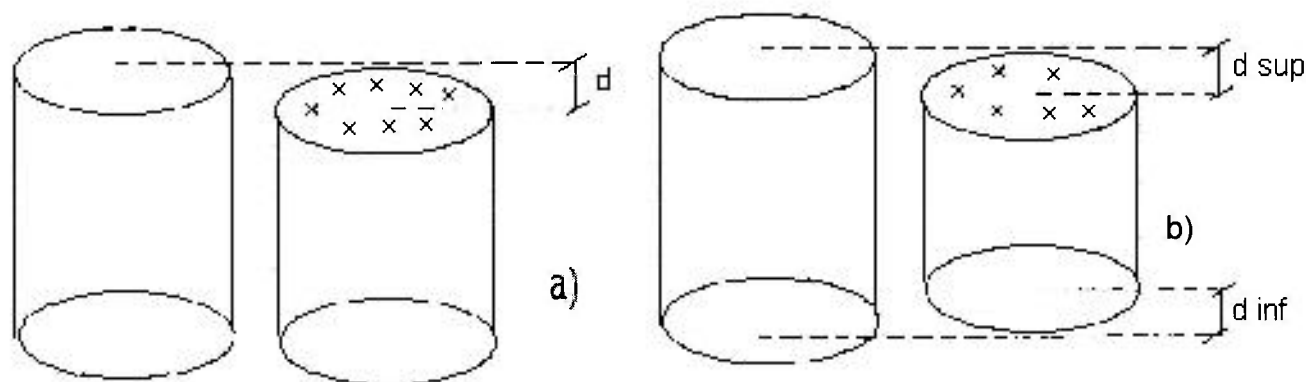


Figura 4.3: Esquema das amostras analisadas por EDS com valores mapeados (amostras desbastadas em relação à superfície)

- (a): amostras das séries 2 e 3, resultados mapeados em função da distância d
- (b): amostras da série 4, resultados mapeados em função da distância em relação às bordas superior e inferior (d_{sup} e d_{inf}).

4.2.4.4 Propriedades mecânicas a temperatura ambiente

As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de dureza Vickers.

Para a determinação da carga crítica, foram aplicadas diferentes cargas perpendicularmente às superfícies polidas das amostras, mantida por quinze segundos: 10, 30, 50, 60, 70, 90, 100 e 153,3 N.

As superfícies polidas das amostras contendo impressões Vickers foram ligeiramente desbastadas com pasta de diamante de 15 μm , com o objetivo de determinar o tipo de trinca presente no sistema. O comportamento das trincas foi observado por microscopia eletrônica de varredura após polimento e após desbaste da superfície polida. O tipo de trinca também foi verificado à partir das considerações propostas na literatura (item 2.7.2).

Realizou-se aproximadamente quarenta impressões em cada amostra polida, aplicando-se cargas de 153,3 e 60 N, mantendo-se uma distância entre os centros das impressões de pelo menos duas vezes e meia o tamanho da trinca. Com os dados relativos às diagonais das impressões e comprimento das trincas, calculou-se dureza Vickers (equação 4.4) e tenacidade à fratura do material (equação 4.5).

A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, pois é comum ocorrer o lento crescimento da trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão residual que opera após o descarregamento^[103]. Os valores de tenacidade à fratura foram corrigidos^[117] levando-se em conta a densidade do material, de acordo com a equação (4.6).

$$H_v = \frac{0,4635 \times P}{d^2} \text{ (GPa)} \quad (4.4)$$

H_v = dureza Vickers do material (GPa)

P = carga aplicada (N)

d = semi-diagonal da impressão Vickers (m)

$$K_{Ic} = \frac{(c/a) \left(\frac{c}{18a} \right)^{-1.11}}{\left(\frac{Hv}{E} \right)^{0.4}} + \frac{Hv * a^{0.75}}{\phi} \text{ (MPa.m}^{1/2}) ; \alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (4.5)$$

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material

c = comprimento da trinca + semi-diagonal da impressão Vickers (m)

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m)

E = Módulo de Elasticidade (GPa)

φ = fator de constricção (3)

ν = taxa de Poisson

$$K_{Icd} = K_{Ic} \times e^{bp} \quad (4.6)$$

K_{ICD} = correção do valor da tenacidade à fratura supondo material denso

p = porosidade do material

b = constante. Para o nitreto de silício, possui valores no intervalo 5,3 ± 0,4.

Nos cálculos, assumiu-se o valor 5.3.

Nas amostras polidas e contendo impressões Vickers, realizou-se mapeamento dos valores de dureza e tenacidade à fratura semelhante ao descrito no item 4.2.4.3.2: nas amostras das séries 2 e 3, cortadas longitudinalmente, os centros das impressões Vickers foram mapeados em função da menor distância em relação a uma das bordas das amostras. Nas amostras da série 4, os centros das impressões foram mapeados em função da distância em relação à borda superior. Este procedimento foi feito para verificar a dependência dos valores de dureza em função desta distância até as bordas das amostras, verificando uma possível alteração devido à migração dos cátions de cério para a superfície do material.

Neste capítulo, apresenta-se a discussão dos resultados obtidos, quanto à caracterização das matérias primas, misturas e amostras sinterizadas. As técnicas utilizadas para análise microestrutural foram: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Para obtenção de dureza Vickers e tenacidade à fratura, foram feitas impressões Vickers.

5. Resultados obtidos e discussão

5.1 Composições estudadas

As misturas foram classificadas de acordo com a composição e com a distribuição do tamanho de partícula da alumina. Variou-se a porcentagem em peso das matérias primas de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição das misturas (% peso)

Série	Composição	Si ₃ N ₄	Ce ₂ O ₃ ^(a)	Al ₂ O ₃	Proporção Ce ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃	Tipo da alumina
1	90-4Ce-UG	90	4	6	3:4,5	UG
1	90-6Ce-UG	90	6	4	3:2	UG
1/2/4	90-7,5Ce-UG	90	7,5	2,5	3:1	UG
2	92,5-5,62Ce-UG	92,5	5,62	1,87	3:1	UG
2	95-3,75Ce-UG	95	3,75	1,25	3:1	UG
2	97,5-1,87Ce-UG	97,5	1,87	0,62	3:1	UG
3/4	90-7,5Ce-SG	90	7,5	2,5	3:1	SG
3	92,5-5,62Ce-SG	92,5	5,62	1,87	3:1	SG
3	95-3,75Ce-SG	95	3,75	1,25	3:1	SG

(a) - Considerou-se que, durante a sinterização, ocorre a redução do óxido de cério

Nas misturas da série 1 foi mantido 90% peso de Si₃N₄ e 10% peso de aditivos, variando-se a proporção de Ce₂O₃:Al₂O₃ (A16-UG). As misturas das séries 2 e 3 mantêm a proporção de aditivos de 3Ce₂O₃:1Al₂O₃ e visam estudar o efeito da diminuição da quantidade de aditivos utilizada em relação ao comportamento de densificação, densidade final do material, microestrutura e propriedades mecânicas do material sinterizado. Na série 3, são repetidas as composições da série 2, utilizando-se alumina A16-SG. Este procedimento foi realizado para a análise do efeito da granulometria da alumina sobre os parâmetros de sinterização estudados.

As composições utilizadas são representadas no diagrama de fase apresentado na Figura 5.1. Considerou-se que o pó de Si₃N₄ possui 2,5% peso de SiO₂ ^[118], variando de 2,25 a 2,44% peso conforme a quantidade de nitreto de silício presente nas diversas

composições. Este diagrama de equilíbrio fornece indicação das fases que podem estar presentes no sistema estudado.

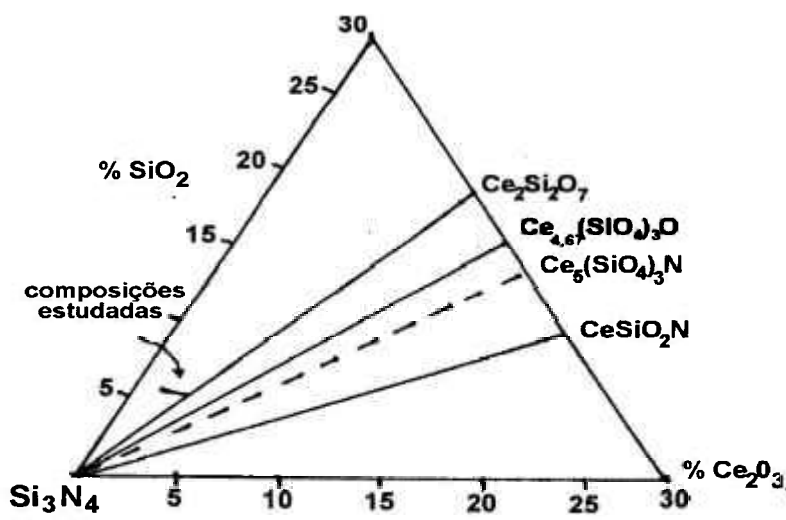


Figura 5.1: Parte do diagrama de fase do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ com a localização das composições utilizadas, com exceção da A_2O_3 .

Fazendo-se uma analogia com o diagrama de fase $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[119], pelo fato de o elemento neodímio apresentar características similares às do cério, e considerando-se que a região de líquido formada com o aditivo Ce_2O_3 é maior do que a região de líquido formada com Nd_2O_3 devido ao menor raio atômico do cério, é possível verificar (Figura 5.2) que todas as composições utilizadas, com exceção da 90-4Ce, situam-se na região de formação de líquido, sendo possível uma boa sinterização do material.

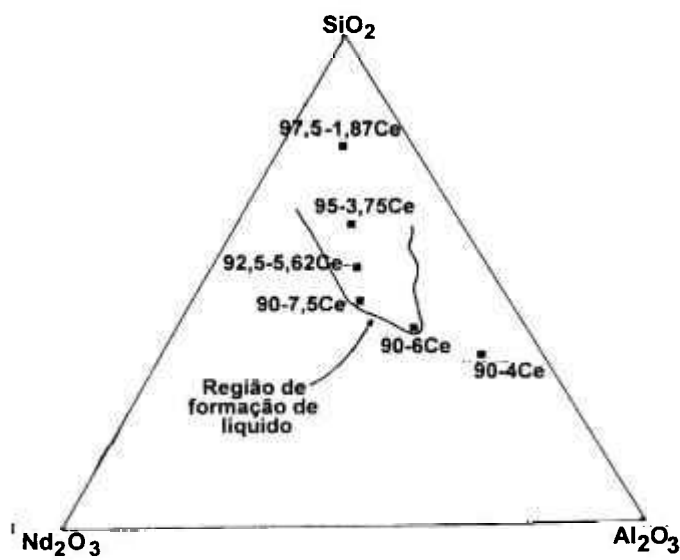


Figura 5.2: Esquema do diagrama de fase do sistema $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, com a representação da região de líquido formada e a localização das composições utilizadas ^[119].

As propriedades teóricas^[19] referentes a cada composição foram calculadas através da regra das misturas, de acordo com a equação (5.1). Utilizou-se valores das propriedades do Ce₂O₃ (devido a redução) e do β-Si₃N₄. Os valores das propriedades teóricas das diferentes composições podem ser observados na Tabela 5.2.

$$\frac{1}{X} = \sum \frac{\%pi}{xi} \quad (5.1)$$

X = propriedade teórica
%pi = fração mássica do componente i
xi = propriedade teórica do componente i

Tabela 5.2: Composição das misturas (% peso) e propriedades teóricas das misturas (densidade, módulo de elasticidade e razão de Poisson)

Composição	Si ₃ N ₄	Ce ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ρ _T	E	γ
	%	%	%	(g/cm ³)	(Gpa)	
90-4Ce-UG	90	4	6	3,29	298,4	0,243
90-6Ce-UG	90	6	4	3,31	292,9	0,243
90-7,5Ce UG e SG	90	7,5	2,5	3,32	288,9	0,244
92,5-5,62Ce UG e SG	92,5	5,62	1,87	3,28	292,4	0,243
95-3,75Ce UG e SG	95	3,75	1,25	3,24	296,2	0,240
97,5-1,87Ce UG	97,5	1,87	0,62	3,22	300,1	0,241

5.2 Caracterização das matérias primas e misturas estudadas

Foram realizadas medidas de área de superfície específica das matérias primas utilizadas, à partir das quais pode-se estimar o diâmetro médio das partículas pela equação (5.2). Esta equação considera partículas completamente esféricas e sem rugosidade [120]. Quanto maior a área de superfície específica, menor o tamanho das partículas, e mais reativo é o pó. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos.

$$D = \frac{6}{S \times \rho} \quad (5.2)$$

$D =$ Diâmetro médio esférico equivalente (μm)

$S =$ Área de superfície específica (m^2/g)

$\rho =$ Densidade do material (g/cm^3)

Tabela 5.3: Área de Superfície Específica das matérias primas

Material	Área de Superfície Específica	Diâmetro médio esférico equivalente
	S (m^2/g)	D (μm)
Si ₃ N ₄	14,0	0,135
Al ₂ O ₃ A-16 UG	5,1	0,295
Al ₂ O ₃ A-16 SG	9,0	0,167
CeO ₂	101,4	0,009

A Tabela 5.4 e a Figura 5.3 apresentam os resultados obtidos por análises de distribuição granulométrica, utilizando-se as técnicas de sedimentação e espalhamento de laser, para a determinação dos diâmetros médios de partículas/aglomerados das matérias primas e das misturas estudadas, respectivamente.

Tabela 5.4: Diâmetro médio de partículas/aglomerados das matérias primas e das misturas estudadas

Material	Observações	Diâmetro médio de partículas
Al ₂ O ₃ A16-SG	-	0,36 μm
Al ₂ O ₃ A16-UG	-	28,16 μm
Si ₃ N ₄ M11 H.C.Starck	-	0,51 μm
CeO ₂	Calcinado a 500°C/1h	1,64 μm
misturas	após moagem em atritor	0,24 μm

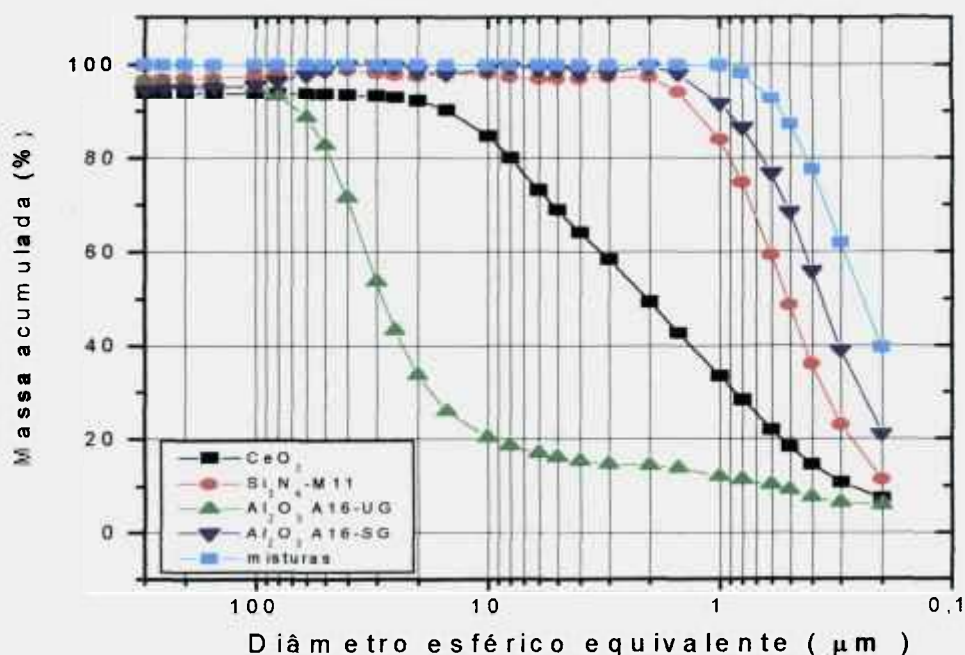


Figura 5.3: Distribuições dos tamanhos médios de partículas/aglomerados das matérias primas (obtidas por sedimentação) e das misturas estudadas (obtidas por emissão de laser)

As misturas estudadas foram moídas em atritor. Para verificar as melhores condições (velocidade de rotação e tempo de mistura) fez-se a retirada de uma pequena quantidade da composição 90-6Ce-UG de hora em hora. As misturas foram analisadas para determinar o tamanho médio de partículas em função do tempo de moagem. Verificou-se que, para tempos de moagem superiores a 1 hora, o diâmetro médio de partículas permanece aproximadamente constante.

Os respectivos pós foram observados por microscopia eletrônica de varredura. Os melhores resultados foram obtidos para tempo de moagem de seis horas (Figura 5.4) com o atritor operando a uma velocidade de 300 rpm. Estes parâmetros foram adotados para o processamento das demais composições, pois observou-se uma distribuição homogênea do óxido de cério na mistura.

As distribuições de tamanho médio de partículas das duas aluminas utilizadas são bastante diferentes, porém todas as composições estudadas apresentaram, após amoagem por 6 horas, diâmetro médio de $0,24 \mu\text{m}$, com distribuições de tamanho de partículas similares (Figura 5.3).

A quantificação do tamanho das partículas também foi feita pelo método Quantikov à partir de micrografias eletrônicas de transmissão de pós referente a uma das misturas estudadas (composição 90-7,5Ce-UG, Figura 5.5), obtendo-se diâmetro médio de $0,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

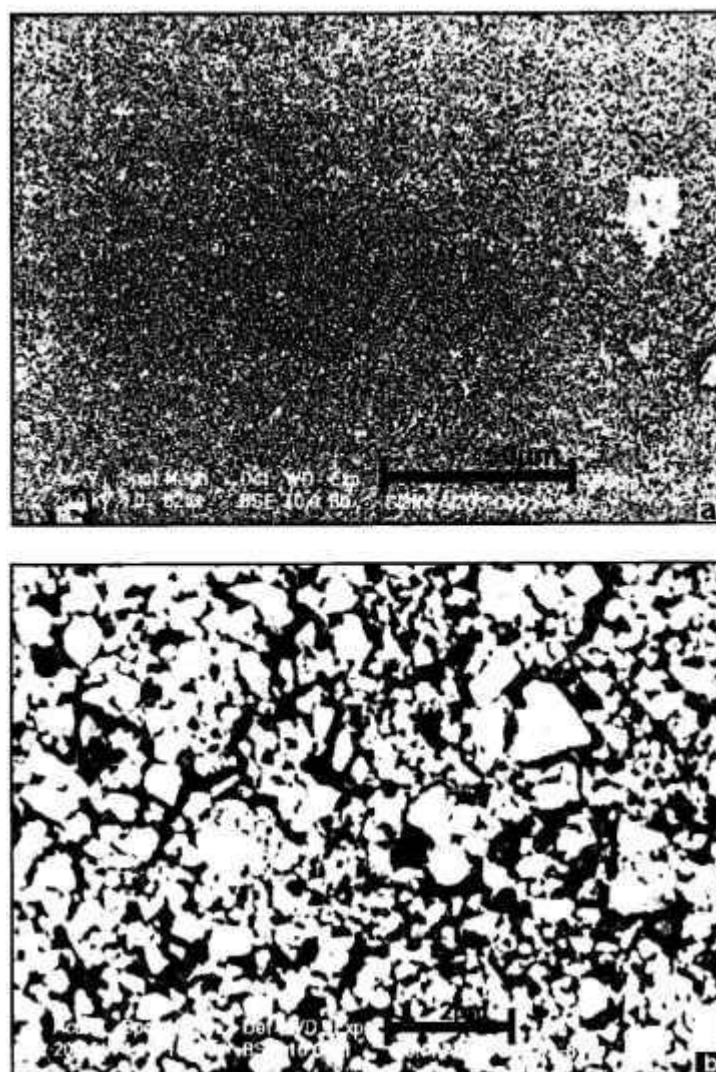


Figura 5.4: Micrografias eletrônicas de varredura à partir de elétrons retroespalhados referente a mistura de composição 90-6Ce-UG homogeneizada por 6 horas em atritor (a): pequeno aumento; (b): grande aumento

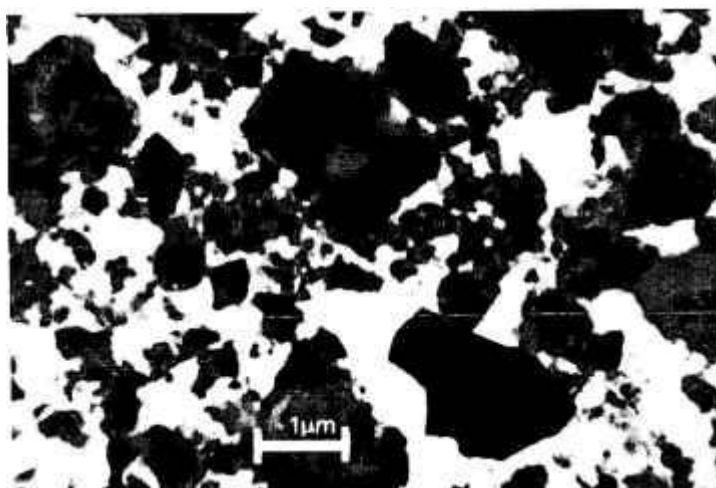


Figura 5.5: Micrografia eletrônica de transmissão do pó referente a mistura de composição 90-7,5Ce-UG, homogeneizada por 6 horas em atritor.

5.3. Sinterização

5.3.1. Estudos de dilatometria

A sinterização foi realizada em dilatômetro para as amostras de todas as composições estudadas, mantendo-se a temperatura de patamar em 1750°C/1h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 15°C/min.

As densidades obtidas antes e após a sinterização realizada em dilatômetro são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Densidades das amostras após sinterização em dilatômetro

<i>série</i>	<i>amostra</i>	Δm (%)	ρ verde (% dt)	ρ geométrica (% dt)	ρ aparente (% dt)
1	90-4Ce-UG	4,7	55,1	93,0	94,1
1	90-6Ce-UG	6,3	56,2	93,6	95,4
1 / 2	90-7,5Ce-UG	7,8	56,0	93,4	94,8
2	92,5-5,62Ce-UG	7,8	55,8	90,1	90,3
2	95-3,75Ce-UG	7,9	55,3	77,8	78,3
2	97,5-1,87Ce-UG	11,0	56,4	67,2	67,9
3	90-7,5Ce-SG	8,6	56,3	92,4	93,9
3	92,5-5,62Ce-SG	8,0	55,8	88,0	89,9
3	95-3,75Ce-SG	8,7	55,6	81,0	82,2

Comparando-se as curvas de dilatometria de todas as amostras estudadas (Figuras 5.6 a 5.11), verifica-se que a retração ocorre devido a dois processos (há dois picos de retração): primeiramente, há um pequeno pico de retração, indicando a formação de fase líquida provocada pelos aditivos, com consequente rearranjo dos grãos de nitrato de silício e, a uma temperatura mais elevada, um pico mais intenso de retração indicando o processo de solução-reprecipitação dos grãos. A Tabela 5.6 apresenta as temperaturas de máxima retração, para as diversas composições.

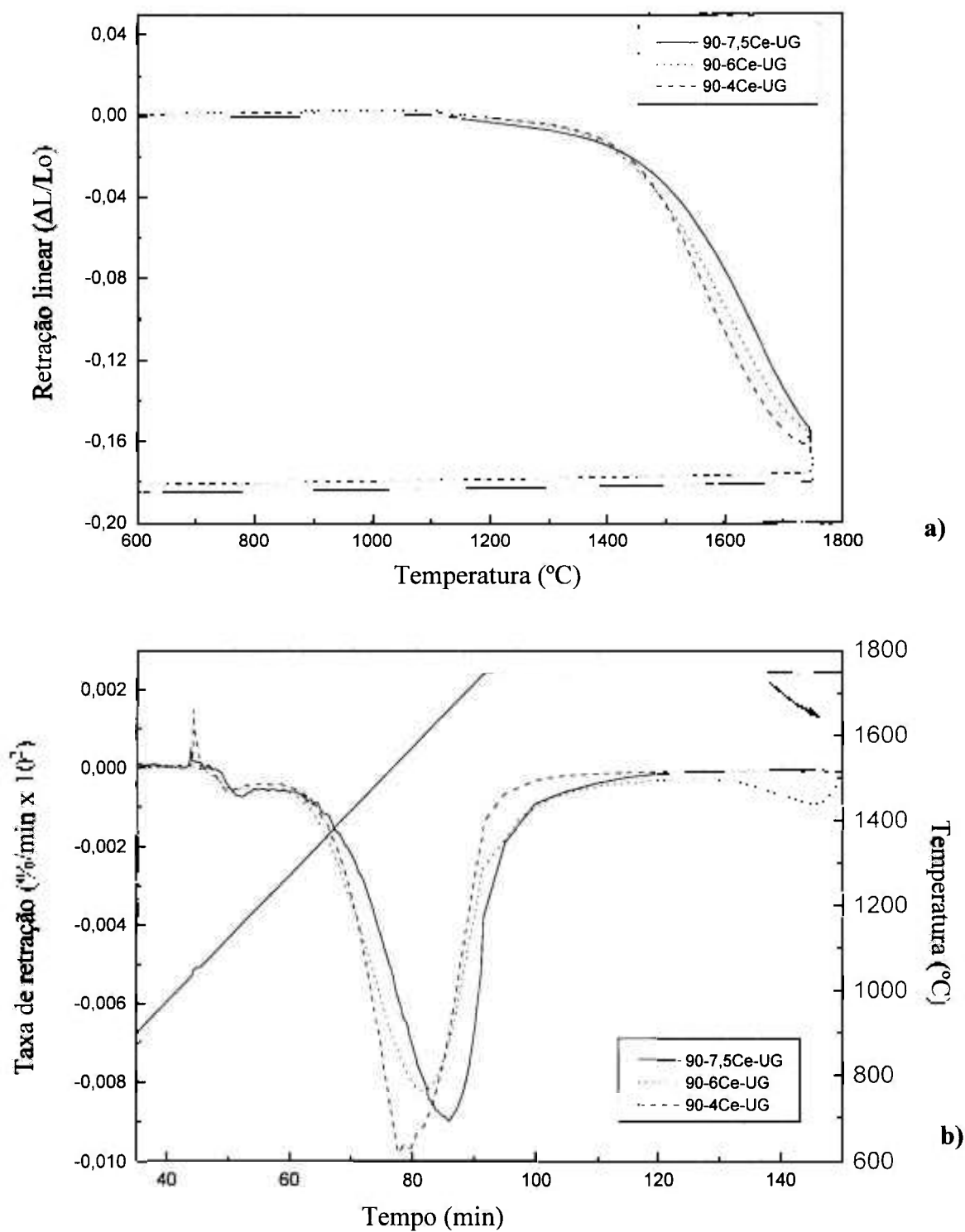


Figura 5.6: Curvas de dilatometria obtidas para as amostras da série 1
(a): Retração linear em função da temperatura de sinterização
(b): Taxa de retração linear em função do tempo

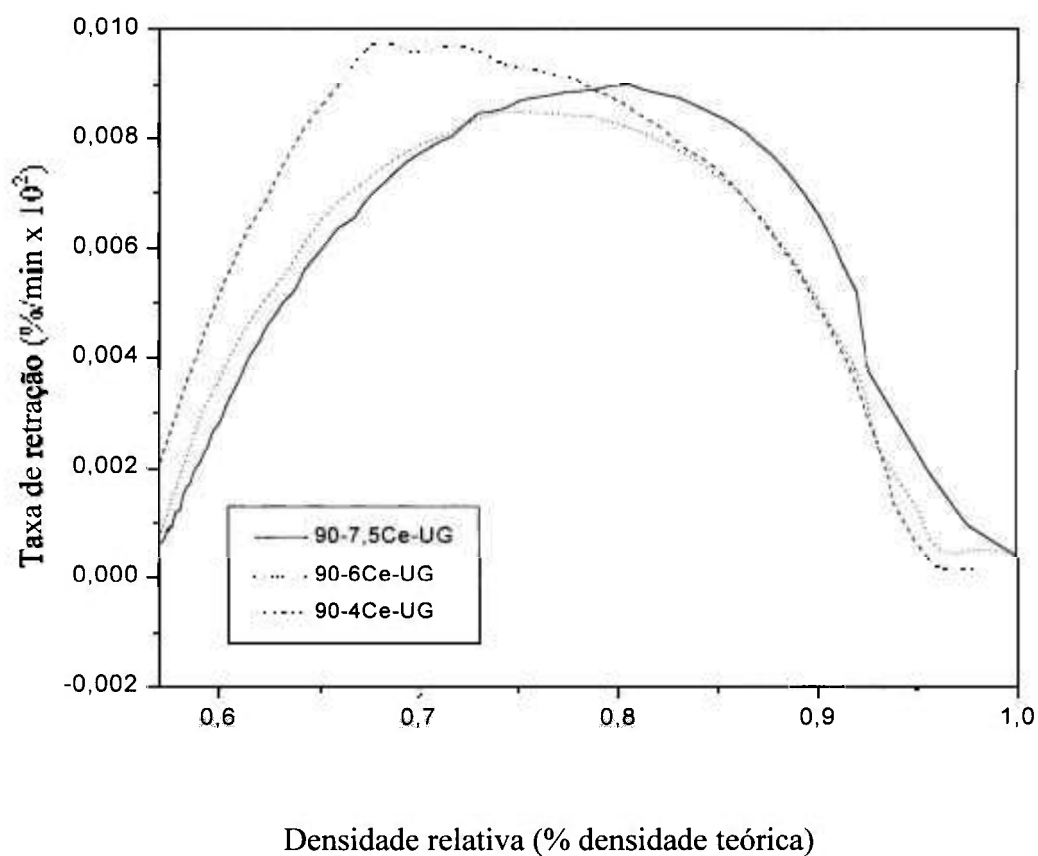


Figura 5.7: Taxa de retração linear em função da densidade relativa, obtida em dilatômetro para as amostras da série 1.

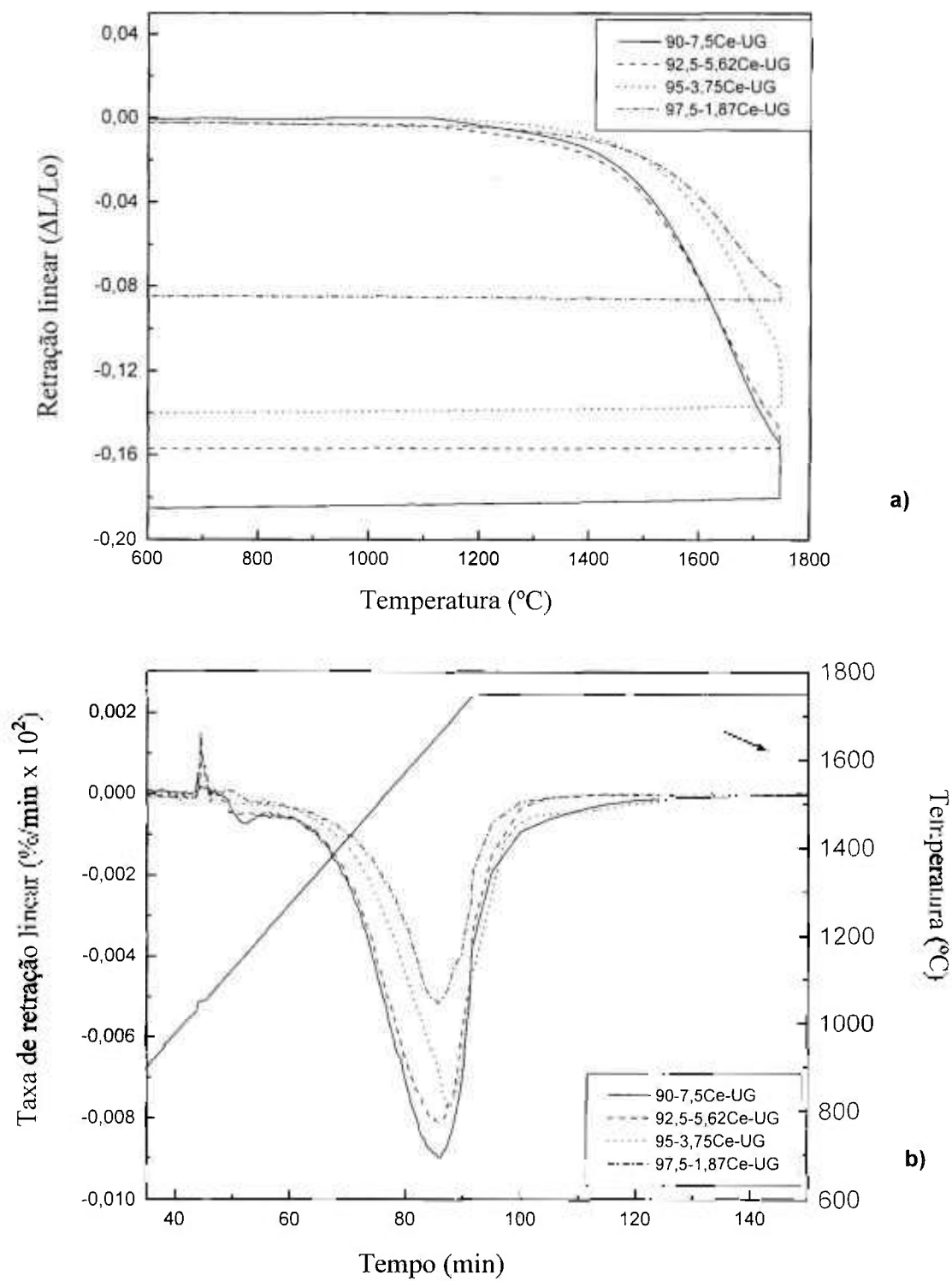


Figura 5.8: Curvas de dilatometria obtidas para as amostras da série 2
(a): Retração linear em função da temperatura de sinterização
(b): Taxa de retração linear em função do tempo

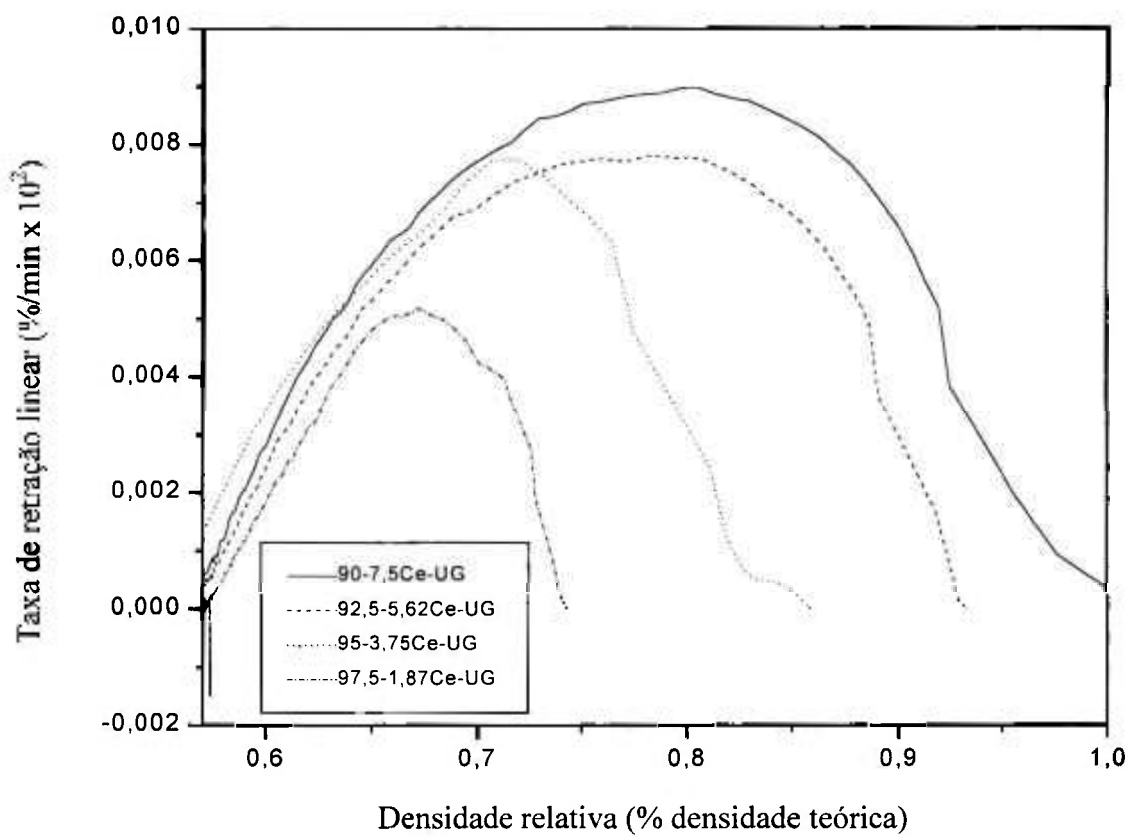


Figura 5.9: Taxa de retração linear em função da densidade relativa, obtida em dilatômetro para as amostras da série 2.

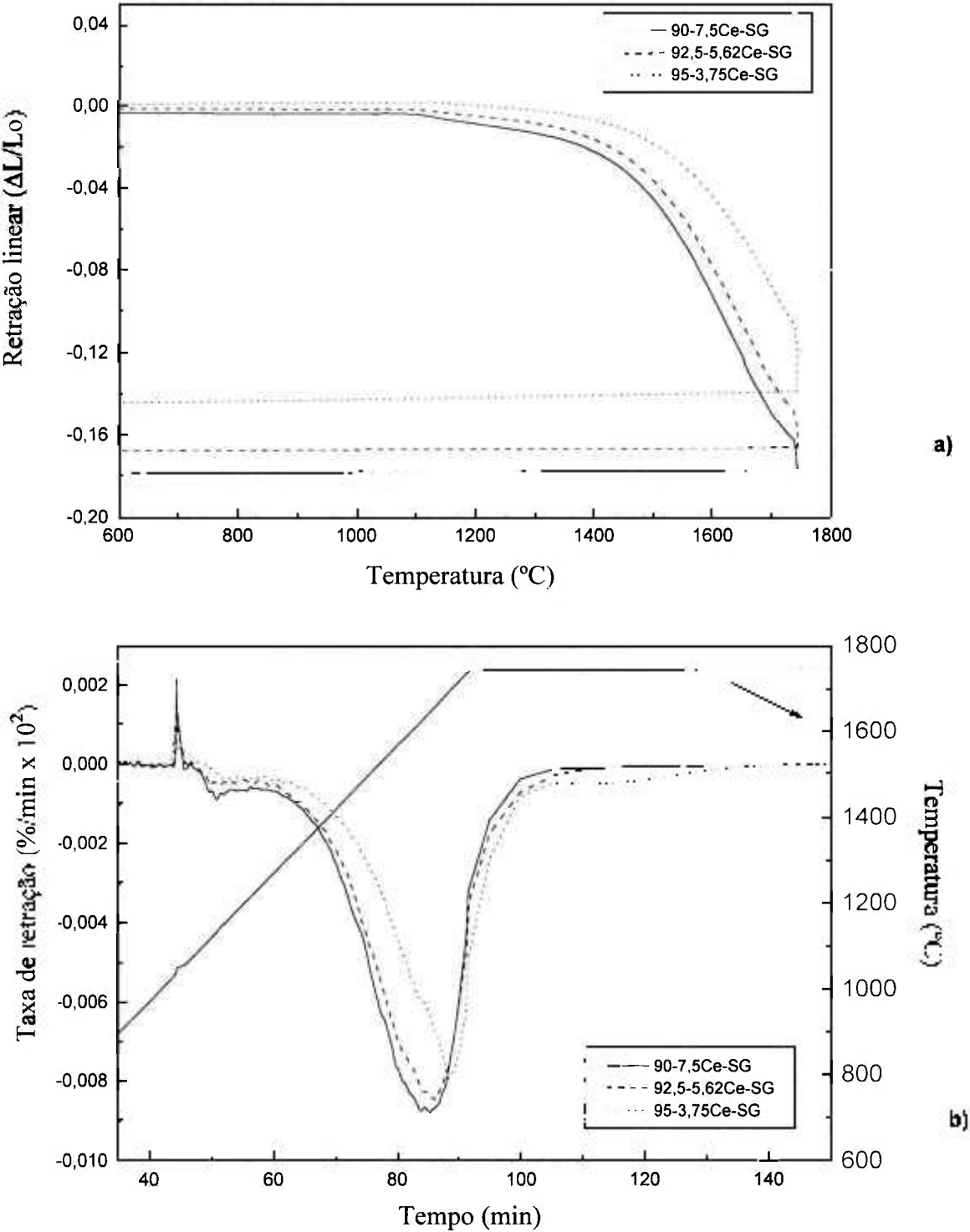


Figura 5.10: Curvas de dilatometria obtidas para as amostras da série 3
(a): Retração linear em função da temperatura de sinterização
(b): Taxa de retração linear em função do tempo

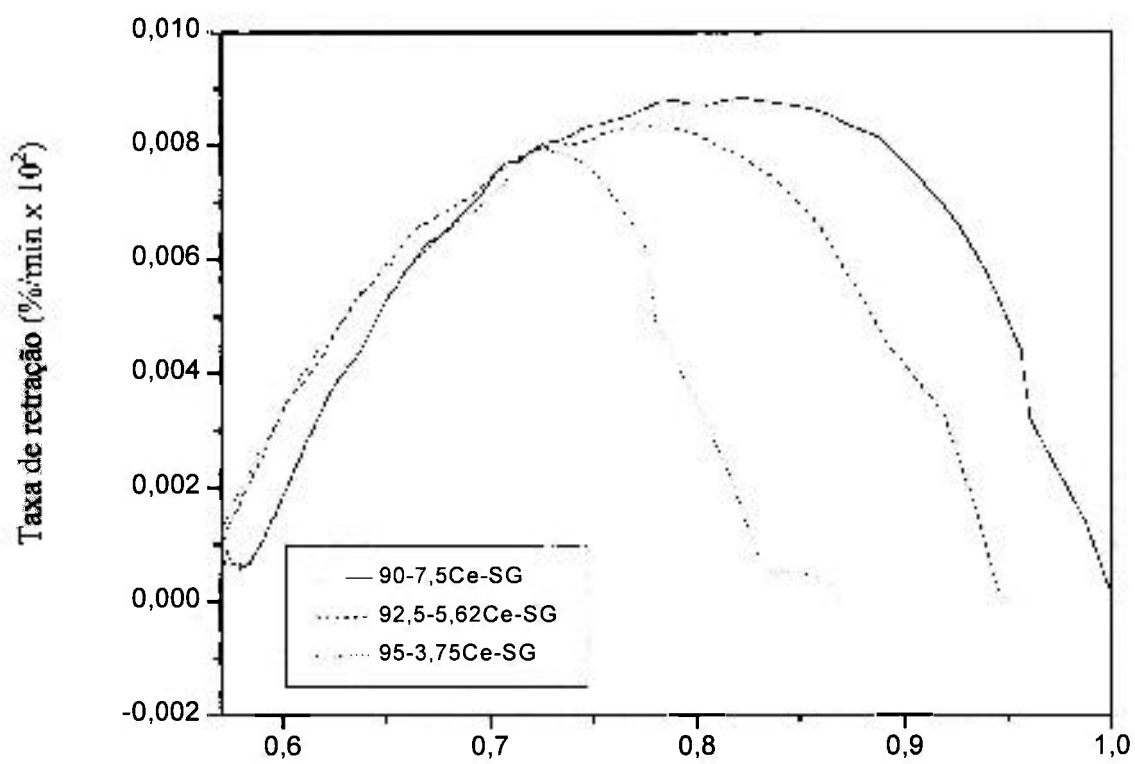


Figura 5.11: Taxa de retração linear em função da densidade relativa, obtida em dilatômetro para as amostras da série 3.

Tabela 5.6: Temperaturas de máxima retração para os processos de rearranjo e solução-reprecipitação

amostra	Temperatura de máx retração	Temperatura de máx retração
	rearranjo (°C)	solução-reprecipitação (°C)
90-4Ce-UG	1120	1520
90-6Ce-UG	1130	1600
90-7,5Ce-UG	1160	1650
92,5-5,62Ce-UG	1145	1655
95-3,75Ce-UG	1130	1680
97,5-1,87Ce-UG	(a)	1690
90-7,5Ce-SG	1140	1640
92,5-5,62Ce-SG	1115	1655
95-3,75Ce-SG	1050	1690

(a): Temperatura não identificada com precisão, devido a pouca quantidade de fase líquida formada durante a sinterização.

Comparando-se as curvas de dilatometria das amostras da série 1, todas sinterizadas com 10% peso de aditivos, verifica-se (Figura 5.6b) que, para as amostras ricas em cério, a retração é retardada, devido as menores adições de alumina, que age como formadora de vidro [121]. Assim, a amostra 90-4Ce-UG, que possui maior quantidade de alumina, densifica, pelo processo de solução-reprecipitação, em temperatura inferior.

Verifica-se, pelos gráficos apresentados e pela Tabela 5.6, que as temperaturas de máxima retração para ambos os processos são maiores conforme se aumenta a relação $Ce_2O_3:Al_2O_3$. Na temperatura de patamar (1750°C), ainda ocorre retração do material, como observado na Figura 5.6a.

A Figura 5.7 apresenta valores taxa de retração em função da densidade relativa do material para as amostras da série 1. Verifica-se que todas as amostras alcançam altas densidades, e que as amostras com menores quantidades de alumina possuem taxas de densificação maiores para densidades relativas mais altas.

Observa-se que a utilização de 10% peso de aditivos, em diversas proporções entre os óxidos de alumínio e cério, foi suficiente para a densificação do material, atingindo

aproximadamente 95% da densidade teórica. Escolheu-se a proporção 3 Ce_2O_3 :1 Al_2O_3 , mantida fixa nas amostras das séries 2 e 3, para verificar o comportamento de sinterização e as propriedades do material sinterizado em função de menores quantidades de aditivos (7,5; 5 e 2,5% peso).

Comparando-se as curvas de dilatométrica das amostras da série 2, processada com alumina A 16-UG, de maior granulometria quando comparada com a alumina A 16-SG, verifica-se (Figura 5.8b) que a retração ocorre quase que simultaneamente para as duas amostras contendo as maiores quantidades de aditivos (10 e 7,5% peso). As outras duas possuem início de retração a temperaturas mais elevadas. Analisando-se o gráfico da Figura 5.8a, observa-se que ocorre maior retração para a amostra que contém maior quantidade de aditivo (amostra 90-7,5Ce-UG) e que, na temperatura de patamar, ainda há retração em todas as amostras.

Os dados referentes às temperaturas de máxima retração (Tabela 5.6 e Figura 5.8b) revelam que o rearranjo dos grãos ocorre em temperaturas menores conforme se diminui a quantidade de aditivos. A retração devido ao processo de solução-reprecipitação apresenta um comportamento inverso: menores quantidades de aditivos fazem com que a retração do material ocorra à temperaturas mais elevadas.

Comparando-se os dados obtidos de taxa de retração do material em função da densidade relativa (Figura 5.9), observa-se que quanto maior a quantidade de aditivos, maior é a taxa de retração, e que esta ocorre em densidades mais próximas da densidade final do material. Este fato é uma indicação de que, no início, o processo de densificação é igual para todas as composições, independente da quantidade de aditivos utilizada, porém o consumo da fase líquida é responsável por interromper este processo, ocorrendo, então mecanismos não densificantes.

O comportamento da densificação das amostras da série 3, processadas com alumina A 16-SG é semelhante ao observado em relação às amostras da série 2, para todas as variáveis observadas (Figuras 5.10 e 5.11).

Comparando-se amostras de mesma composição das séries 2 e 3, onde a diferença reside na granulometria da alumina utilizada no processamento do material, verifica-se que

a temperatura de máxima retração devido ao rearranjo é menor para as amostras sinterizadas com alumina de menor granulometria, indicando que estas composições atingem o equilíbrio mais rapidamente. A taxa de retração é ligeiramente superior para as amostras que foram processadas com alumina de menor granulometria (série 3, A-16 SG), e a máxima retração ocorre em densidades ligeiramente superiores.

5.3.2 Densidade em forno de resistência de grafite

As sinterizações das amostras das séries 1, 2 e 3 foram realizadas utilizando-se cama protetora de nitreto de silício. A sinterização das amostras da série 4 foi realizada com cama protetora de mesma composição da mistura (90% peso de Si₃N₄, 7,5% peso Ce₂O₃ e 2,5% peso de Al₂O₃ A-16 SG). Todas tiveram a taxa de aquecimento de 15° C/min e temperatura de patamar de 1750°C/1hora.

Os valores obtidos das densidades são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados obtidos para as diferentes composições nas sinterizações em forno de resistência de grafite

Série	amostra	$\Delta m (\%)$	$\rho \text{ verde}$ (% dt)	$\rho \text{ geométrica}$ (%dt)	$\rho \text{ aparente}$ (%dt)
1	90-4Ce-UG	4,7 ± 1,9	56,8 ± 0,1	94,5 ± 0,4	96,1 ± 0,2
1	90-6Ce-UG	6,1 ± 1,8	56,9 ± 0,3	95,7 ± 0,4	96,1 ± 0,1
1	90-7,5Ce-UG	7,5 ± 0,7	56,9 ± 0,2	95,4 ± 0,3	97,1 ± 0,1
2	90-7,5Ce-UG	5,5 ± 0,1	58,8 ± 0,2	96,2 ± 0,7	96,6 ± 0,7
2	92,5-5,62Ce-UG	5,9 ± 0,9	55,4 ± 1,6	95,1 ± 0,2	95,2 ± 0,6
2	95-3,75Ce-UG	7,9 ± 0,4	56,5 ± 0,5	89,3 ± 0,9	89,7 ± 0,2
2	97,5-1,87Ce-UG	11,0 ± 4,4	56,3 ± 0,5	74,2 ± 1,6	74,7 ± 1,6
3	90-7,5Ce-SG	5,3 ± 0,7	57,7 ± 0,1	96,1 ± 0,3	96,6 ± 0,6
3	92,5-5,62Ce-SG	7,2 ± 1,9	58,6 ± 2,0	95,4 ± 0,2	95,0 ± 0,2
3	95-3,75Ce-SG	6,8 ± 2,9	57,7 ± 0,7	91,9 ± 2,4	90,5 ± 2,2
4	90-7,5Ce-UG	4,3 ± 0,5	55,2 ± 0,3	96,1 ± 0,5	96,4 ± 0,4
4	90-7,5Ce-SG	4,2 ± 0,3	56,2 ± 0,2	95,7 ± 0,4	95,8 ± 0,2

Observa-se que as densidades das amostras variam basicamente em função da composição (% peso das matérias primas), mas nenhuma variação é notada devido a variação na granulometria das aluminas. Isto indica que a alumina menos reativa (A16-UG) foi totalmente dissolvida na fase líquida, não alterando a composição desta em relação à formada com alumina A-16 SG.

As amostras sinterizadas com cama protetora de mesma composição da mistura (série 4) apresentaram, em relação às amostras sinterizadas com cama protetora de nitreto de silício, valores similares de densidade com menor perda de massa durante a sinterização. Este fator pode indicar uma possível migração dos cátions de alumínio e/ou cério para a superfície do material nas amostras das séries 1, 2 e 3, devido à diferença de composição entre as amostras e a cama protetora.

5.4 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X realizados nas regiões internas após corte longitudinal das amostras das séries 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 5.12.

Pode-se observar que as amostras com maior quantidade de aditivos (10% peso, com relação $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3:1,90-7,5Ce-UG e 90-7,5Ce-SG) possuem a fase CeSiO_2N . As amostras que têm menor quantidade de aditivos (5% peso, 95-3,75Ce-UG e 95-3,75Ce-SG), bem como a amostra que possui maior quantidade de alumina em relação a céria (90-4Ce-UG) apresentam as fases $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e silicato de cério.

A fase silicato presente pode ter uma das seguintes composições: $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3$ ou $\text{Ce}_{10}(\text{Si}_{3,61}\text{N}_{0,39})_6\text{O}_{1,83}$ devido a grande semelhança quanto aos parâmetros de rede e intensidade dos picos.

As demais amostras apresentam somente $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ como fase cristalina.

Todos os difratogramas foram normalizados em relação ao pico mais intenso da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Em cada figura, foram agrupados diversos espectros, de modo que as intensidades das fases secundárias presentes no material, identificadas nos espectros isolados, ficaram bastante atenuadas.

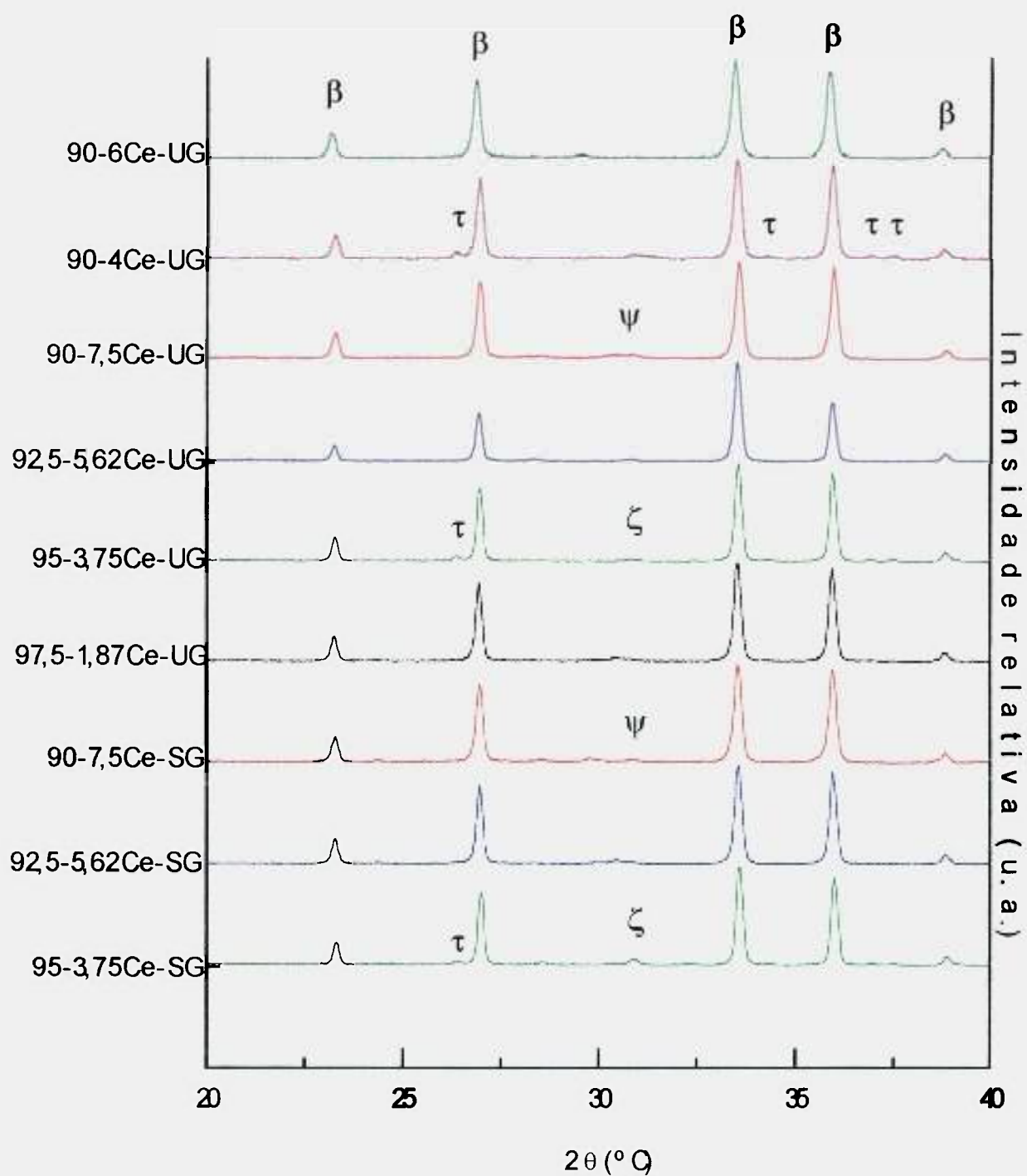


Figura 5.12: Difratoigramas de raios-X das amostras das séries 1, 2 e 3, sinterizadas a 1750°C/1h.

β : β -Si₃N₄; τ : Si₂ON₂; ζ : CeSiO₂N; ψ : silicato

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das amostras polidas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) à partir de elétrons retro-espalhados. As micrografias obtidas das séries 1, 2 e 3 (Figuras 5.13, 5.14 e 5.17 a) revelam que a fase secundária está bem distribuída em todas as amostras, evidenciando uma boa homogeneização das misturas.

Após polimento, as amostras foram atacadas quimicamente. As micrografias obtidas à partir de elétrons secundários das amostras revelam o formato alongado dos grãos de β - Si_3N_4 (Figuras 5.15 e 5.16). As micrografias obtidas da amostra 97,5-1,87Ce-UG (Figura 5.17 b), revelam que não houve crescimento de grão durante a sinterização, indicando que a quantidade de aditivos utilizada (2,5% peso) não foi suficiente.

Utilizando-se as micrografias das amostras atacadas quimicamente, estimou-se, através do programa Quantimet, a razão de aspecto, e, através do programa Quantikov, os parâmetros geométricos superficiais (diâmetro médio dos grãos de β - Si_3N_4 e fator de forma), bem como os parâmetros estereométricos volumétricos (área superficial por unidade de volume do material S_v e intercepto médio), determinados utilizando-se o método Saltykov, no qual o diâmetro médio de grão torna-se menos sensível à propagação de erros de contagem.

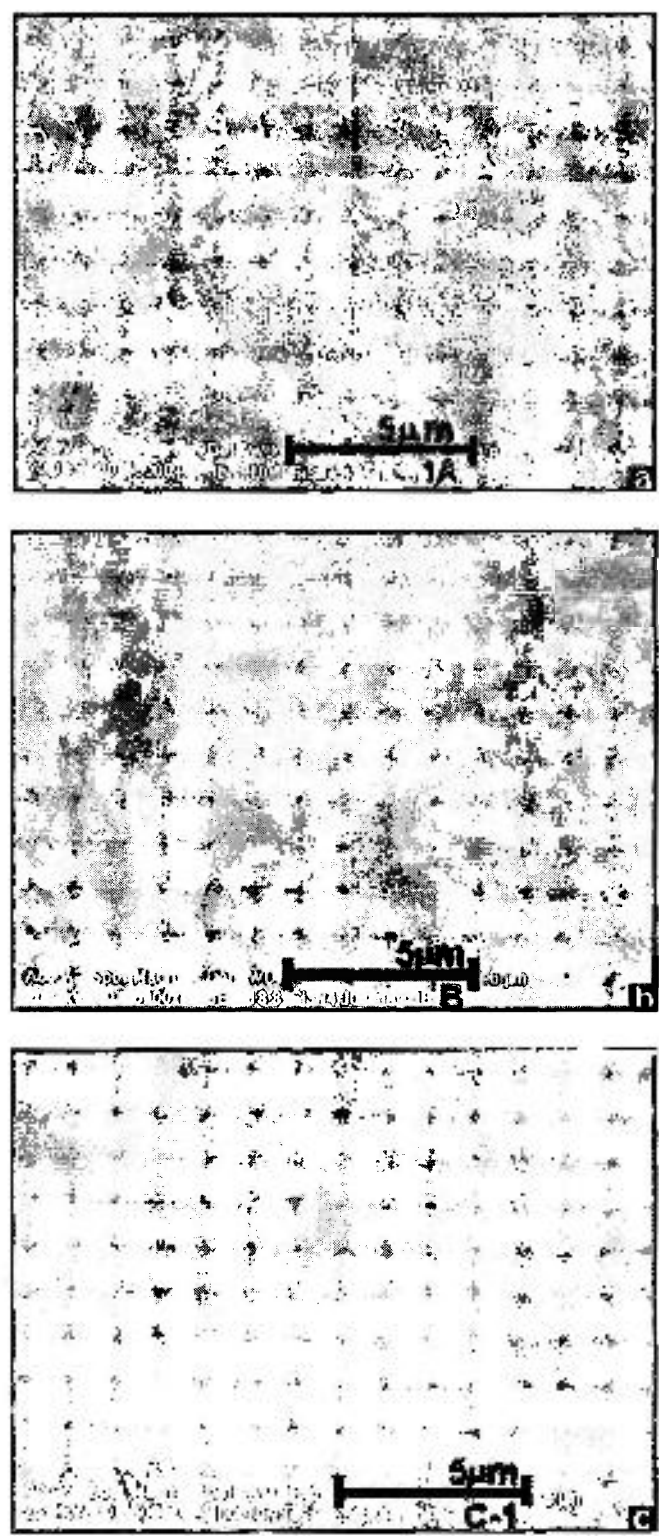


Figura 5.13: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras da série 1 após polimento.
(a) 90-6Ce-UG; (b) 90-4Ce-UG; (c) 90-7,5Ce-UG

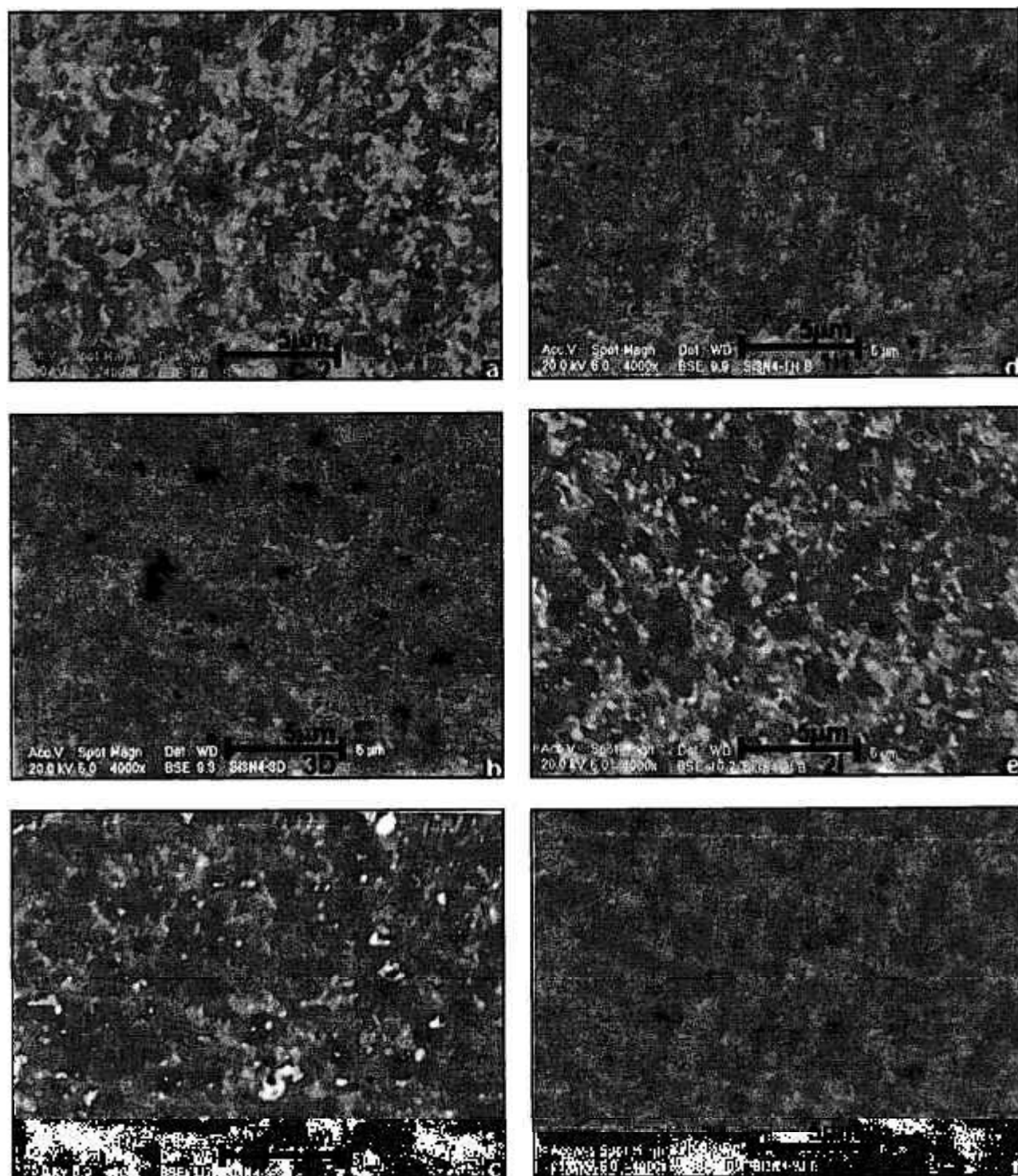


Figura 5.14: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras das séries 2 e 3 após polimento.

(a) 90-7,5Ce-UG; (b) 92,5-5,62Ce-UG; (c) 95-3,75Ce-UG (série 2)
(d) 90-7,5Ce-SG; (e) 92,5-5,62Ce-SG; (f) 95-3,75Ce-SG (série 3)

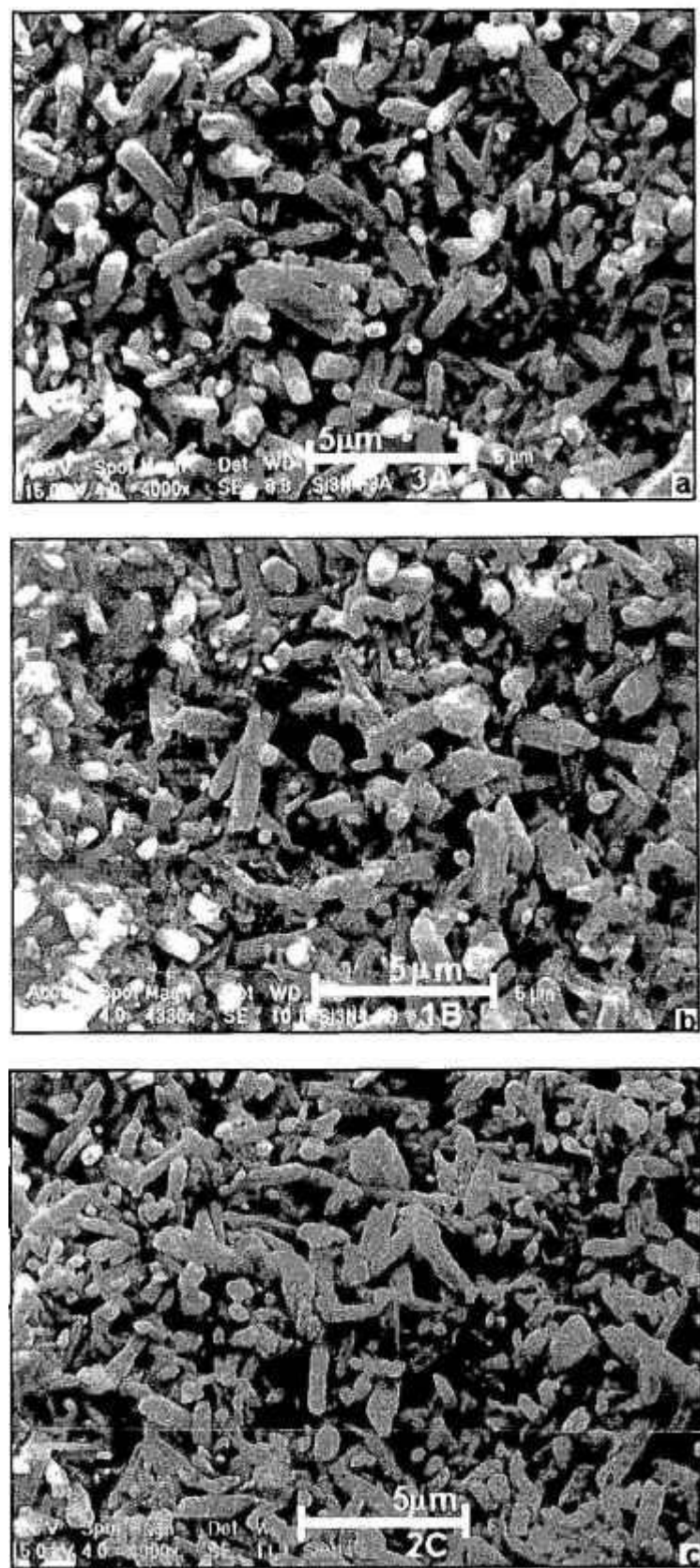


Figura 5.15: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras da série 1 após polimento e ataque químico. (a) 90-6Ce-UG; (b) 90-4Ce-UG; (c) 90-7,5Ce-UG.

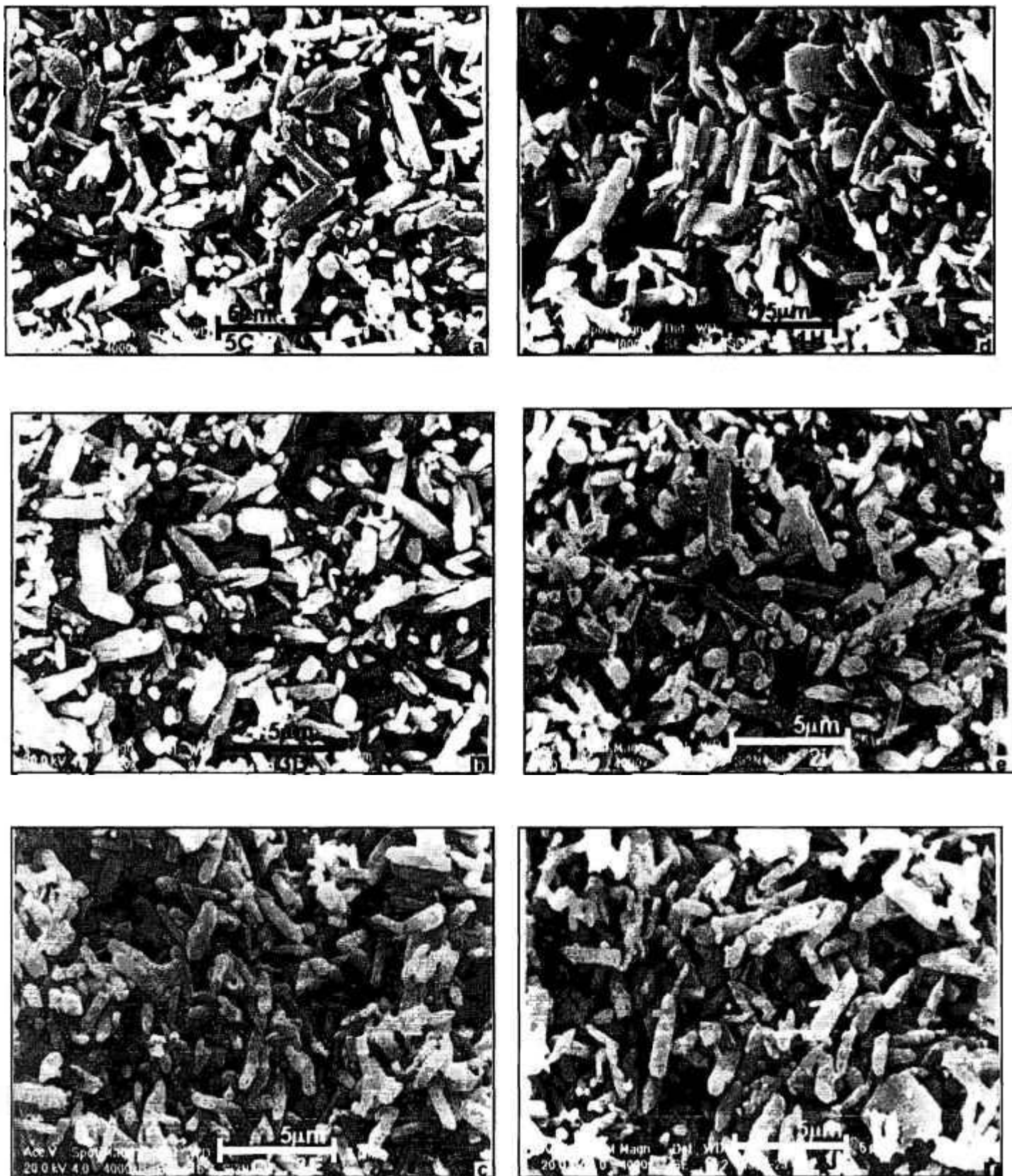


Figura 5.16: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras das séries 2 e 3 após polimento e ataque químico.

(a) 90-7,5Ce-UG; (b) 92,5-5,62Ce-UG; (c) 95-3,75Ce-UG (série 2)
(d) 90-7,5Ce-SG; (e) 92,5-5,62Ce-SG ; (f) 95-3,75Ce-SG (série 3)

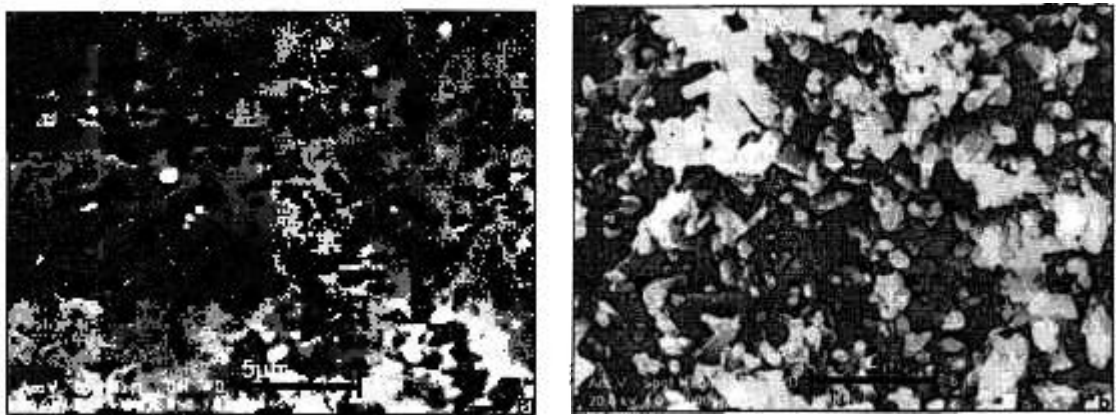


Figura 5.17: Micrografias eletrônicas de varredura referente à amostra 97,5-1,87Ce-UG (a): superfície polida; (b) superfície polida e atacada quimicamente.

Uma distribuição típica de tamanho de grãos obtida é apresentada na Figura 5.18

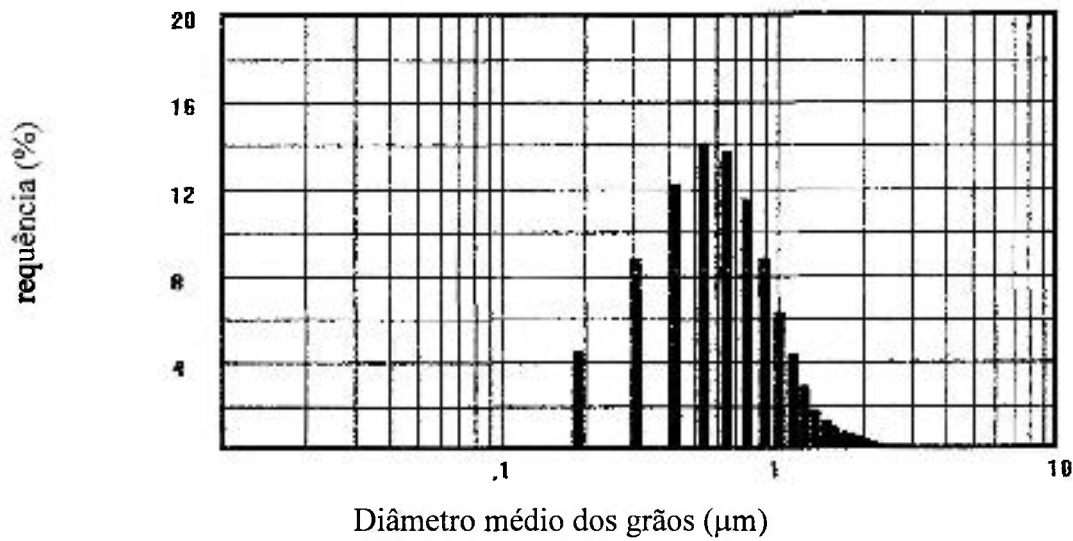


Figura 5.18: Distribuição de tamanho de grãos obtida pelo programa Quantikov para a amostra 90-6Ce-UG. As demais amostras possuem distribuição semelhante.

A Tabela de resultados do processamento dos grãos referente à micrografia da amostra 95-3,75Ce-UG é apresentada na Figura 5.19.

Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Diâmetros	frequência	largura média (micron).....	1.29
1	1 852	1	desvio padrão da largura(micron)....	.7
2	1 880	1	área média (micron2).....	.44
3	1 876	0	desvio padrão da área(micron2).....	.44
4	1 764	2	perímetro médio (micron).....	3.31
5	1 781	0	desvio padrão do perímetro(micron)	1.9
6	1 638	1	maior área (micron2).....	2.99
7	1 576	2	menor área (micron2).....	0
8	1 513	2	diâmetro médio (micron).....	.67
9	1 450	4	desvio padrão do diâmetro(micron)...	.34
10	1 388	2	total de elementos processados.....	328
11	1 325	0	Area processada/area total (%).....	22.67
12	1 262	4	Parâmetros estereométricos	
13	1 200	10	método de Salykov (distribuição tridimensional)	
14	1 137	8	relação Sv (1/micron).....	2.846
15	1 074	15	intercepto médio (micron).....	.783
16	1 012	11		
17	0 949	16		
18	0 886	12		
19	0 824	21		
20	0 761	21		
21	0 698	24		
22	0 636	30		
23	0 573	30		
24	0 510	33		
25	0 448	16		
26	0 385	22		
27	0 322	6		
28	0 260	16		
29	0 197	8		
30	0.134	10		

Figura 5.19: Tabela de resultados do processamento

Os resultados obtidos à partir do programa Quantikov para as amostras das séries 1, 2 e 3 podem ser observados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Parâmetros estimados pelo programa Quantikov

Amostra/ série	ϕ médio dos grão (μm)	razão de aspecto ^(a)	fator de forma	Sv (1/ μm)	intercepto médio (μm)
90-4Ce-UG s1	0,67 ± 0,37	2,10 ± 0,90	0,73	2,6	0,78
90-6Ce-UG s1	0,58 ± 0,35	1,96 ± 0,91	0,74	3,0	0,67
90-7,5Ce-UG s1	0,60 ± 0,34	2,13 ± 0,91	0,72	2,9	0,70
90-7,5Ce-UG s2	0,68 ± 0,40	2,20 ± 0,96	0,70	2,5	0,79
92,5-5,62Ce-UG s2	0,67 ± 0,40	2,31 ± 0,92	0,71	2,6	0,77
95-3,75Ce-UG s2	0,67 ± 0,34	2,22 ± 0,91	0,70	2,8	0,70
90-7,5Ce-SG s3	0,71 ± 0,51	2,58 ± 1,17	0,66	2,0	0,98
92,5-5,62Ce-SG s3	0,80 ± 0,45	2,38 ± 1,13	0,67	2,2	0,90
95-3,75Ce-SG s3	0,84 ± 0,40	2,55 ± 0,95	0,66	1,3	1,53

(a): valores obtidos utilizando-se o programa Quantimet

Analisando-se os parâmetros estimados referentes às amostras que possuem a mesma quantidade de aditivos (série 1), verifica-se que o diâmetro médio dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ é ligeiramente superior para a amostra que possui maior quantidade de alumina em relação a céria (amostra 90-4Ce-UG), indicando que a alumina pode ser responsável pelo crescimento dos grãos, o que está de acordo com os resultados obtidos por dilatometria.

Nas amostras que possuem a mesma proporção de aditivos (séries 2 e 3), verifica-se que o diâmetro médio dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a razão de aspecto não sofrem influência em relação à quantidade de aditivos quando as amostras são processadas com alumina A 16-UG (série 2), resultados que são compatíveis com as observações das micrografias obtidas à partir de elétrons secundários (Figuras 5.15 e 5.16).

Quando utiliza-se alumina A 16-SG, de menor granulometria (série 3), verifica-se um ligeiro aumento no tamanho médio dos grãos com a diminuição da quantidade de aditivos utilizada, e as razões de aspecto são ligeiramente superiores em relação às amostras da série 2.

Comparando-se as séries, verifica-se que as amostras da série 1 são as que possuem grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com um menor diâmetro médio e menos alongados, e as da série 3 são as que possuem grãos de maior diâmetro, com uma razão de aspecto ligeiramente maior.

Com relação à amostra que contém menor quantidade de aditivos (95-1,87Ce-UG), não foi possível realizar a estimativa dos parâmetros geométricos e estereométricos dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ utilizando-se as micrografias obtidas à partir de elétrons secundários, devido ao não crescimento de grão, como observado na Figura 5.17 b.

5.6 Propriedades Mecânicas

5.6.1 Determinação da carga crítica

Para a determinação da carga crítica, aplicou-se diferentes cargas sobre a superfície polida das amostras da série 2 (90-7,5Ce-UG; 92,5-5,62Ce-UG e 95-3,75Ce-UG), variando de 10 a 153,3N. A variação da dureza com a carga aplicada pode ser observada na Figura 5.20. Verifica-se que a carga aplicada para o sistema em estudo deve ser igual ou superior a 60 N.

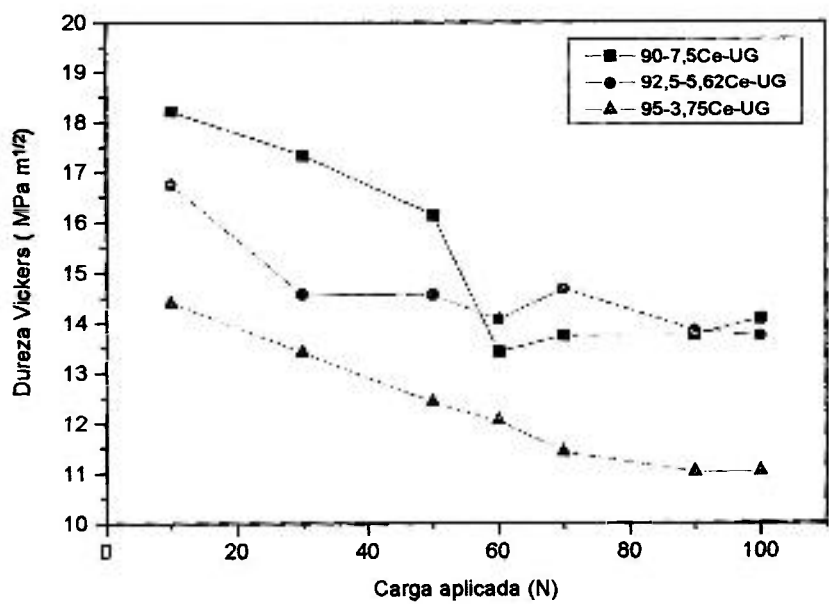


Figura 5.20: Variação da dureza Vickers em função da carga aplicada.

5.6.2 Determinação do tipo de trinca

No item 2.7.2, foram propostas algumas considerações para a verificação do tipo de trinca apresentada após ensaios de impressão Vickers.

Para a determinação do tipo de trinca, as superfícies polidas das amostras contendo impressões Vickers foram ligeiramente desbastadas em pasta de diamante de granulometria $15\ \mu\text{m}$. As micrografias obtidas antes e após o polimento das superfícies das amostras 92,5-5,62Ce-UG e 95-3,75Ce-UG são apresentadas nas Figuras 5.21 e 5.22 respectivamente.

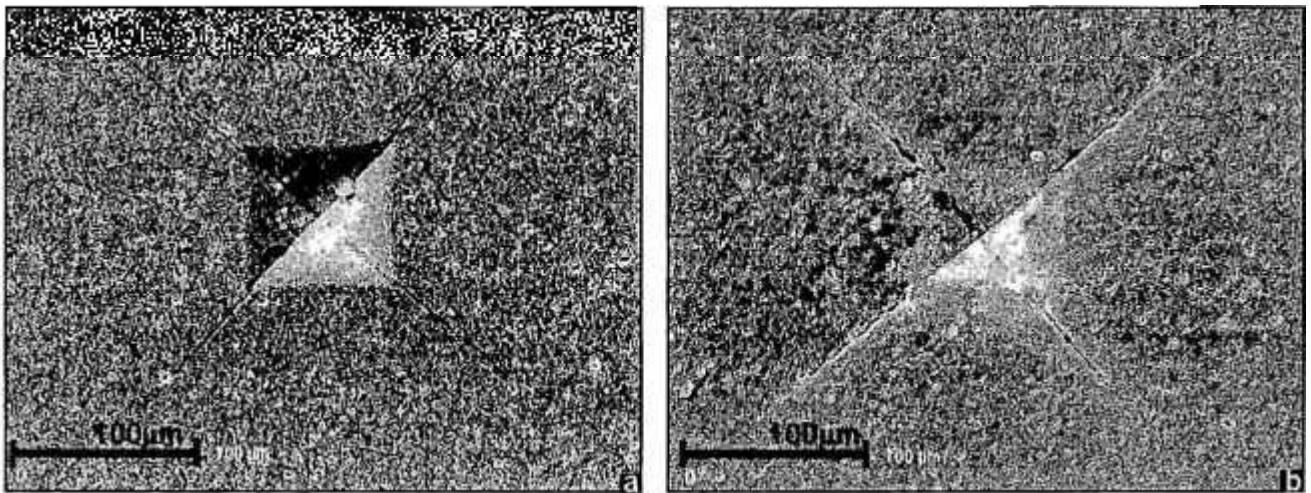


Figura 5.21: Micrografias eletrônicas de varredura de impressões Vickers, com carga aplicada de 60 N, referente à amostra polida 92,5-5,62Ce-UG

(a) após polimento; (b): após desbaste com pasta de $15\ \mu\text{m}$.

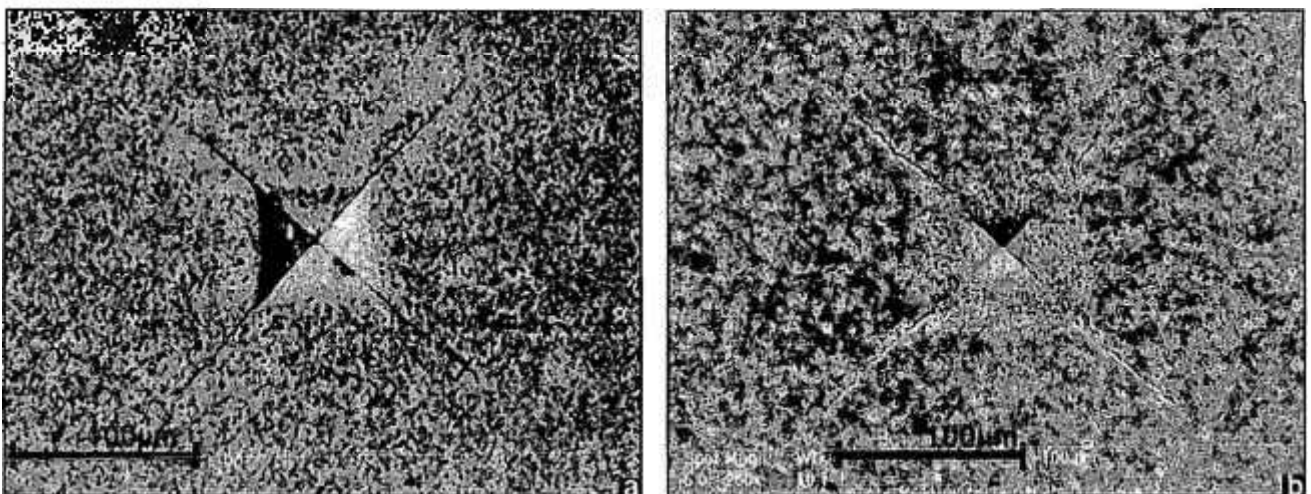


Figura 5.22: Micrografias eletrônicas de varredura de impressões Vickers, com carga aplicada de 60 N, referente à amostra polida 95-3,75Ce-UG

(a) após polimento; (b): após desbaste com pasta de $15\ \mu\text{m}$.

Observando-se o comportamento após desgaste, pode-se concluir que as amostras apresentam trincas do tipo *Palmquist*, que crescem sub-superficialmente na região do contato, como esquematizado nas Figuras 2.22 e 2.23a.

Para a confirmação de que as trincas obtidas após ensaio de impressão Vickers são referentes ao sistema *Palmquist*, as considerações para a determinação do tipo de trinca referentes ao item 2.7.2 foram testadas, obtendo-se comportamentos de acordo com a Tabela 5.9, para as amostras da série 2. Foram considerados valores de carga igual ou superior ao valor da carga crítica determinada no item 5.6.1.

Tabela 5.9: Resultados obtidos considerando-se trincas do sistema *Palmquist*

	90-7,5Ce-UG	92,5-5,62Ce-UG	95-3,75Ce-UG
p/l independente da carga	satisfeita	satisfeita	não satisfeita
tangente do gráfico $\ln P X \ln l$	1,72	1,48	0,92
entre 1 e 2			
c/a menor do que 3	satisfeita	satisfeita	satisfeita

Obteve-se que, em geral, as condições são satisfeitas, e, pode-se concluir que o sistema de trincas dos materiais em estudo é do tipo *Palmquist*.

5.6.3 Determinação dos valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura do material

Para a determinação dos valores de dureza e tenacidade, foram aplicadas cargas de 60 e 153,3N na superfície polida das amostras das séries 2 e 3. Exemplos de trincas provocadas por impressões Vickers nas amostras polidas e observadas em MEV são apresentados na Figuras 5.23, para carga aplicada de 60 N. As propagações das trincas nas amostras da série 3 foram observadas por MEV para a mesma carga aplicada (Figura 5.24).

As micrografias eletrônicas de varredura referentes à impressão Vickers com carga aplicada de 153,3N e correspondente propagação de trinca, obtidas à partir de amostra polida (90-7,5Ce-SG) são apresentadas na Figura 5.25.

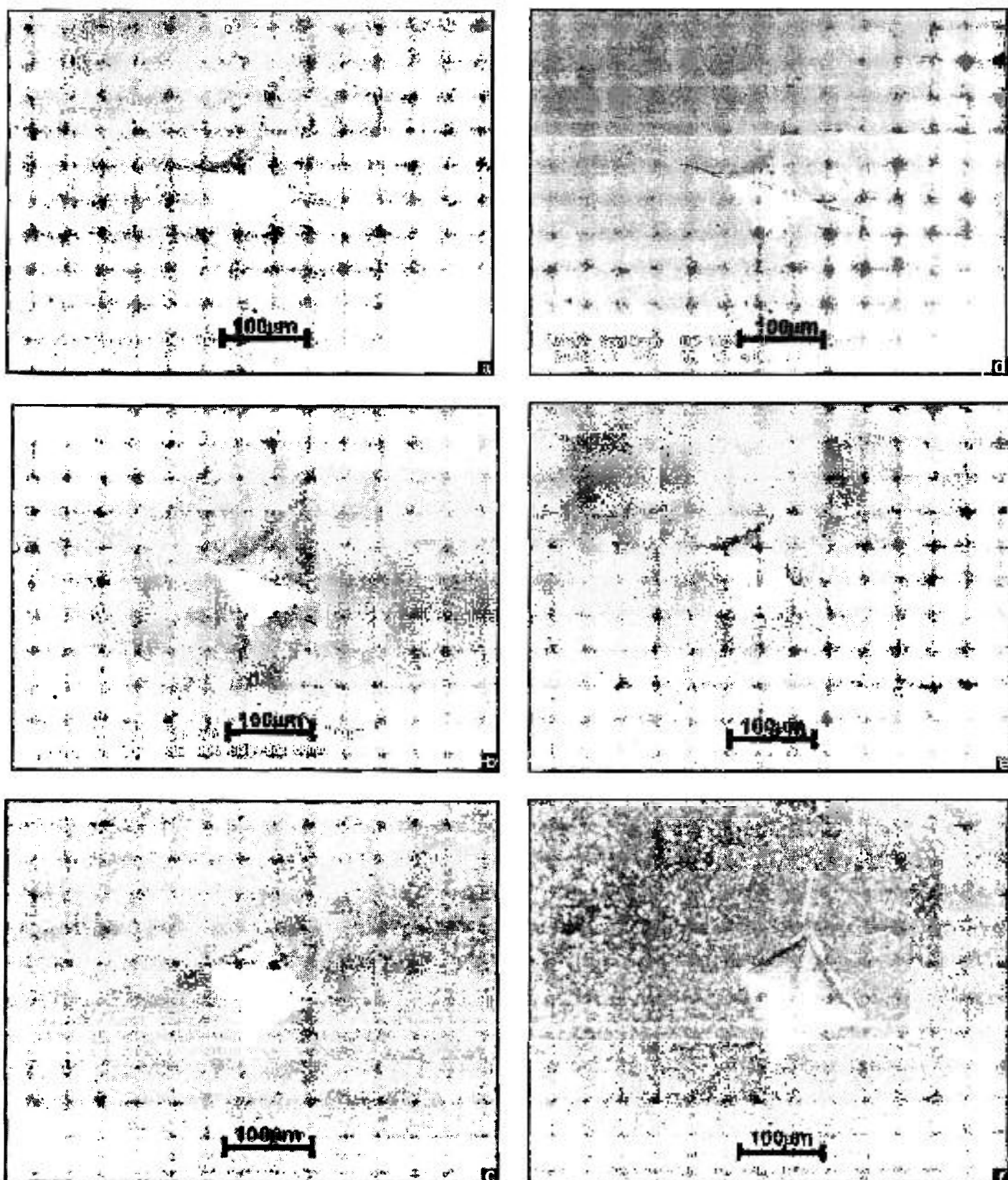


Figura 5.23: Micrografias eletrônicas de varredura de identações Vickers, com carga aplicada de 60 N, obtidas a partir de amostras polidas das séries 2 e 3
(a) 90-7,5Ce-UG; (b) 92,5-5,62Ce-UG; (c) 95-3,75Ce-UG (série 2)
(d) 90-7,5Ce-SG; (e) 92,5-5,62Ce-SG ; (f) 95-3,75Ce-SG (série 3)

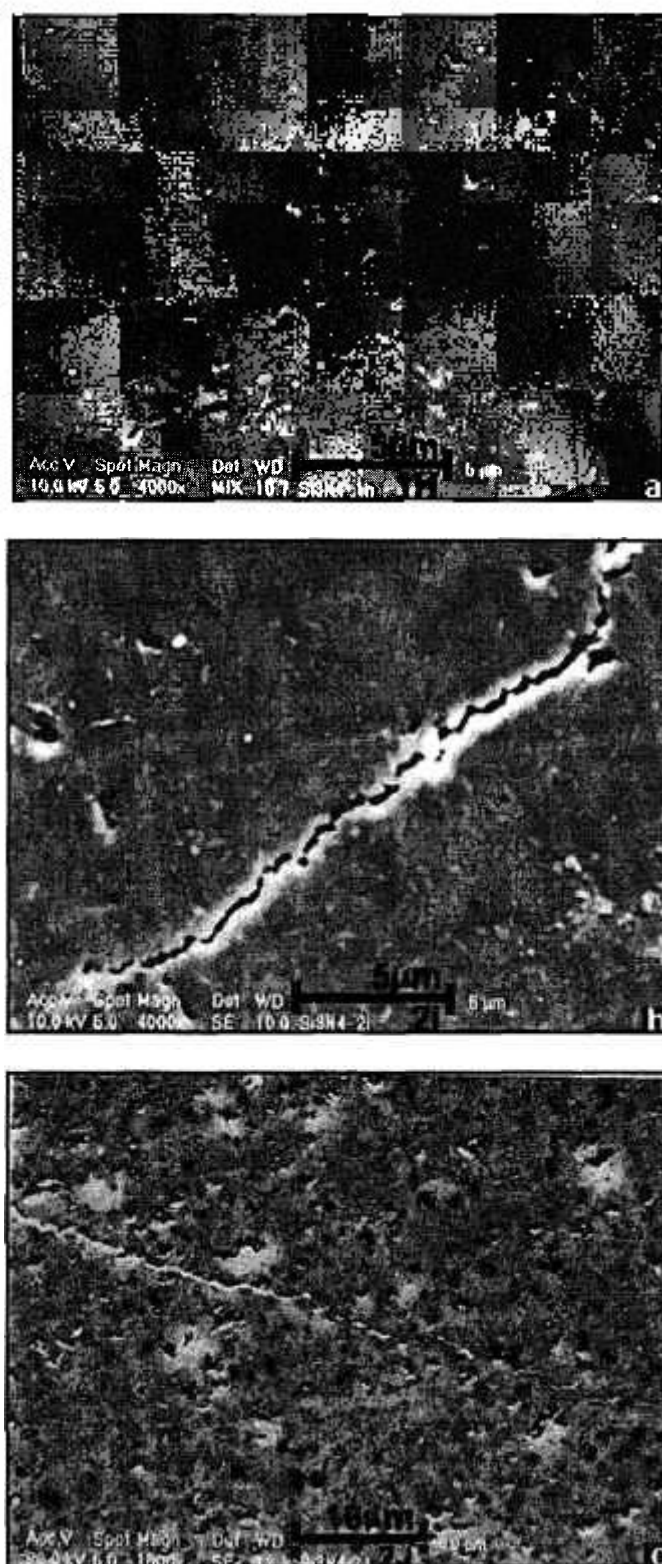


Figura 5.24: Micrografias eletrônicas de varredura de propagação de trinca em superfícies polidas referentes às amostras da série 3, com carga aplicada de 60 N (a) 90-7,5Ce-SG; (b) 92,5-5,62Ce-SG; (c) 95-3,75Ce-SG

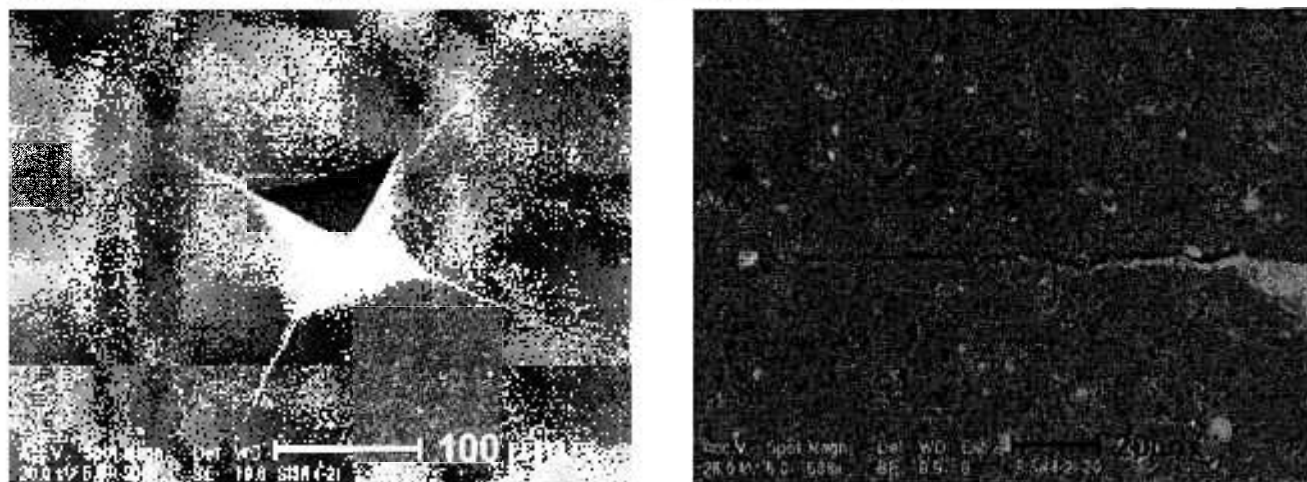


Figura 5.25: Micrografias eletrônicas de varreduras de impressão Vickers com carga de 153,3 N em superfície polida (amostra 92,5-5,62Ce-SG)
(a) impressão Vickers; (b) propagação de trinca

Nas amostras da série 2 e 3, foram realizados ensaios de dureza Vickers e avaliação da tenacidade à fratura do material com o centro das impressões mapeados de acordo com a menor distância em relação à borda.

Os resultados obtidos de propriedades mecânicas (dureza Vickers (Hv), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e tenacidade à fratura supondo material denso (K_{Icd}),) são valores médios de todas as medidas, e mostram um comportamento semelhante para as duas cargas. As médias são apresentadas nas Tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.10: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado; carga 153,3N

Composição	Dureza (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	K_{Icd} (MPa.m ^{1/2})
90-7,5Ce-UG	14,2 ± 0,4	4,4 ± 0,3	5,2 ± 0,3
92,5-5,62Ce-UG	13,6 ± 0,6	4,8 ± 0,2	6,3 ± 0,3
95-3,75Ce-UG	11,3 ± 0,7	4,0 ± 0,2	7,0 ± 0,4
90-7,5Ce-SG	14,6 ± 0,4	4,4 ± 0,5	5,3 ± 0,6
92,5-5,62Ce-SG	13,8 ± 0,4	4,8 ± 0,2	6,3 ± 0,3
95-3,75Ce-SG	11,2 ± 0,8	4,2 ± 0,3	7,4 ± 0,5

Tabela 5.11: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado; carga 60N

Composição	Dureza (GPa)	K _{Ic} (MPa.m ^½)	K _{Icd} (MPa.m ^½)
90-7,5Ce-UG	14,3 ± 0,7	4,6 ± 0,6	5,6 ± 0,7
92,5-5,62Ce-UG	13,6 ± 0,5	4,6 ± 0,2	5,9 ± 0,3
95-3,75Ce-UG	11,1 ± 1,0	4,7 ± 0,2	8,1 ± 0,4
90-7,5Ce-SG	14,8 ± 0,6	4,7 ± 0,2	5,7 ± 0,3
92,5-5,62Ce-SG	13,3 ± 0,9	4,2 ± 0,2	5,4 ± 0,3
95-3,75Ce-SG	11,2 ± 1,5	4,5 ± 0,2	7,4 ± 0,3

Para análise do comportamento das propriedades em função da menor distância em relação à borda das amostras tem-se que com a carga maior (153,3 N), não foi possível realizar essa avaliação para distâncias inferiores a 250 µm em relação à superfície do material devido a grande deformação das impressões.

As Figuras 5.26 e 5.27 indicam o comportamento das propriedades mecânicas em função da distância em relação à borda das amostras das séries 2 e 3, para carga aplicada de 60 N. Pode-se observar que, para as amostras mais densas, e que possuem maiores quantidades de aditivos (10 e 7,5% peso, para ambas as granulometrias da alumina), ocorre uma dispersão em torno dos valores médios de dureza Vickers e tenacidade à fratura. Para as amostras com menor quantidade de aditivos, e mais porosas (amostras 95-3,75Ce-UG e SG), observa-se uma diminuição da dureza em regiões mais próximas das superfícies. A espessura da camada na qual ocorre esta diminuição é de aproximadamente 800 µm para ambas as amostras, distância à partir da qual os valores se dispersam em torno de um valor médio.

Os maiores valores de dureza são obtidos para as amostras que contêm maior quantidade de aditivos (10% peso) e que possuem densidade mais elevada.

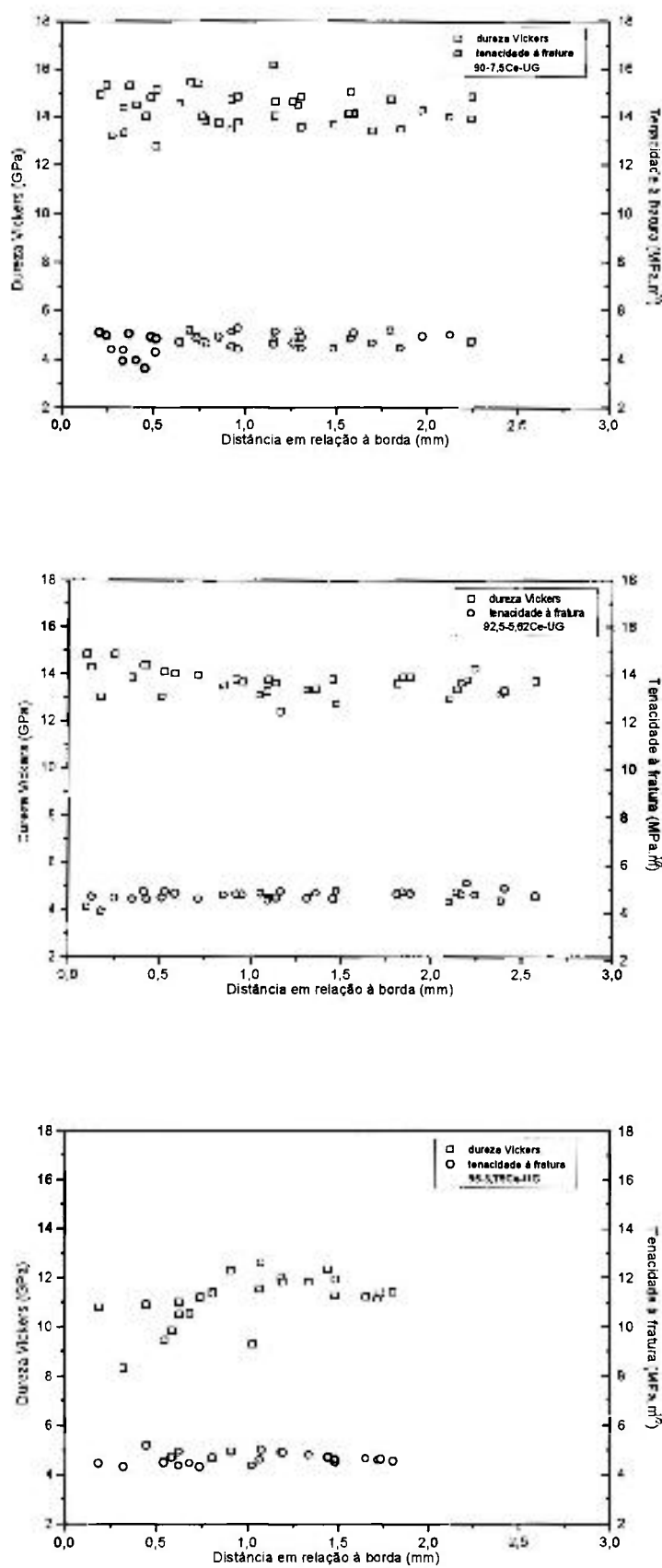


Figura 5.26: Valores de propriedades mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura) em função da distância em relação à borda, para as amostras da série 2
(a): amostra 90-7,5Ce-UG; (b): amostra 92,5-5,62Ce-UG; (c) amostra 95-3,75Ce-UG

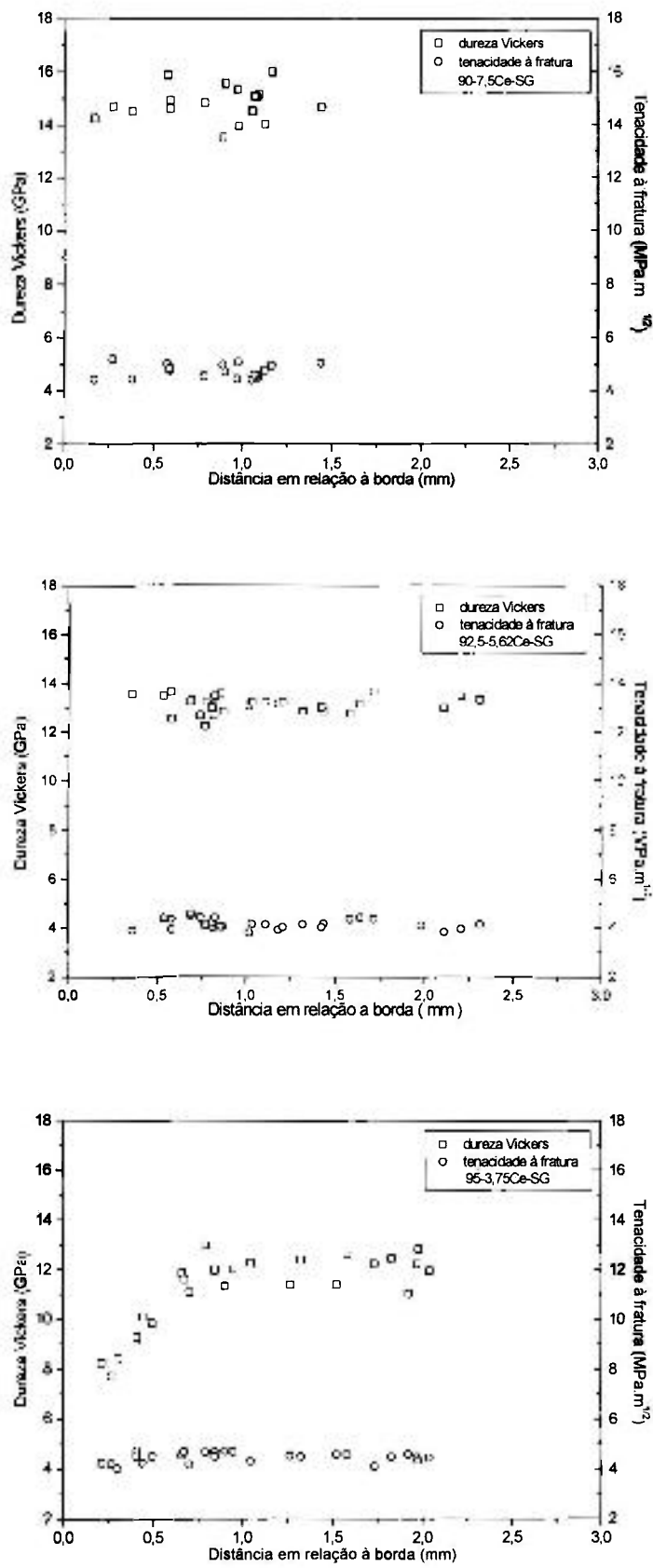


Figura 5.27: Valores de propriedades mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura) em função da distância em relação à borda, para as amostras da série 3
(a): amostra 90-7,5Ce-SG; (b): amostra 92,5-5,62Ce-SG; (c) amostra 95-3,75Ce-SG

A pequena variação nos valores de razão de aspecto dos grãos de β nitreto de silício, observada para as amostras contendo alumina de menor granulometria (item 5.5) não foi suficiente para a obtenção de materiais com maior tenacidade à fratura. Observa-se que não há alteração nos valores em relação à composição e ao tamanho médio de partículas da alumina.

Comparando-se os valores de tenacidade à fratura para os materiais densos (K_{Icd}), observa-se que maiores valores são obtidos para composição com maiores quantidades de nitreto de silício (95% peso). Este parâmetro determina que, se fosse possível obter altas densidades utilizando-se menores quantidades de aditivos formadores de fase líquida, estes materiais teriam uma maior tenacidade à fratura. Maiores quantidades de aditivos, portanto, tendem a degradar as propriedades mecânicas, no entanto, são necessárias para a densificação durante a sinterização sem pressão.

Para a determinação dos valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas com cama protetora de igual composição da mistura (série 4), foi aplicada somente carga de 60N, e o mapeamento dos valores obtidos foi realizado em função da distância em relação à borda superior (Figura 5.28). Nas duas amostras, verificou-se um aumento da dureza Vickers próximo às superfícies das amostras, sendo este mais acentuado em relação à superfície superior das amostras sinterizadas. A amostra 90-7,5Ce-UG apresenta valores de dureza Vickers centrados em torno de um valor médio, com comportamento menos acentuado do aumento da dureza próximo as superfícies do material. A Tabela 5.12 apresenta os valores médios de dureza Vickers e tenacidade à fratura obtidos para as amostras da série 4, com carga aplicada de 60 N.

Tabela 5.12: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado carga 60N

Composição	Dureza (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	K_{Icd} (MPa.m ^{1/2})
90-7,5Ce-UG	14,75 ± 0,34	4,2 ± 0,2	4,9 ± 0,2
90-7,5Ce-SG	14,92 ± 0,63	4,6 ± 0,4	5,5 ± 0,4

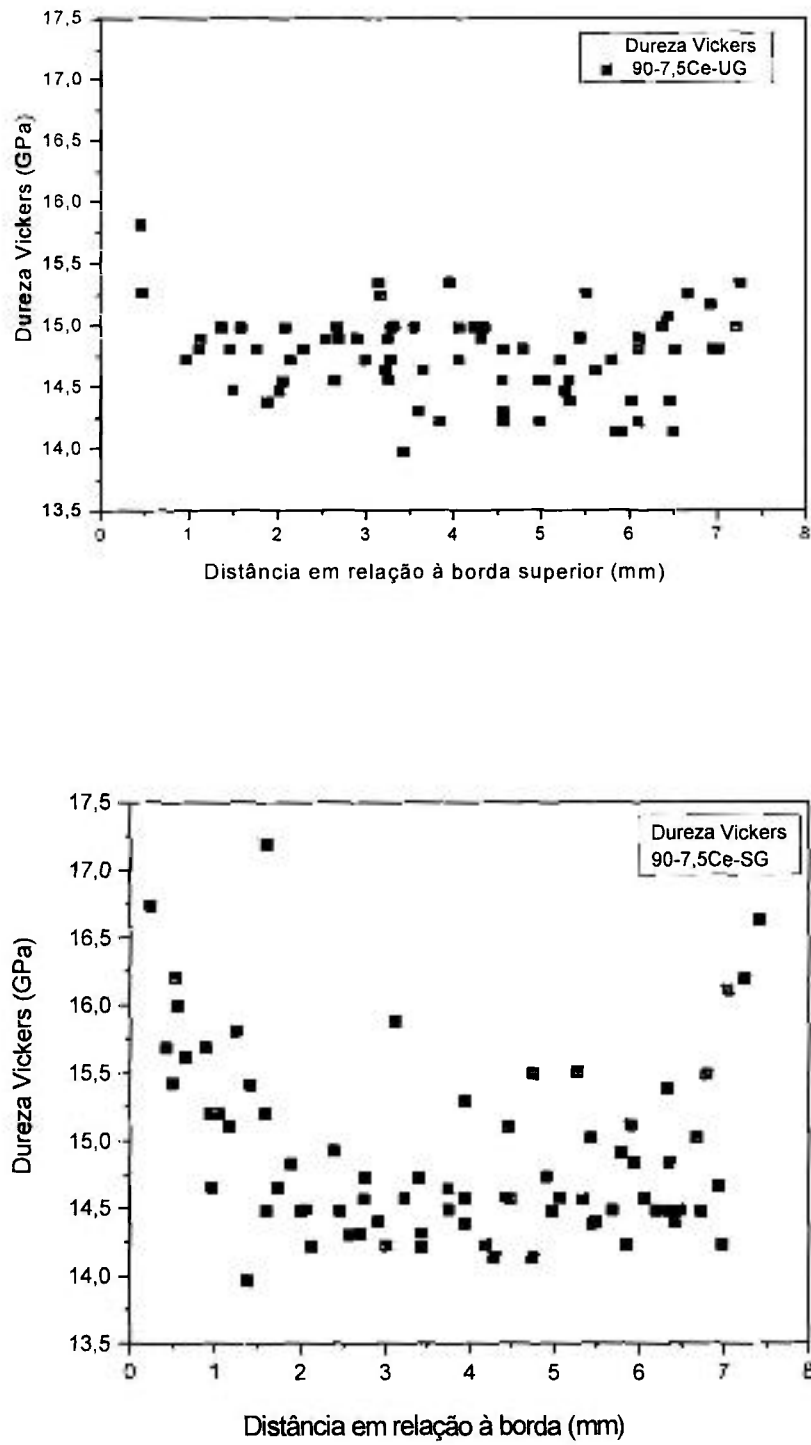


Figura 5.28: Valores de Dureza Vickers em função da distância em relação à borda superior, para as amostras da série 4. (a): 90-7,5Ce-UG; (b): 90-7,5Ce-SG

5.7. Análise de segregação de aditivos

Esta análise foi realizada com objetivo de determinar a variação da composição química e fases cristalinas do material sinterizado em função da distância em relação à superfície, para verificação de uma possível segregação dos aditivos para as bordas, indicada pela variação de dureza nas regiões próximas às superfícies das amostras.

5.7.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

5.7.1.1. Estudo das relações entre as porcentagens atômicas dos elementos

Este estudo foi realizado para verificar uma possível diferença entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente por análise de EDS em MEV da porcentagem atômica dos elementos.

A relação teórica entre as porcentagens atômicas dos elementos cério e alumínio pode ser calculada através dos valores de porcentagem atômica para cada elemento (silício, nitrogênio, alumínio, oxigênio, cério) presente no material sinterizado, considerando-se a redução do óxido de cério CeO_2 para Ce_2O_3 . Os cálculos podem ser acompanhados pelas Tabelas 5.13 a 5.15.

Tabela 5.13: Quantidade molecular dos componentes da mistura para as diferentes composições (valores expressos em 10^{22} moléculas)

composição	Si_3N_4	Ce_2O_3	Al_2O_3
90-7,5Ce-UG e SG	38,6	1,36	1,48
92,5-5,62Ce-UG e SG	39,7	1,03	1,10
95-3,75Ce-UG e SG	40,8	0,69	0,74

Tabela 5.14: Quantidade atômica dos elementos presentes nas diferentes composições (valores expressos em 10^{22} átomos)

composição	Si	N	Al	O	Ce	Total
90-7,5Ce-UG e SG	115,9	154,5	2,95	8,55	2,75	284,66
92,5-5,62Ce-UG e SG	119,1	158,8	2,21	6,40	2,06	288,57
95-3,75Ce-UG e SG	122,3	163,1	1,48	4,28	1,37	292,52

Tabela 5.15: Porcentagem atômica dos cátions de alumínio, cério e silício presentes nas diferentes composições, normalizadas (valores expressos em % catiônica)

composição	Al (%)	Ce (%)	Si (%)	Al/Ce
90-7,5Ce-UG e SG	2,43	2,26	95,31	1,07
92,5-5,62Ce-UG e SG	1,79	1,66	96,55	1,08
95-3,75Ce-UG e SG	1,18	1,10	97,72	1,07

Verifica-se, analisando-se a Tabela 5.15, que a relação entre os cátions de alumínio e cério presentes no material não varia em função da composição utilizada, e é de aproximadamente 1Al:1Ce

Para a verificação dos valores reais da concentração atômica dos cátions de alumínio, cério e silício, foram realizadas análises por EDS em MEV dos seguintes compactos:
Mistura 1: alumina e céria, com razão atômica entre os cátions de alumínio e cério de 1:1
Mistura 2: nitreto de silício, alumina e céria, com razão atômica entre os cátions de silício, alumínio e cério de 1Si:1Al:1Ce.

Os resultados das porcentagens atômicas utilizando-se as camadas $K\alpha$ para os elementos silício e alumínio e camada $L\alpha$ para o cério, para cada um dos compactos são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Porcentagem atômica dos cátions obtida experimentalmente por análise de espectroscopia de energia dispersiva em MEV

compacto	% Al	% Ce	% Si	Al/Ce
à partir da mistura 1	71,2 ± 1,2	28,8 ± 1,2	-	2,47
à partir da mistura 2	39,3 ± 0,3	17,7 ± 0,4	42,9 ± 0,3	2,21

Pode-se observar que a razão atômica obtida por EDS entre os cátions de alumínio e cério é de aproximadamente 2,3, quando deveria ser de 1. Esta diferença entre os valores de porcentagem atômica dos cátions de alumínio e cério obtidos por análise de EDS e calculados teoricamente é causada principalmente pela diferença entre as camadas atômicas nas quais foram realizadas as medidas, apesar de correção ZAF (número atômico, absorção, fluorescência) feita automaticamente pelo equipamento. Para os elementos silício e alumínio, as medidas foram realizadas utilizando-se camada $K\alpha$ e, para o elemento cério,

as medidas foram realizadas utilizando-se camada L_{α} . Verifica-se (Tabela 5.16, mistura 2) que a relação entre as porcentagens atômicas de alumínio e silício é de aproximadamente 1, como esperado à partir dos cálculos teóricos, pois as medidas são realizadas utilizando-se mesma camada atômica.

Devido a diferença de valores de porcentagem catiônica, os valores obtidos para as análises com as amostras sinterizadas, apresentados nos próximos itens, são utilizados para estabelecer uma relação comparativa entre as amostras, indicando apenas tendências de comportamento.

5.7.1.2. Composição química

Utilizando-se as amostras cortadas longitudinalmente e polidas, nas quais determinou-se as propriedades mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura), foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva para a avaliação da composição química catiônica no material. Os resultados de porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio foram mapeados em função da menor distância do centro da área selecionada em relação à borda (item 4.2.4.3.2).

Um exemplo de espectro obtido por análise de energia dispersiva, em amostra polida e recoberta com carbono é apresentado na Figura 5.29.

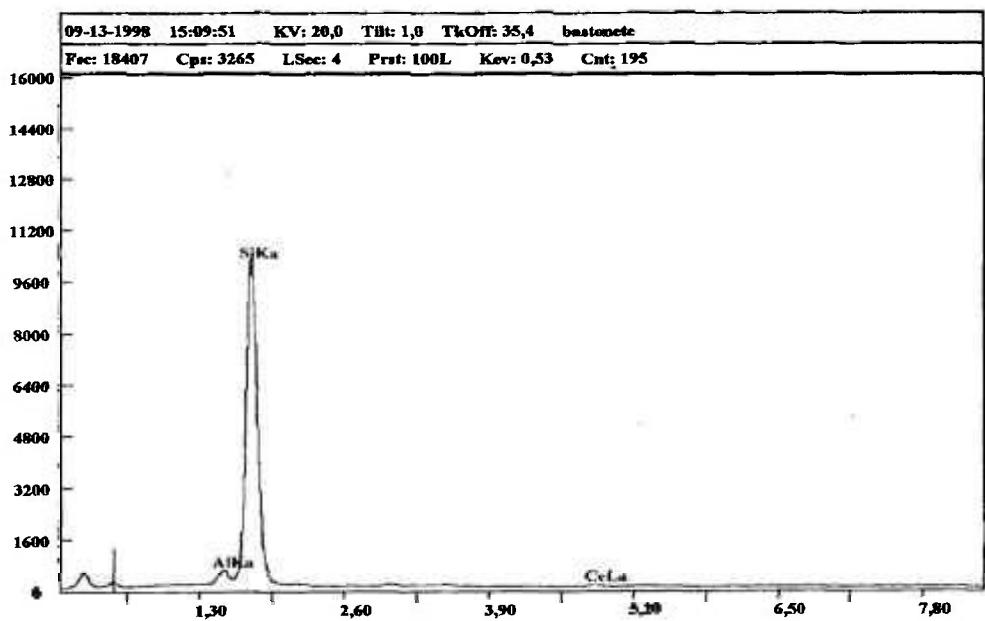


Figura 5.29: Espectro típico obtido por análise de energia dispersiva (EDS) em área selecionada de amostras de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Ce}_2\text{O}_3\text{:Al}_2\text{O}_3$.

Analisando-se o comportamento da concentração dos cátions de alumínio e cério mapeados em relação à superfície do material (Figuras 5.30 a 5.32), observa-se que as amostras que contêm maior quantidade de aditivos têm maiores porcentagens atômicas de cátions de alumínio e cério presentes, e os valores são similares para as amostras de mesma composição.

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam os valores de porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio em relação à superfície do material, para as amostras das séries 2 e 3.

A amostra 90-7,5Ce-UG apresenta maior quantidade de aditivos (cério e alumínio) na superfície do material (Figura 5.30a). Verifica-se um ligeiro decréscimo da porcentagem atômica dos aditivos conforme se afasta da borda, até uma distância de 600 μm , à partir da qual a concentração de cério é constante até o centro do material.

A amostra 92,5-5,62Ce-UG (Figura 5.30b) apresenta uma ligeira diminuição da porcentagem atômica de cério presente, na região próximo à superfície do material. A uma distância superior a aproximadamente 200 μm , a concentração de cério é constante.

A amostra 95-3,75Ce-UG tem valores de porcentagem catiônica que não variam significativamente em função da distância em relação à superfície do material, apresentando um maior espalhamento próximo à superfície, principalmente para os cátions de alumínio (Figura 5.30c).

A amostra 90-7,5Ce-SG, apresenta valores constantes de porcentagem atômica dos cátions de cério em relação à superfície do material (Figura 5.31a).

A amostra 92,5-5,62Ce-SG apresenta um comportamento semelhante à amostra 90-7,5Ce-UG, com um acréscimo da porcentagem atômica de cério conforme se aproxima da superfície do material. A distância crítica é de aproximadamente 500 μm (Figura 5.31b).

A amostra 95-3,75Ce-SG apresenta comportamento semelhante à amostra 95-3,75Ce-UG, de igual composição. Verifica-se, que há um pequeno espalhamento dos valores em torno de um valor central médio de porcentagem atômica de cério e de alumínio (Figura 5.31c).

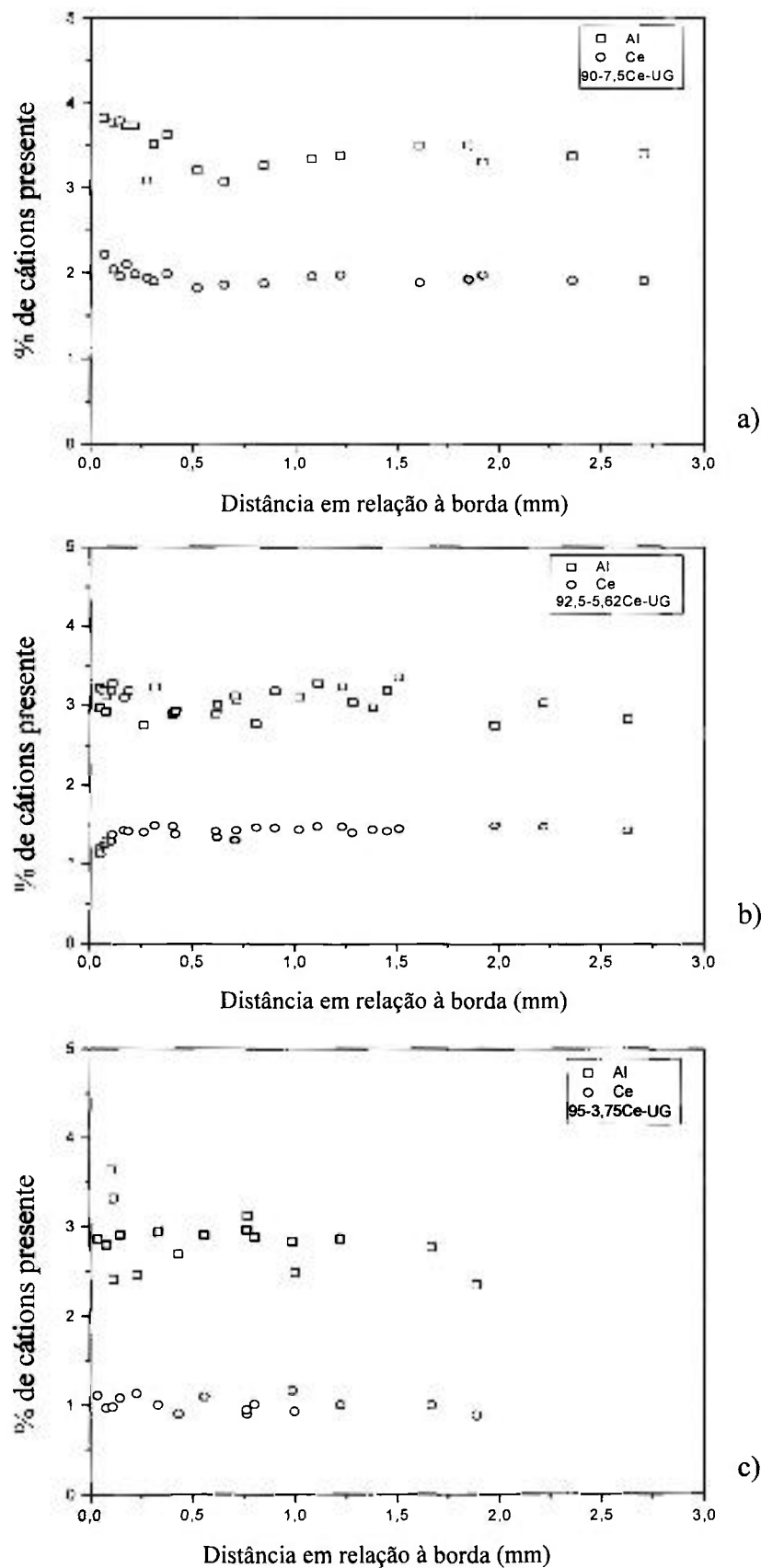


Figura 5.30: Porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes nas amostras da série 2, em função da distância em relação à borda. O restante se refere à porcentagem atômica de silício. (a): 90-7,5Ce-UG; (b) 92,5-5,62Ce-UG; (c)95-3,75Ce-UG

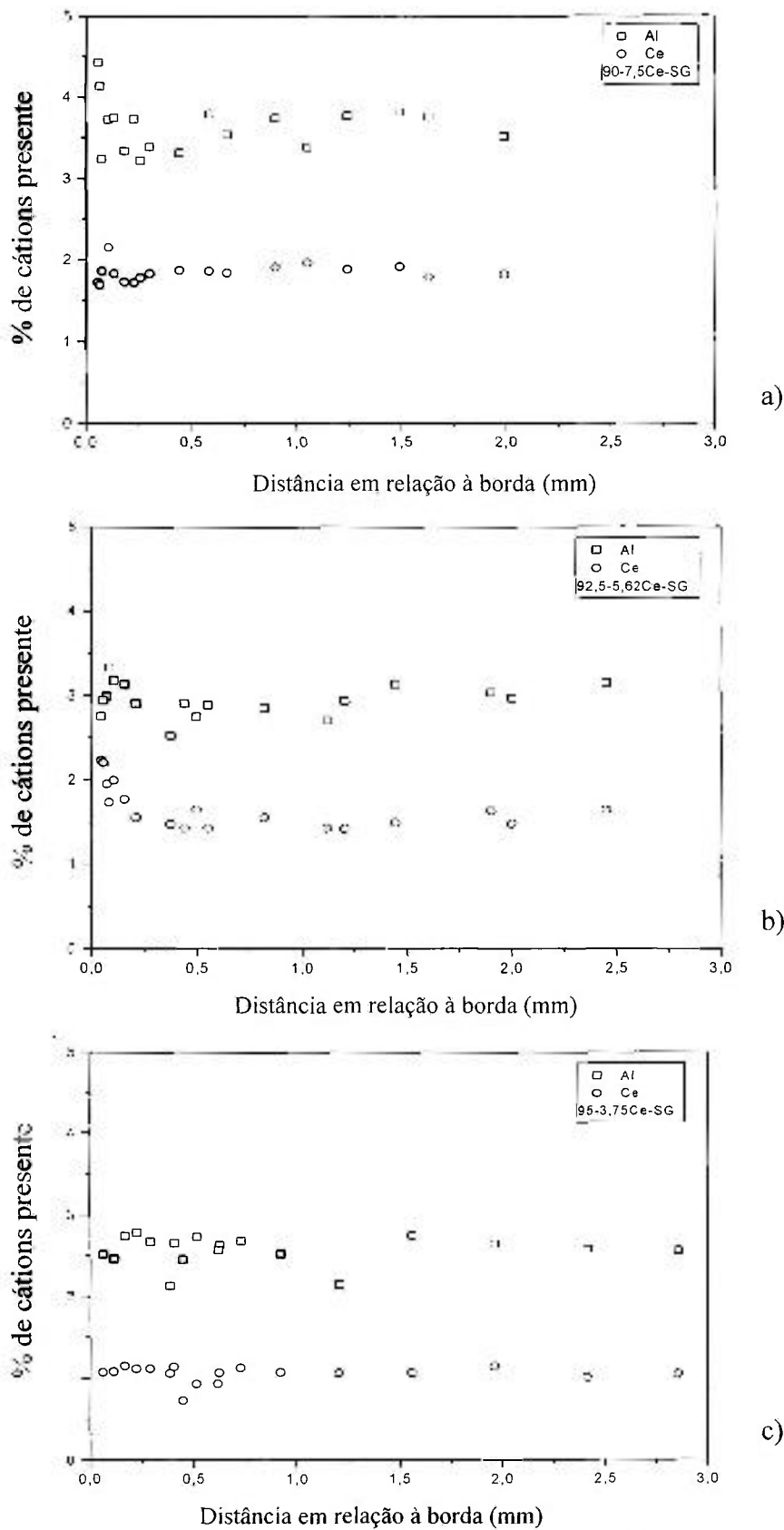


Figura 5.31: Porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes nas amostras da série 3, em função da distância em relação à borda. O restante se refere à porcentagem atômica de silício. (a): 90-7,5Ce-SG; (b) 92,5-5,62Ce-SG; (c) 95-3,75Ce-SG

Com relação às amostras da série 4, com cama protetora de igual composição da mistura, o mapeamento da porcentagem atômica dos cátions foi feito em função da distância do centro da área selecionada para análise em relação à superfície superior (Figura 5.32).

Verifica-se que as porcentagens dos cátions têm valores médios bem semelhantes entre as duas amostras, já que possuem mesma composição. Os resultados são semelhantes quando comparados com as mesmas composições das séries 2 e 3, discutidas anteriormente.

Há uma tendência clara de aumento da concentração de cério conforme se aproxima das bordas, sendo que a parte central possui valores aproximadamente constantes. Maiores valores de porcentagem atômica de cátions são obtidos nas duas superfícies das amostras analisadas.

Na amostra 90-7,5Ce-UG (Figura 5.32a), é possível verificar que a espessura da camada em relação à borda superior com maior concentração de cério é de aproximadamente 400 μm . Em relação à borda inferior, verifica-se que a camada mais rica em cério tem uma espessura de aproximadamente 250 μm .

Na amostra 90-7,5Ce-SG (Figura 5.32b), observa-se, em relação à borda superior, uma camada mais rica em cério, ligeiramente inferior à espessura da camada presente na amostra 90-7,5Ce-UG de mesma composição. Com relação à distância da borda inferior, verifica-se uma alteração menos sensível da porcentagem atômica dos cátions de cério, porém ela ocorre, tendo um ligeiro aumento da concentração de cério com medidas obtidas em menores distâncias em relação à borda, a uma espessura de aproximadamente 200 μm .

Este fato comprova a indicação de uma maior concentração de cério na borda do material, e que há uma mesma região de difusão comparando-se as amostras com igual quantidade de aditivos. A migração de cátions para a superfície do material ocorre, e a espessura da camada é ligeiramente maior em relação às superfícies superiores, onde o fluxo de nitrogênio durante a sinterização é maior devido ao posicionamento da entrada de gás.

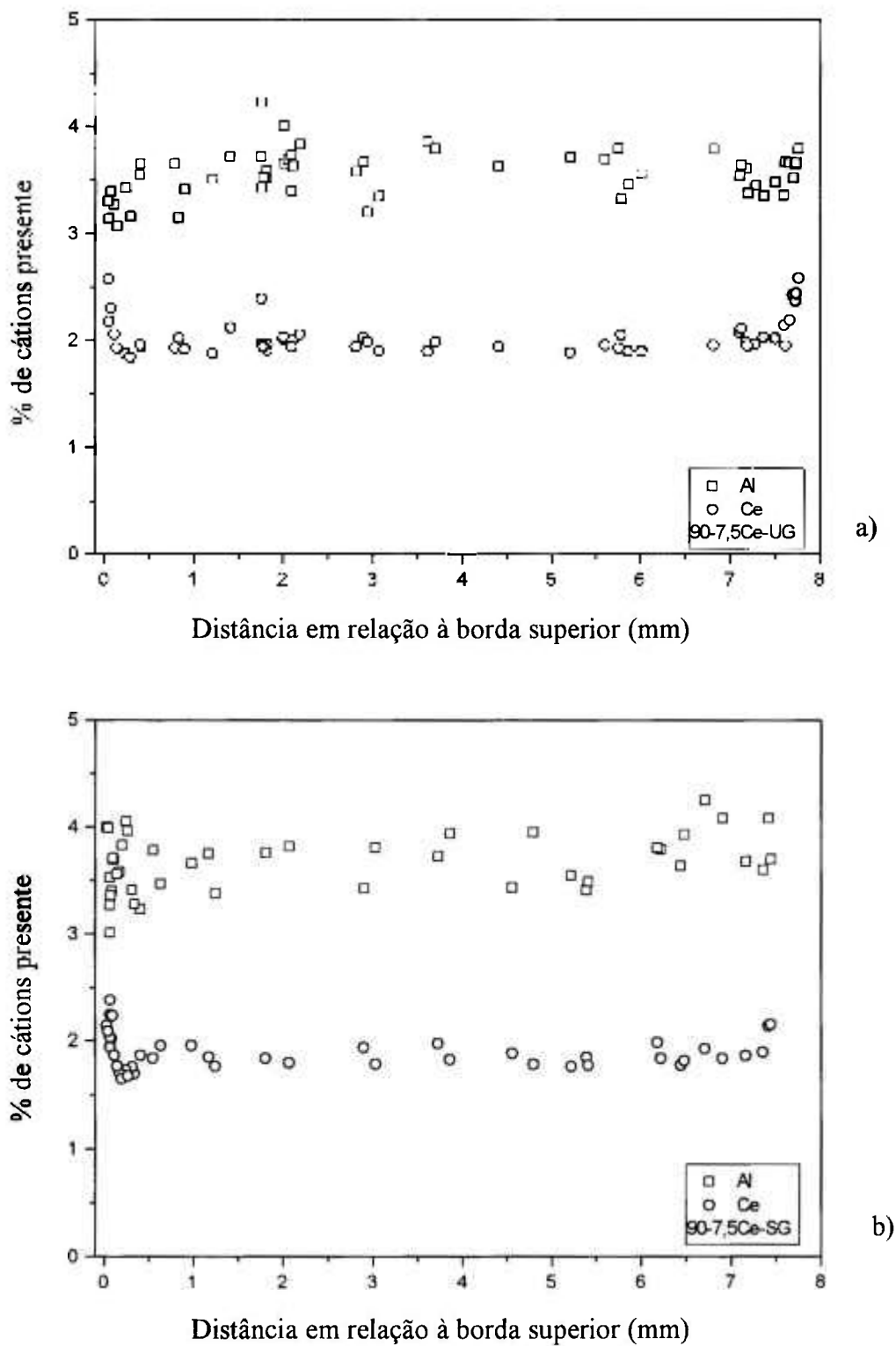


Figura 5.32: Porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio presentes nas amostras da série 4, em função da distância em relação à borda superior. O restante se refere à porcentagem atômica de silício. (a): 90-7,5Ce-UG; (b) 90-7,5Ce-SG

Pelo procedimento de desbastes sucessivos, foram realizadas várias análises por EDS da contagem da porcentagem atômica dos elementos presentes no material, em uma mesma distância em relação à superfície, tirando-se uma média dos valores obtidos de porcentagem atômica dos cátions de cério e alumínio para cada uma das distâncias desbastadas.

Estas análises de área em relação à superfície revelam comportamento similar ao obtido no item anterior (por corte longitudinal) para todas as amostras, porém pode-se observar um maior espalhamento dos valores da porcentagem de cátions em relação a um valor médio.

5.7.2 Difração de raios-X

A evolução das fases cristalinas das amostras foi analisada por difração de raios-X em diferentes espessuras em relação à superfície do material. Todas as amostras apresentam a fase β - Si_3N_4 , de alta intensidade, sendo discutidas as fases secundárias presentes.

As Figuras 5.33 a 5.38 são referentes aos difratogramas obtidos para as amostras das séries 2 e 3, em várias distâncias de desbaste em relação à superfície. A Tabela 5.17 resume as fases cristalinas identificadas, de acordo com a distância em relação à superfície. A fase silicato de cério tem composição $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3$ ou $\text{Ce}_{10}(\text{Si}_{3,61}\text{N}_{0,39})_6\text{O}_{1,83}$.

A amostra 90-7,5Ce-UG, que possui maior quantidade de aditivos adicionado ao material, apresenta fases ricas em cério em todas as distâncias de desbaste. Pode-se observar, pelos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5.33, que o teor da segunda fase é bastante reduzido após 600 μm em relação à superfície, fato este que comprova uma migração dos cátions de cério para a superfície do material, como indicado nas análises de espectroscopia de energia dispersiva realizadas (Figura 5.30a).

A amostra 92,5-5,62Ce-UG (Figura 5.34) apresenta a fase CeSiO_2N , de maior intensidade na camada entre 100 e 300 μm . A distâncias superiores a 500 μm , só está presente a fase β - Si_3N_4 . A amostra 95-3,75Ce-UG (Figura 5.35) apresenta fases secundárias ricas em cério até aproximadamente 850 μm em relação à superfície.

Tabela 5.17: Fases cristalinas presentes nas amostras das séries 2 e 3 de acordo com a distância em relação à borda

distância (μm)	90-7,5Ce- UG	92,5-5,62Ce- UG	95-3,75Ce- UG	90-7,5Ce- SG	92,5- 5,62Ce-SG	95-3,75Ce- SG
0	β, ψ, ζ, ξ	β, ψ	β, ψ, ζ	β, π, γ	β, ψ, ζ, π	β, ψ, ζ, π
10-50	$\beta, \psi, \zeta, \varepsilon$	β, ψ	β, ψ, ζ	β, π	β, ψ, τ	(a)
50-200	β, ψ, ζ	β, ψ	(a)	β, π	β, τ	(a)
200-300	β, ψ, ζ	β, ψ	$\beta, \zeta, \nu, \gamma$	(a)	(a)	β, ζ
300-400	β, ψ, ζ	(a)	β, ζ	β, π	β, τ	$\beta, \zeta, \nu, \gamma$
400-600	$\beta, \psi, \zeta, \varepsilon$	β, ψ	β, ζ	β	β, τ	(a)
600-800	$\beta, \psi, \zeta, \varepsilon$	β	(a)	β	β	β, ζ
800-100	(a)	β	β, ζ	β	β	(a)
1000-1200	$\beta, \psi, \zeta, \varepsilon$		β	β		β
1200-1500	β, ψ, ζ		β			β
centro	β, ψ, ζ	β	β	β	β	β

(a): não foi realizada análise de difração de raios-X nesta espessura em relação a borda.

 β : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; ψ : silicato de cério ($\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{Ce}_{4,667}(\text{SiO}_4)_3$ ou $\text{Ce}_{10}(\text{Si}_{3,61}\text{N}_{0,39})_6\text{O}_{1,83}$). ζ : CeSiO_2N ; ε : $\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$; π : CeO_2 ; τ : $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; ν : Ce_2O_3 ; γ : $\text{Ce}_2\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}_3$; ξ : $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

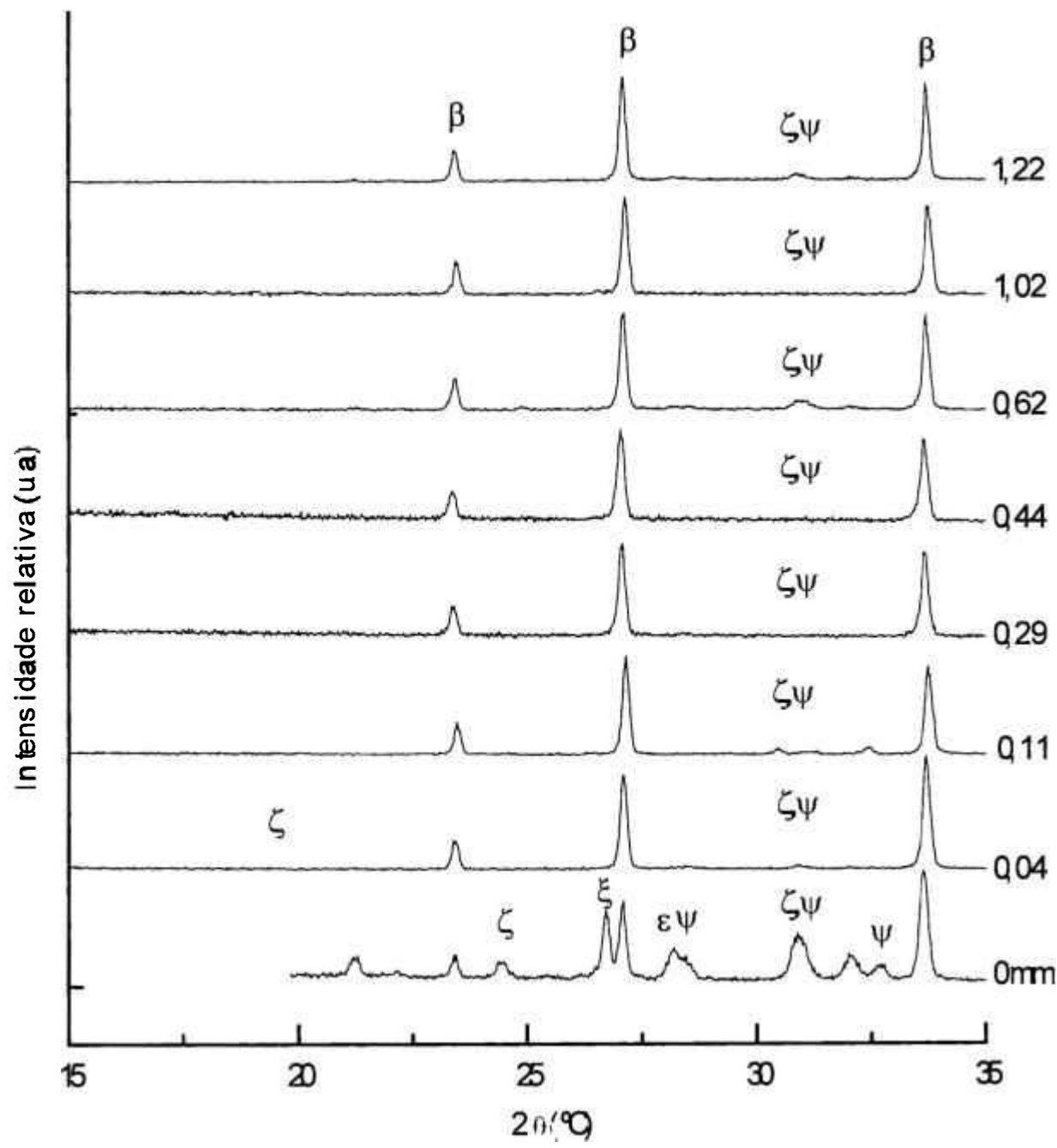


Figura 5.33: Difratogramas de raios-X da amostra 90-7,5Ce-UG, em diversas distâncias em relação à superfície
 β : β - Si_3N_4 ; ζ : CeSiO_2N ; ψ : silicato; ξ : $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; ϵ : $\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$

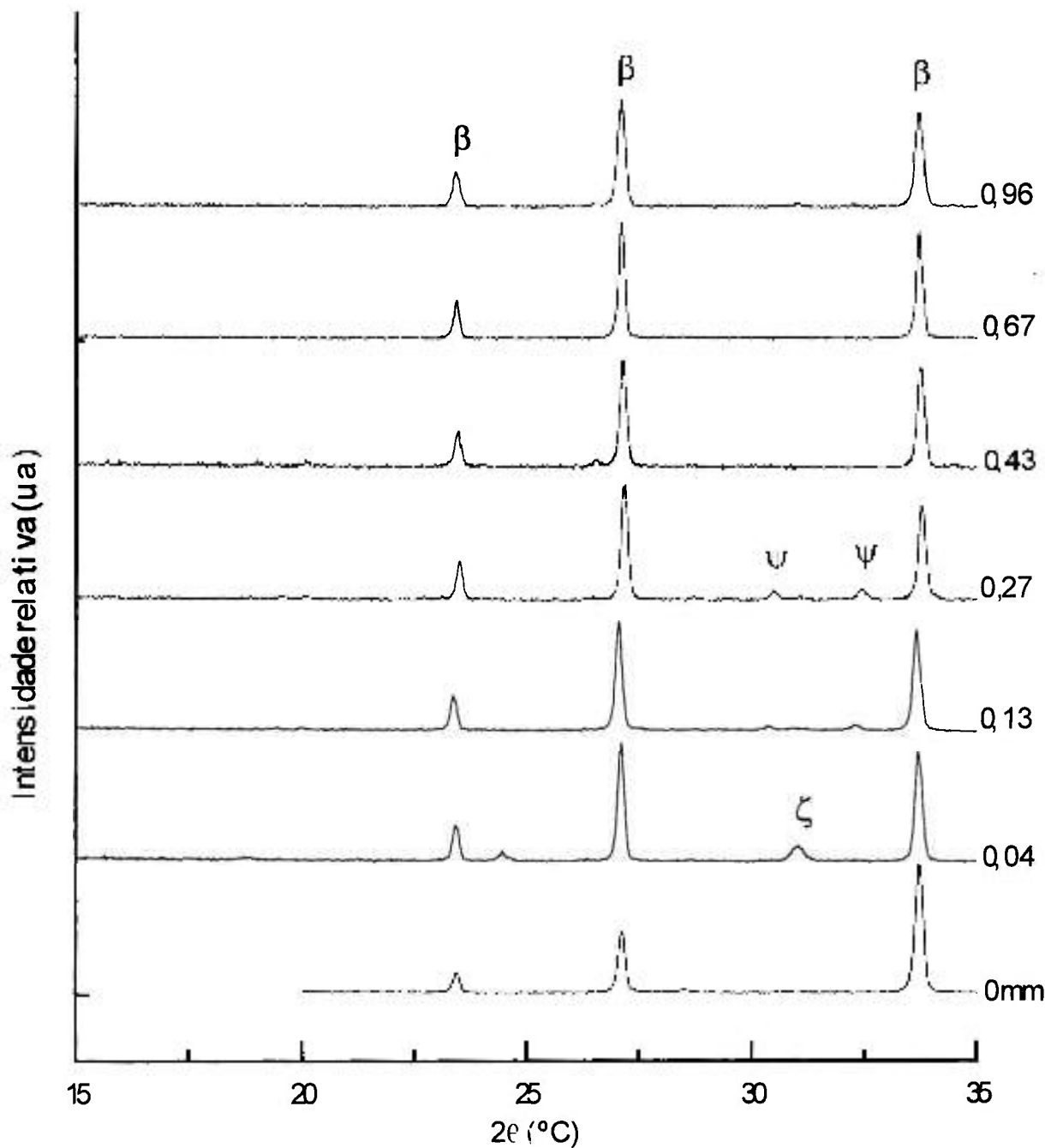


Figura 5.34: Difratoogramas de raios-X da amostra 92,5-5,62Ce-UG, em diversas distâncias em relação à superfície
β: β-Si₃N₄; ζ: CeSiO₂N; ψ: silicato

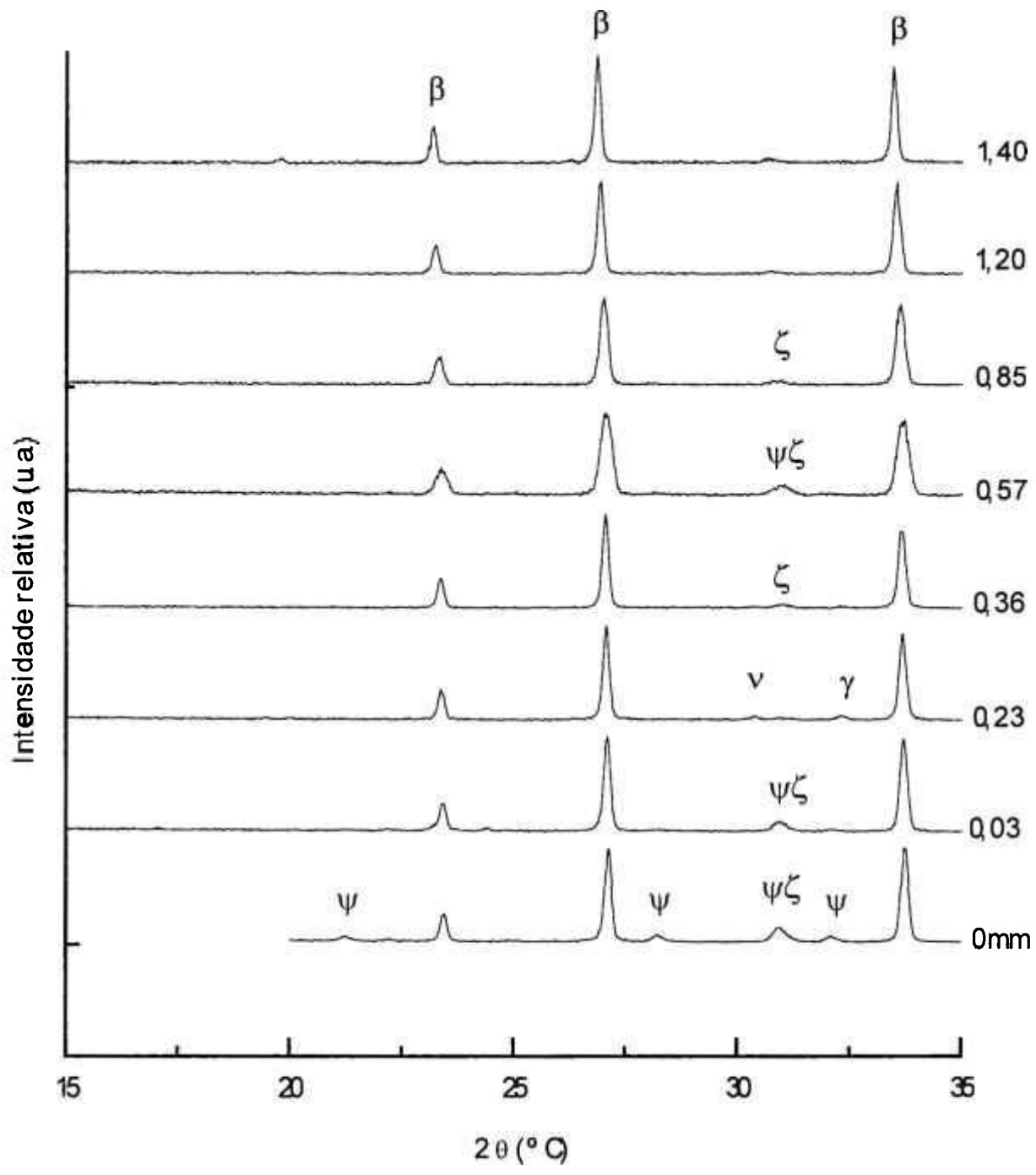


Figura 5.35: Difratogramas de raios-X da amostra 95-3,75Ce-UG, em diversas distâncias em relação à superfície
β: β-Si₃N₄; ζ: CeSiO₂N; ψ: silicato; ν: Ce₂O₃; γ: Ce₂Si₆N₈O₃

Os difratogramas da amostra 90-7,5Ce-SG (Figura 5.36) indicam traços de CeO_2 até uma distância de 350 μm em relação à superfície do material, provavelmente resultado da homogeneização não totalmente adequada da mistura antes da sinterização. A presença da fase CeO_2 na superfície desta amostra parece inibir o desenvolvimento de outras fases ricas em cério, porém é um outro indicativo de migração bastante acentuada dos cátions de cério para a superfície do material.

A amostra 92,5-5,62Ce-SG possui uma camada com fases secundárias ricas em cério de espessura de aproximadamente 500 μm (Figura 5.37), semelhante à espessura verificada para a amostra de igual composição (92,5-5,62Ce-UG). A presença da fase CeO_2 na superfície, também faz com que não sejam encontradas na camada ligeiramente inferior, fases secundárias ricas em cério, a exemplo da amostra 90-7,5Ce-SG, porém há a formação da fase oxinitreto, que permanece estável até a distância já mencionada.

A amostra 95-3,75Ce-SG apresenta a evolução das fases secundárias muito semelhante à da amostra 95-3,75Ce-UG, de igual composição, apresentando uma camada com fases ricas em cério com espessura de aproximadamente 700 μm (Figura 5.38).

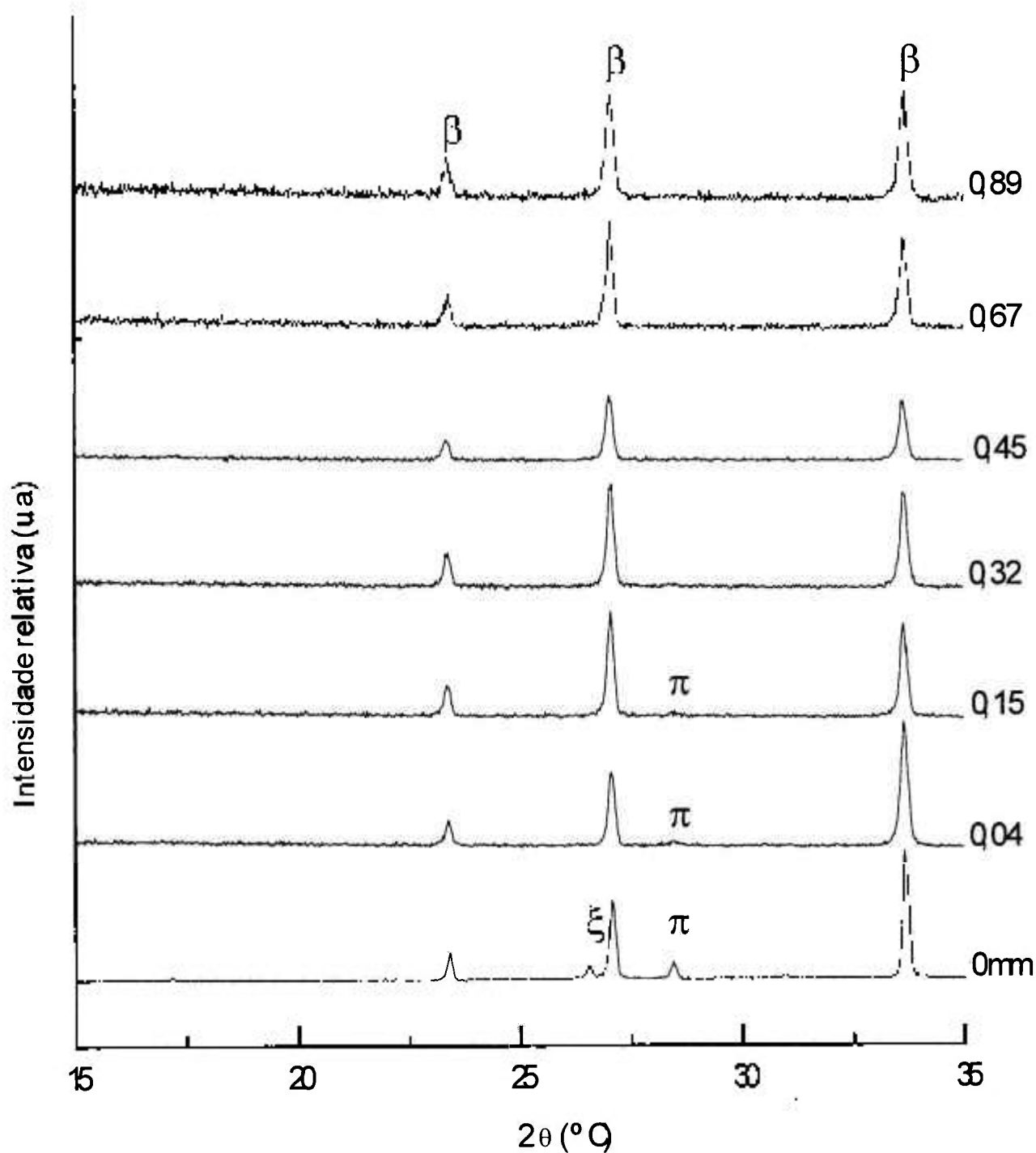


Figura 5.36: Difratoogramas de raios-X da amostra 90-7,5Ce-SG, em diversas distâncias em relação à superfície

β: β-Si₃N₄; ξ: Ce₂Si₂O₇; π: CeO₂

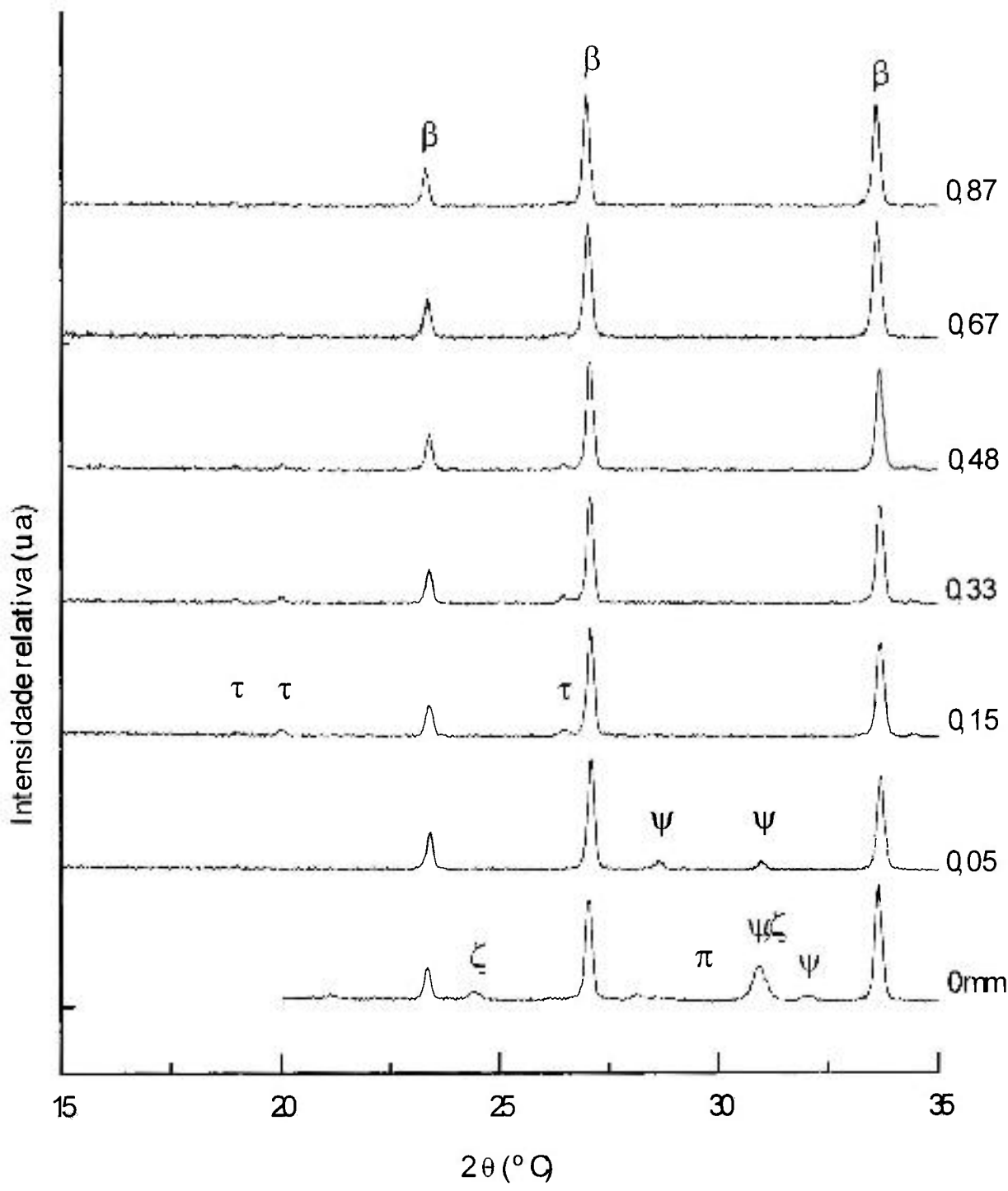


Figura 5.37: Difratogramas de raios-X da amostra 92,5-5,62Ce-SG, em diversas distâncias em relação à superfície
β: β-Si₃N₄; ψ: silicato; ζ: CeSiO₂N; τ: Si₂N₂O; π: CeO₂

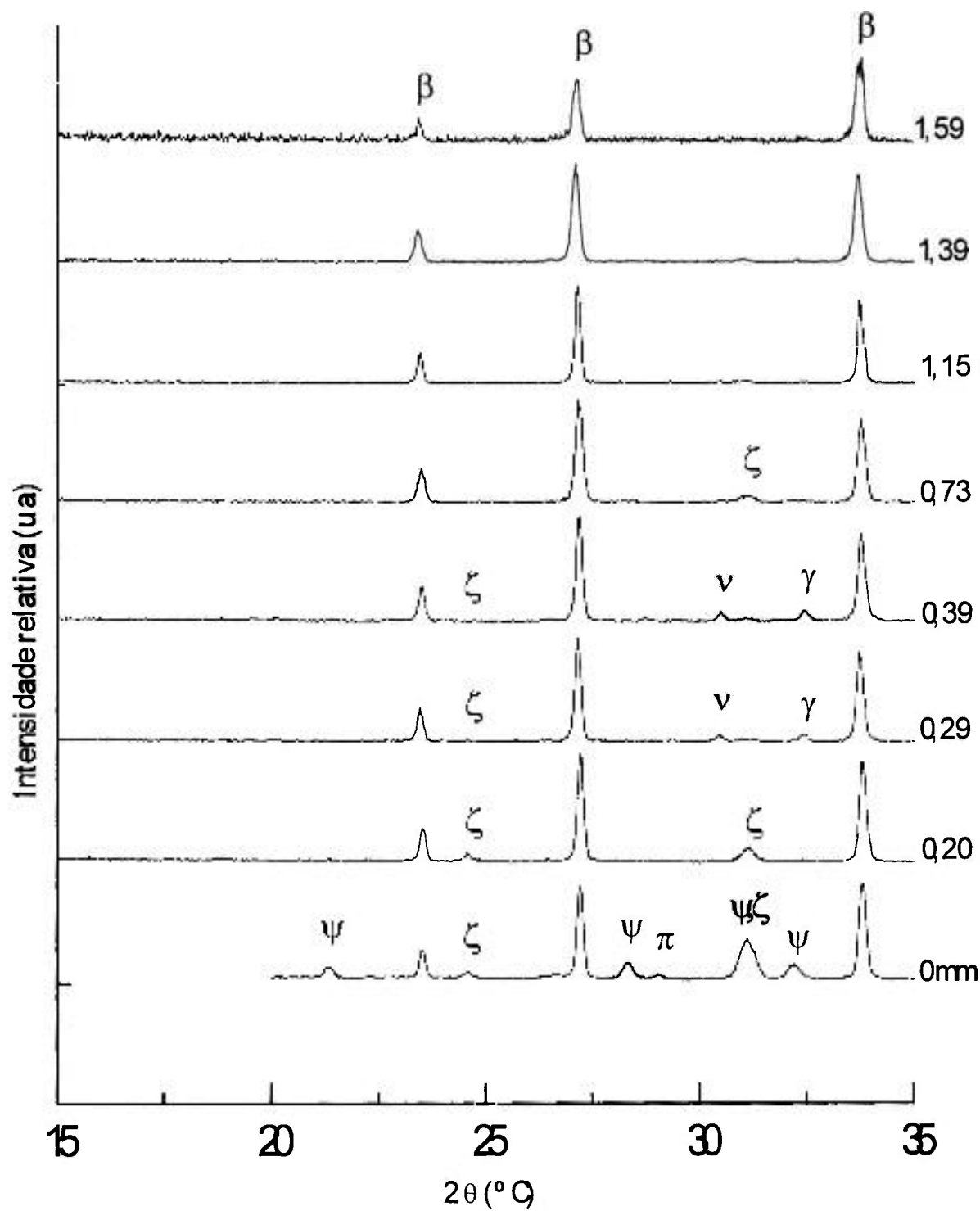


Figura 5.38: Difratogramas de raios-X da amostra 95-3,75Ce-SG, em diversas distâncias em relação à superfície
β: β-Si₃N₄; ψ: silicato; ζ: CeSiO₂N; ν: Ce₂O₃; γ: Ce₂Si₆N₈O₃; π: CeO₂

As amostras que têm maior quantidade de céria adicionada (composições 90-7,5Ce-UG e SG, série 4) foram sinterizadas com cama protetora de mesma composição da mistura. O comportamento das fases secundárias é alterado em relação ao das mesmas amostras sinterizadas com cama protetora somente de pó de nitreto de silício, como indicado nas Figuras 5.39 e 5.40 e na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Fases cristalinas presentes nas amostras da série 4, de acordo com a distância em relação às bordas superior e inferior

	distância (μm)	90-7,5Ce-UG	90-7,5Ce-SG
↑ borda superior	0	β, ψ, ζ	β, ψ, ζ
	10-50	β, ψ, ζ	β, ψ, ζ
	50-200	β, ψ	β, ψ, ζ
	200-400	β, ψ	(a)
	400-600	β, ψ	β
	centro (≅ 3000)	β	β, ψ
↓ borda inferior	600-400	β	β
	400-200	β	β
	200-50	β, ζ	β, ζ
	50-10	β, ζ	β, ψ, ζ
	0	β, ψ, ζ	β, ζ

(a): não foi realizada análise de difração de raios-X nesta espessura de desbaste.

β: β-Si₃N₄; ψ: silicato de cério (Ce₅Si₃O₁₂N, Ce_{4,667}(SiO₄)₃ ou Ce₁₀(Si_{3,61}N_{0,39})₆O_{1,83}).

ζ: CeSiO₂N; ε: Ce₄Si₂O₇N₂; π: CeO₂; τ: Si₂N₂O; ν: Ce₂O₃; γ: Ce₂Si₆N₈O₃; ξ: Ce₂Si₂O₇

Nas superfícies, tanto inferior quanto superior, as duas amostras possuem fases ricas em cério, sendo mais intensas a uma distância de aproximadamente 40 μm em relação às superfícies. A espessura da camada que contém fases secundárias é de 200 μm em relação à borda inferior.

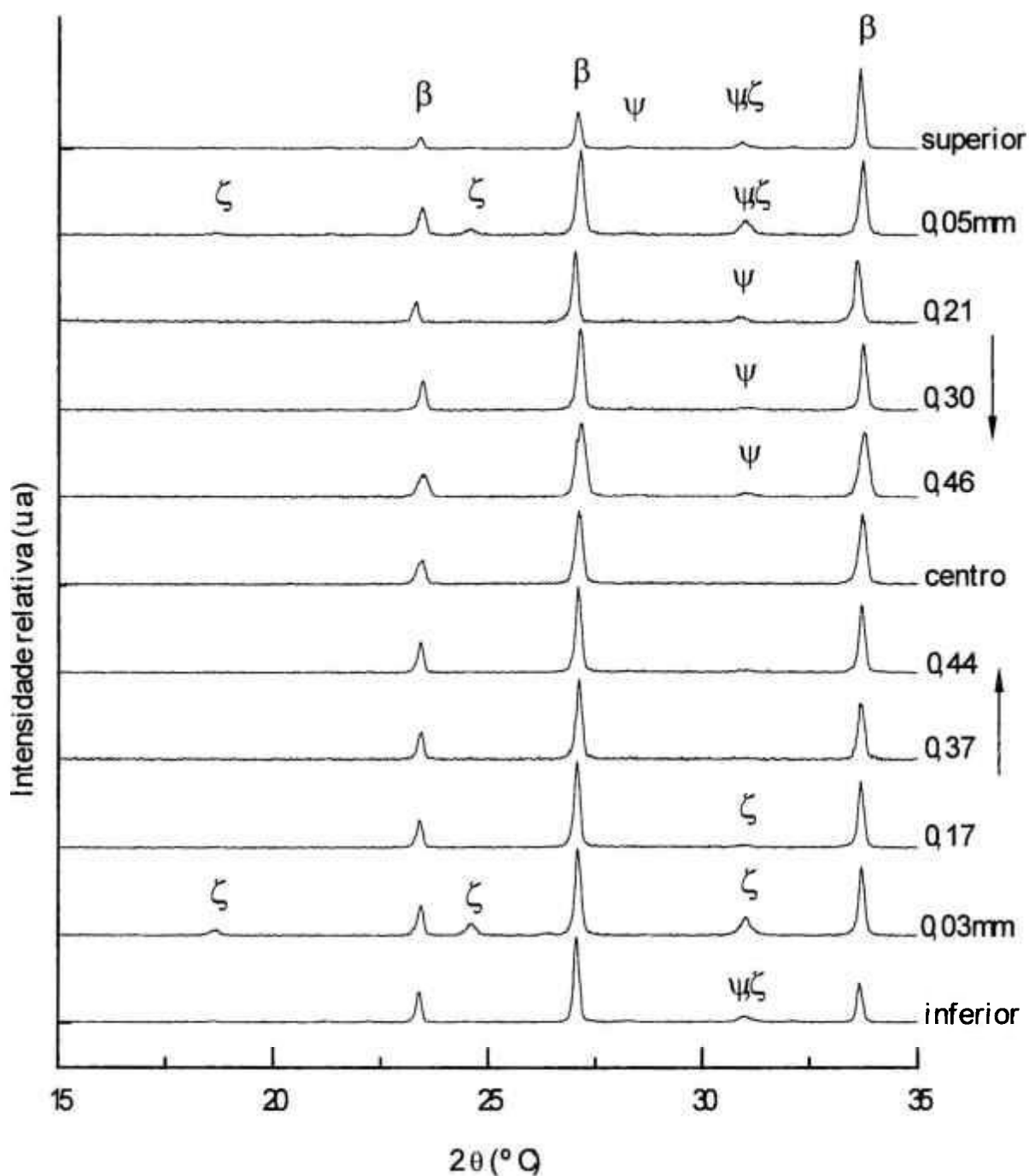


Figura 5.39: Difratoogramas de raios-X da amostra 90-7,5Ce-UG, em diversas distâncias em relação à superfície

β: β-Si₃N₄; ζ: CeSiO₂N; ψ: silicato

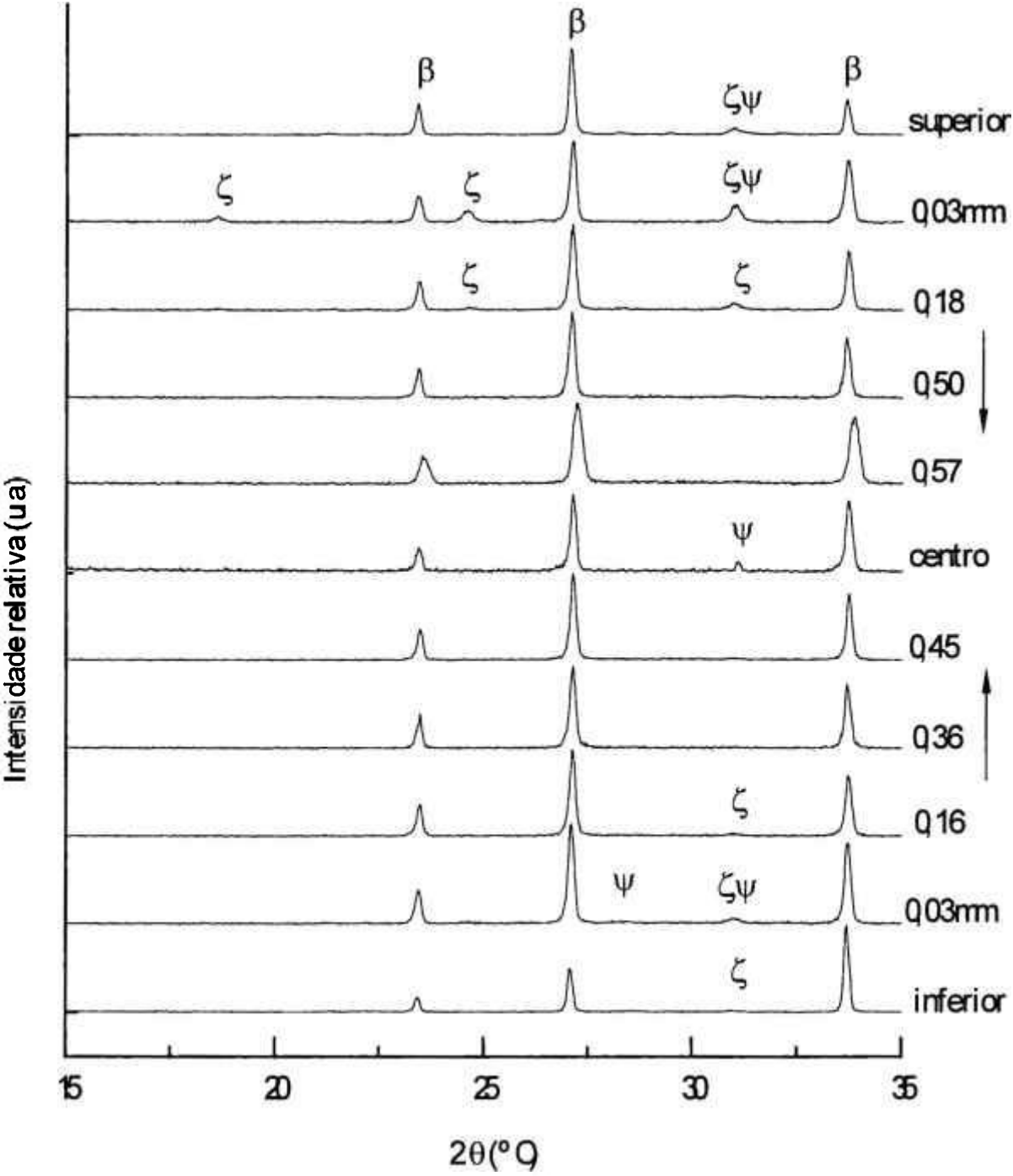


Figura 5.40: Difrátogramas de raios-X da amostra 90-7,5Ce-SG, em diversas distâncias em relação à superfície

β : β -Si₃N₄; ζ : CeSiO₂N; ψ : silicato

Comparando-se a evolução das fases nas amostras de mesma composição, variando o processo de sinterização, verifica-se que, para as amostras que contêm cama protetora de mesma composição, a espessura da camada com fases secundárias é consideravelmente menor, e a intensidade das fases segue o mesmo comportamento. A ausência de fases secundárias na amostra 90-7,5Ce-SG (série 3) não permite um melhor estudo e generalizações sobre o fenômeno observado.

As Tabelas 5.19 e 5.20 resumem as distâncias de segregação de aditivos em relação à superfície das amostras das séries 2, 3 e 4, considerando-se as técnicas de análise por espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X. A primeira técnica mede a quantidade dos cátions presentes no material, enquanto que a segunda se refere às fases cristalinas presentes, à partir de um valor no qual podem ser detectadas. A pequena intensidade das fases secundárias observadas está de acordo com a pequena porcentagem dos cátions de cério observada por espectroscopia de energia dispersiva.

Tabela 5.19: Distâncias (µm) que contém fases secundárias nas amostras das séries 2 e 3

técnica	90-7,5Ce-UG	92,5-5,62Ce-UG	95-3,75Ce-UG	90-7,5Ce-SG	92,5-5,62Ce-SG	95-3,75Ce-SG
EDS	600	200	não varia	não varia	500	não varia
DRX	600 (a)	500	850	350	500	700

(a): apresentando quantidades reduzidas de fases secundárias até o centro da amostra.

Tabela 5.20: Distâncias (µm) que contém fases secundárias nas amostras da série 4

técnica		90-7,5Ce-UG	90-7,5Ce-SG
EDS	borda superior	400	300
	borda inferior	250	200
DRX	borda superior	300	200
	borda inferior	200	200

Verifica-se que as amostras que foram sinterizadas em forno de grafite utilizando-se cama protetora de mesma composição da mistura (série 4) apresentam uma camada na qual a segregação de aditivos é menor em relação às que foram sinterizadas com cama de nitreto de silício (séries 2 e 3), e o efeito desta segregação pode ser observado nitidamente por EDS.

Neste capítulo, são apresentadas as principais conclusões referentes ao sistema estudado.

6. Conclusões

As amostras de nitreto de silício contendo 10 e 7,5% peso de aditivos (óxidos de cério e alumínio) apresentaram boa densificação durante a sinterização a 1750° C/1hora sem aplicação de pressão.

Mantendo-se fixa a quantidade de aditivos (10% peso), todas as amostras apresentaram boa densificação, atingindo densidades superiores a 94% da densidade teórica. Maiores porcentagens de alumina proporcionam a densificação, pelo processo de solução-reprecipitação, em temperaturas mais baixas, devido a sua característica de formadora de vidro. Conforme se aumenta a relação $Ce_2O_3:Al_2O_3$, ocorre um aumento nas temperaturas de máxima retração do material. Amostras com menores quantidades de alumina, portanto, possuem taxas de densificação maiores para densidades relativas mais altas.

O tamanho médio de partículas da alumina utilizada como aditivo de sinterização não interfere significativamente na densidade e propriedades do material. A variação observada é devido à diferença de composição das amostras.

Diminuindo-se a quantidade total de aditivos, foi possível verificar que o rearranjo dos grãos ocorre em temperaturas mais baixas, e a solução-reprecipitação em temperaturas mais elevadas. O consumo da fase líquida é o fator responsável por diminuir a densificação do material, uma vez que a máxima taxa de retração ocorre em densidades relativas menores, e a densidade final diminui.

As amostras de todas as composições apresentaram boa homogeneidade na distribuição de fases secundárias e tamanho de grãos de $\beta-Si_3N_4$. Observou-se o formato alongado dos grãos para quantidade total dos aditivos igual ou superior a 5% peso, e não sofre grandes variações em relação as diferentes composições.

As análises por difração de raios-X indicam que a fase predominante é $\beta-Si_3N_4$, comprovando que ocorreu completa transformação $\alpha \rightarrow \beta$ durante a sinterização. Há a presença de fases secundárias ricas em cério, geralmente mais intensas próximo à superfície das amostras.

Para os ensaios de dureza Vickers, a carga mínima aplicada ao sistema deve ser de 60 N e todas as amostras estudadas apresentam trincas do tipo Palmquist após impressão. Os valores de dureza Vickers têm comportamento semelhante em função da composição: maiores valores (14,7 a 14,9 GPa) são obtidos para amostras contendo maior quantidade de aditivos, e que possuem densidades mais elevadas. Os valores de tenacidade à fratura não variam em relação à granulometria da alumina, bem como em relação as diferentes composições utilizadas no processamento de nitreto de silício.

A caracterização de segregação de aditivos indica que há uma camada próxima à superfície das amostras (500 μm) na qual ocorre uma migração de cátions de cério. Esta camada é menor (200 μm) , e mais nítida, quando as amostras são sinterizadas com cama protetora de mesma composição da mistura.

Neste capítulo são apresentados os trabalhos referenciados na dissertação.

7. Referências Bibliográficas

- [1] GREIL, PETER – *Processing of silicon nitride ceramics* – Mater. Sci and Eng. v. **A-109** p. 27-35 (1989)
- [2] HACKLEY, V. A.; PAIK, 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)
- [3] DUSZA, J.; LUBE, T.; DANZER, R.; WEISSKOPF, K. L. – *Mechanical properties of some Si_3N_4 automotive gas turbine rotor ceramics* - Key Eng. Mater. v. **89-91** p. 535-540 (1994)
- [4] YAMADA, T.; KANETSUKI, Y.; FUEDA, K.; TAKAHASHI, T.; KOHTOKU, Y.; ASADA, H. – *Effect of powder characteristics on sintering behavior of silicon nitride* - Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 volumes **89-91** p. 177-180 (1994) – Trans Tech Publications
- [5] M. V. SWAIN – *Materials Science and Technology* – volume 11 – Structure and Properties of Ceramics – Cap. 3 – Nitride Ceramics – ed VCH – USA – 1996
- [6] KENNEDY, K.; KALIK, S.; BULKEY, A.; STEELE, A. – Mid-year economic forecast, 1995-1996 - *Ceramic Industry*, ag 95, p. 25-57 (1995)
- [7] BOSCHI, A. O.; DUAİLÍBI FILHO, J.; BRESSIANI, J. C. – *Advanced Ceramics in Brazil – Simpósio nipo-brasileiro de ciência e tecnologia 1995* (Anais) v. **96** p. 79-86
- [8] DUAİLÍBI FILHO, J. e colaboradores - *Cerâmicas avançadas – proposta de programa para o desenvolvimento no Brasil* – Associação Brasileira de Cerâmica (ABC) e Comissão de Cerâmica Avançada (CCA) - 1990
- [9] KATZ, R. N. – *Applications of silicon nitride based ceramics* – Ind. Ceram. v. 17 p. 158-164 (1997)
- [10] KAWAMURA, H. – *Thermos constructions made of Si_3N_4 in the heat insulated engine* - Key Engineering Materials - Silicon Nitride 93 v. **89-91** p. 713-718 (1994) – Trans Tech Publications
- [11] UEKI, M.; SATO, Y. FUKUDA, K. – *Practical application of silicon nitride ceramics for sliding parts of rotary engine* - Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 v. **89-91** p. 725-730 (1994) Trans Tech Publications
- [12] GNESIN, G. G. & YAROSHENKO, V. P. – *Structure and characteristics of Si_3N_4 -based ceramic cutting tools* - Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 v. **89-91** p. 737-742 (1994) – Trans Tech Publications
- [13] GOMES, J. R.; MIRANDA, A. S.; SILVA, R. F.; VIEIRA, J. R. – *Tribological properties of $\text{AlN-CeO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ cutting materials in unlubricated sliding against tool steel and cast iron* – Mater Sci and Eng. v. **A209** p. 277-286 (1996)
- [14] TAJIMA, Y. – *Development of high performance silicon nitride ceramics and their applications* – Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v. **287** p. 189-196 (1993)

- [15] POPPER, P. – *Applications of silicon nitride - Key Engineering Materials –Silicon Nitride* 93 v. **89-91** p. 719-724 (1994) – Trans Tech Publications
- [16] ZIEGLER, G. ; HEINRICH, J. ; WOTTING, G. - *Review - Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride* - J. Mater. Sci v. **22** p. 3041-3086 (1987)
- [17] RENDTEL, A.; HUBNER, H.; HERRMANN, M.; SCHUBER, C. *Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: II, hot strenght, creep, and oxidation resistance* – J. Am. Ceram. Soc. v. **81** p. 1109-1120 (1998)
- [18] VLEUGELS, J.; VANDEPERRE, L.; VAN DER BRIEST, O. – *Influence of alloying elements on the chemical reactivity between Si-Al-O-N ceramics and iron-based alloys* – J. Mater. Res. v. **11** p. 1265-1276 (1996)
- [19] SCHNEIDER, S. J. *Engineered Materias Handbook* v. **4** – Ceramics and Glasses – ASM International
- [20] – STEVENS, R. – *Zirconia and zirconia ceramics* – Magnesium Elektron Ltd. – 2º edição v. **113**, 1986
- [21] HIROSAKI, N.; OKAMOTO, Y.; ANDO, M.; MUNAKATA, F.; AKIMUNE, Y. – *Thermal conductivity of gas-pressure sintered silicon nitride* – J. Am. Ceram. Soc. v.**79** p. 2878-2882 (1996)
- [22] ROCHA, JOSÉ CARLOS da – *Estudo da Influência das Características do Pó de Nitreto de Silício Sobre a Sinterabilidade e Propriedades Mecânicas do Sinterizado* – Tese de doutorado – IPEN/USP – SP – 1994
- [23] DUAİLBI FILHO, J & BRESSIANI, J. C. – *Effect of iron silicon addition in the sintering behavior of silicon nitride* – Mater. Sci. and Eng. v. A209 p. 164-168 (1996)
- [24] CHOI, H.J.; KIM, K.W.; LEE, J.G. – *Effect of amount and composition of additives on the fracture toughness of silicon nitride* – J. Mater. Sci. Letters v. **15** p. 375-377 (1996)
- [25] WANG, C-M.; PAN, X.; RUHLE, M. – *Review – Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects* – J. Mater. Sci v. **31** p. 5281–5298 (1996)
- [26] WEIMER, A. W. – *Effect of Si metal addition to C-SiO₂ precursors for synthesizing Si₃N₄ by carbothermal nitridation* – J. Mater. Sci. Letters v. **17** p. 123-125 (1998)
- [27] MITOMO, M. – *Thermodynamics, phase relations, and sintering aids of silicon nitride* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – *Silicon nitride – 1* – Elsevier applied Science, 1990
- [28] PEUCKERT, M.; GREIL, P. – *Oxygen distribution in silicon nitride powders* – J. Mater. Sci. v. **22** p. 3717-3720 (1987)
- [29] WANG, C. M.; RILEY, F. L.; CASTRO, F.; ITURRIZA, I. – *Dislocation loops in α -silicon nitride* – J. Am. Ceram. Soc. v. 76 p. 2136-2138 (1993)

- [30] WANG, C. M. – *Fine structural features in α -silicon nitride powder particles and their implications* - J. Am. Ceram. Soc. v. **78** p. 3393-3396 (1995)
- [31] MILHET, X.; GAREM, H.; DEMENET, J. L.; RABIER, J.; ROUXEL, T. – *Dislocations studies in β -silicon nitride* – J. Mater. Sci. v. **31**, p. 3733-3738 (1997)
- [32] WANG, C. M.; RILEY, F. L. – *Structural nano-defects in α -silicon nitride* – J. Euro. Ceram. Soc. v. **16** p. 679-683 (1996)
- [33] WANG, C. M.; PAN, X. Q.; RUHLE, M. – *Origin of dislocation loops in α -silicon nitride* – J. Mater. Res. v. **11** p. 1725-1732 (1996)
- [34] IZHEVSKIV, V. A.; GÊNOVA, L.A.; BRESSIANI, J. C. - *Rewiew article: RE-Sialon α/β - composites. Formation, thermal stability, phase relationships, reaction densification* - Cerâmica v. **45** p. 5-23 (1999)
- [35] ICHIKAWA, K. *The influence of Si_3N_4 powder characteristics on sintering behavior* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [36] NAKAGAWA K.; KATO, M. – *NKK'S silicon nitride powders: SIN series* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [37] NAKAMURA, M.; KURANARI, Y.; IMAMURA, Y. – *Characterization and synthetic process of Si_3N_4 material powders* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [38] TSUTSUMI, T. *Onoda silicon nitride powders* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [39] ISHII, T.; SANO, A.; IMAI, I. *α - Si_3N_4 powder produced by nitriding silica using carbothermal reduction* – In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [40] – SUEMATSU, H.; MITOMO, M.; MITCHELL, T. E.; PETROVIC, J. J.; FUKUNAGA, O.; OHASHI, N. – *The α - β transformation in silicon nitride single crystals* – J. Am. Ceram. Soc. v. **80** p. 615-620 (1997)
- [41] KOHTOKU, Y. *Development in Si_3N_4 powder prepared the imide decomposition method* – In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [42] ARAKAWA, T. *State of the art of silicon nitride powders obtained by thermal decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$ and the injection molding thereof* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [43] WEIMER, A. W. - *Effect of Si metal addition to C-SiO₂ precursors for synthesizing Si_3N_4 by carbothermal nitridation* - J. Mater. Sci. v. **17** p. 123-125 (1998)

- [44] KUBO, N.; FUTAKI, S.; SHIRAISHI, K. – *Synthesis of ultrafine Si_3N_4 powder using plasma process and powder characterization* In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. – Silicon nitride – 1 – Elsevier applied Science, 1990
- [45] GERMAN, R. M. – Sintering – Theory and practice – Ed. John Wiley & Sons – USA – 1996
- [46] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. – Introduction to ceramics – Ed. John Wiley & sons – 2ª edição - NY-1976
- [47] GERMAN, R. M. *Fundamentals of sintering* In SCHNEIDER, S. J. Engineered Materials Handbook v. 4 – Ceramics and Glasses – ASM International
- [48] TAKAJO, S.; KAYSSER, W. A.; PETZOW, G. – *Analysis of particle growth by coalescence during liquid phase sintering* – Acta Mater. v. 32 p. 107-113 (1984)
- [49] 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)
- [50] 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 p. 2737-2740 (1997)
- [51] MITOMO, M.; YANG, N.; KISHI, Y.; BANDO, Y. – *Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of Si_3N_4* – J. Mater. Sci. v. 23 p. 3413-3419 (1988)
- [52] 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)
- [53] MITOMO, M.; TSUTSUMI, M.; TANAKA, H.; UENOSONO, S.; SAITO, F. – *Grain growth during gas-pressure sintering of α -silicon nitride* – J. Am. Ceram. Soc. v. 73 p. 2441-2445 (1990)
- [54] 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)
- [55] KNUTSON-WEDEL, M.; FALK, L. K. L. ; EKSTROM - *Si_3N_4 ceramics formed with different metal oxide additives —control of microstructure and properties* - Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 v. 89-91 p.153-158 (1994) – Trans Tech Publications
- [56] CAMUSAI, N.; THOMPSON, D. P.; MANDAL, H. – *Effect of starting composition, type of rare-earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation* – J. Euro. Ceram. Soc. v. 17 p. 599-613 (1997)
- [57] LAOUI, T & BIEST, O. – *Study of grain boundary phase in silicon nitride materials by Raman spectroscopy* – Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 v. 89-91 p. 495-500 (1994) – Trans Tech Publications

- [58] MANDAL, H.; CAMUSAI, N.; THOMPSON, D.P.- *Comparison of the effectiveness of rare earth sintering additives on the high-temperature stability of α -Sialon ceramics* – J. Mater. Sci. v. **30** p. 5901-5909 (1995)
- [59] HWANG, C.J.; NEWMAN, R. A – *Silicon nitride with celsian as an additive* – J. Mater. Sci. v. **31** p. 150-156 (1996)
- [60] BONNEL, D. A.; TIEN, T. Y.; RUHLE, M. *Controlled crystallization of the amorphous phase in silicon nitride ceramics* – J. Am. Ceram. Soc. v. **70** p. 460-465 (1987)
- [61] NEGITA, K. – *Effective sintering aids for silicon nitride ceramics* – J. Mater. Sci. Letters v. **4** p. 755-758 (1985)
- [62] HIROSAKI, N.; OKADA, A.; MATOBA, K. – *Sintering of Si_3N_4 with addition of rare-earth oxides* - J. Am. Ceram. Soc. v. **71** p. c-144-c-147 (1988)
- [63] WILLS, R. R.; HOLMQUIST, S.; WIMMER, J. M.; CUNNINGHAM, J. A. – *Phase relations in the system Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2* – J. Mater. Sci. v. **11** p. 1305-1309 (1976)
- [64] GAUCKLER, L. J.; HOHNKE, H.; TIEN, T. Y. – *The System Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3* – J. Am. Ceram. Soc. v. **63** p. 35-37 (1980)
- [65] SANDERS, W. A. ; HERBELL, T. P. - *Characteristics of Si_3N_4 - SiO_2 - Ce_2O_3 compositions sintered in high-pressure nitrogen* - J. Am. Ceram. Soc. v. **66** p. 835-841 (1993)
- [66] NISHIMURA, T.; MITOMO, M.; SUEMATSU, H. – *High temperature strenght of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride* – J. Mater. Res. v. **12** p. 203-209 (1997)
- [67] FERREIRA E SILVA, R.R. – *Cinética de Sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema Si_3N_4 - CeO_2 - AlN* - Tese de doutorado – Universidade de Aveiro - 1992
- [68] LANGE, F. F. – *Si_3N_4 - Ce_2O_3 - SiO_2 materials: phase relations and strenght* – Ceram. Bull. vol. **59** p. 239-248 (1980)
- [69] RYU, K. H.; YANG, J. M. – *Microstructure and properties of nanosemicrystalline Si_3N_4 ceramics with doped sintering additives: Part II. Phase transformation and microstructural control* – J. Mater. Res. v. **13** p. 2588-2596 (1998)
- [70] KLEEBE, H.-J.; BRAUE, W.; SCHMIDT, H.; PEZZOTI, G.; ZIEGLER, G. – *Transmission Electron Microscopy of Microstructures in Ceramic Materials* – J. Euro. Ceram. Soc. v. **16** p. 339-351 (1996)
- [71] WALLS, P. A.; UEKI, M. – *Analysis of the α to β phase transformation in Y-Si-Al-O-N ceramics* J. Mater. Sci. v. **28** p. 2967-2974 (1993)
- [72] GOTO, V.; THOMAS, G. – *Microstructure of silicon nitride ceramics sintered with rare-earth oxides* – Acta Metall. Mater. v. **43** p. 923-930 (1995)
- [73] GOPAL, M.; JONGHE, L. C.; THOMAS, G. – *Silicon nitride: from sintering to joining* – Acta Mater. v. **7** p. 2401-2405 (1998)

- [74] 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** p. 2061-2070 (1998)
- [75] GUHA, J. P.; GOURSAT, P.; BILLY, M. – *Hot-pressing and oxidation behavior of silicon nitride with ceria additive* – J. Am. Ceram. Soc. v. **63** p.119-120 (1980)
- [76] MAZDIYASNI, K. S.; COOKE, C. M. – *Consolidations, microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 doped with rare-earth oxides* – J. Am. Ceram. Soc. v. **57** p.536-537 (1974)
- [77] HUANG, Z.K.; ROSENFLANZ, A.; CHEN, I.W. *Pressureless sintering of Si_3N_4 ceramic using AlN and rare-earth oxides*. J. Am. Ceram. Soc. v. **80** p.1256-1262 (1997)
- [78] PRIEST, H. F.; PRIEST, G. L.; GAZZA, G. E. – *Sintering of Si_3N_4 under high pressure* – J. Am. Ceram. Soc. v. **60** p.81 (1977)
- [79] TANI, E.; UMEBAUASHI, 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** p. 1311-1315 (1986)
- [80] SMITH, J. T.; QUACKENBUSH, C. L. – *Phase Effects in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2 : I, Strength* – Ceram. Bull. v. **59** p. 529-537 (1980)
- [81] SILVA, O. M. M. – *Desenvolvimento e caracterização de ferramentas de corte nacionais de nitreto de silício* – Dissertação de mestrado – ITA – São José dos Campos – SP – 1996
- [82] ARIAS, A. - *Effect of CeO_2 , MgO and Y_2O_3 additions on the sinterability of a milled Si_3N_4 with 14.5 wt% SiO_2* - J. Mater. Sci. v. **16** p. 787-799 (1981)
- [83] SANDERS, W. A.; MIESKOWSKI, D. M. – *Strength and microstructure of sintered Si_3N_4 with rare-earth-oxide additions* □ Am. Ceram. Soc. Bull. v. **64** p. 304-309 (1985)
- [84] MAH, T.-I.; MAZDIYASNI, K. S.; RUH, R. – *The role of cerium orthosilicate in the densification of Si_3N_4* – J. Am. Ceram. Soc. v. **62** p.12-16 (1979)
- [85] GUHA, J. P. – *The silicon-cerium-oxynitride $\text{Ce}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ with fluoroapatite structure* – J. Mater. Sci. v. **15** p. 521-522 (1980)
- [86] OHASHI, M.; KANZAKI, S.; TABATA, H. – *Processing, mechanical properties and oxidation behavior of silicon oxynitride ceramics* – J. Am. Ceram. Soc. v. **74** p. 109-114 (1991)
- [87] OHASHI, W.; TABATA, H.; KANZAKI, S. – *High Temperature flexural strength of hot-pressed silicon oxynitride ceramics* – J. Mater. Sci. Lett. v. **7** p. 339-340 (1988)
- [88] SILVA, C. R. M.; MELO, F.C.L.de; SILVA, O. M. M. – *Mechanical Properties of Sialon* – Mat. Sci. and Eng. v. **A209** p. 175-179 (1996)
- [89] QUINN, J. B.; QUINN, G. D. – *Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach* – J. Mater. Sci. v. **32** p. 4331-4346 (1997)

- [90] ZENG, K.; SODERLUND, E.; GIANNAKOPOULOS, A. E.; ROWXCLIFFE, D. J. – *Controlled indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials* – Acta Mater. v. **44** p. 1127-1141 (1996)
- [91] IOST, A.; BIGOT, R. – *Indentation size effect: reality or artefact?* – J. Mater. Sci. v. **31** p. 3573-3577 (1996)
- [92] DUSZA, J.; STEEN M. – *Microhardness load size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride* – J. Am. Ceram. Soc. v. **81** p. 3022-3024 (1998)
- [93] McCOLM, I. J. – *Ceramic Hardness* – Ed. Plenum Press – New York, 1990
- [94] DUSZA, J.; ESCHNER, T.; RUNDGREN, K. – *Hardness anisotropy in bimodal grained gas pressure sintered Si_3N_4* – J. Mater. Sci. Letters v. **16** p. 1664-1667 (1997)
- [95] LAWN, B. R.; EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B. – *Elastic/Plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system* – J. Am. Ceram. Soc. v. **63** p. 574-581 (1980)
- [96] PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. – *Vickers indentation fracture toughness test Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations* – Mater. Sci. and Tech. v. **5** p. 865-871 (1989)
- [97] COOK, R. F.; PHARR, G. M. – *Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics* – J. Am. Ceram. Soc. v. **73** p. 787-817 (1990)
- [98] NIIHARA, K. – *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmquist crack in ceramics* – J. Mater. Sci. Letters v. **2** p. 221-223 (1983)
- [99] DUSZA, J. – *Comparison of fracture toughness testing methods applied to Si_3N_4 + Si_3N_4 -whiskers system* – Scrip. Met. and Mat. v. **26** p. 337-342 (1992)
- [100] 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** p. 533-538 (1981)
- [101] LIANG, K. M.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. – *Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials* – J. Mater. Sci. v. **25** p. 207-214 (1990)
- [102] COOK, S. G.; KIING, J. E.; LITTLE, J. A. – *Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC , Si_3N_4 and Sialon ceramics* – Mater. Sci. and Tech. v. **11** p. 1093-1098 (1995)
- [103] PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. – *Vickers indentation fracture toughness test Part 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations* – Mater. Sci. and Tech. v. **5** p. 961-976 (1989)
- [104] BECHER, P. F.; SUN, E. Y.; PLUCKNETT, K. P.; ALEXANDER, K. B.; HSUEH, C. H.; LIN, H. T.; WATERS, S. B.; WESTMORELAND, C. G. – *Microstructural desing of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size* – J. Am. Ceram. Soc. v. **81** p. 2821-2830 (1998)

- [105] SUN, E. Y.; BECHER, P. F.; PLUCKNETT, K. P.; HSUEH, C. H.; ALEXANDER, K. B.; WATERS, S. B. – *Microstructural desing of silicon nitride with improved fracture toughness: II, Effects of yttria and alumina additives* – J. Am. Ceram. Soc. v. **81** p. 2821-2830 (1998)
- [106] BECHER, P. F. – *Microstructural design of toughened ceramics* □ J. Am. Ceram. Soc. v. **74** p. 255-269 (1991)
- [107] SAJGALIK, 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** p. 2619-2624 (1995)
- [108] 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* – Mater. Sci and Eng. v. **A244** p. 161-167 (1998)
- [109] REIMANIS, I. E. – *A review of issues in the fracture of interfacial ceramics and ceramic composites* – Mater. Sci and Eng. v. **A237** p. 159-167 (1997)
- [110] FABER, K. T.; EVANS, A. G. – *Crack deflection processes I. Theory* – Acta Mater. v. **4** p. 565-576 (1983)
- [111] BECHER, P. F.; HWANG, S. L.; HSUEH, C. H. – *Using microstructure to attack the brittle nature of silicon nitride ceramics* – Mrs Bull. v. **2** p. 23-27 (1995)
- [112] EVANS, A. G. – *Overview nº 125 – Desing and life prediction issues for high temperature engineering ceramics and their composites* – Acta Mater. v. **45** p. 23-40 (1997)
- [113] HWANG, S. L.; LIN, H. T.; BECHER, P. F. – *Mechanical properties of □-Si₃N₄ whiskers reinforced α'-Sialon ceramics* – J. Mater. Sci. v. **30** p. 6023-6027
- [114] DUSZA, J.; LUBE, T.; DANZER, R.; WEISSKOPF, K.L. – *Mechanical properties of some Si₃N₄ automotive gas turbine rotor ceramics* - Key Engineering Materials – Silicon Nitride 93 v. **89-91** p. 535-540 (1994) – Trans Tech Publications
- [115] ALBANEZ, N. E. F. K. – *Obtenção do Óxido de Cério com Alta Área Superficial Específica* - Tese de mestrado – IPEN/USP – SP – 1996
- [116] MARTINS PINTO, LÚCIO CARLOS - *Quantikov - um analisador microestrutural para o ambiente WindowsTM* - Tese de doutorado - IPEN/USP - SP – 1996
- [117] DUAILIBI FILHO, JAMIL – *Efeito da Adição do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício* – Tese de doutorado – IPEN/USP – SP – 1994
- [118] ZENG, J.; TANAKA, I.; MIYAMOTO, Y.; YAMADA, O.; NIIHARA, K. – *Densification and microstructural development of silicon nitride-silica during HIP* – J. Am. Ceram. Soc. v. **75** p. 148-152 (1992)
- [119] SHELBY, J. E. - *Rare earth as major components in oxide glasses* In Rare elements in glasses – Key Engineering Materials v. **94-95** (1994) Trans Tech Publications

[120] REED, J.S. – Introduction to the Principles of Ceramic Processing – Ed. John Wiley & sons – NY-1993

[121] CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. – Physical ceramics – Ed. John Wiley & Sons – USA – 1997