



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO COM
ADIÇÕES DOS ÓXIDOS DE LANTÂNIO, GADOLÍNIO E
ALUMÍNIO**

CECILIA CHAVES GUEDES E SILVA

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

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
2000**

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

ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÕES
DOS ÓXIDOS DE LANTÂNIO, GADOLÍNIO E ALUMÍNIO

CECILIA CHAVES GUEDES E SILVA



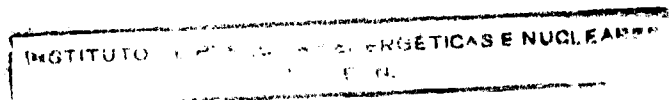
Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientador:

Dr. José Carlos Bressiani

SÃO PAULO

2000



Aos meus queridos pais, Julita e Antônio, e irmãos, Daniela e Fernando, por estarem sempre presentes em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação e incentivo ao longo destes anos.

Ao IPEN, pelas oportunidades oferecidas.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao CTMSP/CEA, especialmente ao CF Luciano Pagano Jr., por ter possibilitado a realização de parte deste trabalho no Laboratório de Materiais Nucleares, e pelo incentivo.

A Sarita, pelo apoio na realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Carlos Eduardo, pelos ensaios de Dureza Vickers.

Aos amigos da Divisão de Materiais Cerâmicos (IPEN), principalmente a Izabel e Daniel, pelas valiosas discussões e pela grande amizade.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Nucleares (CTMSP/CEA), Ana Elis, Selma, Fogaça, Pedro e Thomaz, pelo apoio, compreensão, incentivo e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Insumos (IPEN), especialmente a Dolores, pela utilização do forno tubular e pelo incentivo.

A querida Cris, pela enorme amizade.

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO COM ADIÇÕES DOS ÓXIDOS DE LANTÂNIO, GADOLÍNIO E ALUMÍNIO

Cecilia Chaves Guedes e Silva

RESUMO

A utilização de óxidos de terras raras como aditivos de sinterização do nitreto de silício, vem sendo bastante estudada por possibilitar a formação de materiais de alta densidade com fases refratárias nos contornos de grão. No presente trabalho, empregou-se diferentes concentrações dos óxidos de lantânio e de gadolínio, juntamente com o óxido de alumínio, com o intuito de determinar a eficiência da utilização isolada ou combinada de tais óxidos de terras raras. Para tanto, as amostras foram sinterizadas em forno de resistência de grafite, a 1750°C por 1 hora, em atmosfera de N₂, sendo que algumas das amostras foram prensadas isostaticamente a quente, para eliminação da porosidade fechada residual. Um estudo detalhado de densificação foi realizado por meio da técnica de dilatométrica. Para verificar as fases formadas, a distribuição e a composição das fases, bem como a forma e o tamanho dos grãos de β -Si₃N₄, após sinterização, utilizou-se as técnicas de difratometria de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os materiais sinterizados foram avaliados quanto à dureza e tenacidade à fratura, por meio do método da impressão Vickers. Um estudo de oxidação foi realizado ao ar, em forno tubular, a 1400°C até 64 horas. Os resultados obtidos mostraram que as amostras contendo óxido de gadolínio e mistura de óxidos apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura e maior resistência à oxidação, embora tenham atingido menor grau de densificação que aquelas contendo óxido de lantânio puro. A utilização de prensagem isostática a quente resultou no aumento da dureza do material, mas causou redução da sua tenacidade à fratura.

**STUDY OF SILICON NITRIDE SINTERING WITH ADDITIONS OF LANTHANUM,
GADOLINIUM AND ALUMINUM OXIDES**

Cecilia Chaves Guedes e Silva

ABSTRACT

Rare earth oxides have been employed as sintering aids of silicon nitride in order to form high dense materials with refractory phases at grain boundary. In this work, various compositions with lanthanum, gadolinium and aluminum oxides were investigated to determine the efficiency of a pure oxide or mixture of oxides. Samples were sintered at 1750°C for 1 hour in a carbon resistance furnace under normal nitrogen atmosphere. Some of them were submitted to hot isostatic pressing to remove all close-porosity. A detailed study of densification was performed by dilatometric analysis. Shape and grain size, formed phases and their distribution and composition were evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Hardness and fracture toughness values were determined by using the indentation method. Oxidation tests were conducted under static air at 1400°C for 64 hours into a tubular furnace. The results showed that samples with gadolinium oxide additions and mixture of oxides achieved higher fracture toughness values and greater oxidation resistance, although these specimens had reached lower densification than those with lanthanum oxide additions. Hot isostatic pressing increased the hardness but decreased the fracture toughness of the material.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Estrutura do Nitreto de Silício	4
2.2. Síntese do Nitreto de Silício	7
2.2.1. Nitretação Direta	8
2.2.2. Deposição Química em Fase Vapor.....	8
2.2.3. Precipitação de Di-imidas.....	9
2.2.4. Redução Carbotérmica da Sílica.....	10
2.2.5. Deposição por Plasma	10
2.3. Obtenção de Componentes de Nitreto de Silício	11
2.4. Sinterização	13
2.4.1. Considerações Gerais da Sinterização Via Fase Líquida.....	15
2.4.1.1. Energia de Superfície	15
2.4.1.2. Forças de Capilaridade	17
2.4.2. Sinterização Via Fase Líquida para o Nitreto de Silício	19
2.4.3. Aditivos de Sinterização de Si_3N_4	21
2.5. Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício.....	23
2.5.1. Dureza	26
2.5.2. Avaliação da Tenacidade à Fratura por Impressão	28
2.5.2.1. Fatores que Influenciam a Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício	32
2.6. Resistência à Oxidação do Nitreto de Silício	34

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1. Materiais.....	36
3.2. Métodos	38
3.2.1. Composições	38
3.2.2. Compactação das Misturas.....	40
3.2.3. Dilatometria.....	40
3.2.4. Sinterização	40
3.2.5. Caracterização das Amostras	41
3.2.5.1. Densidade Após Sinterização	41
3.2.5.2. Difratometria de Raios X.....	43
3.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química.....	43
3.2.5.3. Propriedades	44
3.2.5.3.1. Dureza e Tenacidade à Fratura	44
3.2.5.3.2. Estudo de Oxidação	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Dilatometria.....	47
4.2 Densidade após sinterização.....	51
4.3. Difratometria de Raios X	55
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química	62
4.5. Propriedades Mecânicas	71
4.5.1. Dureza Vickers.....	71
4.5.2. Tenacidade à Fratura.....	72
4.6. Estudo de Oxidação	76
5. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas formadas por ligações predominantemente covalentes são bastante apreciadas em virtude de sua elevada dureza, alta refratariedade e alta tenacidade à fratura. Como exemplo disso, cita-se o nitreto de boro, que é extremamente duro e útil como abrasivo quando está na forma cúbica; o carbetto de silício, que é largamente usado como abrasivo, refratário, cerâmica estrutural resistente ao desgaste e como semicondutor a temperaturas elevadas; e o nitreto de silício, que é atualmente usado como componentes de máquinas, principalmente onde se requer alta resistência ao desgaste em condições agressivas¹.

A partir de 1955, pesquisas comprovaram a boa estabilidade térmica e química do nitreto de silício em banhos metálicos, o que possibilitou seu desenvolvimento para uso em revestimentos de termopares e cadinhos para fusão de metais². Entretanto, o interesse neste material começou a crescer na Inglaterra, nas décadas de 60/70, para uso em componentes de turbinas a gás, que oferecem melhor eficiência na queima do combustível, menor emissão de gases e baixos níveis de particulados, em comparação com os motores de ignição convencionais². Hoje, as aplicações do nitreto de silício, juntamente com o carbetto de silício e os silicatos de alumínio, em turbinas a gás, incluem tanto os componentes estacionários (aletas, anéis de vedação e corpo combustor) como os componentes em movimento (rotor da turbina e discos regeneradores)³.

Características como baixa densidade, o que resulta em inércia reduzida, e alta resistência ao desgaste, possibilitaram a utilização de nitreto de silício em motores convencionais de combustão interna e motores a diesel, adiabáticos. No caso do motor de combustão interna, as válvulas de exaustão, as sedes de válvulas e os rolamentos são os principais componentes de nitreto de silício comercializados³.

O uso de nitreto de silício como ferramenta de corte tem representado um mercado bastante atraente devido, principalmente, a sua alta resistência ao desgaste. O nitreto de silício juntamente com TiC ou a alumina reforçada com "whiskers" de SiC e os

SiAlONs, substituíram a alumina convencional, que foi a primeira cerâmica de corte a ser desenvolvida^{3,4}.

Por ser uma cerâmica covalente e apresentar alta pressão de vapor a temperaturas elevadas, é muito difícil a densificação do nitreto de silício por mecanismos de difusão em estado sólido, havendo a necessidade de se empregar aditivos que promovem a sinterização via fase líquida⁵. Existem várias técnicas que podem ser usadas para sinterizar Si_3N_4 : sinterização reativa, prensagem a quente, prensagem isostática a quente, sinterização assistida por pressão de gás e sinterização normal. A sinterização reativa forma um material ainda poroso. Prensagem a quente, prensagem isostática a quente, sinterização assistida por pressão e sinterização normal são as técnicas mais interessantes do ponto de vista tecnológico. Corpos produzidos pelas três primeiras técnicas apresentam melhores propriedades que aqueles produzidos por sinterização normal, devido à minimização da quantidade de aditivos⁵. Entretanto estes processos são mais onerosos e têm limitações quanto ao formato da peça a ser produzida⁶.

Os aditivos de sinterização reagem com a sílica da superfície do pó de Si_3N_4 , formando uma fase líquida, onde ocorre a reação de dissolução do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e a reprecipitação na fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ⁵. É extremamente importante entender o papel dos aditivos de sinterização na evolução microestrutural do material porque, após o resfriamento, a fase líquida permanece nos contornos de grão como uma fase amorfa ou como uma fase cristalina secundária, que tem grande influência nas propriedades finais do material⁷⁻⁹.

Dentre os vários aditivos que vêm sendo utilizados, os óxidos de terras raras têm sido destacados por elevarem a viscosidade da fase intergranular e por poderem formar fases cristalinas durante o processo de resfriamento ou após tratamentos térmicos específicos, posteriores à sinterização, dando origem a materiais de elevada resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas. O uso de óxidos de terras raras resulta, ainda, no desenvolvimento de estruturas com grãos finos, com elevada razão de aspecto, aumentando a tenacidade à fratura do material^{10,11}.

Em face do exposto, este trabalho apresenta como objetivo estudar a eficiência dos óxidos de lantânio e de gadolínio juntamente com o óxido de alumínio na sinterização do nitreto de silício. O entendimento do comportamento destes aditivos, separadamente e em conjunto, visa determinar a eficiência do uso de concentrados de óxidos de terras raras que têm menor custo que os óxidos puros.

Por ser o método de menor custo, utilizou-se a sinterização sem aplicação de pressão, sendo a prensagem isostática a quente utilizada apenas com o intuito de eliminar a porosidade residual do material já sinterizado. Uma vez que o nitreto de silício é largamente empregado como material estrutural inclusive a temperaturas elevadas, as propriedades estudadas para avaliar o desempenho das amostras foram a dureza, a tenacidade à fratura e a resistência à oxidação. As propriedades citadas foram associadas à microestrutura dos materiais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Estrutura do Nitreto de Silício

A configuração eletrônica do silício em seu estado fundamental, ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), induz fácil promoção para um estado excitado de configuração sp^3 : um dos elétrons $3s$ passa para o orbital p que se encontra vazio. Esta configuração produz o arranjo tetraédrico usual de forma que os orbitais sp^3 se afastem o máximo possível um do outro. O arranjo tetraédrico dos orbitais híbridos formam ligações covalentes com quatro átomos de nitrogênio, resultando num tetraedro de SiN_4 que se torna a célula unitária de Si_3N_4 (Figura 1)^{1,12,13}.

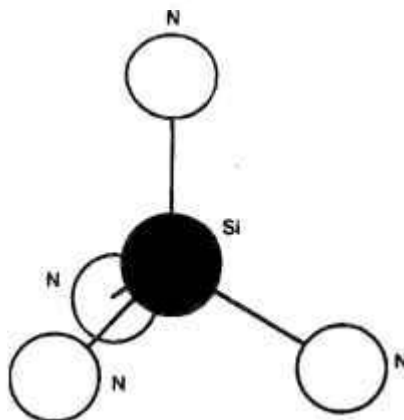


Figura 1: Unidade tetraédrica do nitreto de silício ¹³.

Os tetraedros de SiN_4 são unidos pelos vértices de tal forma que cada nitrogênio é comum a três tetraedros formando uma rede tridimensional, na qual cada átomo de

silício tem quatro átomos de nitrogênio como vizinhos mais próximos, e cada átomo de nitrogênio tem três átomos de silício como vizinhos mais próximos^{1,13} (Figura 2)¹⁴.

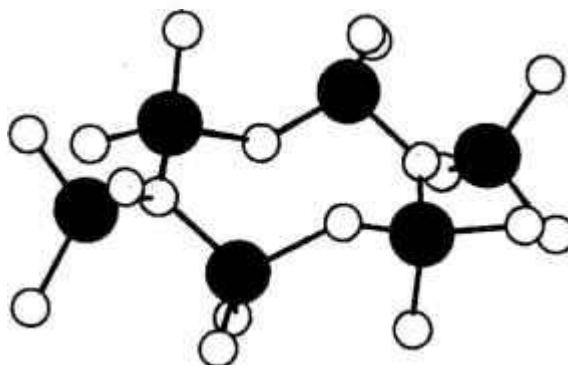


Figura 2: Estrutura da rede tridimensional do nitreto de silício¹⁴.

O Si_3N_4 apresenta-se em duas formas cristalinas: α e β . Ambas as estruturas podem ser descritas como um empilhamento das camadas Si-N na seqüência ...ABCDABCD... para α - Si_3N_4 ou ...ABAB... para β - Si_3N_4 (Figura 3). A camada AB é a mesma tanto em α quanto em β - Si_3N_4 e a camada CD em α - Si_3N_4 está relacionada com a camada AB pelo plano de escorregamento c ^{5,13}.

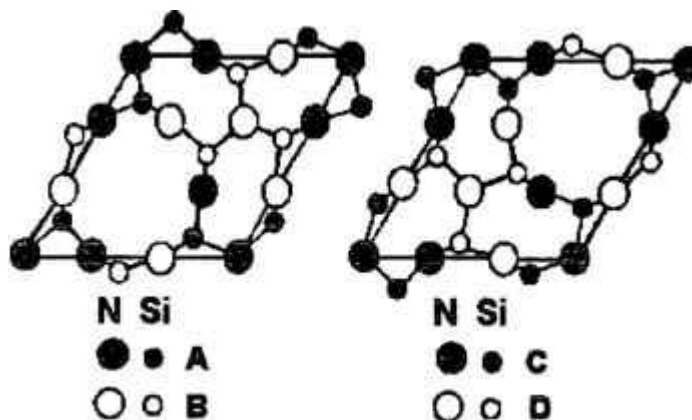


Figura 3: As camadas idealizadas Si-N em α e β - Si_3N_4 (...ABAB... para a estrutura β - Si_3N_4 e ...ABCD... para a estrutura α - Si_3N_4)¹³.

A estrutura idealizada de α - Si_3N_4 tem simetria trigonal de grupo espacial $P31c$, dentro da qual cada célula unitária contém quatro unidades de Si_3N_4 , $c/a = 2/3$ e densidade = $3,168 \text{ g/cm}^3$. A estrutura de β - Si_3N_4 tem simetria hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ e cada célula unitária contém duas unidades de Si_3N_4 com $c/a = 1/3$ e densidade = $3,192 \text{ g/cm}^3$. As estruturas de α e β - Si_3N_4 são geometricamente relacionadas por $a_\alpha = a_\beta$, $c_\alpha = 2c_\beta$ ^{5,13}.

A fase β - Si_3N_4 é formada numa faixa de temperatura entre 1500 e 1800°C , sendo energeticamente mais favorável que a fase α , que é formada a temperaturas inferiores a 1500°C . Por isso, a transição $\alpha \rightarrow \beta$ é irreversível¹⁵.

As diferenças de dimensões da célula unitária e de densidade entre as fases α e β levaram pesquisadores a investigarem mais detalhadamente a composição das duas fases. Grieveson et al.¹⁶ propuseram que essas diferenças estão relacionadas com o teor de oxigênio na estrutura do α - Si_3N_4 , que seria um oxinitreto de composição entre $\text{Si}_{11,4}\text{N}_{15}\text{O}_{0,3}$ e $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ e com quantidade de oxigênio variando de $0,90$ a $1,48\%$ em massa. De acordo com este modelo, a neutralidade elétrica é mantida pela substituição de algumas posições dos átomos de nitrogênio por átomos de oxigênio, ou pela criação de lacunas de silício¹³.

Estudos posteriores mostraram que, embora o oxigênio possa realmente se dissolver no reticulado do α - Si_3N_4 , a maioria existe como uma camada de óxido superficial. No entanto, Galasso et al.¹⁷ e Niihara et al.¹⁸ observaram que existe, de fato, uma relação muito íntima entre o teor de oxigênio medido e os parâmetros estruturais do cristal, sendo que a dimensão do eixo c e, conseqüentemente, o volume da célula unitária aumentam com a diminuição do teor de oxigênio, enquanto que a dimensão do eixo a é praticamente independente ao teor de oxigênio.

Posteriormente, concluiu-se que mesmo o oxigênio não sendo um requisito necessário para a estabilidade da estrutura do α - Si_3N_4 , esta fase é capaz de acomodar grandes quantidades de oxigênio dependendo da disponibilidade deste elemento no ambiente de processamento. As variações de densidade e de dimensões da célula unitária da fase α são atribuídas, portanto, à quantidade de oxigênio na sua estrutura, que está associada às diferentes rotas de preparação do pó¹³.

2.2. Síntese do Nitreto de Silício

As excelentes propriedades do nitreto de silício, como alta resistência mecânica a baixa e alta temperaturas e elevada resistência ao choque térmico, à fluência e à oxidação em atmosferas agressivas, dependem do tipo e da quantidade de aditivos utilizados na sinterização e das características do pó de partida. Estes fatores determinam o grau de sinterabilidade e a microestrutura do produto final^{14,19}.

As principais características que os pós de Si_3N_4 devem apresentar para promover boa sinterabilidade são^{14,19-22}:

- partículas equiaxiais e desaglomeradas com estreita distribuição de tamanho, para que o material atinja maior densidade a verde;
- partículas finas com elevada área de superfície específica, para aumentar a força motriz de sinterização;
- quantidade mínima de impurezas metálicas, para favorecer a formação de fases mais refratárias nos contornos de grão;
- baixo teor de carbono, pois este elemento diminui a quantidade da segunda fase pela reação com o oxigênio da superfície do pó, resultando na formação de CO e SiO;
- quantidade de oxigênio de cerca de 2% em massa, para favorecer à formação de fase líquida;
- alta concentração de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, para promover o desenvolvimento de uma microestrutura mais fina, melhorando as propriedades à temperatura ambiente e a altas temperaturas.

Uma desvantagem da fabricação de componentes de nitreto de silício é o alto custo em relação aos materiais metálicos convencionais, em virtude da necessidade de se obter pós com características que requerem rotas específicas de preparação. As cinco

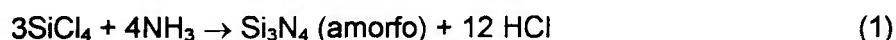
principais rotas de processamento de pós de nitrato de silício são: nitretação direta do silício metálico; deposição química em fase vapor dos produtos da reação de haleto de silício, como o SiCl_4 e amônia (CVD); precipitação de di-imidas, redução carbotérmica da sílica em atmosfera de nitrogênio e deposição por plasma^{19,20}.

2.2.1. Nitretação Direta

No método da nitretação direta, o pó de silício, previamente purificado e moído até granulometria de 10 a 25 μm , é nitretado em atmosfera de N_2 numa faixa de temperatura entre 1250 e 1450°C durante 72 horas. Embora a reação seja relativamente simples, impurezas provenientes da etapa de moagem, ou já contidas no próprio pó precursor, estão sempre presentes. Outro inconveniente do processo é o difícil controle da temperatura de formação da fase α , pois a reação de nitretação é altamente exotérmica^{14,20}.

2.2.2. Deposição Química em Fase Vapor

O processo de deposição química em fase vapor (CVD) é baseado na reação entre o haleto de silício (geralmente SiCl_4) e amônia gasosa a baixas temperaturas, produzindo pós de Si_3N_4 e grandes quantidades de cloreto de amônio, que devem ser removidas. Os pós de Si_3N_4 tomam-se cristalinos somente após calcinação a temperaturas elevadas, sendo que as condições de aquecimento exercem uma grande influência sobre as características do pó. A equação envolvida no processo é²⁰:



Esta técnica é bastante apreciada pelo baixo custo da matéria prima e pela síntese de pós de nitreto de silício de alta pureza, entretanto cristais alongados são geralmente formados e produtos corrosivos como NH_4Cl e HCl devem ser removidos^{19,20}.

2.2.3. Precipitação de Di-imidas

Na precipitação de di-imidas a fabricação de Si_3N_4 também é proporcionada pela reação entre cloreto de silício e amônia, assim como no processo de deposição química em fase vapor. A diferença é que, neste caso, o cloreto de silício utilizado deve estar em solução e a amônia, em fase líquida (Equação 2)²⁰.



A remoção do cloreto de amônio é realizada por meio de lavagem e filtração. Em seguida, a imida de silício é calcinada para produzir Si_3N_4 e NH_3 de acordo com a Equação 3²⁰:



O nitreto de silício apresenta-se como um agregado de partículas amorfas extremamente pequenas e reagem com a umidade e com o oxigênio, mesmo à temperatura ambiente. A cristalização deste pó deve ser realizada, podendo gerar vários materiais, como "whiskers" de Si_3N_4 ²⁰.

Pós produzidos pela precipitação de di-imidas são altamente puros, contêm um alto teor de fase α e possuem um tamanho de partícula uniforme, tonando-se uma excelente matéria prima para cerâmicas à base de nitreto de silício²⁰.

2.2.4. Redução Carbotérmica da Sílica

Na síntese de α - Si_3N_4 pela redução carbotérmica da sílica, um pó fino de sílica é misturado ao pó de carbono e a uma pequena quantidade de nitreto de silício. A mistura de pós é então aquecida a aproximadamente 1450°C , em atmosfera de N_2 , para remover o subproduto CO e prevenir a formação de SiC e oxinitreto (Equação 4). Depois que a síntese é completada, o material é descarbonizado a aproximadamente 650°C , ao ar. A moagem é uma etapa necessária para reduzir o tamanho de partícula e desfazer aglomerados^{19,20}.



Núcleos cristalinos de nitreto de silício devem ser adicionados à mistura de pós inicial a fim de controlar o tamanho de partícula e morfologia do pó de Si_3N_4 sintetizado. O Si_3N_4 , formado de acordo com a Equação 4, acumula-se em torno das partículas de Si_3N_4 adicionadas, induzindo o crescimento cristalino²⁰.

A redução carbotérmica da sílica produz pós finos com alto teor de fase α , além de evitar o consumo de energia para a redução da sílica para o silício. No entanto, este processo leva à formação de pós com uma indesejável quantidade de carbono e oxigênio, além de outras impurezas provenientes da sílica¹⁹.

2.2.5. Deposição por Plasma

Pós amorfos e ultrafinos de Si_3N_4 , com tamanho médio de partícula entre 30 e 40nm, podem ser obtidos pela reação em fase vapor de SiCl_4 e NH_3 em um arco de plasma. O plasma térmico é uma mistura de gases, íons e elétrons caracterizados por suas elevadas densidades de energia e altos valores de condutividade térmica. A vantagem do plasma térmico é a possibilidade de obtenção de qualquer composição

química, independentemente da temperatura escolhida²³. O SiCl_4 é introduzido dentro da tocha de plasma para sofrer decomposição térmica e reagir quimicamente com NH_3 . Após a reação com NH_3 , é realizado um resfriamento rápido sob condições controladas, para formar um pó ultrafino de Si_3N_4 com partículas esféricas e alta área de superfície específica^{20,24,25}.

Para remover os subprodutos de reação, tais como NH_4Cl e HCl , é promovida uma calcinação de 4 a 10 horas a uma temperatura entre 500 e 1000°C, em fluxo de nitrogênio²⁰.

2.3. Obtenção de Componentes de Nitreto de Silício

Devido ao alto grau de ligações covalentes, de seus elementos constituintes e à sua alta pressão de vapor a temperaturas elevadas, é muito difícil sinterizar Si_3N_4 via mecanismo de difusão em estado sólido. Como consequência, usa-se freqüentemente aditivos de sinterização em quantidades variáveis, dependendo da técnica de fabricação utilizada. Estas técnicas compreendem: sinterização reativa (Reaction Bonded Silicon Nitride - RBSN), prensagem a quente (Hot-Pressed Silicon Nitride - HPSN), prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride - HIPSN), sinterização assistida por pressão (Gas Pressure Sintering Silicon Nitride - GPSSN) e sinterização normal (Normal Sintering Silicon Nitride - SSN)^{3,5}.

Na sinterização reativa (RBSN), o pó de silício é primeiramente conformado por prensagem uniaxial, isostática a frio, moldagem por injeção ou colagem de barbotina. Na maioria das vezes, o compacto de silício é submetido a uma pré-sinterização em atmosfera inerte a cerca de 1200°C, a fim de atingir a resistência mecânica necessária para o acabamento da peça. A reação de nitreção é realizada numa temperatura entre 1200 e 1450°C em atmosfera de nitrogênio, produzindo um material com porosidade de aproximadamente 20% em volume^{22,26}.

Na prensagem a quente (HPSN), a mistura de pós formada de nitreto de silício e aditivos, é colocada em uma matriz de grafite e prensada a temperaturas entre 1700 e

1800°C. Entretanto, esta técnica tem limitações quanto ao formato da peça a ser produzida, além de gerar produtos com propriedades anisotrópicas devido à orientação preferencial dos grãos, perpendicular à direção de prensagem²².

Ao contrário da prensagem a quente (HPSN), a prensagem isostática a quente (HIPSN) resulta em materiais com propriedades isotrópicas devido à forma uniforme de aplicação da pressão. A pressão é aplicada via gás para consolidar um compacto poroso ou para remover a porosidade residual de um material pré-sinterizado. Três diferentes rotas podem ser seguidas para produzir corpos cerâmicos densos via HIP¹⁰.

- a) densificação HIP de compacto de pó de nitreto de silício, pré-conformado por qualquer técnica de moldagem;
- b) densificação HIP de nitreto de silício produzido por sinterização reativa (RBSN), também pré-conformado;
- c) densificação HIP de nitreto de silício pré sinterizado por sinterização normal (SSN).

Ao se utilizar as duas primeiras rotas, há necessidade de encapsular o material de partida para evitar a penetração do gás altamente pressurizado dentro do compacto poroso. Os materiais encapsulantes mais usados são tubos de quartzo, aço inoxidável e metais refratários, como tântalo, molibdênio e tungstênio¹⁰.

A sinterização assistida por pressão (GPSSN) e a prensagem isostática a quente (HIPSN) são duas técnicas muito similares do ponto de vista de processamento, mas os mecanismos de sinterização são totalmente diferentes. Na GPS, o maior contribuinte para a densificação é a alta temperatura, sendo a pressão, que varia de 0,2 a 10MPa, aplicada apenas para suprir a decomposição do nitreto de silício. Já na HIP, o maior contribuinte para a densificação é a alta pressão (100 a 200MPa), havendo necessidade de pré-sinterização ou encapsulamento da amostra. Além disso, enquanto na GPS a quantidade de aditivos pode ser reduzida, na HIP os aditivos podem até ser eliminados^{27,28}.

A sinterização normal (SSN) é o método mais econômico de obtenção de nitreto de silício para produção de componentes de forma complexa. A temperatura de sinterização varia na faixa entre 1700 e 1800°C e maiores quantidades de aditivos devem

ser empregadas. Adicionalmente, a dissociação do nitreto de silício torna-se um problema a temperaturas maiores que 1700°C , dificultando a densificação como um resultado da perda de massa. O uso das denominadas “camas de pó”, nas quais a espécie a ser sinterizada é envolvida por uma mistura de pós de mesma composição e por nitreto de boro, tem se mostrado eficiente na redução da decomposição do Si_3N_4 , por criar um equilíbrio gasoso na vizinhança imediata do compacto de nitreto de silício, minimizando a volatilização³.

2.4. Sinterização

O termo sinterização refere-se ao processo de queima e consolidação de um corpo sólido a partir de partículas de pó¹. A principal razão para a sinterização é a obtenção de produtos com boas propriedades, tais como dureza, tenacidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, entre outras. A sensibilidade de cada propriedade ao grau de sinterização pode ser diferente, mas de um modo geral, elas melhoram com o aumento da densificação do material²⁹.

Muitas variáveis influenciam a cinética de sinterização, incluindo a densidade a verde, o tamanho de partícula, a atmosfera de sinterização, a temperatura, o tempo e a taxa de aquecimento²⁹.

Existem três categorias básicas de sinterização: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida^{1,30}. Na sinterização em estado sólido, a composição e a temperatura de queima não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão³⁰. A força motriz do processo é a redução na energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura. Estas variações locais de curvatura geram gradientes de pressão que conduzem à transferência de material de áreas de curvatura convexa, convencionalmente definida como curvatura positiva, para áreas de superfície côncava, definida como negativa. Isto acontece porque a pressão da fase vapor, em equilíbrio com uma superfície côncava, é menor que com uma superfície plana, que por sua vez é menor que com uma superfície convexa^{1,4}.

A diferença de curvatura causa também variações na concentração de lacunas que, ao contrário da pressão de vapor, é maior sobre uma superfície côncava que sobre uma superfície convexa, o que induz os átomos a migrarem das áreas convexas para áreas côncavas, conforme mostrado na Figura 4³¹. A força motriz do processo de sinterização em estado sólido está, portanto, associada às diferenças entre as curvaturas das partículas e do pescoço formado entre elas^{1,4}.

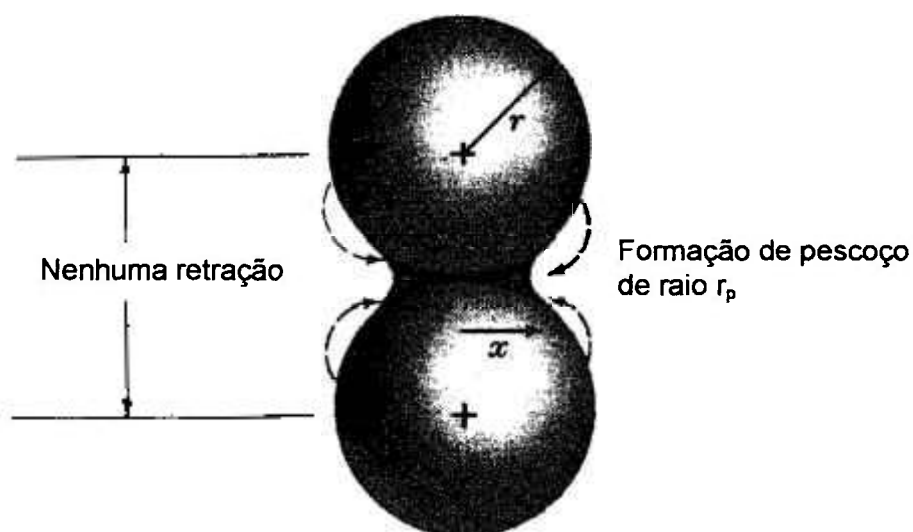


Figura 4: Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas³¹.

Como pode ser visto na Figura 4, o pescoço entre as partículas tem uma curvatura em forma de sela caracterizada por dois raios, x (diâmetro do pescoço) e r_p , fornecendo uma pressão de capilaridade variando tipicamente de 0,1 a 1MPa o que dá uma pressão de sinterização significativa. Logo, a pressão de capilaridade pode ser escrita como¹:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{x} \right) \quad (5)$$

O processo de sinterização em estado sólido é muito usado em sistemas óxidos, como alumina e cerâmicas ferro-magnéticas, e requer o uso de pós muito finos e altas temperaturas para promover suficiente difusão atômica³⁰.

Tanto na sinterização por fluxo viscoso como na sinterização via fase líquida ocorre a formação de um líquido. A sinterização por fluxo viscoso é especialmente importante para produtos obtidos a partir de matérias primas naturais. O arranjo de partículas esféricas são capazes de reduzir o volume de poros para cerca de 36% do total, sendo que a porosidade residual é preenchida pelo líquido formado a partir de 20% ou mais do sólido total da mistura. Durante o resfriamento, ocorre vitrificação da fase líquida formada. Já na sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido formado é muito menor que no caso da sinterização por fluxo viscoso, sendo suficiente apenas para promover o rearranjo das partículas e dissolver o sólido, mas não para o preenchimento da porosidade final³⁰.

Como já foi dito no item anterior, a sinterização do nitreto de silício por sinterização normal é possível apenas com a utilização de aditivos que promovem a sinterização via fase líquida.

2.4.1. Considerações Gerais da Sinterização Via Fase Líquida

2.4.1.1. Energia de Superfície

Assim como na sinterização em estado sólido, a força motriz para a sinterização via fase líquida é a redução da energia superficial do sistema. Na sinterização em estado sólido a baixa energia dos contornos de grão (γ_{ss}) substitui a alta energia de superfície sólido/vapor (γ_{sv})⁴.

Na sinterização via fase líquida, a presença do líquido introduz duas novas energias interfaciais líquido/vapor (γ_{LV}) e líquido/sólido (γ_{LS}), além da energia interfacial sólido/vapor (γ_{sv})⁴.

Quando um líquido está sobre uma superfície sólida ou ele se espalha e molha a superfície sólida (baixa γ_{LS}) ou forma uma “bolha” (γ_{LS}), como pode ser visto na Figura 5^{1,4}.

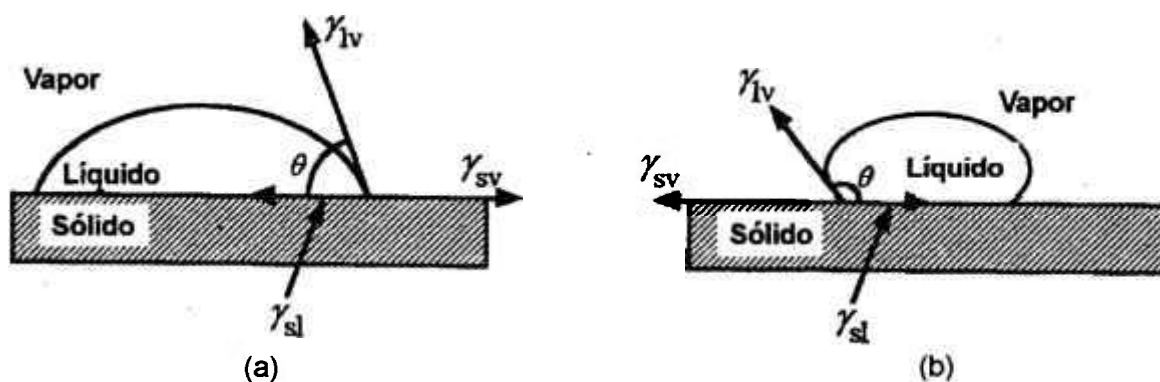


Figura 5: Ilustração de um líquido (a) molhante, $\theta < 90^\circ$ e (b) não-molhante, $\theta > 90^\circ$, sobre um sólido⁴.

Para designar a tendência que um líquido tem de molhar o sólido, usa-se freqüentemente o termo molhabilidade. Quanto maior for a área da interface sólido-líquido formada, tanto maior será a molhabilidade³². O grau de molhabilidade pode ser determinado pelo ângulo de contato θ (Equação 6): para um valor de $\theta < 90^\circ$, há molhamento do sólido pelo líquido, enquanto que para $\theta > 90^\circ$, não há molhamento^{1,4}.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (6)$$

Além do ângulo de contato, outra forma de determinar a tendência de formação do contato sólido-líquido é pelo coeficiente de espalhamento, S (Equação 7)^{1,32}.

$$S_{LS} = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{ls}) \quad (7)$$

Para $S_{LS} > 0$, o molhamento ocorre. Uma das principais condições para que seja possível a sinterização via fase líquida é a molhabilidade do sólido pelo líquido. Para sistemas não-molhantes, a difusão pode ocorrer apenas por mecanismos no estado sólido^{1,4}.

A penetração completa do líquido nos contornos de grão é extremamente importante para o desenvolvimento microestrutural do material, sendo que esta situação só é satisfeita quando $\gamma_{ss} > 2\gamma_{ls}$ ⁴.

2.4.1.2. Forças de Capilaridade

Como já foi dito anteriormente, a força motriz para o processo de sinterização é a minimização da energia livre interfacial do sistema. De um modo geral, a variação de energia livre, ΔG , num sistema sólido-líquido-vapor é dada por³³:

$$\Delta G = \Delta A_{sv}\gamma_{sv} + \Delta A_{ss}\gamma_{ss} + \Delta A_{sl}\gamma_{sl} + \Delta A_{lv}\gamma_{lv} \quad (8)$$

onde ΔA_{sv} , ΔA_{ss} , ΔA_{sl} e ΔA_{lv} são as variações nas diferentes áreas interfaciais, sólido/vapor, sólido/sólido, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente, e γ_{sv} , γ_{ss} , γ_{sl} e γ_{lv} são suas correspondentes energias interfaciais.

Quando há molhamento da fase sólida pela fase líquida, os valores de ΔA_{sv} e ΔA_{ss} não são considerados e, quando não ocorre crescimento de grão, a variação na área da interface sólido/líquido, ΔA_{sl} , é desprezível. Então, a variação da energia livre, ΔG , no sistema pode ser escrita como³³:

$$\Delta G = \Delta A_{lv}\gamma_{lv} \quad (9)$$

Uma vez que o líquido molha o sólido, pontes líquidas são formadas entre os sólidos (Figura 6) e forças atrativas são geradas devido a dois componentes. O primeiro componente é a força (F_1) exercida pela diferença de pressão através do menisco como resultado de sua curvatura negativa (Equação 10)^{4,19}.

$$F_1 = \pi r^2 \Delta P \quad (10)$$

onde ΔP é a pressão através do menisco (Equação 11) e r é o raio da partícula sólida⁴.

$$\Delta P = -\frac{\gamma_{LV}}{r_p} \quad (11)$$

A segunda componente (F_2) é função da energia interfacial líquido/vapor (Equação 12)⁴.

$$F_2 = -2\pi r \gamma_{LV} \cos\theta \quad (12)$$

Estas forças atrativas entre as partículas, nada mais são que as forças de capilaridade que um líquido molhante exerce sobre um material poroso, tornando-se a força motriz para o processo de sinterização via fase líquida. Elas tendem a levar a uma densificação extremamente rápida quando combinadas com o potencial lubrificante do líquido, e sua intensidade depende do volume de líquido formado, da geometria de contato entre as partículas e do tamanho das partículas^{4,34}.

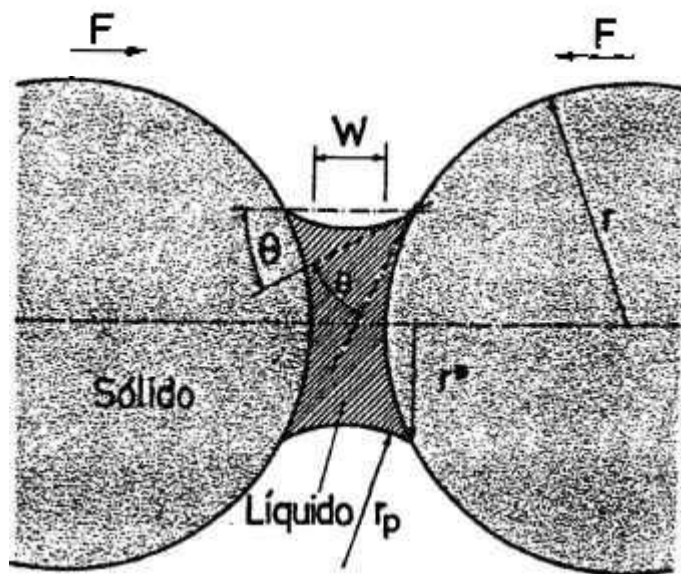


Figura 6: Geometria da região de contato entre as partículas na presença de fase líquida. F é a força entre as partículas sólidas, r é o raio das partículas, r_p o raio do poro, W a espessura do filme líquido e θ o ângulo de contato¹⁰.

2.4.2. Sinterização Via Fase Líquida para o Nitreto de Silício

Os três estágios da sinterização via fase líquida para o nitreto de silício são⁵:

1. Rearranjo das partículas;
2. Dissolução-reprecipitação;
3. Coalescência.

O primeiro estágio do processo de sinterização via fase líquida é caracterizado pela formação do líquido e conseqüente rearranjo das partículas como resultado da pressão de capilaridade. No caso do nitreto de silício, o líquido é formado pela reação entre a sílica da superfície do pó de Si_3N_4 e os aditivos de sinterização, numa temperatura entre 1100 e 1500°C, dependendo do tipo e mistura de aditivos utilizados^{3,10}.

O rearranjo inicial ocorre pelo escorregamento das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umas sobre as outras, devido ao potencial lubrificante do líquido. Conseqüentemente, pontes líquidas são formadas entre as partículas e forças atrativas são geradas, conforme descrito no item anterior, conduzindo a um empacotamento significativo do sólido³⁵. Como resultado final do primeiro passo do processo, as partículas de Si_3N_4 tomam-se empacotadas, separadas apenas por um filme muito fino de líquido³⁴.

A elevada tensão de compressão nos pontos de contato entre as partículas, aumenta a solubilidade neste local, gerando um gradiente de concentração e de difusão dos átomos de Si e N dissolvidos no líquido para fora desta região de alta solubilidade. Quando ocorre a saturação do líquido, a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, que é termodinamicamente mais estável, precipita. Este é o segundo estágio da sinterização do nitreto de silício, onde a solubilidade do sólido no líquido é o fator primordial, passando a ser a força motriz do processo^{5,34,36,37}.

A dissolução-reprecipitação pode ser acelerada pela aplicação de pressão externa, como nos casos das técnicas HPSN e HIPS⁵.

O terceiro estágio do processo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício, a coalescência, é caracterizado pelo crescimento dos grãos da fase β de maneira a minimizar a energia de superfície: as partículas menores dissolvem-se em benefício das partículas maiores, que começam a crescer. Este crescimento pode, entretanto, prejudicar as propriedades do produto final ao reduzir a razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro) dos grãos^{1,5}.

A densidade final do material é determinada, portanto, pelos dois primeiros estágios do processo: rearranjo e dissolução-reprecipitação, sendo que as principais variáveis a serem consideradas são o volume do líquido, a molhabilidade do sólido pelo líquido e a solubilidade do sólido no líquido.

A Figura 7⁵ ilustra o mecanismo de dissolução reprecipitação durante a sinterização do nitreto de silício, no qual a microestrutura final após o resfriamento é caracterizada por grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongados e uma fase amorfa secundária residual ou parcialmente cristalina, localizada nos contornos de grão e nos pontos tripos.

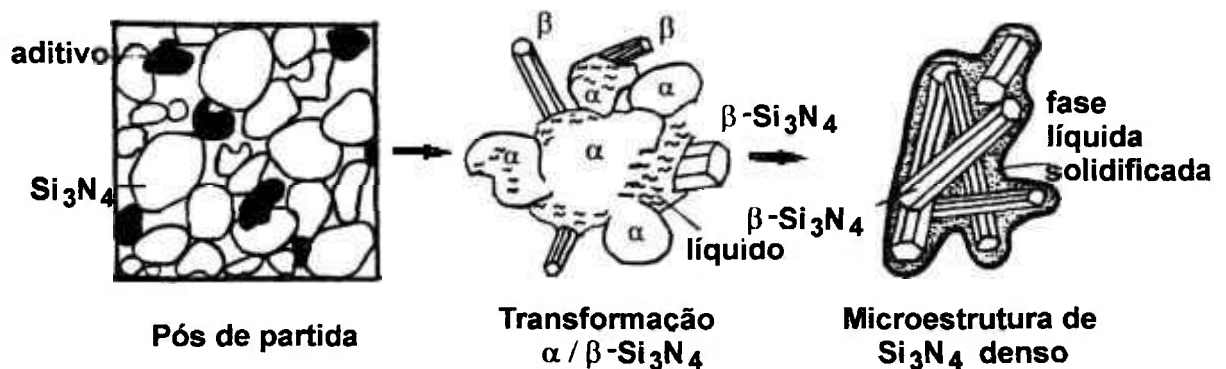


Figura 7: Modelo do mecanismo de dissolução-reprecipitação para sinterização via fase líquida⁵.

2.4.3. Aditivos de Sinterização de Si_3N_4

O tipo e a quantidade de aditivos de sinterização determinam a temperatura na qual a densificação começa e a taxa com que ocorre a sinterização. Além disso, determinam também a morfologia dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e as características da fase do contorno de grão, que vão controlar as propriedades do material, principalmente a altas temperaturas. Desta forma, as características de interesse da segunda fase são⁵:

1. temperatura de amolecimento do sistema aditivo- SiO_2 ;
2. molhabilidade de Si_3N_4 pela fase líquida;
3. quantidade e viscosidade da fase líquida resultante, na temperatura de sinterização;
4. solubilidade do sólido no líquido.

Os aditivos de sinterização mais usados para densificação de nitrato de silício podem ser divididos em três grupos¹⁴:

1. óxidos metálicos e mistura de óxidos que não formam soluções sólidas com Si_3N_4 : MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , LiO_2 , SrO , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 .
2. aditivos óxidos ou não-óxidos ou misturas que formam soluções sólidas com Si_3N_4 : BeO , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$, $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$, BeSiN_2 . Neste caso, quando α - Si_3N_4 se dissolve no líquido, soluções sólidas à base de Si_3N_4 que incorporam uma certa quantidade de aditivos são formadas. Os materiais resultantes são chamados de SiAlONs.
3. aditivos não-óxidos ou misturas como Mg_3N , Be_3N , ZrN , ZrC , $\text{Zr} + \text{AlN}$ são usados para melhorar as propriedades a altas temperaturas e evitar fases de baixa viscosidade nos contornos de grão.

Os principais aditivos utilizados são MgO , Al_2O_3 , SiO_2 e Y_2O_3 , sendo a mistura $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ a mais empregada¹⁴. Outros aditivos alternativos estão sendo usados para substituir o Y_2O_3 , como por exemplo CeO_2 ^{10,38}, La_2O_3 ^{39,40} e Yb_2O_3 ^{41,42}. Os óxidos de terras raras têm se mostrado muito eficientes como aditivos de sinterização de Si_3N_4 por promoverem a densificação e formarem fases de alta viscosidade nos contornos de grão, além de possibilitarem a formação de fases cristalinas durante o processo de resfriamento ou após tratamentos térmicos específicos, dando origem a materiais com melhor resistência mecânica em temperaturas elevadas^{6,10,43}. Estudos relataram que até 90% da resistência mecânica à temperatura ambiente foi preservada a 1300°C devido à combinação de fases cristalinas nos contornos de grão com filmes amorfs altamente viscosos⁴³.

Hirosaki et al.⁷ concluíram que ao utilizar mais de um óxido de terras raras, o Si_3N_4 densifica a temperaturas mais baixas do que quando se utiliza um único óxido. Tais autores estudaram a densificação de Si_3N_4 com 10% em mol de aditivos constituídos por mais de um óxido do tipo Y_2O_3 - TR_2O_3 (TR = Ce, Nd, La e Sm), e descobriram que a mistura de aditivos permite sinterizar Si_3N_4 a temperaturas menores que com a adição exclusiva de Y_2O_3 . A adição de 10% em mol de Y_2O_3 + La_2O_3 resultou numa temperatura de fusão de cerca de 1550°C. Para a utilização de Y_2O_3 puro, a temperatura de fusão de 1550°C só pôde ser atingida quando se utilizou 20% em mol de tal aditivo.

De acordo com algumas pesquisas, o aumento do conteúdo de nitrogênio aumenta a viscosidade, a temperatura de transição do vidro, o índice de refração e a resistência a devitrificação, porque o N^{3-} substitui o O^{2-} na rede do vidro, aumentando a coordenação média do átomo não metálico e a tridimensionalidade (densidade de

ligações cruzadas) da coordenação do silício⁴⁴. Os óxidos de terras raras levam à formação de vidros ricos em nitrogênio como fases nos contornos de grão, tomando esta fase mais refratária e mais viscosa^{10,44}. Além disso, estes óxidos podem ser acomodados no reticulado do α -SiAlON, diminuindo a quantidade de fase vítrea residual nos contornos de grão⁴⁴.

Shelby e Kohli⁴⁵ realizaram um estudo com vidros aluminossilicatos de terras raras e observaram que algumas propriedades destes vidros, como temperatura de amolecimento, coeficiente de expansão térmica e índice de refração, variam linearmente com o raio dos íons de terras raras. Isto acontece porque a resistência de vidros de sílica é fortemente dependente da ligação entre os cátions e os ânions vizinhos.

Um vidro com uma estrutura mais resistente é formado quando os cátions dos aditivos utilizados têm carga elevada e, conseqüentemente, raio pequeno. Portanto, o papel estrutural dos íons nos vidros é determinado pelo seu tamanho, que controla o número de coordenação, e pela carga, que juntamente com o tamanho, controla a resistência das ligações formadas com os ânions vizinhos. As propriedades do vidro, principalmente a altas temperaturas, é otimizada pela diminuição do raio do cátion do óxido de terras raras utilizado como aditivo⁴⁶.

A utilização de Al_2O_3 juntamente com óxido de terras raras como aditivo de sinterização do nitreto de silício tem se mostrado efetiva para promover sinterabilidade, quando comparada com o uso exclusivo do óxido de terras raras, devido à menor temperatura eutética da mistura, acarretando em um aumento da quantidade de fase líquida formada. Entretanto, esta mistura de aditivos pode formar vidros de baixa viscosidade, dependendo da quantidade de Al_2O_3 utilizada^{10,14}.

2.5. Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício

Os materiais cerâmicos, de um modo geral, são muito apreciados em virtude de seu comportamento mecânico superior em muitos aspectos ao de outros materiais⁴⁷. A alta resistência à abrasão, a inércia química e a resistência a altas temperaturas

(refratariedade) tornam estes materiais excelentes candidatos a aplicações como componentes de motores cerâmicos e ferramentas de corte.

O nitreto de silício é um dos mais eficazes materiais desta classe devido à sua ótima combinação de propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas (Tabela 1)^{5,48}, como por exemplo, a condutividade térmica que é aproximadamente duas vezes maior que a de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, e o coeficiente de expansão térmica que é cerca da metade do apresentado pelo Al_2O_3 ².

Tabela 1: Propriedades de cerâmicas de nitreto de silício.

Propriedade	Material				
	RBSN	HPSN	HIPSN	SSN	SiAlON
Coef. expansão térmica : de 25 a 1000°C ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	3,0	3,0-3,3	3,0-3,5	2,8-3,5	3,0-3,7
Condutividade térmica a:					
25°C (W/m.°C)	7-14	30-43	22	15-31	15-22
1000°C (W/m.°C)	1,4-3	5-10	...	4-5	2,5
Calor específico a:					
25°C (J/kg.°C)	700-1000	680-800
1000°C (J/kg.°C)	1250	1200
Densidade relativa (% teórica)	70-88	99-100	99-100	95-99	97-99
Módulo de Young (GPa)	120-150	310-330	...	260-320	300
Razão de Poisson	0,20	0,27	0,23	0,25	0,23
Resistência à flexão a:					
25°C (MPa)	150-350	450-1000	600-1200	600-1200	750-950
1350°C (MPa)	140-340	250-450	350-550	340-550	300-550
Módulo de Weibull	19-40	15-30	...	10-25	15
Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1,5-2,8	4,2-7,0	4,2-7,0	5,0-8,5	6,0-8,0

Além das propriedades mostradas na Tabela 1, o nitreto de silício apresenta uma excelente dureza, o que proporciona sua aplicação como ferramentas de corte. Assim como no caso da maioria das propriedades do nitreto de silício, a dureza também varia com a técnica de fabricação utilizada. O teor de fase α , a composição química e a microestrutura (porosidade, tamanho de grão, fases secundárias) exercem influência significativa sobre a dureza deste material¹⁰.

Apesar de apresentar uma notável variedade de boas propriedades, a confiabilidade das cerâmicas estruturais é limitada por sua fragilidade, isto é, tendência a falhar catastróficamente pelo início e propagação de uma trinca^{49,50}.

As trincas se iniciam a partir de concentração de tensões. Acabamento superficial, como lixamento e polimento, e inclusões com coeficiente de expansão térmica ou propriedades elásticas diferentes daqueles da matriz, são fontes comuns de concentração de tensões. Grãos grandes em materiais com coeficiente de expansão térmica anisotrópico também originam trincas^{2,50}.

A presença de defeitos, tais como os citados anteriormente, resulta na diminuição da resistência à fratura do cristal de cerca de duas ordens de grandeza da resistência coesiva teórica¹⁰. De acordo com a teoria de Griffith da fratura frágil, uma trinca se propaga sob a ação de uma tensão aplicada σ constante se o aumento da trinca não produzir mudança na energia total do sistema, isto é, se o aumento da energia de superfície for compensado por uma diminuição da energia elástica de deformação. A Equação 13 (Equação de Griffith) fornece a tensão necessária para a propagação de uma trinca num material frágil em função do tamanho da microtrinca presente⁵¹.

$$\sigma = \left(2 \frac{E \cdot \sigma_s}{\pi \cdot c} \right)^{1/2} \quad (13)$$

onde c é a metade do comprimento da trinca, E é o módulo de elasticidade e σ_s é a energia necessária para criar a nova superfície da trinca⁵¹.

É conveniente estudar as propriedades de fratura de cerâmicas por meio do parâmetro denominado tenacidade (K_{Ic} – fator crítico de intensidade de tensões), que é

uma propriedade intrínseca do material. A tenacidade pode ser definida como a capacidade do material de suportar tensões acima da tensão de escoamento, sem fraturar^{10,51}.

Existem várias formas de se determinar K_{Ic} , sendo que os métodos mais convencionais requerem procedimentos experimentais complexos e uma série de amostras com dimensões grandes. O método da impressão, muito usado para a determinação da dureza, é uma técnica simples para obtenção de valores de tenacidade à fratura de materiais frágeis, necessitando apenas de uma área polida sobre a superfície da amostra, a partir da qual um grande número de medidas pode ser rapidamente gerado^{52,53}.

2.5.1. Dureza

A dureza de um material pode ser definida como uma medida de sua reação ao tipo de carga aplicada. Desta forma, a dureza é função do método de teste e da natureza dinâmica do processo, que impõem um padrão diferente de tensão sobre a amostra para diferentes velocidades de carregamento⁵⁴.

Uma grande variedade de testes de dureza foram desenvolvidos (teste de risco, de corte, de abrasão, de erosão, de impressão, entre outros), sendo o teste de impressão mais usado para materiais cerâmicos. Nestes testes, uma pirâmide, uma esfera ou um cone é forçado contra a superfície do material, e a carga por unidade de área de impressão é considerada como a dureza⁵⁴.

Considerando a baixa deformação plástica e a elevada dureza dos materiais cerâmicos, o método da impressão Vickers (com penetrador em forma de pirâmide de diamante) é o mais usado para estes materiais, dentre os vários tipos de testes de impressão existentes^{54,55}.

A dureza deve ser independente da carga aplicada e do tamanho da impressão. No entanto, isto é válido apenas para altas cargas, sendo que para cargas baixas, a

microdureza varia com a carga aplicada. Uma das explicações para tal variação é a existência de vibrações durante o carregamento, que se tornam mais significativas conforme a carga é reduzida⁵⁴⁻⁵⁷.

O tempo de aplicação da carga e as condições da superfície da espécie também influenciam os valores de dureza do material⁵⁴. No caso do nitreto de silício, as principais características microestruturais que afetam sua dureza são¹⁰:

1. método de densificação (SSN, HPSN, HIPSN, GPSN e RBSN), que causa variações na densidade relativa e na morfologia dos grãos;
2. porosidade: reduz a dureza do material, por diminuir a área resistente à solitação mecânica, concentrando tensões;
3. composição e teor da fase intergranular: o aumento da quantidade de fase intergranular, proporcional ao teor de aditivo de sinterização, diminui a dureza do Si_3N_4 . Isto ocorre como resultado da contribuição da fase intergranular amorfa, menos dura e mais frágil. Além disso, a dureza é fortemente dependente do teor de nitrogênio nos vidros de oxinitreto. A substituição de oxigênio por nitrogênio nestes vidros, aumenta o grau de tridimensionalidade das ligações atômicas, conduzindo ao aumento da resistência à deformação;
4. tamanho de grão: de um modo geral, a diminuição do tamanho de grão resulta no incremento da dureza. Entretanto quando o tamanho da indentação se aproxima do tamanho do grão, este efeito é anulado, resultando na diminuição dos valores de dureza;
5. razão α/β - Si_3N_4 : maior fração de fase α leva a superiores valores de dureza, devido às diferenças de empilhamento das camadas atômicas nas formas α e β . Os canais abertos na fase β facilitam a difusão de defeitos, por oposição à estrutura de interstícios largos característica da fase α .

2.5.2. Avaliação da Tenacidade à Fratura por Impressão

O método de determinação da tenacidade à fratura por impressão consiste em induzir trincas superficiais por^{50,54,55}:

- a) um indentador esférico, que causa apenas deformação elástica durante o carregamento. Isto é realizado pelo contato Hertziano de uma esfera e leva à formação de trincas com a forma de um cone truncado;
- b) um indentador agudo, que causa deformação irreversível da cerâmica, resultando numa impressão com área inversamente proporcional à dureza. A forma da impressão depende do tipo de penetrador usado: Vickers, Knoop, Berkovich, Rockwell, etc.

Uma importante diferença entre penetradores esféricos e agudos é que uma tensão residual permanece depois do contato com um penetrador agudo. Esta tensão residual fornece a força motriz para formar as trincas durante a remoção do penetrador, e continua a influenciar as trincas subsequentemente⁵⁰.

Estudos indicaram que há quatro principais tipos de trincas que podem ser formadas pelo carregamento por penetradores agudos: radiais, medianas, radiais/medianas ("half-penny") e laterais. As trincas radiais são geradas dentro do plano que contém o eixo do penetrador, originando-se, na maioria das vezes, no vértice da impressão. Em 1957, Palmqvist estudando impressões Vickers, Knoop e esféricas, sobre superfícies de WC-Co, descobriu a formação das trincas radiais, que por este motivo são também denominadas de trincas Palmqvist (Figura 8b). As medianas propagam-se paralelamente ao eixo de carregamento, podendo ser geradas abaixo da zona de deformação plástica, na forma de círculos cheios ou segmentos circulares truncados⁵⁸.

O desenvolvimento das trincas radiais/medianas não está claro, podendo ser consequência do crescimento da trinca mediana em direção à superfície, da propagação das trincas radiais para o interior ou da coalescência dos dois conjuntos de trincas. Fratografias de superfícies de fratura por indentação sugerem, entretanto, que a morfologia mais comum de trincas é a radial/mediana (Figura 8a)⁵⁸.

No caso das trincas laterais, estas têm uma forma circular e também são geradas abaixo da zona deformada, propagando-se para baixo⁵⁸.

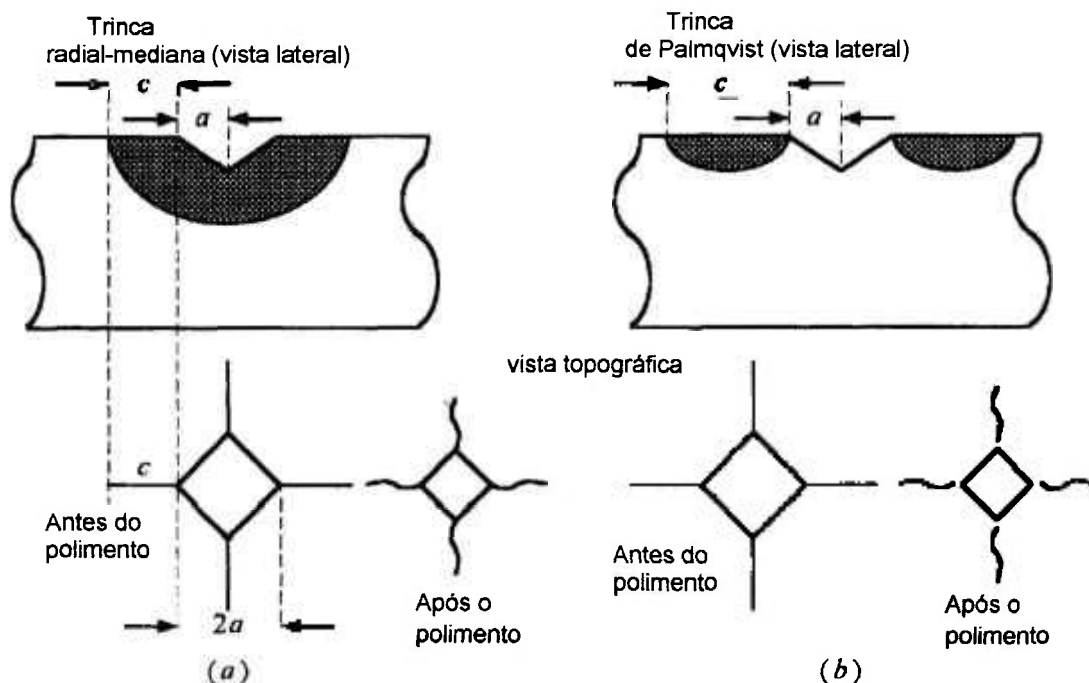


Figura 8: Comparação das geometrias das trincas de Palmqvist e radial-mediana produzidas por um penetrador Vickers⁴.

O tipo de trinca induzida em um determinado ensaio de impressão depende, dentre outros fatores, do material, do penetrador e da carga de contato, sendo que qualquer ou todos dos sistemas citados podem estar presentes pelas diferentes combinações de variáveis. O aumento da intensidade da carga aplicada, por exemplo, pode mudar o modo da trinca, de Palmqvist para radial/mediano^{52,58}.

O comportamento de formação de trincas num contato elástico-plástico é geralmente descrito a partir da teoria clássica de Lawn e Swain.⁵⁹ Segundo este modelo, trincas medianas desenvolvem-se a partir de falhas induzidas por um penetrador agudo e podem alcançar a superfície e formar trincas radiais superficiais. As trincas medianas nucleiam entre zonas deformadas plasticamente e elasticamente, propagando-se para baixo. Durante o carregamento inicial (Figura 9a) um penetrador agudo induz a formação de uma zona de deformações irreversíveis em torno do ponto de contato. Em um ponto

crítico, uma trinca se inicia abaixo do ponto de contato onde a tensão é maior (Figura 9b) e trincas radiais perpendiculares à superfície também podem ser iniciadas. Com o aumento da carga, ocorre um aumento da trinca mediana (Figura 9c), resultando em um sistema composto radial-mediano. Durante a descarga (Figura 9d), a trinca mediana começa a fechar e a relaxação do material, deformado dentro da zona de contato, sobrepõe a tensão de tração residual (Figuras 9e) e trincas laterais começam a nuclear paralelamente à superfície. Com a remoção completa da carga, as trincas laterais desenvolvem-se até a superfície, podendo causar fragmentação lateral (Figura 9 f) ^{10,17}. A remoção da carga aplicada por um penetrador Vickers resulta no aparecimento de quatro fendas radiais e eventualmente fragmentação lateral (Figura 9g) ^{10,60}.

Dentre os penetradores agudos mais usados para teste de tenacidade à fratura em materiais frágeis, destacam-se os penetradores Vickers devido a sua facilidade de reproduzir trincas radiais bem definidas, formadas quando cargas acima de uma carga crítica (P^*) são aplicadas ^{52,56}.

A determinação dos valores de K_{Ic} pelo método da impressão Vickers é possível por meio da medida dos parâmetros da indentação, tais como a semi-diagonal da impressão Vickers (que é utilizada para a obtenção do valor da dureza), o comprimento da trinca e a carga aplicada, e pela utilização de uma das várias equações que foram desenvolvidas por diferentes autores ⁵⁷. O uso dessas fórmulas é, entretanto, limitado porque algumas delas são restritas a certos materiais e a maioria está associada ao tipo de trinca induzida ⁵².

Para a determinação da tenacidade à fratura por impressão, em materiais frágeis, utilizando-se estas equações, o perfil da trinca deve ser identificado como radial-mediano ou como Palmqvist (Figura 8) ^{52,57}.

Estudos realizados com medidas de emissão acústica durante impressões Vickers em cerâmicas à base de Si_3N_4 , provaram que trincas medianas nucleiam sob o penetrador a cerca de 3N. Com cargas acima de 16N estas trincas propagam-se e trincas radiais tornam-se visíveis com cargas de, aproximadamente, 20N. ⁶⁰ A determinação da tenacidade à fratura (K_{Ic}) de cerâmicas à base de Si_3N_4 torna-se fácil através do uso direto do modelo da trinca radial-mediana, desde que cargas acima de 20N sejam utilizadas ^{57,60}.

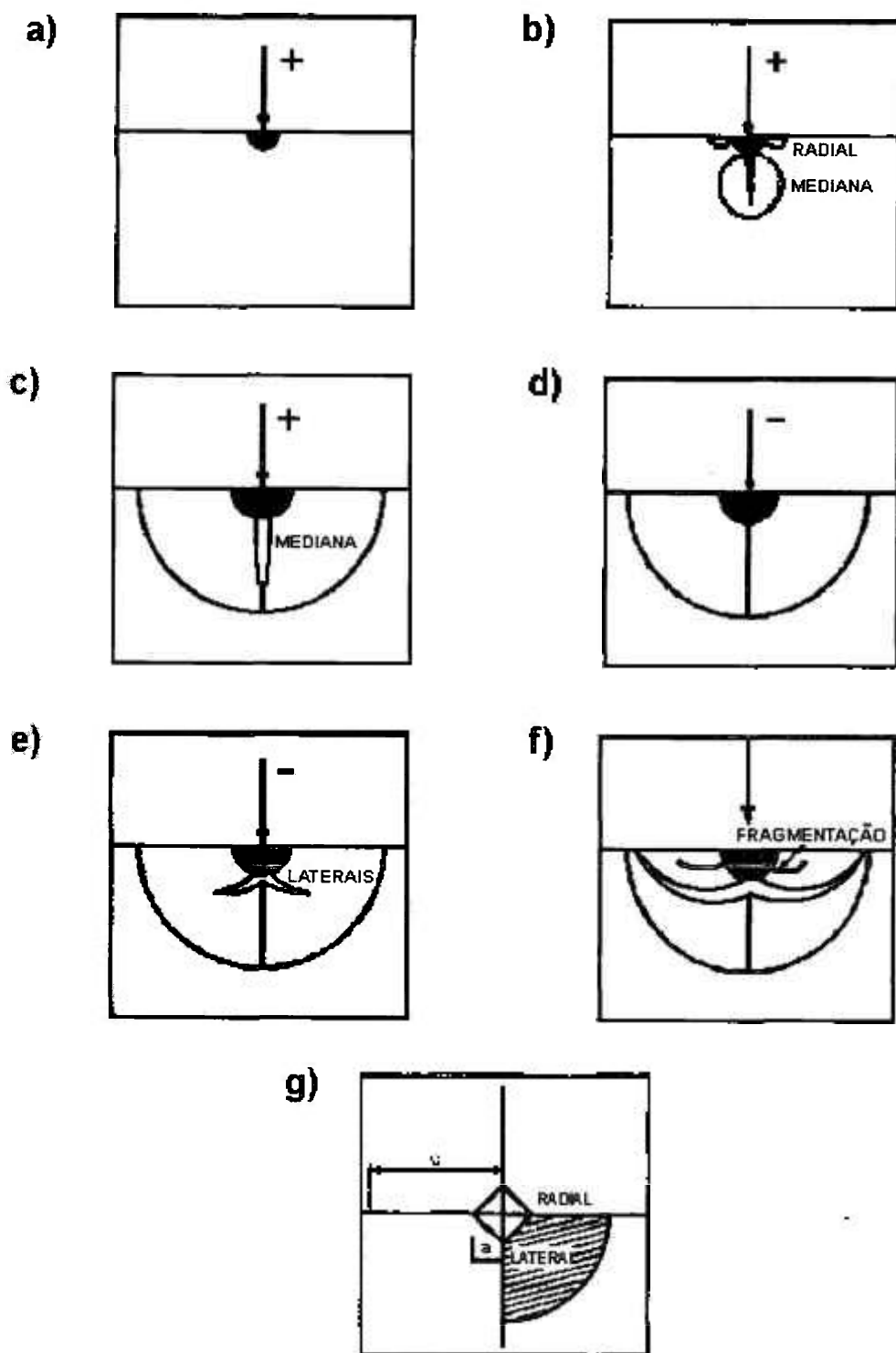


Figura 9: Esquema seqüencial do início e propagação de trincas na impressão de um material duro¹⁰.

2.5.2.1. Fatores que Influenciam a Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício

Fratura é a separação ou fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais partes, sob a ação de uma tensão. O modo de fratura pode ser transgranular ou intergranular. A fratura transgranular ocorre quando a trinca se propaga através dos grãos, enquanto que a fratura intergranular ocorre quando a trinca se propaga nos contornos de grãos⁵¹.

Estudos demonstraram que o modo de fratura intergranular aumenta a energia necessária para a propagação da trinca, resultando em valores elevados de K_{Ic} ⁶¹. Existem vários fatores que podem induzir a ocorrência deste tipo de fratura. No caso do nitreto de silício, este mecanismo é freqüentemente observado quando uma microestrutura composta por grãos alongados, com elevada razão de aspecto é formada. Os grãos alongados conduzem a um aumento significativo de K_{Ic} , por aumentarem a amplitude de deflexão da trinca, como ilustrado na Figura 10⁶². Entretanto, um crescimento excessivo desses grãos, tende a diminuir a resistência de Si_3N_4 devido à formação de defeitos grandes nas superfícies dos grãos⁶¹.

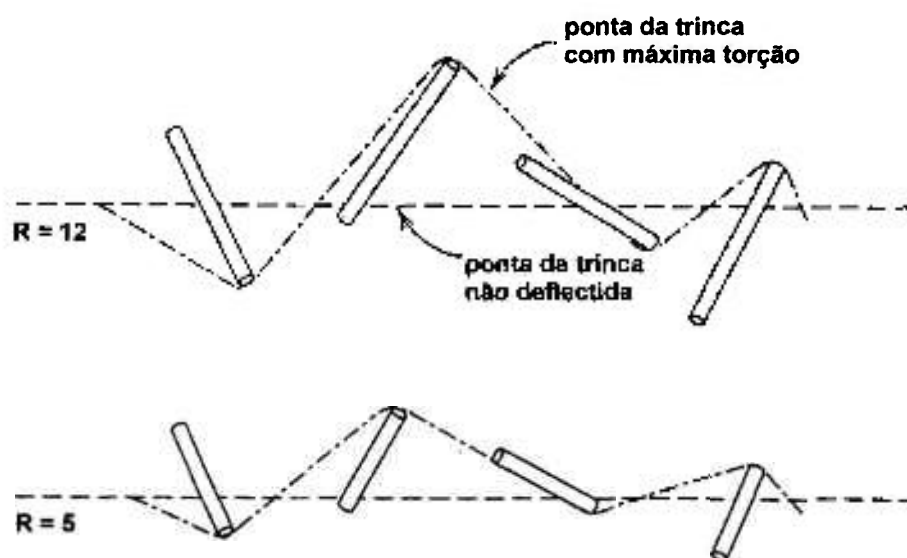


Figura 10: Deflexão de trincas entre grãos em forma de agulha, com duas razões de aspecto R. Maior razão de aspecto leva a aumentos na tenacidade à fratura⁶².

A existência exclusiva de grãos com alta razão de aspecto não garante a propagação da trinca pelas interfaces. Para que ocorra o modo de fratura intergranular, deve haver descolamento entre os grãos e a fase nos contornos de grão. A resistência interfacial pode ser controlada pela composição da fase intergranular⁶³. Estudos utilizando Y_2O_3 e Al_2O_3 como aditivos, levaram a concluir que uma interface mais frágil é produzida com o aumento da razão $Y_2O_3:Al_2O_3$, ou seja, com menores teores de Al_2O_3 ⁶⁴. Sun et al.⁶³ estudando a composição da fase intergranular em $\beta-Si_3N_4$ e $\beta-SiAlON$ confirmaram este fato ao observarem que a resistência da ligação na interface $\beta-SiAlON$ /vidro é maior que na interface $\beta-Si_3N_4$ /vidro devido a maior concentração de Al e O.

Alguns pesquisadores estabeleceram que a resistência da ligação da interface diminui com o aumento do raio iônico dos íons de terras raras localizados na interface. A Figura 11 ilustra a dependência da resistência da ligação intergranular com o raio iônico da terra rara⁶⁵.

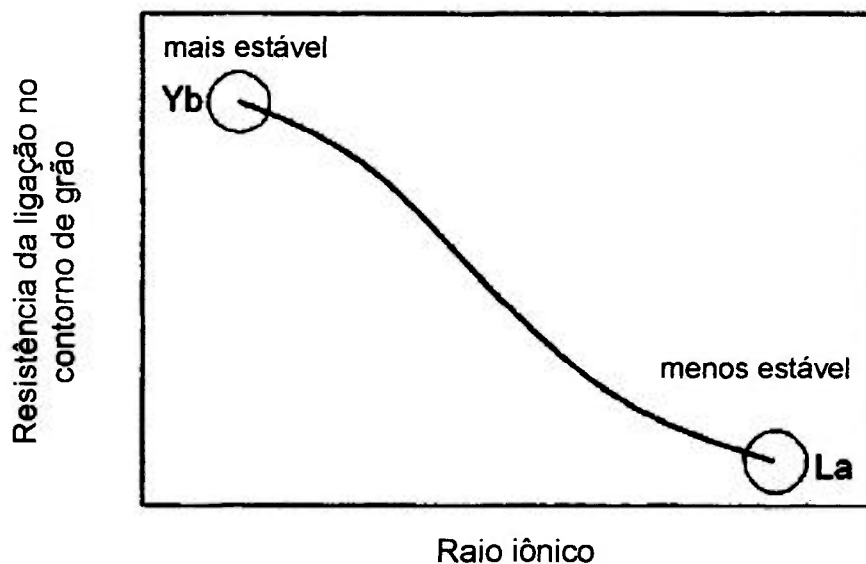


Figura 11: Resistência da ligação no contorno de grão em função do raio iônico da terra rara⁶⁵.

A influência do raio iônico do cátion de terras raras sobre a tenacidade à fratura do nitrato de silício é uma questão a ser cuidadosamente analisada, pois ao mesmo tempo que cátions menores produzem uma interface resistente, induzindo fratura transgranular

com redução de K_{Ic} , a adição de óxidos de terras raras com cátions de menor raio iônico aumenta a viscosidade da fase líquida, o que resulta no acréscimo da razão de aspecto final. Além disso, estudos mostraram que cátions com menor raio, produzem vidros com maior resistência, conduzindo a maiores valores de K_{Ic} .

A temperatura também tem mostrado influenciar a tenacidade de nitrato de silício. Para temperaturas entre 1000 e 1200°C, em que há amolecimento da fase intergranular e arredondamento da ponta da trinca, observa-se um aumento significativo de K_{Ic} ¹⁰.

2.6. Resistência à Oxidação do Nitrato de Silício

A elevada resistência à oxidação do nitrato de silício permite sua utilização a temperaturas elevadas, em ambientes oxidantes^{26,66}.

A oxidação do Si, Si_3N_4 e SiC pode resultar na formação de um filme protetor “passivo” de SiO_2 , que causa ganho de massa, ou pode ocorrer “ativamente”, resultando em SiO (e CO e N_2 para SiC e Si_3N_4 , respectivamente) e perda de massa. O tipo de reação depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio: alta pressão parcial conduz à oxidação passiva, que é sempre desejável devido à formação da camada de sílica que oferece proteção ao material^{26,67}.

A resistência à oxidação é, normalmente, avaliada pelo ganho de massa em função do tempo e da temperatura. Estudos em Si_3N_4 relataram que a velocidade de oxidação segue um comportamento parabólico, indicando que o processo difusional é o passo limitante da reação^{67,68}.

O mecanismo que leva à alta resistência à oxidação do nitrato de silício puro, sem aditivos, está relacionado à difusão do oxigênio através de uma camada de oxinitrato de silício, formada na interface Si_3N_4/SiO_2 ²⁶. Com a utilização de aditivos, a velocidade de oxidação passa a ser controlada não só pela difusão do oxigênio, mas também pela migração dos cátions dos aditivos da fase de contorno de grão para a superfície do óxido^{69,70}. A força motriz para a difusão destes cátions é o gradiente de concentração e a redução na energia livre de formação dos silicatos cristalinos⁶⁹.

A difusão do oxigênio até a interface de reação está estreitamente relacionada com as características da camada de sílica formada⁶⁹. Vidros de sílica de viscosidade elevada dificultam a migração do oxigênio, resultando em materiais com maior resistência à oxidação⁷¹. Além disso, a formação de fase amorfa de alta refratariedade nos contornos de grão e/ou fases cristalinas secundárias termodinamicamente estáveis, minimiza a força motriz que promove a difusão do cátion do aditivo para a superfície⁶⁶.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os materiais de partida utilizados foram Si_3N_4 (M11, Hermann C. Starck) com 92,7% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e 1,14% em massa de oxigênio, Al_2O_3 (99,9% de pureza, A16 SG da Alcoa), La_2O_3 (99,9% de pureza, Sigma), concentrado de La_2O_3 (75,6% de La, IPEN) e Gd_2O_3 (99,9% de pureza, CDTN). Por serem higroscópicos, os óxidos de terras raras utilizados foram previamente calcinados a 900°C por 30 minutos.

As matérias primas foram caracterizadas quanto ao teor de impurezas (Tabelas 2 e 3) por meio das técnicas de fluorescência de raios X semiquantitativa para o Si_3N_4 , quantitativa para o concentrado de La_2O_3 e espectrografia de emissão para La_2O_3 , concentrado de La_2O_3 , Gd_2O_3 e Al_2O_3 . Os equipamentos utilizados foram o espectrômetro de raios X modelos RIX 300 e X'UNIQUE (PHILIPS) e o espectrógrafo de emissão óptica modelo Atom Comp Series 800.

Tabela 2: Teor de terras raras presente no concentrado de La_2O_3 .

Elemento	% em massa
Pr	17,27
Nd	3,22
Ce	1,92
Gd	1,36
Tb	0,47
Hf	< 0,1
La	75,66

Tabela 3: Teor de impurezas presentes nos insumos.

Elemento	% massa contida no Si_3N_4	% massa contida no La_2O_3	% massa contida no concent. de La_2O_3	% massa contida no Gd_2O_3	% massa contida no Al_2O_3
B	-	< 0,0030	0,2100	< 0,0030	< 0,0030
P	0,185	< 0,1500	0,1200	< 0,1500	< 0,1500
Fe	0,007	< 0,0075	0,1100	< 0,0075	< 0,0045
Cr	-	< 0,0045	0,0600	< 0,0045	< 0,0045
Ni	0,004	< 0,0045	0,3300	< 0,0045	< 0,0045
Zn	-	< 0,1500	0,7400	< 0,1500	< 0,1500
Si	-	0,0300	0,0300	0,0600	< 0,0600
Al	0,020	< 0,0060	0,1400	< 0,0060	>4,0000
Mn	-	< 0,0015	0,0400	< 0,0015	< 0,0015
Mg	-	< 0,0045	0,1200	< 0,0045	0,0100
Pb	-	< 0,0045	0,2700	< 0,0150	< 0,0045
Sn	-	< 0,0030	-	< 0,0100	<0,0030
Bi	-	< 0,0015	0,0550	< 0,0015	< 0,0015
V	-	0,0030	0,4800	< 0,0030	< 0,0030
Cu	-	< 0,0045	0,3200	< 0,0045	< 0,0015
Ba	-	< 0,0150	0,0210	< 0,0150	< 0,0150
Co	0,007	< 0,0045	0,3400	< 0,0045	< 0,0045
Ca	0,122	< 0,0075	-	< 0,0075	< 0,0075
Na	-	-	-	-	0,0170
Sb	-	< 0,0045	0,1000	< 0,0045	< 0,0045

O tamanho médio de partículas/aglomerados foi determinado para cada insumo, utilizando-se o equipamento CILAS modelo 1064, que permite a determinação de tamanho médio de partículas na faixa entre 0,1 e 500 μm , pela passagem de um feixe de laser.

As áreas de superfície específica (BET) dos materiais foram analisadas por meio dos equipamentos NOVA 1000 e AREA METER II – STRÖELLEIN. A Tabela 4 mostra os valores do diâmetro médio equivalente e da área de superfície específica de cada insumo.

Tabela 4: Área de superfície específica dos insumos.

Material	Diâmetro médio equivalente (μm)	Área de superfície específica (m^2/g)
Si_3N_4	0,56	14,5
Al_2O_3	0,35	16,6
La_2O_3	1,93	4,6
concentrado de La_2O_3	1,17	6,8
Gd_2O_3	1,89	5,2

3.2. Métodos

3.2.1. Composições

Para a preparação das composições mostradas na Tabela 5, fez-se a moagem de cada uma delas em moinho de alta energia durante 4 horas a 300 rpm, utilizando-se esferas, vaso e haste de Si_3N_4 e álcool isopropílico como meio líquido. Após moagem, foi realizada a secagem e a desaglomeração dos pós, que foram passados em peneira malha 100 (0,149mm de abertura).

Os pós atingiram uma estreita distribuição de tamanho de partículas, com pequeno diâmetro médio equivalente, como mostrado na Figura 12, e uma área de superfície específica, em torno de $16 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando que o processo de moagem foi eficiente.

A composição 50A50LC, contendo um concentrado de La_2O_3 , foi preparada com o intuito de comparar seus resultados com aqueles da composição 50A50L.

Tabela 5: Composições estudadas.

Composição	% massa de Si_3N_4	% massa de Al_2O_3	% massa de La_2O_3	% massa de concentrado de La_2O_3	% massa de Gd_2O_3
75A25G	90	7,5	-	-	2,5
50A50G	90	5	-	-	5
25A75G	90	2,5	-	-	7,5
75A25L	90	7,5	2,5	-	-
50A50L	90	5	5	-	-
25A75L	90	2,5	7,5	-	-
50A50LC	90	5	-	5	-
50L50G	90	-	5	-	5
50ALG	90	5	2,5	-	2,5

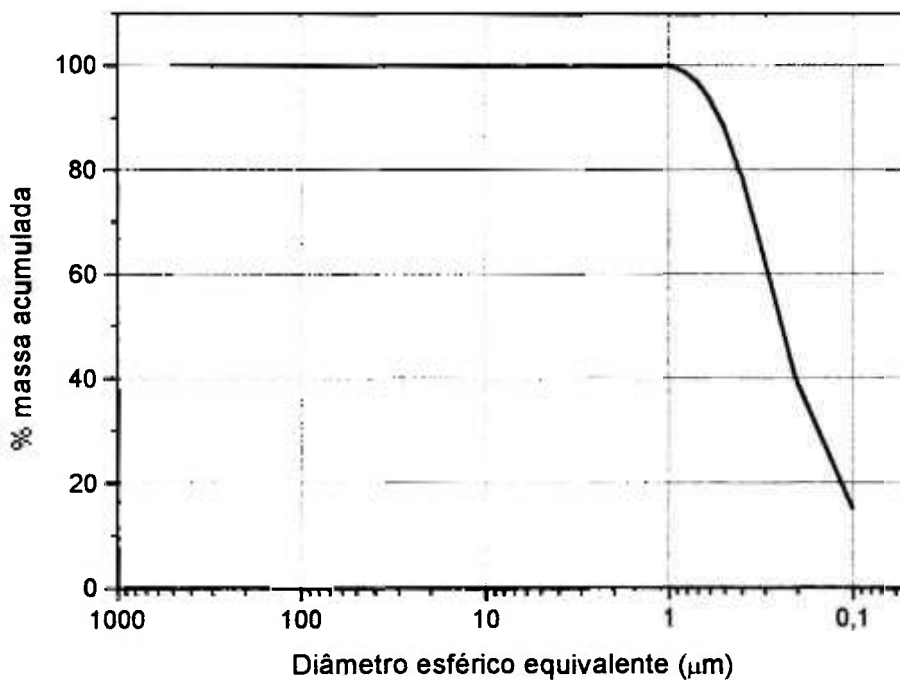


Figura 12: Curva de distribuição de tamanho médio de partículas da composição 50A50L, representando todas as composições.

3.2.2. Compactação das Misturas

Foram compactadas pastilhas por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática a frio (200MPa), de diâmetros correspondentes a 6 e 25mm. As pastilhas de 6mm de diâmetro foram usadas para a realização do estudo de densificação por dilatométrica e as de 25mm, para a sinterização em forno de resistência de grafite. A densidade a verde das pastilhas, determinada pelo método geométrico, foi mantida entre 56 e 57% da densidade teórica de cada composição, calculada pela regra das misturas.

3.2.3. Dilatometria

O estudo dilatométrico foi realizado por meio de um dilatômetro NETZSCH, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 20°C/min, fixando-se o patamar na temperatura de 1750°C por 1 hora, em atmosfera de N₂. Com base nos resultados deste estudo, as composições que atingiram maior retração foram selecionadas para a realização da sinterização em forno de resistência de grafite.

3.2.4. Sinterização

As pastilhas de 25mm de diâmetro foram colocadas numa cama de pó de Si₃N₄ dentro de um cadinho de grafite recoberto com BN, para minimizar a vaporização da fase líquida e a decomposição do nitreto de silício durante a sinterização.

As amostras foram sinterizadas a 1750°C por 1 hora em forno de resistência de grafite (NUKEM GMBH 645), utilizando atmosfera controlada de nitrogênio. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de cerca de 20°C/min, assim como no estudo de densificação.

Com a finalidade de remover a porosidade residual presente nas amostras sinterizadas e obter melhores propriedades mecânicas, as amostras de composição 50A50G, 50A50L, 50A50LC e 50ALG foram selecionadas para realização de prensagem isostática a quente (HIP). A taxa de aquecimento até o patamar de 30 minutos, a 1700°C, foi de aproximadamente 20°C/min e a pressão aplicada foi de 150MPa.

3.2.5. Caracterização das Amostras

3.2.5.1. Densidade Após Sinterização

A densidade das amostras, após sinterização, foi determinada pelo método de Arquimedes, utilizando-se água destilada como líquido de imersão.

Uma estimativa da densidade teórica das amostras sinterizadas, foi realizada com base na Equação 14, sabendo-se que a fase β -Si₃N₄ e uma fase vítrea são as únicas presentes nas amostras em quantidades significativas.

$$\rho_T = \rho(\beta) \cdot f_V(\beta) + \rho(V) \cdot f_V(V) \quad (14)$$

onde:

ρ_T = densidade teórica;

$\rho(\beta)$ = densidade teórica de β -Si₃N₄, igual a 3,192 g/cm³;

$f_V(\beta)$ = fração volumétrica de β - Si_3N_4 ;

$\rho(V)$ = densidade teórica da fase vítrea;

$f_V(V)$ = fração volumétrica da fase vítrea.

A densidade da fase vítrea foi adotada como sendo $4,0 \text{ g/cm}^3$, para as amostras contendo La_2O_3 ⁴⁰ ou concentrado de La_2O_3 , $4,2 \text{ g/cm}^3$ para aquelas contendo Gd_2O_3 ⁷² e $4,1 \text{ g/cm}^3$ para a amostra contendo mistura de $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ (50ALG).

A fração volumétrica da fase vítrea, $f_V(V)$ bem como a da fase β - Si_3N_4 , $f_V(\beta)$, foi calculada a partir do método da contagem de pontos, no qual uma rede de pontos é colocada sobre uma determinada área microestrutural. Vale lembrar que os resultados obtidos por este método são resultados estimados devido à elevada homogeneidade das fases presentes e da dificuldade de se obter micrografias, com aumentos maiores que 3500 vezes, com uma nitidez suficientemente boa para distinguir exatamente uma fase da outra.

Finalmente, a densidade teórica calculada para as amostras sinterizadas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Densidade teórica das diferentes amostras estudadas.

Amostra	Densidade teórica (g/m^3)
75A25G	3,286
50A50G	3,270
25A75G	3,273
75A25L	3,281
50A50L	3,264
25A75L	3,257
50A50LC	3,260
50ALG	3,280

3.2.5.2. Difractometria de Raios X

A técnica de difratometria de raios X foi empregada para verificação da ocorrência de fases cristalinas nos contornos de grão e da transformação $\alpha \rightarrow \beta$, na borda e no centro das amostras sinterizadas. O equipamento utilizado foi um difratômetro PHILIPS X'PERT de radiação Cu-K α .

3.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química

A distribuição das fases bem como a forma e a distribuição dos grãos foram observadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Para isso, as amostras foram cortadas em uma máquina de corte (ISOMET 2000), utilizando-se disco diamantado a uma velocidade de 3500 rpm e carga de 750 g e, em seguida, polidas com pastas de diamante de 15, 9, 6, 3 e 1 μm , respectivamente.

O ataque químico com NaOH fundido, a 400°C por, aproximadamente, 2 minutos, foi realizado nas amostras polidas para a observação da distribuição e forma dos grãos. Para a determinação da razão de aspecto dos grãos, foi utilizado um analisador de imagens (LECO – 2001) acoplado a uma câmera de vídeo.

A diferença de composição entre a fase amorfa e a fase cristalina, no centro e na borda de cada amostra foi verificada, por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os equipamentos utilizados foram o espectroscópio de energia dispersiva da NORAN INSTRUMENTS e os microscópios eletrônicos de varredura JEOL – JXA- 6400 e PHILIPS XL30.

3.2.5.3. Propriedades

3.2.5.3.1. Dureza e Tenacidade à Fratura

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas pelo método da impressão Vickers, utilizando-se um durômetro AMSLER OTTO WOLPERT – WERKE GMBH. Como de acordo com Yurkov et al.⁶⁰, a carga crítica para cerâmicas à base de nitreto de silício é de cerca de 20N, a carga aplicada para a realização do ensaio foi de 50N.

Para a seleção da fórmula mais adequada para o cálculo da tenacidade à fratura do material, as amostras já contendo as impressões Vickers, foram polidas, com pasta de diamante de 15 μ m, para determinar o modo da trinca. A permanência da trinca, após o polimento, permitiu a identificação do perfil da mesma como sendo do tipo radial-mediano (Figura 13). Desta forma, a tenacidade à fratura do material foi calculada com base na equação de Antis, Chantikul, Lawn e Marshall⁵⁶ (Equação 15).

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (15)$$

onde:

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2});

E = módulo de Young do material (GPa), sendo usado valores de 300GPa para o material denso^{10,37,40};

P = carga aplicada (N);

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

$H_v = \frac{P}{2a^2}$, Dureza Vickers (GPa)¹⁴,

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

As trincas e as semi-diagonais foram medidas com o auxílio de um microscópio óptico (Figura 13a) e de um analisador de imagem (LECO - 2001).

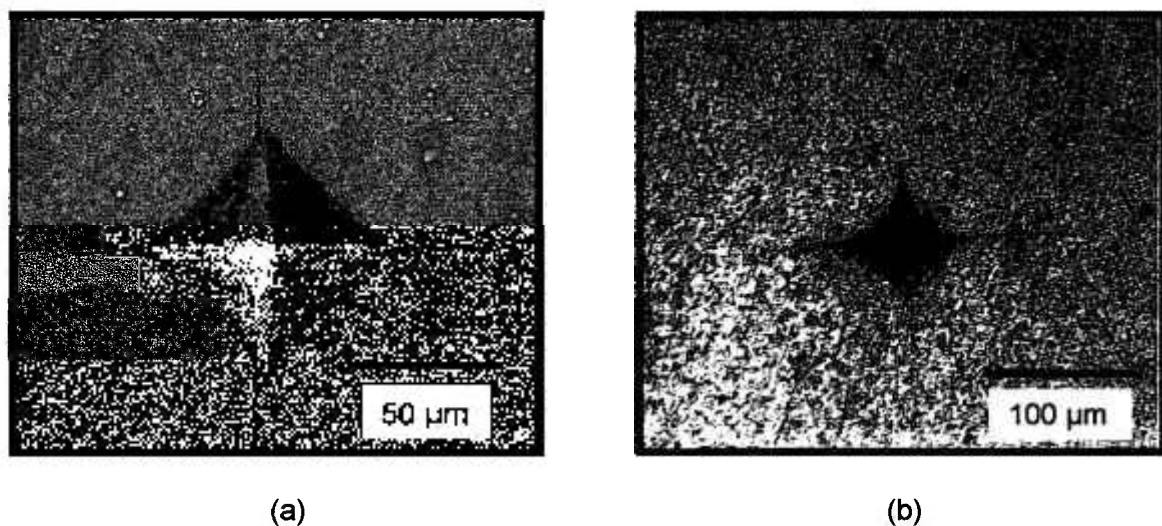


Figura 13: Impressão Vickers observada por meio de um microscópio óptico (a) antes do polimento e (b) após polimento.

3.2.5.3.2. Estudo de Oxidação

Para o estudo de oxidação, barras de dimensões de aproximadamente 2x5x14mm foram preparadas a partir das amostras de composições 50A50L, 50A50LC, 50A50G e 50A50LG, prensadas isostaticamente a quente.

Três corpos de prova de cada composição foram polidos com lixa 600 mesh, em todas as faces. Em seguida, calculou-se a área dos corpos de prova a partir da fórmula da área do paralelepípedo (Equação 16).

$$A = (e.l) + (e.h) + (l.h) \quad (16)$$

onde:

e = espessura,

l = largura e

h = altura .

As amostras foram limpas com acetona e secas em estufa a 80°C, por 24 horas. Foram, então, colocadas em um fio de platina apoiado numa navícula de alumina, para a realização do ensaio em forno tubular (BLOOMFIELD) a 1400°C, durante 64 horas. O ganho de massa foi medido nos intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 horas, em balança analítica.

A camada oxidada das amostras, após 64 horas de exposição, foi analisada por MEV, EDS e DRX, para verificar a diferença de composição química entre as fases presentes e para determinar a presença de fases cristalizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Dilatometria

As curvas obtidas por dilatometria, apresentadas nas Figuras 14 a 16 mostram o comportamento de cada composição durante o processo de sinterização. A partir delas, é possível verificar a temperatura na qual se inicia a retração, bem como o grau de densificação para as amostras estudadas. O ponto onde começa a retração é a temperatura de formação do líquido (Tabela 7). Quando ele é atingido, a retração se inicia pelo rearranjo das partículas: é o estágio inicial da sinterização via fase líquida.

As Figuras 14 a 16 e a Tabela 7 revelam que, na maioria das amostras, a retração teve início a temperaturas menores ou iguais a 1200°C, com exceção das amostras 25A75G e 50L50G, cuja retração foi iniciada a aproximadamente 1300 e 1450°C, respectivamente. Verifica-se, ainda, que:

- a) as composições contendo La_2O_3 e Al_2O_3 começaram a retrair a temperaturas menores que aquelas contendo Gd_2O_3 e Al_2O_3 ;
- b) a amostra 50ALG, com adição de La_2O_3 e Al_2O_3 juntamente com Gd_2O_3 , apresentou temperatura de início da retração menor que a amostra 50A50G, mas maior que 50A50L;
- c) a amostra com concentrado de La_2O_3 (50A50LC) começou a retrair a uma temperatura maior que a amostra com La_2O_3 puro (50A50L).

Com base nestas observações, fica relativamente claro que a temperatura de formação do líquido varia levemente com o tipo de óxido de terras raras adicionado, sendo que cátions de terras raras de maior raio, como é o caso do La^{3+} , diminui a temperatura eutética da mistura. Murakami et al.⁷³ explicaram este fenômeno, supondo que há uma dependência entre a energia de formação (ΔH) das fases sólidas coexistentes no líquido com o raio iônico do elemento de terras raras. A Figura 17⁷³ mostra a tendência que a temperatura de formação de líquido, ou temperatura de *solidus*, tem em aumentar com a redução do raio do íon de terras raras.

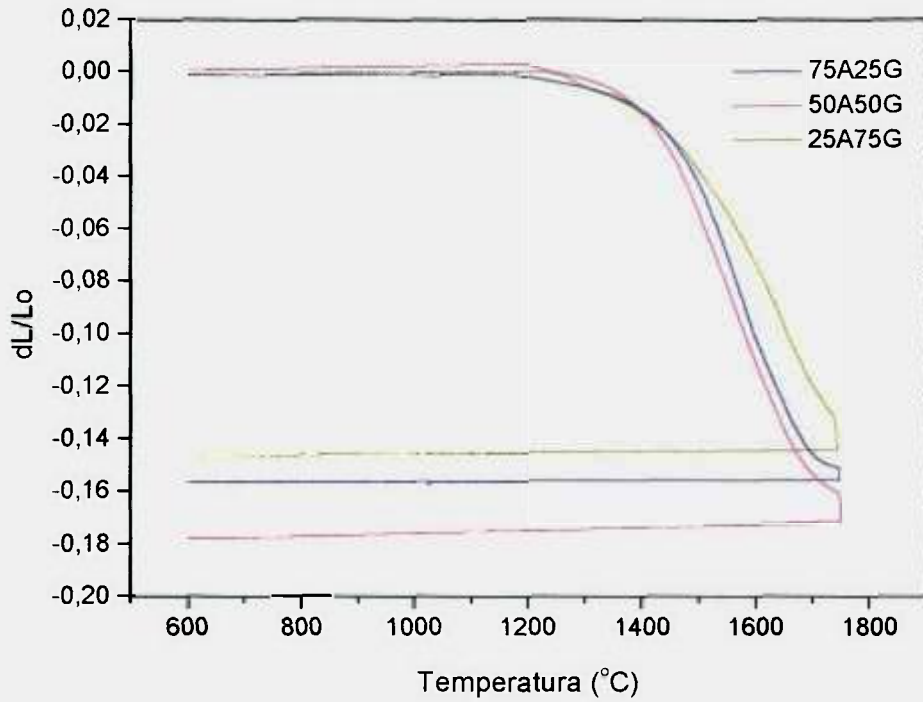


Figura 14: Curvas de densificação das amostras com adições de Al₂O₃ e Gd₂O₃.

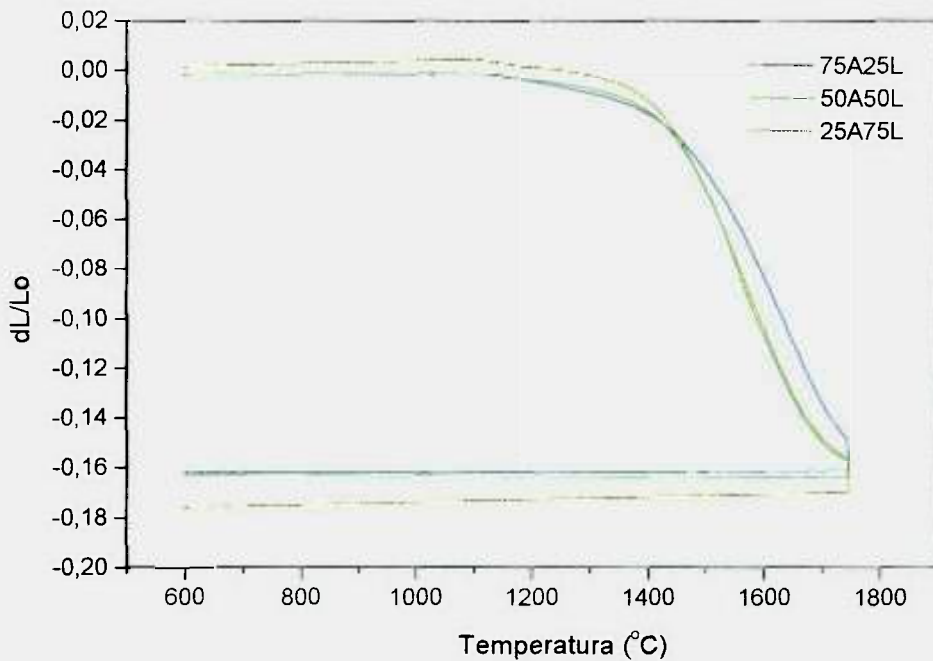


Figura 15: Curvas de densificação das amostras com adições de Al₂O₃ e La₂O₃.

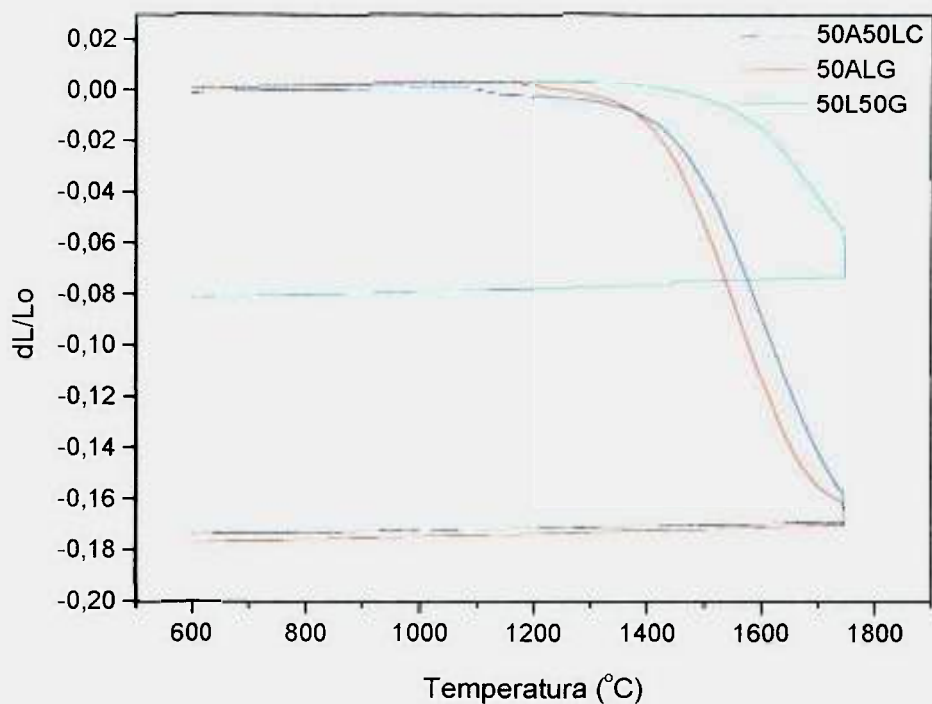


Figura 16: Curvas de densificação das amostras com adições de La_2O_3 e Gd_2O_3 (e Al_2O_3 para 50LAG e 50A50LC).

Tabela 7: Temperatura (T) de formação do líquido para as diversas composições.

Amostra	T (°C)
Amostras contendo $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	
75A25G	1200
50A50G	1200
25A75G	1300
Amostras contendo $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	
75A25L	1100
50A50L	1100
25A75L	1080
Amostras contendo misturas de óxidos de terras raras	
50A50LC	1150
50ALG	1180
50L50G	1450

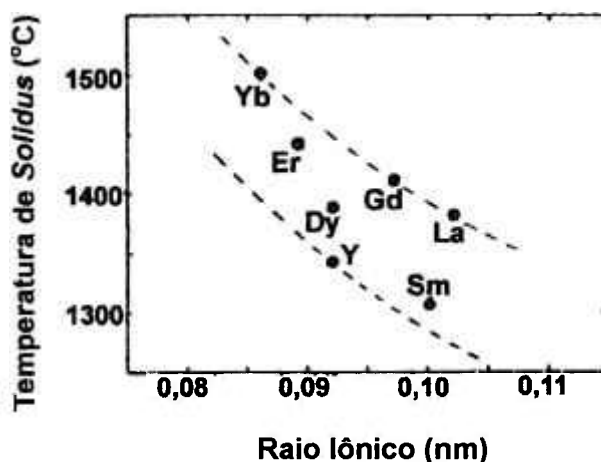


Figura 17: Temperatura de *solidus* em sistemas de três componentes do tipo $TR_2Si_2O_7-Al_6Si_2O_{13}-SiO_2$ ($TR=Dy, Er, Gd, La, Nd, Sm, Y$ e Yb) em função do raio do íon de terras raras⁷³.

O teor de impurezas presente nos óxidos utilizados, bem como seu diâmetro médio de partículas e área de superfície específica, são fatores que também podem ter ocasionado tais diferenças nas temperaturas de formação de líquido das composições.

A partir das curvas de densificação (Figuras 14 a 16), observa-se também que, para as amostras contendo alumina, quando a temperatura atingiu 1750°C praticamente toda a retração já havia ocorrido e, durante o patamar de 1 hora a 1750°C, completou-se o processo de densificação.

Comparando-se as curvas de densificação das amostras que contêm Gd_2O_3 e Al_2O_3 em sua composição (Figura 14), pode-se observar que a amostra 50A50G retraiu cerca de 2% a mais que a amostra 75A25G e cerca de 3% a mais que 25A75G. Um comportamento diferente foi observado para as amostras contendo La_2O_3 e Al_2O_3 (Figura 15), tendo em vista que a amostra 25A75L atingiu maior retração linear que a amostra 50A50L, que por sua vez, retraiu mais que a 75A25L.

As amostras 50A50LC e 50ALG (Figura 16) atingiram alta retração quando comparadas com as outras amostras, enquanto que a amostra 50L50G retraiu apenas 8%. Isto confirma o fato que para atingir densificação satisfatória, sem aplicação de pressão durante o processo de sinterização, deve-se utilizar Al_2O_3 juntamente com La_2O_3 e/ou Gd_2O_3 como aditivos.

Com base nestes resultados, a composição 50L50G foi excluída dos estudos posteriores.

4.2 Densidade após sinterização

Corpos de nitreto de silício de alta densidade, aditivados com óxidos de alumínio e lantânio e/ou gadolínio, podem ser obtidos por sinterização normal, dependendo da composição utilizada, como pode ser observado pela Tabela 8.

Tabela 8 - Densidade das amostras após sinterização (ρ) e em relação à densidade teórica (ρ_T).

Amostra	ρ (g/m ³)	ρ_T (%)
Amostras contendo Gd ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃		
75A25G	3,021 ± 0,004	91,96 ± 0,13
50A50G	3,055 ± 0,027	93,42 ± 0,83
25A75G	2,967 ± 0,019	90,67 ± 0,58
Amostras contendo La ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃		
75A25L	3,025 ± 0,003	92,20 ± 0,08
50A50L	3,161 ± 0,013	96,81 ± 0,39
25A75L	3,188 ± 0,005	97,89 ± 0,16
Amostras contendo misturas de óxidos de terras raras		
50A50LC	3,147 ± 0,013	96,55 ± 0,40
50ALG	3,117 ± 0,008	95,02 ± 0,25

No caso das amostras contendo Gd₂O₃ e Al₂O₃, as densidades das composições 50A50G e 75A25G foram superiores a da composição 25A75G. Os dados da Tabela 7 estão de acordo com estes resultados, pois a temperatura de formação de líquido da

composição 25A75G é maior que a das outras composições, indicando que o líquido formado tem maior viscosidade que o líquido presente nas outras amostras. No entanto, a composição 25A75G está mais próxima da região formadora de líquido do sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 18)⁷⁴, o que contradiz as observações acima. Com base na Figura 18, a composição 25A75G deveria apresentar a maior densidade entre as composições com diferentes razões $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, apesar das regiões formadoras de líquido nos sistemas $\text{TR}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ estarem mais próximas da região rica em SiO_2 , elas apresentam uma tendência a se deslocarem em função das condições de sinterização, como temperatura e atmosfera⁷⁵.

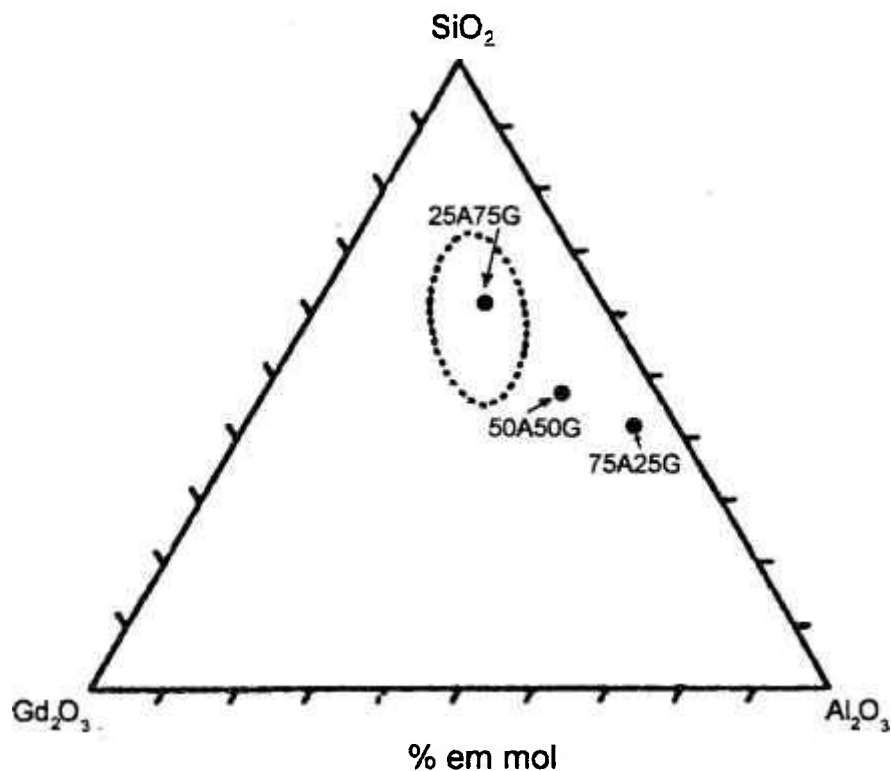


Figura 18 : Região formadora de líquido a 1400°C do sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ⁷⁴.

Com relação às amostras dopadas com La_2O_3 e Al_2O_3 , observa-se que densidades maiores foram alcançadas quando menores quantidades de Al_2O_3 foram usadas, provavelmente, porque as composições com maiores frações em massa de La_2O_3 e menores de Al_2O_3 estão mais próximas da composição eutética da mistura.

Assim como no caso das amostras contendo Gd_2O_3 e Al_2O_3 , estes resultados estão de acordo com os dados do estudo de dilatométrica, que mostraram que a composição com menor teor de Al_2O_3 e maior de La_2O_3 apresenta menor temperatura de formação de líquido. As composições pertencentes ao sistema $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ estão representadas na Figura 19 devido à indisponibilidade de um diagrama de fases completo, não sendo possível fazer comparações.

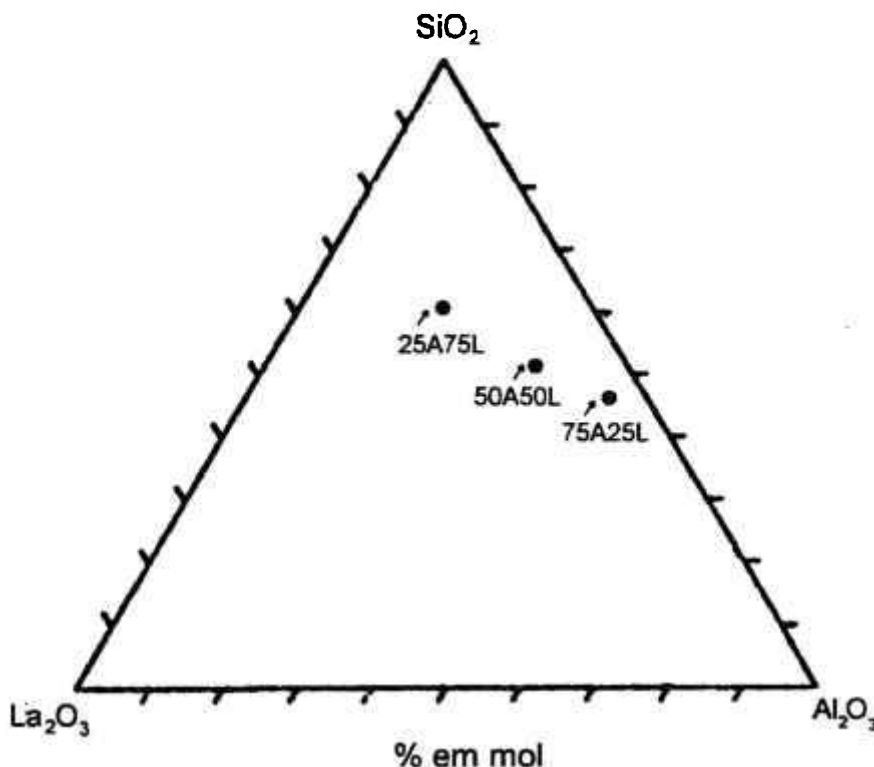


Figura 19: Localização das composições no sistema $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

Os resultados das amostras contendo La_2O_3 são similares aos obtidos por Tani et al.⁷⁶, que realizaram um estudo utilizando 5% em peso de TR_2O_3 ($TR = Y, La$ e Ce) e diferentes adições de Al_2O_3 e observaram que a máxima densidade foi atingida quando as menores quantidades de Al_2O_3 foram adicionadas.

A adição de Gd_2O_3 na composição 50ALG resultou numa pequena redução na densidade final das amostras, em comparação com a amostra 50A50L, contendo La_2O_3 puro. O mesmo aconteceu quando adicionou-se concentrado de La_2O_3 (amostra

50A50LC), ao invés de La_2O_3 puro, indicando que maiores concentrações de La_2O_3 , em relação aos outros óxidos de terras raras, levam ao aumento da densidade nas condições de sinterização aqui estudadas.

Olsson et al.⁴⁰ obtiveram resultados semelhantes a estes ao utilizarem várias misturas de La_2O_3 e Y_2O_3 , ao invés de Gd_2O_3 , como aditivos de Si_3N_4 . Tais pesquisadores observaram que maiores teores de La_2O_3 aumentam a densidade final das amostras e relacionaram estes resultados com a quantidade da fase intergranular, que mostraram uma tendência a aumentar juntamente com a quantidade de La_2O_3 . Adicionalmente, elevadas quantidades de La_2O_3 devem formar líquidos com menor viscosidade como resultado do elevado raio iônico de La^{3+} , o que facilita o transporte de massa e, conseqüentemente, a densificação. Esta baixa viscosidade dos líquidos contendo La^{3+} ocorre, provavelmente, porque os cátions de terras raras são incorporados na rede do vidro de sílica como modificadores, sendo a resistência da ligação entre o cátion de terras raras e o oxigênio vizinho, diminuída quanto maior for o raio deste cátion.

As amostras 50A50L, 50A50LC e 50ALG, que apresentaram maiores densidades após sinterização que a amostra 50A50G, poderiam ter atingido a densidade teórica, após prensagem isostática a quente, se não houvesse porosidade aberta na região das bordas (Figura 32b), pois o tratamento HIP sem encapsulamento remove apenas a porosidade fechada residual. Para a confirmação desta suposição, removeu-se a superfície porosa das amostras, por meio de lixamento e, em seguida, foi determinada a densidade das mesmas. Como pode ser visto na Tabela 9, a alta porosidade presente na superfície das amostras conduziu a valores de densidade de até 1% inferiores.

Tabela 9 – Densidade das amostras prensadas isostaticamente a quente antes (ρ_1) e após a remoção da superfície porosa (ρ_2).

Amostra	ρ_1 (g/cm ³)	ρ_1 (%)	ρ_2 (g/cm ³)	ρ_2 (%)
50A50G	3,102	94,89	-	-
50A50L	3,205	98,16	3,237	99,15
50A50LC	3,219	98,74	3,221	98,82
50ALG	3,220	98,17	3,240	98,79

4.3. Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X (Figuras 20 a 31) mostram que houve total transformação $\alpha \rightarrow \beta$ em todas as amostras estudadas, exceto na superfície daquela contendo 7,5% em massa de Gd_2O_3 (Figura 22).

Na maioria das amostras, verificou-se que houve cristalização de fases nos contornos de grão. A Figura 20 mostra que no caso da composição 75A25G (centro), a fase cristalizada pode ser Gd_2SiO_5 e/ou Si_2N_2O .

A fase Si_2ON_2 parece também estar presente no centro da amostra 75A25L (Figura 23). Esta fase é termodinamicamente favorável a altas temperaturas, e sua presença pode ser devido ao método de síntese utilizado para a obtenção do pó, ou pode ser resultado da reação da sílica da superfície do pó com Si_3N_4 . Vários fatores podem afetar a cinética de formação desta fase, como por exemplo, o conteúdo de impurezas e a razão Si_3N_4/SiO_2 ⁷⁷.

Nas bordas das amostras 25A75L e 50A50LC (Figuras 25 e 26), constatou-se a presença de uma fase cristalina secundária, que pode ser o dissilicato La_2SiO_5 (monoclínico) e/ou $LaSiO_2N$. Esta última é cristalizada numa faixa de temperatura entre 1400 e 1500°C³⁹. Pesquisas utilizando misturas de Y_2O_3 e La_2O_3 como aditivos, também constataram a presença da fase $LaSiO_2N$ na amostra sinterizada com a maior quantidade de La_2O_3 ⁷⁸.

As Figuras 28 a 31 indicam que o tratamento na HIP favoreceu a cristalização de fases na região superficial de todas as amostras. No caso de 50A50G e 50ALG, verificou-se a presença de Gd_2SiO_5 e TR_2SiO_5 (TR=Gd e/ou La), respectivamente. Já para aquelas contendo adições de La_2O_3 , as fases identificadas foram $La_5(SiO_4)_3N$, $2Si_3N_4.La_2O_3$ e La_2SiO_5 . Segundo Mitomo et al.³⁹, a fase $La_5(SiO_4)_3N$ é formada pela decomposição do $LaSiO_2N$ durante o resfriamento, e é indesejável como fase intergranular por apresentar um alto coeficiente de expansão térmica, de cerca de $10,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, e baixa temperatura de fusão, de cerca de 1600°C. Já a fase $2Si_3N_4.La_2O_3$ tem excelentes propriedades térmicas com coeficiente de expansão térmica de $4,98 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e temperatura de fusão maior que 2000°C.

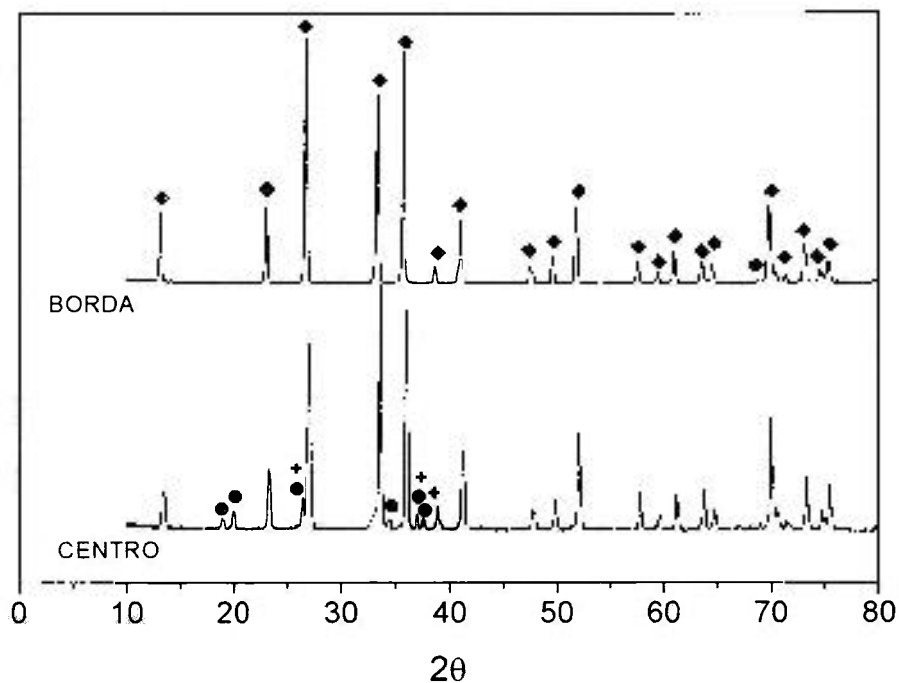


Figura 20: Difratogramas de raios X da amostra 75A25G, ◆ β - Si_3N_4 e ● $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e + Gd_2SiO_5 .

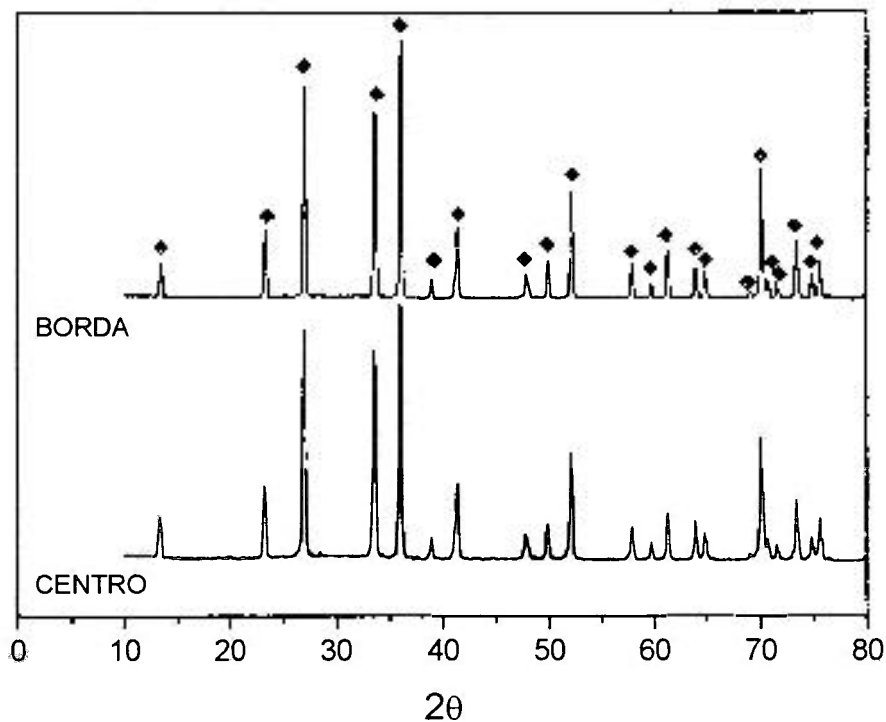


Figura 21: Difratogramas de raios X da amostra 50A50G, ◆ β - Si_3N_4 .

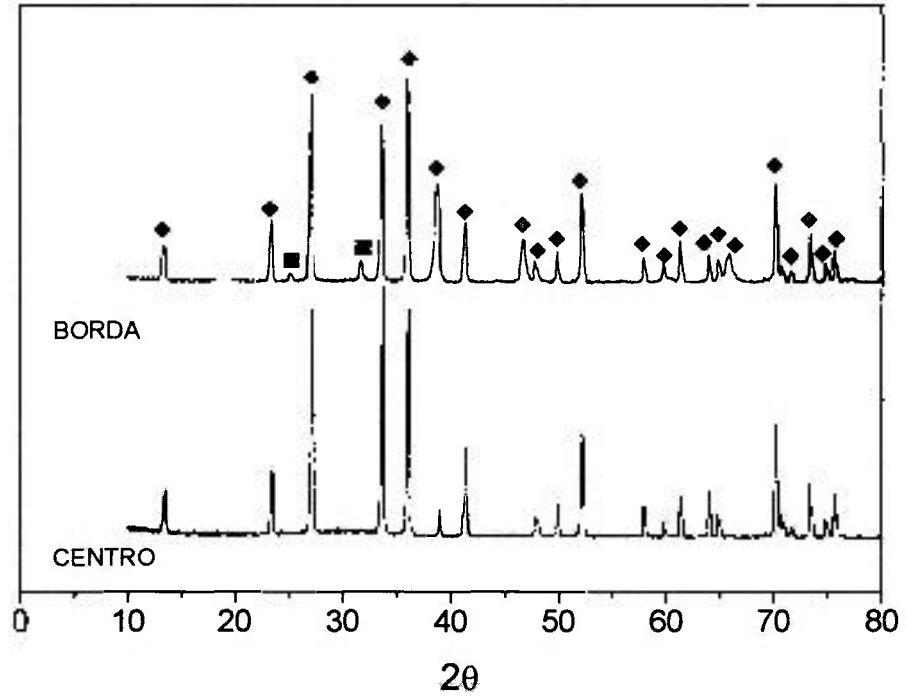


Figura 22: Difratogramas de raios X da amostra 25A75G, \blacklozenge β - Si_3N_4 e \blacksquare α - Si_3N_4 .

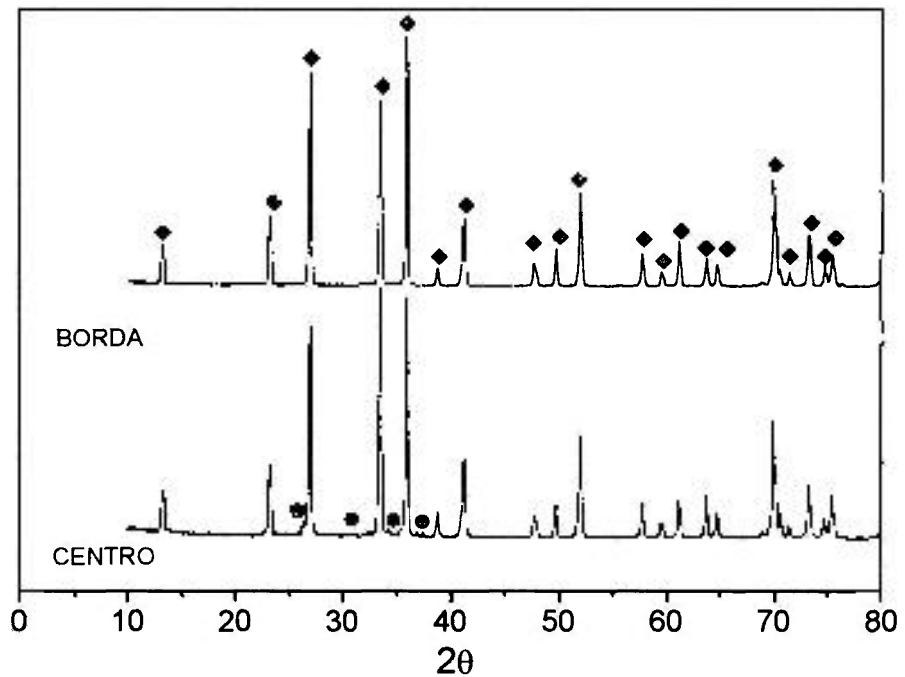


Figura 23: Difratogramas de raios X da amostra 75A25L, \blacklozenge β - Si_3N_4 e \bullet $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

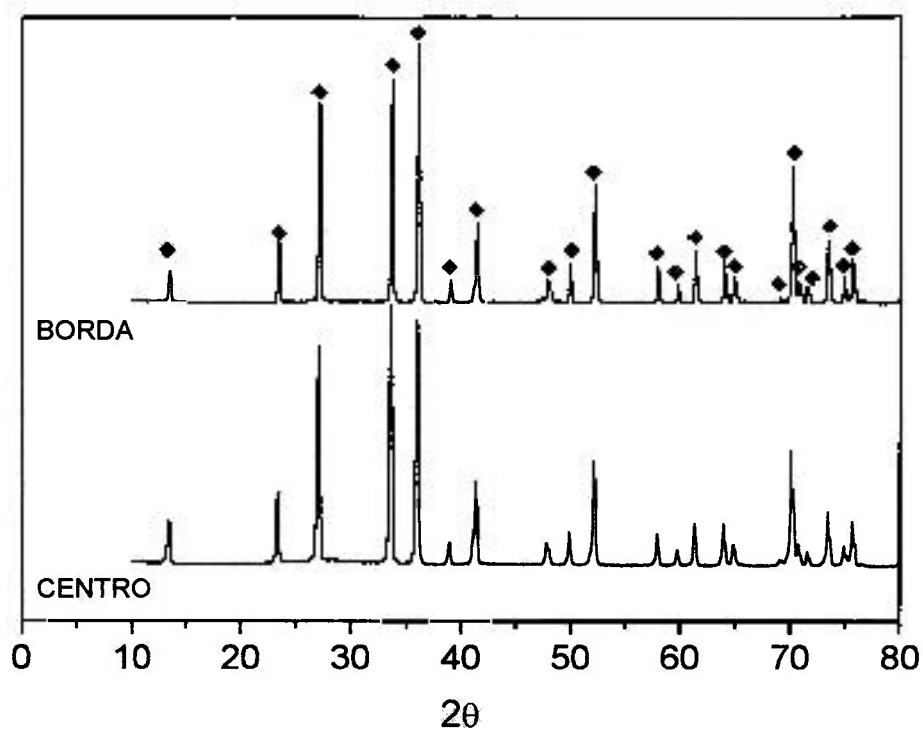


Figura 24: Difratogramas de raios X da amostra 50A50L, ♦ β - Si_3N_4 .

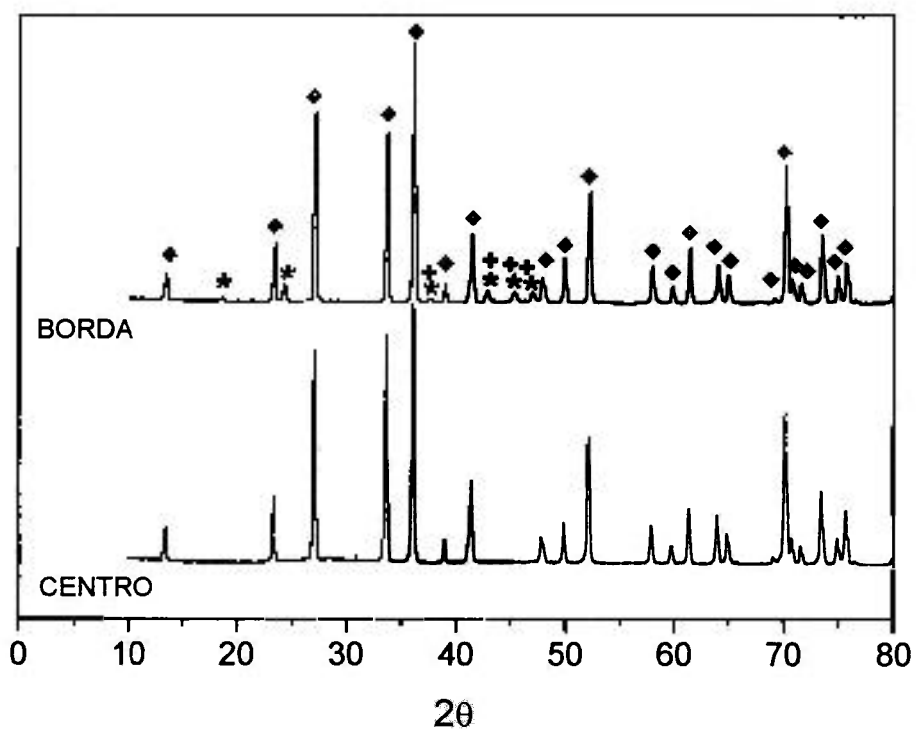


Figura 25: Difratogramas de raios X da amostra 25A75L, ♦ β - Si_3N_4 , * LaSiO_2N e + La_2SiO_5 .

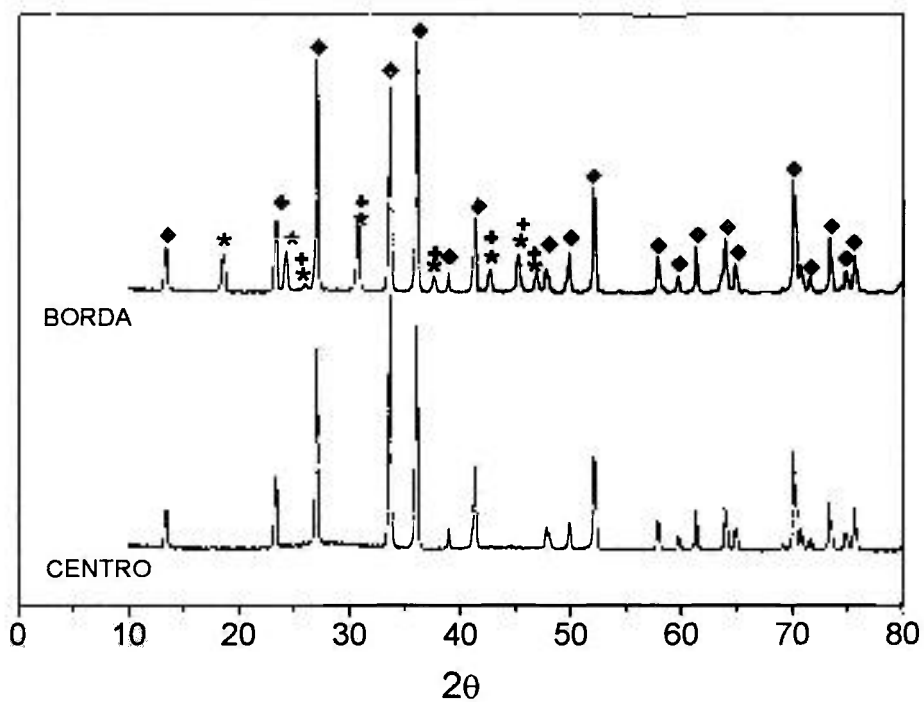


Figura 26: Difratomogramas de raios X da amostra 50A50LC, ◆ β - Si_3N_4 e * LaSiO_2N e + La_2SiO_5 .

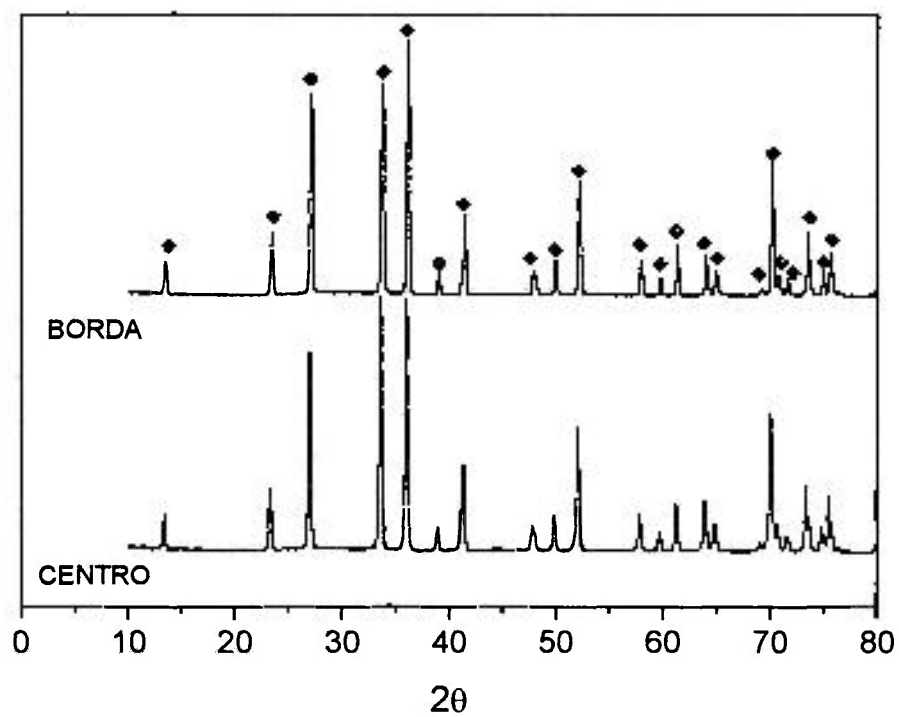


Figura 27: Difratomogramas de raios X da amostra 50ALG, ◆ β - Si_3N_4 .

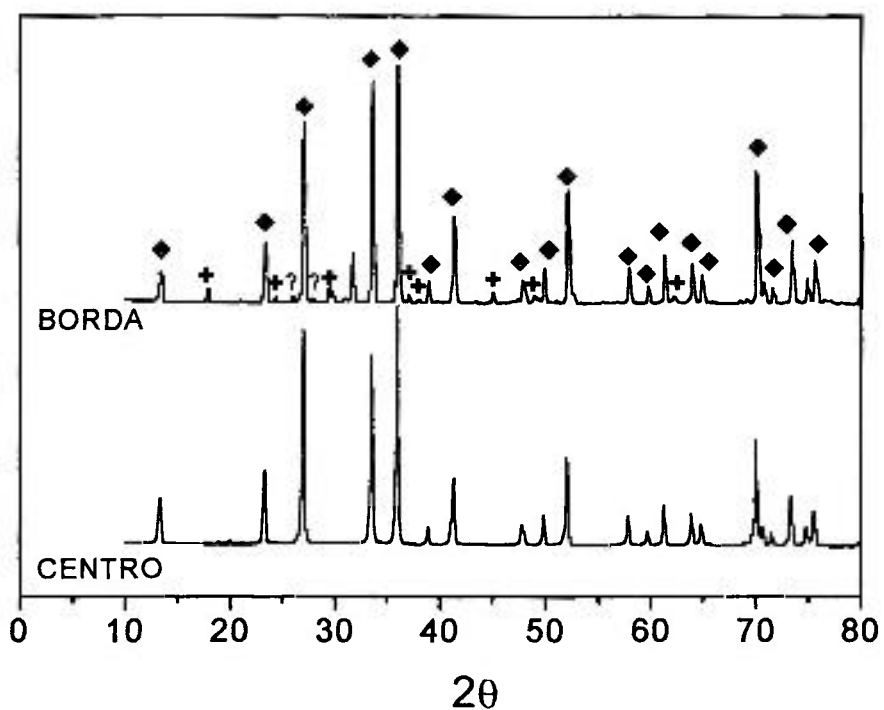


Figura 28: Difratoformas de raios X da amostra 50A50G prensada isostaticamente a quente, \blacklozenge β - Si_3N_4 , $+$ Gd_2SiO_5 e ? fase não identificada.

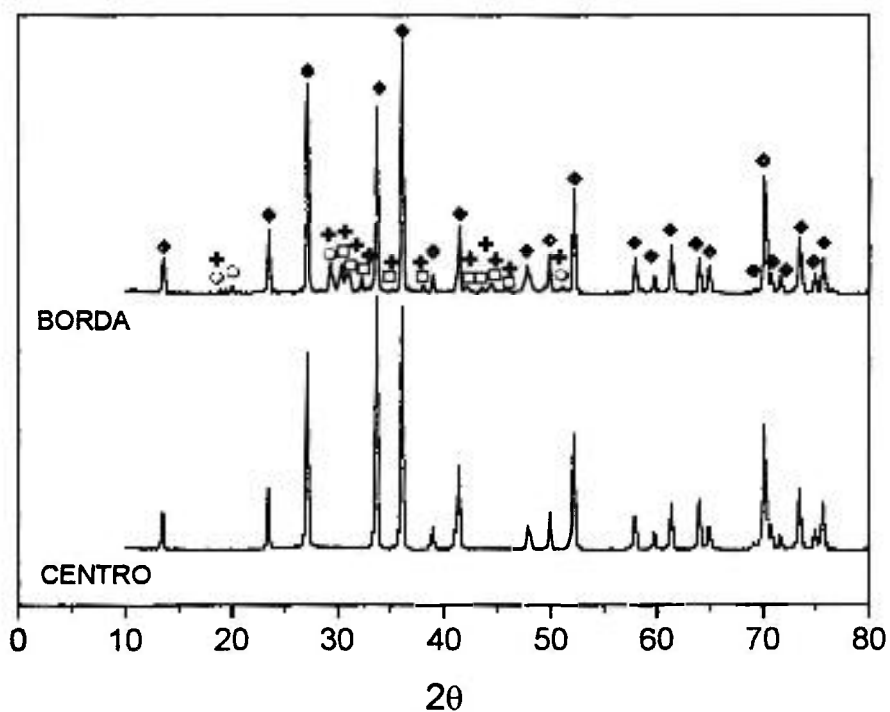


Figura 29: Difratoformas de raios X da amostra 50A50L prensada isostaticamente a quente, \blacklozenge β - Si_3N_4 , \circ $\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, \square $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ e $+$ La_2SiO_5 .

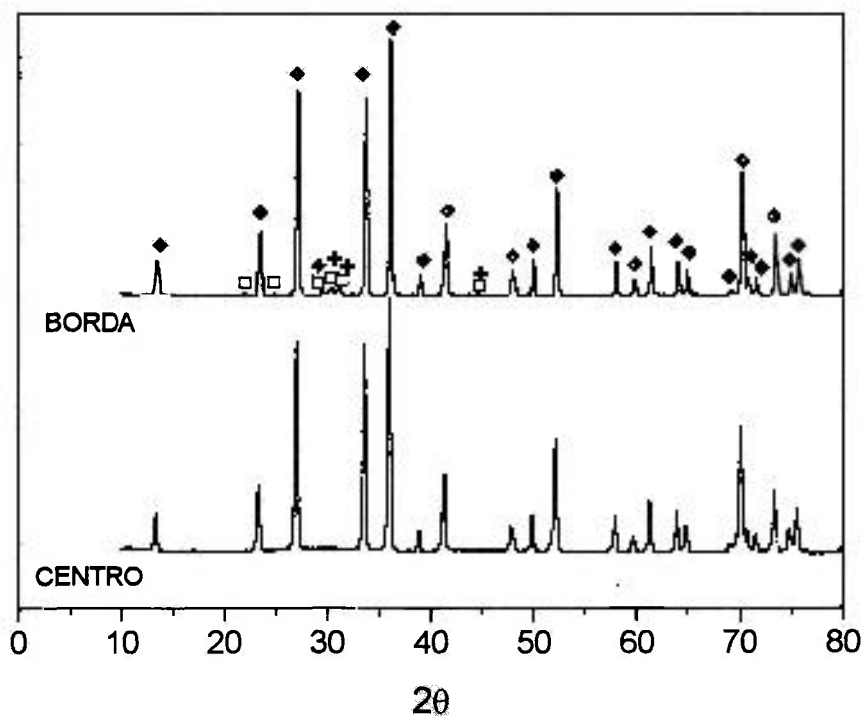


Figura 30: Difractogramas de raios X da amostra 50A50LC prensada isostaticamente a quente, ◆ β - Si_3N_4 , □ $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ e + La_2SiO_5 .

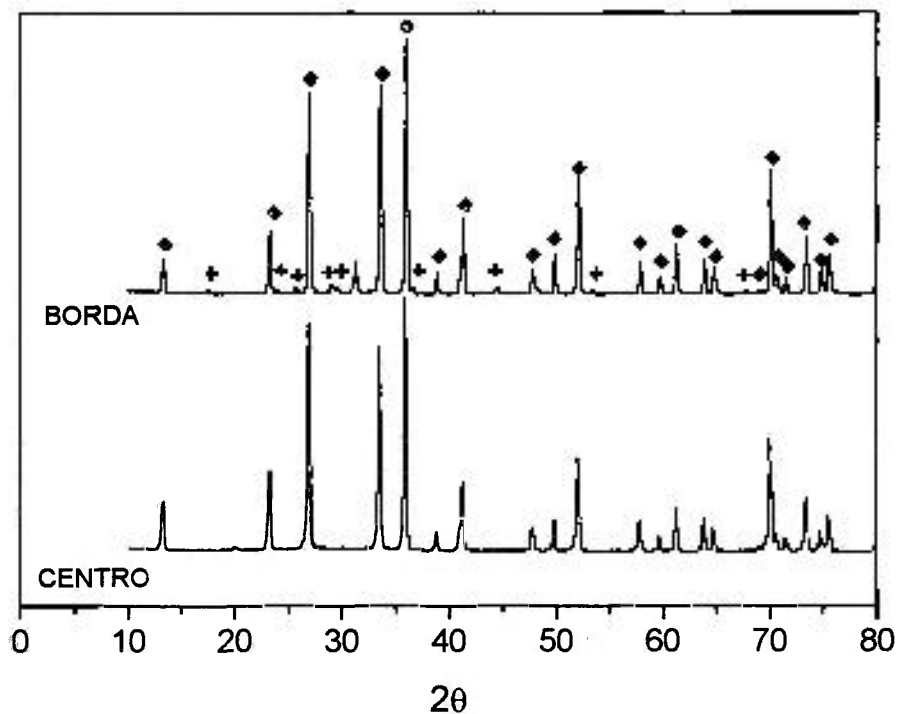


Figura 31: Difractogramas de raios X da amostra 50ALG prensada isostaticamente a quente, ◆ β - Si_3N_4 e + TR_2SiO_5 (TR=La e/ou Gd).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química

Todas as amostras das diferentes composições apresentaram uma microestrutura consistindo basicamente de grãos de β - Si_3N_4 , como indicado pelos difratogramas de raios X (Figuras 20 a 31), distribuídos uniformemente numa fase vítrea contendo Si, Al, TR (TR =La e/ou Gd), O e N, conforme ilustrado nas Figuras 32a e 33.

Foi observada alta porosidade na região superficial das amostras (Figura 32b), que pode ser atribuída à provável reação entre o carbono, proveniente dos componentes do forno de sinterização, com a sílica da superfície do pó de nitreto de silício, formando produtos voláteis como CO e SiO, diminuindo a quantidade de fase líquida nesta região¹⁰. Uma análise de EDS (Figura 33), realizada nas regiões interna e externa, confirmou que há realmente uma menor quantidade dos elementos metálicos (Al, La e Gd) na região superficial da amostra, em comparação com o centro, o que leva a diminuição da fase líquida.

Estudos relataram que a alta porosidade na superfície dos corpos sinterizados pode ser reduzida ou até mesmo eliminada, quando se utiliza cadinhos BN ao invés de cadinhos de grafite para sinterizar nitreto de silício. Foi constatado também que, após sinterização por 2 horas a 1950°C e 5MPa, a perda de massa dos materiais sinterizados em cadinho de grafite é 10 vezes maior que aqueles sinterizados em cadinho de BN⁷⁹.

A forma e distribuição dos grãos de β - Si_3N_4 diferiram ligeiramente para cada composição estudada, mostrando ser dependentes da razão $\text{TR}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ empregada, do óxido ou mistura de óxidos de terras raras adicionados e da utilização ou não de prensagem isostática a quente após sinterização.

A partir das Figuras 34 e 35, pode-se notar que a distribuição do tamanho dos grãos apresentou uma leve variação, em função da razão $\text{TR}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, ainda que não tenha sido observada diferença significativa na razão de aspecto média dos grãos, com exceção da amostra 50A50G. Amostras com maiores frações em massa de alumina (75A25G e 75A25L), desenvolveram uma microestrutura heterogênea, constituída por grãos grandes e pequenos (Figura 34a e 34d). Iguais frações em massa de Al_2O_3 e La_2O_3

ou Gd_2O_3 (Figura 34b e 34e) resultaram na formação de uma microestrutura mais homogênea quanto ao tamanho dos grãos, enquanto que, com a redução do teor de Al_2O_3 (Figura 34c e 34f), grãos maiores e homogêneos foram desenvolvidos.

Para amostras com frações em peso iguais de Al_2O_3 (como por exemplo, 50A50G, 50A50L, 50A50LC e 50ALG; 25A75G e 25A75L; 75A25G e 75A25L), a distribuição de tamanho de grão parece não ter sofrido alteração, independentemente do tipo e da mistura de óxidos de terras raras adicionados (Figura 36). Em contrapartida, a razão de aspecto média dos grãos foi modificada quando se utilizou misturas de óxidos de terras raras (Figura 37) e Gd_2O_3 , no caso da amostra 50A50G (Figura 35a).

Os principais fatores que influenciam a razão de aspecto dos grãos são as propriedades do pó inicial de Si_3N_4 , o volume e a viscosidade da fase líquida e os parâmetros de processamento (como por exemplo, tempo e temperatura de sinterização). Como o pó de partida e os parâmetros de processamento foram os mesmos para todas as amostras, pode-se afirmar que a variação da razão de aspecto está associada à fase líquida formada.

A adição de Gd_2O_3 , nas amostras 50A50G e 50ALG, e de outros óxidos de terras raras, na amostra 50A50LC, pode ter promovido aumento da viscosidade da fase líquida, em comparação com a adição de La_2O_3 puro (50A50L). Este aumento da viscosidade, que é consequência provável do menor raio dos outros cátions de terras raras, em relação ao La^{3+} , pode ter influenciado a nucleação e o crescimento dos cristais, modificando sua razão de aspecto.

Sabe-se que tanto a velocidade de nucleação como a velocidade de crescimento dos cristais estão associadas à difusão dos átomos por meio do líquido. De acordo com a relação de Stokes-Einstein, o coeficiente de difusão (D_i) no líquido é dependente da viscosidade desse líquido (Equação 17)^{1,4}.

$$D_i = \frac{KT}{3\pi\lambda\eta} \quad (17)$$

onde:

K = constante dos gases;

T = temperatura;

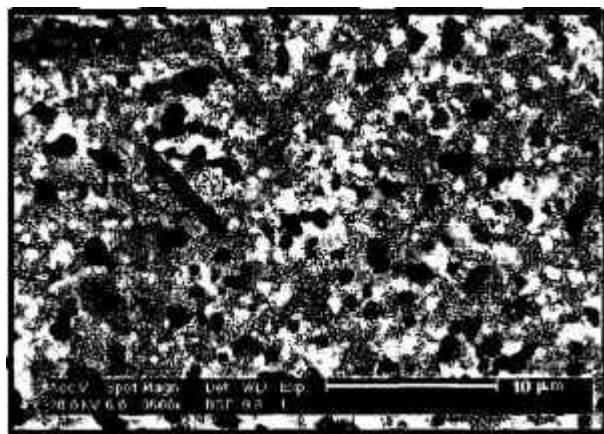
λ = distância alcançada pelo crescimento da interface e

η = viscosidade do líquido.

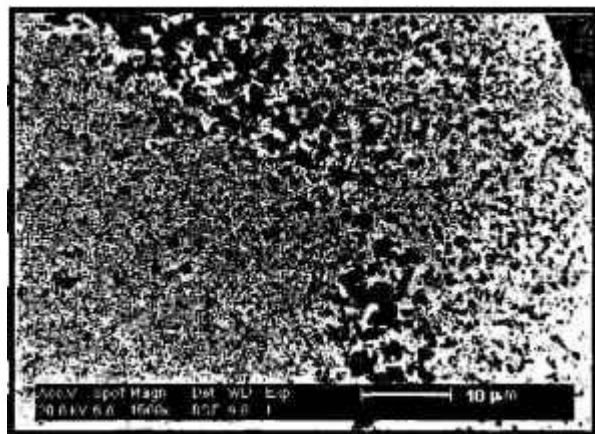
Desta forma, líquidos de baixa viscosidade aumentam a mobilidade atômica e, conseqüentemente, a velocidade de nucleação e de crescimento. Como um grande número de núcleos são formados na presença de líquidos de baixa viscosidade, grãos de β - Si_3N_4 com menor razão de aspecto são desenvolvidos, devido ao rápido bloqueamento do crescimento dos cristais prismáticos¹⁰.

Adicionalmente, as diferenças de ligação e de densidade atômica geram variações nas energias de superfície nas diversas faces cristalográficas dos cristais¹ de β - Si_3N_4 , resultando em velocidades de crescimento anisotrópicas, preferencialmente na direção do eixo c . Apesar dos átomos apresentarem uma tendência a migrarem para estes locais de menor energia, a presença de líquidos de baixa viscosidade acaba permitindo crescimento isotrópico, por ocasionar maior coeficiente de difusão, dando origem a grãos de pequena razão de aspecto. Na presença de líquidos de viscosidade elevada, a redução no coeficiente de difusão induz crescimento quase que exclusivamente nos sítios energeticamente mais favoráveis, ou seja no plano basal. A transferência de material para estes locais, resulta numa distribuição heterogênea da composição do líquido, com conseqüente incremento do gradiente de concentração, resultando em grãos com alta razão de aspecto⁸⁰.

Prensagem isostática a quente (Figuras 38 e 39), após sinterização normal, reduziu a razão de aspecto média, provavelmente em virtude das diferenças de tamanhos dos grãos. Os grãos pequenos da fase β , com elevada razão de aspecto, foram redissolvidos devido a sua maior energia de superfície, e o crescimento de grãos alongados foi impedido pelo contato com os grãos vizinhos⁸¹.



(a)



(b)

Figura 32: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados da superfície polida da amostra 75A25L, mostrando (a) a distribuição das fases (onde a fase clara é a fase amorfa e a fase escura é a fase cristalina) e (b) a grande diferença de porosidade entre as regiões da borda e do centro.

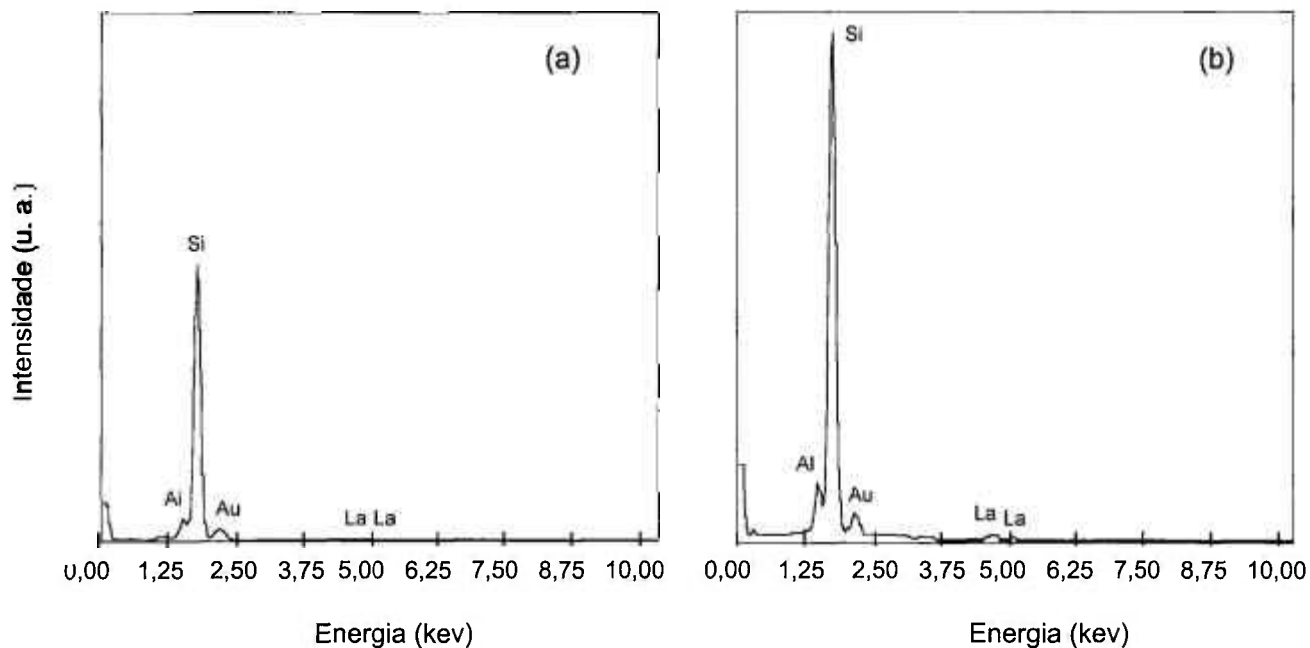


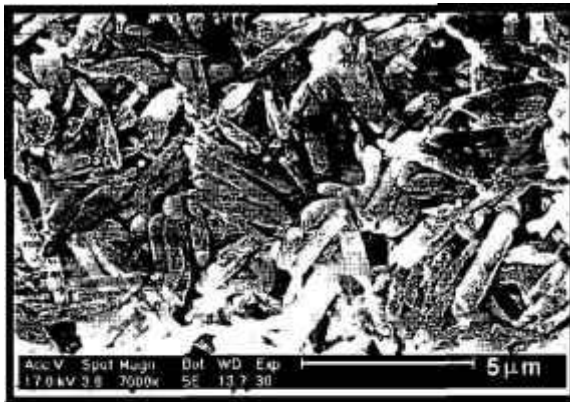
Figura 33: Composição química da fase amorfa (a) na borda e (b) no centro da amostra 75A25L, determinada por EDS.



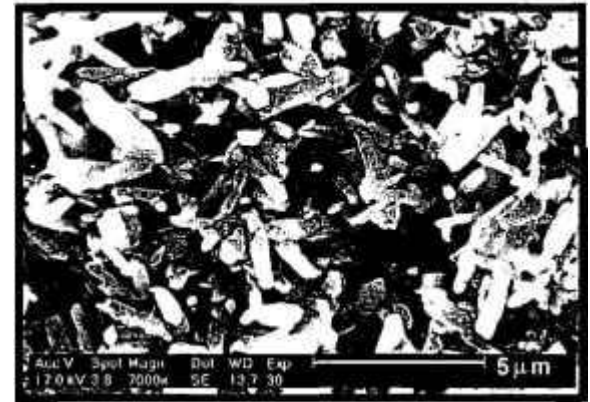
(a)



(d)



(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 34: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons secundários da superfície polida e atacada quimicamente das amostras (a) 75A25G, (b) 50A50G, (c) 25A75G, (d) 75A25L, (e) 50A50L e (f) 25A75L.

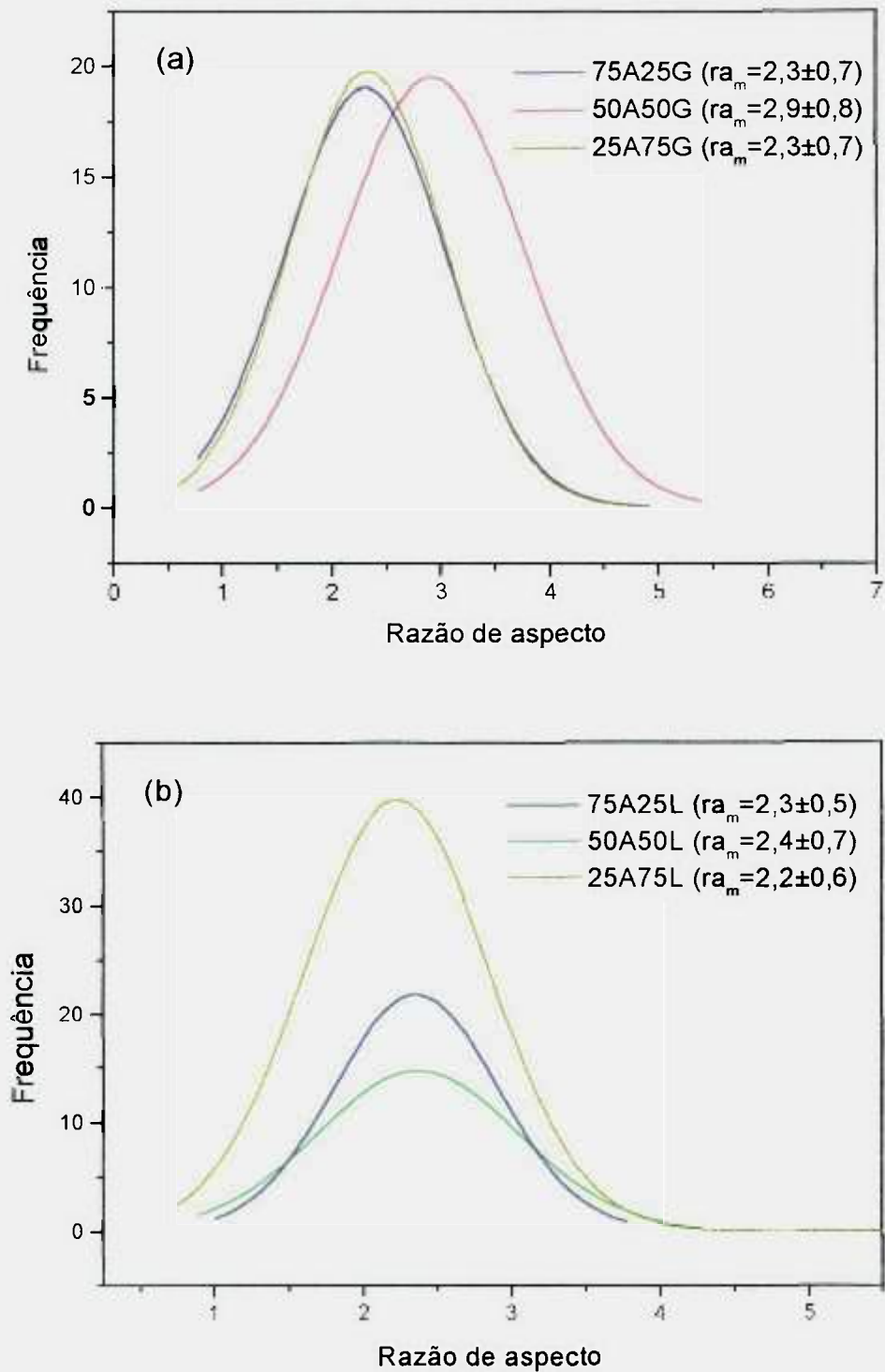
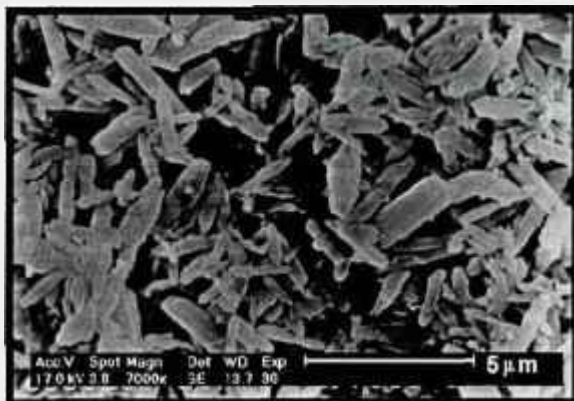
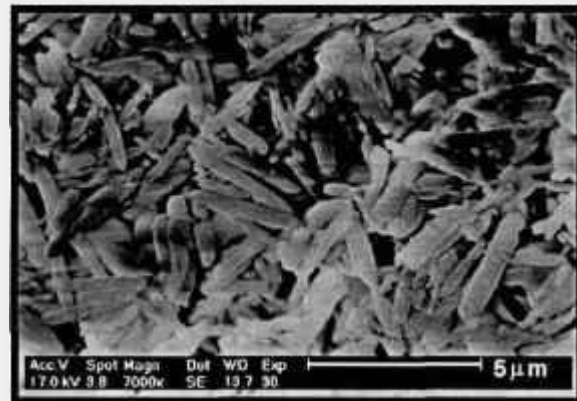


Figura 35: Distribuição da razão de aspecto dos grãos (a) para as amostras contendo Gd_2O e Al_2O_3 e (b) para as amostras contendo La_2O_3 e Al_2O_3 , onde ra_m é a razão de aspecto média das diferentes amostras.



(a)



(b)

Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons secundários da superfície polida e atacada quimicamente das amostras (a) 50A50LC e, (b) 50ALG.

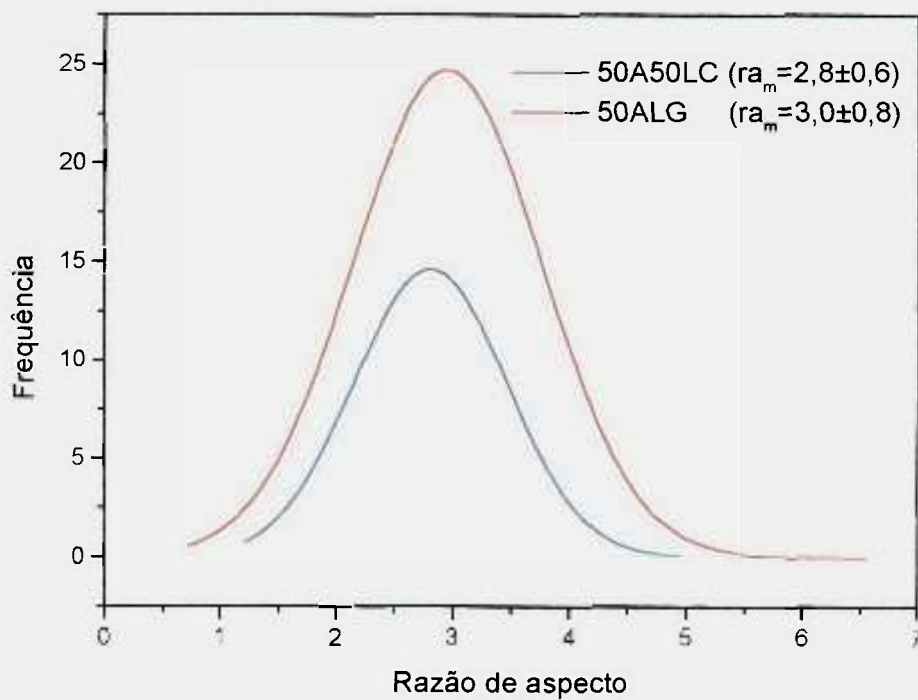
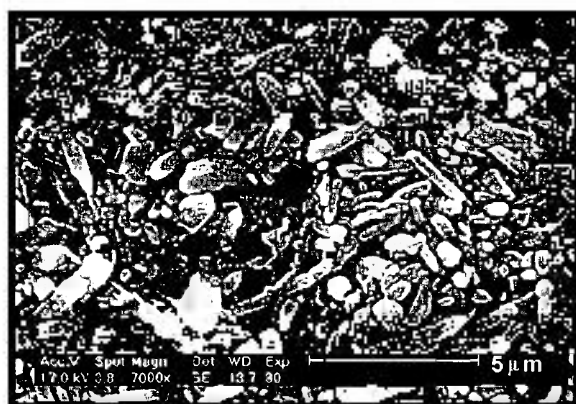
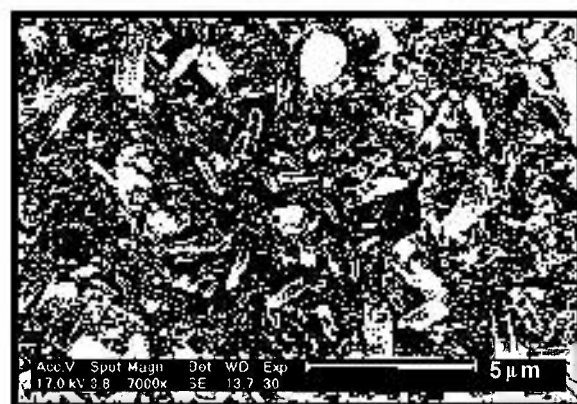


Figura 37: Distribuição da razão de aspecto dos grãos para as amostras contendo misturas de óxidos de terras raras, onde ra_m é a razão de aspecto média das diferentes amostras.



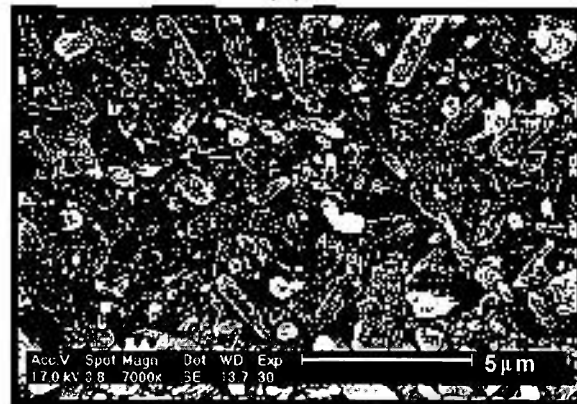
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 38: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons secundários da superfície polida e atacada quimicamente das amostras prensadas isostaticamente a quente (a) 50A50G, (b) 50A50L, (c) 50A50LC e, (d) 50ALG.

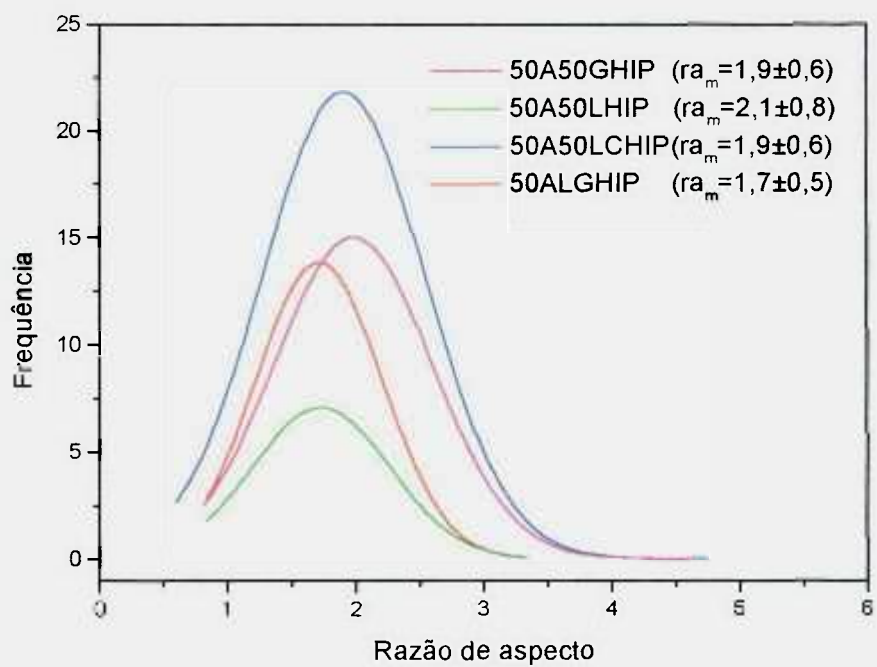


Figura 39: Distribuição da razão de aspecto dos grãos para as amostras prensadas isostaticamente a quente, onde ra_m é a razão de aspecto média das diferentes amostras.

4.5. Propriedades Mecânicas

4.5.1. Dureza Vickers

Considerando a aplicação de cerâmicas à base de nitreto de silício em diversas áreas que exigem elevada resistência ao desgaste, como por exemplo em ferramentas de corte, a dureza torna-se uma das propriedades mais importantes deste material. Os valores de dureza dependem, no entanto, da técnica de fabricação utilizada, das fases presentes, da porosidade, do tamanho de grão, da composição da fase intergranular, do tipo de teste empregado e das condições de teste^{54,82}.

Em primeiro instante, relacionando-se os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9 (páginas 51 e 54) com os mostrados na Tabela 10, nota-se de forma relativamente clara, a dependência da dureza com a técnica de fabricação e com a porosidade. A eliminação da porosidade fechada das amostras tratadas por HIP, constatada pelo aumento da densidade, resultou em aumentos de até 19% sobre a dureza de materiais de mesma composição, obtidos por sinterização normal. Um outro exemplo desta dependência está na amostra 25A75G, em que a alta porosidade levou a um valor de dureza inferior ao de qualquer outra amostra estudada.

A influência da composição da fase intergranular também pode ser observada neste trabalho. Para as amostras contendo diferentes razões $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TR}_2\text{O}_3$ (TR = Gd ou La), maiores concentrações de Al_2O_3 parecem resultar em superiores valores de dureza. Além disso, a utilização do concentrado do óxido de lantânio (amostra 50A50LC) levou à formação de materiais de maior dureza, em comparação com a amostra 50A50L, embora esta apresente densidade superior. Isto indica que a adição de mais de um óxido de terras raras, em vez de La_2O_3 puro, gera componentes de maior dureza, provavelmente por formar uma menor quantidade de fase intergranular ou por formar uma fase intergranular mais dura. Entretanto, analisando os resultados das amostras 50A50L e 50ALG, com adições de Gd_2O_3 , La_2O_3 e Al_2O_3 , a influência da mistura dos óxidos de terras

raras não é evidenciada, talvez devido à maior diferença de densidade entre as amostras; o efeito da porosidade pode ter anulado o efeito da composição.

Tabela 10: Dureza Vickers (H_v).

Amostra	Dureza (GPa)
Amostras contendo $Gd_2O_3 + Al_2O_3$	
75A25G	$13,1 \pm 0,3$
50A50G	$11,7 \pm 0,5$
25A75G	$9,5 \pm 0,3$
Amostras contendo $La_2O_3 + Al_2O_3$	
75A25L	$12,7 \pm 0,3$
50A50L	$13,7 \pm 0,5$
25A75L	$13,1 \pm 0,2$
Amostras contendo mistura de óxidos de terras raras	
50A50LC	$13,8 \pm 0,6$
50ALG	$13,1 \pm 0,4$
Amostras tratadas por HIP	
50A50G	$13,0 \pm 0,3$
50A50L	$14,6 \pm 0,4$
50A50LC	$15,1 \pm 0,4$
50ALG	$15,6 \pm 0,3$

4.5.2. Tenacidade à Fratura

A Tabela 11 apresenta a variação dos valores de tenacidade à fratura (K_{Ic}) das amostras nas diferentes condições estudadas. A partir destes resultados, observa-se que

todas as amostras obtidas por sinterização normal alcançaram valores de K_{Ic} dentro da faixa esperada, sendo superiores a $4 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Tabela 11: Tenacidade à fratura (K_{Ic}).

Amostra	K_{Ic} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
Amostras contendo $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	
75A25G	$4,5 \pm 0,6$
50A50G	$5,1 \pm 0,7$
25A75G	$6,3 \pm 0,7$
Amostras contendo $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	
75A25L	$4,2 \pm 0,6$
50A50L	$4,6 \pm 0,6$
25A75L	$4,5 \pm 0,8$
Amostras contendo mistura de óxidos de terras raras	
50A50LC	$5,0 \pm 0,7$
50ALG	$4,8 \pm 0,6$
Amostras tratadas por HIP	
5A50G	$4,4 \pm 0,5$
50A50L	$3,9 \pm 0,3$
50A50LC	$4,2 \pm 0,5$
50ALG	$4,1 \pm 0,4$

Como pode ser visto pela Figura 40, as trincas induzidas nas amostras por meio de um penetrador Vickers, desviam-se levemente de uma linha reta, indicando que elas se propagam transgranular e intergranularmente^{76,83}. As variações nos valores de tenacidade à fratura podem ser atribuídas às propriedades da fase secundária, peculiares a cada amostra, que irão determinar o grau de fratura trans e intergranular e a extensão da deflexão da trinca.

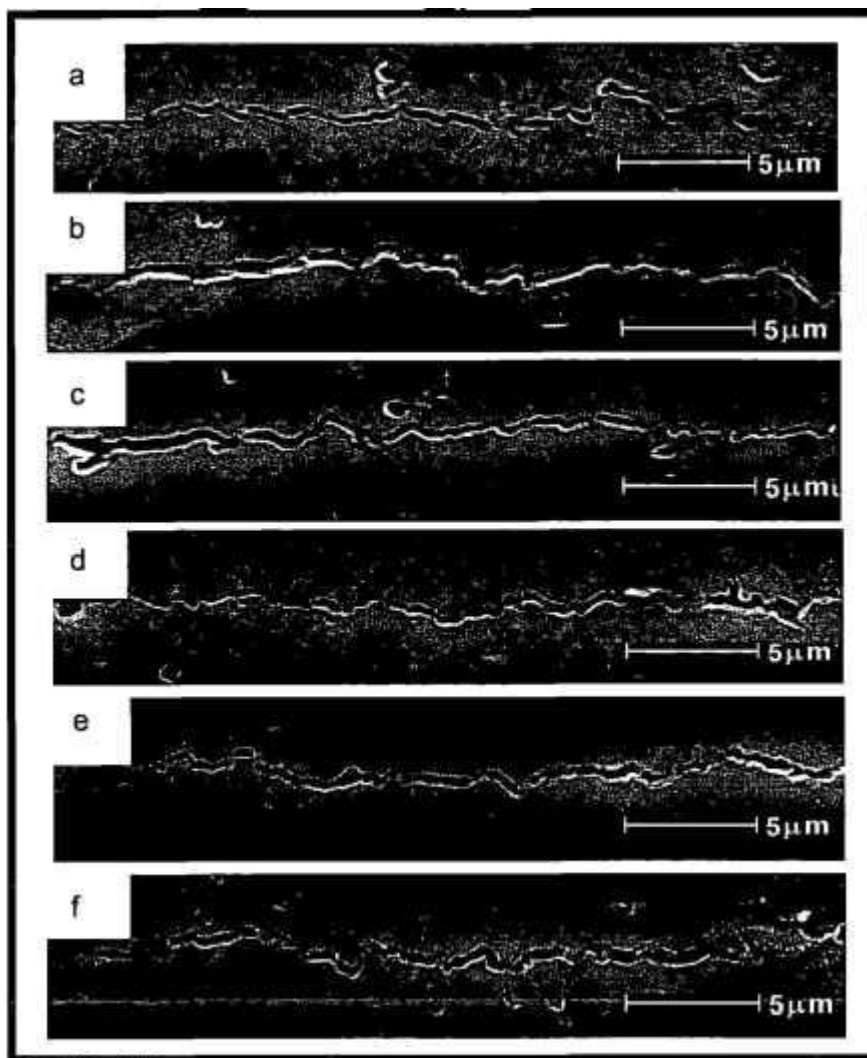


Figura 40: Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a propagação da trinca em (a) 25A75G, (b) 50A50G, (c) 75A25G; (d) 25A75L, (e) 50A50L e (f) 75A25L.

Os fatores descritos no Item 2.5.2.1 deste trabalho parecem realmente exercer influência significativa sobre a tenacidade à fratura do material. Apesar dos valores de K_{Ic} não terem sofrido grandes alterações para as amostras contendo diferentes concentrações de Al_2O_3 e La_2O_3 , o efeito do teor de Al_2O_3 pode ser verificado por meio das amostras dopadas com Al_2O_3 e Gd_2O_3 . No caso das amostras deste grupo, a tenacidade à fratura atingiu valores mais elevados conforme o teor de Al_2O_3 foi reduzido, pois baixas concentrações de alumina possibilitam a formação de uma interface mais frágil, induzindo a propagação da trinca intergranularmente, como esclarecido anteriormente.

As amostras 50A50LC, 50ALG e aquelas contendo $Gd_2O_3 + Al_2O_3$, obtidas por sinterização normal, atingiram maior tenacidade à fratura que aquelas contendo $La_2O_3 + Al_2O_3$. Isto ocorreu, provavelmente, porque quando se utiliza Gd_2O_3 ao invés de La_2O_3 ou quando se adiciona mais de um óxido de terras raras juntamente com La_2O_3 e Al_2O_3 , promove-se a formação de uma microestrutura composta por um vidro de alta resistência mecânica e por grãos de maior razão de aspecto média. Existem vários trabalhos que correlacionam a tenacidade à fratura do material com sua microestrutura, e a maioria concluiu que uma microestrutura composta por grãos alongados possuem maior K_{Ic} , por aumentar a amplitude de deflexão da trinca⁸⁴⁻⁸⁶.

O efeito da razão de aspecto pode ser constatado, comparando-se as amostras obtidas por sinterização normal com as amostras de mesma composição prensadas isostaticamente a quente. Além da razão de aspecto dos grãos, o tratamento na HIP causa, freqüentemente, redução na tenacidade à fratura, em virtude de tensões térmicas introduzidas pelo próprio tratamento térmico e/ou diferenciais elevados de dilatação entre as fases preexistentes e possíveis fases cristalizadas¹⁰. Como não houve cristalização da fase amorfa após o tratamento por HIP, atribui-se a redução de K_{Ic} ao arredondamento dos grãos, ou seja, à diminuição da razão de aspecto.

4.6. Estudo de Oxidação

A Figura 41 mostra a relação entre o ganho de massa específica e o tempo de oxidação, a 1400°C, das amostras de composição 50A50G, 50A50L, 50A50LC e 50ALG sinterizadas e prensadas isostaticamente a quente. O comportamento de oxidação das amostras ajusta-se a uma lei de velocidade parabólica (Equação 18), indicando que a cinética de oxidação é controlada por difusão.

$$(\Delta m/A)^2 = kt \quad (18)$$

onde $\Delta m/A$ é o ganho de massa por unidade de área, k é a constante de velocidade e t é o tempo de exposição.

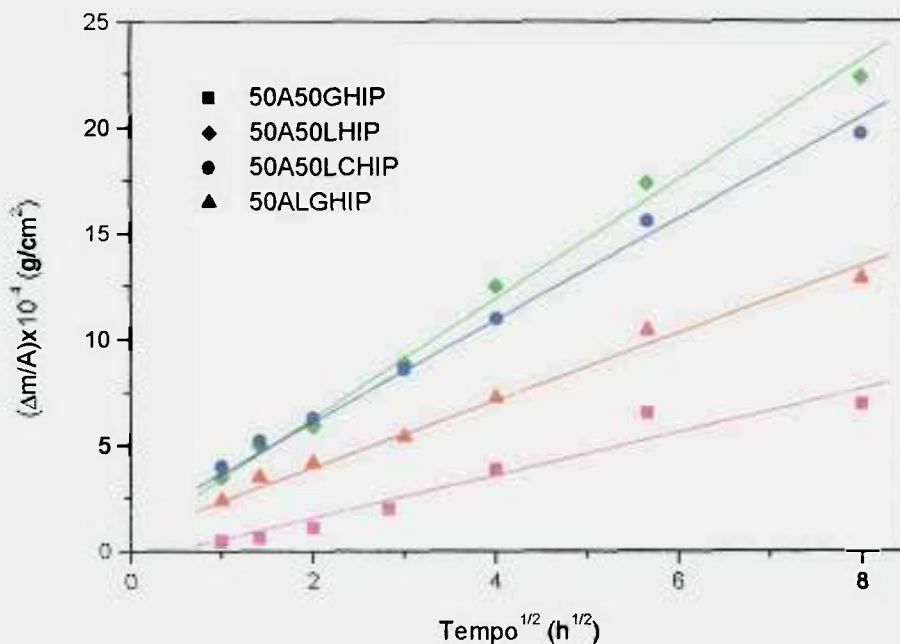


Figura 41: Ganho de massa específica em função do tempo de oxidação, a 1400°C.

O ganho de massa específica no decorrer do tempo, para as quatro composições investigadas, é apresentado na Tabela 12, e as constantes cinéticas, determinadas pela inclinação das curvas da Figura 41, são mostradas na Tabela 13.

Tabela 12: Ganho de massa por unidade de área em função do tempo.

$\Delta m/A$ (10^{-4}g/cm^2)				
Tempo (h)	50A50GHIP	50A50LHIP	50A50LCHIP	50ALGHIP
1	0,447	3,474	3,985	2,364
2	0,603	4,982	5,185	3,447
4	1,077	5,895	6,241	4,109
9	1,954	8,807	8,544	5,356
16	3,846	12,471	10,915	7,209
32	6,473	17,366	15,533	10,350
64	6,915	22,362	19,695	12,798

Tabela 13: Constante cinética para as diferentes amostras estudadas.

Amostra	k ($10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$)
50A50GHIP	1,01
50A50LHIP	2,82
50A50LCHIP	2,40
50ALGHIP	1,58

A partir dos resultados da Figura 41 e das Tabelas 12 e 13, observa-se que, dentre as quatro amostras estudadas, aquelas de composições 50A50G e 50ALG foram as que apresentaram menor ganho de massa e menor constante cinética. Isto indica que a utilização de Gd_2O_3 ao invés de La_2O_3 , propicia a obtenção de cerâmicas de nitreto de silício com maior resistência à oxidação. Além disso, verifica-se que a composição contendo concentrado de La_2O_3 (amostra 50A50LC) tem maior resistência à oxidação que aquela contendo La_2O_3 puro.

Vários estudos de oxidação de nitreto de silício com adições de diferentes óxidos de terras raras vêm sendo realizados, e a maioria deles conclui que a resistência à oxidação destas cerâmicas está relacionada com a refratariedade da fase intergranular formada^{46,66,70}. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a composição da fase secundária influencia de forma significativa a resistência à oxidação.

Os melhores resultados obtidos para as amostras contendo Gd_2O_3 podem ser atribuídos ao menor raio do cátion Gd^{3+} , em relação ao La^{3+} . Vidros de sílica contendo terras raras com raio iônico pequeno, apresentam viscosidades superiores a vidros contendo cátions maiores. Além disso, o pequeno raio do Gd^{3+} torna este cátion mais estável que o cátion La^{3+} na fase intergranular, reduzindo sua migração dos contornos de grão para a superfície⁷¹.

Morais²⁶ estudando a oxidação em nitreto de silício aditivado com Y_2O_3 ou concentrado de Y_2O_3 , entre 1200 e 1400°C, também observou que a resistência à oxidação depende da viscosidade da fase intergranular. Nesse estudo, foram determinadas as energias de ativação e as velocidades de reação para as amostras estudadas. As energias de ativação foram as mesmas para as duas amostras, mas a velocidade de reação foi maior para a amostra dopada com Y_2O_3 puro. Morais justificou estes resultados com base no modelo de Gogotsi e Backhaus-Ricoult, relacionando a energia de ativação com a dissolução do nitreto de silício na fase vítrea da camada oxidada, e a velocidade de reação à penetração desse vidro nos contornos de grão. Desta forma, a menor velocidade de reação da amostra contendo concentrado de Y_2O_3 foi atribuída à maior viscosidade da fase intergranular, devido à presença de terras raras de pequeno raio iônico. Esta alta viscosidade dificultou a penetração do vidro nos contornos de grão do nitreto de silício.

Assim, a adição de qualquer outro cátion de terras raras, sozinho ou juntamente com La_2O_3 (como no caso de 50A50LC), acaba resultando em materiais com maior resistência à oxidação do que quando se utiliza La_2O_3 puro.

Outro possível fator que pode ter conduzido à maior resistência à oxidação das amostras 50A50G e 50ALG é a cristalização de fases nos contornos de grão destas amostras durante o ensaio.

Os difratogramas de raios X da superfície das amostras oxidadas, após 64 horas (Figura 42), mostram que as fases β - Si_3N_4 e α -cristobalita estão sempre presentes. Na

amostra de composição 50A50G, grande parte da camada de óxido cristalizou-se na fase $Gd_3Al_5O_{12}$ (JCPDS 24-65). Os compostos com fórmula geral $TR_3Al_5O_{12}$ cristalizam na estrutura tipo granada e são mais estáveis quanto menor for o raio iônico do elemento lantanídeo⁷⁷.

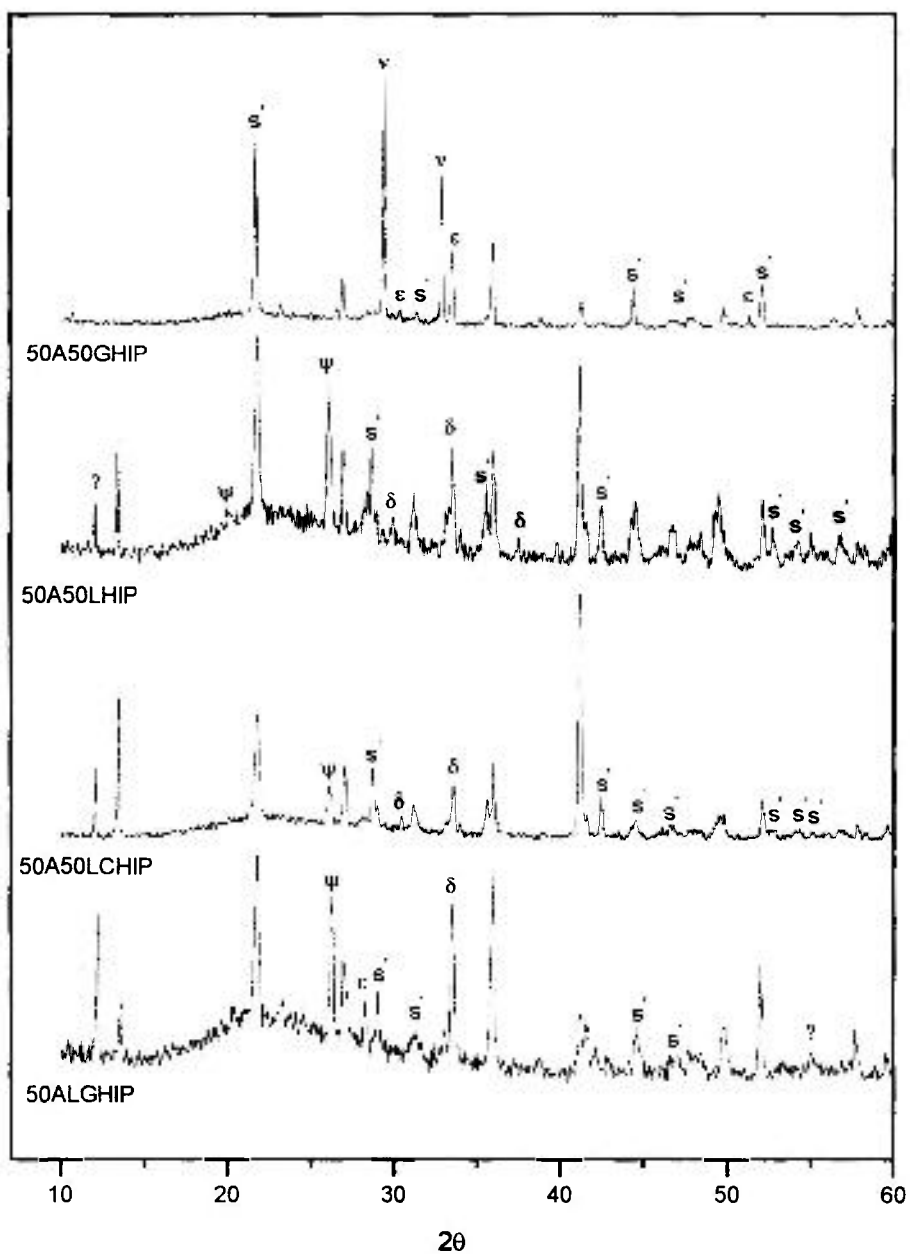


Figura 42: Difractogramas de raios X da superfície das amostras oxidadas a 1400°C, após 64 horas, s' α -cristobalita, v $Gd_3Al_5O_{12}$, ε $Gd_2Si_2O_7$ (ortorrômbico), Ψ $La_2Si_2O_7$ (monoclinico), δ $La_2Si_2O_7$ (de sistema desconhecido). Os picos sem identificação, são os picos de β - Si_3N_4 e ? fase não identificada.

Em todas as composições, foram identificados picos de dissilicatos de terras raras com diferentes intensidades relativas. No caso das amostras contendo La_2O_3 , o $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ apresentou-se em duas formas polimórficas, sendo uma delas monoclinica (JCPDS 40-234) e a outra de sistema cristalino desconhecido (JCPDS 35-223), como pode ser visto pela Figura 42. Para a amostra 50A50G, formou-se o dissilicato $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, de estrutura ortorrômbica (JCPDS 24-65). Já a amostra aditivada com La_2O_3 e Gd_2O_3 formou todos os dissilicatos acima relacionados: $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ortorrômbico) e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (de sistema desconhecido e monoclinico).

Os dissilicatos são resultado da migração dos íons La^{3+} e Gd^{3+} da fase intergranular para a superfície durante o ensaio, conforme descrito anteriormente e mostrado pela análise de EDS (Figura 43). Por meio da análise de EDS, observa-se também que, além dos cátions de terras raras, houve migração de Al^{3+} , advindo de Al_2O_3 utilizado como aditivo de sinterização em todas as amostras.

A Figura 44 mostra a microestrutura da superfície oxidada para as diferentes amostras. A partir desta figura, observa-se que as microestruturas mudam bastante em função do aditivo utilizado. No caso da amostra 50A50G (Figura 44a), sua camada de óxido é composta por cristais com elevada razão de aspecto.

A amostra contendo La_2O_3 puro (Figura 44b) apresenta uma microestrutura formada por uma maior quantidade de cristais de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, em comparação com a amostra contendo concentrado de La_2O_3 (Figura 44c), possivelmente devido à alta concentração de cátions La^{3+} e à menor viscosidade da camada de óxido.

Além disso, a partir das micrografias e dos difratogramas das amostras 50A50L e 50A50LC, observa-se que as fases cristalizadas foram as mesmas, mas houve diferenças quanto ao formato dos cristais. Cristais mais alongados foram formados na camada oxidada da amostra contendo concentrado de La_2O_3 (50A50LC), provavelmente devido à maior viscosidade do vidro formado na superfície oxidada, que pode ter induzido o crescimento dos cristais somente nas direções mais favoráveis energeticamente, resultando em cristais com maior razão de aspecto⁷¹.

A microestrutura da amostra 50ALG (Figuras 44d e 44e), contendo Gd_2O_3 e La_2O_3 , é constituída por cristais com maior e menor razões de aspecto.

Observou-se, ainda, que todas as microestruturas apresentam trincas associadas à diferença de expansão térmica entre a superfície interna e a camada oxidada ou à variação volumétrica devido à transformação da fase amorfa para fase cristalina, durante o processo de resfriamento^{26,66}.

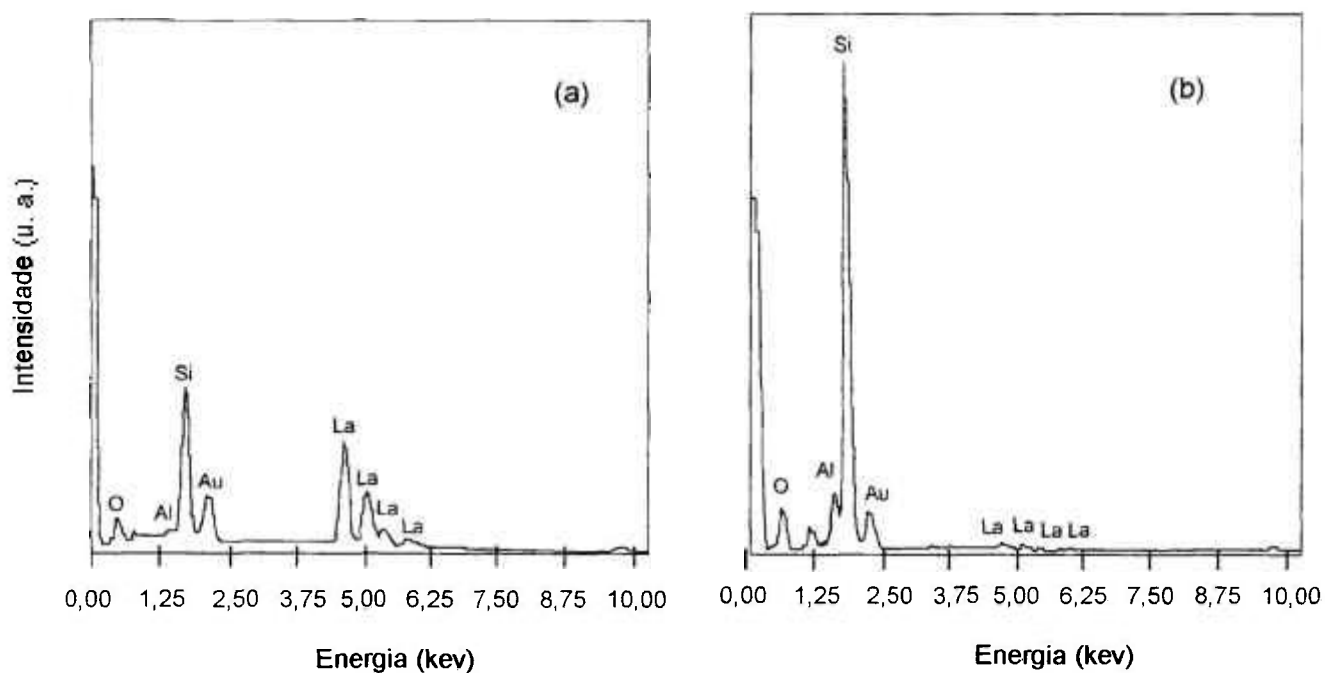
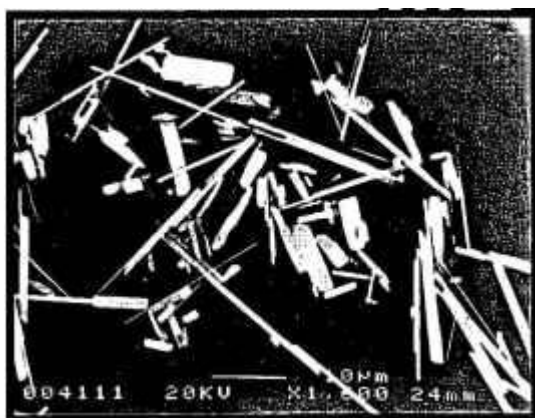
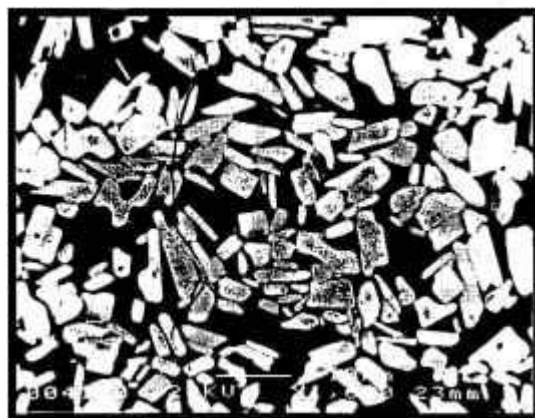


Figura 43: Composição (a) dos cristais e (b) da matriz vítrea presentes na superfície da amostra 50A50LC, após 64 horas de exposição.



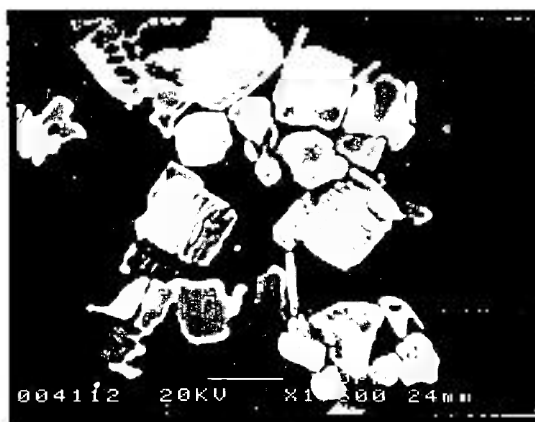
(a)



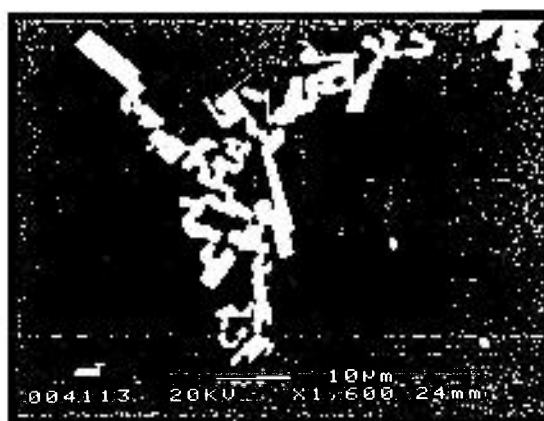
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 44: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados da superfície oxidada das amostras (a) 50A50GHIP, (b) 50A50LHIP, (c) 50A50LCHIP, (d) e (e) 50ALGHIP, após 64 horas de exposição.

5. CONCLUSÕES

Pequenas quantidades de Gd_2O_3 e/ou La_2O_3 podem ser significativamente eficientes quando combinadas com Al_2O_3 , conduzindo à formação de materiais densos, com completa transformação $\alpha \rightarrow \beta$, dependendo da composição empregada.

A presença de Al_2O_3 influenciou não só o grau de densificação, mas também as propriedades do material sinterizado, como consequência direta da elevada densidade conferida e da própria presença do cátion Al^{3+} na fase intergranular. Altos teores de Al_2O_3 resultaram numa microestrutura constituída por grãos grandes e pequenos, e conduziram a maiores valores de dureza, mas diminuíram a tenacidade à fratura do material.

Amostras contendo Gd_2O_3 apresentaram melhores propriedades do que aquelas contendo La_2O_3 , apesar de terem atingido menores valores de densidade. A utilização de Gd_2O_3 eleva a temperatura de formação de líquido, os valores de tenacidade à fratura e a resistência à oxidação. Estes resultados podem ser atribuídos ao menor raio iônico do Gd^{3+} em relação ao La^{3+} , que leva à formação de fases mais refratárias nos contornos de grão.

A influência do raio iônico foi também observada na composição contendo concentrado de La_2O_3 e naquela contendo adições de $Gd_2O_3 + La_2O_3$. Tais composições levaram ao desenvolvimento de uma microestrutura composta por grãos com maior razão de aspecto, em virtude da maior viscosidade da fase líquida, além de apresentarem maiores valores de tenacidade à fratura e maior resistência à oxidação, que as amostras contendo La_2O_3 puro.

A introdução de cátions de terras raras com raio pequeno aumentou a resistência à oxidação de cerâmicas de nitreto de silício com aditivos, devido a dois prováveis fatores. O primeiro deles é a maior viscosidade do vidro formado na camada oxidada, e o segundo, é a maior estabilidade das terras raras de raio iônico pequeno nos contornos de grão.

A prensagem isostática a quente, após sinterização normal, influenciou não só a densidade do produto final, mas também o tamanho e a forma dos grãos. Devido ao aumento de densidade, ocorreu um incremento nos valores de dureza. Em função da diminuição da razão de aspecto dos grãos de nitreto de silício, houve uma redução da tenacidade à fratura. Portanto, a prensagem isostática a quente, nas condições estudadas neste trabalho, tende a gerar corpos com maiores valores de dureza, mas com menores valores de tenacidade à fratura.

Cerâmicas de nitreto de silício aditivadas com Gd_2O_3 apresentaram resultados superiores às aquelas dopadas com concentrado de La_2O_3 ou com mistura $Gd_2O_3 + La_2O_3$, que por sua vez apresentaram resultados superiores às aquelas dopadas com La_2O_3 puro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics*. New York, N.Y.: John Wiley, 1997.
- 2 – SWAIN, M.V. *Structural and Properties of Ceramics*. New York, N.Y.: VCH, 1994 (Materials Science and Technology. 11).
- 3 – HAMPSHIRE, S. *Engineering Properties of Nitrides*. In: SCHNEIDER, S.J. Ceramics and Glasses. [S.l.]: ASM International, 1991. p. 813-820 (Engineered Materials Handbook, 4).
- 4 - BARSOUM, M. *Fundamentals of Ceramics*. New York: McGraw-Hill, 1997.
- 5 - ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WÖTTING, G. Review-Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride. *J. Mater. Sci.*, v. 22, p. 3041-3085, 1987.
- 6 - 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.
- 7 – HIROSAKI, N.; OKADA, A; MATOBA, K. Sintering of Si_3N_4 with the Addition of Rare-Earth Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n.3, C-144-C-147, 1988.
- 8 – GREIL, P.; BRESSIANI, J.C.; PETZOW, G. Crystallization of Y-Al-Garnet in Pressureless Sintered β -Sialon Materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMIC COMPONENTS FOR ENGINE, October 17-21, 1983, Hakone. *Proceedings...Tokyo: KTK Scientific, 1984. P. 228-235.*
- 9 – LIU, M.; NASSER, N. The Microstructure and Boundary Phases of In-Situ Reinforced Silicon Nitride. *Mater. Sci. Eng.*, v. A254, p. 242-252, 1998.

- 10 - SILVA, R.R. F. ***Cinética de Sinterização e Desgaste de Pastilhas de Corte do Sistema $Si_3N_4-CeO_2-AIN$*** . Portugal: 1994. Tese (Doutoramento) - Universidade de Aveiro.
- 11 – HUANG, Z.K.; ROSENFLANZ, A.; CHEN, I.W. Pressureless Sintering of Si_3N_4 Ceramic using AIN and Rare-Earth Oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 5, p. 1256-1262, 1997.
- 12 - MORRISON, R.; BOYD, E R. ***Química Orgânica***. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.
- 13 - WANG, C.M.; PAN, X.; RÜHLE, M. Review-Silicon Nitride Crystal Structure and Observations of Lattice Defects. **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 5281-5298, 1996.
- 14 – DUAİLÍBÍ FILHO, J. ***Efeito da Adição do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício***. São Paulo: 1994. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
- 15 – LIANG, J.; TOPOR, L.; NAVROTSKY, A.; MITOMO, M. Silicon Nitride: Enthalpy of Formation of the α - and β -Polymorphs and the Effect of C and O Impurities. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 5, p. 1959-1968, 1999.
- 16 – GRIEVESON, P.; JACK, K.H.; WILDE, S. ***Special Ceramics***. Manchester: George Faulkner Press, 1968.
- 17 – GALASSO, F.; KUNTZ, L.; CROFT, W.J. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, 1972 apud WANG, C.M.; PAN, X.; RÜHLE, M. Review-Silicon Nitride Crystal Structure and Observations of Lattice Defects. **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 5281-5298, 1996.
- 18 – NIIHARA, K.; HIRAI, T. Chemical Vapor-Deposited Silicon-Nitride.3. Structural Features. **J. Mater. Sci.**, v. 12, n. 6, p. 1233, 1977.
- 19 - SCHOENUNG, J.M. Analysis of Economics of Silicon Nitride Powder Production. **Ceram. Bull.**, v. 70, n. 1, p. 112-116, 1991.

- 20 – SOMITA, S.; MITOMO, M.; YOSHIMURA, M. *Silicon Nitride*. 1. London: Elsevier Applied Science, 1989.
- 21 – LEE, D.; KANG, S.J.; PETZOW, G.; YOON, D.N. Effect of α to β (β') Phase Transition on the Sintering of Silicon Nitride Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 3, p. 767-769, 1990.
- 22 - WÖTTING, G.; ZIEGLER, G. Influence of Powder Properties and Processing Conditions on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Si_3N_4 . *Ceram. Int.*, v. 10, n. 1, p. 18-22, 1984.
- 23 – KOSTIC, Z.G.; STEFANOVIC, P.L.; PAVLOVIC, P.B. Thermodynamic Consideration of Si-N and Si-H-N Systems for Silicon Nitride Powder Production in Thermal Plasma. *Ceram. Int.*, v. 22, p. 179-186, 1996.
- 24 – LEE, H.J.; EGUCHI, K.; YOSHIDA, T. Preparation of Ultrafine Silicon Nitride, and Silicon Nitride and Silicon Carbide Mixed Powders in a Hybrid Plasma. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 11, p. 3356-3362, 1990.
- 25 - SHUQUAN, L.; BAIYUN, H.; ZIQIAO, Z. Silicon Nitride Powder, Synthesized by Thermal Plasma Method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 6, n. 3, p. 101-102, 1996.
- 26 – MORAIS, S.D. *Cinética e Mecanismo de Oxidação de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício com Adição de Terras Raras*. São Paulo: 1998. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
- 27 - TAJIMA, Y. Development of High Performance Silicon Nitride Ceramics and their Applications. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 287, p. 189-196, 1993.
- 28 – PULLUM, O.J.; LEWIS, M.H. The Effect of Process Atmosphere on the Intergranular Phase in Silicon Nitride Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 1271-1275, 1996.

- 29 – GERMAN, R.M. *Fundamentals of Sintering*. In: SCHNEIDER, S.J. *Ceramics and Glasses*. [S.I.]: ASM International, 1991. p. 260-269 (Engineered Materials Handbook, 4).
- 30 – BROOK, R.J. (ed.); CAHN, R.W. (ed.); BEVER, M.B. (ed.) *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- 31 – SMITH, W.F. *Principles of Materials Science and Engineering*. New York, N.Y.: Mc Graw-Hill, 1996.
- 32 – PEREIRA da SILVA, A. G., ALVES Jr, C. A Sinterização Rápida: Sua Aplicação e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização. *Cerâmica*, v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998.
- 33 – KWON, O-H. *Liquid-Phase Sintering*. In: SCHNEIDER, S.J. *Ceramics and Glasses*. [S.I.]: ASM International, 1991. p. 285-290 (Engineered Materials Handbook, 4).
- 34 – SHAW, T.M. Model for Effect of Powder Packing on the Driving Force for Liquid-Phase Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 3, p. 664-670, 1993.
- 35 – KINGERY, W.D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.*, v. 30, n. 3, 1959.
- 36 – KNON, O.H.; MESSING, G.L. A Theoretical Analysis of Solution-Precipitation Controlled Densification During Liquid Phase Sintering. *Acta. Metall. Mater.*, v. 39, n. 9, p. 2059-2068, 1991.
- 37 – WÖTTING, G.; ZIEGLER, G. Powder Characteristics and Sintering Behaviour of Si_3N_4 -Powders. *Powd. Metall. Intern.*, v.18, n.1, p. 25-32, 1986.
- 38 – SIGULINSKI, F.; BOSKOVIC, S. Phase Composition and Fracture Toughness of Si_3N_4 - ZrO_2 with CeO_2 Additions. *Ceram. Int.*, v. 25, p. 41-47, 1999.
- 39 – MITOMO, M.; IZUMI, F.; HORIUCHI, S.; MATSUI, Y. Phase Relationships in the System Si_3N_4 - SiO_2 - La_2O_3 . *J. Mater. Sci.*, v. 17, p. 2359-2364, 1982.

- 40 – OLSSON, O.; EKSTRÖM, T. HIP-Sintered β - and Mixed α - β Sialons Densified with Y_2O_3 and La_2O_3 Additions. **J. Mater. Sci.**, v. 25, p. 1824-1832, 1990.
- 41 – PARK, H.; KIM, H.; NIIHARA, K. Microstructure Evolution Mechanical Properties of Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a Sintering Additive. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 3, p. 750-756, 1997.
- 42 – LEE, M.; LEE, W.; KOH, Y.; CHOI, J.; KIM, H. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Gas-Pressure-Sintered Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a Sintering Aid. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 5, p. 1904-1909, 1999.
- 43 - GOTO, Y.; THOMAS, G. Microstructure of Silicon Nitride Ceramics Sintered with Rare-Earth Oxides. **Acta. Metall. Mater.** v. 43, n. 3, p. 923-930, 1995.
- 44 - SUN, W.Y.; TU, H.Y.; WANG, P.L.; YAN, D.S. Nitrogen-Rich Liquid Phase Regions in the Ln-Si-Al-O-N (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Yb) Systems. **J. Euro. Ceram. Soc.** V. 17, p. 789-796, 1997.
- 45 – SHELBY, J.E.; KOHLI, J.T. Rare-Earth Aluminosilicate Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n.1, p. 39-42, 1990.
- 46 – CHOI, H., LIM, Y.; LEE, J. High Temperature Strength and Oxidation Behaviour of $Er_2Si_2O_7$ - Si_3N_4 Ceramics. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 15, p. 282-284, 1996.
- 47 – ZANOTO, E.D., JR MIGLIORE, A.R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v. 37, n. 247, p. 7-16, 1991.
- 48 – BAUCCIO, M. **ASM Engineering Materials Reference Book**. [S.l.]: Materials Park, 1994.
- 49 – CUNHA, P.A.; NETO, F.P.; CAIRO, C.A.A.; MELO, F.C.L., DEVEZAS, T. Correção de Ensaio Uniaxiais e Biaxiais para Avaliação de Propriedades Mecânicas de Cerâmicos Avançados. **Cerâmica**, v. 33, n. 210, p. 159-162, 1987.
- 50 – MARSHALL, D.B.; RITTER, J.E. Reliability of Advanced Structural Ceramics and Matrix Composites – A Review. **Ceramic Bulletin**, v. 66, n. 2, p. 309-317, 1987.

- 51 – DIETER, G.E. *Metalurgia Mecânica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1981.
- 52 - 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.
- 53 – PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers Indentation Fracture Toughness Test: Part 2. Application and Critical Evaluation of Standardized Indentation Toughness Equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p. 961-976, 1989.
- 54 - MCCOLM, I.J. *Ceramic Hardness*, New York and London: Plenum Press, 1990.
- 55 - QUINN, J.B.; QUINN, G.D. Indentation Brittleness of Ceramics: A Fresh Approach. *J. Mater. Sci.* v. 32, p. 4331-4346, 1997.
- 56 - ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 64, n. 9, p. 533-542, 1981.
- 57 – PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers Indentation Fracture Toughness Test: Part 1. Review of Literature and Formulation of Standardized Indentation Toughness Equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p. 865-872, 1989.
- 58 – COOK, R.F.; PHARR, G.M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 4, p. 787-817, 1990.
- 59 – LAW, B.R.; SWAIN, M.V. *J. Mater. Sci.*, v. 10, 1975 apud - YURKOV, A.L.; BREVAL, E.; BRADT, R.C. Cracking During Indentation in Sialon-Based Ceramics: Kinetic Microhardness and Acoustic Emission. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 15, p. 987-990, 1996.
- 60 - YURKOV, A.L.; BREVAL, E.; BRADT, R.C. Cracking During Indentation in Sialon-Based Ceramics: Kinetic Microhardness and Acoustic Emission. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 15, p. 987-990, 1996.

- 61 – BECHER, P.F.; SUN, E.Y.; PLUCKNETT, K.P.; ALEXANDER, K.B.; HSUEH, C.; LIN, H.; WATERS, S.B.; WESTMORELAND, C.G.; KANG, E.; HIRAO, K.; BRITO, M.E. Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I. Effects of Grain Shape and Size. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 11, p. 2821-2830, 1998.
- 62 – FABER, K.T.; EVANS, A.G. Crack Deflection Process – I. Theory. *Acta Metall.*, v. 31, n. 4, p. 565-576, 1983.
- 63 - SUN, E.Y.; BECHER, P.F.; PLUCKNETT, K.P.; HSUEH, C.; ALEXANDER, K.B.; WATERS, S.B.; HIRAO, K.; BRITO, M.E. Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effects of Ittria and Alumina Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 11, p. 2831-2840, 1998.
- 64 – BECHER, P.F.; SUN, E.Y.; HSUEH, C.H.; ALEXANDER, K.B.; HWANG, S.L.; WATERS, S.B.; WESTMOULAND, C.G. Debonding of Interfaces Beta-Silicon Nitride Whiskers and Si-Al-Y Oxynitrides Glasses. *Acta Mater.*, v. 44, p. 3881, 1996.
- 65 – NAKAYASU, T.; YAMADA, T.; TANAKA, I.; ADACHI, H.; GOTO, S. Calculation of Grain-Boundary in Rare-Earth-Doped β -Si₃N₄. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 3, p. 565-570, 1998.
- 66 - CINIBULK, M.K.; THOMAS, G. Oxidation of Rare-Earth Disilicate-Silicon Nitride Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2044-2048, 1992.
- 67 – HEUER, A.H.; LOU, V.L.K. Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 10, p. 2785-3128, 1990.
- 68 – MIESKOWSKI, D.M.; SANDERS, W.A. Oxidation of Silicon Nitride Sintered with Rare-Earth Oxide Additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 68, n. 7, p. C160-C163, 1985.
- 69 – RAMESH, P.B.; HAMPSHIRE, S.; POMEROY, M.J. Kinetics of Weight Changes and Morphological Developments During Oxidation of Pressureless Sintered β -SIALONS. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 17, p. 1901-1909, 1997.

- 70 – MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A. High Oxidation Resistance of Hot Pressed Silicon Nitride Containing Ytria and Lanthania. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 2313-2321, 1998.
- 71 – MORAIS, D.S.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Transformações de Fase Durante a Oxidação de Cerâmicas de Nitreto de Silício. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, Dezembro, 1998, Curitiba, **Anais...**
- 72 – ROCHERULLE, J.; VERDIER, P.; LAURENT, Y. Preparation and Properties of Gadolinium Oxide and Oxynitride Glasses. **Mater. Sci. Technol.**, v. B2, p. 265-268, 1989.
- 73 – MURAKAMI, Y.; YAMAMOTO, H. Phase Equilibria and Properties of Glasses in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 101, n. 1, p. 1101-1106, 1993.
- 74 – KOLITSCH, U.; SEIFERT, H.J.; ALDINGER, F. Phase Relationships in the System $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **J. Alloys Comp.**, v. 257, p. 104-114, 1997.
- 75 – KOLITSCH, U.; SEIFERT, H.J.; ALDINGER, F. Phase Relationships in the Systems $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (RE = Rare Earth Element, Y, and Sc). **J. Phase Equilib.**, v. 19, n. 5, p. 426-433, 1998.
- 76 – TANI, E.; UMEBAYASHI, S.; KISHI, K.; NISHIJIMA, M. Gas-Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5 wt% Rare Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure. **Am Ceram. Soc. Bull.**, v. 65, n. 9, p. 1311-1315, 1986.
- 77 – ZENG, J.; TANAKA, I.; MIYAMOTO, Y.; YAMADA, O.; NIIHARA, K. Densification and Microstructure Development of Silicon Nitride-Silica During Hot Isostatic Pressing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 1, p. 148-152, 1992.
- 78 – ERSTRÖM, T.; OLSSON, P.O. Pressureless Sintering of Sialon Ceramics with Mixed $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Additions. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 8, p. 1067-1070, 1989.

- 79 – 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, n. 2, p. 329-335, 1997.
- 80 – HUANG, J.L.; DIN, L.M.; LU, H.H.; CHAN, W.H. Effects of Two-Step Sintering on the Microstructure of Si_3N_4 . **Ceram. Int.**, v. 22, p. 131-136, 1996.
- 81 – GRESKOVICH, C; YEH, H.C. Hardness of Dense β - Si_3N_4 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 2, p.657-659, 1983.
- 82 – BODUR, C.T. R-Curves of an Ytria- and Alumina-Doped Hot-Pressed Silicon Nitride Ceramic at 1200°C and Room Temperature. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p.980-988, 1995.
- 83 – SAJGALIK, P.; DUSZA, J.; HOFFMANN, J. Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 78, n. 10, p. 2619-2624, 1995.
- 84 – PYZIK, A.J.; BEAMAN, D.R. Microstructure and Properties of Self-Reinforced Silicon Nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 76, n. 11, p. 2737-2744, 1993.
- 85 – HITOSAKI, N.; AKIMUND, Y.; Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness. **J. Am. Ceram. Soc.**; v. 76, n. 7, p. 1892-1895, 1993.