



## EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA SÍNTESE DE BETA-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

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

### RESUMO

*Partindo-se de alfa-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comercial, foram preparadas diferentes misturas, com a adição de óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo TR=Y, La ou Yb), que foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos (de 1750 °C a 1950 °C por tempos de 10 a 180 minutos) sob alta pressão de N<sub>2</sub> (60 MPa em prensa isostática a quente). Os aglomerados obtidos passaram por sucessivos tratamentos químicos para eliminação de fase vítrea e de possíveis compostos cristalinos residuais, de modo que, após estes tratamentos, pode-se caracterizar as partículas obtidas por difração de raios X e observação em microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Sob todas as condições estudadas, obteve-se partículas alongadas de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, podendo-se avaliar o efeito da composição e teor dos aditivos e do tratamento térmico nas características morfológicas das mesmas, por meio de análise dimensional quantitativa.*

Palavras-chave: nitreto de silício; síntese de β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; tratamento térmico; prensa isostática a quente, análise dimensional quantitativa.

## EFFECT OF PROCESSING VARIABLES ON THE SYNTHESIS OF BETA-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### ABSTRACT

*Using commercial alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, different mixtures were prepared, with the addition of oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, being TR=Y, La or Yb), that were submitted to different thermal treatments (1750 °C to 1950 °C for times from 10 to 180 minutes) under high pressure of N<sub>2</sub> (60 MPa in a hot isostatic press). The obtained agglomerates were processed by sequential chemical treatments for elimination of glassy phases and possible residual crystalline compositions. The aim of that procedure was for characterizing the particles by X-ray diffraction and observing them by scanning and also transmission electron microscopies. Elongated beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles have been obtained under these experimental conditions. Moreover could be evaluated the effect of the composition and amount of the additive and of the thermal treatment in the morphologic characteristics of the same ones, through quantitative dimensional analysis.*

Key-words: silicon nitride; synthesis; thermal treatment; hot isostatic press; quantitative dimensional analysis.



## INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 70, sabe-se que para cerâmicas a base de nitreto de silício, a presença de grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  alongados permitem a obtenção de melhorias na tenacidade à fratura do material<sup>[1]</sup>. Estes grãos  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , por apresentarem crescimento anisotrópico e serem, portanto, alongados, atuam de modo semelhante aos whiskers utilizados no reforço de compósitos, promovendo o surgimento de mecanismos atenuadores de tensão na ponta da trinca, ou seja, mecanismos tenacificadores. Atualmente sabe-se que a presença destes grãos alongados é condição necessária, mas não suficiente, para a tenacificação (reforço *in-situ*) do material; as características destes grãos como distribuição de tamanhos e razão de aspecto, além da energia de ligação da interface grão/fase vítrea são determinantes para a tenacificação do nitreto de silício<sup>[2-4]</sup>. O estreito controle das características microestruturais do nitreto de silício permite que sejam obtidos materiais com valores de  $K_{Ic}$  superiores a  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , ampliando assim o campo de aplicação deste material.

Dentre os diversos métodos propostos para o controle da microestrutura do nitreto de silício, destaca-se a adição de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com características morfológicas controladas (“seeding”)<sup>[5-9]</sup>: durante a sinterização ocorre a formação da fase líquida (oxinitreto), com a dissolução de partículas  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (predominantes no pó de partida) neste líquido; esta dissolução continuada provoca a saturação do líquido, com a conseqüente precipitação de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  que se dá em partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-existentes, fazendo com que as mesmas cresçam; deste modo a adição controlada de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  interfere na densidade de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-existentes e passíveis de experimentar crescimento<sup>[10]</sup>.

A obtenção de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  com morfologia controlada é, portanto, de grande interesse. Diversos métodos para a obtenção destas partículas são apresentados na literatura<sup>[11-17]</sup>, sendo que destes, o mais simples é o proposto por Hirao e co-autores<sup>[11]</sup> e desenvolvido posteriormente<sup>[12, 13]</sup>. No presente trabalho são apresentados resultados que procuram relacionar as características morfológicas das partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas com as respectivas composições e teores dos aditivos utilizados, de modo a se dispor de informações que permitam controlar o processo, e assim seja possível a obtenção de partículas com características desejadas.



## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de se obter partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiu-se de método desenvolvido por Hirao e co-autores<sup>[15]</sup> já citado, adaptando-o às condições experimentais disponíveis. Variou-se a composição do pó de partida e o tratamento térmico: as composições (Tabela I) Y7, Y3, L7 e Yb7 (com os números 7 e 3 indicando o percentual em mol dos aditivos), na forma de pós soltos, foram acondicionadas em cadinhos de BN e submetidas, em prensa isostática a quente (QIH-3 ABB Autoclave Systems, Inc.), aos seguintes tratamentos térmicos (temperatura/patamar), sempre sob pressão de  $\text{N}_2$  de 100 MPa:

- 1750 °C/60 minutos;
- 1850 °C/10 minutos; 1850 °C/60 minutos; 1850 °C/180 minutos;
- 1950 °C/60 minutos.

Tabela I – Composições estudadas, com percentual em peso.

Código	$\text{Si}_3\text{N}_4$ corr.(%) <sup>(*)</sup>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{La}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (%)
Y7	92,34	4,56	6,05		
Y3	95,16	2,08	2,76		
L7	87,05	4,44		8,51	
Yb7	85,51	4,36			10,13

(\*) – correção para o teor de 1,668 % em peso de  $\text{O}_2$ , considerando todo ele na forma de  $\text{SiO}_2$

Os códigos utilizados para a identificação dos pós sintetizados são os mesmos da Tabela I, ou seja, relacionados à composição do pó de partida, seguidos por 3 dígitos, sendo os dois primeiros relacionados à temperatura do tratamento (17, 18 e 19, indicando 1750 °C, 1850 °C e 1950 °C respectivamente), e o último dígito relacionado ao diferentes patamares utilizados (1=10 minutos, 2=60 minutos e 3=180 minutos). Por exemplo, o código L7-192 se refere a partículas obtidas a partir da composição L7, tratada a 1950 °C por 60 minutos.

Após o tratamento térmico o material foi desaglomerado em almofariz de alumina, passando pelo seguinte tratamento químico<sup>(31)</sup> para dissolução da fase



vítrea e de possíveis fases cristalinas, de modo a se obter as partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  individualizadas, livres de aglomeração:

- Solução concentrada 50% HF/50%  $\text{HNO}_3$ , mantida por 24 horas a 60 °C. (dissolução da fase vítrea residual);
- Solução concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mantida por 24 horas a 80 °C. (dissolução de possíveis compostos cristalinos dos aditivos);
- Solução diluída de HF, mantida por 24 horas a 60 °C. (dissolução da camada de sílica da superfície das partículas);
- Solução concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mantida por 24 horas a 60 °C. (remoção do HF adsorvido na superfície das partículas);

Entre cada uma destas etapas do tratamento, o material foi abundantemente lavado com água deionizada.

Após isso, os pós obtidos foram analisados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, sendo a partir das micrografias, analisados quantitativamente quanto às suas dimensões. Descrição mais detalhada do procedimento empregado neste estudo é apresentada na referência [18].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos térmicos aos quais foram submetidas as composições estudadas provocaram a completa transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ , como pode ser constatado por difratometria de raios X. Mesmo com os tratamentos menos severos (1750 °C/60 minutos e 1850 °C/10 minutos), não se observou a presença de picos de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , indicando que, caso esta fase esteja presente, seu percentual está abaixo do limite de detecção da técnica utilizada. Na figura 1 são apresentados difratogramas das composições tratadas a 1750 °C, contendo apenas picos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Após o tratamento térmico, as partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresentaram-se ligadas umas às outras pela fase vítrea, formando aglomerados na forma de “colônias”. Na figura 2 é apresentada micrografia do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado como pó de partida ( $> 96\%$  de fase  $\alpha$ ,  $D_{50} = 0,66 \mu\text{m}$ ), e na figura 3 são apresentados exemplos de aglomerados de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidas a partir de diferentes composições, e sob diferentes tratamentos térmicos. Observa-se visualmente as diferenças morfológicas provocadas pelas variáveis estudadas (tempo e temperatura de tratamentos térmicos, e composições e teor de aditivos).

Com o posterior tratamento químico para dissolução da fase vítrea e de possíveis fases cristalinas formadas pelos aditivos de sinterização, as partículas de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram dispersas, de modo que, por microscopia eletrônica de varredura, fossem observadas individualmente e analisadas quantitativamente quanto às suas dimensões. Na figura 4 são apresentadas micrografias de partículas sintetizadas, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, onde pode-se observar em (a) uma partícula com típica rede de discordâncias, possivelmente originada por problemas de orientação durante o crescimento a partir da partícula  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-existente, e em (b) a partícula pré-existente, envolta pela camada que cresceu epitaxialmente.

A caracterização dimensional das partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi feita utilizando-se o programa de análise quantitativa de imagem UTHSCSA Image Tool v.3, analisando-se para cada amostra, ao menos 600 partículas.

Pelas características morfológicas específicas do  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que se apresenta na forma de partículas hexagonais alongadas, foram analisados o comprimento (C) e o diâmetro (D) de cada partícula, que permitem a obtenção do valor da razão de aspecto (C/D) das mesmas, que é um parâmetro normalmente utilizado para caracterizar este tipo de morfologia. Estes dados são apresentados na tabela II e figura 5. Por essa figura pode-se observar o efeito da temperatura de síntese (patamar de 60 minutos) e do tempo de patamar (a 1850 °C) nos valores médios das dimensões e razão de aspecto das partículas obtidas com as composições estudadas.

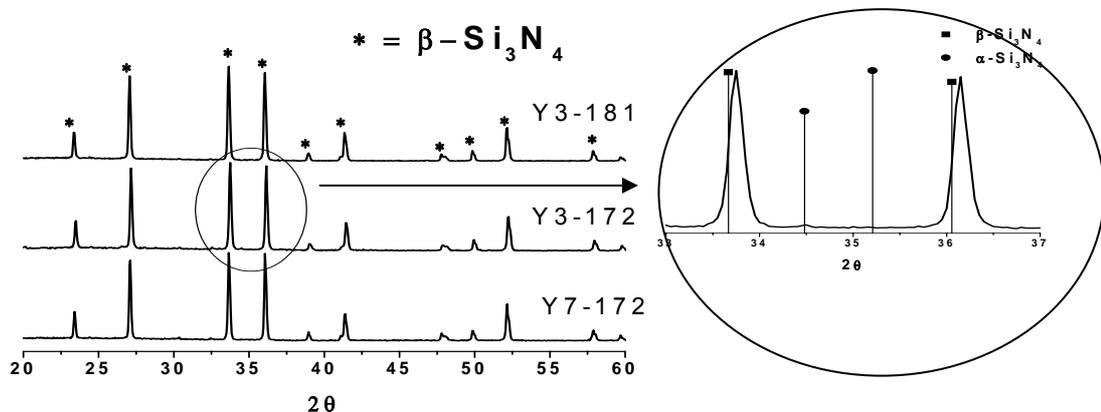


Figura 1 - Difractogramas de raios X, indicando somente a presença de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

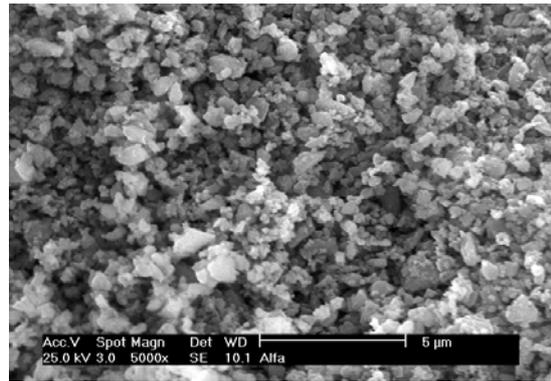
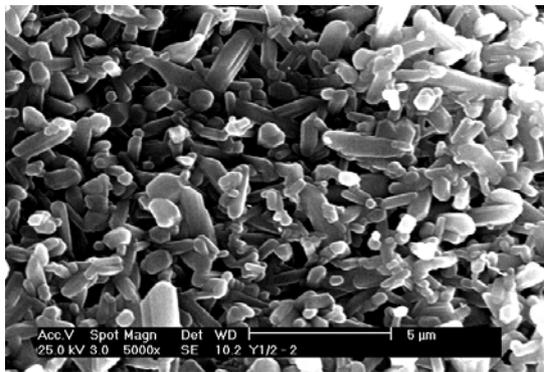
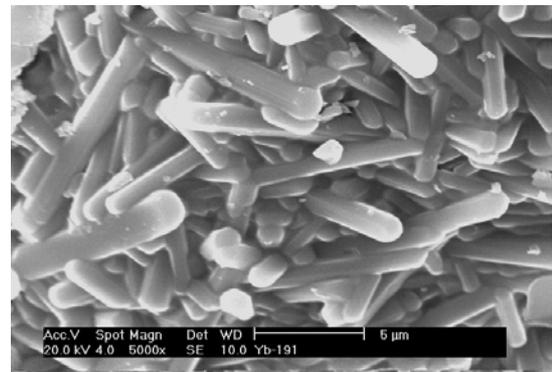


Figura 2 - Partículas de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  observadas por microscopia eletrônica de varredura.

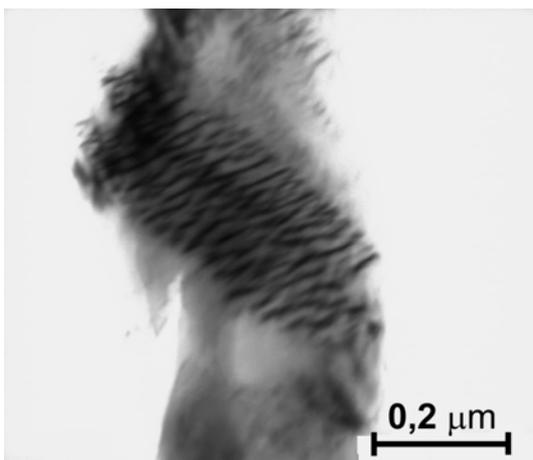


(a)

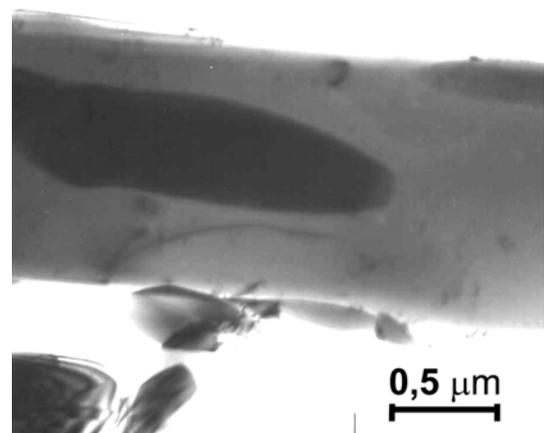


(b)

Figura 3 - Partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidas a partir de diferentes composições e sob diferentes tratamentos térmicos: a) Y3-181 e b) Yb7-191



(a)



(b)

Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão de partículas  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintetizadas. Em (a) é mostrada uma partícula apresentando rede de discordâncias e em (b) pode-se observar a partícula pré-existente e o crescimento epitaxial.



Como não há estudos quanto à cinética de crescimento de partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizadas pelo método empregado, procurou-se avaliar os resultados através das mesmas premissas e hipóteses discutidas na literatura quanto ao crescimento de grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A cinética de crescimento de grãos na sinterização por fase líquida, é dada por:

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (1)$$

para  $G$  e  $G_0$  sendo respectivamente o tamanho de grãos no tempo  $t$  e o tamanho de grãos inicial,  $K$  uma constante. Para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que apresenta forte anisotropia de crescimento de grãos, calcula-se separadamente o valor do expoente de crescimento para o diâmetro e para o comprimento. Se calcularmos o valor de  $n$  relacionado aos valores médios de diâmetro e comprimento, obtidos com o tratamento térmico a 1850 °C, chega-se a números muito altos (de 9 a 15), não previstos pela teoria LSW de crescimento de grãos. Estes valores elevados do expoente indicam a baixa cinética de crescimento experimentada pelas partículas obtidas a 1850 °C. Uma explicação plausível para esta reduzida cinética de crescimento pode-se apoiar no fato de o material que está se analisando, ser altamente poroso, o que não permite uma contínua transferência de material na interface sólido-líquido (para o caso de crescimento por Ostwald ripening, mais provável) ou uma alta mobilidade dos contornos de grãos (para o caso de crescimento por coalescência, hipótese menos provável). Assim, a teoria LSW, utilizada em diversos estudos para a análise da cinética de crescimento de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na sinterização por fase líquida, não seria adequada para a análise de crescimento de partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por não permitir que se conclua quanto aos mecanismos controladores do processo.

Estudo recente<sup>[19]</sup> no entanto, analisando o crescimento de grãos de corpos densos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, também afirma que a teoria LSW é inadequada, justamente pela lenta cinética de crescimento de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; o estudo sugere uma metodologia alternativa para esta investigação, relacionando os mecanismos envolvidos no crescimento de grãos  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ao efeito do teor de líquido no sistema: se o processo é controlado por difusão pela rede, quanto maior a quantidade de líquido, menor é a taxa de crescimento de grãos; por outro lado, se o processo é controlado por reações na interface líquido/sólido, a taxa de crescimento de grãos é independente



do teor de líquido presente. Seguindo este raciocínio, no presente estudo pode-se comparar a taxa de crescimento com o tempo, para as composições contendo  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  como aditivos de sinterização. Pelos dados apresentados na figura 6 pode-se afirmar, analisando-se as curvas de Y3 e Y7, que a taxa de crescimento das partículas, tanto para o comprimento quanto para o diâmetro, diminui com o aumento da quantidade de fase líquida; portanto, segundo este modelo, a cinética de crescimento para ambas as dimensões, é controlada por difusão pela rede. Estudos de modelamento e simulação de crescimento de grãos em  $Si_3N_4$ <sup>[20-22]</sup> permitem que se chegue à mesma conclusão (processo controlado por difusão pela rede), já que o valor previsto para o expoente  $n$  é maior que 3. Deve-se ressaltar que este tema ainda é controverso, pois diferentemente do exposto acima, Kramer e co-autores<sup>[23]</sup>, a partir da análise da energia de ativação para a nucleação do cristal de  $\beta$ - $Si_3N_4$ , afirmam que o crescimento de grãos de  $Si_3N_4$  no sentido do comprimento do grão anisotrópico [direção (001)] é controlado pela difusão, enquanto o crescimento na direção do diâmetro [direção (210)] é controlado por reações na interface.

As curvas relacionando razão de aspecto com a temperatura e com o tempo (figura 5.c) indicam, para todas as composições estudadas, a ocorrência de taxas de crescimento maiores para o diâmetro que para o comprimento (com a conseqüente redução da razão de aspecto); este mesmo comportamento é reportado em outros trabalhos<sup>[12]</sup> e previsto teoricamente por estudos de modelamento<sup>[20]</sup>.

Seguindo ainda os estudos de crescimento de grãos, pode-se analisar os resultados obtidos com a análise quantitativa de crescimento de partículas por um outro prisma. Estudos demonstram que o raio iônico dos lantanídeos (Ln) afeta fortemente o crescimento de grãos  $\beta$ - $Si_3N_4$  na presença de fase líquida do tipo Ln-Si-Al-O-N (a mesma do presente estudo), durante a etapa de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ <sup>[24]</sup>. Tem-se também que quanto menor o raio iônico do lantanídeo na fase líquida, maior é a viscosidade da mesma<sup>[25]</sup>, e que esta viscosidade pode ser relacionada à constante de difusão, por meio da equação de Stokes-Einstein<sup>[17]</sup>:

$$\eta = \frac{kT}{6\pi rD} \quad (2)$$

onde  $\eta$ =viscosidade do líquido,  $r$ =distância de difusão da espécie e  $D$ =constante de difusão.



Tabela II - Características morfológicas das partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizadas.

Composição		1750 °C	1850 °C			1950 °C
		60 minutos	10 minutos	60 minutos	180 minutos	60 minutos
Y7	C <sup>(*)</sup>	2,72	1,97	2,35	2,46	4,84
	D	0,86	0,67	0,77	0,81	1,75
	Ra	3,2	2,89	2,96	2,88	2,65
Y3	C	1,53	1,71	1,91	2,40	2,33
	D	0,53	0,54	0,62	0,87	0,85
	Ra	2,92	2,97	3,03	2,70	2,65
L7	C	1,74	1,74	2,03	2,65	2,78
	D	0,62	0,57	0,68	0,91	0,95
	Ra	2,79	2,91	2,89	2,83	2,81
Yb7	C	2,23	2,01	2,28	2,40	3,04
	D	0,74	0,66	0,73	0,82	1,01
	Ra	3,01	3,01	2,98	2,75	2,89

(\*) – C = comprimento, D = diâmetro e Ra = razão de aspecto das partículas

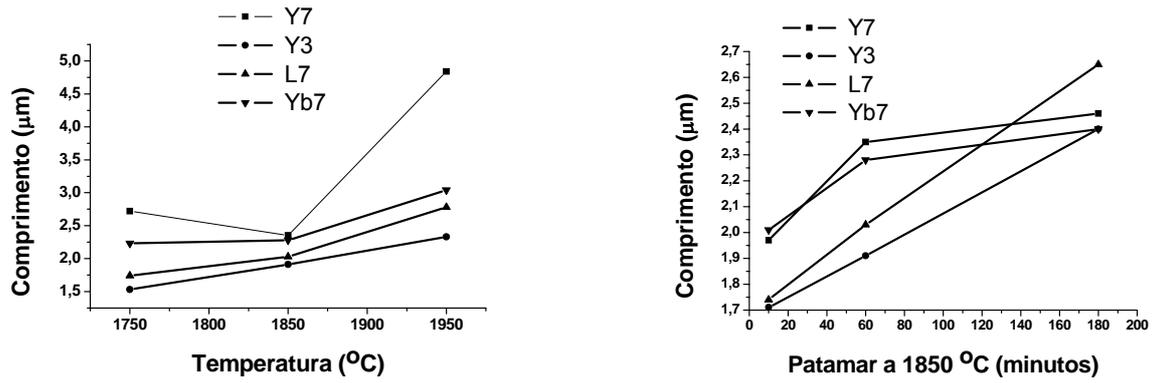
Desta forma é esperado que a constante de difusão na fase líquida, contendo íons Ln, mantenha uma relação de proporcionalidade direta com o raio iônico destes. Por outro lado, quando a relação *constante de difusão / distância de difusão* ( $D/\Delta x$ ) é muito menor que a *constante de reação na interface* ( $K$ ),  $D/\Delta x \ll K$ , o crescimento de grãos é controlado por difusão; no caso oposto, quando  $D/\Delta x \gg K$ , o controle deste crescimento se dá por reação na interface. Quando estes valores são similares, tem-se o caso do controle intermediário do crescimento de grãos. Pode-se afirmar que, variando-se a espécie do lantanídeo, provoca-se uma mudança na viscosidade do líquido, e portanto, na constante de difusão, podendo-se alterar o mecanismo controlador do crescimento de grãos. Considerando-se o exposto acima, e relacionando-se com os resultados do presente trabalho, no qual variou-se a espécie de lantanídeo no sistema Ln-Si-Al-O-N (Ln = Y, La ou Yb), pode-se afirmar que para lantanídeos com raio iônico maior (La) têm-se uma menor viscosidade da fase líquida e conseqüentemente um maior coeficiente de difusão; este maior coeficiente de difusão pode interferir positivamente na taxa de crescimento, na direção da dimensão cuja cinética de crescimento é controlada pela difusão.



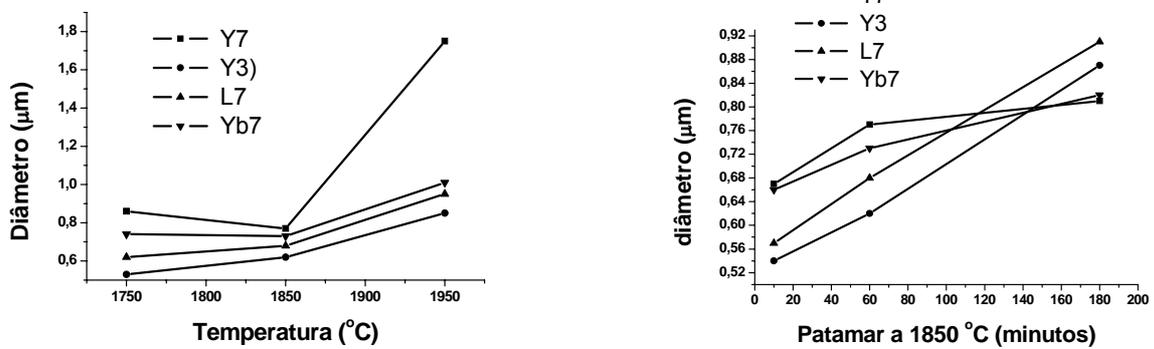
Segundo estudos já citados de Kramer<sup>23]</sup>, isto se daria apenas na direção do comprimento, enquanto que pela análise feita anteriormente, relacionando-se o teor de fase líquida ao crescimento (composições Y7 e Y3), a variação da espécie do lantanídeo deveria afetar a taxa de crescimento das duas dimensões. Pelos dados apresentados na figura 6 observa-se, para a composição contendo La, uma maior taxa de crescimento, tanto para o comprimento quanto para o diâmetro, indicando que há coerência nas conclusões que podem ser tiradas, analisando-se os dados sob os dois pontos de vista discutidos: o efeito do teor de fase líquida no crescimento das partículas e o efeito da espécie de lantanídeo (presente na fase líquida Ln-Si-Al-O-N) neste crescimento. Pode-se afirmar, portanto, que a cinética de crescimento, tanto na direção do comprimento, quanto na direção do diâmetro, é controlada pela difusão das espécies na fase líquida.

## CONCLUSÕES

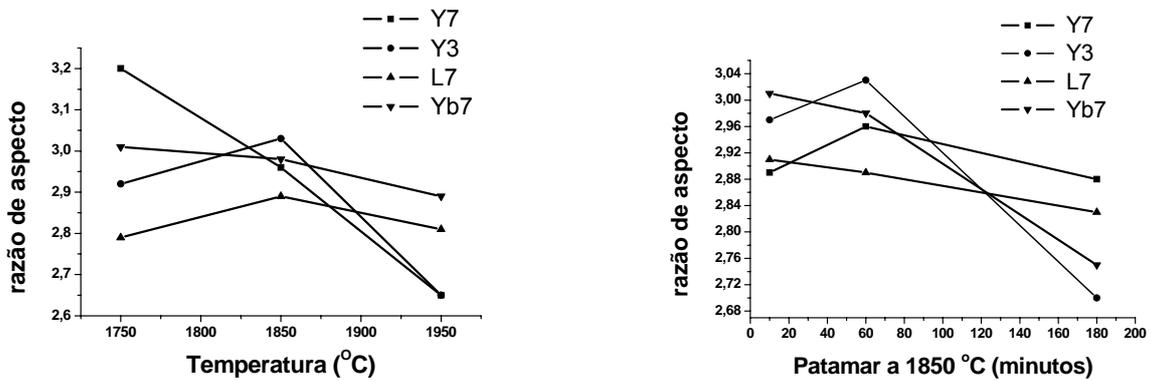
O método de síntese de partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, utilizado neste estudo, mostrou-se simples e eficiente, e permite que se obtenha partículas  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com diferentes características morfológicas, por meio de variações nas condições de processamento, em particular, da composição e teor dos aditivos utilizados, e do tratamento térmico empregado. Além disso, o método pode ser utilizado, com as devidas ressalvas, para estudos relacionados aos mecanismos de crescimento de grãos, uma vez que partículas individuais obtidas podem ter as suas reais dimensões medidas com precisão. Sob as condições empregadas neste trabalho, conclui-se que a cinética de crescimento de grãos do  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tanto na direção do comprimento quanto na do diâmetro, é controlada pela difusão das espécies na fase líquida;



(a)



(b)



(c)

Figura 5 - Efeito da temperatura (com patamar de 60 minutos) e tempo de patamar (a 1850 °C) nas características morfológicas das partículas de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizadas: a) comprimento, b) diâmetro, e c) razão de aspecto.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lange, F. F. "Fracture-Toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  As A Function of the Initial Alpha- Phase Content."; J. Amer. Ceram. Soc., 62, 1979, 428-430
2. Sun, E. Y.; Becher, P. F.; Hsueh, C. H.; Painter, G. S.; Waters, S. B.; Hwang, S. L.; Hoffmann, M. J. "Debonding behavior between beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers and oxynitride glasses with or without an epitaxial beta-SiAlON interfacial layer."; Acta Mater., 47, 1999, 2777-2785
3. Becher, P. F.; Painter, G. S.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Lance, M. J. "The importance of amorphous intergranular films in self- reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics."; Acta Mater., 48, 2000, 4493-4499
4. Becher, P. F.; Sun, E. Y.; Hsueh, C. H.; Painter, G. S.; More, K. L. "Role of intergranular films in toughened ceramics."; Engineering Ceramics: Multifunctional Properties - New Perspectives, 175-1, 2000, 97-105
5. Emoto, H.; Hirotsuru, H. "Microstructure control of silicon nitride ceramics fabricated from alpha-powder containing fine beta-nuclei."; Key Eng. Mat., 2, 1999, 209-212
6. Hirao, K.; Imamura, H.; Watari, K.; Brito, M. E.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Seeded silicon nitride: Microstructure and performance."; Key Eng. Mat., 2, 1999, 469-474
7. Huang, Q. W.; Wang, P. L.; Cheng, Y. B.; Yan, D. S. "Effects of seeding on microstructure and fracture toughness of alpha-SiAlON."; Journal Of Inorganic Materials, 17, 2002, 271-276
8. Kawaoka, H.; Kusunose, T.; Choa, Y. H.; Sekino, T.; Niihara, K. "Precise property control in silicon nitride ceramics by alpha/beta phase ratio control."; Journal of Ceramic Processing Research, 2, 2001, 51-53
9. Zenotchkin, M.; Shuba, R.; Kim, J. S.; Chen, I. W. "Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of alpha-SiAlON: I, Y-SiAlON."; J. Amer. Ceram. Soc., 85, 2002, 1254-1259
10. Dressler, W.; Kleebe, H. J.; Hoffmann, M. J.; Ruhle, M.; Petzow, G. "Model experiments concerning abnormal grain growth in silicon nitride."; J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, 3-14
11. Hirao, K.; Tsuge, A.; Brito, M. E.; Kanzaki, S. "Preparation of Rod-Like  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Single-Crystal Particles."; J. Ceramic. Soc. Jpn., 101, 1993, 1078-1080
12. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Control of beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystal morphology and its mechanisms (Part1) – Effect of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ratio."; J. Ceram. Soc. Jpn., 107, 1999, 930-934
13. Kitayama, M.; Hirao, K.; Toriyama, M.; Kanzaki, S. "Control of beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystal morphology and its mechanisms (Part2) – Effect of lanthanide additives."; J. Ceram. Soc. Jpn., 107, 1999, 995-1000
14. Bandyopadhyay, S., A. S. Sanyal, and J. Mukerji, "Parameters Controlling the Synthesis of Beta-Silicon Nitride from Silica," *Silicon Nitride 93* 89-9 (1994): 55-61.
15. Chen, D. Y. et al., "Catalytic effect of  $\text{Ln}_{(2)}\text{O}_{(3)}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) additive on beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain growth during self-propagating high temperature synthesis," *Journal Of Materials Science Letters* 22, no. 2 (2003): 163-165.
16. Hirata, T., K. Akiyama, and T. Morimoto, "Synthesis of beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles from alpha- $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles," *Journal Of The European Ceramic Society* 20, no. 8 (2000): 1191-1195.
17. Li, W. K. et al., "The effect of additives on the morphology of combustion synthesized rod-like beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystals," *Ceramics International* 30, no. 1 (2004a): 121-123.
18. Genova, L. A. "Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício.", Tese de doutoramento, 2003, IPEN-USP
19. Peillon, F. C. and Thevenot, F.; "Grain coarsening in gas pressure sintered silicon nitride"; *Ceramics International*, 28, 2002, 637-643



20. Kitayama, M., Hirao, K., Toriyama, M., and Kanzaki, S.; "Modeling and simulation of grain growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - I. Anisotropic Ostwald ripening"; *Acta Materialia*, 46, 1998, 6541-6550
21. Kitayama, M., Hirao, K., Toriyama, M., and Kanzaki, S.; "Modeling and simulation of grain growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - II. The alpha-beta transformation"; *Acta Materialia*, 46, 1998, 6551-6557
22. Kitayama, M., Hirao, K., Toriyama, M., and Kanzaki, S.; "Modeling and simulation of grain growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . III. Tip shape evolution"; *Acta Materialia*, 48, 2000, 4635-4640
23. Kramer, M., Wittmuss, D., Koppers, H., Hoffmann, M. J., and Petzow, G.; "Relations Between Crystal-Structure and Growth-Morphology of Beta- $\text{Si}_3\text{N}_4$ "; *Journal of Crystal Growth*, 140, 1994, 157-166
24. Hoffmann, M. J.; "Tailoring of mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics." in Hoffmann, M. J. and Petzow, G., Berlin, Kluwer Academic Publishers, 1994:59-72.
25. Ramesh, R, Nestor, E., Pomeroy, M. J., and Hampshire, S.; "Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties"; *J.Eur.Ceram.Soc.*, 17, 1997, 1933-1939