

EFEITO DA ADIÇÃO DO FERRO NA DENSIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO SINTERIZADO A BAIXAS PRESSÕES

J. Duailibi Fh. (*), D. T. Resende (*) e J. C. Bressiani (**)

(*) Instituto Nacional de Tecnologia-INT. Av. Venezuela, 82. 20081-310, Rio de Janeiro-RJ.

(**) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN. Cid. Universitária, Travessa R-400. 05508-900, São Paulo-SP.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo verificar o papel do ferro no desenvolvimento da microestrutura da fase β - Si_3N_4 e nas propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal. Variou-se a quantidade de ferro adicionada de forma a se ter diferentes concentrações de possíveis sítios de nucleação heterogênea da fase β , bem como o tempo de sinterização. Observou-se que o ferro exerce uma influência na transformação $\alpha \rightarrow \beta$, controlando a taxa de crescimento dos grãos β e proporcionando uma microestrutura mais homogênea. O refinamento da microestrutura foi acompanhado por um aumento na tenacidade à fratura para as composições sinterizadas nos tempos que proporcionaram um melhor grau de densificação. A adição do ferro mostra-se como um caminho relativamente simples de se atuar no projeto da microestrutura final das cerâmicas à base de nitreto de silício, onde a morfologia dos grãos β - Si_3N_4 é responsável pelas propriedades mecânicas do material e, particularmente, pela relativamente alta tenacidade à fratura.

ABSTRACT

The objective of the Present Work was to study the effect of iron addition on the densification, microstructure development of β - Si_3N_4 phase and mechanical properties of normal sintering silicon nitride. The amount of iron silicon added was varied in order to have different concentration of possibles sites of heterogeneous nucleation of β -grains. The samples were sintered at 1700°C in a graphite furnace under 0.2MPa nitrogen pressure, with the soaking time varying from 15 to 90 minutes. It was observed that, as the amount of iron increases, the average length and thickness of β -grains seem to decrease. The refinement of the microstructure was accompanied by an increase in the values of fracture toughness (K_{IC}) for samples sintered under the best densification conditions.

I. INTRODUÇÃO

Com a disponibilidade de equipamentos de caracterização e processamento cada vez mais eficientes, a Ciência e Engenharia dos Materiais tem experimentado uma grande evolução, se aproximando, cada vez mais, do conceito de "design" da microestrutura, quando um dado material é desenvolvido levando-se em conta os conhecimentos que permitem interferir diretamente no "projeto" da sua microestrutura, a qual confere ao mesmo as propriedades necessárias para atender a condições específicas de uso^(1,2).

Devido às suas características intrínsecas, os materiais cerâmicos são tidos como candidatos naturais às aplicações estruturais sujeitas a rigorosas condições de uso^(3,4-10). Como principais fatores limitantes dessas aplicações destacam-se a dispersão dos valores de resistência mecânica, a tenacidade à fratura relativamente baixa e a complexidade e custos dos processos de produção de materiais cerâmicos de alto desempenho⁽³⁾. Principalmente em função dos desenvolvimentos verificados no campo do processamento cerâmico, os compósitos cerâmicos-cerâmicos e os materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, com destaque para o nitreto de silício, vêm se despontando como materiais promissores para as referidas aplicações⁽⁹⁻¹¹⁾.

Os caminhos que têm sido explorados para a melhoria das propriedades termo-mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, envolvem: a) a otimização das etapas do processamento cerâmico^(11,12), incluindo, em particular, o uso de pós com composição e granulometria controladas e a redução dos aditivos de sinterização, b) a recristalização da fase combinada com a utilização de altas pressões durante o processo de sinterização; c) o reforço com fibras e "wiskers"⁽¹⁴⁾; e d) o "projeto" da microestrutura⁽¹⁵⁻¹⁸⁾, pelo controle vítrea⁽¹³⁾; do crescimento de grão do β - Si_3N_4 que, devido a sua forma acicular, é a fase responsável pelas características de elevada resistência mecânica e pela relativamente alta tenacidade à fratura das cerâmicas à base de nitreto de silício.

As tentativas para a obtenção de reforço "in situ", têm se concentrado nas seguintes alternativas: a) o crescimento da fase β - Si_3N_4 em matriz de grãos equiaxiais de α -sialons⁽¹⁵⁾; b) o emprego da rota de sinterização

assistida por pressão de gás de nitrogênio^(16,17); e c) a adição controlada de partículas β - Si_3N_4 em pós de nitreto de silício contendo pequenos teores de partículas β ⁽¹⁸⁾. Por outro lado, examinando a literatura referente à nitretação direta de compactos de silício, alguns autores sugerem que o ferro, além de atuar como um catalisador da reação pelo aumento da taxa de difusão do silício, promove o crescimento da fase β , por meio da formação de uma fase eutética de baixo ponto de fusão rica em silício - SiFe_x (12,19-21). Também foi observado que quando se utiliza silício de alta pureza durante a reação de nitretação, existe uma tendência de se formar quase que exclusivamente a fase α (22).

Face à constatação que o ferro durante a nitretação direta do silício metálico acelera a reação de nitretação propriamente dita e promove a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 (12,19-21), o Presente Trabalho teve como objetivo verificar o papel deste elemento no desenvolvimento da microestrutura da fase β e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal. De forma complementar, foi feita a adição de silício de alta pureza, para a verificação do efeito isolado deste elemento nas características do produto final obtido. Variou-se a quantidade de SiFe_x e de Si de forma a se ter diferentes concentrações de possíveis sítios de nucleação heterogênea da fase β , bem como as condições de sinterização.

Finalmente, cabe frisar que, dada a disponibilidade de técnicas avançadas de processamento que incluem o emprego de altas pressões a altas temperaturas, é possível reduzir de forma significativa a quantidade dos agentes formadores de fase líquida adicionada ao nitreto de silício, levando à obtenção de produtos com propriedades termomecânicas que respondem satisfatoriamente a exigências extremamente rigorosas, porém a custos elevadíssimos que só se justificam para aplicações em setores como o bélico e o aeroespacial. Em função das dificuldades inerentes à prensagem a quente e à prensagem isostática a quente em processos industriais de larga escala, o uso de técnicas alternativas que dispensem o uso de altas pressões tem sido objeto de intensas pesquisas, como é o caso da rota de sinterização assistida por pressão de gás, a qual utiliza pressões moderadas de nitrogênio (até 10 MPa), e do processamento do nitreto de silício via sinterização normal a baixas pressões. A escolha da rota de processamento, com suas respectivas especificidades em termos de complexidade e custo, determinará o campo de aplicação do produto. Daí a necessidade de se buscar caminhos que levem a melhorias das propriedades de produtos que atendam às exigências de aplicações específicas - como insertos para ferramentas de corte e selos mecânicos, dentre outras -, via rotas de processamento relativamente simples e de baixo custo, como é o objetivo do presente Trabalho.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados nitreto de silício de alta pureza contendo 5% de Al_2O_3 e 5% de Y_2O_3 (Ube Kousan Co., Grade SN-COA, Fe < 100 ppm, Ca < 50 ppm e α - Si_3N_4 > 95%), ferro silício contendo 20% de Fe e silício grau eletrônico. Foram preparadas cinco composições contendo ferro silício, a saber: A - 0,25%; B - 0,50%; C - 1,00% e D - 2,00% em peso, com o teor de ferro variando entre 500 a 4000 ppm. Além da composição "E" sem adições, foram preparadas três misturas contendo apenas silício, a saber: F - 0,25%; G - 0,50% e H - 1,00% em peso.

Todas as misturas foram moídas em moinho atritor durante 6 horas, utilizando-se álcool etílico PA como fluido, de acordo com as condições recomendadas para o aumento desejado da superfície específica do pó com um mínimo de captura de impurezas (23). Após secagem em estufa, as misturas foram desagregadas e peneiradas em malha de 65 mesh para a eliminação dos aglomerados grandes. Após prensagem uniaxial a 60 MPa, os corpos de prova prismáticos foram submetidos à prensagem isostática a 200 MPa, objetivando à obtenção de boa resistência ao manuseio e marcação das amostras e densidades da ordem de $1,65 \text{ g/cm}^3$. A eliminação do plastificante foi realizada em forno tipo mufla a uma taxa de aquecimento de 7°C/min. , e tempo de patamar de 2 horas a 600°C .

Os corpos de prova foram colocadas em cadinho de grafite revestido com tinta de nitreto de boro e imersos em camada protetora contendo 50% de BN e 50% do pó de nitreto de silício como recebido. As sinterizações foram realizadas em forno de grafite a uma taxa de aquecimento de 25°C/min. Até 1300°C , a pressão do forno foi mantida a 1 atmosfera com fluxo constante de nitrogênio de alta pureza; acima desta temperatura a câmara do forno foi pressurizada a 2,0 atm de N_2 de forma a diminuir o nível de dissociação do nitreto de silício. Todas as composições estudadas foram sinterizadas em conjunto nas seguintes condições: I - 1700°C , 15 min; II - 1700°C , 30 min; III - 1700°C , 60 min; e IV - 1700°C , 90 minutos. Todas as composições foram tratadas termicamente a 1500°C durante 10 minutos, para a determinação da transição $\alpha \rightarrow \beta$ por meio da difração de raios-x. As amostras foram sobre atacadas em NaOH fundido para a observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes. A porosidade foi calculada tomando-se como base a densidade medida pelo princípio de Arquimedes e a densidade teórica calculada para cada composição estudada. A tenacidade à fratura (K_{IC}) foi determinada pelo método da indentação em amostras polidas em pasta de diamante de 15 a $2,5 \mu\text{m}$, utilizando uma carga de 98N em indentador Vickers. Os

valores de tenacidade à fratura de cada corpo de prova foram calculados a partir dos resultados de quatorze medidas do comprimento de trincas formadas após a indentação, utilizando a equação de Anstis, Chantikul, Lawn e Marshall (24), e corrigidas com respeito à porosidade. A resistência mecânica à flexão foi determinada para as composições contendo 1,0% e 2,0% de ferro silício e 0,5% de silício, além da mistura contendo apenas itria e alumina. Os corpos de prova foram sinterizados segundo a condição IV (1700°C, 90 minutos), retificados em duas faces paralelas em rebolo de 400 mesh, e ensaiados em três pontos e tratados segundo a estatística de Weibull. Para a verificação do comportamento frente à oxidação, corpos de prova retificados das composições E, C, D e G foram colocados em forno tubular a 1200°C durante 500 horas, medindo-se o ganho de peso por área em função do tempo de ensaio.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser visto na Tabela 1, foram obtidos valores de densidade variando entre 97,0 a 99,2% das densidades teóricas das composições testadas, observando-se um maior grau de densificação para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 60 e 90 minutos que, em média, também cresce na medida em que aumenta o teor de ferro silício e de silício. Estas altas densidades relativas podem ser creditadas à alta área superficial das misturas dos pós obtidas pela moagem em moinho atritor, bem como à pressurização do forno a 2 atmosferas, o que contribuiu para diminuir a decomposição do Si₃N₄. A diminuição das densidades relativas nas amostras sinterizadas a 1750°C, é um indicativo do aumento da perda de massa devido à decomposição do nitreto de silício, podendo ser aferido esta temperatura já é excessiva para a pressão de nitrogênio utilizada.

Quanto aos valores do fator de intensidade de tensão crítica-K_{1C}, fornecidos na Tabela 1, podemos fazer as seguintes observações: a) a 1700°C - 60 e 90 minutos, todas as composições com ferro silício e com silício apresentam valores de K_{1C} iguais ou superiores aos verificados para a composição "E", com aumentos mais pronunciados para as composições contendo 1,0% e 2,0% de ferro silício; b) a 1700°C - 30 min., apenas as composições "A" e "D", 0,25% e 2% de ferro silício, apresentam valores de K_{1C} ligeiramente superiores ao apresentado pela composição "E"; c) a 1700°C - 15 min., todas as composições com ferro silício apresentam valores de K_{1C} inferiores ao da composição "E", ocorrendo o oposto com as composições contendo apenas silício; e d) em todas as condições de sinterização testadas, as composições contendo apenas silício apresentaram valores de K_{1C} bem mais próximos aos valores verificados para a composição "E".

Tabela 1. Tenacidade à Fratura-K_{1C} (MPa.m^{1/2}) e Grau de Densificação em percentual da densidade teórica

Si ₃ N ₄ 5% Y ₂ O ₃ + 5% Al ₂ O ₃		Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
COMPOSIÇÃO →			0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
		E	A	B	C	D	F	G	H
d _{teórica} (g/cm ³)		3,270	3,268	3,267	3,263	3,257	3,267	3,263	3,257
1700°C 15 min.	K _{1C}	4,8	4,7	4,1	4,4	4,1	4,9	4,9	5,1
	%d _{teórica}	97,8	97,8	97,3	98,0	97,4	97,5	98,1	98,0
1700°C 30 min.	K _{1C}	4,8	5,1	4,4	4,7	4,9	4,5	4,7	4,3
	%d _{teórica}	97,2	97,0	97,8	98,0	97,9	98,2	98,1	97,6
1700°C 60 min.	K _{1C}	4,6	5,2	5,3	6,1	5,7	4,6	5,1	5,0
	%d _{teórica}	97,2	97,8	97,8	98,4	99,2	97,5	98,0	98,0
1700°C 90 min.	K _{1C}	4,7	5,2	5,3	5,6	5,5	5,0	5,1	5,0
	%d _{teórica}	97,2	98,0	98,8	98,4	99,2	98,8	99,0	98,2

Da análise das microestruturas de todas as composições ensaiadas nas diferentes condições de sinterização, destacamos os seguintes aspectos: a) todas as amostras correspondentes à composição "E" e às composições contendo apenas silício (F, G e H) apresentaram crescimento anormal dos grãos β-Si₃N₄, verificando-se, inclusive, um maior alargamento dos mesmos (Ostwald ripening); b) por outro lado, as amostras contendo ferro silício apresentam grãos menores e distribuídos de forma mais homogênea, com uma razão de aspecto (comprimento/espessura) nitidamente maior; c) estes diferentes comportamentos, tornaram-se mais acentuados com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, como pode ser visto, a título de exemplo, nas Figuras 1 e 2.

Comparando as microestruturas das composições mostradas nas Figuras 1 e 2, com os respectivos valores de tenacidade à fratura apresentados na Tabela 1, pode ser observado que existe uma correlação entre o aumento de K_{1C} com o refinamento da microestrutura, acentuando-se para as composições com adição de ferro silício, onde

observa-se uma maior razão de aspecto dos grãos da fase β . Este mesmo comportamento também foi observado nas demais condições de sinterização estudadas. Adicionalmente, análises por difração de raios-x em amostras tratadas a 1500°C durante 10 minutos, quando ocorre o início da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, mostraram um crescimento relativo maior das intensidades dos picos de difração da fase β para as composições contendo ferro silício, sendo mais acentuado para os teores de 1,0 e 2,0% de SiFe_x. Desta correlação observada, podemos aferir que tanto o ferro-silício pode atuar como acelerador do crescimento das partículas β pré-existentes, como sítios de nucleação heterogênea dos grãos β . Entretanto, parece ser mais provável que, com o aumento da densidade de tais núcleos, um grande número de grãos β crescem ao mesmo tempo, gerando, desta forma, uma microestrutura mais fina, como pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

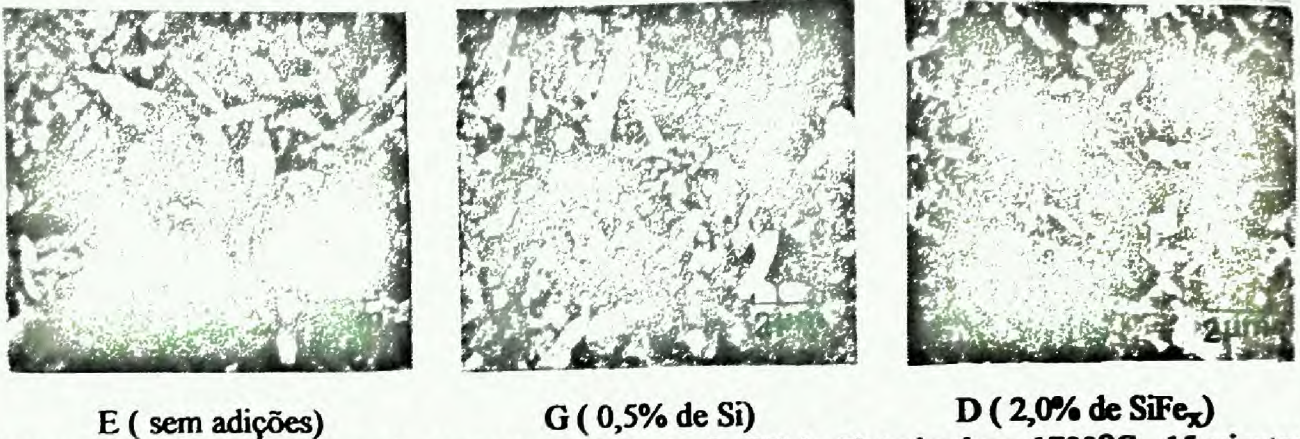
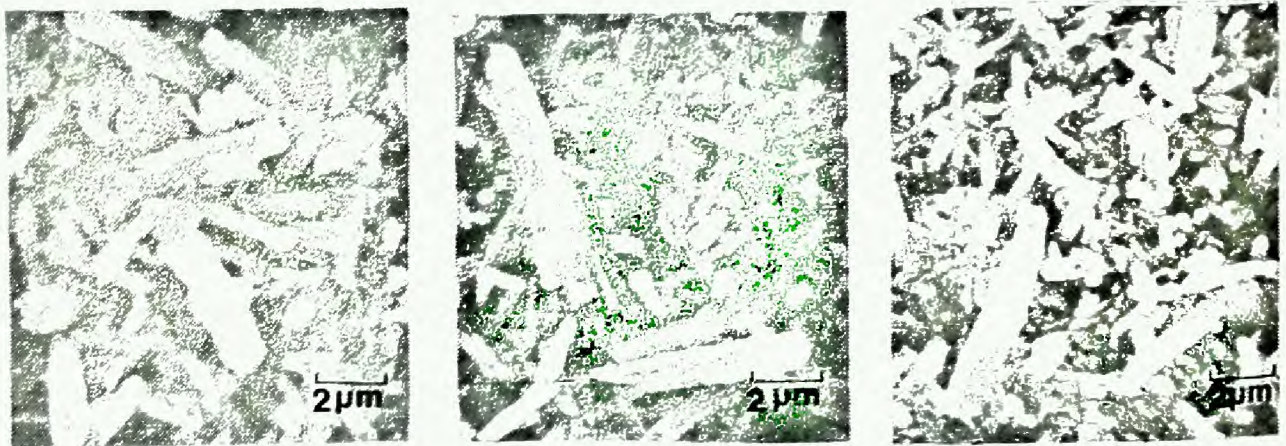


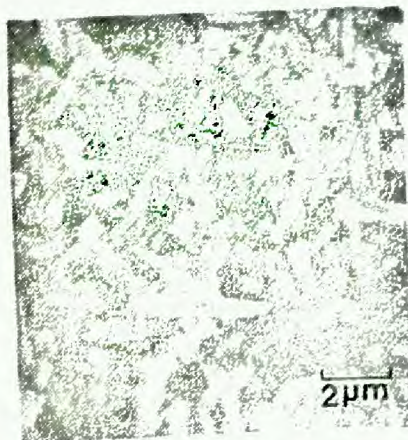
Figura 1 - Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 15 minutos



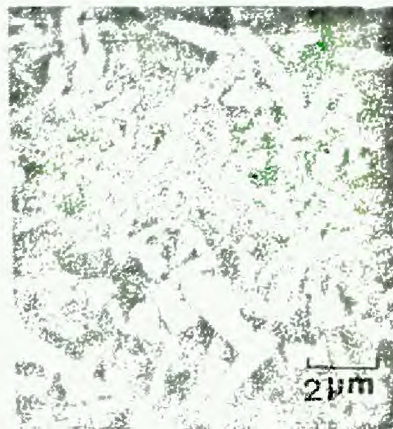
Sem Adições

0,25% de Si

1,0% de Si



0,25% SiFe_x



1,0% SiFe_x



2,0% de SiFe_x

Figura 2- Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 60 minutos

As observações feitas anteriormente, associadas ao fato de que os fatores determinantes para atingir um reforço "in situ" e, conseqüentemente, um aumento da tenacidade à fratura, estão relacionados com a obtenção de grãos β possuindo uma alta razão de aspecto (comprimento/espessura) com baixo grau de crescimento anormal, podem explicar os relativamente baixos valores de K_{1C} observados nas amostras contendo SiFe_x tratadas a 1700°C - durante 15 e 30 minutos, quando não se deu tempo suficiente para ocorrer o crescimento dos grãos e melhorar a razão de aspecto média dos mesmos. A diminuição dos valores de K_{1C} verificado para a composição "D" (2,0% de SiFe_x) em relação à composição "C" (1,0% de SiFe_x) sinterizadas a 1700°C a 60 e 90 minutos, pode ser devido à ocorrência de impedimento estérico, quando uma alta densidade de núcleos β crescem ao mesmo tempo, como observado por Petzow e Hoffman (18).

Os valores de resistência à flexão ($\sigma_{0,5}$), com os respectivos parâmetros de Weibull "m" e os coeficientes de correlação das composições ensaiadas a tres pontos foram: E \rightarrow 714 MPa (m= 4,5 e R=0,97); G \rightarrow 629 MPa (m=5,5 e R=0,97); C \rightarrow 674 MPa (m=8,5 e R=,99); e D \rightarrow 768 MPa (m=7,8 e R=0,99). Os valores mais altos do parâmetro de Weibull "m" verificado para as composições "C" e "D" podem ser indicativos de que a adição de ferro silício proporciona uma melhoria na resistência à flexão em termos de confiabilidade, pois os valores das demais composições ensaiadas possuem a mesma ordem de grandeza. Porém, deve ser considerado que os baixos coeficientes de correlação verificados para as composições "E" e "G" podem ser devidos ao número pequeno de corpos de prova ensaiados e/ou a existência de duas populações de defeitos, como pode ser visto na Figura 3 (a).

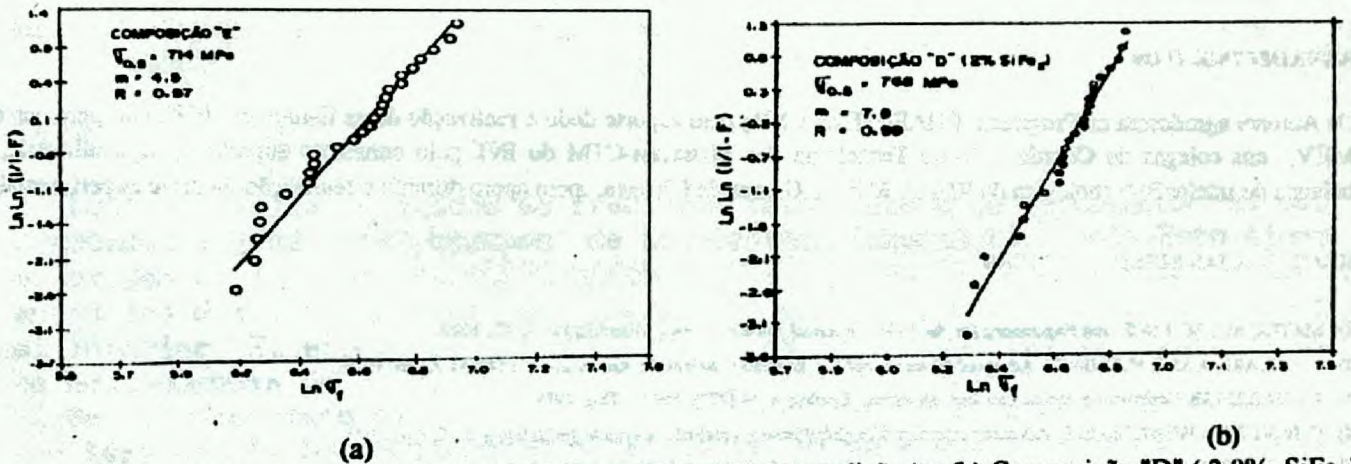


Figura 3 - Diagramas de Weibull: (a) Composição "E" (sem adições) e (b) Composição "D" (2,0% SiFe_x)

A Figura 4 fornece as curvas de oxidação das amostras E, G, C e D a 1200°C em ensaio de duração superior a 450 horas. Para todas as composições testadas, os resultados obtidos podem ser considerados bastante satisfatórios quando comparados com os valores de perda de massa verificados para composições de β -Sialon + YAG, que sabidamente possuem uma boa resistência à oxidação na faixa de temperatura testada (25). Observa-se na referda figura, o bom desempenho da composição "C" (com 1,0% de SiFe_x), quando comparada com a composição "E", sem adições.

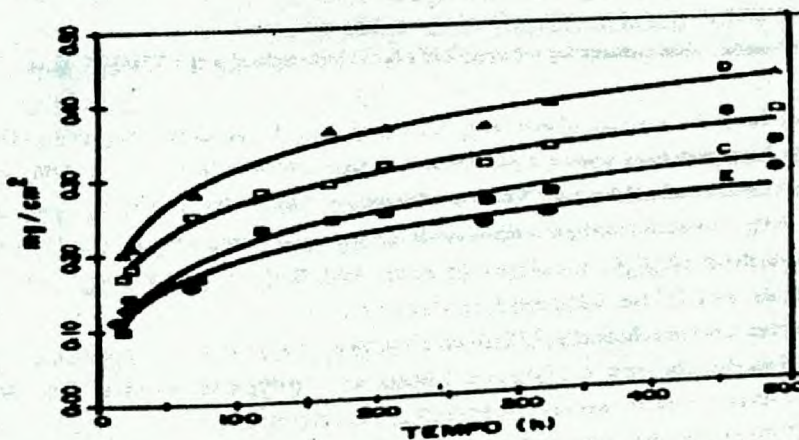


Figura 4 - Curvas de Oxidação a 1200°C Referentes às composições "E" (sem adições), "G" (0,5% de Si), "C" (1,0% de SiFe_x) e "D" (2,0% de SiFe_x)

IV. CONCLUSÕES

Na sinterização normal do nitreto de silício contendo ítria e alumina como agentes formadores de fase líquida foi observado que o ferro adicionado na forma de ferro-silício, exerce uma influência na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, controlando a taxa de crescimento dos grãos β , resultando em uma microestrutura mais homogênea. Os resultados experimentais indicam que a formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro-silício que atue como sítio de nucleação heterogênea da fase β , é o mecanismo responsável pelo refinamento da microestrutura.

O refinamento da microestrutura com a adição do ferro foi acompanhada por um aumento na tenacidade à fratura do material para as composições sinterizadas nas condições que proporcionaram um melhor grau de densificação. A adição de ferro-silício proporcionou sensível melhoria na resistência mecânica à flexão, traduzida por um aumento no parâmetro de Weibull "m". O comportamento frente à oxidação a altas temperaturas mostrou-se similar ao verificado para os sialons, que sabidamente possuem uma boa resistência à oxidação.

A adição do ferro-silício mostra-se como um caminho relativamente simples de se atuar no projeto da microestrutura final das cerâmicas à base de nitreto de silício, onde a morfologia dos grãos β -Si₃N₄ é responsável pelas propriedades mecânicas do material e, em particularmente, pela relativamente alta tenacidade à fratura. Porém, recomenda-se que esta adição fique na faixa de 1,0% a 2,0% de forma a evitar possível ocorrência de impedimento estérico durante o crescimento dos grãos β , que pode causar uma diminuição na tenacidade à fratura.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem ao Programa RHA/ME do CNPq pelo suporte dado à realização deste Estudo e à PUC/Rio pelo uso do MEV, aos colegas da Coordenação de Tecnologia dos Materiais-CTM do INT pelo constante suporte e, especialmente, à bolsista de iniciação tecnológica do RHA/ME Márcia Gomes de Oliveira, pelo apoio durante a realização da parte experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) MATERIALS SCIENCE and Engineering for the 1990s. National Academy Press, Washington D. C., 1989.
- 2) J. P. CLARK & M.C. FLEMINGS. *Advanced Materials and the Economy*. Scientific American, 255 (4): 51-7, Oct. 1986.
- 3) J. DUAILIBI. *Fh. Cerâmicas especiais para fins estruturais*. Cerâmica, 34 (277): 189-91, Dez. 1988.
- 4) C. ECKERT & WEATHERALL. *Advanced ceramics: 90's global business outlook*. Ceramic Industry, p. 53-7, Apr. 1990.
- 5) STRUCTURAL Ceramics require a national commitment. Ceramic Industry, 126 (3): 20-3, Mar. 1986.
- 6) D. R. JOHNSON & J. O. STIEGLER. *Structural Ceramics: R&D*. Advanced Materials & Processes, p. 53-61, Sep. 1990.
- 7) J. W. McCAULEY. *Possible Strategies for advanced structural ceramics*. Amer. Cer. Soc. Bull., 67 (2): 1903-10, Feb. 1988.
- 8) T. ABRAHAM. *Structural markets on rise*. Ceramic Industry, Dec. 1988.
- 9) P. BOSCH. *Les céramiques thermomécaniques*. La Recherche, 18 (185): 170-8, Fov. 1987.
- 10) L. M. SHEPPARD. *Ceramics at the "cutting edge"*. Advanced Materials & Processes, 132 (2): 73-9, Aug. 1987.
- 11) P. VICENZINI. *Stato attuale della ricerca e delle applicazioni dei ceramici ingegneristici non a base di ossidi*. Parte I: materiali disponibili. Ceramurgia, 16(1):3-29, gen./feb./1986.
- 12) G. ZIEGLER, J. HEINRICH & G. WOTTING. *REVIEW: Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride*. J. Mater. Sci., 22 (1987), p. 3041-3086.
- 13) M.K. CINIBULK and G. THOMAS. *Grain-boundary-phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a YSiAlON glass*. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (6), p. 1606-12.
- 14) J. HOMENY and L.J. NEERGARD. *Mechanical properties of β -Si₃N₄-whisker/Si₃N₄-matrix composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (11), p.3493.
- 15) M. MITOMO. *In situ microstructure control in silicon nitride based ceramics*. Adv. Ceramics II. S. Somiya Ed., Elsevier Applied Sci., 1986.
- 16) M. MITOMO et Alii. *Grain growth during gas-pressure sintering of β -silicon nitride*. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (8), p. 2441-41.
- 17) M. MITOMO. *Microstructural development during gas-pressure sintering of α -silicon nitride*. J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75 (1), p.103-8.
- 18) G. PETZOW and M.J. HOFFMAN. *Grain growth studies in Si₃N₄-Ceramics*. Mater. Sci. Forum, 1993, V. 12-115, p. 91-102.
- 19) M. MITOMO. *Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon*. J. Mater. Sci., 12: 273-6 (1977).
- 20) J. Y. PARK and C. H. KIM. *The α to β -Si₃N₄ transformation in the presence of liquid silicon*. J. Mater. Sci., 23:3049-54, 1988.
- 21) A. J. MOULSON. *Review: Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties*. J. Mater. Sci., 14 (1979), p. 1017 - 1051.
- 22) L. de CAMPOS and F.L. RILEY. *The effect of silica on the nitridation of silicon*. J. Mater.Sci., 1:195-98 (1976)
- 23) T. RABE and D. LINKE. *Attrition milling of silicon nitride powder under conditions for minimal impurity pickup*. Ceramic International, 1992, 18, p.161-666.
- 24) C.B. PONTON and R.D. RAWLINGS. *Vickers indentation fracture toughness test. Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations*. Mater. Sci. Tech., Vol. 11, R. K. MacCromie Ed., Academic Press, N. York, 1977, p. 199-381.
- 25) P. GREIL, J.C. BRESSIANI and G. PETZOW. *Crystallization of Y-Al-GARNET in pressureless sintered β -Sialon materials*. International Symposium on Ceramic Components for Engine. October 17-21, Hakone, Japan. pp.228-35.