

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO E MELHORIA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE SILÍCIO OBTIDO VIA SINTERIZAÇÃO NORMAL

JAMIL DUAILIBI Fh. (1)
MARCIA G. DE OLIVEIRA (2)
DÉBORA T. REZENDE (3)
JOSÉ CARLOS BRESSIANI (4)

- (1) Engo. de Materiais, D.Sc., Coordenador da Coordenação de Tecnologia dos Materiais do Instituto Nacional de Tecnologia-INT
(2) Estagiária do INT, Bolsista ITI do Programa RHAE/CNPq
(3) Enga. Química, Estagiária do INT em 93/94 com Bolsa DTI do Programa RHAE/CNPq
(4) Engo. de Materiais, D.Sc., Pesquisador da Divisão de Materiais Cerâmicos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN

RESUMO

Tendo como alvo à obtenção de cerâmicas densas à base de nitreto de silício e com propriedades mecânicas adequadas à utilização em aplicações até temperaturas da ordem de 1150°C, foi realizado um exaustivo estudo buscando a otimização dos parâmetros de processamento da rota de sinterização normal, a qual dispensa o uso de altas pressões. Em função dos indicativos de que tanto o ferro quanto o silício exercem influência na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ durante a nitretação direta do silício, investigou-se o efeito destes elementos na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos da fase β , bem como na densificação e nas propriedades mecânicas do Si₃N₄ obtido via sinterização normal.

Nos experimentos para a otimização da sinterização normal foram estudados os seguintes parâmetros: pressão de compactação, tipo e teor de plastificante, temperatura e tempo de sinterização, utilização de camada protetora e pressão do nitrogênio (1 e 2 atmosferas). Para o estudo do efeito do ferro e do silício foram preparadas composições contendo quantidades fixas de itria e alumina e teores de ferro e de silício variando entre 500 a 10000 ppm. Os corpos-de-prova foram preparados segundo as condições otimizadas durante a primeira fase do trabalho e sinterizados a 1675°C e 1700°C nos tempos de 15, 30, 60 e 90 minutos. Foram avaliadas em todas as amostras a densidade, a tenacidade à fratura e a microestrutura. Foram determinadas, ainda, a resistência à flexão e o comportamento frente à oxidação de composições sinterizadas sob condição que proporcionou elevada densidade.

Foi observado que o ferro exerce forte influência na transformação $\alpha \rightarrow \beta$, proporcionando o surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos da fase β -Si₃N₄ que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com os grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal. O refinamento da microestrutura gerou melhoria considerável nas propriedades mecânicas, em particular, na tenacidade à fratura-K_{1C}, em função da obtenção de reforço *in situ*.

1. INTRODUÇÃO

Devido às características das ligações presentes, as dificuldades de processamento das cerâmicas covalentes são enormes quando comparadas às cerâmicas à base de óxidos, principalmente em função da baixa difusividade e da tendência à volatilização e à oxidação a altas temperaturas. A obtenção de cerâmicas densas à base de nitreto de silício só se torna possível pela adição de elementos ou compostos formadores de fase líquida em quantidades variáveis, dependendo do processo de sinterização utilizado⁽¹⁻⁴⁾.

Entre os caminhos que têm sido explorados para a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício, destacam-se: a) o uso de pós com composição e granulometria controladas; b) a utilização de aditivos formadores de fase líquida a temperaturas mais elevadas; e c) a redução da quantidade dos aditivos de sinterização, pela utilização da prensagem à quente e da prensagem isostática à quente⁽⁴⁻⁸⁾. Mais recentemente, outros caminhos aplicáveis a diferentes rotas de processamento vêm sendo pesquisados, dentre os quais destacam-se: a) a cristalização da fase vítrea^(9,10); b) o reforço com fibras e "whiskers"⁽¹¹⁾; e c) o "projeto" da microestrutura, pelo controle do crescimento de grão do β - Si_3N_4 que, devido a sua forma acicular, é responsável pelas características de elevada resistência mecânica e pela relativamente alta tenacidade à fratura das referidas cerâmicas⁽¹²⁻¹⁷⁾.

Com o emprego da prensagem à quente e da prensagem isostática à quente, 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 térmicas e mecânicas que respondem satisfatoriamente a exigências extremamente rigorosas, porém a custos elevadíssimos que só se justificam para aplicações em setores como o bélico e o aerospacial. Dada às dificuldades inerentes ao emprego das referidas técnicas em processos industriais de larga escala, o uso de rotas que dispensem a utilização de altas pressões para a fabricação de produtos que atendam às exigências de aplicações específicas, como insertos para ferramentas de corte e selos mecânicos, dentre outros, tem sido objeto de intensas pesquisas. Dentre estas rotas destacam-se a sinterização normal do nitreto de silício e a sinterização assistida por pressão de gás - a qual utiliza pressões moderadas de nitrogênio da ordem de 10 MPa.

Como a redução, em níveis significativos, dos aditivos de sinterização fica comprometida na sinterização assistida por pressão de gás e, principalmente, na sinterização normal do nitreto de silício, a otimização de todas as etapas do processamento e o projeto microestrutural - visando à obtenção de reforço *in situ* -, assumem papel de destaque para a melhoria das propriedades do produto final. Quanto à otimização dos parâmetros de processamento das referidas rotas, ressalta-se que, em geral, a literatura disponível trata a questão de forma genérica, fazendo-se necessários estudos específicos para cada pó de partida e para as condições de processamento disponíveis.

As tentativas para se atingir um reforço *in situ*, que levem à obtenção de grãos β - Si_3N_4 possuindo uma alta razão de aspecto (comprimento/espessura) e baixo grau de crescimento anorral, concentram-se nas seguintes alternativas: a) crescimento da fase β - Si_3N_4 em matriz de grãos equiaxiais de α -sialons⁽¹⁸⁻²⁰⁾; b) o emprego da rota de sinterização assistida por pressão de gás de nitrogênio⁽¹²⁻¹⁴⁾; e c) a adição controlada de partículas β - Si_3N_4 em pós de nitreto de silício contendo baixos teores de β - Si_3N_4 ^(21,22).

Face à constatação que o ferro durante a nitretação direta do silício acelera a reação de nitretação propriamente dita e promove a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 ⁽²³⁻²⁵⁾, e que o silício também pode atuar como aditivo de sinterização⁽²⁶⁾, também foi verificado no presente estudo o papel destes elementos na densificação e no desenvolvimento da microestrutura da fase β e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de nitreto de silício obtidas via sinterização normal.

2 METODOLOGIA DE ANÁLISE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a otimização das propriedades de um dado material policristalino partindo-se do conceito do projeto microestrutural, deve-se voltar a atenção para dois aspectos fundamentais: o "contorno de grão" e a "forma, tamanho e distribuição espacial dos grãos" que compõem a microestrutura, conforme mostrado na Figura 1.



Figura 1 - Estratégias para o controle do desenvolvimento microestrutural⁽²⁷⁾

A *engenharia do contorno de grão* passa a exercer um papel de maior importância para as aplicações das cerâmicas à base de nitreto de silício a temperaturas superiores a 1200°C, onde a resistência à fluência é determinante. Para tanto, além da otimização da morfologia e distribuição do tamanho dos grãos, procura-se trabalhar com baixos teores de aditivos de sinterização que formam fase líquida a temperaturas mais elevadas que os aditivos utilizados para a sinterização normal, tornando-se necessária a aplicação de pressão a altas temperaturas em auxílio à densificação. Utiliza-se, em alguns casos, tratamento térmico posterior à densificação que leva à cristalização da fase vítrea, com conseqüente aumento da resistência à fluência.

No presente trabalho, as atenções foram voltadas para o processo de sinterização normal, o qual exige quantidade apreciável de aditivos formadores de fase líquida para a obtenção de sinterizados de alta densidade. Os produtos obtidos por esta rota têm suas utilizações limitadas a temperaturas da ordem de 1150°C, porém, satisfazem a diversas aplicações de engenharia, como ferramentas de corte, selos mecânicos, anéis de vedação, dentre outras, além de apresentarem custos de produção relativamente baixos quando comparados com aqueles produzidos pelas demais rotas.

Face às limitações em termos da redução na quantidade e na utilização de aditivos mais refratários no processo de sinterização normal, portanto, o presente estudo teve como pontos focais para melhoria das propriedades mecânicas das cerâmicas de nitreto de silício obtidas pela referida rota *as condições de processamento* - quando se buscou otimizar os principais parâmetros que influenciam na densificação pelo mecanismo de sinterização via fase líquida -, e a *morfologia e distribuição de tamanho de grão*, pela interferência na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ e na forma e distribuição de tamanho dos grãos β , via adição de ferro e de silício e da otimização do tempo e temperatura de sinterização.

O insucesso inicial na obtenção do nitreto de silício denso via sinterização normal, quando ocorreu completa volatilização a 1750°C, mostrou claramente a necessidade de otimização dos parâmetros de processamento da referida rota. Nestes experimentos utilizou-se pó de partida com um significativo teor de aditivos de

sinterização (5 % Al_2O_3 e 5 % Y_2O_3) e com uma superfície específica relativamente alta o qual deveria, a princípio, sinterizar sem maiores dificuldades a temperaturas da ordem de 1700°C. Após verificar, via levantamento da curva de calibração que a volatilização mencionada anteriormente não tinha sido causada por excesso de temperatura, foram testadas, as seguintes hipóteses: a) a temperatura utilizada foi excessivamente alta para a composição testada, contendo 10 % de aditivos de sinterização; b) o pó de partida possuía uma baixa superfície específica, ocorrendo, portanto, volatilização preferencialmente à densificação; e c) as condições de sinterização, ausência de camada protetora e baixa pressão de N_2 , não tinham sido adequadas.

O planejamento experimental foi feito de tal forma que levasse às causas do insucesso inicial e, principalmente, à obtenção de corpos de prova com densidades compatíveis com a rota de processamento escolhida. Nestes experimentos foram variados os seguintes parâmetros: superfície específica dos pós de partida, tempo e temperatura de sinterização, utilização de camada protetora, recobrimento das amostras com nitreto de boro, aplicado por meio de suspensão, e pressão do nitrogênio (1 e 2 atmosferas). Os experimentos de moagem foram realizados em moinho tipo atritor, durante 1, 3, 5 e 6 horas a 300 rpm, utilizando-se cuba, haste e esferas de nitreto de silício e álcool etílico PA como fluido, de acordo com as condições recomendadas para o aumento desejado da superfície específica com um mínimo de captura de impurezas⁽²⁸⁾, e segundo curva de moagem para este tipo de moinho fornecida por Herbell e alij⁽²⁹⁾.

Após moagem e/ou homogeneização, secagem a 70°C, desagregação em gral de ágata e eliminação dos aglomerados grandes em peneira de 65 mesh, os pós foram compactados sob a forma de pastilhas de 15x15cm em matriz de aço com camisa fluante a uma pressão de 60 MPa, sendo o plastificante eliminado a 600°C em forno tipo mufla durante 2 horas. Após sinterização sob as condições mostradas na Tabela 1, as quais contemplam todas as possibilidades de combinação das variáveis testadas, os corpos de prova foram avaliados quanto à perda de massa, quanto à densidade e quanto à textura superficial. Escolheu-se a temperatura de 1650°C para os testes comparativos de forma a garantir que não ocorresse volatilização do material.

Tabela 1- Condições de Sinterização Testadas para a Otimização da Sinterização Normal do Nitreto de Silício

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	COM CAMADA PROTETORA						SEM CAMADA PROTETORA					
	UBE-SM		UBE-M		STARK		UBE-SM		UBE-M		STARK	
	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-
1650°C/30min./1atm	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
1650°C/30min./2atm	●				●		●					●
1650°C/60min./1atm			●	●	●	●				●	●	
1650°C/60min./2atm	●		●	●	●	●					●	●
1700°C/60min./2atm		●		●		●						

(●) Experimentos realizados

- UBE-SM: Nitreto de silício fabricado pela UBE Kousan Co., contendo 5% de Y_2O_3 e 5% de Al_2O_3 , grau SN-COA (Lote No. H 810012), e superfície específica(SE) = 10,8 m²/g;
- STARK: Nitreto de silício fabricado pela H. K. STARK Co., grau LC 12-N, SE = 18,1 m²/g (Adicionou-se 5% de Alumina ALCOA A-16 e 5% de itria de alta pureza, sendo a mistura homogeneizada em moinho atritor durante 30 minutos);
- UBE-M: Nitreto de silício UBE-SM, Moído durante 6 horas em moinho atritor;
- CAMADA PROTETORA: 50% UBE-SM + 50% de nitreto de boro
- BN: Aplicação de nitreto de boro sobre a superfície do compacto a verde.

Foram ainda realizados testes visando determinar a pressão de compactação uniaxial que proporcionava melhores resultados quanto ao acabamento e resistência à verde. Também foram realizados ensaios visando otimizar a quantidade de polietileno glicol que deveria ser adicionada à mistura. A adição do plastificante foi feita trinta minutos antes do término da moagem. Foram utilizados dois pós de diferentes origens, sendo realizados testes de moagem no pó de menor área específica, porém mais adequado à realização do estudo sobre o efeito da adição do ferro na microestrutura e propriedades do nítreto de silício, por ser produzido a partir da reação do SiCl_4 e amônia que leva a teores baixos de impurezas, incluindo o ferro.

Para o estudo do efeito do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nítreto de silício, foram utilizados os seguintes insumos: nítreto de silício de alta pureza já contendo 5% em peso de Al_2O_3 e 5% de Y_2O_3 (Ube Kousan Co., Grade SN-COA, $\text{Fe} < 100$ ppm, $\text{Ca} < 50$ ppm, teor da fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 > 95\%$ em peso, superfície específica de $10,8\text{m}^2/\text{g}$ e grãos equiaxiais), ferro silício contendo cerca de 20% de ferro, fornecido pela Companhia Siderúrgica Nacional-CSN, e silício policristalino grau eletrônico (Osaka Titanium Co, Grade OCR-100, com um teor de impurezas inferior a 100 ppb).

Optou-se pela adição do ferro na forma de ferro silício com o objetivo de se obter misturas mais homogêneas pois, devido a sua alta densidade, o ferro metálico teria tendência a se depositar no fundo da cuba do moinho atritor durante o processo de moagem. O ferro silício e o silício foram moídos em moinho orbital revestido de alumina durante 10 minutos, de forma a permitir a moagem posterior em moinho atritor junto com o nítreto de silício. Medidas da superfície específica por adsorção de gás (BET) forneceram valores de $2,5\text{ m}^2/\text{g}$ para ambas materias. Foram preparadas oito composições, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição das Misturas

COMPOSIÇÃO	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$	100	99,75	99,50	99,00	98,00	99,75	99,50	99,00
Ferro Silício (% em peso)	-	0,25	0,50	1,00	2,00	-	-	-
Silício (% em peso)	-	-	-	-	-	0,25	0,50	1,00

O preparo das misturas e a conformação e sinterização dos corpos de prova foram feitas de acordo com as condições otimizadas na primeira etapa deste trabalho, a serem apresentadas no Item 3.1. Todas as composições foram sinterizadas em conjunto nas seguintes condições: 1675°C - 30, 60 e 90 min. e 1700°C - 15, 30, 60 e 90 minutos.

Para a determinação das fases presentes, foram obtidos difratogramas de raios-x em amostras resultantes de diferentes condições de sinterização. Para a análise da evolução da transformação $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ conjuntos de amostras de todas as composições em estudo foram tratadas termicamente entre 1500°C a 1575°C . Para o cálculo do percentual de transformação e, visando minimizar erros advindos da orientação preferencial e de outros fatores experimentais, foi determinada a relação $I_\beta/(I_\beta + I_\alpha)$ correspondentes aos planos [210], [101] e [201] mais intensas das respectivas fases, segundo procedimento recomendado por Gazzara e Messier⁽³⁰⁾. Para a observação da microestrutura, foram retiradas amostras de todos os corpos de prova sinterizados nas diferentes condições, utilizando máquina de corte de precisão com disco diamantado de 0,5mm de espessura. Após polimento em pasta de diamante de 15 a $2,5\mu\text{m}$, as amostras foram sobre atacadas com hidróxido de sódio fundido a 350°C durante cerca de 4 minutos⁽³¹⁾, para a observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura. Este tipo de ataque elimina a fase vítrea presente no contorno de grão, permitindo a observação do tamanho, forma e distribuição de tamanho dos grãos da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes, tomando-se a média de três determinações. 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 μ 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⁽³²⁾, 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 ítria e alumina. Os corpos de prova foram sinterizados a 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 "FS0", "FS1", "FS2" e "S05" 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.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimização dos Parâmetros de Processamento da Sinterização Normal

A Tabela 3 fornece os valores da superfície específica (SE), após diferentes tempos de moagem em moinho atritor, medida pelo método de adsorção de gás-BET. O incremento de área específica com o tempo de moagem está compatível com a curva de moagem do nitreto de silício em moinho atritor obtida por Herbell et alii⁽²⁹⁾.

Tabela 3 - Área Específica do Nitreto de Silício em Função do Tempo de Moagem

Tempo de Moagem (h) →		0	1	3	5	6
SE (m ² /g)	UBE COA	10,8	11,9	12,9	14,5	15,2
	STARK LC 12-N	18,3	-	-	-	-

A moagem durante 6 horas a 300 rpm em moinho atritor proporcionou uma distribuição granulométrica mais estreita, além de significativa diminuição no diâmetro médio equivalente (d_{50}), com consequente aumento nos valores de superfície específica, o que permitiu a obtenção de corpos de prova com densidades relativas semelhantes às obtidas com o nitreto de silício STARK de granulometria mais fina.

Os ensaios de compactação entre 40 e 80 MPa nos pós UBE e STARK, mostraram que não houve melhoria significativa na resistência ao manuseio com o aumento de 2 para 4% de polietileno glicol-PEG, o que levou à opção de se adicionar a menor quantidade de plastificante. Os corpos de prova prensados a 40 MPa mostraram baixa resistência, ocorrendo sensível melhora com a pressão de 60 MPa, não sendo constatada melhoria significativa na resistência ao manuseio com o aumento de 60 para 80 MPa. Mesmo com a adição de PEG, o manuseio dos compactos a verde exigiu cuidados especiais, principalmente em corpos de prova prismáticos com comprimento bem superior à espessura. Para esta geometria fez-se necessário submeter os corpos de prova à prensagem isostática a 200 MPa, facilitando, inclusive, a marcação das amostras. Como nesta fase de otimização foram conformados corpos de prova no formato de pastilhas quadradas relativamente espessas, os pós foram submetidos apenas à prensagem uniaxial. Ensaios posteriores com adição de 2% de polivinil álcool-PVA mostraram que este plastificante confere excelente resistência mecânica ao compacto a verde, dispensando a necessidade de se proceder à prensagem isostática em corpos de prova prismáticos, com comprimento bem maior que a espessura.

A Tabela 4 fornece a densidade obtida para as diferentes condições de sinterização testadas. A densidade é dada em percentagem da densidade teórica(%d_t) da composição 90% Si₃N₄ + 5% Y₂O₃ + 5% Al₂O₃, a qual assume o valor de 3,27 g/cm³, calculado tomando-se como base as densidades reais dos componentes da mistura.

Tabela 4 - Densidade Relativa(%d_t) Vs. Condição de Sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	COM CAMADA PROTETORA						SEM CAMADA PROTETORA					
	UBE-SM		UBE-M		STARK		UBE-SM		UBE-M		STARK	
	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-	BN	-
I - 1650°C/30min./1atm	77,7	82,9	88,1	89,9	89,0	91,4	78,6	77,4	88,1	-	-	88,7
II - 1650°C/30min./2atm	81,7	-	-	-	87,5	-	82,0	-	-	-	-	85,0
III- 1650°C/60min./1atm	-	-	93,0	89,6	91,1	92,4	-	-	-	94,5	90,5	-
IV- 1650°C/60min./2atm	84,7	-	88,7	88,7	87,8	86,9	85,9	-	-	-	-	90,5
V - 1700°C/60min./2atm	-	89,6	-	99,0	-	97,2	-	-	-	-	-	-

- UBE-SM - Nitreto de silício UBE-COA , contendo aditivos, como recebido;
- UBE-M - Nitreto de silício UBE-COA moído durante 6 horas em moíno atritor;
- STARK - Nitreto de silício STARK- LN 12, com adição posterior de itria e alumina; e
- BN - Recobrimento com nitreto de boro.

Embora a densidade aumente com o tempo de sinterização para a maioria das condições testadas a 1650°C, o referido aumento torna-se altamente significativo apenas para as amostras sinterizadas a 1700°C, durante 60 minutos. A densidade de 97,2% da densidade teórica atingida pela mistura contendo nitreto de silício STARK pode ser considerada satisfatória para o processo de sinterização normal. Por outro lado, o valor de 99,0% da densidade teórica verificado para o nitreto de silício UBE-COA moído durante 6 horas, pode ser considerado excelente para o mesmo processo. A baixa densidade verificada para a mesma mistura utilizada como recebida em todos as condições testadas e, principalmente, a 1700°C, mostrou claramente a necessidade de se proceder à moagem para aumentar a superfície específica do material de forma a aumentar a sinterabilidade do pó. A baixa superfície específica da mistura como recebida constitui-se no fator determinante para que ocorresse volatilização preferencialmente à densificação a 1750°C durante o experimento realizado na fase inicial do estudo.

Conforme mostrado na Tabela 3, o nitreto de silício STARK possui uma superfície específica de 18,3 m²/g, o que levaria a supor que o mesmo apresentasse uma maior densidade relativa que a mistura UBE-M (SE = 15,2 m²/g). Registra-se, porém, que o nitreto de silício STARK foi apenas homogeneizado durante 30 minutos com os aditivos de sinterização, enquanto que a mistura UBE-M, já contendo itria e alumina, foi moída durante 6 horas. Este fato leva a crer que a superfície específica da mistura nitreto de silício STARK e aditivos de sinterização, seja inferior a 18,1 m²/g.

A aplicação de camada de boro nos compactos a verde diminuiu perceptivelmente a densidade para as amostras sinterizadas sob a condição "I" (1650°C, 30 min., 1atm), mostrando efeito aleatório para as demais condições testadas, conforme pode ser visto na Tabela 4, aumentando, para a mesma condição "I", a perda de peso por volatilização do Si₃N₄. Face aos resultados obtidos, a aplicação de camada de nitreto de boro sobre o compacto a verde foi descartada. Embora tenham apresentado efeito aleatório sobre a densidade, a utilização de camada protetora composta de 50% da mistura de nitreto de silício e aditivos e 50% de nitreto de boro e a pressurização do forno a duas atmosferas de N₂, mostraram-se efetivas para a redução da perda de peso por volatilização do Si₃N₄ para a maioria das condições testadas.

Os resultados descritos anteriormente, levaram à escolha das etapas e dos parâmetros de processo mostrados na Figura 2, os quais foram utilizados no estudo realizado posteriormente sobre o efeito do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades do nitreto de silício obtido via sinterização normal

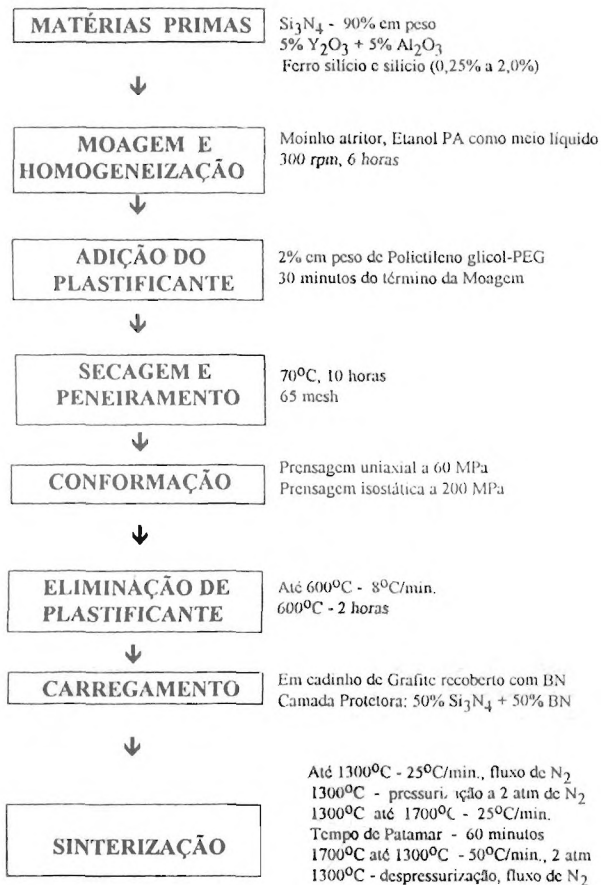


Figura 2 - Etapas e condições de processamento da rota de sinterização normal do nitreto de silício

3.2 Efeito da Adição do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades do Nitreto de Silício

A Tabela 5 mostra que os valores de densidade obtidos variaram entre 97,0 a 99,2% das densidades teóricas das composições testadas, observando-se um maiores densidades relativas para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 60 e 90 minutos que, em média, também crescem a medida 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 obtida 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 inferido que esta temperatura já é excessiva para a pressão de nitrogênio utilizada.

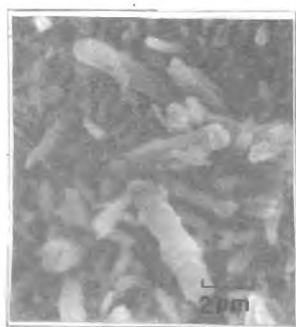
Tabela 5 - Tenacidade à Fratura-K_{1C} (MPa.m^{1/2}) e Densidade em Percentual da Densidade Teórica

Si ₃ N ₄		Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
5% Y ₂ O ₃ +5% Al ₂ O ₃			0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO →		FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
d _{teórica} (g/cm ³)		3.270	3.268	3.267	3.263	3.257	3.267	3.263	3.257
1675°C	K _{1C}	4,7	4,6	4,6	4,2	4,3	4,4	4,9	4,9
30 min.	%d _{teórica}	97,8	97,9	98,3	97,5	98,3	97,0	98,4	97,7
1675°C	K _{1C}	4,8	4,7	4,8	4,6	5,2	4,8	4,6	4,7
60 min.	%d _{teórica}	97,8	97,9	97,5	98,1	98,7	97,1	97,9	98,4
1675°C	K _{1C}	4,7	4,8	5,0	5,7	4,9	4,2	4,8	4,9
90 min.	%d _{teórica}	98,1	97,8	97,8	97,3	98,2	98,2	97,5	98,4
1700°C	K _{1C}	4,8	4,7	4,1	4,4	4,1	4,9	4,9	5,1
15 min.	%d _{teórica}	97,8	97,8	97,3	98,0	97,4	97,5	98,1	98,0
1700°C	K _{1C}	4,8	5,1	4,4	4,7	4,9	4,5	4,7	4,3
30 min.	%d _{teórica}	97,2	97,0	97,8	98,0	97,9	98,2	98,1	97,6
1700°C	K _{1C}	4,6	5,2	5,3	6,1	5,7	4,6	5,1	5,0
60 min.	%d _{teórica}	97,2	97,8	97,8	98,4	99,2	97,5	98,0	98,0
1700°C	K _{1C}	4,7	5,2	5,3	5,6	5,5	5,0	5,1	5,0
90 min.	%d _{teórica}	97,2	98,0	98,8	98,4	99,2	98,8	99,0	98,2
1750°C	K _{1C}	5,2	-	5,1	5,2	5,9	-	-	-
90 min.	%d _{teórica}	97,0	-	97,0	97,5	98,0	-	-	-

Quanto à tenacidade à fratura-K_{1C}, observa-se que: a) a 1675°C, 90 minutos e a 1700°C, 60 e 90 minutos, todas as composições contendo ferro silício apresentam valores de K_{1C} superiores aos verificados para a composição "FS0", com aumentos mais pronunciados para as composições contendo 1,0% e 2,0%. Verificou-se, ainda, um ponto de inflexão, com os valores de K_{1C} atingindo um máximo para a composição "FS1", com 1% de ferro silício; b) em todas as condições de sinterização testadas, as composições contendo apenas silício apresentaram valores de K_{1C} bem mais próximos aos verificados para a composição "FS0", com ligeiro aumento para as composições "S05" e "S1", nas condições que proporcionaram maior densidade relativa; c) a 1675°C, 30 minutos e a 1700°C, 15 minutos, todos os valores de K_{1C} referentes às composições contendo ferro silício são inferiores ao valor da composição "FS0". Observa-se, inclusive, que os valores de K_{1C} tendem a diminuir à medida que cresce o teor de ferro silício; e d) a 1675°C, 60 minutos apenas a

composição "FS2" com 2% de ferro silício tem o K_{1C} superior ao da composição "FS0"; para as amostras sinterizadas a 1700°C durante 30 minutos, apenas as composições "FS02" e "FS2" apresentam valores de K_{1C} ligeiramente superiores ao apresentado pela composição "FS0";

A análise das microestruturas referentes às composições ensaiadas nas diferentes condições de sinterização, mostrou que todas as amostras correspondentes à composição "FS0" e às composições contendo apenas silício (S02, S05 e S1) apresentaram crescimento anormal dos grãos β - Si_3N_4 , como pode ser visto, a título de exemplo, na Figura 3. As amostras contendo ferro silício apresentaram, por outro lado, grãos menores e distribuídos de forma mais homogênea, com uma razão de aspecto (comprimento/ espessura) nitidamente maior que a da composição básica "FS0" e demais composições contendo silício. Esta diferença de comportamento em relação às demais composições torna-se mais acentuada com o aumento do teor de ferro silício, do tempo e da temperatura de sinterização. Nas amostras correspondentes à composição "FS0" e aquelas contendo apenas silício, verificou-se, inclusive, um maior alargamento dos grãos (Ostwald ripening), quando comparadas às amostras contendo ferro silício. Este alargamento também foi observado nas microestruturas das amostras sinterizadas sob condições de temperatura e tempo insuficientes para promover o crescimento de grão, conforme mostrado na Figura 4.



FS0 (sem adições)



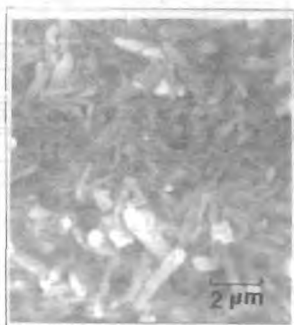
S02 (0,25% de Si)



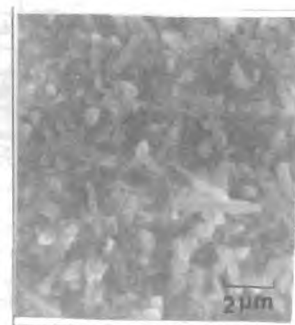
S1 (1,0% de Si)



FS02 (0,25% de SiFe_x)



FS1 (1,0% de SiFe_x)



FS2 (2,0% de SiFe_x)

Figura 3 - Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 60 minutos



FS0 (sem adições)

S05 (1,0% de Si)

FS2 (2,0% de SiFe_x)

Figura 4- Microestruturas de Amostras de Nitreto de Silício Sinterizadas a 1700°C - 15 minutos

Foi constatada apenas a presença da fase β -Si₃N₄ nas amostras sinterizadas a partir de 1650°C. Este fato está de acordo com o verificado por Smith e Quackenbush⁽³³⁾, que observaram o mesmo comportamento para o nitreto de silício contendo itria e alumina como aditivos de sinterização. O percentual da fase β presente em todas as amostras tratadas entre 1500°C e 1575°C é fornecido na Tabela 5, calculado segundo procedimento recomendado por Gazzara e Messier⁽³⁰⁾.

Tabela 5 - Quantidade da Fase β -Si₃N₄ Presente a Diferentes Temperaturas

Fase β -Si ₃ N ₄ (% em peso)	Sem Adições	FERRO SILÍCIO				SILÍCIO		
		0,25%	0,5%	1,0%	2,0%	0,25%	0,5%	1,0%
COMPOSIÇÃO →	FS0	FS02	FS05	FS1	FS2	S02	S05	S1
1500°C - 10 min.	5	6	6	8	8	5	4	6
1550°C - 10 min.	16	19	13	21	22	18	20	16
1575°C - 10 min.	24	24	21	24	24	33	19	18

Os difratogramas de raios-x das amostras tratadas a 1500°C - 10 min., temperatura onde já aparecem as reflexões mais intensas da fase β -Si₃N₄, mostraram variações bem perceptíveis nas alturas dos picos de difração dos planos hkl correspondentes às reflexões de maior intensidade de ambas as fases α e β . A partir da composição "FS05" ocorreu uma melhora substancial na definição das reflexões I _{β} , verificando-se para as composições "FS1" e "FS2" um aumento de cerca de 30% na altura do pico da reflexão I _{β} correspondente ao plano [210] em relação à composição "FS0". A análise dos dados da Tabela 5 e dos difratogramas das amostras tratadas a 1500°C, 10 minutos mostram que o ferro influencia a cinética da transformação α → β -Si₃N₄, promovendo uma aceleração da referida transformação. Por outro lado, o silício parece exercer pouca influência quando adicionado em quantidades inferiores a 1%. As diferenças no percentual de fase β entre as composições contendo teores variáveis de ferro silício e silício passam a ser menores à medida que aumenta a temperatura, uma vez que a 1650°C a transformação α → β -Si₃N₄ praticamente já se completou.

O aumento gradativo da densidade de grãos com o aumento do teor de ferro silício observado nas microestruturas das composições estudadas, juntamente com os resultados das análises por difração de raios-x, mostram que o ferro silício exerce um claro efeito na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, sendo indicativos da ocorrência de nucleação heterogênea da fase β . Se apenas a densidade de partículas β pré-existentes no pó de partida fosse a principal responsável pela evolução da microestrutura - não ocorrendo nucleação nem homogênea nem heterogênea do β -Si₃N₄, conforme consta de estudo realizado por Petzow e Hoffmann⁽²¹⁾ -, não seriam observadas, a nosso ver, densidades de grãos tão diferenciadas quanto às verificadas nas microestruturas das amostras contendo ferro silício em relação à composição "FS0", sem adições. A densidade de partículas β pré-existentes no pó de partida constitui-se, na nossa opinião, em uma outra forma de se interferir na microestrutura final, conforme mostram os trabalhos de Petzow e Hoffmann⁽²¹⁾ e Hermann et alii⁽²²⁾.

No caso da adição de ferro silício, a evolução microestrutural ocorre, portanto, a partir da quantidade de núcleos adicionais formados no estágio inicial da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄, que evoluirão de acordo com as condições de tempo e temperatura de sinterização. 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 conforme constatado nas microestruturas apresentadas neste trabalho. A formação de um eutético de baixo ponto de fusão rico em ferro e silício, onde ocorre solução preferencial das partículas α que se reprecipitam na forma de β -Si₃N₄, é o mecanismo mais provável para explicar o efeito da adição do ferro na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. Da mesma forma, acreditamos que, além do mecanismo proposto por Moulson⁽²⁵⁾ para a formação do β -Si₃N₄ durante a nitretação direta do silício na presença de ferro - quando o β -Si₃N₄ seria formado pela reação do N₂ que se difunde através do FeSi_x(ℓ) -, ocorreria também a solução no FeSi_x(ℓ) do α -Si₃N₄ previamente formado pela reação em fase vapor do silício com o N₂, reprecipitando-se a seguir na forma de β -Si₃N₄.

A comparação dos dados fornecidos na Tabela 5 com as microestruturas resultantes das diversas composições e condições de sinterização testadas, mostrou uma correlação direta entre os valores da tenacidade à fratura-K_{1C} com a forma e distribuição de tamanho dos grãos β -Si₃N₄. De fato, a 1675°C, 90 minutos e a 1700°C, 60 e 90 minutos, condições que proporcionaram altas densidades e/ou onde a combinação dos parâmetros tempo e temperatura de sinterização foi suficiente para promover um maior nível de crescimento de grão, os valores de K_{1C} aumentam à medida que a microestrutura fica mais fina e uniforme, coincidindo com o aumento do teor de SiFe_x.

Para as condições de sinterização mencionadas acima, ocorre uma inflexão nos valores de K_{1C} nas amostras contendo ferro silício, atingindo o ponto máximo para a composição "FS1" (1% de ferro silício) e decrescendo para a composição "FS2". Tudo indica que tal inflexão seja causada pela ocorrência de impedimento estérico gerado pela nucleação e/ou crescimento simultâneo de uma quantidade excessiva de grãos promovida pelo ferro silício, obtendo-se microestruturas mais homogêneas em termos de forma e tamanho de grão, apresentando, porém, comprimentos menores que diminuem o efeito de reforço *in situ*, diretamente relacionado com a morfologia dos cristais β -Si₃N₄, conforme observado por Petzow e Hoffman⁽²¹⁾. Por outro lado, o decréscimo nos valores de K_{1C} com a adição de ferro silício, observado nas amostras sinterizadas a 1675°C ~30 minutos e a 1700°C-15 minutos, está diretamente relacionado com o menor comprimento dos grãos β , uma vez que as referidas condições de sinterização não permitem o crescimento dos grãos de forma apropriada à obtenção de reforço *in situ* pelo entrelaçamento dos mesmos. Como o aumento gradual do teor de ferro silício causa o surgimento de um maior número de grãos β , o comprimento dos mesmos tende a diminuir com conseqüente diminuição no nível de entrelaçamento, como pode ser verificado pela comparação das microestruturas apresentadas nas figuras 3 e 4.

Apesar terem apresentado microestruturas onde os grãos β possuem pequenas dimensões, as amostras sinterizadas a 1675°C-30 min. e a 1700°C-15 min. possuem valores de densidade superiores a 97% da densidade teórica, próximas aos valores máximos obtidos nas amostras sinterizadas em maiores tempos, conforme pode ser visto na Tabela 5. Este fato está de acordo com Hermann et alii⁽²²⁾ que observaram que o crescimento de grão ocorre no

estágio final da sinterização via fase líquida, após ter sido concluída a transformação $\alpha \rightarrow \beta$. O aumento do tempo de sinterização causa um aumento do comprimento dos grãos que, para um mesmo nível de adição de ferro silício, aumenta gradativamente os valores de K_{1C} , conforme mostrado na Tabela 5, à exceção da última linha referente à sinterização realizada a 1700°C durante 90 minutos, quando, em função do maior tempo de sinterização, ocorreu, provavelmente, maior nível de crescimento anormal, sendo os grãos pequenos da fase β -Si₃N₄ dissolvidos pela fase líquida e reprecipitados na forma de grãos grandes pelo processo de solução-reprecipitação.

Os valores médios da resistência à flexão (σ_m) e de $\sigma_{0,5}$ da distribuição de Weibull, com os respectivos parâmetros "m" e coeficientes de correlação "R" das composições ensaiadas a três pontos, são fornecidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resistência à Flexão ($\sigma_{0,5}$) e Parâmetros da Distribuição de Weibull

Si ₃ N ₄ 5%Y ₂ O ₃ +5%Al ₂ O ₃	Sem	FERRO SILÍCIO		SILÍCIO	
	Adições	1,0%	2,0%	0,5%	1.0%
COMPOSIÇÃO	FS0	FS1	FS2	S05	S1
σ_m (MPa)	708	667	759	620	603
nº de cp's	27	24	26	22	22
$\sigma_{0,5}$ (MPa)	714	674	768	629	610
m	4,5	8,5	7,8	5,5	6,7
R	0,97	0,99	0,99	0,97	0,94

Os valores de resistência à flexão a três pontos de todas as composições ensaiadas encontram-se na faixa esperada para as cerâmicas de nitreto de silício obtidas via sinterização normal. Os valores mais altos do parâmetro de Weibull "m" verificado para as composições "FS1" e "FS2" podem ser creditados à maior homogeneidade da microestrutura causada pela adição de ferro silício, o que proporciona uma melhoria na resistência à flexão em termos de confiabilidade pois, quanto maior o valor de "m", menor a dispersão dos valores de resistência mecânica.

A Figura 5 fornece as curvas de oxidação de composições sinterizadas a 1700°C durante 90 minutos e posteriormente submetidas a tratamento de oxidação a 1200°C ao longo de 500 horas.

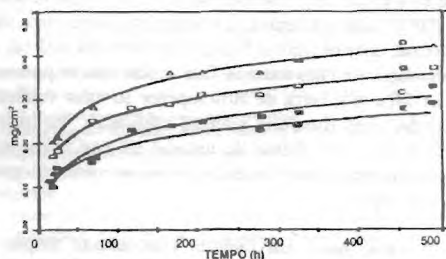


Figura 5 - Curvas de Oxidação a 1200°C. E) composição "FS0" (sem adições); C) composição "FS1" (1,0% de ferro silício); G) composição "S05" (0,5% de silício); e D) composição "FS2" (2,0% de ferro silício).

O ganho de peso com o tempo para todas as composições testadas apresenta uma cinética parabólica, indicando que a velocidade do processo passa a ser limitada pela difusão do oxigênio através da película de SiO_2 formada na superfície dos grãos do Si_3N_4 , comportamento típico para cerâmicas de nitreto de silício de alta densidade. As fases SiO_2 , na forma de cristobalita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ foram os principais produtos de oxidação detectados por difração de raios-x. Foram detectadas outras fases cristalinas advindas, inclusive, da cristalização da fase vítrea causada pelo tratamento térmico, como o $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAG) e $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$. Os resultados obtidos podem ser considerados bastante satisfatórios quando comparados com os valores de perda de massa a 1200°C verificados para composições de β -Sialon ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, $x = 0,4$ a $1,5$) + YAG ($3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$)^(10,34), as quais possuem uma boa resistência à oxidação na temperatura testada. Ressalta-se, ainda, o bom desempenho da composição "FS1" contendo 1% de ferro silício quando comparada com às demais composições testadas. A referida composição apresentou, ainda, curva de oxidação bastante semelhante à composição β -Sialon + YAG com $x=0,4$ ⁽¹⁰⁾, com ambas as curvas tendo um ganho de peso em 400 horas de ensaio de cerca de $0,275 \text{ mg/cm}^2$.

4. CONCLUSÕES

Para a obtenção de cerâmicas à base de nitreto de silício com densidades superiores a 97% da densidade teórica via o processo de sinterização normal, além da adição de quantidades apreciáveis de aditivos formadores de fase líquida (~10%), torna-se necessária a utilização de misturas homogêneas com superfície específica da ordem de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, de forma a se ter suficiente área de reação para promover o processo de densificação via formação de fase líquida, evitando, em paralelo, a volatilização preferencial do nitreto de silício, em detrimento da densificação. A utilização de camada protetora, composta de 50% da mistura de Si_3N_4 e aditivos e 50% de nitreto de boro, e pressão de 2 atm de N_2 contribui para a diminuição da dissociação do nitreto de silício. Sob as condições de processamento otimizadas, o ferro silício e o silício atuam como agentes formadores de fase líquida em complementação à itria e à alumina, permitindo a obtenção de densidades da ordem de 99% da densidade teórica em amostras sinterizadas a 1700°C durante 60 e 90 minutos.

Foi observado que o ferro, adicionado na forma de ferro silício, exerce influência significativa na transformação $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 , proporcionando o surgimento de uma quantidade apreciável de núcleos da fase β - Si_3N_4 que, sob condições apropriadas de temperatura e tempo, resultam em microestruturas mais homogêneas, com os grãos apresentando alta razão de aspecto e baixo grau de crescimento anormal. A melhor combinação dos parâmetros observada no presente estudo foi a adição de 1% de ferro silício à composição básica contendo 5% de Y_2O_3 + 5% de Al_2O_3 e sinterização a 1700°C durante 60 minutos, a qual proporcionou uma microestrutura homogênea com baixo nível de crescimento anormal, onde os grãos β - Si_3N_4 apresentam alta razão de aspecto e comprimento médio adequado para promover o entrelaçamento dos mesmos. Esta combinação de parâmetros proporcionou a obtenção de tenacidade à fratura de $6,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, cerca de 30% superior ao valor verificado para a composição básica sinterizada nas mesmas condições, bem como um aumento considerável no parâmetro "m" da distribuição de Weibull, indicando uma melhora da confiabilidade do material em termos da resistência mecânica. A mesma composição apresentou comportamento frente à oxidação 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 - Si_3N_4 é responsável pelas propriedades mecânicas do material e, em particular, pela relativamente alta tenacidade à fratura. Para cada composição e rota de processamento utilizada, recomenda-se, porém, a realização de estudo visando à otimização da quantidade de ferro silício a ser adicionada, bem como da temperatura e tempo de sinterização de forma a maximizar as características microestruturais responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem ao Programa RHA/E/ME do CNPq pelo suporte dado à realização deste Estudo e à PUC/Rio pelo uso do MEV e aos colegas da Coordenação de Tecnologia dos Materiais-CTM do INT pelo constante suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) J. DUAILIBI Ph. *Cerâmicas españolas para fins estruturais. Cerámico*, 34 [277], 189-91 (1988).
- 2) STRUCTURAL ceramics require a national commitment. *Ceram. Ind.*, 126 [3], 20-3 (1986).
- 3) P. BOSCHI. Les céramiques thermomécaniques. *La Recherche*, 18 [183], 170-8 (1987).
- 4) P. VICENZINI. Stato attuale della ricerca e delle applicazioni di ceramiche ingegneristiche non a base di ossidi. Parte I: materiali disponibili. *Ceramurgia*, 16 [1], 3-29 (1986).
- 5) G.E. GAZZA. Influence of composition and process selection on densification of silicon nitride. pp.273-82. In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- 6) W.A. SANDERS and D. M. MIESKOWSKI. Strength and microstructure of sintered Si_3N_4 with rare-earth-oxide additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64[2], 304-9 (1985).
- 7) M. MITOMO and K. MIZUNO. Sintering behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 addition. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94 [1], 106-10 (1986).
- 8) C. GRESKOVICH and W.D. PASCO. Thermomechanical properties of a new composition of sintered Si_3N_4 . *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 [9], 1165-70 (1984).
- 9) M.K. CINIBULK and G THOMAS. Grain-boundary-phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a YSiAlON glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [6], 1666-12 (1990).
- 10) P. GRAIL, J.C. BRESSIANI and G. PETZOW. Crystallization of Y-Al-Garnet in pressureless sintered β -silicon materials. pp. 228-35. In: *Proc of International Symposium on Ceramic Components for Engine, Japan, 1983*.
- 11) J.HOMÉNY and L.J. NEERGAARD. Mechanical properties of β - Si_3N_4 -whisker/ Si_3N_4 -matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [1], 3493-96 (1990).
- 12) M. MITOMO. In situ microstructure control in silicon nitride based ceramics. *Adv. Ceramics II*. S. Somya Ed., Elsevier Applied Sci., 1986.
- 13) M. MITOMO et Alii. Grain growth during gas-pressure sintering of β -silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], 2441-41 (1990).
- 14) M. MITOMO. Microstructural development during gas-pressure sintering of α -silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [1], 103-8 (1992).
- 15) G. PETZOW and M.J. HOFFMANN. Grain growth studies in Si_3N_4 -Ceramics. *Mater. Sci. Forum*, V 12-115, 91-102 (1993).
- 16) H. FEUER, G. WOETTING and E. GUGEL. Some new aspects of microstructural development during sintering of silicon nitride. In: *Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-Based Ceramics*. Stuttgart, October 4-6, 1993. Key Engineering Materials, v. 89-91, pp. 123-128. Trans. Tech Publications, Switzerland, 1994.
- 17) A.R. PRUNIER Jr. and A.J. PYZIK. Self-reinforced silicon nitride for cutting tool application. In: ... pp.129-134.
- 18) S. DOSKOVIC and K.G. NICKEL. Preparation and properties of α/β silicon composites. pp. 621-9. In: *Science of sintering*. Edited by D.P. Usakovic et al., Plenum Press, New York, 1992.
- 19) M. MITOMO. In situ microstructure control in silicon nitride based ceramics, pp. 147-61. In: *Advanced ceramics II*. Edited by S. Somya, Elsevier Applied Science, 1986.
- 20) K. ISHIZAWA et Al. Some properties of α -silicon ceramics. In: *Ceramic materials and components for engines*. Germany Ceramic Soc., 1986.
- 21) G. PETZOW and M.J. HOFFMANN. Grain growth studies in Si_3N_4 -Ceramics. *Mater. Sci. Forum*, 12-15, 91-102 (1993).
- 22) M. HERRMANN, S. HESS, H. KESSLER, J. PABST and W. HERMEL. Microstructural development in dense Si_3N_4 ceramics. In: *Science of sintering*. Edited by D.P. Usakovic et al. Plenum Press, New York, 1992.
- 23) G. ZIEGLER, J. HEINRICH & G. WÖTTING. REVIEW: Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J. Mater. Sci.*, 22: 3041-3086 (1987).
- 24) M. MITOMO. Effect of Fe and Al additions on nitridation of silicon. *J. Mater. Sci.*, 12: 273-6 (1977).
- 25) A. J. MOULSON. Review: Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *J. Mater. Sci.*, 14: 1017-1051 (1979).
- 26) J. Y. PARK and C. H. KIM. The α to β - Si_3N_4 transformation in the presence of liquid silicon. *J. Mater. Sci.*, 23:3049-54 (1988).
- 27) E.N. KATZ. Nitrogen ceramics. pp. 3-20. In: *Progress in nitrogen ceramics*. Edited by F.L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- 28) T. RAHÉ and D. JINKE. Attrition milling of silicon nitride powder under conditions for minimal impurity pickup. *Ceram. Int.*, 18[3], 161-166 (1992).
- 29) T.P. HERBELL, T. K. GLASGOW and N. W. ORTH. Demonstration of a silicon nitride attrition mill for production of fine pure Si and Si_3N_4 powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63[9], 1176-8 (1984).
- 30) C.P. GAZZARA and D.R. MESSIER. Determination of phase content of Si_3N_4 by x-ray diffraction analysis. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 [9], 777-80 (1977).
- 31) U. TÄPFNER, M.J. HOFFMANN and M. KRÄMER. A comparison of different physical-chemical methods of etching for silicon nitride ceramics. *Proct. Met.*, 27, 385-90 (1990).
- 32) G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN and D.B. MARSHALL. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[9], 533-538 (1981).
- 33) J.T. SMITH and C.L. QUACKENBUSH. Phase effects in Si_3N_4 containing Y_2O_3 or CeO_2 . I-Strength. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [5], 529-32 (1980).
- 34) F. PENI, J. CRAMPON and R. DUCLOS. On the morphology and on the nature of the oxidized layer in the Si_3N_4 -based materials. pp. 979-84. In: *Proc. of Third Euro-Ceramics v.3*. Edited by P. Durán and J.F. Fernández. Faenza Editrice Ibérica S.L., Spain, 1993.