

Obtenção *in situ* do compósito α -SiAlON-SiC

(*In situ* preparation of α -SiAlON-SiC composite)

C. Santos¹, J. V. C. de Souza², C. A. Kelly¹, S. Ribeiro¹, O. M. M. Silva³, C. R. M. Silva³, K. Strecker¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAR, FAENQUIL, Polo Urbo-industrial, Gleba AI-6 s/n Lorena, SP 12600-000

Universidade do Estado de S. Paulo - UNESP, FEG, Av. Dr. Ariberto Ferreira da Cunha 333 Guaratinguetá, SP 12516-410

³Centro Técnico Aeroespacial, Div. Materiais AMR, CTA, Pça. Mal. do Ar Eduardo Gomes 50 S. J. Campos, SP 12228-904
claudinei@ppgem.fauenquil.br

Resumo

O objetivo desse trabalho foi a preparação *in situ* do compósito α -SiAlON-SiC com desenvolvimento de solução sólida de nitreto de silício (SiAlON) durante a sinterização, utilizando o óxido misto de itrio e terras raras (CRE₂O₃), fabricado na FAENQUIL, como estabilizador da fase α -Si₃N₄. Uma fração de 20% em volume da mistura AlN-CRE₂O₃, na proporção 9:1 (mol%), foi misturada a 80% em volume de Si₃N₄. A essa mistura (Si₃N₄-AlN-CRE₂O₃), foram adicionadas quantidades variadas de β -SiC (entre 0 e 20 peso%). As misturas de pós foram moídas e, em seguida, compactadas por prensagem uniaxial e, subsequente prensagem isostática a frio. Os compactos foram submetidos a sinterização a 1950 °C por 1 h e sob pressão de 1 MPa de N₂. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto às fases presentes, transformação Si₃N₄-SiAlON e aspectos microestruturais. Os resultados revelaram α -SiAlON e β -SiC como únicas fases cristalinas. Além disso, não houve cristalização parcial da fase intergranular remanescente, e observou-se que variadas adições de SiC não interferiram na solubilidade e consequente formação de α -SiAlON, porém o crescimento de grãos alongados de α' é inibido em função da adição de quantidades maiores de SiC.

Palavras-chave: sinterização, CRE₂O₃, compósito α -SiAlON-SiC, microestrutura.

Abstract

The objective of this work is to obtain *in situ* α -SiAlON-SiC composites, by silicon nitride solid solution development, during sintering, using rare earth and yttrium oxide mixture (CRE₂O₃) as stabilizer of the α -Si₃N₄ phase. A fraction of 20 vol.% of AlN-CRE₂O₃ mixture was mixed to 80 vol.% of Si₃N₄. Different contents of β -SiC powders were mixed to the Si₃N₄-AlN-CRE₂O₃ powder mixture. The powder mixtures were milled and compacted by uniaxial and cold isostatic pressing. The green bodies were sintered at 1950 °C during 1 h under 1 MPa of N₂ pressure. The sintered samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, in order to assess the crystalline phases and microstructural aspects, respectively. The results revealed the presence of α -SiAlON and β -SiC as the only crystalline phases present in the material. No partial crystallization of remaining intergranular phase was detected. No α -SiAlON solubility variation was observed by the use of different SiC contents, but different grain of α' grains are related to SiC addition in the mixtures.

Keywords: sintering, CRE₂O₃, α -SiAlON-SiC composites, microstructure.

INTRODUÇÃO

Nitreto de silício (Si₃N₄) e carbeta de silício (SiC) são cerâmicas estruturais muito estudadas por possuírem propriedades físicas, químicas e mecânicas, bastante satisfatórias para aplicações estruturais. Dentre essas propriedades, podem ser citadas a resistência à fluência e estabilidade estrutural e mecânica em temperaturas elevadas, que aliadas à baixa densidade desses materiais e a alta resistência à oxidação, os tornam materiais de alto potencial em aplicações estruturais, tais como processos metalúrgicos e aplicações aeronáuticas [1-3].

O processo de sinterização desses materiais requer, na

maioria dos casos, a adição de quantidades consideráveis de aditivos de sinterização, que facilitam os fenômenos difusionais, reduzindo a porosidade do material e consequentemente, melhorando a densificação e as propriedades mecânicas em temperatura ambiente. Por outro lado, há uma redução grande das propriedades em aplicações de altas temperaturas, acima de 1200 °C, o que diminui a atratividade desses materiais para certas aplicações termomecânicas. Para reduzir a quantidade de aditivos utilizada na sinterização, é comum utilizar-se o processo de prensagem isostática à quente, que leva a excelentes propriedades, porém é de alto custo [4-7].

Uma forma de melhorar a resistência à fluência e à

oxidação de cerâmicas à base de Si_3N_4 é a incorporação de grande parte dos aditivos na estrutura cristalina do Si_3N_4 sob a forma de soluções sólidas, substitucionais e/ou intersticiais, denominadas SiAlONs. Nesse material, aditivos ricos em Al, O, e Y, formam uma fase líquida no aquecimento e, durante a dissolução parcial das partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nessa fase líquida, os íons Al e O, substituem Si e N, respectivamente, e Y, ocupa vazios intersticiais na estrutura, estabilizando a fase α em temperaturas elevadas. O resultado é um material sinterizado, com densidade relativa um pouco inferior ao Si_3N_4 , mas com alta dureza e resistência à fluência e à oxidação superiores [8-13].

O grande desafio é melhorar a tenacidade à fratura desse tipo de material, pela melhoria dos aspectos microestruturais, pois há grande dificuldade no controle efetivo do crescimento de grão desse material. Para tanto, novas técnicas vêm sendo utilizadas, e são baseadas no controle de parâmetros de sinterização, tais como taxas de aquecimento e patamares de aquecimento [13-17]. O resultado, são materiais com microestrutura de grãos alongados de elevada razão de aspecto, que ativam mecanismos de tenacificação melhorando a tenacidade à fratura desses materiais.

O objetivo desse trabalho é estudar a obtenção de $\alpha\text{-SiAlON}$ durante a sinterização do compósito " Si_3N_4 "-SiC, relatando os resultados cristalográficos e microestruturais dos SiAlONs obtidos, com a adição de SiC na matriz cerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas

Na composição dos materiais cerâmicos, foram utilizadas matérias-primas de alta pureza. As misturas de pós foram preparadas, utilizando-se nitreto de silício ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ com 5% de fase β /HCST-Alemanha), carbetto de silício ($\beta\text{-SiC}$ BF-12/HCST), nitreto de alumínio (AlN/HCST) e uma solução sólida de óxido de ítrio e de terras raras denominado CRE_2O_3 , que é fabricado na FAENQUIL (Brasil), e que possui propriedades similares ao Y_2O_3 e vem sendo utilizado com sucesso em sua substituição, no desenvolvimento de cerâmicas de Si_3N_4 , SiC e SiAlONs [13,18-21].

Processamento

Uma mistura de pós, composta de 80% em volume de Si_3N_4 e 20%vol. da mistura de aditivos AlN: CRE_2O_3 na razão molar de 9:1 foi preparada. A essa mistura, foram adicionadas quantidades variadas de SiC. As composições estudadas nesse trabalho, assim como os resultados de densidade relativa à verde dos compactos, são apresentadas na Tabela I.

As misturas de pós (SNCA20 + $\beta\text{-SiC}$) foram homogeneizadas via úmido, em moinho planetário

Tabela I – Composição e densidade a verde das misturas.
[Table I – Composition and green density of the mixtures.]

| Código das amostras | Composição (% em peso) | | | | Densidade relativa a verde (% D.T.) |
|---------------------|-------------------------|-------|--------------------------|-----|-------------------------------------|
| | Si_3N_4 | AlN | CRE_2O_3 | SiC | |
| A-SNCA20 | | | | 0 | 58,90 ± 0,20 |
| B-SNCA20 | | | | 5 | 58,27 ± 0,12 |
| C-SNCA20 | 75,30 | 13,52 | 11,18 | 10 | 59,36 ± 0,52 |
| D-SNCA20 | | | | 15 | 57,91 ± 0,06 |
| E-SNCA20 | | | | 20 | 58,45 ± 0,17 |

de bolas por 2 h, a 1000 rpm, em álcool etílico. Em seguida, as suspensões foram secadas em filtro a vácuo e, posteriormente, em estufa a 100 °C. As misturas foram, então, peneiradas e compactadas em duas etapas: prensagem uniaxial a 30 MPa por 30 s, e prensagem isostática a frio a 300 MPa. Pastilhas com 15 mm de diâmetro e 5 mm de altura foram obtidas. As pastilhas cerâmicas foram caracterizadas quanto à densidade relativa a verde, utilizando-se o método geométrico e balança de precisão (0,0001 g) para determinar a densidade do material e correlacionar com a densidade teórica do mesmo. Os corpos cerâmicos foram sinterizados utilizando ciclo de sinterização apresentado na Tabela II. Para tal sinterização, foi utilizado um forno ASTRO da Thermal Technology, tipo 1000-4560-FP-20. As amostras foram acondicionadas em cadinho de grafite, e envolvidas em leito de pó constituído de 70% Si_3N_4 + 30% BN.

Caracterizações

A densidade relativa dos corpos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes e as perdas de massas foram determinadas pela medida de massa antes e

Tabela II – Condições de sinterização.
[Table II – Sintering profiles.]

| Condições de sinterização |
|---|
| 1) 25 °C até 1400 °C sob vácuo e taxa de aquecimento de 25 °C/min |
| 2) a 1400 °C - injeção de 0,1 MPa N_2 |
| 3) 1400 °C até 1750 °C, 0,1 MPa N_2 , taxa de aquecimento de 25 °C/min |
| 4) 1750 °C - injeção de 1 MPa N_2 e isoterma de 30 min |
| 5) 1750 °C até 1950 °C, 1 MPa N_2 , taxa de aquecimento de 10 °C/min |
| 6) 1950 °C - isoterma de 60 min |
| 7) 1950 °C até temperatura ambiente, inércia do forno |

após sinterização, em balança de precisão. As amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante, e em seguida, caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A difração de raios X dos pós das amostras sinterizadas foi feita em difratômetro Phillips PW 1380/80, com radiação Cu-K α , e varredura com passo de 0,02 °/s. Os parâmetros de rede dos SiAlONs foram refinados com o programa Trieste 1.0. A caracterização microestrutural foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP. As amostras polidas foram submetidas a ataque químico de remoção da fase intergranular com KOH:NaOH na razão em peso de 1:1, a 500 °C por aproximadamente 3 min. O tamanho médio de grão e a razão de aspecto média foram determinados pela aproximação estatística proposta por Wötting et al. [22], que considera que 10% dos grãos observados no espaço amostral (micrografia) estão exatamente no plano analisado e, conseqüentemente, indicam a real razão de aspecto e o tamanho (comprimento) do grão. Em cada composição foi subtraída uma quantidade de grãos equivalente ao teor de SiC usado na mistura. Aproximadamente 1000 grãos foram medidos por composição, escolhendo-se os 10% de maior tamanho para determinação da razão de aspecto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sinterização

A Fig. 1 apresenta a relação entre os resultados da sinterização dos compósitos, em função da quantidade de SiC adicionado à matriz cerâmica.

É bem estabelecida uma relação entre a redução dos níveis de densificação com a adição de SiC, na matriz de α -SiAlON. É notado que, em materiais com até 10%

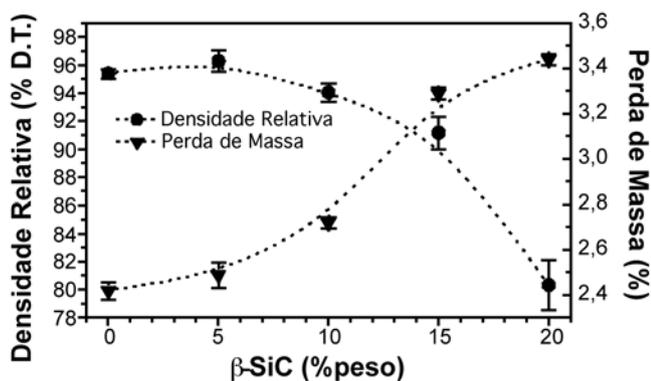


Figura 1: Resultados da sinterização (densidade relativa e perda de massa) dos compósitos α -SiAlON-SiC, em função da quantidade de SiC.

[Figure 1: Sintering results (relative density and weight loss) of the α -SiAlON-SiC composites as a function of the SiC content.]

SiC, esse efeito não é muito intenso, porém, acima dessas concentrações, há queda considerável da densidade relativa do material sinterizado. Tal comportamento é explicado pela redução da quantidade de fase líquida transiente na composição das cerâmicas, durante a sinterização. Essa redução diminui a capacidade de rearranjo, e atração interpartículas, durante a sinterização e, conseqüentemente, reduz o grau de densificação dos corpos cerâmicos sinterizados. Considerando o SiAlON desenvolvido nesse trabalho, sem a adição de SiC, amostras A-SNCA20, os resultados são coerentes com estudos reportados na literatura, que indicam densidades relativas da ordem de 98% para esse tipo de material [13]. Os resultados de densidade à verde apresentados na Tabela I, estão bem próximos para todas as composições, não permitindo indicar alguma influência significativa desses resultados de sinterização dos compósitos.

Os valores de perda de massa durante a sinterização de amostras sem adição de SiC, em torno de 2%, são aceitáveis na fabricação de cerâmicas de alta performance e estão coerentes com trabalhos anteriores [23, 24]. É observado um leve aumento da perda de massa após a sinterização, com a adição de SiC na composição. Esse comportamento pode ser devido a um pequeno e contínuo aumento da quantidade de SiO $_2$, presente na superfície do SiC, na composição final dos aditivos. Dessa forma, uma quantidade pouco superior de SiO $_2$ na fase líquida remanescente, poderia estar sujeita à decomposição na faixa de temperatura e tempo, utilizada para sinterização a 1950 °C-60 min.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos compósitos são mostrados na Fig. 2, e os parâmetros cristalográficos estão

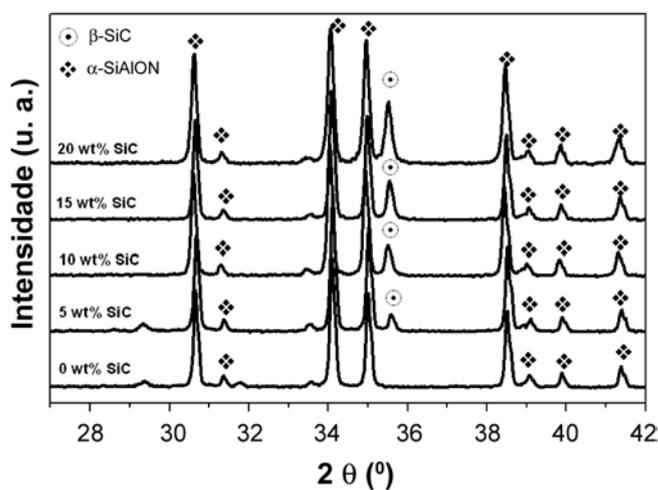


Figura 2: Difratogramas de raios X dos compósitos após sinterização.

[Figure 2: X-Ray diffraction patterns of sintered composites.]

Tabela III - Parâmetros de rede refinados dos compósitos sinterizados.

[Table III - Lattice parameters of sintered composites.]

| Material | Parâmetro de rede α -SiAlON | | |
|--|------------------------------------|--------------|--------------|
| | Sistema | a_0 (Å) | c_0 (Å) |
| α -Si ₃ N ₄ | | 7,752 | 5,622 |
| A-SNCA20 | | 7,845 | 5,729 |
| B-SNCA20 | Hexagonal | 7,847 | 5,730 |
| C-SNCA20 | | 7,850 | 5,731 |
| D-SNCA20 | | 7,848 | 5,728 |
| E-SNCA20 | | 7,852 | 5,731 |

resumidos na Tabela III.

Os difratogramas (Fig. 2) indicam que somente as fases cristalinas α -SiAlON e β -SiC foram identificadas. Isso mostra que a fase intergranular remanescente está ou em quantidades inferiores ao limite de detecção do aparelho (cerca de 2%), ou é amorfa. É observado um aumento da intensidade do pico principal da fase β -SiC ($2\theta = 35,6^\circ$) com o aumento da quantidade de SiC, que está relacionado ao aumento de sua participação na composição final do compósito. Além disso, nenhuma transformação β - α -SiC é observada durante a sinterização. A identificação de α -SiAlON nos difratogramas é confirmada pela expansão dos parâmetros de rede desse material, comparando-os com os do α -Si₃N₄, conforme apresentado na Tabela III. Como não há alterações na razão molar entre os aditivos (9:1) para as diferentes composições, e considerando que o SiC é inerte nesse sistema, durante a sinterização, é justificável que os parâmetros de rede da fase α para os diversos compósitos não apresentem alterações consideráveis ou detectáveis. Vale salientar que, para a obtenção de resultados mais precisos, seria necessária, por exemplo, a utilização de técnicas de difração de raios X de alta resolução utilizando feixe de luz síncrotron, e refinamentos cristalográficos utilizando o método de Rietveld [25, 26].

Aspectos microestruturais

Micrografias contendo as microestruturas dos compósitos sinterizados são mostradas na Fig. 3 e os principais parâmetros microestruturais como tamanho médio de grão e razão de aspecto são listados na Tabela IV.

A amostra sinterizada sem adição de SiC, Fig. 3a, exibiu microestrutura de grãos alongados de elevada razão de aspecto, com tamanho médio de 6,8 μ m e razão de aspecto média 4,5. Nesse material, análise química realizada em grãos de α -SiAlON, por meio de espectroscopia de energia dispersiva, EDS, revelou a presença de Y, Yb e Dy na estrutura, além de Si e Al. Outros elementos de terras raras não foram detectados, devido à sua baixa quantidade no aditivo óxido utilizado, CRE₂O₃. Além disso, uma pequena quantidade residual de fase vítrea foi observada nas amostras A-SNCA20, Fig. 3a.

A Fig. 4 mostra a relação entre o tamanho de grão e entre

a razão de aspecto dos grãos de SiAlON, e a quantidade de SiC adicionada à mistura.

Uma observação comparativa entre as microestruturas exibidas nas Figs. 3a-3e mostra que adições de SiC na mistura Si₃N₄-AlN-CRE₂O₃ leva à inibição do crescimento de grãos alongados e uma redução do tamanho médio de grãos α -SiAlON durante a sinterização. Essa constatação fica mais evidente ao avaliar a Fig. 4, que mostra a tendência à inibição do crescimento dos grãos. O fenômeno é explicado pela redução na quantidade de fase líquida, e o respectivo aumento da quantidade de SiC nesse sistema. Esse último aspecto é responsável pela redistribuição de grande parte da fase líquida, em quantidades cada vez menores, pela superfície de suas partículas, por meio de atração capilar.

Tabela IV - Características microestruturais das amostras sinterizadas.

[Table IV - Microstructural characteristics of sintered samples.]

| Composição | Morfologia dos grãos | Tamanho médio dos grãos α' (μ m) | Razão de Aspecto |
|------------|----------------------|--|------------------|
| A-SNCA20 | Alongados | 6,8 \pm 3,6 | 4,5 \pm 1,2 |
| B-SNCA20 | Alongados | 3,8 \pm 1,2 | 3,6 \pm 1,1 |
| C-SNCA20 | Equiaxiais | 3,5 \pm 0,7 | 2,8 \pm 0,6 |
| D-SNCA20 | Equiaxiais | 3,2 \pm 0,6 | 2,5 \pm 0,5 |
| E-SNCA20 | Equiaxiais | 2,9 \pm 0,5 | 2,3 \pm 0,5 |

Crescimento anisotrópico dos grãos de Si₃N₄

É bem estabelecido que o crescimento anisotrópico dos grãos de Si₃N₄ e suas soluções sólidas está relacionado a diferentes taxas de crescimento nos planos basal laterais do prisma hexagonal de β -Si₃N₄. Esse comportamento resulta em diferenças na rugosidade atômica entre os planos. Assim, a direção *c* apresenta maior rugosidade que a direção do eixo *a*, levando a diferenças nas energias superficiais de cada plano, que levam a diferentes taxas de crescimento de grão, e por fim, ao crescimento anisotrópico desses grãos [27-29].

No caso dos α -SiAlONs, essas diferenças tendem a ser minimizadas pela redução na diferença de dimensões na célula unitária do α -Si₃N₄ e pelo zoneamento da estrutura pela incorporação contínua de íons Al, O e Y (ou outras terras raras), e pelas variações constantes da composição química da fase intergranular. Nesse caso, estudos [9] comprovaram que a incorporação de sementes de α -SiAlON na fase matriz podem iniciar o processo de crescimento dos grãos anisotrópicos de α -SiAlON em temperaturas mais baixas e de forma mais uniforme na fase líquida recentemente formada, distribuindo a população de grãos alongados na matriz durante a sinterização, melhorando as características finais dos grãos.

Trabalhos anteriores explicam a formação de grãos alongados de α -SiAlON, pela redução da força motriz para

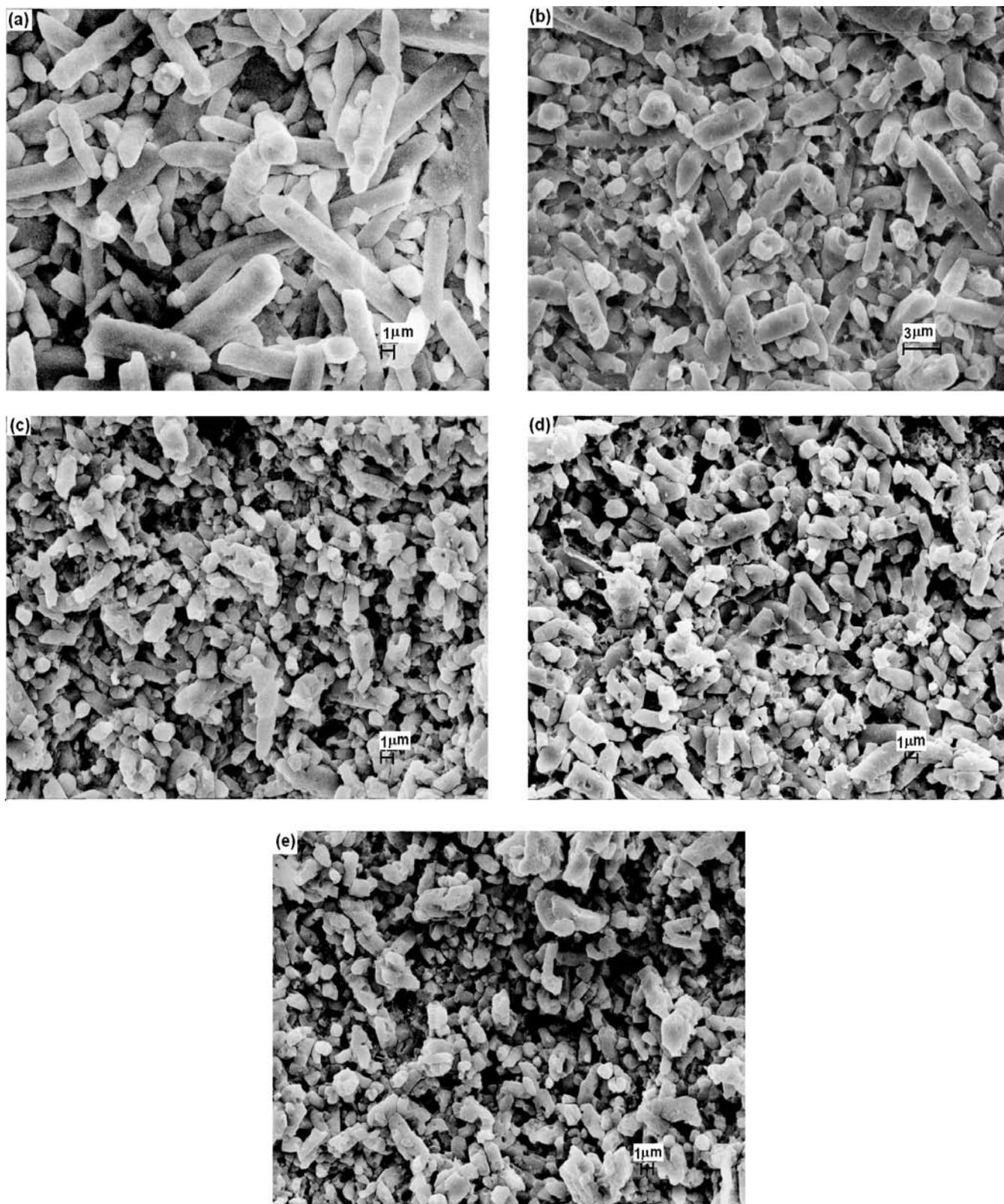


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos compostos sinterizados com a) 0% de SiC, b) 5% SiC, c) 10% SiC, d) 15%SiC, e) 20%SiC.

[Figure 3: SEM micrographs of sintered composites containing a) 0% SiC, b) 5% SiC, c) 10% SiC, d) 15%SiC, e) 20%SiC.]

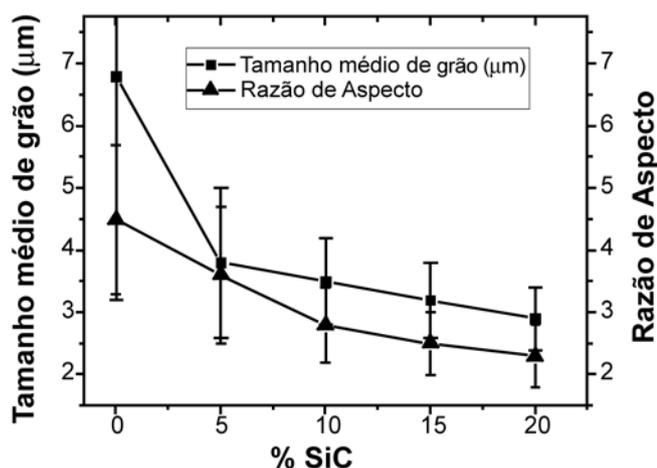


Figura 4: Influência do teor de SiC no tamanho médio dos grãos α' e na razão de aspecto dos grãos de α -SiAlON.

[Figure 4: Influence of SiC content on grain average size and aspect ratio of α -SiAlON grains.]

nucleação e crescimento devido à crescente diminuição da população de sementes de α -SiAlON. Esses estudos demonstraram que a obtenção de grãos alongados e de maior tamanho médio está diretamente relacionada aos parâmetros de sinterização, tempo, temperatura e patamares de sinterização [10, 11, 30]. Além disso, foi demonstrado que as características dos pós de partida [10, 23, 30], além da composição e da quantidade de aditivos utilizada [11, 15-17, 31], podem interferir no crescimento e na morfologia final dos grãos α' . Como nesse trabalho, os parâmetros de sinterização utilizados foram os mesmos para todas as composições estudadas, entende-se que o fator primordial para as alterações microestruturais observadas nas amostras, é a adição de SiC na composição final dos pó de partida, e conseqüentemente, a diminuição da quantidade de aditivos, com a redução da quantidade de sementes de α -SiAlON no início da transformação α - α' .

Os aspectos microestruturais são importantes para o sucesso dos α -SiAlON em aplicações estruturais, pois interferem diretamente na tenacidade à fratura dos produtos cerâmicos: a boa tenacidade à fratura apresentada nas cerâmicas à base de Si_3N_4 é o resultado de sua microestrutura, que consiste majoritariamente de grãos alongados e de alta razão de aspecto (relação entre o comprimento e a largura (ou “diâmetro”) dos grãos Si_3N_4 , dificultando assim, a propagação das trincas pelos mecanismos de ponteamto e/ou deflexão de trincas [1, 6, 32-35]. De acordo com esses estudos, a tenacidade à fratura aumenta com o aumento da razão de aspecto e o volume desses grãos na matriz.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, compósitos α -SiAlON-SiC foram sinterizados a 1950 °C sem aplicação de altas pressões.

Foram identificadas por difratometria de raios X, as fases α -SiAlON e β -SiC, para todos os compósitos. Além disso, nenhuma fase intergranular cristalina remanescente foi detectada.

É notada uma forte influência da adição de SiC (principalmente em frações superiores a 10 peso%) nos resultados de sinterização e na microestrutura dos compósitos:

a) a densidade relativa dos compósitos cerâmicos apresenta ligeira redução devido à redução da quantidade de aditivos na mistura, e conseqüentemente, da fase líquida. Isso implica em maiores dificuldades no rearranjo e atração interpartículas durante a sinterização.

b) A adição de SiC inibe o crescimento e a razão de aspecto dos grãos de α -SiAlON, gerando perdas na capacidade tenacificante desses grãos, quer pela redução da ativação de mecanismos de ponte de trinca, quer pela redução do nível de deflexões da trinca durante a sua propagação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (01/08682-6), ao CNPQ e à CAPES, pelo apoio financeiro dado à esse trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] F. L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, J. Am.Ceram. Soc. **83**, 2 (2000) 245-265.
- [2] G. Wötting, B. Kanka, G. Ziegler, Microstructural Characterization, and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride, in Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, Ed. S. Hampshire, Elsevier, London, UK (1986) 83-96.
- [3] A. J. Pyzik, D. R. Braman, Microstructure and Properties of self-reinforced Silicon Nitride, J. Am.Ceram.Soc. **76**, 6 (1993) 2737-44.
- [4] P. F. Becher, E. Y. Sun, K. P. Plucknett, K. B. Alexander, C.-H. Hsueh, H.-T. Lin, S. B. Waters, C. G. Westmoreland, Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, Effects of grain shape and size, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 11 (1998) 2821-30.
- [5] S. Kanzaki, M. E. Brito, M. C. Valecillos, K. Hirao, M. Toriyama, Microstructure designing of silicon nitride, J Eur Ceram. Soc. **17** (1997) 1841-1947.
- [6] P. F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 2 (1991) 255-269.
- [7] S. Sato, Fine Ceramics, Elsevier, Tokyo (1985) 352 p.
- [8] Z.-K.Huang, P.Greil, G.Petzow, Formation of α - Si_3N_4 solid solutions in the system Si_3N_4 -AlN- Y_2O_3 , J. Am. Ceram. Soc. (1983) C96-7.
- [9] K. H. Jack, Review- SiAlONs and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci. **11** (1976) 1135-58.
- [10] W.-W. Chen, W.-Y. Sun, Y.-W. Li, D.-S. Yan, Effect of processing on the morphology of α -sialon grains, Mater. Lett. **46** (2000) 343-8.

- [11] S. Kurama, M. Herrmann, H. Mandal, The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructure and mechanical properties of α -SiAlON ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 109-119.
- [12] A. Rosenflanz, I.-W. Chen, Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: II. Reaction paths, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 2337-48.
- [13] C. Santos, K. Strecker, S. Ribeiro, J. V. C. Souza, O. M. M. Silva, C. R. M. Silva, α -SiAlON ceramics with elongated grain morphology using an alternative sintering additive, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1792-96.
- [14] Z. B. Yu, D. P. Thompson, A. R. Bhatti, In situ growth of elongated α -sialon grains in Li- α -sialon ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2423-34
- [15] P. L. Wang, J. H. Zhang, J. B. He, D. S. Yan, Formation behavior and microstructure of multi-cation α -Sialons containing neodymium and ytterbium or yttrium, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1987-95
- [16] S. Bandyopadhyay, M. J. Hoffmann, G. Petzow, Effect of different rare earth cations on the densification behaviour of oxygen rich α -SiAlON composition, *Ceram. Int.* **25** (1999) 207-213
- [17] J. Kim, A. Rosenflanz, I.-W. Chen, Microstructure control of in-situ-toughened α -SiAlON ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 7 (2000) 1819-21.
- [18] K. Strecker, R. Gonzaga, S. Ribeiro, M. J. Hoffmann, Substitution by a rare earth oxide mixtures as sintering additive of Si_3N_4 ceramics *Mater. Lett.* **45** (2000).39-42.
- [19] C. Santos, K. Strecker, S. Ribeiro, C. R. M. Silva, Substitution of pure Y_2O_3 by a mixed concentrate of rare earth oxides (CTR_2O_3) as sintering additive of Si_3N_4 : a comparative study of the mechanical properties, *J. Mat. Proc. Techn.* **142/3** (2003) 697-701.
- [20] C. Santos, K. Strecker, S. A. Baldacim, O. M. M. Silva, C. R. M. Silva, Mechanical properties improvement related to the isothermal holding time in Si_3N_4 ceramics sintered with an alternative additive, *Int J. Refr. Met. Hard Mater.* **22**, 2-3 (2004) 79-85.
- [21] C. Santos, K. Strecker, S. A. Baldacim, O. M. M. Silva, C. R. M. Silva, Influence of additive content on the anisotropy in hot-pressed Si_3N_4 ceramics using grain orientation measurements, *Ceram. Int.* **30**, 5 (2003)653-9.
- [22] G. Woetting, B. Kanka, G. Ziegler, Microstructural characterization, and relation to mechanical properties of dense silicon nitride, *in* Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, Ed. S. Hampshire, Elsevier, London, UK (1986) 83-96.
- [23] I. H. Shin, D. J. Kim, Growth of elongated grains in α -SiAlON ceramics, *Mater. Lett.* **47** (2001) 329-333.
- [24] S.-J. Cho, K.-J. Yoon, Nonuniform densification during gas pressure sintering of an α -sialon ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 9 (1998) 2458-60.
- [25] C. Santos, P. A. Suzuki, K. Strecker, C. R. M. Silva, S. Kycia, Refinamento da estrutura cristalina de α -SiAlON produzido com um aditivo de sinterização alternativo, Anais da XIV Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP (2004).
- [26] C. Santos, P. A. Suzuki, K. Strecker, S. Kycia, C. R. M. Silva, High-resolution diffractometry of mixed oxide formed by yttria and rare-earth oxides produced from xenotime, Activity Report (2004).
- [27] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, Modeling and simulation of grain growth in Si_3N_4 - I. Anisotropic Ostwald ripening, *Acta Mater.* **46**, 18 (1998) 6541-50.
- [28] H. Björklund, L. N. L. Falk, K. Rundgren, J. Wasén, α - Si_3N_4 grain growth, part I.: Effect of metal oxide sintering additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1285-99.
- [29] M. Herrmann, I. Schulz, W. Hermel, Chr. Schubert, A. Wendt, Some new aspects of microstructural design of α - Si_3N_4 ceramics, *Z. Metallkd.* **92**, 7 (2001) 788-795.
- [30] C. Zhang, E. Narimatsu, K. Komeya, J. Tatami, T. Meguro, Control of grains morphology in Ca- α -sialon by changing the heating rate, *Mater. Lett.* **43** (2000) 315-319.
- [31] Y.-W. Li, P.-L. Wang, W.-W. Chen, Y.-B. Cheng, D.-S. Yan, Effect of additives on microstructure of Ca α -sialon, *Mater. Lett.* **47** (2001) 281-5.
- [32] A. Bellosi, Design and process of non-oxide ceramics. Case study: Factors affecting microstructure and properties of silicon nitride, *in* Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides, Eds. Y. G. Gogotsi, R. A. Andreievski, Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1999) 83-96.
- [33] K. T. Faber, A. G. Evans. Crack deflection processes - I. Theory, *Acta Metal.* **31**, 4 (1983) 565-76.
- [34] H. Kitagawa, R. Yukki, T. Ohira, Crack-morphological aspects in fracture mechanics, *Eng. Fract. Mech.* **7** (1975) 515-29.
- [35] J. W. Hutchinson, Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids, *Acta Metal.* **35**, 7 (1987) 1605-19.
- (Rec. 28/06/2005, Rev. 10/02/2005, Ac. 27/07/2005)