

CORRELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E A TENACIDADE À FRATURA
DO NITRETO DE SILÍCIO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Cláudio Vasconcelos Rocha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Prof. Lavínia Maria Sanabio Alves Borges, D.Sc.

Prof. Eduardo Atem de Carvalho, Ph.D.

Dr. José Carlos da Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2004

ROCHA, CLÁUDIO VASCONCELOS

Correlação Entre a Microestrutura e a Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício sob Diferentes Condições de Sinterização [Rio de Janeiro] 2004

X, 177 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Microestrutura e Tenacidade à Fratura de Si_3N_4

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer sinceramente a todos aqueles, que de alguma forma, me auxiliaram na realização desse trabalho e, em especial:

- Ao meu orientador, Prof. Célio Albano da Costa Neto, pela amizade, participação ativa e pelo incentivo constante;
- Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelos conhecimentos transmitidos;
- Ao Pesquisador Victor Pitta (IMA/UFRJ) pela amizade e ajuda nos ensaios de flexão;
- À Pesquisadora Maria Aparecida (IPqM) pela amizade, por suas sugestões e colaboração na parte experimental;
- Ao Prof. Francisco Pires e Major Diniz (CTA-IAE-AMR), por permitirem sinterizar amostras de Si_3N_4 nos fornos do CTA;
- Ao Pesquisador João Luiz (CENPES) pela ajuda nas indentações Vickers;
- Ao Prof. Fernando Lázaro (PUC-Rio) por permitir uso do Plasma de CF_4 ;
- Ao Prof. Luiz Carlos Pereira, por ceder o Laboratório TerMic para preparação de amostras;
- Aos amigos do Programa (PEMM): Reinaldo, Roberto, Márcia, Laércio, Robson, Júlio, Nelson, Luis, Cláudia e Bruno, pelo apoio e colaboração;
- À H. C. Starck, pelo fornecimento de matéria-prima para preparação das amostras;
- Ao (CNPq) pelo apoio financeiro e às instituições CTA, IPqM, CENPES/PB, INT, PUC-Rio, NUCAT, Caterpillar Inc. e Arsenal de Guerra do Exército pelo apoio técnico.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CORRELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E A TENACIDADE À FRATURA DO NITRETO DE SILÍCIO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Cláudio Vasconcelos Rocha

Julho/2004

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este estudo teve o objetivo de avaliar a influência das técnicas de sinterização sobre a microestrutura do nitreto de silício (Si_3N_4) através da análise dos mecanismos de tenacificação atuantes. As técnicas de sinterização empregadas foram Sinterização sem Pressão, Sinterização sob Pressão Moderada de Gás e Sinterização por Prensagem a Quente, enquanto a caracterização da tenacidade à fratura (K_{Ic}) foi feita pelas técnicas de Viga Entalhada Chevron, Viga Entalhada em V em um Único Lado e Fratura por Indentação. A utilização de 3 técnicas para avaliar K_{Ic} foi decorrente do elevado grau de incerteza de cada uma delas. A correlação entre as técnicas e a análise microestrutural das amostras permitiu conhecer o grau de dispersão entre elas, os mecanismos de tenacificação atuantes e, através deles, aprimorar o processamento do nitreto de silício.

A análise microestrutural consistiu de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de Si_3N_4 após ataque por HF, NaOH ou plasma. O aumento na tenacidade à fratura foi alcançado através da adição de whiskers e reforço “in-situ”. Os valores de K_{Ic} variaram de 4 a 9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A presença de grãos de Si_3N_4 alongados foi um pré-requisito para ativação dos mecanismos de tenacificação por puxamento de grãos, deflexão de trinca e, principalmente, ponteamto de trinca.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND FRACTURE
TOUGHNESS OF SILICON NITRIDE SINTERED UNDER DIFFERENT
CONDITIONS

Cláudio Vasconcelos Rocha

July/2004

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study evaluated the influence of three sintering techniques on the microstructure of silicon nitride (Si_3N_4) and its influence on toughening mechanisms. The sintering techniques used were Pressureless Sintering, Gas Pressure Sintering and Hot Pressing. The fracture toughness (K_{Ic}) tests were done by Indentation Fracture, Single Edge V-Notched Beam and Chevron Notched Beam. The use of three techniques to evaluate K_{Ic} was due to the great uncertainty of each one to them. The correlation between the fracture techniques, microstructure and fractographic analysis allowed to identify the toughening mechanisms and, through them, improvement of the processing of the silicon nitride.

Microstructural analysis have been carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) on the Si_3N_4 surface after HF, NaOH or plasma etching. The fracture toughness was increased through the addition of whiskers and the "in-situ" reinforcement. The values of K_{Ic} varied from 4 to 9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The presence of elongated Si_3N_4 grains was the major microstructural feature activating grain pullout, crack deflection and, mainly, crack bridging toughening mechanisms.

Índice do Texto

Folha de Rosto	i
Ficha Catalográfica	ii
Agradecimento	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Símbolos	x
1 – Introdução	1
2 – Revisão da Literatura	4
2.1 – Formação do Si_3N_4	4
2.2 – Estrutura Cristalina do Si_3N_4	4
2.3 – A Transformação de Fase $\alpha \rightarrow \beta$	7
2.4 – Sinterização de Si_3N_4	10
2.4.1 – Sinterização sem Pressão	11
2.4.2 – Sinterização sob Pressão Moderada de Gás	12
2.4.3 – Sinterização por Prensagem a Quente	13
2.4.4 – Influência das Condições de Sinterização	15
2.5 – Microestrutura de Si_3N_4	15
2.6 – Mecanismos de Formação de Si_3N_4 Denso	17
2.7 – Propriedades Mecânicas de Si_3N_4	19
2.7.1 – Dureza	19
2.7.2 – Resistência Mecânica à Flexão	19
2.7.3 – Tenacidade à Fratura	21
2.7.3.1 – Método de Fratura por Indentação (IF)	23
2.7.3.2 – Método de Resistência Mecânica a Indentação (IS)	25
2.7.3.3 – Método de Viga Entalhada Chevron (CNB)	25
2.7.3.4 – Método de Viga Pré-trincada em um Único Lado (SEPB)	25
2.7.3.5 – Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado (SEVNB)	26
2.8 – Mecanismos de Tenacificação	28
2.8.1 – Tenacificação por Deflexão de Trinca	28
2.8.2 – Tenacificação por Puchamento de Grãos	29
2.8.3 – Tenacificação por Ponteamento de Trinca	30
2.8.4 – Tenacificação por Microtrincamento	31

2.8.5 – Tenacificação Devido a Interfaces	33
2.9 – Comportamento de Curva-R	34
3 – Materiais e Procedimentos Experimentais	36
3.1 – Composições Químicas Analisadas para Si ₃ N ₄	36
3.1.1 – Sinterização Sem Pressão	36
3.1.2 – Sinterização sob Pressão Moderada de Gás	38
3.1.3 – Sinterização por Prensagem a Quente	39
3.2 – Técnicas de Avaliação Microestrutural de Amostras de Si ₃ N ₄	40
3.2.1 – Difração de Raios-X	40
3.2.2 – Análise Microestrutural	40
3.2.2.1 – Preparação de Amostras	40
3.2.2.2 – Técnicas de Ataque a Microestrutura de Si ₃ N ₄	43
3.2.2.2.1 – Ácido Fluorídrico	43
3.2.2.2.2 – Hidróxido de Sódio	44
3.2.2.2.3 – Plasma de CF ₄	44
3.2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.2.3 – Análise de Imagem e Estudo Estereológico	45
3.3 – Medição da Densidade	45
3.4 – Cálculo do Módulo de Young (E) e Razão de Poisson (ν)	
Através do Método Ultra-sônico	46
3.5 – Técnicas de Avaliação das Propriedades Mecânicas de Amostras de Si ₃ N ₄	47
3.5.1 – Medição de Dureza	47
3.5.2 – Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão	49
3.5.3 – Avaliação da Tenacidade à Fratura	53
3.5.3.1 – Método de Fratura por Indentação	53
3.5.3.2 – Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado	55
3.5.3.3 – Método de Viga Entalhada Chevron	58
3.5.4 – Estimativa do Comportamento da Curva-R a Partir de Indentações	62
3.6 – Fratografia	63
4 – Resultados	66
4.1 – Difração de Raios-X	66
4.2 – Avaliação Microestrutural de Amostras de Si ₃ N ₄	70
4.2.1 – Ataque por HF a Microestrutura de Si ₃ N ₄	70
4.2.2 – Ataque por NaOH a Microestrutura de Si ₃ N ₄	73

4.2.3 – Ataque por Plasma de CF_4 a Microestrutura de Si_3N_4	76
4.3 – Densidade de Si_3N_4	79
4.4 – Módulo de Young (E) e Razão de Poisson (ν) de Si_3N_4	79
4.5 – Dureza de Si_3N_4	80
4.6 – Resistência Mecânica à Flexão de Si_3N_4	81
4.6.1 – Fratografia Após Resistência Mecânica à Flexão de Si_3N_4	83
4.7 – Tenacidade à Fratura de Si_3N_4	85
4.7.1 – Método de Fratura por Indentação	85
4.7.2 – Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado	88
4.7.3 – Método de Viga Entalhada Chevron	90
4.8 – Estimativa da Curva-R a Partir de Indentações	92
5 – Discussão	94
5.1 – Densificação do Si_3N_4	94
5.2 – Difração de Raios-X	95
5.3 – Avaliação Microestrutural de Amostras de Si_3N_4	97
5.3.1 – Comparação entre os Métodos de Ataque à Microestrutura de Si_3N_4	97
5.3.2 – Análise de Imagem e Estudo Estereológico	102
5.3.2.1 – Nitreto de Silício Sinterizado sem Pressão	103
5.3.2.2 – Nitreto de Silício Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás	106
5.3.2.3 – Nitreto de Silício Sinterizado por Prensagem a Quente com 5% de Whiskers	108
5.3.2.4 – Nitreto de Silício Sinterizado por Prensagem a Quente com 10% de Whiskers	111
5.4 – Avaliação das Propriedades Mecânicas de Amostras de Si_3N_4	116
5.4.1 – Dureza de Si_3N_4	116
5.4.2 – Resistência Mecânica à Flexão de Si_3N_4	118
5.4.2.1 - Fratografia Após Ensaios de Resistência Mecânica à Flexão	121
5.4.3 – Tenacidade à Fratura de Si_3N_4	130
5.4.3.1 – Método de Fratura por Indentação	131
5.4.3.2 – Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado	133
5.4.3.3 – Método de Viga Entalhada Chevron	139
5.4.3.4 – Comparação entre as 3 Técnicas de Avaliação da Tenacidade à Fratura	141
5.5 – Estimativa da Curva-R a Partir de Indentações	144
5.6 – Tenacificação e Mecanismos de Tenacificação	147

5.6.1 – Tenacificação por Puxamento de Grãos	148
5.6.2 – Tenacificação por Deflexão de Trinca	149
5.6.3 – Tenacificação por Ponteamento de Trinca	151
6 – Conclusões	156
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros	159
8 – Referências Bibliográficas	160

Lista de Símbolos

K_{Ic} – Tenacidade à fratura

S ou σ – Resistência mecânica à flexão

ρ – Densidade

PA – Porosidade aparente

Ps – Peso seco

Pu – Peso úmido

Pi – Peso imerso

t_L – Tempo de pulso longitudinal

t_T – Tempo de pulso transversal

h – Espessura do corpo de prova

V_L – Velocidade longitudinal

V_T – Velocidade transversal

ν – Razão de Poisson

E – Módulo de Young

H_V – Dureza Vickers

H_{Vn} – H_V obtida pela indentação n

P – Carga

n – Número de corpos de prova

d – Comprimento médio das duas diagonais da indentação

S.D. – Desvio padrão

L – Vão externo

L_1 – Vão interno

B – Largura do corpo de prova

W – Altura do corpo de prova

C – Comprimento da trinca

a – Metade da diagonal de indentação ou Profundidade do entalhe

Y' – Fator de forma de intensidade de tensão

α – Relação entre a profundidade do entalhe e altura do corpo de prova

Y^*_{min} – Coeficiente mínimo de fator de intensidade de tensão

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, significativo progresso ocorreu no desenvolvimento de cerâmicas e compósitos de matriz cerâmica para uso em componentes de turbinas a gás, válvulas de motores, pistões, turbo-alimentadores, trocadores de calor, ferramentas de corte, matrizes para extrusão, materiais resistentes ao desgaste, etc [1,2,3].

O nitreto de silício é um exemplo deste tipo de material. Ele apresenta boa resistência mecânica a altas temperaturas (até 700 MPa a 1095°C), resistência à oxidação, resistência à fricção e ao desgaste, alta dureza (~18 GPa) e boa resistência ao choque térmico; soma-se ainda, a baixa densidade do nitreto de silício (~ 3,2 g/cm³) que pode oferecer componentes de baixo peso, sendo uma importante vantagem sobre os outros materiais resistentes à alta temperatura [4,5,6,7]. A Tabela 1.1 compara as propriedades de algumas cerâmicas estruturais com as do aço, ferro fundido e ligas de alumínio.

Tabela 1.1 – Comparação entre as Cerâmicas Estruturais de Alta Performance e Metais [8,9,10]

Material	σ (MPa) 25°C	σ (MPa) 1095°C	ρ (g/cm³)	H (GPa)	K_{Ic} (MPa.m^{1/2})
Si ₃ N ₄	205 – 1000	205 – 700	3,2	18	7
SiC	340 – 550	340 – 550	3,2	26	4
ZrO ₂	345 – 2000	150 – 400	5,8	13	8,5
Al ₂ O ₃	200 – 500	200 – 500	3,9	20	4
Aço (4300)	1035 – 1380	Nenhuma	7 – 8	Até 7	Até 100
Ferro Fundido	205 – 550	Nenhuma	7 – 7,5	Até 1	6
Ligas de Al	415 – 895	Nenhuma	2,7	-	Até 32

Onde:

σ - resistência mecânica, ρ - densidade, H - dureza, K_{Ic} - tenacidade à fratura.

As principais desvantagens de cerâmicas estruturais, incluindo o nitreto de silício, são a baixa tenacidade à fratura, baixa confiabilidade, presença de fase

intergranular vítrea e as dificuldades de fabricação, incluindo dificuldade na usinagem após sinterização [11,12]. O melhoramento da tenacidade à fratura pode ser alcançado através da adição de whiskers, partículas, fibras, plaquetas ou reforço “in-situ” [13,14,15,16,17]. Um exemplo deste melhoramento foi a adição de whiskers de SiC a matrizes de Al₂O₃ e Si₃N₄, que aumentou a tenacidade à fratura e resistência mecânica desses compósitos comparados aos materiais monolíticos, embora o comportamento completamente frágil ainda fosse observado [18]. Segundo o trabalho de Costa *et al.* [19] a adição de whiskers de Si₃N₄ em uma matriz de Si₃N₄ prensada a quente com 3 % de MgO resultou no aumento da tenacidade à fratura perpendicular à direção de prensagem a quente de 25 % (8,8 MPa.m^{1/2}) comparada ao material monolítico (7,0 MPa.m^{1/2}).

O nitreto de silício é um material com fortes ligações covalentes entre os átomos de Si e N, o que torna difícil sua sinterização. Alta densidade somente pode ser alcançada pelo uso de aditivos de sinterização [20,21,22]. Os aditivos de sinterização reagem com as impurezas normalmente presentes sobre a superfície do pó de Si₃N₄, por exemplo SiO₂, para formar uma fase de contorno de grão amorfa e contínua [23,24]. Se for necessário minimizar a quantidade de fases de contorno de grão ou desenvolver cristalização desta fase por algum tratamento térmico [25], aditivos refratários, tais como Y₂O₃ [26,27] ou Y₂O₃+Al₂O₃ [28,29] podem ser usados, mas uma temperatura superior deve ser alcançada para sinterizar o material. Isto torna a fabricação mais difícil e cara, mas melhora algumas propriedades.

Durante os últimos vinte anos os conhecimentos tecnológicos na área de nitreto de silício evoluíram muito, principalmente no que diz respeito a Si₃N₄ sinterizado sem pressão e por prensagem a quente.

Nitreto de silício é um material extremamente promissor para uma grande gama de aplicações e, conseqüentemente, existe uma vasta literatura sobre o assunto. O contínuo desenvolvimento deste material, tanto em relação a processos de fabricação como à composição química, tem resultado em melhores propriedades e novas pesquisas. Entretanto, alguns pontos ainda permanecem obscuros, tais como os efeitos da Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS) e Sinterização por Prensagem a Quente (HP) sobre a microestrutura e os mecanismos de tenacificação do nitreto de silício.

Com respeito aos ensaios de tenacidade à fratura, cabe citar que vários são os obstáculos encontrados na medição com precisão desta propriedade, principalmente em

cerâmicas de nitreto de silício. Dentre eles, a dificuldade na usinagem com precisão dos corpos de prova, dificuldade na introdução de um entalhe ou pré-trinca aguda e a sua reprodutibilidade, o desenvolvimento de equações empíricas que sejam válidas para todos os materiais cerâmicos, a eliminação de tensões residuais e a dificuldade em controlar a propagação da trinca. Como consequência, valores de tenacidade à fratura apresentam pouca reprodutibilidade e alta dispersão, isto para uma mesma técnica empregada. Além disso, técnicas diferentes também conduzem a resultados diferentes, principalmente se o material apresentar curva-R ascendente [30].

É no sentido de contribuir com o desenvolvimento do nitreto de silício e das técnicas de caracterização que este trabalho foi proposto. Desejou-se avaliar o efeito da técnica de sinterização sobre a microestrutura e os respectivos mecanismos de tenacificação atuantes, sendo para isso necessário utilizar diferentes técnicas de caracterização de tenacidade à fratura.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Formação do Si₃N₄

Uma das rotas de obtenção de nitreto de silício (Si₃N₄) consiste no aquecimento do silício, no estado sólido, líquido ou gasoso, com nitrogênio a temperaturas superiores a 1200 °C. As mudanças na energia livre associadas com essas reações são fornecidas nas equações a seguir, obtidas por Moulson [31]:



$$\Delta G = - 723 + 0,315T \text{ KJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta G = - 874 + 0,405T \text{ KJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta G = - 2080 + 0,757T \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Si₃N₄ tem duas fases cristalinas polimórficas, alfa (α) e beta (β). A formação da fase α é geralmente observada nos estágios iniciais da reação, a menores temperaturas (1300 a 1500°C) e com impurezas que causam volatilização e subsequente reação do silício [32]. Já a fase β se forma a temperaturas maiores (1500 a 1700°C) e na presença de impurezas que abaixam o ponto de fusão do silício. Os mecanismos de formação das fases α e β são controversos; entretanto, dados experimentais suportam a hipótese de que a formação de β-Si₃N₄ requer uma fase líquida, enquanto α-Si₃N₄ ocorre pela volatilização de Si seguido pela reação de fase vapor com N₂ [31].

2.2 - Estrutura Cristalina do Si₃N₄

As fases α e β-Si₃N₄ possuem estruturas cristalográficas hexagonais. A maior diferença entre as duas fases é o parâmetro de rede, c, da fase α sendo quase o dobro daquele da fase β [33,34,35].

Na fase β , os átomos de silício estão localizados no centro do tetraedro de nitrogênio distorcido (Figura 2.1), com cada átomo de nitrogênio pertencendo a três tetraedros. A célula unitária da fase β é Si_6N_8 . A seqüência de empilhamento da fase β consiste de camadas alternadas, ABAB, formando túneis hexagonais na direção do eixo c cristalográfico, como mostra a Figura 2.2.

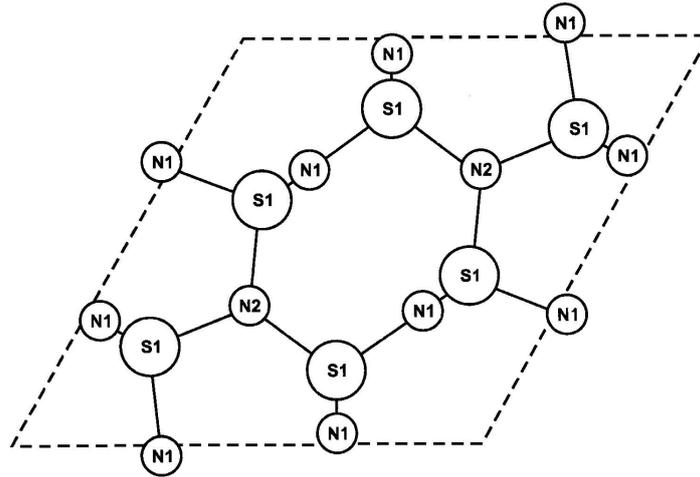


Figura 2.1 – Célula Unitária de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [2]

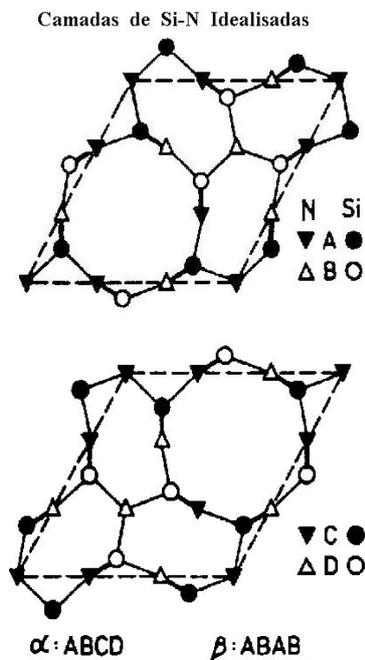


Figura 2.2 – Camadas de Si-N na Estrutura Cristalina α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [36]

A célula unitária da fase α é $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ (Figura 2.3), a seqüência de empilhamento consiste de uma rotação de 180° dos planos AB da fase β , resultando em duas camadas invertidas ABCD, como mostra a Figura 2.2. A camada C é basicamente a mesma camada A, exceto que a camada C sofre rotação de 180° . A relação da camada D e B é a mesma das camadas C e A. Para formar a fase β a partir da fase α , a camada C deve ser mudada para a camada A e a camada D deve ser mudada para a camada B; em outras palavras, o tetraedro centrado no silício deve sofrer rotação de 60° [37]. Esta seqüência é responsável pelo maior parâmetro do eixo-c e o desaparecimento do túnel hexagonal observado na fase β .

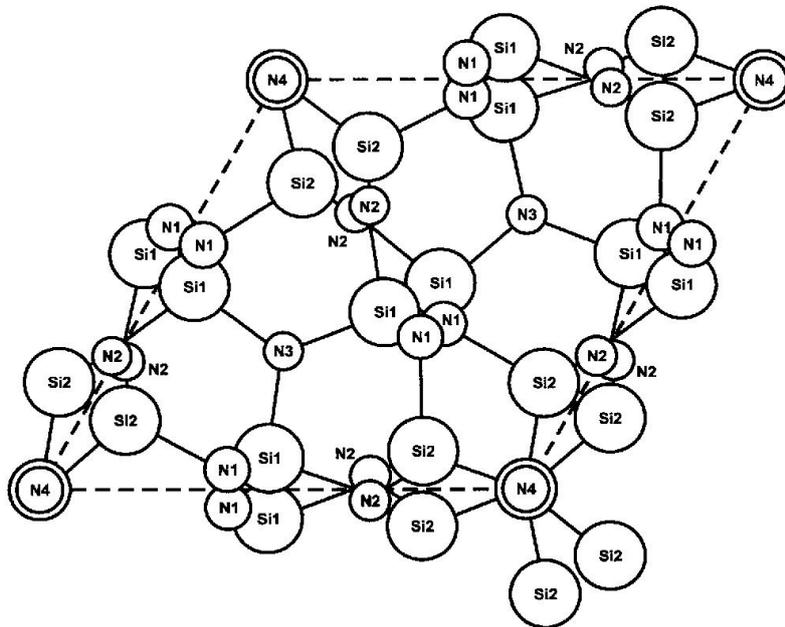


Figura 2.3 – Célula Unitária de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [2]

O nitrato de silício é um cristal fortemente covalente. A forte interação entre os átomos resulta em um material com alto módulo de elasticidade que é capaz de manter alta resistência mecânica até mesmo a temperaturas muito elevadas. Outra característica de materiais covalentes é a baixa difusão intercrystalina, como mostrado na Figura 2.4. A fase α tem menor difusividade que a fase β a altas temperaturas devido à ausência de túneis hexagonais (seqüência de empilhamento ABCD). A baixa difusividade em ambas as fases é responsável pelas baixas taxas de fluência e pelas temperaturas muito altas para promover sinterização.

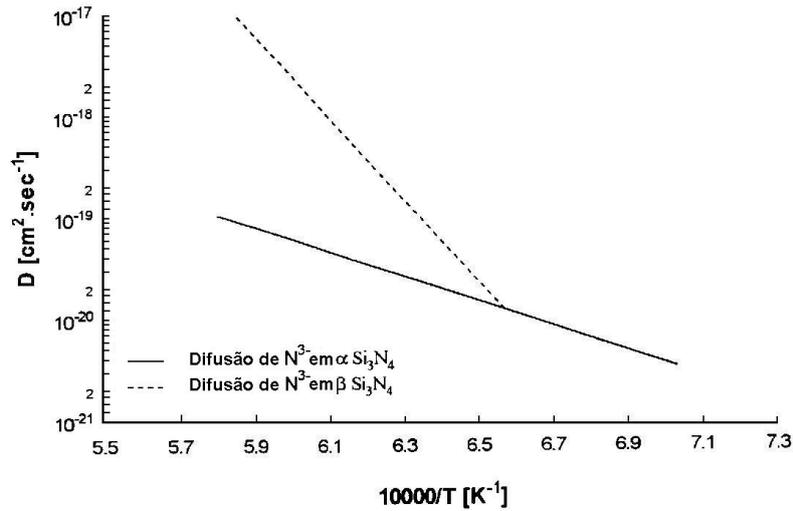


Figura 2.4 – Coeficiente de Difusão na Rede para Nitrogênio em Nitreto de Silício [38]

As duas fases cristalinas polimórficas de Si_3N_4 formam soluções sólidas com alguns poucos compostos. A fase β forma soluções sólidas limitadas somente com alumina e berília, onde Si^{4+} é substituído pelo Al^{3+} ou Be^{2+} e, N^{3-} é substituído pelo O^{2-} . As fases da solução sólida resultante são chamadas β' -SiAlON e β' -SiBeON. A razão cátion/ânion $3/4$ não é alterada pela substituição de Al e Be, conseqüentemente, nenhuma vacância é incorporada. Soluções sólidas na fase α ocorrem pela substituição parcial de Si^{4+} pelo Al^{3+} , e a compensação de valência ocorre pela incorporação de cátions adicionais tais como Li^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} . Este tipo de material é chamado α' -SiAlON, e sua formação é difícil devido à solubilidade limitada. Além disso, pequenos desvios da estequiometria podem conduzir à simultânea formação de outras fases [35]. As fase α' e β' -SiAlON têm recebido considerável atenção devido ao seu potencial para formação de nitreto de silício sem fases amorfas residuais.

2.3 - A Transformação de Fase $\alpha \rightarrow \beta$

A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ de Si_3N_4 ainda não é completamente entendida. Três mecanismos para esta transformação já foram propostos: (i) Wild *et al.* [39] propuseram que a fase α é um oxinitreto ($\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$) com a transformação para a fase β ocorrendo pela desoxidação da fase α via silicatos fundidos. Entretanto, segundo Priest *et al.* [40] e Kato *et al.* [41] a fase α não é um oxinitreto e sim uma forma

metaestável de Si_3N_4 , tornando este mecanismo improvável. (ii) Evans *et al.* [34] sugeriram que, em Si_3N_4 prensado a quente, a transformação ocorre por reação no estado sólido. Esta proposição não foi completamente aceita já que Evans *et al.* acharam uma fase intergranular amorfa. Além disso, Jennings [32] mostrou que nitrogênio não se dissolve em silício sólido, excluindo uma reação sólido-sólido. Entretanto, Greskovich *et al.* [42] demonstraram que a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ pode ocorrer na ausência de uma fase líquida, entretanto nenhuma tentativa foi feita para explicar o mecanismo. Em contraste, o trabalho de Priest *et al.* [40] mostrou que $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ de alta pureza tratado termicamente a 1800°C não pode ser convertido em $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ na ausência de uma fase líquida. (iii) O mecanismo mais aceito para a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ é o ciclo dissolução-difusão-precipitação [43,44,45].

Neste ciclo a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ requer rearranjo estrutural e, conseqüentemente, a cinética do processo é lenta. A adição de solvente é uma prática comum para que a transformação possa ocorrer. Para o Si_3N_4 essa transformação ocorre quando o aditivo de sinterização reage com SiO_2 presente sobre a superfície do pó de Si_3N_4 para formar um silicato fundido [46]. Acima de 1400°C , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se torna termodicamente instável e começa a dissolver no silicato fundido, onde a difusão é aumentada em aproximadamente 10 ordens de grandeza comparada à auto-difusão na fase cristalina. Com o aumento do silicato fundido pela dissolução da fase sólida, as espécies dissolvidas saturam o silicato fundido resultando em uma precipitação espontânea da fase β como bastões alongados [33,47]. Uma representação esquemática do processo descrito anteriormente é mostrada na Figura 2.5.

O comportamento de sinterização, que inclui densificação, transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e crescimento de grão, é influenciado substancialmente pela quantidade e química da fase líquida. O começo da densificação via rearranjo de partícula ocorre para a temperatura de formação da fase líquida, e a transformação ocorre através de processo de dissolução-difusão-precipitação [48]. A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ parece auxiliar na densificação; entretanto, alguns estudos têm indicado que a transformação de fase não está relacionada à densificação [42,49].

A discussão da transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ até aqui focou nas mudanças cristalográficas ocorrendo durante os processos de fabricação. Entretanto, para as propriedades mecânicas, o aspecto mais importante da transformação é a formação de grãos β alongados aciculares [37,50]. A morfologia β alongada, que é típica de Si_3N_4

denso preparado por pós com fase predominantemente α , é responsável pela alta resistência mecânica e alta energia de fratura observada nesse material [51,52,53,54,55]. É interessante notar que, para um pó inicial de β -Si₃N₄, o material resultante é também fase β com grãos equiaxiais grandes, baixa resistência mecânica e baixa tenacidade à fratura, e formação de grãos alongados não é observada. Lee *et al.* [49] sugeriram que grãos alongados estão ausentes porque a nucleação de novos grãos não é necessária e o crescimento ocorre sobre grãos equiaxiais originais.

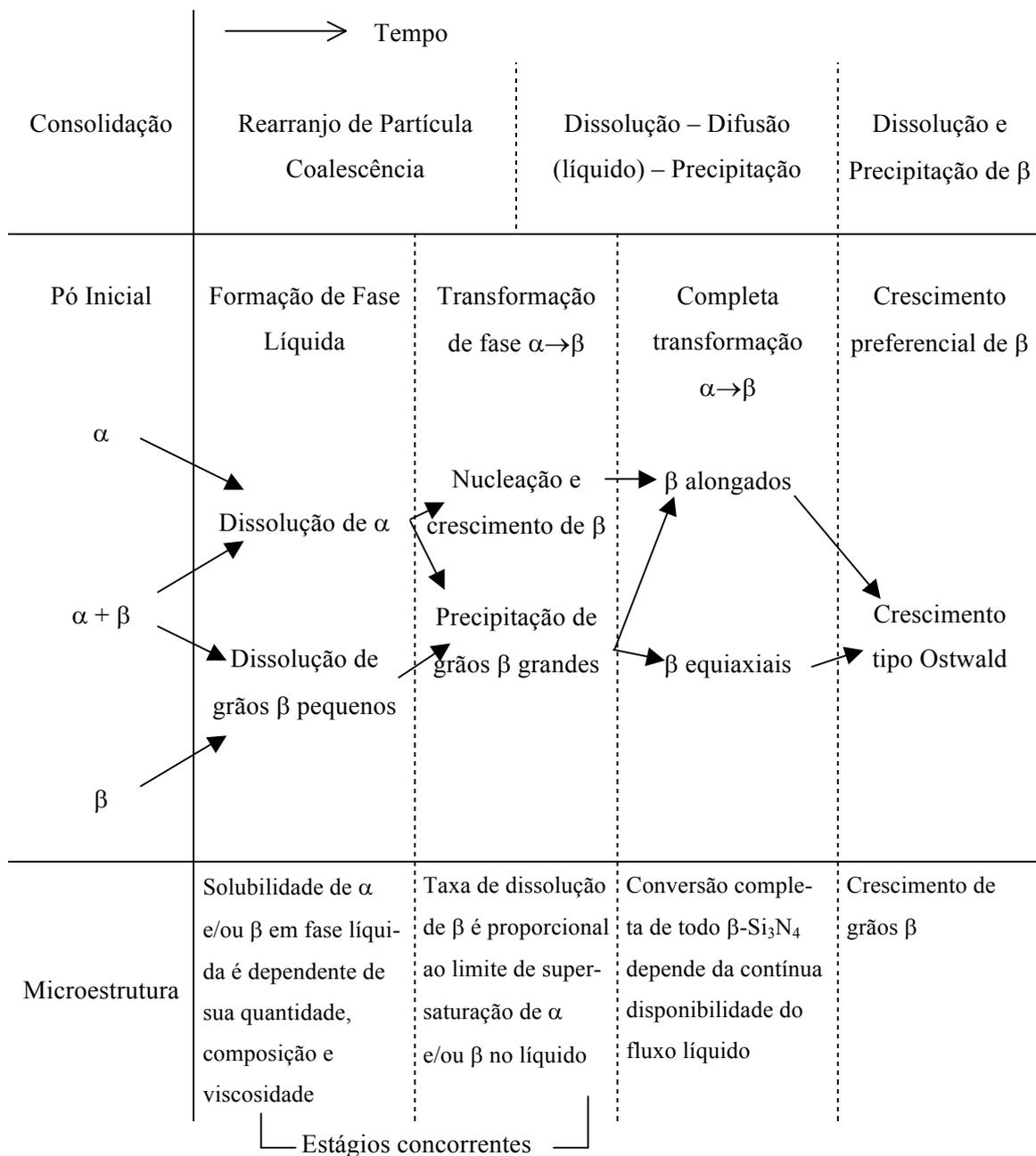


Figura 2.5 – Representação Esquemática da Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ a Temperatura Constante [56,57]

2.4 - Sinterização de Si₃N₄

A natureza altamente covalente do Si₃N₄, a difusão em estado sólido insuficiente e o fenômeno da volatilização (que ocorre à temperatura maior que 1800°C sob pressão de até 1 atm) inibem a formação de Si₃N₄ completamente denso pela sinterização clássica [50,58,59]. Para obter fase β no material final é necessário iniciar com pó α-Si₃N₄ e adicionar aditivos de sinterização que formem uma fase líquida promovendo a transformação α→β e densificação [60]. Entretanto, os aditivos formam filmes vítreos nos contornos de grão e recobrem as partículas de nitreto de silício, conduzindo a baixas propriedades mecânicas a elevadas temperaturas [35]. Se a quantidade de aditivos de sinterização for diminuída, com o objetivo de melhorar propriedades, a temperatura de sinterização deve, em geral, ser aumentada para alcançar a cinética requerida. Para obter máxima densidade no material final, pressão é normalmente aplicada durante o processo de sinterização.

O maior requisito para sinterização em presença de fase líquida é que exista uma fração de volume de líquido suficiente para completa molhabilidade da fase sólida, e que a fase sólida tenha uma apreciável solubilidade no líquido. As propriedades de transporte da fase líquida são dependentes de sua fração de volume e química. Essas são determinadas pelo tipo de aditivo de sinterização, temperatura do eutético e parâmetros de densificação tais como temperatura e atmosfera [61].

De maneira a exemplificar a diferença nas propriedades entre nitreto de silício obtido por várias técnicas, a Tabela 2.1 fornece dados de % de retração, porosidade e resistência mecânica à flexão (até 1000 °C) de nitreto de silício produzido por Ligação por Reação (RB), Prensagem a Quente (HP), Sinterização sem Pressão (PS), Ligação por Reação e Posteriormente Sinterização (SRB) e Prensagem Isostática a Quente (HIP).

Tabela 2.1 – Características de Si₃N₄ Sinterizado por Diferentes Técnicas [33]

	RB	HP	PS	SRB	HIP
Retração (%)	0	-	~ 15	~ 5	~ 15
Pós-usinagem	Nenhuma	Intensa	Baixa	Baixa	Baixa
Porosidade (%)	≥ 20	~ 0	< 3	< 5	~ 0
Resistência Mec. (MPa)	~ 300	≥ 700	≥ 500	≥ 700	≥ 700

O comportamento mecânico de materiais cerâmicos, especialmente resistência mecânica e tenacidade à fratura, dependem fortemente da densidade e da microestrutura resultante do processo de fabricação [62]. Por isso, os aditivos de sinterização têm uma importância fundamental, pois eles determinam a morfologia dos grãos β e as características da fase de contorno de grão que controlam as propriedades mecânicas [39,63]. A escolha do tipo e quantidade de aditivos determinam ainda: a temperatura na qual a densificação começa e sua taxa durante a sinterização, a quantidade e viscosidade da fase líquida e a solubilidade e molhabilidade do Si_3N_4 pela fase líquida [33,64,65].

Os aditivos de sinterização usados para fabricar Si_3N_4 podem ser classificados em três categorias:

- (i) óxidos metálicos e misturas de óxidos que não formam soluções sólidas com Si_3N_4 : MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O , SrO , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 ;
- (ii) aditivos ou misturas de aditivos óxidos ou não-óxidos que formam soluções sólidas: BeO , Yb_2O_3 , $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3$, BeSiN_2 ;
- (iii) aditivos não-óxidos ou misturas: Mg_3N_2 , Be_3N_2 , ZrN , ZrC , $\text{Zr} + \text{AlN}$. Este grupo de aditivos é usado de maneira a melhorar as propriedades a alta temperatura, evitando baixa viscosidade da fase que se forma nos contornos de grão.

As principais técnicas para obtenção de Si_3N_4 denso serão discutidas nos tópicos seguintes.

2.4.1 - Sinterização sem Pressão

Sinterização sem Pressão (PS) de nitreto de silício é feita, em geral, na presença de fase líquida. Neste caso, os requisitos dos pós iniciais são altos porque a força motriz para a sinterização pode ser aumentada e as distâncias de difusão para a sinterização podem ser diminuídas pelo uso de pós ultra-finos [47].

A densidade a verde assume valores de 55 a 65% da densidade teórica, por isso a sinterização de pós compactos de Si_3N_4 envolve altos valores de retração, variando de 15 a 20% (retração linear). Como consequência, a produção de formas exatas de corpos complexos pode se tornar difícil; então a usinagem dos componentes densificados será necessária.

A sinterização sem pressão consiste, em um primeiro estágio, no rearranjo das partículas seguido por dissolução e reprecipitação. O estágio final consiste na densificação do material e crescimento de grão.

O presente estudo propõe investigar a influência das condições de Sinterização sem Pressão sobre a microestrutura e tenacidade à fratura de nitreto de silício, além de analisar os possíveis mecanismos de tenacificação atuantes.

2.4.2 – Sinterização sob Pressão Moderada de Gás

Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS) pode ser usada para produzir cerâmicas de nitreto de silício de alto desempenho [66] com formato complexo sem substancial usinagem após sinterização. Antes de iniciar a GPS, as amostras são conformadas a frio, por processo de moldagem por injeção ou prensagem isostática, a pressões normalmente muito superiores à pressão de sinterização. Esse procedimento garante maior facilidade no manuseio e menor retração após sinterização.

GPS é aplicada a cerâmicas que são termodinamicamente instáveis a altas temperaturas, como é o caso do nitreto de silício. A alta pressão de nitrogênio impede a dissociação do nitreto. Entretanto, é extremamente prejudicial à densidade devido à retenção de gás com alta pressão dentro dos poros. O procedimento recomendado é manter a pressão de nitrogênio em um valor suficiente para prevenir decomposição do nitreto de silício no estágio inicial, e posteriormente é aumentada a pressão para que a densificação ocorra e os poros sejam fechados [67].

Uma das dificuldades enfrentadas pela GPS se deve à formação de poros dentro do pó compacto formado pela perda de aditivos durante sinterização prolongada (mais de 2hs) a altas temperaturas e altas pressões (>10 MPa).

Os mecanismos de sinterização sob pressão moderada de gás seguem as mesmas rotas dos processos de sinterização em presença de fase líquida:

- (i) rearranjo inicial das partículas, possivelmente acompanhado por fluxo viscoso;
- (ii) estágio intermediário de dissolução-reprecipitação, consistindo essencialmente de movimentos de átomos em dissolução e subsequente reprecipitação de fase líquida;
- (iii) estágio final, principalmente associado com a densificação do compacto pela eliminação de poros fechados e impedimento de crescimento exagerado do grão associado com a alta concentração de nitrogênio na fase líquida.

Quanto à atmosfera empregada no processo GPS, qualquer gás inerte pode ser usado, desde que seja compatível às temperaturas de até 2000°C. As principais funções do gás inerte são a redução da taxa de crescimento de grão e aumento da densificação. Um estudo de Biswas *et al.* [67] comparou o uso de nitrogênio e argônio. Quando argônio é usado, tanto a difusão quanto a densidade são maiores. A taxa de dissolução dos grãos na fase líquida pode ser maior no caso de pressurização com argônio. Em líquidos enriquecidos com nitrogênio a dissolução dos grãos de nitreto de silício pode ser impedida. Além disso, a viscosidade pode aumentar pela incorporação de nitrogênio no fundido o que iria dificultar o movimento de íons pela difusão, resultando em menor densificação. Todos esses fatores favorecem o aumento na taxa de densificação no estágio intermediário quando a pressurização se dá por argônio. Entretanto, quando são necessárias melhores propriedades mecânicas à alta temperatura, deve-se usar gás nitrogênio como a atmosfera da GPS. O uso de nitrogênio implica em aumento da viscosidade da fase vítrea, permitindo produzir dispositivos com maior resistência mecânica e tenacidade à fratura às altas temperaturas.

A pressão aplicada durante GPS geralmente aumenta a densificação quando comparada com Sinterização sem Pressão (PS) e Prensagem a Quente (HP). Isto conduz a redução da quantidade de aditivos ou o uso de aditivos mais refratários. Além disso, o processo GPS permite a obtenção de propriedades mecânicas equivalentes ou superiores às obtidas por HP.

Deve ser dito que, para amostra HP, uma apreciável anisotropia é aparente. Devido à natureza isostática da prensagem associada ao processo GPS, pode-se assumir que esta anisotropia não deva estar presente neste processo.

Poucos trabalhos sobre GPS de nitreto de silício foram publicados nos últimos anos. O presente estudo objetiva analisar a microestrutura, propriedades mecânicas e mecanismos de tenacificação de nitreto de silício Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás e correlacioná-los com os resultados obtidos por HP e PS.

2.4.3 – Sinterização por Prensagem a Quente

Prensagem a Quente (HP) de nitreto de silício pode produzir materiais totalmente densos e de alta resistência mecânica capazes de serem empregados em temperatura próxima a 1000 °C sem que ocorra diminuição da resistência. Acima dessa

temperatura pode ocorrer queda nos valores de resistência mecânica à flexão devido ao amolecimento da fase amorfa presente nos contornos de grãos. Dentre as principais limitações da HP estão o custo envolvido na usinagem de componentes extremamente duros e resistentes e a limitação da técnica à produção de componentes com geometria complexa, o que torna esta técnica aceitável somente para aplicações limitadas.

Em nitreto de silício sinterizado por GPS ou PS, os grãos em forma de bastões são orientados aleatoriamente, resultando em uma microestrutura isotrópica [68]. HP de Si_3N_4 normalmente exibe uma certa quantidade de textura nos grãos, ou seja, uma orientação preferencial [69] de cristais β alongados, perpendiculares à direção de prensagem. Esses grãos orientados são responsáveis pela diferença em algumas propriedades (como tenacidade à fratura, resistência mecânica e condutividade térmica) [70], nas direções paralela e perpendicular à direção de prensagem a quente, na faixa de 20% [33] ou 30% [71]. De fato, quando o reforço é conseguido por mecanismos de deflexão de trinca ou ponteamento de trinca, a contribuição para as propriedades mecânicas dependerá da orientação dos grãos interagindo com o plano da trinca. Além disso, a interação da trinca com os grãos alongados também dependerá de sua morfologia [72]. A Figura 2.6 exemplifica esquematicamente o processo de prensagem a quente.

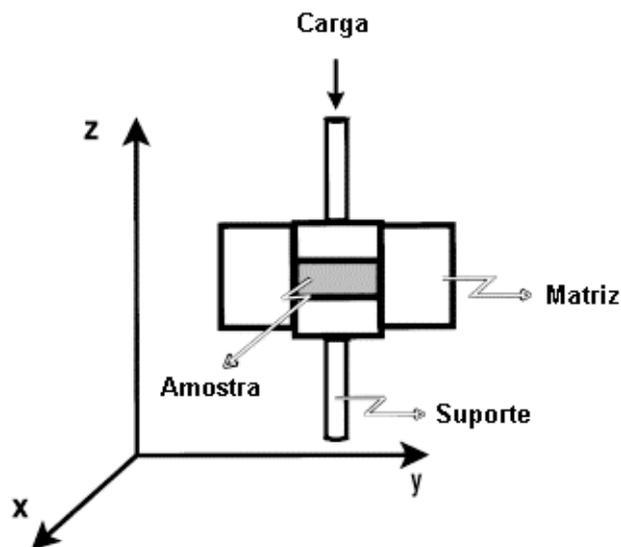


Figura 2.6 – Representação Esquemática da Prensagem a Quente [72]

Uma desvantagem da HP é que a razão de compactação de um corpo verde para um corpo prensado é relativamente alta, o que cria grande dificuldade no desenvolvimento de dispositivos para partes complexas com variação de espessura. Como consequência, a prensagem a quente é menos usada em componentes e formas complexas e mais como ferramenta de pesquisa para o desenvolvimento de novas composições [35].

2.4.4 - Influência das Condições de Sinterização

Importantes parâmetros do processo de densificação são: temperatura, tempo, atmosfera e pressão. Em geral, altas temperaturas e longos tempos aumentam a taxa de densificação. A temperatura, entretanto, é limitada pela sublimação do Si_3N_4 que ocorre à temperatura superior a 1800 °C sob pressão atmosférica [33,73]. Além disso, deverá ser considerado o fato que longos tempos de saturação e altas temperaturas favorecem o crescimento de grão e conduzem a mudanças na sua morfologia em direção a formação de grãos equiaxiais. Estas mudanças microestruturais resultam em uma degradação da resistência mecânica e tenacidade à fratura, embora a densidade permaneça constante.

2.5 - Microestrutura de Si_3N_4

Caracterização microestrutural é o ponto de partida para o desenvolvimento e avaliação de um determinado material. A microestrutura de Si_3N_4 é influenciada principalmente pelos pós iniciais (fase cristalina, tamanho e forma dos grãos), agente sinterizante (aditivo) e técnica de sinterização [74]. Quase todas as informações obtidas na literatura dizem respeito à microestrutura de Si_3N_4 obtida por Prensagem a Quente e Sinterização sem Pressão. O presente trabalho tem como um dos objetivos fornecer um maior detalhamento nas informações sobre a microestrutura de Si_3N_4 processado por HP, GPS e PS.

Para o Si_3N_4 produzido por sinterização em presença de fase líquida, um aumento na quantidade de fase líquida conduz a um aumento do volume para os pontos triplos (Figura 2.7). Todas as impurezas e aditivos são concentrados nesta fase intergranular, com exceção daqueles que são capazes de formar soluções sólidas com

Si_3N_4 . É considerado que, a partir de uma escolha cuidadosa da composição inicial, toda a fase intergranular possa ser conduzida a formação de soluções sólidas, e assim, a fase amorfa residual poderá ser evitada. Entretanto, os dados experimentais demonstram que isto ainda não é completamente atendido. Embora a fase intergranular contenha algum nitrogênio (4 a 18 %), ela se comporta como um silicato vítreo e seu amolecimento determina a resistência mecânica à alta temperatura. Assim, todos os constituintes que reduzem a viscosidade da fase vítrea, por exemplo cálcio e ferro, devem ser evitados [33].

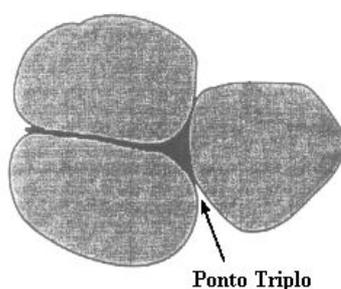


Figura 2.7 – Ponto Triplo Entre Grãos de Si_3N_4 [75]

Para modificar a fase vítrea intergranular de maneira a melhorar suas propriedades pode-se aumentar a razão N/O, pois alto teor de nitrogênio aumenta a viscosidade. Ou usar aditivos que permitam cristalização parcial. Esta é, por exemplo, a razão para o uso de Y_2O_3 ao invés de MgO , pois o primeiro aditivo conduz mais facilmente à cristalização de compostos Y-Si-O-(N) [33].

A característica mais comum do Si_3N_4 denso é a morfologia de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [76]. Considerando que os grãos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ residuais são equiaxiais, a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ exibe uma estrutura de grãos alongados com razão de aspecto (razão entre comprimento e espessura, Figura 2.8) entre 5 e 10. A razão de aspecto de grãos β é controlada principalmente pela composição da fase dos materiais iniciais, as características da fase líquida (as quais são afetadas pelo tipo e quantidade de aditivos e teor de impurezas), e algumas condições de processamento [77]. As características microestruturais de Si_3N_4 denso são resumidas na Tabela 2.2. Todas essas variáveis microestruturais podem afetar as propriedades mecânicas e térmicas.

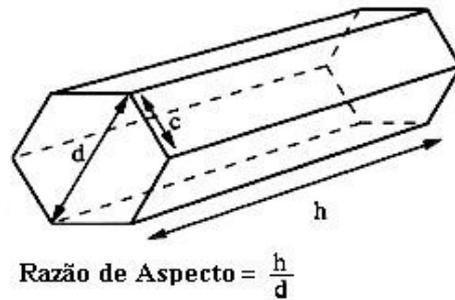


Figura 2.8 – Representação Esquemática da Razão de Aspecto por meio de um Prisma Hexagonal Alongado [78]

Tabela 2.2 – Resumo das Características Microestruturais de Si₃N₄ Denso [33]

Mecanismo de Formação	Sinterização em presença de fase líquida
Densidade	Próximo da densidade teórica (DT) dependendo da quantidade e composição da fase vítrea (DT de Si ₃ N ₄ puro é 3,20 g/cm ³)
Fase Vítrea	A fase vítrea é formada sobre os grãos em uma espessura de 1 a 5nm, ou nos pontos triplos. Composição e estrutura química depende do tipo de aditivo de sinterização
Estrutura do grão	
Fase α	Equiaxial, com comprimento ~ 0,1 – 2 μm
Fase β	Alongada, com comprimento ~ 5 – 10 μm e razão de aspecto 5 – 10

2.6 - Mecanismos de Formação de Si₃N₄ Denso

Para obtenção de Si₃N₄ completamente denso é necessário o uso de pós ultra-finos, aplicação de pressão (técnicas HP, HIP ou GPS) e alta temperatura, além da adição de aditivos de sinterização para formar uma fase líquida.

Se a fase líquida cumpre as condições de boa molhabilidade e solubilidade de Si₃N₄, a densificação pode ser descrita de acordo com o mecanismo de sinterização em presença de fase líquida formulado por Kingery: rearranjo, dissolução-difusão-precipitação, e coalescência [79].

O aditivo de sinterização reage com a fase contendo oxigênio, SiO_2 e alguns dos nitretos, os quais estão sempre presentes sobre a superfície das partículas de Si_3N_4 comerciais, para formar um oxinitreto líquido [46]. Impurezas no pó inicial são freqüentemente incorporadas neste silicato fundido. Se a quantidade de fase líquida é grande o suficiente e a viscosidade na temperatura de sinterização é suficientemente baixa, o processo de rearranjo ocorrerá induzido pelas forças de capilaridade. A taxa de densificação neste primeiro estágio é dependente principalmente do tamanho, forma e quantidade de partículas e viscosidade da fase secundária.

Com o aumento da temperatura, o processo de dissolução-precipitação inicia e então sobrepõe ao processo de rearranjo [46]. A força motriz neste segundo estágio é a alta solubilidade nos pontos de contato das partículas causado pelas forças de capilaridade bem como as diferenças nos potenciais químicos entre partículas pequenas e grandes, que conduzem a um aumento na dissolução de partículas pequenas.

Tanto para sinterização sem pressão, quanto assistida por pressão, o pó inicial com alto teor de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (>95%) deve ser empregado. A razão para isto é que a fase α se torna termodinamicamente instável em temperaturas maiores que 1400 °C e exibe a tendência para transformar-se em fase β estável. Esta instabilidade da fase α causa um aumento da dissolução e conseqüentemente do processo de densificação. Se o pó inicial contém uma grande quantidade de partículas β , as partículas finas começam a dissolver devido ao seu alto potencial químico. As espécies dissolvidas continuamente precipitam sobre as partículas grandes originais sob condições próximas do equilíbrio de tal forma que sua energia superficial é minimizada. Isto conduz a grãos grandes esféricos ou equiaxiais. Se, entretanto, o pó inicial contém uma baixa concentração de grãos β , a supersaturação na fase líquida (com respeito a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) é criada localmente devido à falta de suficiente núcleo β . Isto, entretanto, resultará em uma nucleação espontânea e cristalização de grãos β alongados. Este tipo de morfologia β alongada é típica de Si_3N_4 denso preparado a partir de pós iniciais ricos em $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e é muito importante para as propriedades mecânicas. A tenacidade à fratura é melhorada significativamente pelo desenvolvimento de grão $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongados [80,81]. O aumento na tenacidade à fratura é geralmente atribuído aos mecanismos de tenacificação: deflexão de trinca, ponteamto de trinca por grãos alongados e puxamento de grão friccional, similar a cerâmicas reforçadas com whiskers [82,83].

O terceiro estágio do processo de sinterização em presença de fase líquida é a coalescência, que fornece pouca contribuição para uma densificação adicional. Neste estágio, entretanto, os grãos crescem – devido ao esforço para minimização da energia superficial – e podem ser acompanhados por uma mudança desfavorável na morfologia alongada para uma estrutura de grãos mais equiaxiais [33].

2.7 - Propriedades Mecânicas de Si₃N₄

2.7.1 – Dureza

As cerâmicas são normalmente muito mais duras que metais. Na escala de dureza Mohs, na qual os materiais variam de 1 a 10 baseado na sua capacidade para arranhar um ao outro, cerâmicas estruturais, incluindo Si₃N₄, são usualmente na variação de 8 a 10. Metais variam de 3 a 7 [84]. Entretanto, dureza é uma propriedade muito complexa, e é fortemente dependente do método de teste utilizado.

Por exemplo, quando um metal é indentado com um indentador Vickers, ele primeiro deforma elasticamente e então plasticamente. Após a carga ser removida, existe uma certa quantidade de recuperação elástica. A dureza é calculada baseada na medição da diagonal da indentação permanente, portanto, a dureza medida é uma função do módulo de elasticidade e da resistência mecânica. Quando uma cerâmica é indentada, com o mesmo indentador Vickers e carga, o material inicialmente deforma elasticamente, após o qual ele trinca. Quando a carga é removida existe recuperação elástica. Então, em materiais cerâmicos, a dureza medida é uma função do módulo de elasticidade, tenacidade à fratura e energia de propagação da trinca [85].

2.7.2 – Resistência Mecânica à Flexão

A avaliação da resistência mecânica de materiais cerâmicos é difícil de executar devido à fragilidade inerente desses materiais [85,86]. Teste de tração, compressão e flexão são as principais técnicas empregadas na medição de resistência mecânica. O teste de tração requer alinhamento extremamente preciso entre as garras, equipamento e corpo de prova de maneira a evitar o dobramento; além disso, o custo de preparação das

amostras para ensaio de tração é alto. O teste de compressão evita os problemas de alinhamento do teste de tração, mas outros fatores devem ser considerados, incluindo: empenamento, tensões de fricção entre a amostra e equipamento e a grande resistência de cerâmicas à compressão, comparada à tração. Testes de flexão a 3 e 4 pontos são amplamente usados para caracterização de materiais cerâmicos. As maiores vantagens dos testes de flexão são a sua simplicidade experimental, boa correlação com teste de tração e baixo custo de preparação das amostras, comparado com o de tração [87,88]. Uma vantagem do teste de flexão a 4 pontos (Figura 2.9) sobre 3 pontos é o momento fletor ser constante entre os pontos de carga internos, resultando em uma distribuição de tensões constante, raio de curvatura constante, e a completa ausência de tensões de contato nesta região.

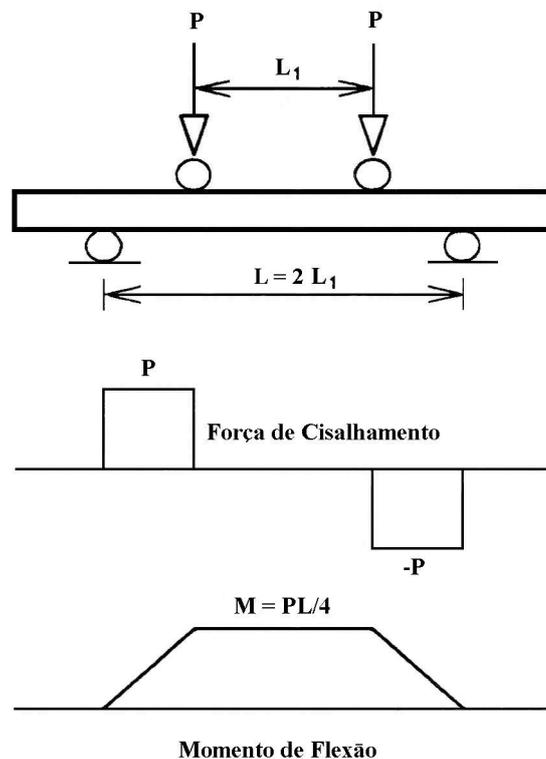


Figura 2.9 – Força Cisalhante e Diagramas de Momento de Flexão para uma Viga Testada em Teste de Flexão a 4 Pontos [89]

Uma segunda vantagem da configuração de carregamento a 4 pontos é que para corpos de prova de tamanhos idênticos, a área e o volume que podem estar sob tensão são maiores que na geometria a 3 pontos. Consequentemente, carregamento a 3 pontos é

menos efetivo para amostras com defeitos de superfície e volume. Neste aspecto, a pequena área e volume sob tensão tornam a geometria de carregamento a 3 pontos mais susceptível a desvios locais da distribuição de tensão idealizada. Por exemplo, tensões de contato geradas abaixo e acima do ponto de carga, podem perturbar a distribuição de tensão idealizada. Embora perturbações similares ocorram em flexão a 4 pontos, os efeitos estão localizados nas regiões sob os pinos de carga internos e então representam somente uma pequena fração da superfície tensionada total [88].

2.7.3 – Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura a deformação plana, K_{Ic} , é um dos mais importantes parâmetros usados na avaliação de materiais cerâmicos. Um método de teste definitivo, único, universalmente aceito, para avaliação de K_{Ic} de materiais cerâmicos ainda não existe [90]. O presente estudo visa à utilização de três técnicas distintas para avaliar a tenacidade à fratura, e possivelmente indicar a técnica que melhor atende às características do Si_3N_4 .

A determinação da tenacidade à fratura de cerâmicas no modo I (K_{Ic}), refere-se à abertura de defeitos sob a ação de tensão de tração normal à trajetória da trinca. A Figura 2.10 apresenta os modos de propagação de trincas mais importantes em função dos carregamentos a que estão submetidos os corpos trincados.

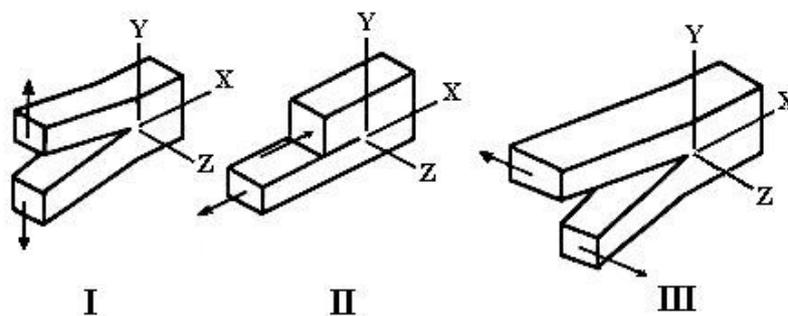


Figura 2.10 – Modos Básicos de Carregamentos de Trincas [91]

- Modo I: carregamento em tração, deslocamento das superfícies da trinca perpendicularmente a si mesmas.

- Modo II: cisalhamento puro, deslocamento das superfícies da trinca paralelamente a si mesmas e perpendicularmente à frente de propagação.
- Modo III: cisalhamento fora do plano, deslocamento das superfícies da trinca paralelamente a si mesmas.

Várias técnicas objetivam a determinação da tenacidade à fratura de cerâmicas. Um grupo de técnicas compreende mecânica da fratura convencional usando introdução de entalhes e pré-trincas no corpo de prova (Tração Compacta, Viga Dupla Cantilever, Viga Pré-trincada em Único Lado, Viga Entalhada Chevron, Viga Entalhada em V em um Único Lado). O segundo grupo de técnicas é baseado na abordagem de indentação, introduzida por indentador Vicker ou Knoop (Fratura por Indentação, Resistência Mecânica à Indentação, Flexão em Trinca Superficial). A precisão, dispersão e reprodutividade de K_{Ic} dependem fortemente do procedimento abordado, dos parâmetros de teste usados e das condições das amostras [92].

A maior parte das investigações sobre tenacidade à fratura em materiais cerâmicos foram iniciadas somente no final dos anos 80. Estudos de pré-padrões internacionais (Round Robin sobre Tenacidade à Fratura) apontam para a avaliação da precisão e repetibilidade dos dados obtidos pelos métodos de teste aceitos (Tabela 2.3). Especialistas de diferentes países engajaram-se nestas investigações e fizeram análises estatísticas para comparar os métodos de teste. Por muito tempo, nenhuma preferência particular foi dada a qualquer dos métodos considerados devido a cada um deles apresentar falhas apreciáveis, as quais restringem sua aplicação. Recentemente, muita atenção tem sido dada ao método SEVNB, que foi considerado fornecer valores confiáveis de tenacidade à fratura [93].

Um dos objetivos do presente estudo foi correlacionar os valores de tenacidade à fratura obtidos usando os métodos de Fratura por Indentação (IF - Indentation Fracture), Viga Entalhada em V em um Único Lado (SEVNB - Single Edge V-Notch Beam), Viga Entalhada Chevron (CNB - Chevron Notch Beam), além de selecionar procedimentos de testes que sejam convenientes e confiáveis o quanto possível. Decisão sobre qual dos métodos usar pode ser baseada no conhecimento de limitações conceituais e complexidades inerentes a cada técnica.

Tabela 2.3 – Investigações Internacionais da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas e Compósitos Cerâmicos

Nome	Data	Métodos
Round Robin de Tenacidade à Fratura a temperatura ambiente	1989 – 92	SEP, IS, IF
VAMAS Round Robin sobre Tenacidade à Fratura de Nitreto de Silício a Alta Temperatura	1990 – 93	SEP, SEVNB, CNB
Tenacidade à Fratura de Cerâmicas Avançadas por Método de Flexão em Trinca Superficial (SCF): VAMAS Round Robin	1992 – 93	SCF
VAMAS Round Robin sobre Medição de Tenacidade à Fratura de Compósitos de Matriz Cerâmica	1994 – 98	SEP, SENB, SEVNB
ESIS TC 6 Round Robin sobre Tenacidade à Fratura	1995 – 96	SEP, CNB, IS, SENB, SEVNB, IF
VAMAS TWA # 3/ESIS TC 6 Round Robin sobre Tenacidade à Fratura de Cerâmicas Usando Método de Viga Entalhada em V em Único Lado	1997 – 99	SEVNB

Nos tópicos a seguir serão abordados, resumidamente, as principais técnicas de medição de tenacidade à fratura disponíveis na literatura.

2.7.3.1 - Método de Fratura por Indentação (IF)

O método de IF é uma das técnicas mais simples para determinação da tenacidade à fratura de materiais frágeis, tais como vidros e cerâmicas [94]. Ele permite uma rápida avaliação da tenacidade de pequenas amostras (baixo consumo de material) e pode ser útil principalmente para aplicações como estudo de desenvolvimento de materiais e controle de produção [95,96].

Na técnica IF, defeitos de tamanho, forma e localização controlados são introduzidos em corpos de prova conduzindo a caracterização do processo de fratura

[97]. Esta técnica requer uma medição direta do tamanho da trinca obtida por indentação Vickers [98]. Existe vasta literatura sobre as relações quantitativas entre o comprimento da trinca superficial introduzida por indentação e a tenacidade à fratura. Essas análises usualmente envolvem diferentes suposições sobre a geometria da trinca e zona de deformação, algumas das quais não podem ser aplicáveis para um dado material [99].

A pirâmide de diamante Vickers é adotada como indentador padrão por causa da facilidade para reprodução de traços de trincas radiais bem definidos sobre superfícies cerâmicas [100], entretanto indentadores Knoop também podem ser usados. Indentações Knoop são muito mais rasas (superficiais) que indentações Vickers produzidas com a mesma carga, além disso, a indentação Knoop apresenta alguma recuperação da deformação elástica após a remoção do indentador.

Em comparação com técnicas de teste convencionais a técnica de indentação oferece simplicidade e economia únicas nos procedimentos de teste, para uma pequena perda na confiabilidade [100]. Uma perda de precisão de 10% pode ser obtida quando o módulo de Young (E) é conhecido, ou 30% quando E não é conhecido [95].

A principal desvantagem da técnica IF é a dispersão (30 - 40%) nos valores de tenacidade à fratura [101]. Além disso, a técnica apresenta grande dificuldade na avaliação do comprimento de trinca e dificuldades na seleção de uma fórmula aceitável entre as várias equações já propostas para cálculo de K_{Ic} [102]. A dificuldade na medição do comprimento da trinca pode ser parcialmente superada pela adição de uma camada de ouro de aproximadamente 20nm por meio de um evaporador à vácuo sobre a superfície antes da indentação [92]. As tensões residuais que acompanham a indentação têm um pronunciado efeito sobre os resultados de tenacidade à fratura. A eliminação ou diminuição da tensão residual pode ser feita através da remoção de material ou recozimento. A remoção de material é o método preferido, porque o recozimento pode conduzir à cura ou cegamento de defeitos, e pode, em alguns materiais, conduzir a uma indesejável mudança microestrutural [103]. Polimento espelhado da superfície a ser indentada também diminui a tensão residual [92].

2.7.3.2 - Método de Resistência Mecânica a Indentação (IS)

O método IS é uma técnica de duas etapas, que requer (i) introdução de um defeito por indentação e (ii) fratura controlada em teste de flexão de barras ou teste de flexão biaxial de discos [104]. Não há necessidade de determinar o tamanho inicial do defeito. A trinca estenderá estavelmente durante o teste de fratura em resposta à carga externa e campos de tensão residuais associados com a indentação, até alcançar um tamanho crítico para o qual a fratura catastrófica ocorrerá [92,105,106].

2.7.3.3 - Método de Viga Entalhada Chevron (CNB)

Para as técnicas de medição da tenacidade à fratura que utilizam a mecânica da fratura convencional, existem grandes dificuldades na introdução de pré-trincas de maneira reprodutiva e na medição do comprimento das mesmas [107,108]. Essas dificuldades são evitadas pelo uso de amostras com entalhe Chevron [109]. Durante o ensaio de flexão a três ou quatro pontos, uma trinca se desenvolve na ponta Chevron e estende-se estavelmente quando a carga é aumentada [110]. Para uma dada amostra e geometria do entalhe Chevron, a carga máxima sempre ocorre para o mesmo comprimento de trinca relativo. A tenacidade à fratura é determinada para a carga máxima sem necessidade da medição do comprimento da trinca [111]. Entretanto, o comprimento da trinca para a carga máxima pode ser determinado pela medição do entalhe Chevron ou pelo cálculo usando o modelo de Bluhm [112].

Para testes de tenacidade à fratura a temperaturas elevadas, o método CNB apresenta a vantagem da iniciação de trinca “in situ”, o que elimina problemas de cura (ou fechamento) de trincas [113].

2.7.3.4 - Método de Viga Pré-trincada em um Único Lado (SEPB)

O método SEPB, criado nos anos 80, veio para substituir o método de Viga Trincada por Fadiga (FCB) para avaliação da K_{Ic} de materiais cerâmicos. O método SEPB consiste em introduzir pré-trincas [114], sendo que o iniciador da trinca é uma indentação Vickers no meio do corpo de prova [115]. Indentações adicionais podem ser feitas ao lado da primeira indentação, alinhadas ao mesmo plano e perpendiculares ao

eixo longitudinal do corpo de prova. A carga de indentação não pode exceder 100 N. Enquanto uma trinca de indentação é fisicamente necessária para subsequente geração de uma trinca “pop-in”, trincas emanando dos cantos da indentação podem ou não serem visíveis, dependendo das características e acabamento dos materiais de teste. Este método fornece valores de K_{Ic} quase idênticos àquele do método FCB. O teste pode ser facilmente conduzido até mesmo em temperaturas elevadas [116,117], embora sua validade possa ser discutível [118].

As dificuldades em executar testes SEPB em materiais cerâmicos são:

- (i) controle da profundidade da pré-trinca;
- (ii) instabilidade na trajetória da pré-trinca que frequentemente propaga ao longo de vários planos;
- (iii) produção de pré-trincas longas que fornecerão valores de tenacidade à fratura elevados em materiais que exibem curva-R ascendente [92].

Ensaio de flexão a 3 ou 4 pontos podem ser usados no teste SEPB. No caso de flexão a 3 pontos podem-se usar amostras menores. A flexão a 3 pontos provavelmente conduz a fratura em uma maneira mais estável que flexão a 4 pontos, entretanto, a flexão a 4 pontos pode conduzir a uma medição mais precisa, pois, não é necessário o exato posicionamento da trinca entre os dois roletes. Normalmente, é muito difícil alinhar a ponta da trinca de amostras pequenas, à flexão a 3 pontos, em relação ao rolete de carregamento [119].

2.7.3.5 - Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado (SEVNB)

O método SEVNB é um teste da mecânica de fratura convencional, onde um entalhe é introduzido com um disco de diamante e, posteriormente, aguçado com uma lâmina de navalha em meio à pasta de diamante, permitindo que a base do entalhe tenha forma ligeiramente de V [120,121]. O método SEVNB é uma técnica melhorada da Viga Entalhada em um Único Lado (SENB) que apresentava como principal limitação o alto valor do raio de curvatura na ponta do entalhe, que superestimava os valores de K_{Ic} [122]. Quando da aplicação da técnica SEVNB, raios de curvatura da ponta do entalhe de até 5 μm podem ser produzidos [123,124]. O estudo de Nishida *et al.* [125] verificou que para cerâmicas policristalinas densas com tamanho de grão muito pequeno, um

entalhe cujo raio da raiz $< 10\mu\text{m}$, tem o mesmo efeito que uma trinca aguda e permite uma determinação confiável de K_{Ic} .

A técnica SEVNB exige equipamento especializado e perícia do operador para introduzir um entalhe aceitável. A tenacidade à fratura avaliada por essa técnica apresenta pequena dispersão [126,127].

O método de teste SEVNB pode também ser usado para medir o comportamento de curva-R. Para avaliação da curva-R é necessário introduzir uma trinca curta, menor que $400\mu\text{m}$, na ponta do entalhe em V, simulando portanto, um defeito natural, e permitindo determinar curva-R (plana ou ascendente) [128].

A Tabela 2.4 resume os principais requisitos, vantagens e desvantagens de algumas das técnicas de medição da tenacidade à fratura citadas anteriormente.

Tabela 2.4 - Teste de Tenacidade à Fratura: Requisitos, Vantagens e Desvantagens [30,90,92,94,102,107,110,118,123,126, 129,130,131]

Teste	Requisitos	Vantagens	Desvantagens
CNB	Amostras em forma de barras	Análise de comportamento da curva-R	Menos prático para propostas de engenharia por causa das complicadas formas dos corpos de prova e a estreita abertura necessária no entalhe
	Usinagem de entalhe	Dispensável a medição do comprim. da trinca	Dificuldade na usinagem de materiais com elevada dureza, como o nitreto de silício
	Flexão a 3 ou 4 pontos		O teste é invalidado se a trinca desvia do seu plano e se a fratura é instável
	Determinação da forma e localização do entalhe		
SEPB	Amostras em forma de barras	Controle do tamanho da pré-trinca através da carga de indentação	Valores de K_{Ic} podem ser influenciados pelas tensões compressivas residuais e forças friccionais geradas entre as superfícies da pré-trinca.
	Flexão a 3 ou 4 pontos	Pré-trinca pouco maior que os defeitos naturais	Dificuldade em controlar a propagação da trinca
	Controle da profundidade da pré-trinca		Dificuldade na determinação do comprimento da pré-trinca após teste de fratura
	Carga de indentação $< 100\text{N}$ para formação da pré-trinca		
	Pré-trinca “pop-in” deve ser introduzida usando dispositivo de compressão.		

IF	Superfície plana	Simplicidade e versatilidade	Impossível para cerâmicas com grão grosseiros (tamanho de grão > 30µm)
	Ausência de tensão antes da indentação	Baixo consumo de material	Se E não for conhecido um erro de 30% pode ocorrer
	Polimento espelhado		Impossível para cerâmicas porosas
	4 trincas radiais (Vickers)		Erros em medições de comprimento de trinca
	Medição do comp. da trinca		Susceptibilidade de crescimento de trinca lento
	Ausência de lascamento da trinca		Excesso de equações disponíveis e nenhuma delas é definitiva para o cálculo da K_{Ic}
	Medição de dureza		Alta taxa de rejeição de indentações
	Medição de módulo E		Grande dispersão de resultados
IS	Indentação Vicker no centro da superfície de tensão	Desnecessária a medição do comp. da trinca	Impossível para cerâmicas com grão grosseiros (tamanho de grão > 30µm)
	Superfície polida	Análise de comportamento da curva-R	Impossível para cerâmicas porosas
	Flexão a 3 ou 4 pontos		
	Medição de dureza		
	Medição do módulo E		
SEVNB	Amostras em forma de barras	Resultados muito reprodutíveis	Preparação precisa da amostra
	Usinagem de entalhe	Pequena dispersão	Dispositivo mecânico especial para usinagem
	Medição do comprimento do entalhe	Análise de comportamento da curva-R	Indisponível para materiais vítreos e cerâmicos de baixa tenacidade à fratura
	Flexão a 4 pontos		Largura do entalhe limitada
	Determinação do raio da raiz do entalhe		Rejeição geométrica do entalhe somente possível após teste do corpo de prova

2.8 - Mecanismos de Tenacificação

Nesta seção, serão apresentados os principais mecanismos de tenacificação de cerâmicas, além de modelos que explicarão esses mecanismos.

2.8.1 - Tenacificação por Deflexão de Trinca

Deflexão de trinca é considerada um poderoso mecanismo para melhorar as propriedades mecânicas de cerâmicas [132]. Ela está associada com repulsão ou atração

de trincas por partículas de segunda fase [133] devido a tensões residuais ou à presença de interfaces de baixa resistência. Faber *et al.* [134] propôs um modelo quantitativo tridimensional baseado na mecânica de fratura para prever o aumento na tenacidade à fratura devido à deflexão de trinca não planar. O modelo foi baseado na redução do fator de intensidade de tensões causado pelo declive inicial e torção máxima para a frente da trinca não planar comparado diretamente à trinca planar, como mostrado na Figura 2.11. As partículas de segunda fase estudadas foram esferas, bastões e discos. Características importantes na determinação do aumento na tenacidade à fratura foram fração de volume da segunda fase, morfologia da partícula, razão de aspecto e espaçamento entre as partículas. O modelo previu que a tenacificação surgiu da torção e não do declive inicial da trinca, com a morfologia alongada sendo muito mais efetiva no melhoramento da tenacidade à fratura que discos e esferas.

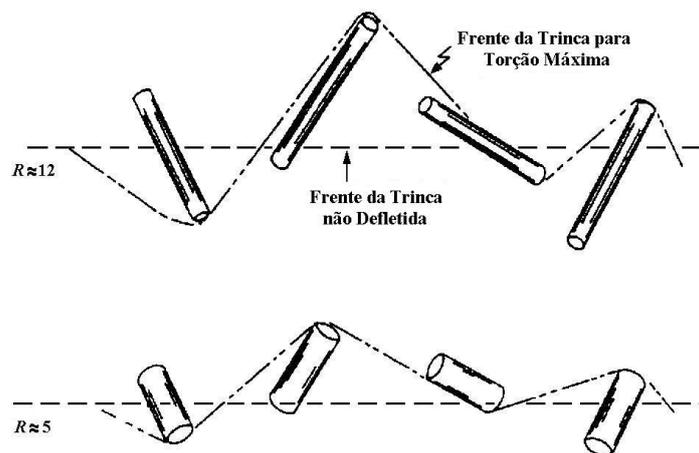


Figura 2.11 - Mecanismo de Deflexão de Trinca por Curvamento de uma Trinca ao Redor de Bastões de Duas Razões de Aspecto (R) Diferentes [134]

2.8.2 - Tenacificação por Puxamento de Grãos

Puxamento de grãos alongados (ou como bastonetes) pode ocorrer quando a tensão transferida para os grãos durante a fratura da matriz é menor que a resistência à fratura do grão, gerando uma tensão cisalhante interfacial (τ) maior que a resistência ao cisalhamento interfacial grão-matriz [135]. Estudos de transferência de tensão foram iniciados por Cox [136] e estendidos por Rosen [84] com modelo de retardação do cisalhamento, mostrado esquematicamente na Figura 2.12.

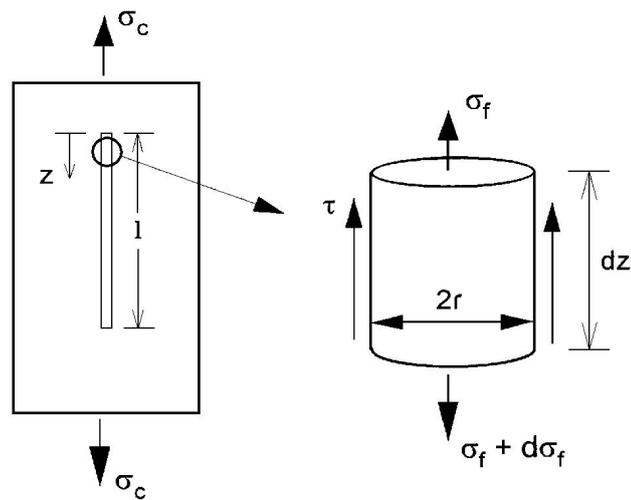


Figura 2.12 – Representação Esquemática do Puxamento de Grãos da Matriz [137]

2.8.3 - Tenacificação por Ponteamento de Trinca

Tenacificação por ponteamento de trinca requer que grãos alongados ou whiskers ou ambos, permaneçam intactos após a trinca, como mostram as figuras 2.13 e 2.14. De maneira a manter esta integridade, é necessário que a interface grão/matriz possua moderada resistência mecânica para transferir a carga para os grãos, e que os grãos tenham alta resistência mecânica à tração para manter a tensão aplicada dentro do rastro da ponta da trinca [138]. A formação de uma região de grãos intactos atrás da ponta da trinca depende de como a ponta da trinca propaga através da matriz sem fraturar os grãos. Três mecanismos possíveis foram considerados efetivos na produção de ponteamento de trinca [138,139]:

- (i) quando o módulo de elasticidade do reforço é muito maior que da matriz, as tensões na ponta da trinca podem ser alteradas e a trinca pode desviar para fora do plano;
- (ii) quando a trinca aborda, ou alcança, a interface grão/matriz, o campo de tensão separa a interface de modo que a trinca estenda ao redor do grão (ponteamento por fricção);
- (iii) a trinca alcança a interface grão/matriz e continua através da matriz deixando a interface intacta (ponteamento de partícula forte). A representação esquemática do ponteamento por fricção e ponteamento de partícula forte são mostrados nas Figura 2.13 e 2.14, respectivamente.

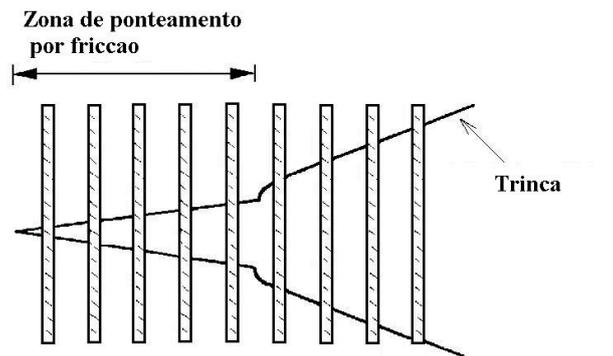


Figura 2.13 – Representação Esquemática do Mecanismo de Tenacificação por Ponteamento por Fricção [139]

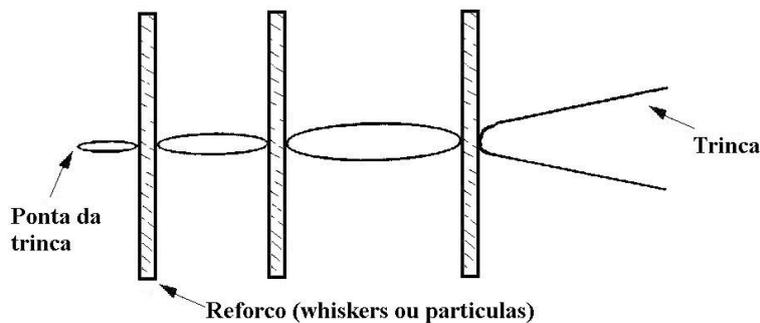


Figura 2.14 - Representação Esquemática do Mecanismo de Tenacificação por Reforço Forte [139]

2.8.4 - Tenacificação por Microtrincamento

Foi observado que o microtrincamento próximo à trinca principal aumenta a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos frágeis [140]. Rice *et al.* [141] observaram que para cerâmicas não cúbicas a energia de fratura crítica foi dependente do tamanho de grão, como mostra a Figura 2.15. Rice *et al.* [142] atribuíram o máximo na energia de fratura crítica ao aparecimento de microtrincas originadas pelas tensões aplicadas e/ou tensões residuais entre grãos produzidos pela expansão térmica durante fabricação. Rice *et al.* explicaram que as microtrincas que nuclearam na ponta da trinca reduziram a energia de deformação na ponta da trinca primária, tornando a propagação da trinca principal mais difícil.

Evans *et al.* [143] e Hutchinson [144] modelaram o aumento na tenacidade à fratura de materiais com microtrincas próximo à ponta da trinca primária, como mostra a Figura 2.16. As microtrincas foram originadas primeiramente dentro do campo de tensão na frente da ponta da trinca principal, chamada de zona de processo frontal. Subseqüentemente, ocorreu o crescimento subcrítico de trinca, com a trinca avançando através da zona de processo frontal deixando atrás o rastro da zona de processo. O aumento na tenacidade à fratura associado com microtrincas foi atribuído à diminuição no módulo de elasticidade local na zona de processo e liberação de tensões residuais incluindo dilatação na zona de processo. Em ambas as análises, a redução do módulo de elasticidade local predominou na zona de processo frontal e não contribuiu substancialmente para aumento na tenacidade à fratura. Por outro lado, dilatação foi o maior efeito no rastro da zona de processo, efetivamente aumentando a tenacidade à fratura pela indução de um efeito de fechamento de trinca.

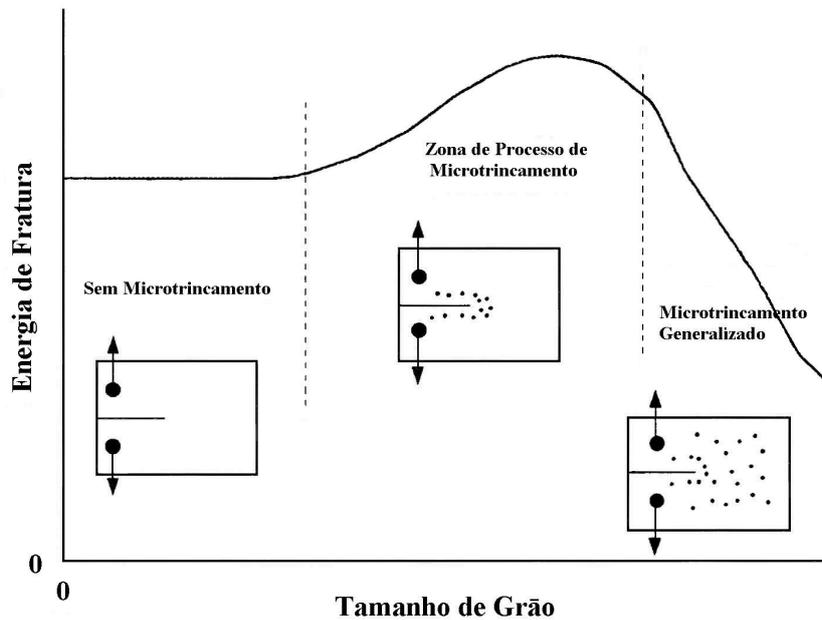


Figura 2.15 – Dependência da Energia de Fratura sobre o Tamanho de Grão para Cerâmicas não Cúbicas

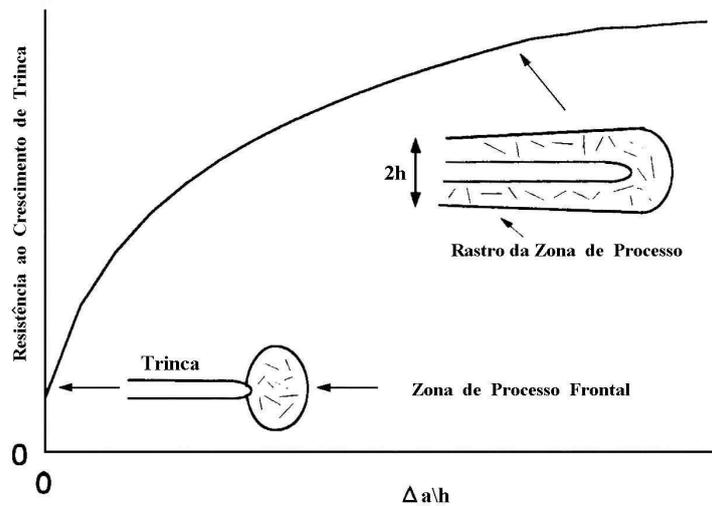


Figura 2.16 – Influência da Zona de Processo de Microtrinca sobre a Curva de Resistência ao Crescimento de Trinca [143]

2.8.5 - Tenacificação Devido a Interfaces

Os mecanismos de tenacificação descritos anteriormente foram desenvolvidos assumindo que um mecanismo único controlou o processo de fratura e, conseqüentemente, eles representam um grande salto, ou uma indicação qualitativa, do processo de tenacificação. Na prática, dependendo das características microestruturais do material, os mecanismos de tenacificação podem interagir, ou um mecanismo específico pode dominar o processo de fratura. Um exemplo desta situação foi observado por Sajgalik *et al.* [145] para compósitos de Si_3N_4 reforçado “in-situ”. Eles verificaram que ponteamento de trinca e puxamento de grãos foram os mecanismos de tenacificação dominantes quando o diâmetro do grão foi menor que $1\mu\text{m}$, enquanto deflexão de trinca foi predominante para diâmetros maiores que $1\mu\text{m}$. Para materiais reforçados com whiskers/fibras, as interfaces e os mecanismos de tenacificação têm um importante papel na determinação das propriedades finais. Interfaces ocupam uma grande área no sistema de compósitos e são fortemente influenciadas pelas dimensões dos whiskers e propriedades de superfície, que, entretanto, não são uniformes [9]. A respeito de whiskers não uniformes, um estudo feito por Evans *et al.* [146], baseado na separação elástica entre matriz e fibras alinhadas paralelas ao eixo de tensão, mostrou que a separação da interface ou a fratura de whiskers ocorreu dependendo se a energia

de fratura na interface whisker/matriz foi menor que ou maior que $\frac{1}{4}$ da energia de fratura do whisker.

Chapbell *et al.* [147] propuseram um modelo de tenacificação que incorpora separação de whiskers, puxamento de whiskers, e ponteamento de trinca, como mostra a equação abaixo:

$$\frac{\Delta G_c}{V_w \cdot l_{db}} = \frac{\sigma_f}{E_c} - E_c \cdot \varepsilon_{mis}^2 + \frac{4 \left(\frac{\Gamma_i}{r} \right)}{(1 - V_w)} + \left(\frac{\tau_i}{l_{db}} \right) \sum_i \left(\frac{h_i^2}{r} \right) \quad (2.4)$$

Nesta equação, ΔG_c representa o aumento da tenacidade devido à adição de whiskers, V_w a fração de volume de whiskers, l_{db} o comprimento de separação, E_c o módulo de elasticidade do compósito, ε_{mis} deformação por desajuste, Γ_i a energia de fratura interfacial, r raio dos whiskers, τ_i resistência ao cisalhamento interfacial, e h_i o comprimento de puxamento. O primeiro termo representa a energia de deformação armazenada no whisker sobre o comprimento de separação antes da falha do whisker. O segundo termo é a energia de deformação residual dentro do comprimento da separação governado pela deformação por desajuste; esta energia é perdida quando os whiskers falham. O terceiro termo é a energia necessária para criar a superfície de fratura, e o último termo é a contribuição do puxamento.

2.9 - Comportamento de Curva-R

Consideráveis esforços estão sendo feitos para aumentar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos. Uma maior tolerância a dano pode ser alcançada nesses materiais pelo uso da vantagem do comportamento de curva-R, ou seja, o aumento da tenacidade à fratura K_R durante crescimento de trinca, mostrado esquematicamente na Figura 2.17.

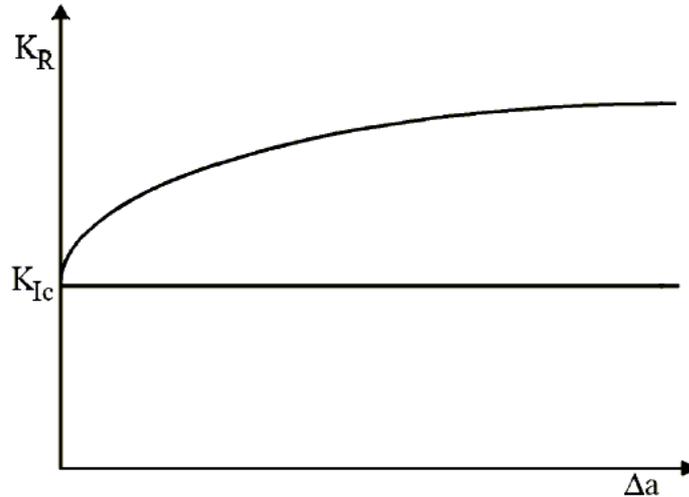


Figura 2.17 – Representação Esquemática de Comportamento de Curva-R

Quando a tenacidade aparente aumenta com o aumento do tamanho da trinca, o material exibe ‘comportamento de resistência ao crescimento da trinca’ comumente referido como comportamento de curva-R [148]. Este fenômeno é devido às interações entre a trinca progredindo e a microestrutura ao redor. Comportamento de curva-R surge por causa da energia adicional necessária para propagação da trinca devido ao processo dissipativo que protege a ponta da trinca para a carga aplicada. Tais mecanismos são relacionados à resposta da microestrutura que inclui ponteamto localizado do grão atrás da ponta da trinca, tenacificação por puxamento de grãos, dentre outros.

Características de curva-R têm um papel determinante em todos os aspectos de comportamento de fratura. Aparte do evidente aumento da tenacificação [149], uma curva-R ideal fornece aumento para outras características de engenharia importantes. Características de desgaste controladas pela microfratura e fadiga cíclica que tem função de controle no tempo de vida a fadiga também são fortemente influenciadas pelo comportamento da curva-R [150].

3 – MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 – Composições Químicas Analisadas para Si₃N₄

As cerâmicas analisadas nesta pesquisa foram preparadas a partir de pós de α -Si₃N₄ (H. C. Starck), whiskers β -Si₃N₄ (UBE-SN-WB), MgO (H. C. Starck), Y₂O₃ (H. C. Starck), Al₂O₃ (Alcoa A16 SG).

Diferentes composições foram analisadas, como pode ser verificado na Tabela 3.1. As técnicas de densificação adotadas foram: Sinterização sem Pressão (PS – Pressureless Sintering), Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS – Gas Pressure Sintering) e Sinterização por Prensagem a Quente (HP – Hot Pressing).

Tabela 3.1 – Relação dos Teores de cada Componente para as Quatro Composições Analisadas (% em peso)

	α -Si ₃ N ₄	Whiskers	MgO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Técnica de Sinter.
Compos. 1	91,5	-	-	3,5	5	PS
Compos. 2	91,5	-	-	3,5	5	GPS
Compos. 3	92	5	3	-	-	HP
Compos. 4	87	10	3	-	-	HP

3.1.1 – Sinterização sem Pressão

A composição usada para preparar as amostras por Sinterização sem Pressão (PS) consistiu em pó α -Si₃N₄ com adição de 5% (em peso) de Y₂O₃ e 3,5% (em peso) de Al₂O₃. Os pós sofreram mistura por 6 horas em moinho de bolas, em meio úmido (álcool isopropílico), com bolas de alumina. Após a homogeneização, o pó foi seco por 48 horas a 110 °C, desagregado em gral e peneirado em 60 mesh. A conformação dos corpos de prova foi em duas etapas. A primeira consistiu em prensagem uniaxial a frio de 90 g de pó a pressão de 30 MPa em matriz de 60mm x 60 mm. A segunda consistiu em prensagem isostática a frio sob pressão de 100 MPa.

A PS foi conduzida em forno de atmosfera controlada Astro, Modelo 1000-3060-FP20 da Thermal Technology Inc. O CP foi colocado em cadinho de grafite, e

usada mistura de nitreto de boro e nitreto de silício (na proporção de 30 e 70%, respectivamente) como pó leito para impedir a difusão de carbono do cadinho para a mistura de Si_3N_4 e facilitar a remoção da amostra após sinterização. O cadinho foi colocado no interior da câmara de aquecimento do forno e realizada evacuação da mesma. A câmara foi preenchida com nitrogênio de alta pureza e mantido o fluxo de nitrogênio durante todo ciclo de aquecimento e resfriamento. A pressão de nitrogênio no interior da câmara foi mantida próxima à pressão atmosférica (0,1 MPa). O aquecimento do forno seguiu a seguinte rota:

- taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 1600°C , sendo mantida constante esta temperatura por 15 minutos, para promover sinterização do corpo de prova e diminuição da porosidade aberta;
- taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 1600 a 1750°C . Neste patamar, a temperatura foi mantida constante por 30 minutos. O objetivo foi consolidar o pó e remover porosidade residual;
- taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 3.1 mostra o ciclo de Sinterização sem Pressão.

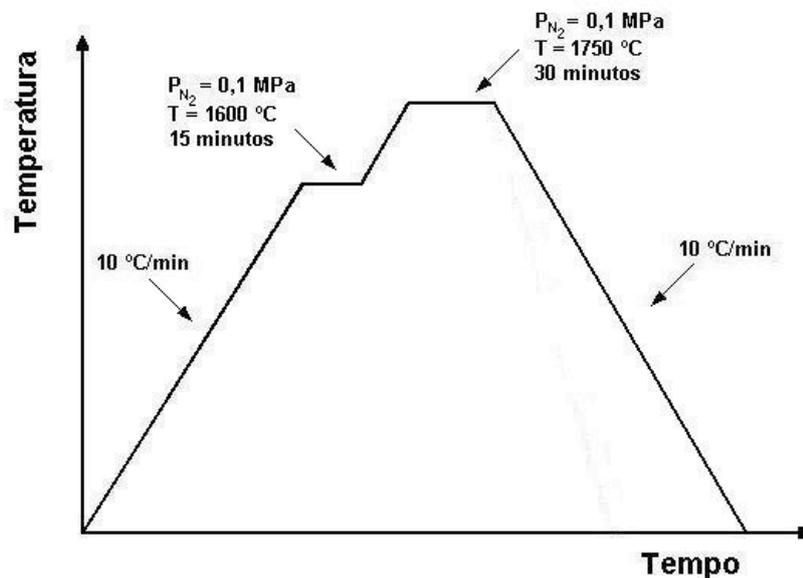


Figura 3.1 - Ciclo de Sinterização sem Pressão para Si_3N_4

3.1.2 – Sinterização sob Pressão Moderada de Gás

A mistura do pó α - Si_3N_4 , Y_2O_3 e Al_2O_3 sofreu homogeneização por 6 horas em moinho de bolas, em condições similares às amostras Sinterizadas sem Pressão (Item 3.1.1). Após a mistura, o pó foi seco a 110°C por 48 horas, desagregado em gral e peneirado em 60 mesh. A conformação dos corpos de prova consistiu em prensagem uniaxial a frio de 3 g de pó a pressão de 30 MPa.

A Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS) foi conduzida em atmosfera de nitrogênio de alta pureza. O procedimento consistiu em aumentar a temperatura na câmara de GPS a uma taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1600°C à pressão de N_2 de 0,1 MPa (pressão atmosférica). No primeiro patamar, a temperatura foi mantida em 1600°C por 15 minutos, para permitir a sinterização dos corpos de prova. A temperatura foi aumentada à taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1850°C . No segundo patamar, a temperatura foi mantida em 1850°C por 30 minutos, à pressão de N_2 de 10 MPa, para permitir a densificação do material e fechamento dos poros. Após esta etapa, a pressão de N_2 foi reduzida até a pressão atmosférica, e uma taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ foi aplicada até a temperatura ambiente. A Figura 3.2 mostra o ciclo de Sinterização sob Pressão Moderada de Gás.

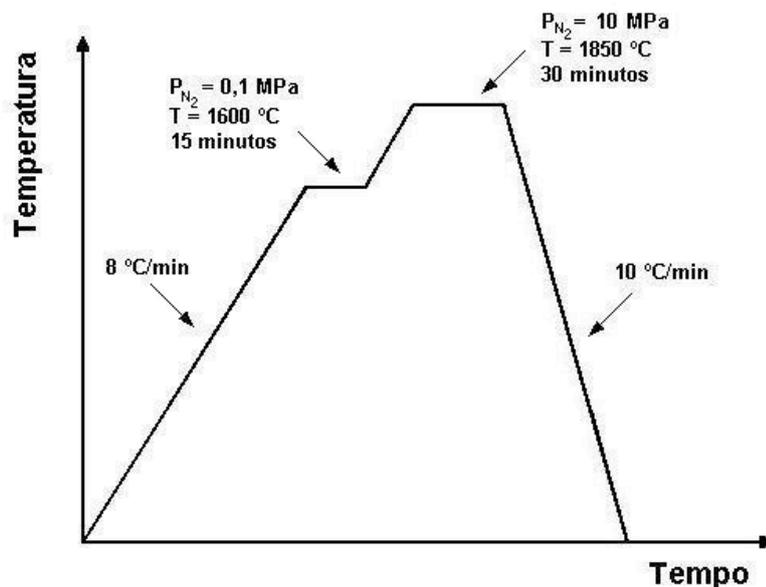


Figura 3.2 - Ciclo de Sinterização sob Pressão Moderada de Gás para Si_3N_4

3.1.3 – Sinterização por Prensagem a Quente

A Prensagem a Quente (HP) foi conduzida em forno de indução sob atmosfera de nitrogênio. Grafite de alta resistência mecânica foi usado como material da matriz e punção. Antes de verter a mistura com os pós, a matriz e o punção de grafite foram recobertos com uma camada de nitreto de boro para impedir a difusão de carbono da matriz e punção para a mistura de Si_3N_4 e para lubrificar a matriz e facilitar a remoção da amostra após sinterização. Setenta gramas de mistura de Si_3N_4 foi vertida na matriz, e uniformemente distribuída. O conjunto punção-matriz foi colocado no forno e envolvido com uma manta de grafite para prevenir radiação de calor e manter uma temperatura uniforme na matriz. Um cilindro de isolamento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ foi também colocado entre a manta de grafite e as bobinas de indução para proteção adicional contra radiação de calor. A câmara de prensagem a quente foi evacuada e em seguida preenchida com nitrogênio de alta pureza. Uma pressão inicial de 5 MPa foi aplicada à temperatura ambiente, então a temperatura foi aumentada a uma taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1750°C . Nesta temperatura, foi aplicada uma pressão uniaxial de 32 MPa, e mantida por 120 minutos. O objetivo do patamar de 120 minutos foi garantir que a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ fosse completa. Após esta etapa, a carga foi removida e a temperatura reduzida a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 3.3 mostra o ciclo de Prensagem a Quente.

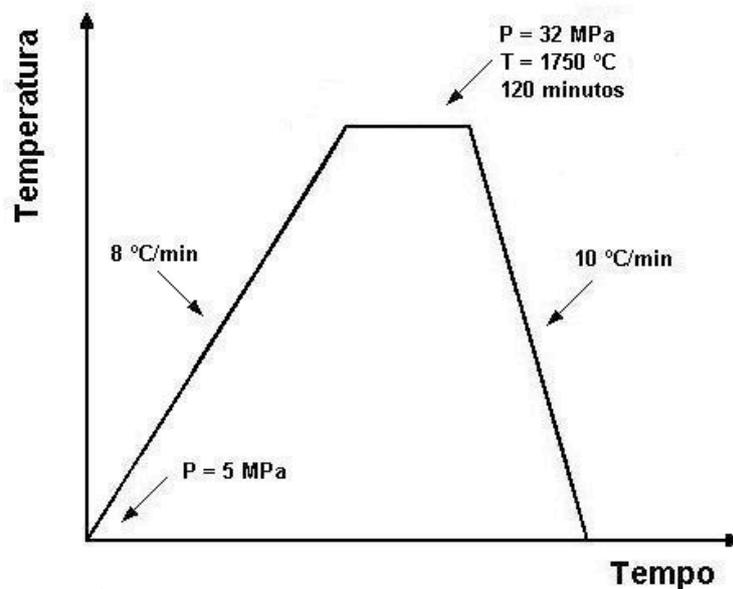


Figura 3.3 – Ciclo de Prensagem a Quente para Si_3N_4

3.2 – Técnicas de Avaliação Microestrutural de Amostras de Si₃N₄

3.2.1 - Difração de Raios-X

Caracterização cristalográfica do Si₃N₄ foi obtida usando Difratorômetro de Raios-X Rigaku modelo Miniflex. As amostras foram analisadas com radiação CuK α monocromática com comprimento de onda $K\alpha=1,542 \text{ \AA}$ e um feixe de raios-X incidente de 30KV/15mA varrendo de 1,5 a 90°. As amostras, devido a sua alta dureza, foram avaliadas na forma sólida, pois a moagem poderia introduzir contaminantes. O objetivo da técnica de difração de raios-X foi verificar as fases cristalinas presentes no corpo de prova sinterizado. Análise dos difratogramas foi assistida por computador pela comparação dos valores de 'd' (espaçamento entre os planos cristalinos) e intensidades relativas como aquelas listadas na biblioteca de espectro de referência do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

3.2.2 - Análise Microestrutural

Um estudo minucioso da microestrutura de um material é o ponto inicial para o desenvolvimento do mesmo e a avaliação de suas propriedades. A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ em nitreto de silício gerou uma microestrutura de difícil caracterização devido à mesma possuir grãos em forma de bastonetes (alongados) em uma rede tridimensional.

3.2.2.1 - Preparação de Amostras

O texto a seguir refere-se à preparação de amostras para avaliação da microestrutura e avaliação mecânica por indentação. Considerando que o material processado é heterogêneo e não condutivo, o polimento mecânico foi o método usado para aplanar a superfície e ajudar na revelação da microestrutura. Dois fatores foram considerados durante preparação mecânica:

- Taxa de remoção: a taxa de material removido da superfície do corpo de prova;

- Tensões residuais: a natureza e a profundidade da camada tensionada que é produzida na superfície do corpo de prova.

Em geral é desejável que a taxa de remoção seja a mais alta possível e que as tensões geradas sejam as mais baixas possíveis. Isto depende da interação entre o grão abrasivo (SiC ou diamante) e a superfície do corpo de prova.

O texto a seguir descreve os principais procedimentos usados na preparação das amostras:

- O corte foi o primeiro estágio no processo de preparação. As amostras foram cortadas nas dimensões de 3 mm x 10 mm, com disco diamantado em Cortadeira Buehler Modelo Isomet 4000. A rotação do disco foi 3000 rpm com taxa de avanço de 1,2 mm/min. Fluido de corte Isocut da Buehler foi usado para proporcionar resfriamento do disco e facilitar remoção de material. O corte invariavelmente introduz dano à superfície de cerâmicas. Puxamento de grãos, trincas e riscos de corte podem ocorrer, os quais foram removidos passo a passo durante as etapas subseqüentes.

- As amostras foram embutidas em baquelite para facilitar o lixamento e o polimento.

- O segundo estágio no processo de preparação foi o lixamento. O processo de lixamento consistiu nos grãos de SiC fixados sobre o papel de polimento (lixas), agirem como uma ferramenta de corte (Figura 3.4). A seqüência de lixas usadas foi grit 220, grit 320, grit 400, grit 500, grit 600.

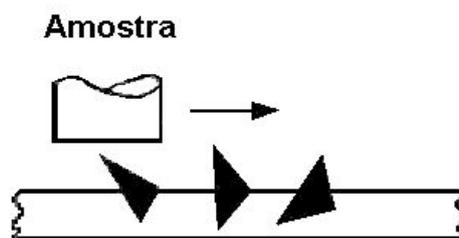


Figura 3.4 – Lixamento em Lixa de Carbetto de Silício

- O polimento foi o último estágio na preparação das amostras. Esta etapa foi muito importante por duas razões: as tensões desenvolvidas durante o lixamento puderam ser parcialmente ou totalmente removidas, e a superfície estabelecida após o último passo do polimento representou a estrutura verdadeira. O processo de polimento foi iniciado com pastas de diamante com tamanho de grãos intermediários, 15 μm , pois começar com grãos muito finos, 1 μm por exemplo, permite somente uma baixa taxa de remoção, tornando impossível remover a camada deformada criada pelo lixamento. As pastas de diamante usadas foram 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm . As amostras foram polidas em equipamento Struers Modelo DP 9U com refrigeração por fluido lubrificante DP-Azul da Struers. O fluido de polimento foi à base de etanol, o que permite alta taxa de remoção além de auxiliar no resfriamento da superfície.

Os processos de polimento e lixamento são em princípio os mesmos. Isto significa que no polimento um grão abrasivo está hábil para produzir um cavaco, implicando que o grão está, pelo menos momentaneamente, fixado sobre um pano de polimento (Figura 3.5).

O grão de diamante força entre as fibras permitindo retirar um cavaco da superfície do corpo de prova. Para obter alta taxa de remoção no polimento, panos duros podem ser usados. Neste trabalho, foram usados panos macios, o que assegura que até mesmo os riscos menores sobre a superfície do corpo de prova sejam removidos e que tensões residuais sejam aliviadas.

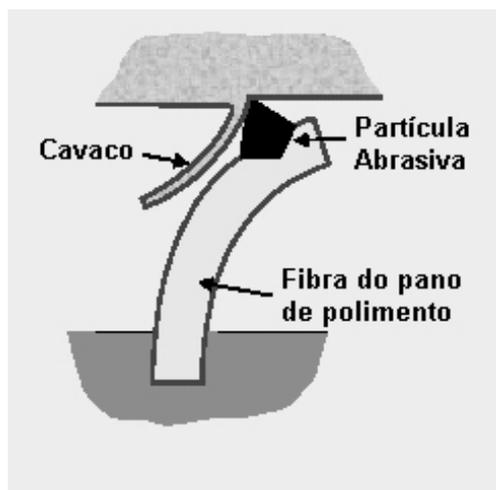


Figura 3.5 – Grão Abrasivo Fixado no Pano de Polimento

3.2.2.2 - Técnicas de Ataque a Microestrutura de Si₃N₄

Antes de proceder ao ataque químico, foi realizada avaliação microscópica da superfície do material com objetivo de verificação da porosidade, possível puxamento de grãos, contaminação, inclusões e trincas.

O nitreto de silício é um material que apresenta uma microestrutura difícil de ser revelada, sendo esta feita pelo ataque químico que atua nos contornos de grão, removendo ou realçando os grãos. Os dois métodos mais usados de ataque à microestrutura de nitreto de silício são por solução e por plasma. Devido à resistência química da fase intergranular das amostras analisadas, foi necessário o uso de substâncias químicas muito agressivas a temperaturas elevadas. Os tópicos seguintes apresentam as substâncias usadas.

3.2.2.2.1 – Ácido Fluorídrico

Ácido fluorídrico (HF) foi usado para promover ataque químico das amostras de nitreto de silício. O processo de ataque é baseado no princípio de que a fase vítrea entre os grãos de Si₃N₄ é dissolvida pelo ácido. A desvantagem deste tipo de método é que grãos pequenos da matriz de Si₃N₄ podem ser atacados ou se desprenderem da matriz. Se as amostras são atacadas severamente, os grãos podem se tornar arredondados e os pequenos cristalitos são dissolvidos completamente.

O ataque químico consistiu na imersão das amostras em HF puro, ou mistura com H₂O (50% de HF – 50% de H₂O) em recipiente de teflon. O ácido foi aquecido até sua temperatura de ebulição, aproximadamente 112 °C. Durante o ataque a solução foi agitada continuamente e renovada após certos períodos de tempo para evitar precipitação de produtos de reação e diminuição do volume de ácido por evaporação. O tempo de ataque ótimo para as microestruturas em questão e composições da fase vítrea variou 10 a 60 minutos, dependendo da técnica de sinterização, tipo de aditivo e quantidade de fase vítrea nas amostras.

3.2.2.2.2 – Hidróxido de Sódio

Para análise adequada da microestrutura de nitreto de silício, tratamentos químicos foram necessários para aumentar o contraste no Microscópio Eletrônico de Varredura.

As amostras de nitreto de silício também foram atacadas quimicamente em hidróxido de sódio (NaOH) na temperatura de 450°C para remoção parcial ou total da fase vítrea nos contornos de grãos. O tempo de ataque para as microestruturas analisadas foi 1 minuto. Uma desvantagem deste método é a pobre reprodutividade e a dependência do tempo de ataque ótimo sobre a microestrutura e composição da fase vítrea.

3.2.2.2.3 – Plasma de CF₄

Outra técnica de revelação da microestrutura de nitreto de silício é o ataque por plasma à base de tetrafluoreto de carbono (CF₄). Esse tipo de ataque foi conduzido em equipamento desenvolvido nos laboratórios da PUC-Rio. A técnica foi Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). O princípio de funcionamento consiste na formação de um plasma contínuo gerado por uma fonte de radiofrequência, formando radicais de fluoreto. Esses radicais reagem com o silício contido nos grãos de Si₃N₄ formando SiF₄ gasoso e realçando o grão em relação à fase vítrea. A intensidade do ataque pôde ser controlada pelo ajuste da potência de entrada e tempo de ataque. O tempo de ataque escolhido dependeu da técnica de sinterização e composição das amostras de Si₃N₄ e ficou entre 1 e 3 minutos.

Segundo a literatura [15,65,151,152] a condição ideal para ataque é que os gases entrem na câmara de reação com proporção de 92,2% de CF₄ e 7,8% de O₂. Entretanto, o equipamento disponível permitiu somente a injeção de um tipo de gás, CF₄ com 99,99 % de pureza.

Uma vantagem desta técnica foi que a temperatura do corpo de prova não foi alta durante o processo (~80°C), bastante inferior à usada para ataque por sais fundidos (~450°C). Ainda é possível que o ataque seja feito sobre uma porção selecionada da amostra, cobrindo o restante da superfície com uma fita resistente ao calor.

A principal desvantagem desta técnica é o alto custo do equipamento e do material de consumo, além de que o resultado obtido com o ataque é somente um corte na rede tridimensional dos grãos impedindo análise da inclinação e comprimento dos mesmos. Para adequada caracterização da microestrutura de nitreto de silício foi possível combinar os resultados obtidos com HF, NaOH e plasma de CF₄, para tornar possível revelação da distribuição espacial da microestrutura.

3.2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada na caracterização microestrutural das amostras de Si₃N₄. Foi realizado recobrimento com ouro para prevenir carregamento elétrico na superfície durante análise por MEV. O Microscópio Eletrônico de Varredura usado foi um Microscópio Zeiss Modelo DSM 940 A.

3.2.3 - Análise de Imagem e Estudo Estereológico

Estudos de análise de imagem através de softwares (Adobe Photoshop, IntelligentView, Quantikov, Scion Image) foram feitos para identificar os grãos separadamente, tornando possível o estudo estereológico da microestrutura. O procedimento de análise de imagem consistiu de vários processos de convolução além de reforço de contorno.

3.3 - Medição da Densidade

A medição da densidade foi feita usando o princípio de Arquimedes. O procedimento consistiu nas amostras serem colocadas em um béquer com água destilada e fervidas durante 60 minutos.

Foi usada Balança Mettler-Toledo (Modelo AE200) dotada com dispositivos para medição de densidade de Arquimedes. As amostras foram pesadas dentro do béquer, ainda imersas (peso imerso, Pi), retiradas do béquer, levemente secas (retirado excesso de água) e novamente pesadas (peso úmido, Pu). As amostras foram colocadas

em uma estufa a temperatura maior que 110°C por pelo menos 60 minutos para promover secagem e pesadas novamente (peso seco, Ps). A equação usada para calcular a densidade foi:

$$\rho = \frac{Ps}{Pu - Pi} \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

A partir da equação a seguir pode-se calcular a porosidade aparente (PA):

$$PA = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \quad (3.2)$$

Onde:

ρ – Densidade (g/cm³)

Ps – Peso seco (g)

Pu – Peso úmido (g)

Pi – Peso imerso (g)

3.4 - Cálculo do Módulo de Young (E) e Razão de Poisson (ν) Através do Método Ultra-sônico

As constantes elásticas dos materiais processados foram avaliadas usando técnica ultra-sônica pulso-eco, que mede o tempo entre os pulsos consecutivos que viajam duas vezes a espessura do material. A análise foi conduzida usando analisador ultra-sônico, osciloscópio, um transdutor longitudinal e um transdutor transversal, cada qual com frequência de 5 MHz. Combinando tempo de pulso longitudinal (t_L) e tempo de pulso transversal (t_T) com a espessura do corpo de prova (h), a velocidade do som no material pôde ser determinada pelas equações a seguir:

$$V_L = \frac{2h}{t_L} \quad (3.3)$$

$$V_T = \frac{2h}{t_T} \quad (3.4)$$

Com os valores de velocidade do som e densidade do material (ρ), a razão de Poisson (ν) e módulo de Young (E) foram calculados usando as equações seguintes:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (3.5)$$

$$E = \left(\rho V_L^2\right) \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (3.6)$$

3.5 – Técnicas de Avaliação das Propriedades Mecânica de Amostras de Si₃N₄

As técnicas para determinação da dureza, resistência mecânica à flexão e tenacidade à fratura serão discutidas nas seções seguintes.

3.5.1 - Medição de Dureza

Dureza é um dos mais importantes critérios de seleção de cerâmicas estruturais para aplicações de engenharia [153,154]. Entretanto, a dureza de materiais baseados em Si₃N₄ varia amplamente dependendo do método de densificação e nível de porosidade. O teste de dureza foi executado com indentador Vickers com carga variando de 2 a 300 N. O objetivo foi verificar a mudança no valor da dureza para diferentes cargas de teste aplicadas. Segundo a literatura [155,156,157], o valor da dureza (calculado) de um dado material cerâmico tende a aumentar com a diminuição da carga.

Os passos envolvidos na preparação dos corpos de prova são os mesmos usados na preparação de amostras para análise microestrutural, item 3.2.2.1. A norma adotada para cálculo da dureza foi ASTM – Designação C 1327 – 99, Método de Teste Padrão para Dureza por Indentação Vickers de Cerâmicas Avançadas [158].

A espessura da amostra deve ser superior a 10 vezes a profundidade de indentação para que o teste não seja afetado. Nesta pesquisa a espessura das amostras foi 4mm, mais que o suficiente para que a dureza não fosse afetada.

Após preparação dos corpos de prova, realizaram-se ensaios de indentação em Durômetro Shimadzu, Modelo HSV-30. O procedimento consistiu na colocação do corpo de prova sobre a mesa da máquina de forma que não balançasse ou deslocasse durante a indentação. A superfície do corpo de prova sendo testado ficou em um plano normal ao eixo do indentador. O ensaio consiste em forçar uma ponta, um indentador de diamante piramidal tendo ângulos de face especificados, sob uma carga pré-determinada, para dentro da superfície do material sob teste e medir as diagonais projetadas sobre a superfície do corpo de prova após remoção da carga. A carga de teste foi aplicada por período de 15s e o indentador foi limpo após cada série de testes, para tanto, foi usado um cotonete com etanol.

Foi mantida distância de pelo menos 4 vezes o comprimento da diagonal entre os centros das indentações. Para os casos em que ocorreu trincamento das indentações, o espaçamento foi aumentado para pelo menos 5 vezes o comprimento das trincas. As indentações foram feitas em áreas representativas da microestrutura do nitreto de silício. Pelo menos 5 indentações aceitáveis foram feitas para cada carga aplicada.

Após aplicação da carga as amostras com indentação foram levadas ao Microscópio Óptico. A partir de Câmera CCD acoplada ao microscópio foram obtidas imagens digitais das indentações. Para algumas indentações foram obtidos imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura com objetivo de comparação com microscopia óptica. A dureza Vickers em unidades de GPa foi calculada como segue:

$$H_V = \frac{0,0018544P}{d^2} \quad (3.7)$$

Onde:

P – Carga (N)

d – Comprimento médio das duas diagonais da indentação (mm)

A dureza média, $\overline{H_V}$, foi calculada como:

$$\overline{H_V} = \frac{\sum H_{Vn}}{n} \quad (3.8)$$

Onde:

n – Número de indentações

H_{Vn} – H_V obtida pela indentação n

3.5.2 - Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica à flexão é influenciada por vários parâmetros associados com o procedimento de teste. Tais fatores incluem a taxa de carregamento, tamanho do corpo de prova, preparação do corpo de prova e dispositivos de teste. A norma usada para avaliar a resistência mecânica à flexão foi ASTM – Designação C 1161 – 99, Método de Teste Padrão para Resistência Mecânica a Flexão de Cerâmicas Avançadas a Temperatura Ambiente [159].

As amostras para medição da resistência mecânica à flexão foram cortadas com disco de diamante de alta velocidade em Cortadeira Buehler, Modelo Isomet 4000. As dimensões do corpo de prova são mostradas na Figura 3.6. A tolerância dimensional aceita para seção transversal foi $\pm 0,13$ mm. Todas as 4 faces foram usinadas com precisão.

A usinagem (retífica) foi executada em dois estágios, variando de taxas grosseiras até finas de remoção de material. Toda usinagem foi paralela ao eixo longo do corpo de prova. O equipamento usado foi Retificadora Plana Tangencial de Precisão (Mello, Modelo P36) com rebolo diamantado grit 500.

Foi feito desbaste nos 4 lados. A taxa de remoção grosseira foi em torno de 0,01mm por passo. Durante a fase de acabamento final, cerca de 0,05mm foi removido por face, e a taxa de remoção foi próxima a 0,002 mm por passo.

As quinas dos 4 lados do corpo de prova foram chanfradas a 45°, com comprimento de aproximadamente 0,12 mm, como mostrado no detalhe da Figura 3.6. Acabamento das quinas foi comparável ao das superfícies dos corpos de prova.

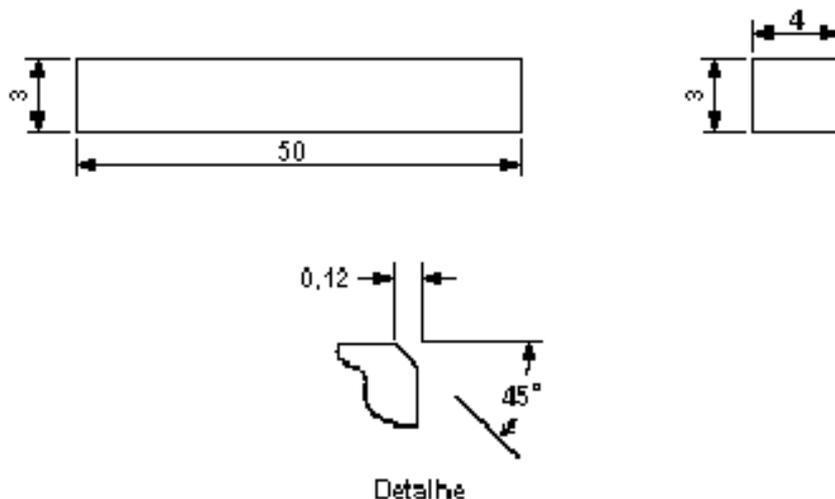


Figura 3.6 - Geometria do CP para Ensaio de Flexão a 4 Pontos (Unidades em mm)

Cuidado foi tomado na estocagem e manipulação dos corpos de prova para evitar a introdução de defeitos gerados pela colisão entre os mesmos.

Cerca de 5 corpos de prova foram submetidos a ensaio. O número recomendado são 10 CP's para proposta de estimativa da média conforme estabelecido por norma ASTM – Designação C 1161 e um mínimo de 30 CP's para estimativa da distribuição da resistência mecânica (por exemplo, módulo de Weibull). Esse número reduzido de CP's submetidos a ensaio se deve à quantidade limitada de matérias-primas e às dificuldades envolvidas na usinagem.

Os corpos de prova foram ensaiados em máquina de teste Instron, Modelo 4204, com taxa de carregamento de 0,05 mm/min. A representação esquemática do dispositivo de flexão usado para ensaio à temperatura ambiente é mostrada na Figura 3.7.

Medição da deflexão do corpo de prova foi feita por meio de um sensor LVDT (Gaging Transducer DC-DC – Series 350, produzido pela TRANS-TEK). Foi desenvolvido um dispositivo especial (Figura 3.8) para adaptação do LVDT ao equipamento de flexão.

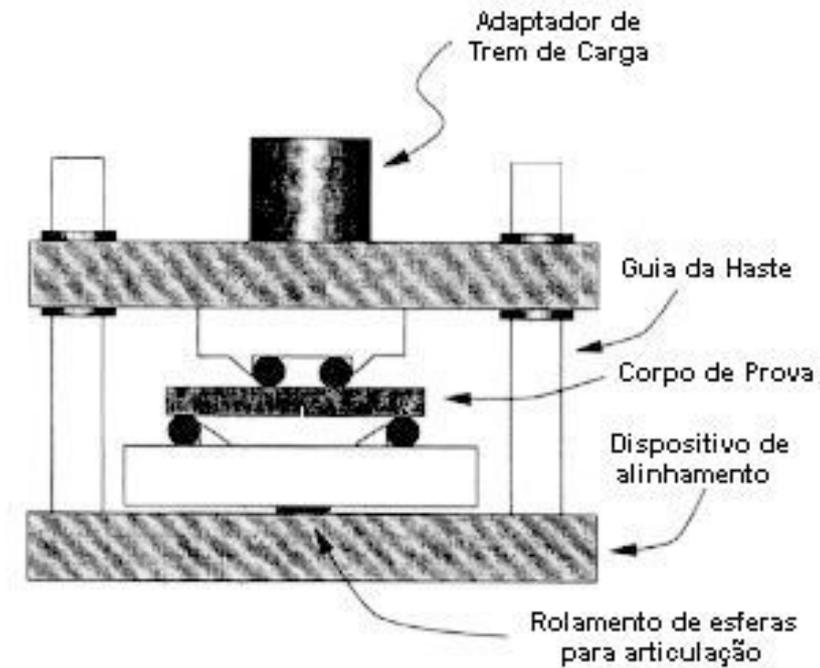


Figura 3.7 – Configuração do Dispositivo para Ensaio de Flexão a 4 Pontos

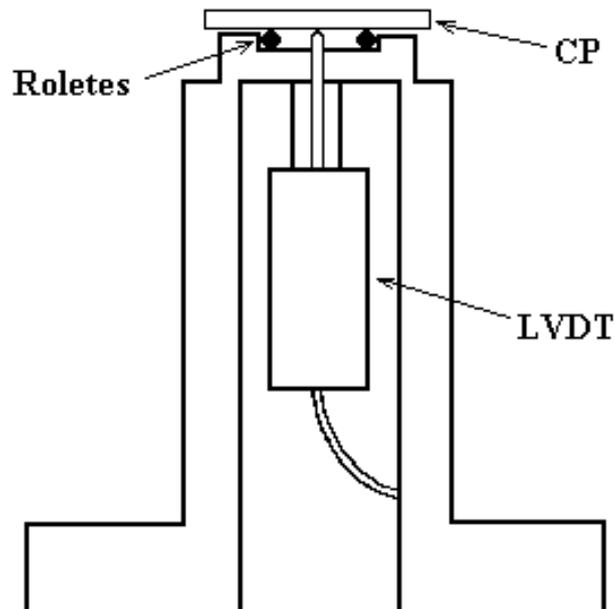


Figura 3.8 - Dispositivo Especial para Adaptação do LVDT

Roletes cilíndricos foram usados para suporte dos corpos de prova e para aplicação de carga e, foram usinados em aço endurecido (dureza HRC 50). O comprimento dos roletes foi 30 mm com diâmetro de 5 mm. As partes do dispositivo de teste que suportam os roletes foram endurecidas para prevenir deformação permanente.

Os requisitos acima foram planejados para assegurar que cerâmicas com resistências mecânicas, de até 1400 MPa e módulo de elasticidade tão alto quanto 480 GPa pudessem ser testadas sem danos ao dispositivo.

Os roletes foram cuidadosamente posicionados de forma que os vãos ficassem precisos dentro de $\pm 0,1$ mm. Os roletes ficaram livres para girar de maneira a aliviar forças friccionais. Tiras de borracha foram usadas para puxar os roletes contra os calços de posicionamento. Foram inspecionados os pontos de contato entre os roletes e o corpo de prova para assegurar igual linha de carregamento e que nenhuma sujeira e contaminação estivessem presentes. Foram usados dispositivos completamente articulados, para amenizar desalinhamento.

As superfícies dos corpos de provas foram marcadas com lápis para identificar os pontos de aplicação de carga e também para que as faces de tração e compressão pudessem ser distinguidas.

Cuidado foi tomado para prevenir que pedaços fossem projetados para fora do dispositivo durante a fratura. Este procedimento ajudou a garantir segurança ao operador e preservar pedaços do corpo de prova para subsequente análise fractográfica.

Após a fratura, foram realizadas medidas de espessura e largura de todos os corpos de prova. A região escolhida para executar a medição foi um ponto próximo à origem da fratura.

A fórmula usada para avaliação da resistência mecânica de viga em flexão a 4 pontos foi:

$$S = \frac{3PL}{4BW^2} \quad (3.9)$$

A fórmula usada para cálculo do desvio padrão (S.D.) foi:

$$S.D. = \frac{\sqrt{\sum_1^n (S - S')^2}}{n - 1} \quad (3.10)$$

Onde:

S – Resistência mecânica (Pa)

P – Carga para a fratura (N)
L – Vão Externo (m)
B – Largura do corpo de prova (m)
W – Altura do corpo de prova (m)
n – Número de corpos de prova

3.5.3 - Avaliação da Tenacidade à Fratura

Uma medição confiável da tenacidade à fratura de cerâmicas estruturais, como nitreto de silício, ainda é difícil. Várias são as técnicas disponíveis e muitas dúvidas surgem a respeito de qual a mais confiável e mais fácil de ser aplicada. É no sentido de aumentar os conhecimentos sobre essas questões que o presente trabalho foi proposto. Três técnicas distintas foram estudadas. Nos tópicos a seguir essas técnicas serão descritas, especificando a geometria dos corpos de prova, forma dos entalhes, como são aplicadas as cargas, etc.

3.5.3.1 - Método de Fratura por Indentação

O método de Fratura por Indentação (IF - Indentation Fracture) se aplica a materiais amorfos [160] e policristalinos [95]. Devido a sua simplicidade e natureza não destrutiva, o uso de indentações de dureza Vickers para medição da tenacidade à fratura tem se tornado bastante popular. Neste método, uma carga foi aplicada através de um indentador de diamante sobre a superfície do corpo de prova a ser testado. Os tamanhos das trincas que emanam das bordas da indentação foram medidos. Essas trincas são indicativas das propriedades de fratura dos materiais.

A preparação das amostras para aplicação do método de indentação segue a mesma rota usada na preparação para análise da microestrutura, item 3.2.2.1. Detalhes sobre os procedimentos para indentação Vickers são descritos no item 3.5.1.

O teste de indentação foi executado com carga variando de 2 a 300 N. Entretanto, o valor de tenacidade à fratura foi calculado para a carga de 98,07 N. A medição do comprimento da trinca foi conduzida com Microscópio Óptico e Microscópio Eletrônico de Varredura.

A Figura 3.9 mostra um desenho esquemático do padrão de indentação fratura/deformação para geometria Vickers: a e c são as dimensões características da impressão plástica e trinca radial/mediana, respectivamente. Para análise dimensional podem ser demonstrados que esses parâmetros relacionam diretamente a dureza (H) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) do material indentado. Conhecendo o comprimento da trinca (c) e metade da diagonal de indentação (a), a tenacidade à fratura pode ser calculada usando a expressão de Liang mostrada a seguir [161]. Entretanto, outras equações podem ser usadas para o cálculo da tenacidade à fratura.

$$\left(\frac{K_{Ic} \Phi}{Ha^{0,5}}\right) \left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{0,4} \alpha = \left(\frac{c}{a}\right)^{(c/18a)-1,51} \quad (3.11)$$

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (3.12)$$

α é uma constante adimensional relacionada à razão de Poisson (ν) como pode ser verificada na equação acima. Φ é um fator de limitação (estabelecido por Liang como ≈ 3), E é o módulo de Young, H é a dureza da amostra testada.

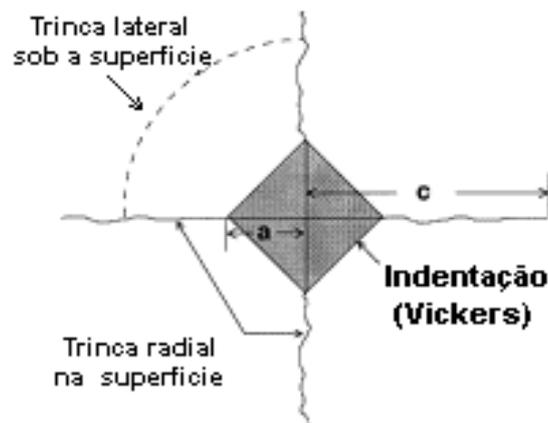


Figura 3.9 – Desenho Esquemático de um Sistema de Fratura por Indentação Produzida por um Indetador Vickers [92]

O critério para aceitação das indentações foi: (i) todas as trincas emanassem dos cantos das indentações, (ii) nenhuma trinca lascasse e, (iii) nenhuma trinca ramificasse.

3.5.3.2 - Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado

O maior problema que limita a confiança na determinação da K_{Ic} em amostras cerâmicas é a introdução de uma trinca aguda. Um procedimento alternativo, que considera a introdução mecânica de um entalhe é o método de Viga Entalhada em V em um Único Lado (SEVNB - Single Edge V-Notched Beam), que pode conduzir a completa eliminação desse problema. Tanto o método de Fratura por Indentação (analisada no item anterior) quanto o método SEVNB são técnicas experimentais ainda não padronizados.

A geometria do corpo de prova adotada pelo método SEVNB é mostrada na Figura 3.10. No centro de um dos lados do corpo de prova foi aberto um entalhe em V (Figura 3.11). O procedimento geral para preparação dos corpos de prova é descrito a seguir:

- i) Cortaram-se os CP's em dimensões superiores à mostrada na Figura 3.9.
- ii) As superfícies que sofrem tração e compressão durante ensaio de flexão foram retificadas. Os passos usados na retífica dos CP's são os mesmos adotados para ensaio de resistência mecânica, item 3.5.2. Toda a usinagem posterior (preparação do entalhe) foi feita em superfícies retificadas.
- iii) Montou-se os CP's sobre uma placa e com um disco diamantado fino (espessura de 0,15 mm) abriu-se um entalhe reto de profundidade de aproximadamente 0,5 mm. O corte foi feito em 10 passos, ou seja, 0,05 mm por passo.
- iv) Introduziu-se, cuidadosamente, um segundo entalhe (entalhe duplo), em correspondência à ponta do primeiro entalhe, por uma lâmina de navalha em meio à pasta de diamante (1 μ m) dando a forma ligeiramente de V. Para abertura do segundo entalhe foi desenvolvido dispositivo especial adaptado a uma plaina (Plaina Zocca, Modelo 450). A Figura 3.12 mostra o dispositivo, composto de quatro pontos de amortecimento por molas, placa de alumínio onde são presas as amostras e placa base que é fixada à plaina. Em cada procedimento de abertura de entalhe, cinco corpos de prova foram colados sobre a placa de alumínio. Os dois corpos de prova colados nas extremidades têm a função de proteger os demais (corpos de prova de sacrifício) dos efeitos de borda devido ao processo de abertura dos entalhes. Esses dois corpos de prova foram descartados após abertura do entalhe. O tempo gasto na abertura do entalhe nos 5 corpos de prova variou de 10 a 12 horas, dependendo do tipo de nitreto de silício (GPS, HP ou PS). A lâmina usada na abertura dos entalhes tinha espessura de 100 μ m e

comprimento de corte de 37 mm. A frequência usada foi 28 golpes por minuto. A carga sobre a lâmina foi próxima a 2 N. A pasta de diamante foi aplicada no pré-entalhe e sobre a lâmina. A cada hora, o entalhe e a lâmina foram limpos e renovada a pasta de diamante. As lâminas foram trocadas por 3 vezes durante cada experimento. O objetivo da substituição da lâmina, periodicamente, foi manter uma lâmina afiada durante todo o experimento, permitindo que entalhes mais agudos pudessem ser obtidos. Foi possível introduzir entalhes com raio da raiz próximo a 5 μm em todos os materiais.

v) As amostras entalhadas foram lavadas com acetona em um banho ultra-sônico e posteriormente secas.

Para cerâmicas policristalinas densas com tamanho de grão pequeno, caso do nitrato de silício, um entalhe cujo raio da raiz $< 10\mu\text{m}$ tem o mesmo efeito de uma trinca aguda e permite uma determinação confiável da K_{Ic} , conduzindo a dados da mecânica de fratura válidos [121,125].

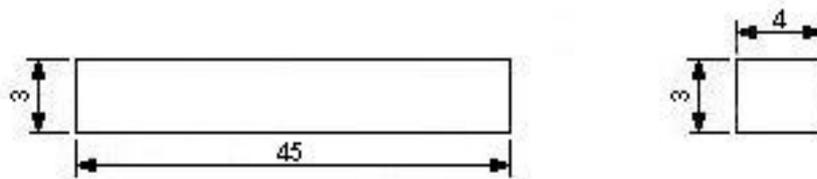


Figura 3.10 – Geometria do Corpo de Prova (Unidades em mm)

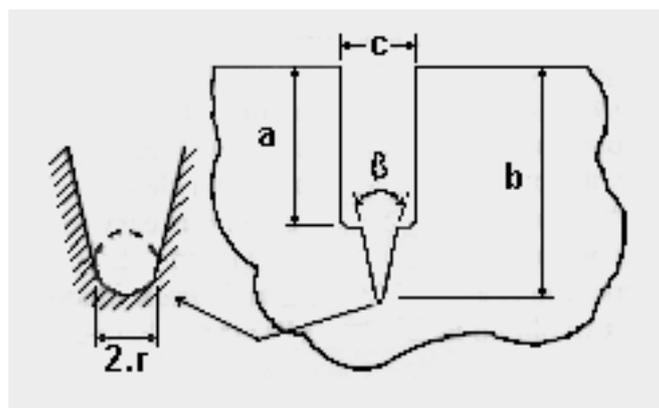


Figura 3.11 – Geometria do Entalhe em V

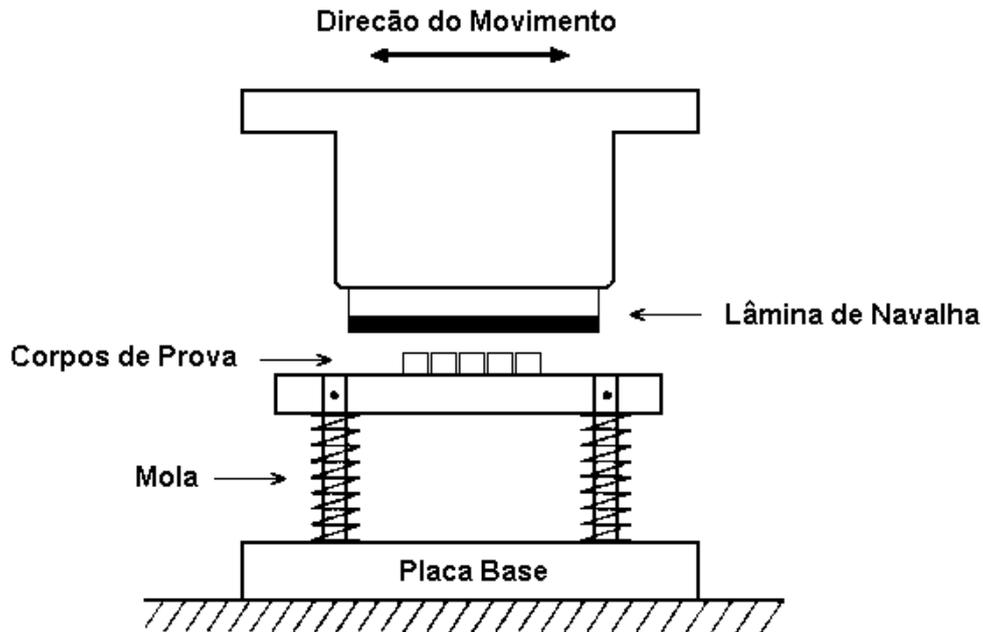


Figura 3.12 – Dispositivo Mecânico para Abertura do Segundo Entalhe

A fratura dos corpos de prova foi conduzida em flexão a 4 pontos. Os vãos externos (suporte) e internos (carga) são $L=40\text{mm}$ e $L_1=20\text{mm}$, respectivamente.

Para registro da deflexão do corpo de prova durante o ensaio, foi usado LVDT, adaptado ao suporte do corpo de prova.

A ponta do entalhe foi orientada em direção ao vão maior (suporte), ou seja, em direção à superfície de tração. O entalhe em V foi alinhado entre os dois roletes internos do equipamento de flexão a 4 pontos (Figura 3.7). A taxa de deslocamento do atuador foi $0,05\text{ mm/minuto}$.

Mediu-se a carga de teste máxima relevante, P_{max} , para a qual ocorreu a fratura. A tenacidade à fratura (K_{Ic}) foi calculada pela seguinte fórmula:

$$K_{Ic} = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y = \frac{P}{B \cdot W^{1,5}} (L - L_1) \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1,5}} \cdot Y' \quad (3.13)$$

$$\text{com: } Y' = 1,9887 - 1,326\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)(1+\alpha)^{-2} \quad (3.14)$$

$$\text{com: } \alpha = a/W$$

Onde:

σ – Resistência mecânica à flexão (Pa)

P – Carga de fratura (N)

L – Vão externo (m)

L_1 – Vão interno (m)

B – Largura da viga (m)

W – Altura da viga (m)

a – Profundidade do entalhe (m)

Y' – Fator de forma de intensidade de tensão (adimensional)

α – Relação entre a profundidade do entalhe e altura do corpo de prova (adimensional)

Após o ensaio, o entalhe em V foi examinado e verificado detalhes de como ocorreu a fratura, e se a trinca desenvolveu no plano do entalhe e separou o CP em duas partes iguais. Nos casos em que a trinca desviou do plano do entalhe, o teste foi invalidado.

3.5.3.3 - Método de Viga Entalhada Chevron

A primeira etapa na preparação dos corpos de prova para avaliação da tenacidade à fratura por método de Viga Entalhada Chevron (CNB - Chevron Notched Beam) foi a retificação das superfícies. A usinagem (retífica) dos CP's segue os mesmos passos usados na preparação dos CP's para ensaio de resistência mecânica, item 3.5.2. Toda a usinagem posterior (preparação do entalhe) foi feita em superfícies retificadas. O método CNB seguiu norma ASTM – Designação C 1421 – 99, Método de Teste Padrão para Determinação da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas Avançadas a Temperatura Ambiente [30].

A segunda etapa consistiu em abrir o entalhe Chevron usando disco diamantado fino (Buehler, Nº 11-4253, diâmetro de 76 mm e espessura de 0,15 mm). Líquido para refrigeração (Isocut Plus diluído em água) foi usado durante abertura do entalhe. A taxa de avanço foi 0,01 mm por passo. Para os 0,06 mm finais a taxa de avanço foi menor, 0,002mm por passo. A espessura do entalhe, t, foi menor que 0,25mm para ponto de interseção com a superfície e próximo a 0,15 mm para o raio de curvatura da raiz do

entalhe Chevron. As figuras 3.13 e 3.14 mostram a geometria do corpo de prova e as dimensões do entalhe Chevron, respectivamente.

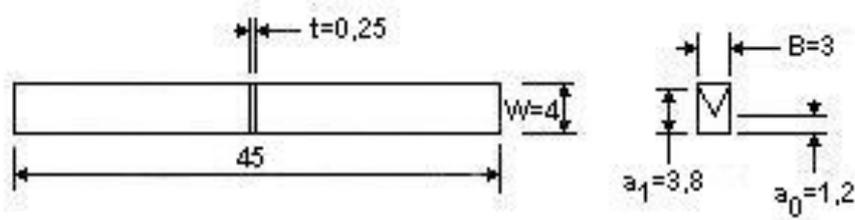


Figura 3.13 – Geometria do CP para Ensaio de Flexão a 4 Pontos pelo Método CNB (Unidades em mm)

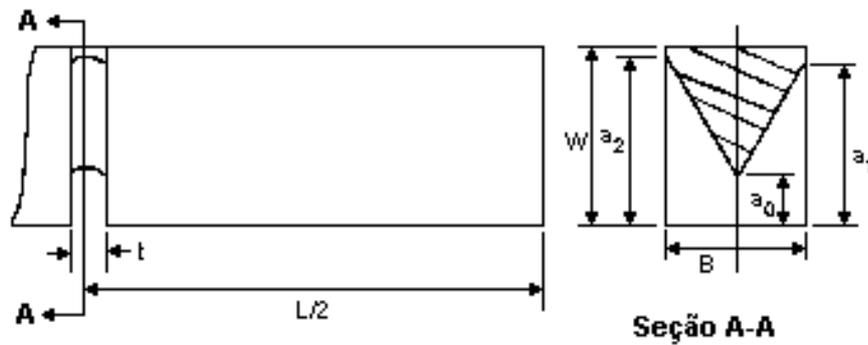


Figura 3.14 – Dimensões do Entalhe Chevron

Para que fosse possível abrir os entalhes Chevron no ângulo pré-determinado foi desenvolvido um dispositivo especial ilustrado na Figura a seguir.

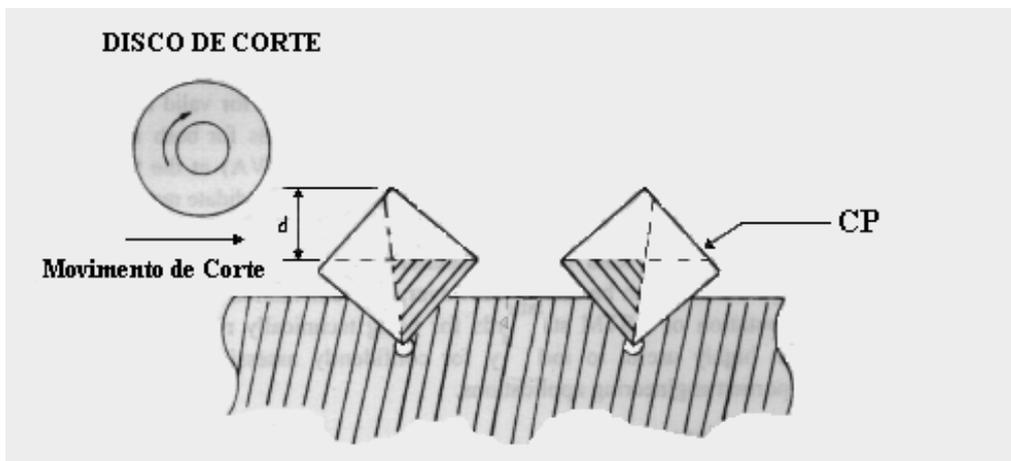


Figura 3.15 - Dispositivo Especial para Abertura do Entalhe Chevron

Os ensaios foram conduzidos em flexão a 4 pontos com vãos interno e externo de 20 e 40 mm, respectivamente. O diâmetro dos roletes foi 5 mm, sendo permitido a eles liberdade para rotacionar (os roletes foram mantidos presos aos calços de posicionamento por tiras de borracha), minimizando dos efeitos de restrição friccional, que podem causar erros de 3 a 20% [30].

O registro da deflexão do corpo de prova durante o ensaio foi obtido por sensor de deslocamento (LVDT), adaptado ao suporte do corpo de prova. O uso do LVDT foi necessário para detectar se a fratura foi estável ou instável. O deslocamento do atuador (travessão) em equipamento Instron pode não ser sensível a mudanças do comportamento de fratura. O recomendado é fazer a medição diretamente no corpo de prova na face contrária a aplicação da carga [30], para satisfazer esta condição, fez-se uso do LVDT.

A montagem do corpo de prova em equipamento de flexão consistiu em orientar a ponta do entalhe em direção ao vão maior (suporte). A taxa de deslocamento do atuador foi 0,05 mm/minuto.

Após o ensaio, o entalhe Chevron foi examinado e verificado detalhes de como ocorreu a fratura. Foi verificado se a trinca se desenvolveu no plano do entalhe Chevron e separou o CP em duas partes iguais. Nos casos em que a superfície da trinca desviou severamente do plano do entalhe, o teste foi invalidado.

Na maioria dos ensaios, o registro do teste exibiu uma transição suave através da carga máxima antes da fratura final. Para os ensaios em que a curva representativa do CP exibiu uma diminuição súbita da carga, sem extensão de trinca estável, o teste foi considerado instável e inválido (caso da Figura 3.16.a). Um sistema de teste rígido com controle de deslocamento e um trem de carga rígido foram necessários para obter extensão de trinca estável para o teste CNB (Figuras 3.16.b ou 3.16.c). Foi determinada a carga de teste máxima relevante, P_{max} , para o registro do teste.

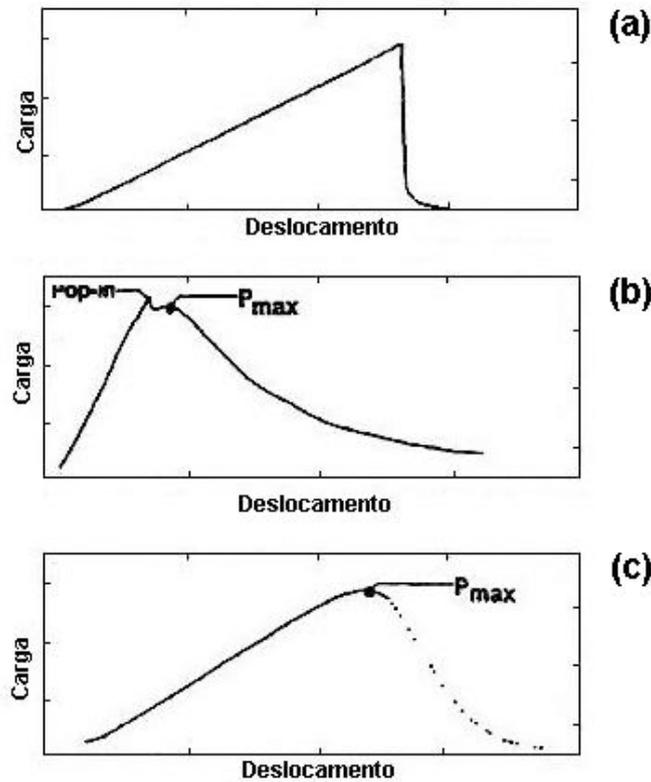


Figura 3.16 – Curvas Carga-Deslocamento Ilustrativa: (a) Fratura Instável do Entalhe Chevron, (b) Sobrecarregamento Anterior à Iniciação da Trinca Seguida por Extensão Estável e (c) Extensão de Trinca Estável Através da Carga Máxima [30]

A medição da espessura do entalhe (t) e das dimensões a_0 e a_1 foram realizadas antes do ensaio, por meio de microscopia óptica. As demais medidas necessárias aos cálculos de K_{Ic} foram realizadas após a ruptura do corpo de prova, para evitar que as ferramentas de medição (paquímetro e micrômetro) danificassem a superfície do CP, induzindo a trincamento localizado. Calculou-se a tenacidade à fratura, K_{Ic} pela seguinte equação [30]:

$$K_{Ic} = Y^*_{\min} \left[\frac{P_{\max} (L - L_1) 10^{-6}}{B.W^{3/2}} \right] \quad (3.15)$$

O coeficiente mínimo de fator de intensidade de tensão, Y^*_{\min} , para a geometria mostrada na Figura 3.13 e flexão a 4 pontos é calculado pela equação [30]:

$$Y^*_{\min} = \frac{0,5256 - 3,4872(a_0/W) + 3,9861(a_1/W) - 2,0038(a_1/W)^2 + 0,5489(a_1/W)^3}{1 - 2,9050(a_0/W) + 2,7174(a_0/W)^2 - 0,8963(a_0/W)^3 + 0,0361(a_1/W)} \quad (3.16)$$

Onde:

Y^*_{\min} – Coeficiente mínimo de fator de intensidade de tensão (adimensional)

P_{\max} – Carga máxima relevante (N)

L – Vão externo (m)

L_1 – Vão interno (m)

B – Largura da Viga (m)

W – Altura da Viga (m)

A temperatura do ar do laboratório durante o período de teste foi mantida entre 24 e 26°C e a umidade relativa variou de 40 a 60%.

3.5.4 - Estimativa do Comportamento da Curva-R a Partir de Indentações

São muitas as técnicas usadas na avaliação da Curva-R de materiais cerâmicos. Nesta tese, foi usada análise da resistência a indentações Vickers em vários níveis de carga, com objetivo de estimativa da Curva-R. Esta escolha se deve à simplicidade da técnica e disponibilidade de equipamento.

Ensaio de indentação foram executados com indentador Vickers, carga variando de 2 a 300 N, em Durômetro Shimadzu Modelo HSV-30. O objetivo foi verificar a mudança no valor de tenacidade à fratura com as cargas de teste aplicadas. Os comprimentos das trincas por indentação, como ilustrado na Figura 3.17, foram medidos após descarregamento.

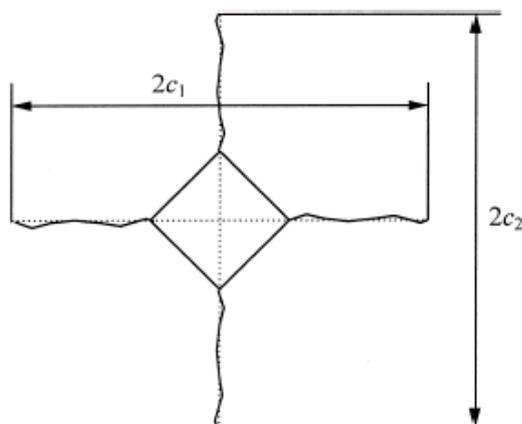


Figura 3.17 – Comprimentos das trincas induzidas por indentação Vickers [162]

A resistência ao crescimento de trinca (K_R) surge do campo de tensão residual local produzido pela deformação elasto-plástica associada com a impressão de contato. A relação entre o comprimento da trinca radial, c , e a carga de indentação (P) é dada pela equação [162,163]:

$$K_R = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} \left(\frac{P}{c^{1,5}} \right) \quad (3.17)$$

Onde E e H são o módulo de Young e dureza Vickers do material testado, respectivamente. δ é uma constante adimensional que depende somente da geometria do indentador e tem um valor empírico de 0,016 para sistemas de trincas induzidos por indentação Vickers. No equilíbrio: $K_R = R$, então uma estimativa da curva-R pode ser determinada da medição do comprimento da trinca de indentação como uma função do aumento da carga de contato.

Durante a indentação pode ocorrer o desenvolvimento de excessivo trincamento lateral e lascamento (chipping) na região indentada. Esses fenômenos podem permitir identificação errônea da existência de uma curva-R onde não existe [163]. Apesar dessas precauções, o método de indentação-tenacidade é provavelmente o mais simples de todos os métodos em uso. Em circunstâncias favoráveis, indentação – comprimento da trinca, esse método oferece estimativa adequada do comportamento da curva-R.

3.6 - Fratografia

O objetivo da fratografia é permitir uma eficiente e consistente metodologia para localizar e caracterizar as origens de fratura em cerâmicas avançadas. Em cerâmicas, a fratura começa em uma localização única que é a origem da fratura. A origem normalmente é uma irregularidade ou singularidade no material, que age como um concentrador de tensão. Essas irregularidades podem ser chamadas de falhas ou defeitos. Adotou-se norma da ASTM – Designação C 1322 – 96a, Prática Padrão para Fratografia e Caracterização de Origens de Fratura em Cerâmicas Avançadas [164], para auxiliar nos estudos fratográficos de amostra de nitreto de silício.

Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura foram conduzidas sobre as superfícies de fratura após os ensaios de flexão para identificação do tipo, tamanho e localização dos defeitos que iniciam a fratura, e se defeitos de superfície ou de borda estavam ausentes.

Freqüentemente, a fratografia de materiais que apresentam alta resistência mecânica, como por exemplo nitreto de silício, é complexa [165]. É comum que até 25% dos corpos de prova fraturem a partir de defeitos não identificados. Isto ocorre quando o corpo de prova estilhaça durante a fratura ou quando a análise da fratografia não permite identificar a origem do defeito [166].

As fraturas podem ser originadas de defeitos do tipo volume (inclusões, agregados ou grãos grandes) ou defeitos do tipo superfície (defeitos de usinagem ou de manipulação) [166].

Os passos envolvidos na análise fratográfica foram:

- Antes do ensaio de flexão, marcações foram feitas sobre o corpo de prova para manter um ponto de referência e ajudar na reconstrução do mesmo. Cuidado foi tomado para que as marcações não danificassem ou contaminassem os corpos de prova.
- Após a fratura, preservaram-se a superfície de fratura primária e todos os fragmentos associados para análise fratográfica posterior.
- As duas metades do corpo de prova foram cuidadosamente manipuladas e armazenadas para minimizar danos adicionais ou contaminação das superfícies de fratura, ou ambos. Danos por impacto acidental nas superfícies de fratura podem destruir a origem da fratura, alterar seu aparecimento, ou causar fraturas secundárias. Evitou-se manipulação, pois óleo e fragmentos da pele podem facilmente mudar ou ocultar o caráter da superfície fraturada.
- Os corpos de prova fraturados foram inspecionados por lupa (1 – 10X) de maneira a determinar padrões de ramificação de trinca e as superfícies de fratura primária.
- Inspeccionou-se a superfície de fratura das duas metades dos corpos de prova com um microscópio óptico (10 a 200X) com objetivo de tentar localizar, e se possível, caracterizar a origem. Nos casos em que não foi possível tal localização, usou-se o exame óptico com a finalidade de facilitar subsequente exame com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A análise por microscopia óptica ajuda a minimizar o tempo gasto durante o subsequente exame em MEV. A microscopia óptica não é sempre adequada para caracterizar origens de fratura, especialmente para materiais com alta

resistência mecânica, que têm regiões de espelho muito pequenas e origens também pequenas, como foi o caso dos materiais estudados.

- A preparação dos corpos de prova para MEV consistiu no corte dos mesmos (amostras grandes não são adequadas para MEV) o mais plano possível para evitar problemas devido à excessiva inclinação. Após o corte, as amostras foram limpas ultrasonicamente em álcool para remover quaisquer soluções de corte ou outros contaminantes e enxaguadas em acetona para remover qualquer resíduo final.

- As duas metades fraturadas do corpo de prova foram montadas no porta-amostra com cola a base de prata.

- Na análise por MEV (10 a 2000X) foi caracterizada a origem da fratura pelo tipo, localização e tamanho.

4 – RESULTADOS

Antes da apresentação dos resultados, as designações das amostras analisadas neste tese serão introduzidas. Quatro tipos de amostras foram analisadas, divididas em dois grupos. O primeiro grupo compreende Si_3N_4 aditivado com óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3). As técnicas de sinterização adotadas neste primeiro grupo foram Sinterização sem Pressão (PS) e Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS). Os códigos de identificação adotados são as iniciais das técnicas de sinterização, PS e GPS. O segundo grupo compreende Si_3N_4 aditivado com óxido de magnésio (MgO) contendo 5 e 10 % em peso de whiskers $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. A técnica de sinterização adotada neste segundo grupo foi Prensagem a Quente (HP). Os códigos de identificação adotados referem às iniciais da técnica mais a porcentagem de whiskers adicionados, ou seja, HP 5% e HP 10%.

4.1 - Difração de Raios-X

Difratogramas padrões para $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS 41-0360) e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS 33-1160) são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Os picos α e β são baseados em intensidades relativas, que são, I_{hkl}/I_{201} para a fase α e I_{hkl}/I_{200} para a fase β . A difração de raios-X do pó usado nas misturas apresentou fase α e os picos característicos estavam presentes. A difração de raios-X dos whiskers identificou fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Os difratogramas de raios-X das amostras analisadas identificou $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ como a fase dominante, com uma pequena quantidade de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ e fase secundária a ser analisada, como mostrado nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6. Para as amostras Prensadas a Quente (HP 5% e HP 10%), a difração de raio-X foi realizada somente na direção perpendicular à direção de prensagem a quente. Comparação da difração de raios-X dos materiais analisados com os dados do padrão $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Figura 4.2), mostrou que a direção perpendicular à direção de prensagem a quente tem um forte alinhamento dos planos (110), (200), (210) e fraco alinhamento do plano (101). Nenhuma das propriedades referentes à direção paralela à direção de Prensagem a Quente foi analisada nesta pesquisa. Os difratogramas de raio-X das amostras de nitreto de silício

Sinterizadas sob Pressão Moderada de Gás confirmaram a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e, também, a nucleação de fase cristalina secundária, a ser analisada posteriormente.

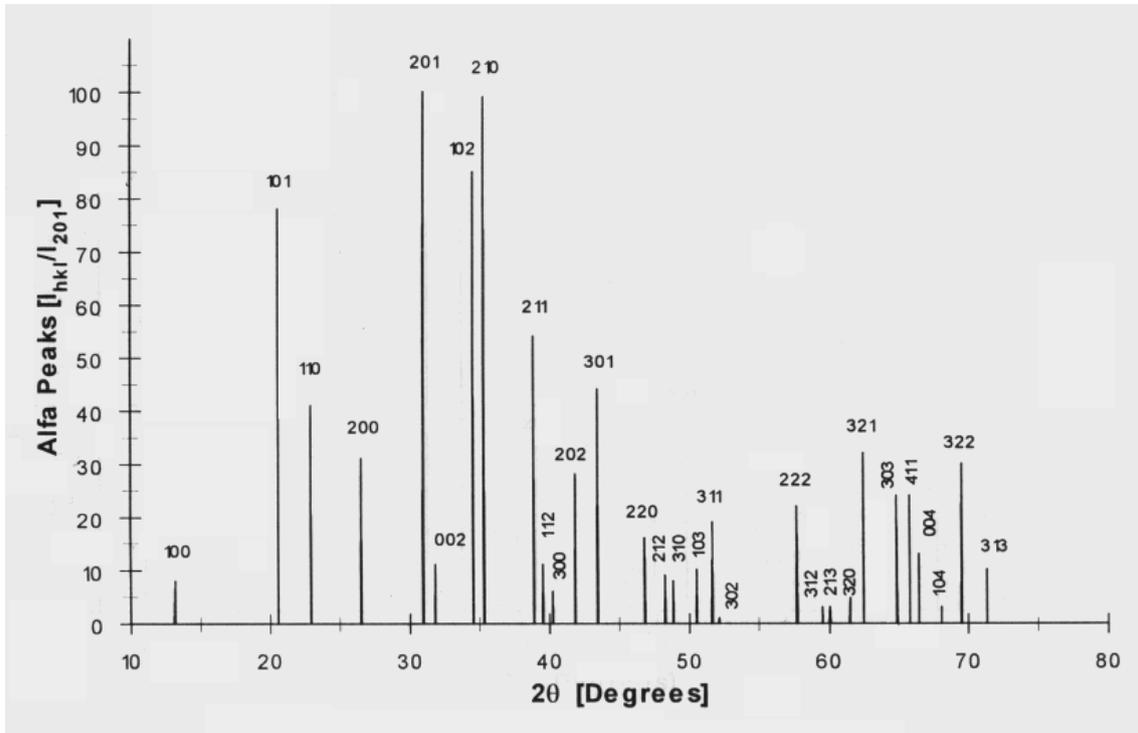


Figura 4.1 – Difratoograma de Raio-X Padrão para α - Si_3N_4

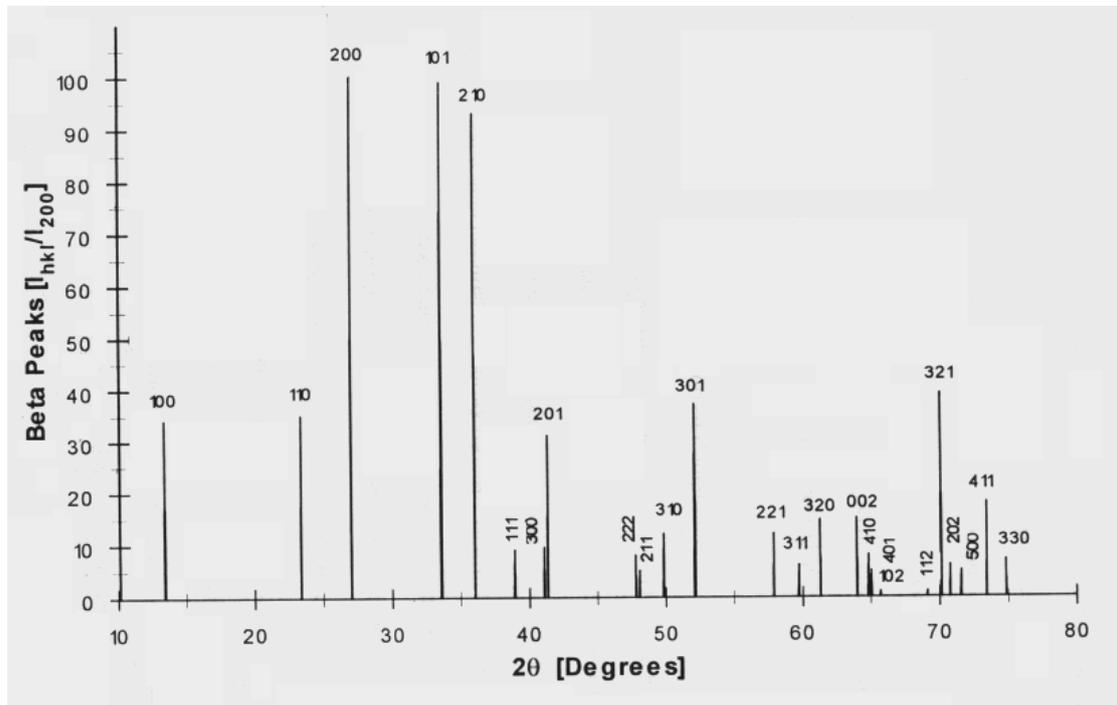


Figura 4.2 – Difratoograma de Raio-X Padrão para β - Si_3N_4

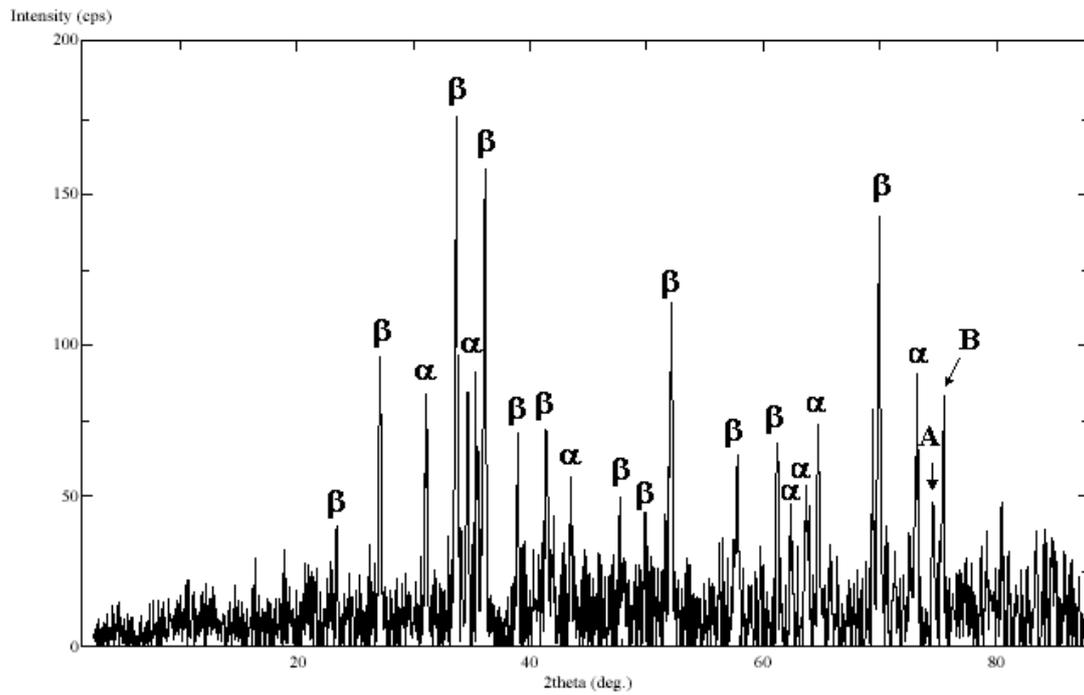


Figura 4.3 – Difratoograma de Raios-X de Amostra Sinterizada sem Pressão

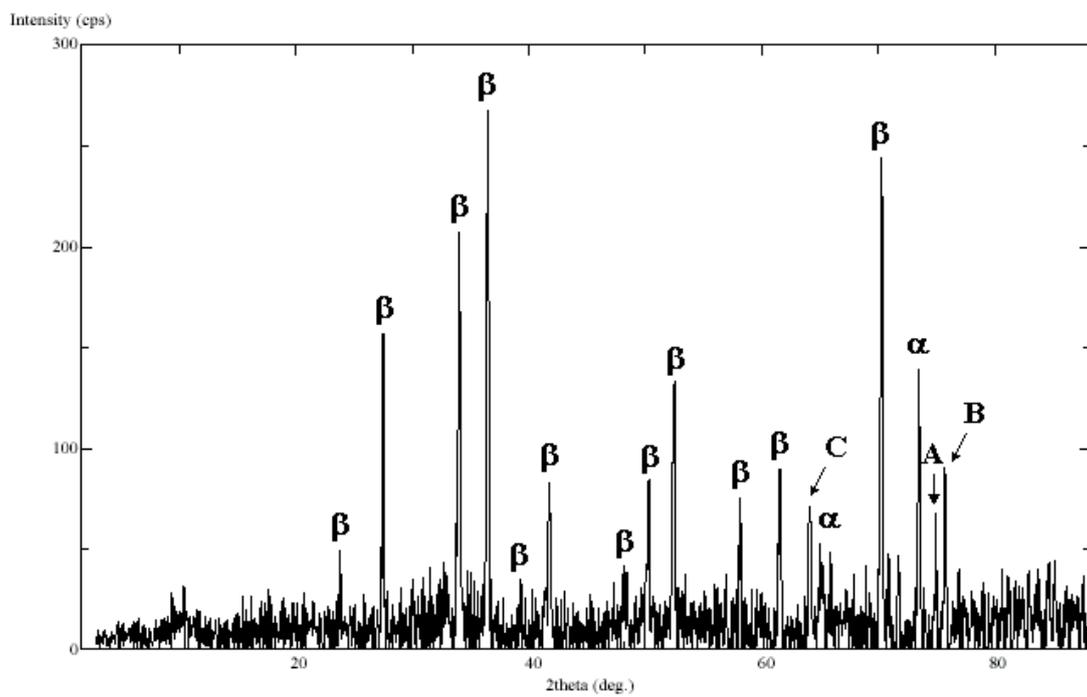


Figura 4.4 – Difratoograma de Raios-X de Amostra Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás

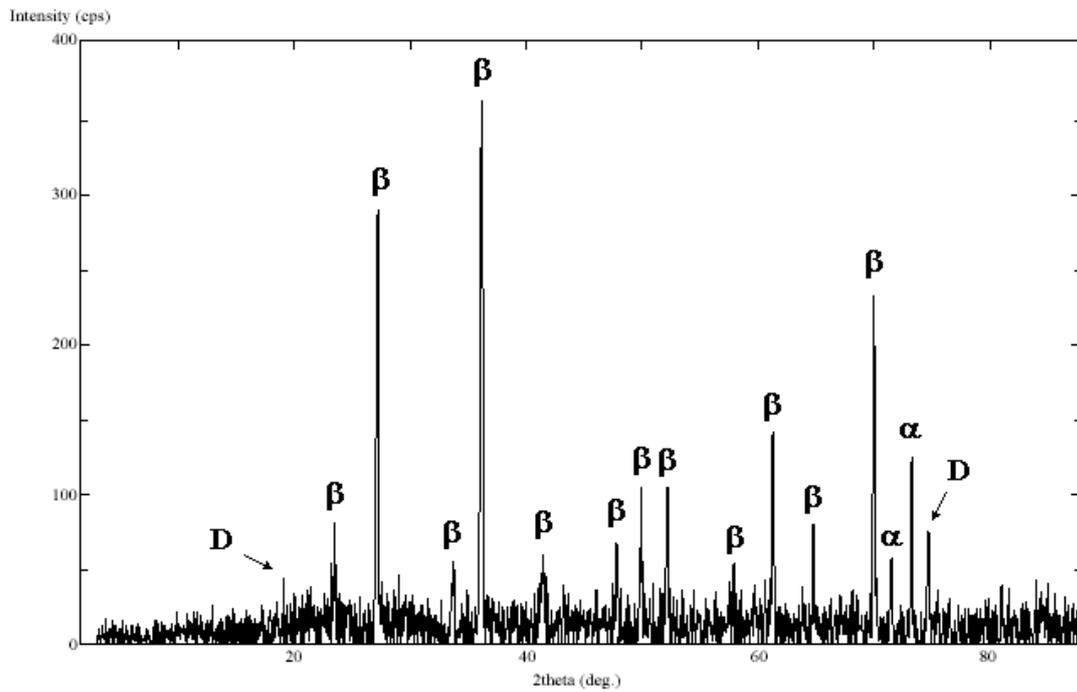


Figura 4.5 – Difratoograma de Raios-X de Amostra Sinterizada por Prensagem a Quente com Adição de 5% de Whiskers

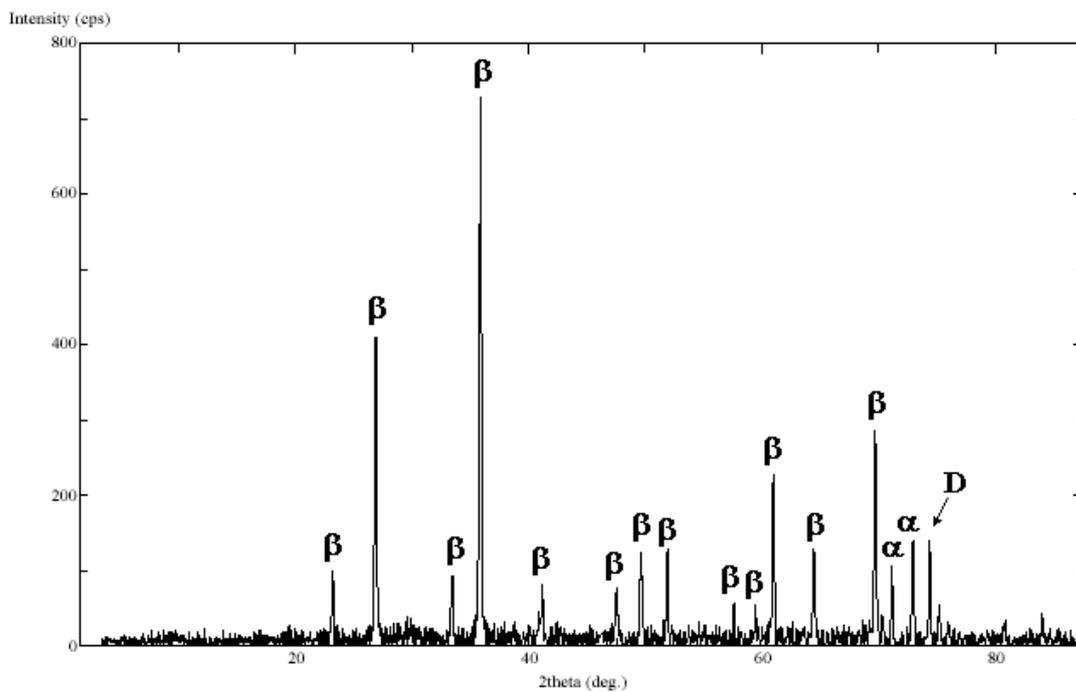


Figura 4.6 – Difratoograma de Raios-X de Amostra Sinterizada por Prensagem a Quente com Adição de 10% de whiskers

4.2 - Avaliação Microestrutural de Amostras de Si₃N₄

As propriedades mecânicas de materiais cerâmicos baseados em Si₃N₄ são fortemente afetadas pelo tamanho e forma dos grãos. Materiais contendo grãos β-Si₃N₄ alongados são freqüentemente associados com boas propriedades mecânicas a temperatura ambiente. Portanto, é de grande interesse técnico e científico determinar a morfologia do grão β-Si₃N₄ alongado para materiais submetidos a diferentes condições de sinterização. As distribuições de tamanho e forma do grão β-Si₃N₄ final são controladas pelas características do pó inicial Si₃N₄, aditivos de sinterização e condições de densificação durante densificação. Observações microestruturais têm mostrado que grãos β-Si₃N₄ crescem como prismas hexagonais alongados em presença de fase líquida [78].

Para promover a revelação da microestrutura, as amostras analisadas nesta pesquisa foram atacadas por HF, NaOH e plasma de CF₄.

4.2.1 - Ataque por HF a Microestrutura de Si₃N₄

O nitreto de silício exibe pouca degradação em ácidos (HCl, H₂SO₄ e HNO₃; exceto HF, onde o ataque é considerável) a temperatura ambiente, mas os contornos de grãos dissolvem em ácidos quentes [167,168,169]. Em solução ácida a fase de contorno de grão é atacada e degradada em primeiro lugar. Os íons modificadores de rede dissolvem, enquanto os íons que formam a rede permanecem, pelo menos parcialmente, na camada corroída. Em estágios posteriores ao processo de corrosão, esses íons formadores de rede também dissolvem no ácido [170].

As amostras atacadas por HF são apresentadas nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10. A Figura 4.7 mostra a seção (corte) de alguns grãos da matriz da amostra PS atacada por ácido fluorídrico na temperatura de ebulição do ácido por 30 minutos. A forma dos grãos foi ligeiramente arredondada.

É verificada na Figura 4.8 a presença de grãos alongados β-Si₃N₄ com morfologia em forma de bastonete. A amostra analisada nesta micrografia foi nitreto de silício GPS atacado por HF na temperatura de ebulição do ácido por 60 minutos.

Imagem da seção de alguns grãos alongados permitiu a confirmação da forma hexagonal dos mesmos.

A Figura 4.9 apresenta a rede tridimensional formada por grãos em forma de bastonetes alongados. As amostras apresentam grãos com espessura de 0,2 a 3 μm , comprimento de aproximadamente 2 a 10 μm e grãos finos na matriz medindo menos de 1 μm . Foi verificada também a presença de whiskers (grãos maiores) que foram adicionados ao pó de nitreto de silício. A tonalidade desses grãos (whiskers) é mais escura que os grãos da matriz. Nesta amostra, HP 5%, o ataque foi por HF por 20 minutos.

A Figura 4.10 apresenta seção de alguns whiskers e grãos alongados da matriz. A forma é hexagonal para ambos, entretanto, pode ser verificado que para os grãos alongados da matriz o hexágono tem os 6 lados iguais (ou próximo a isto), e os whiskers têm lados de tamanhos diferentes. Além disto, os whiskers apresentam uma tonalidade de cinza mais escura do que os grãos da matriz. Esta amostra foi Prensada a Quente com adição de 10% de whiskers e o ataque foi por HF por 20 minutos.

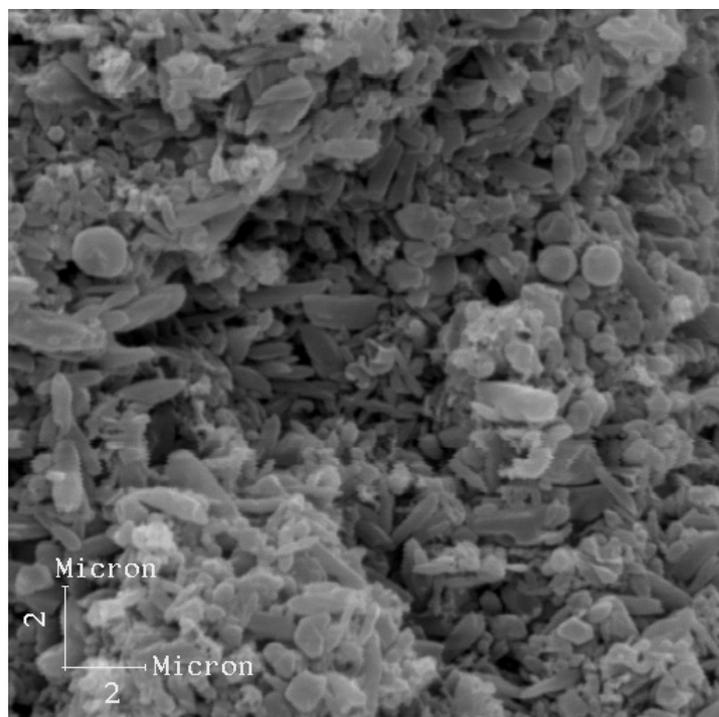


Figura 4.7 - Microestrutura de Si₃N₄ Sinterizado sem Pressão a 1750 °C por 30 Minutos, Atacado por HF na Temperatura de Ebulição por 30 Minutos

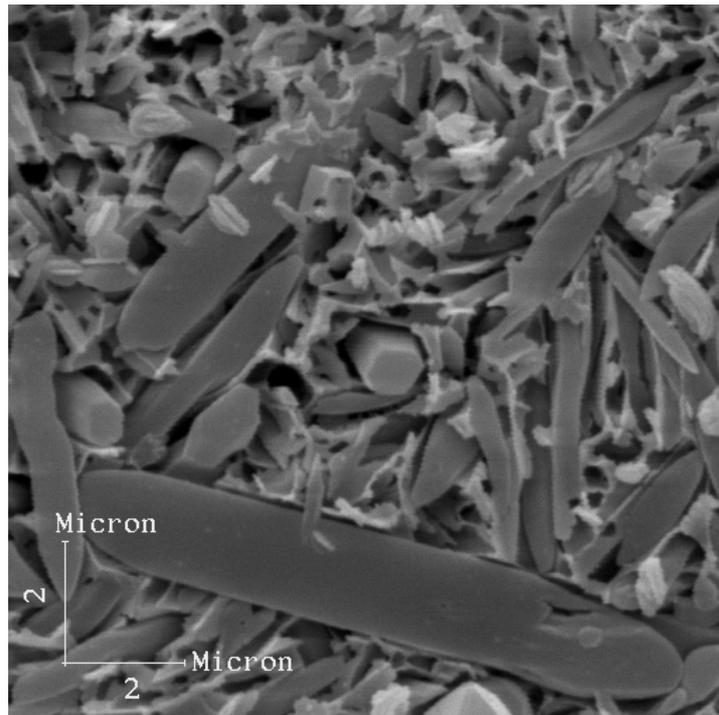


Figura 4.8 – Microestrutura de Si_3N_4 Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás a 1850 °C por 30 Minutos, Atacado por HF na Temperatura de Ebulição por 60 Minutos

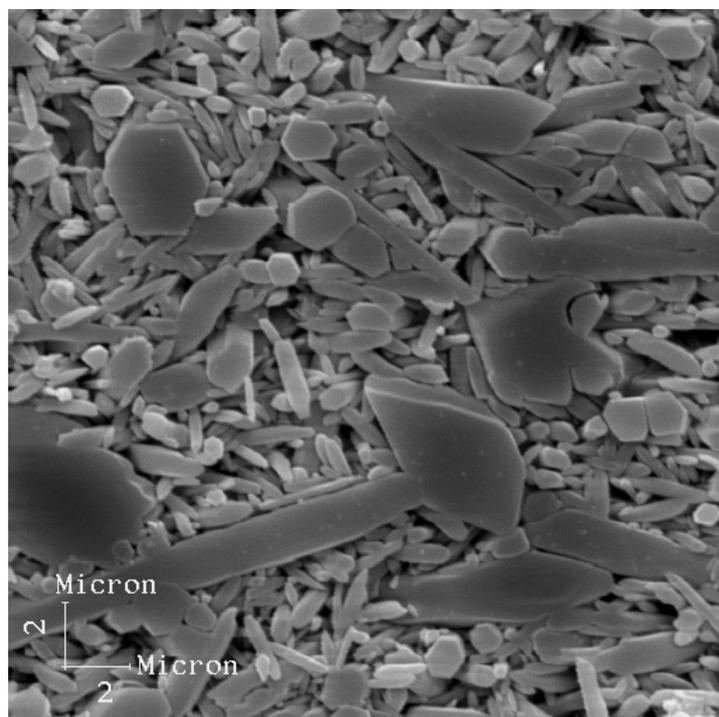


Figura 4.9 – Microestrutura de Si_3N_4 Sinterizado por HP a 1750 °C por 120 Minutos com 5% de Whiskers, Atacado por HF na Temperatura de Ebulição por 20 Minutos.

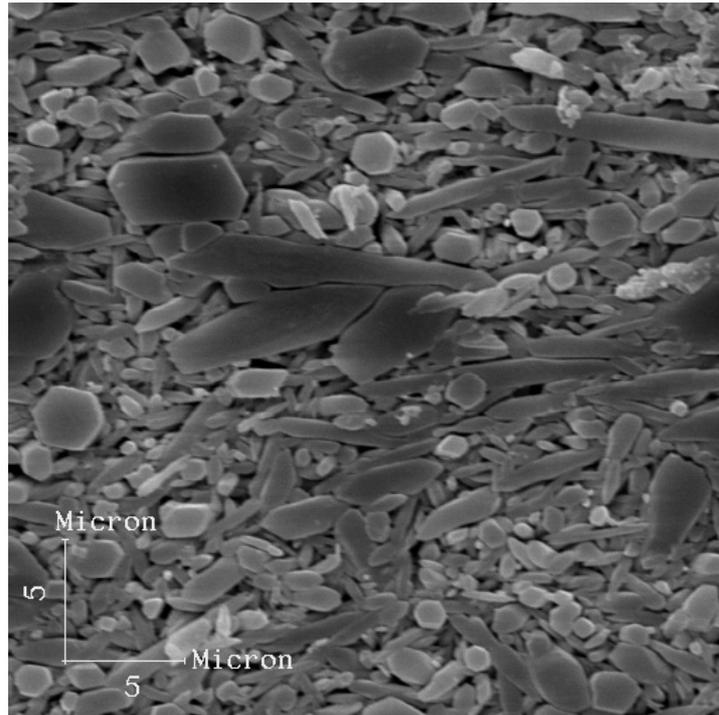


Figura 4.10 - Microestrutura de Si_3N_4 Sinterizado por HP a 1750 °C por 120 Minutos com 10% de Whiskers, Atacado por HF na Temperatura de Ebulição por 20 Minutos

4.2.2 - Ataque por NaOH a Microestrutura de Si_3N_4

O nitreto de silício exibe grande degradação em NaOH a temperaturas elevadas. A temperatura e o tempo de ataque foram iguais para todas as amostras, 450°C e 1 minuto, respectivamente. Em solução de NaOH a fase de contorno de grão é atacada primeiro. Se o tempo de ataque for excessivo os grãos também podem ser dissolvidos.

A Figura 4.11 obtida de amostra PS apresenta grãos alongados e grãos equiaxiais. Acredita-se que as condições de sinterização (tempo, temperatura, ausência de pressão) não foram adequadas para que grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ com morfologia em forma de bastonete fosse desenvolvida.

Analisando a Figura 4.12, é possível verificar que o ataque por NaOH altera a morfologia do grão de Si_3N_4 que normalmente é hexagonal para morfologia ligeiramente arredondada. Além disso, os grãos menores da matriz foram totalmente dissolvidos junto com a fase de contorno de grão.

A maioria dos grãos apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 são whiskers que foram adicionados ao pó. Os pequenos grãos que normalmente circundam os whiskers

foram dissolvidos pelo NaOH. Alguns grãos são mostrados de topo, apresentando uma forma próxima à hexagonal, enquanto outros estão paralelos à superfície da amostra, revelando a forma alongada dos mesmos.

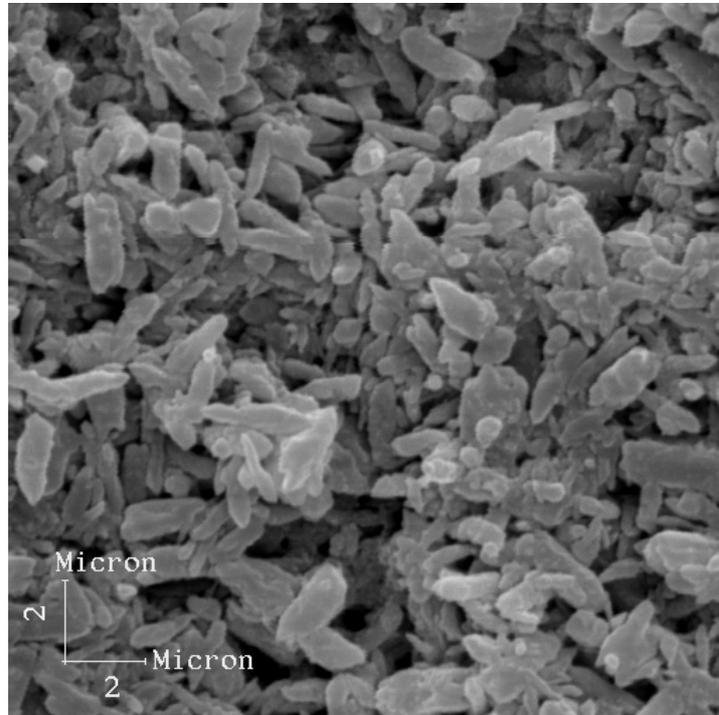


Figura 4.11 – Microestrutura de Si₃N₄ PS Atacado por NaOH a 450 °C por 1 Minuto

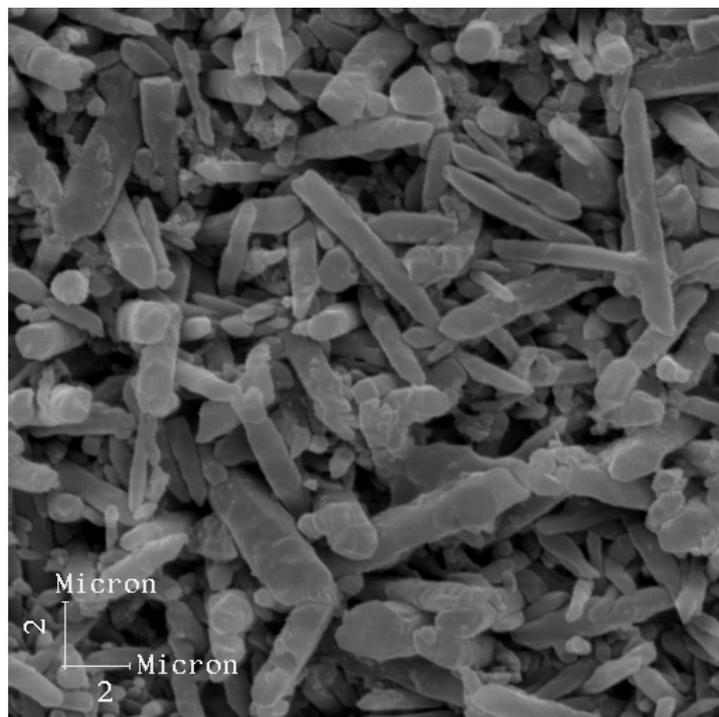


Figura 4.12 – Microestrutura de Si₃N₄ GPS Atacado por NaOH a 450 °C por 1 Minuto

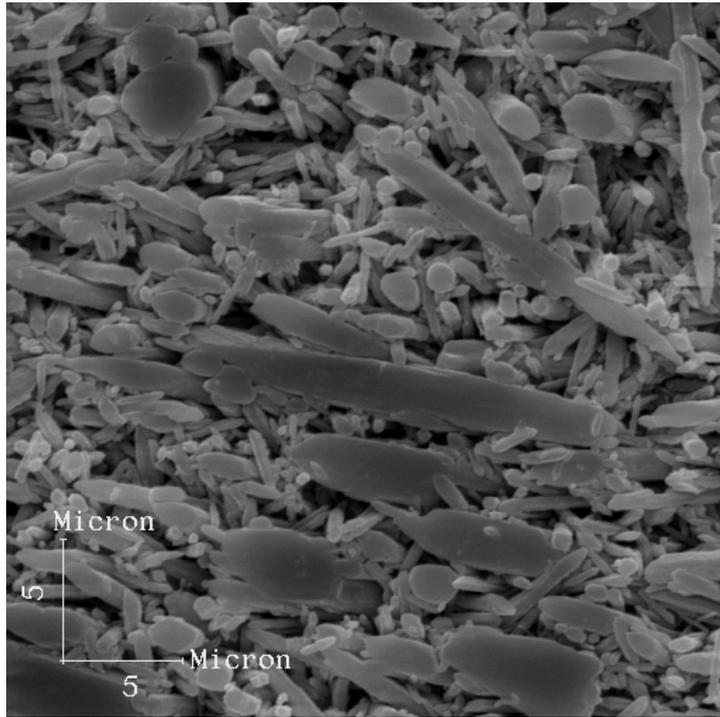


Figura 4.13 – Microestrutura de Si₃N₄ HP 5% Atacado por NaOH a 450 °C por 1 Minuto

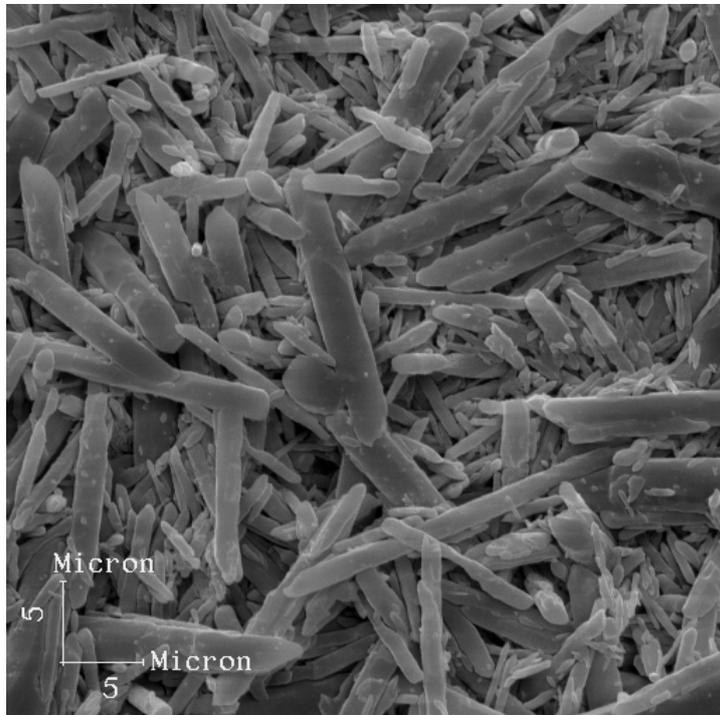


Figura 4.14 – Microestrutura de Si₃N₄ HP 10% Atacado por NaOH a 450 °C por 1 Minuto

4.2.3 - Ataque por Plasma de CF_4 a Microestrutura de Si_3N_4

Segundo trabalho de Singh e Leonhardt [171], as técnicas de ataque por solução (ácidos ou bases) são muito agressivas em forma concentrada e têm de ser usadas em temperaturas elevadas. Como consequência, os contornos de grãos são atacados preferencialmente e pequenos grãos são completamente dissolvidos, além de tornar impossível a identificação dos poros. A técnica de ataque por plasma supera vários desses problemas. O plasma de CF_4 (tetrafluoreto de carbono) ataca os grãos da matriz de Si_3N_4 e a fase de contorno de grão intergranular permanece intacta. O processo de ataque por plasma permite ainda a possibilidade de análise da porosidade. As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam micrografias eletrônicas de varredura de amostras de nitreto de silício atacadas por plasmas de CF_4 .

A Figura 4.15 apresenta ataque à microestrutura de amostra PS. O ataque não foi satisfatório. A má formação dos grãos alongados, inerente ao processo de sinterização, dificultou a revelação da microestrutura. Pode-se verificar o excesso de poros sobre a superfície da amostra, resultado de ineficiente densificação. A trinca no meio da micrografia é uma trinca formada após indentação Vickers.

A Figura 4.16 apresenta micrografia de microestrutura GPS contendo aditivos Y_2O_3 e Al_2O_3 . Foram observados grãos β alongados formados durante a sinterização em presença de fase líquida.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam amostras de nitreto de silício sinterizadas por Prensagem a Quente com adição de 5 e 10% de whiskers, respectivamente. Alguns dos grãos foram seccionados normal ao eixo-c mostrando a forma aproximadamente hexagonal, enquanto outros grãos foram seccionados paralelo ao eixo-c, revelando a forma prismática alongada. A técnica de ataque por plasma permitiu visualização de pequenos grãos β embutidos em grãos grosseiros. Esses grãos β pequenos, provavelmente vêm de pós β pré-existentes, alinhados em uma direção paralela aos grãos alongados. Isso sugeriu que os grãos β iniciaram crescimento a partir de grãos β pré-existentes (sementes) e foram impedidos de crescer por outros grãos β maiores.

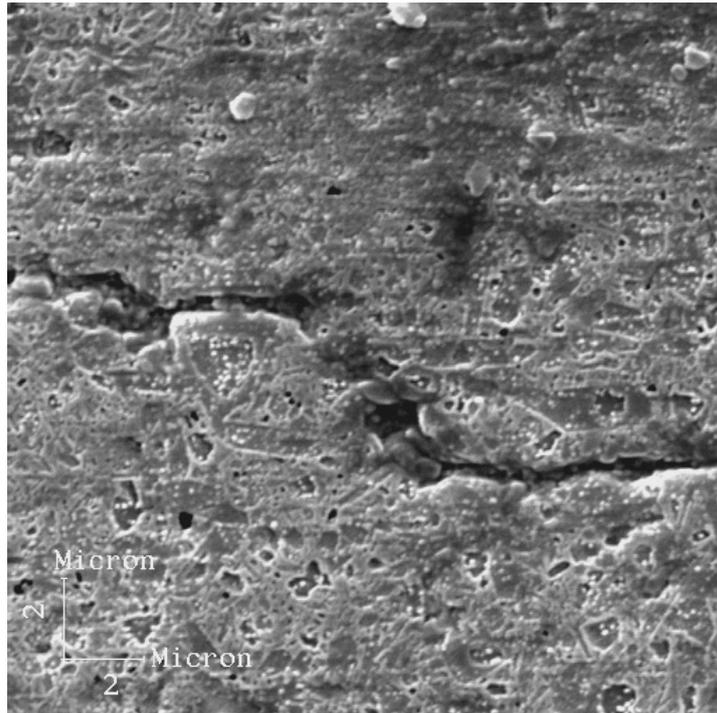


Figura 4.15 – Microestrutura de Si₃N₄ Sinterizado sem Pressão Atacado por Plasma de CF₄ por 1 Minuto

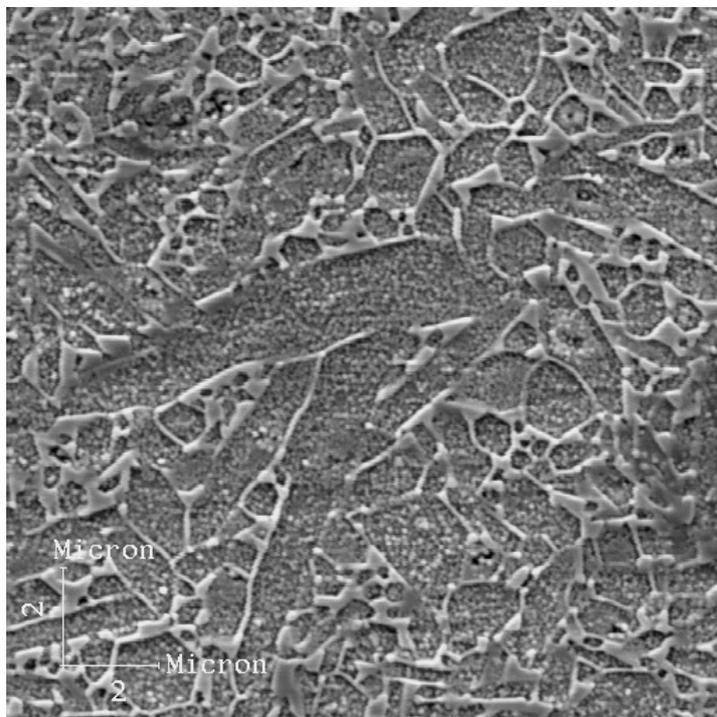


Figura 4.16 – Microestrutura de Si₃N₄ Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás Atacado por Plasma de CF₄ por 3 Minutos

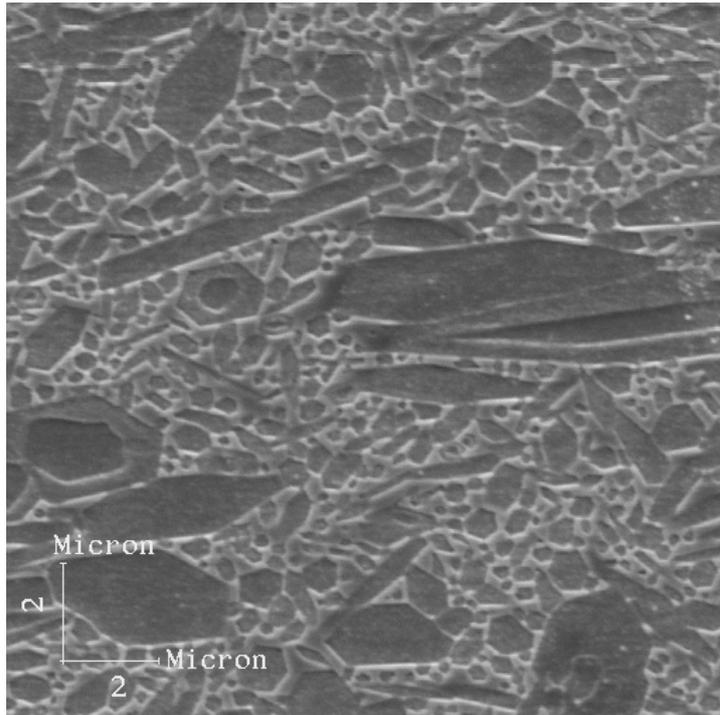


Figura 4.17 – Microestrutura de Si₃N₄ Sinterizado por Prensagem a Quente com 5% de Whiskers Atacado por Plasma de CF₄ por 1 Minuto

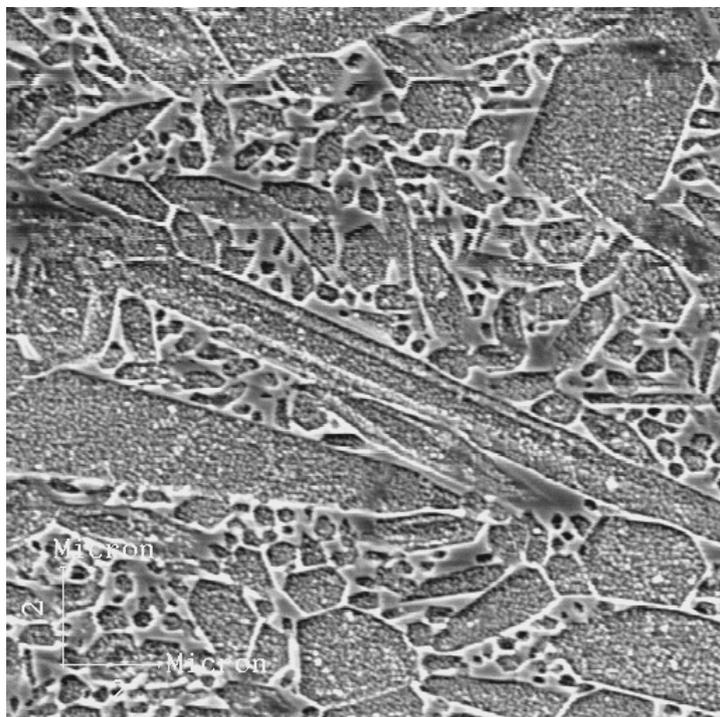


Figura 4.18 – Microestrutura de Si₃N₄ Sinterizado por Prensagem a Quente com 10% de Whiskers Atacado por Plasma de CF₄ por 3 Minutos

4.3 - Densidade de Si₃N₄

As densidades das amostras analisadas nesta pesquisa foram medidas por método de Arquimedes. A Tabela 4.1 apresenta os valores de densidade medidos para as amostras de nitreto de silício sinterizadas por diferentes técnicas. As amostras apresentaram densidade maior que 3,14 g/cm³ e baixa porosidade aparente, com exceção da amostra Sinterizada sem Pressão, que apresentou densidade de 2,87 g/cm³ e porosidade superior às demais. A possível razão para esta baixa densidade foi a baixa temperatura de sinterização (1750°C) aliada à não-aplicação de pressão. A amostra que apresentou maior densidade foi aquela Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás (composição 2) com 3,22 g/cm³. Esta amostra foi submetida à maior temperatura de sinterização (1850°C) sob pressão de 10 MPa. A densidade das amostras sinterizadas por Prensagem a Quente (composições 3 e 4) foram ligeiramente menores que as amostras GPS.

Tabela 4.1 – Densidade e Porosidade Aparente das Amostras Analisadas nesta Tese

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Densidade (g/cm³)	Porosidade Aparente (%)
Compos. 1	PS	2,87	0,45
Compos. 2	GPS	3,22	0,05
Compos. 3	HP 5%	3,14	0,08
Compos. 4	HP 10%	3,18	0,03

4.4 - Módulo de Young (E) e Razão de Poisson (ν) de Si₃N₄

Módulo de Young e razão de Poisson dependem da estrutura cristalina, ligação atômica e fração de volume de poros no material. Para as amostras sinterizadas por Prensagem a Quente, as constantes elásticas foram medidas perpendicular à direção de prensagem usando método ultra-sônico. A Tabela 4.2 apresenta os valores de módulo de Young e Razão de Poisson para as amostras analisadas. Este método é apropriado para cerâmicas avançadas que são elásticas, homogêneas e isotrópicas. Cerâmicas avançadas de caráter compósito (reforço por whiskers ou por fibras) também podem ser testadas por este método. O maior módulo de Young foi obtido pela amostra sinterizada por

Prensagem a Quente com 10% de whiskers, 313 GPa. Apesar de modesta, parece existir uma tendência de elevação do módulo de Young com aumento da adição de whiskers. A amostra Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás também apresentou módulo de Young elevado (297,3 GPa). A exemplo da densidade, a amostra Sinterizada sem Pressão apresentou baixo módulo de Young, 212,5 GPa, comparada com as demais.

A razão de Poisson apresentou valor similar para as amostras GPS, HP 5% e HP 10% (0,27) e valor ligeiramente inferior (0,25) para amostras PS.

Tabela 4.2 – Módulo de Young e Razão de Poisson das Amostras Analisadas

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Módulo de Young (GPa)	Razão de Poisson
Comp. 1	PS	212,5	0,25
Comp. 2	GPS	297,3	0,27
Comp. 3	HP 5%	296,5	0,27
Comp. 4	HP 10%	313,0	0,27

4.5 - Dureza de Si₃N₄

A dureza Vickers foi medida perpendicular à direção de Prensagem a Quente para as amostras HP 5% e HP 10%. A Tabela 4.3 apresenta dureza Vickers para carga de 98,07 N. Para as amostras com adição de whiskers, verifica-se tendência de aumento da dureza com elevação da quantidade de whiskers. A amostra que apresentou maior dureza foi aquela Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás (16,89 GPa). Amostra Sinterizada sem Pressão apresentou baixa dureza (10,29 GPa) em comparação com as demais.

Tabela 4.3 – Dureza Vickers para as Amostras Analisadas

Amostra	Téc. De Sinteriz.	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
Comp. 1	PS	10,29	0,112
Comp. 2	GPS	16,89	0,109
Comp. 3	HP 5%	15,94	0,077
Comp. 4	HP 10%	16,32	0,066

Pela análise do desvio padrão, foi constatado pequeno espalhamento nos resultados de dureza apresentados na Tabela 4.3. Isto se deve, possivelmente, à alta qualidade do polimento realizado durante etapa de preparação da superfície. A amostra PS apresentou o maior espalhamento. Acredita-se que a presença de poros sob a superfície de tal amostra tenha alterado o tamanho da impressão Vickers, permitindo que ocorresse espalhamento nos valores de dureza.

Em materiais sinterizados por Prensagem a Quente, o efeito da textura sobre a dureza deve ser considerado. Existe uma significativa diferença na dureza medida sobre os planos basal (seção do grão) e prismático (comprimento do grão) [153,172]. Entretanto, a medição de dureza foi feita somente sobre a superfície perpendicular à direção de Prensagem a Quente.

Segundo o trabalho de Lin e Duh [156], a densidade do corpo sinterizado influencia a dureza e a tenacidade à fratura medida, ou seja, o aumento da densidade indica aumento da dureza e da tenacidade à fratura. Quando a dureza avaliada neste trabalho, foi verificado que as amostras que apresentaram maior densidade, foram as mesmas que apresentaram maior dureza.

4.6 - Resistência Mecânica à Flexão de Si_3N_4

A medição da resistência mecânica de cerâmicas estruturais é de importância crítica para seu desenvolvimento comercial e utilização. Para materiais cerâmicos e vítreos, a fratura, uma vez iniciada dentro da microestrutura do material, ocorre catastróficamente a aproximadamente à velocidade do som no material. Os resultados de resistência mecânica à flexão são muito sensíveis a variáveis experimentais, tais como microestrutura do material, tratamento superficial, alinhamento do dispositivo, fricção do pino do dispositivo sobre o corpo de prova, etc. [166].

A resistência mecânica à flexão foi executada perpendicular à direção de prensagem a quente para amostras HP 5% e HP 10%. Os valores de resistência mecânica à flexão para as amostras analisadas são mostrados na Figura 4.19 e a média desses resultados resumidos na Tabela 4.4. As amostras Sinterizadas sem Pressão apresentaram a menor resistência mecânica à flexão, 533 MPa em média. A segunda menor resistência mecânica foi apresentada pela amostra GPS (857 MPa). A

comparação entre as amostras Prensadas a Quente, indicou uma tendência de redução na resistência mecânica à flexão com o aumento da quantidade de whiskers adicionado, 863 MPa para amostra HP 5% e 759 MPa para amostra HP 10%.

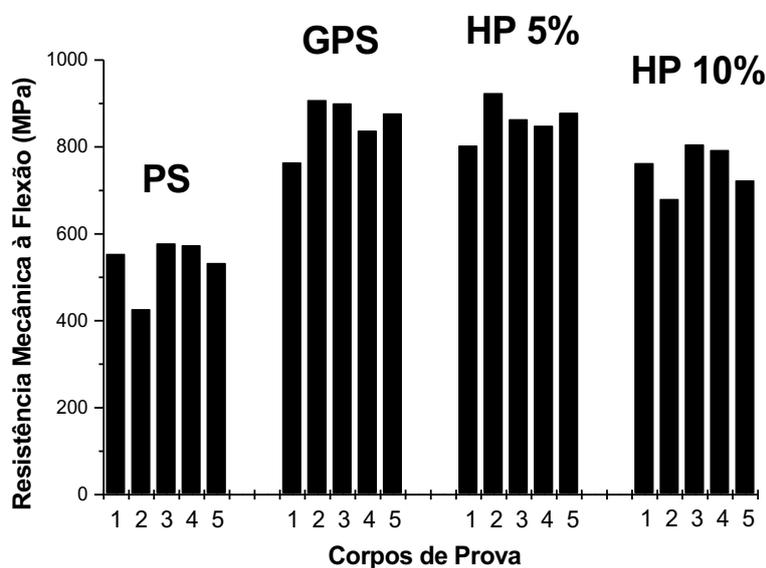


Figura 4.19 – Resistência Mecânica à Flexão para as Amostras Analisadas

Tabela 4.4 – Média da Resistência Mecânica à Flexão para as Amostras Analisadas

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Resist. Mec. à Flexão (MPa)	Desvio Padrão
Comp. 1	PS	533,0	71,7
Comp. 2	GPS	857,1	80,7
Comp. 3	HP 5%	863,5	68,5
Comp. 4	HP 10%	759,4	69,4

As amostras apresentaram grande espalhamento. A amostra Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás (GPS) foi a que apresentou maior desvio padrão ($\pm 80,7$ MPa), enquanto a amostra sinterizada por Prensagem a Quente com adição de 5% de whiskers (HP 5%) apresentou o menor desvio padrão ($\pm 68,5$ MPa). As amostras Sinterizadas sem Pressão (PS) e sinterizadas por Prensagem a Quente com adição de 10% de whiskers (HP 10%) apresentaram desvio padrão intermediário, 71,7 MPa e 69,4 MPa, respectivamente.

A variabilidade na resistência mecânica à flexão tem várias causas. Ela é freqüentemente uma consequência do espalhamento natural na resistência mecânica de cerâmicas, mas é composta também por erros experimentais e fragilidade dos materiais. A última causa é uma das limitações para o uso de cerâmicas avançadas. Para aplicações estruturais, as cerâmicas têm de ser não somente fortes, mas ter resistência mecânica reprodutível, de batelada para batelada [86].

Variações na resistência mecânica na ordem de ~25% são comuns em materiais cerâmicos. Tal variabilidade, junto com a natureza inesperada da fratura frágil, representa um verdadeiro desafio para engenheiros [91].

4.6.1 - Fratografia Após Resistência Mecânica à Flexão

Foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas superfícies de fratura de muitas amostras de Si_3N_4 . Foram avaliadas preferencialmente as amostras com maior e menor resistência mecânica à flexão. As fraturas em todas as amostras foram frágeis sem qualquer sinal de deformação plástica.

Localização, identificação e caracterização da origem da fratura em cerâmicas podem algumas vezes serem realizadas usando técnicas de Microscopia Óptica embora mais freqüentemente se requer Microscopia Eletrônica de Varredura.

Alguns tipos de origem de fratura podem não ser reveladas claramente em alguns corpos de prova e podem somente ser detectadas após vários exemplos sejam vistos e um padrão começa a emergir. Interpretações fratográficas baseadas somente em um ou poucos corpos de prova podem ser muito enganosas. As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam possíveis origens de fratura de amostras de nitreto de silício processadas por Sinterização sem Pressão, Sinterização sob Pressão Moderada de Gás e Sinterização por Prensagem a Quente, respectivamente. Análise detalhada e discussão sobre as origens de fratura serão abordadas no Capítulo 5.

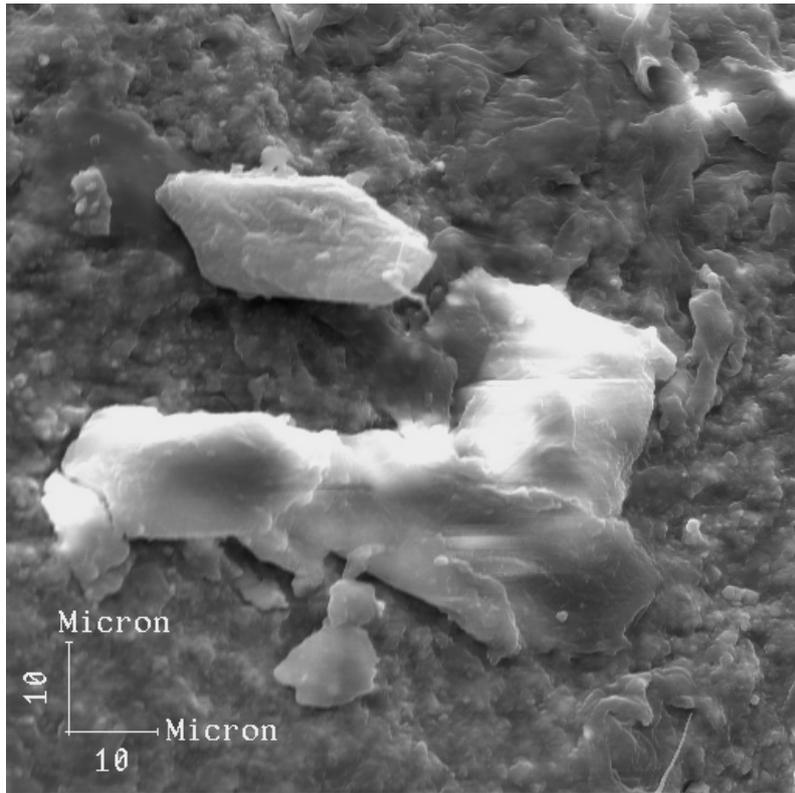


Figura 4.20 – Origem de Fratura para Amostra PS: Agregado

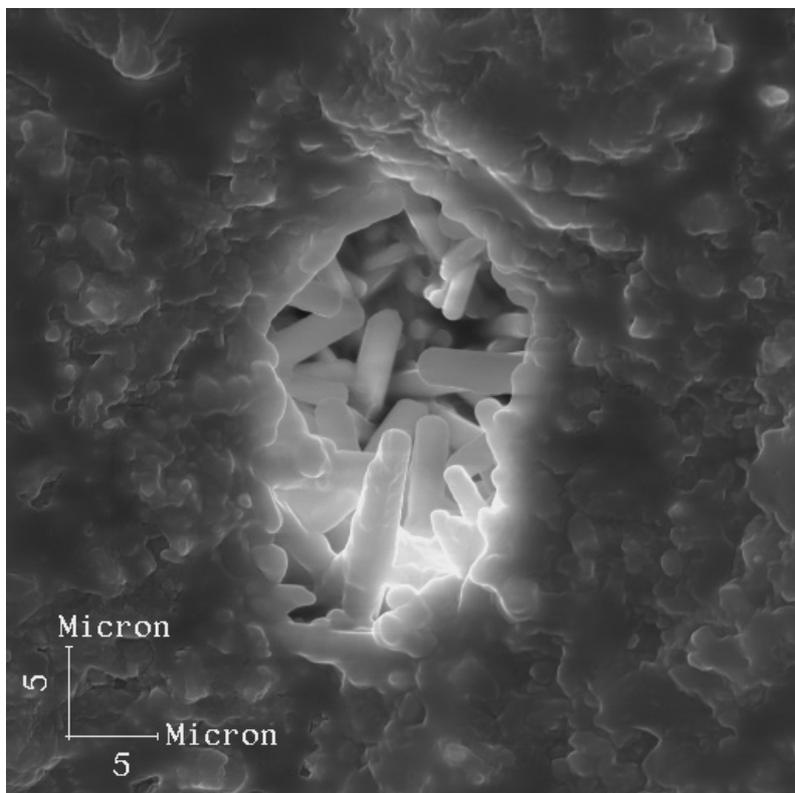


Figura 4.21 – Origem de Fratura para Amostra GPS: Poro

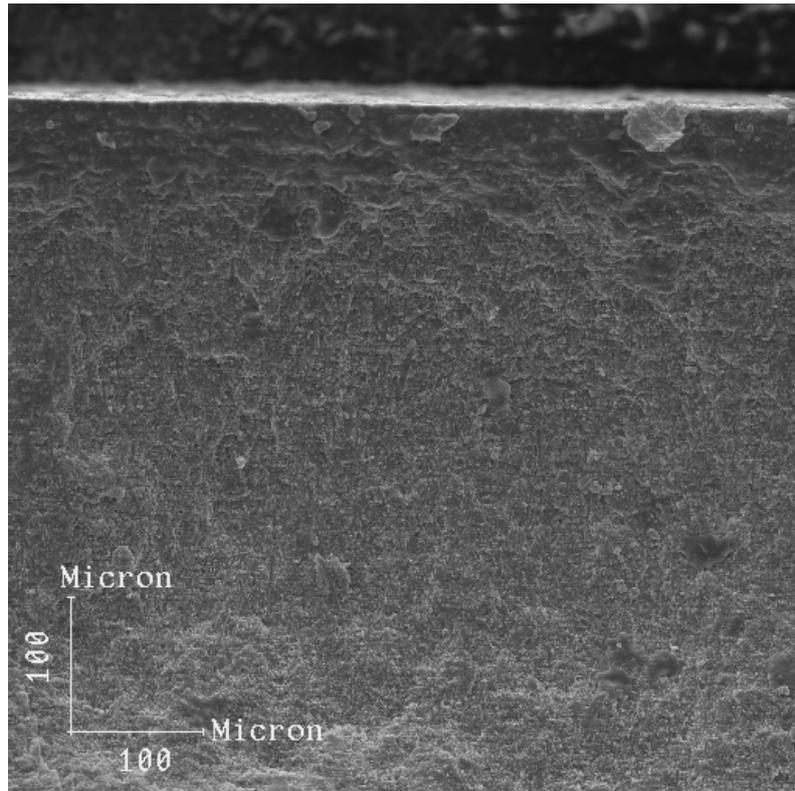


Figura 4.22 – Origem de Fratura para Amostra HP 5%: Irregularidade na Borda da Superfície de Tração e Pequenos Agregados

4.7 - Tenacidade à Fratura de Si_3N_4

Devido ao grande número de pesquisas na área de nitreto de silício, materiais cada vez mais tenacificados estão sendo produzidos. Métodos mais reprodutíveis e precisos de avaliação da tenacidade à fratura são necessários para medir a resistência à propagação de trinca de materiais cerâmicos. Neste trabalho, 3 técnicas de avaliação da tenacidade à fratura foram empregadas, dentre elas, Fratura por Indentação, Viga Entalhada em V em Único Lado e Viga Entalhada Chevron.

4.7.1 - Método de Fratura por Indentação

O método de fratura por indentação (IF), foi considerado como uma estimativa da tenacidade à fratura (K_{c}) e não a tenacidade à fratura verdadeira (K_{Ic}) do material. A carga de indentação adota foi 98,07 N.

A tenacidade à fratura foi medida perpendicular à direção de Prensagem a Quente para as amostras HP, com indentações alinhadas para assegurar que os efeitos de localização da indentação fossem minimizados. Os resultados de tenacidade à fratura são mostrados na Figura 4.23 e a média desses resultados são resumidos na Tabela 4.5. Verifica-se tendência similar à dureza, ou seja, maior adição de whiskers implica em aumento da tenacidade à fratura (5% whiskers – K_c de 5,91 MPa.m^{1/2} contra 6,29 MPa.m^{1/2} para 10% de whiskers). A tenacidade à fratura de amostras Sinterizadas sob Pressão Moderada de Gás foi pouco inferior, 5,72 MPa.m^{1/2}. As amostras que apresentaram menor tenacidade foram aquelas Sinterizadas sem Pressão (4,13 MPa.m^{1/2}).

Na abordagem tradicional o comprimento da trinca, c , usado para calcular K_c , representa a média das duas direções radiais ortogonais. Neste trabalho, entretanto, os comprimentos das trincas medidos ao longo das duas direções radiais ortogonais foram usados diretamente para calcular K_c . Consequentemente, dois dados de K_c foram obtidos para cada indentação. Como resultado, um total de 10 dados de K_c foram obtidos para cada nível de carga de indentação para cada material. Tal tratamento parece ser mais razoável que a abordagem tradicional porque a tenacidade à fratura por indentação depende fortemente das características da microestrutura local.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.5, existiu razoável espalhamento nos valores medidos de tenacidade à fratura por indentação, principalmente para amostras sinterizadas por Prensagem a Quente com adição de 10% de whiskers, onde o coeficiente de variação de K_c , ou seja, a razão entre o desvio padrão e o valor médio, foi próximo a 15%

De forma ilustrativa, é apresentada na Figura 4.24 indentações típicas das amostras analisadas.

Tabela 4.5 – Média da Tenacidade à Fratura por Método IF

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Tenacid. à Fratura (MPa.m^{1/2})	Desvio Padrão
Comp. 1	PS	4,13	0,445
Comp. 2	GPS	5,72	0,488
Comp. 3	HP 5%	5,91	0,353
Comp. 4	HP 10%	6,29	0,896

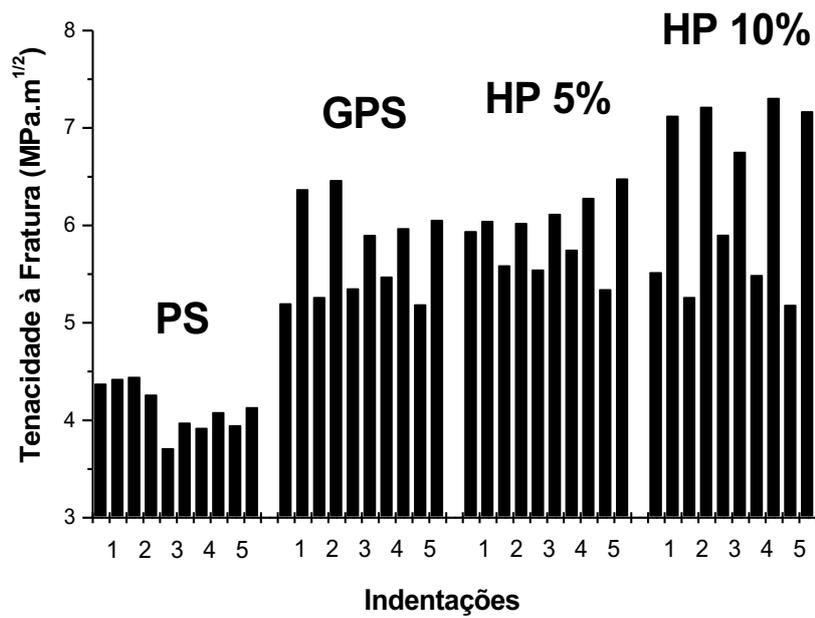


Figura 4.23 – Tenacidade à Fratura por Técnica IF para as Amostras Analisadas

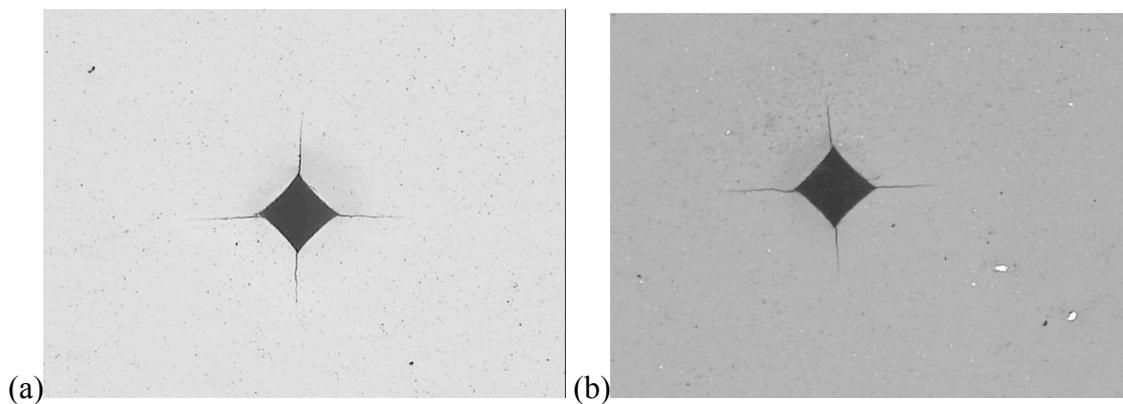


Figura 4.24 – Indentações Típicas para Amostras de Si₃N₄: (a) GPS e (b) HP 10%

A análise da tenacidade à fratura através do método de indentação direta é baseada na suposição de que o material considerado é isotrópico e homogêneo. Tal suposição pode ser válida para a maioria das cerâmicas frágeis e vidros quando sendo examinados em escala macroscópica. Quando examinados em escala microscópica, entretanto, essa suposição pode ser questionada. É bem sabido que, em um sólido real, sempre existem diferentes tipos de defeitos microestruturais, tais como poros, contornos de grãos, inclusões, etc. Para as amostras analisadas existe ainda a presença de reforço

da microestrutura por whiskers ou grãos alongados. Indubitavelmente, uma dissipação extra de energia pode ser esperada quando uma trinca por indentação intercepta esses defeitos microestruturais ou intercepta grãos alongados, resultando na mudança na energia de fratura total ou na tenacidade à fratura. Isto parece ser uma explicação para o espalhamento observado na tenacidade à fratura por indentação.

A tenacidade à fratura medida com o método de indentação pode ser diferente daquelas medidas por métodos da mecânica de fratura convencional, tais como SEVNB e CNB. Na técnica de indentação, uma trinca artificial microscópica, normalmente com dezenas de microns em comprimento, representa somente uma propriedade microscópica, ou seja, a resistência local da trinca, e depende fortemente dos detalhes da microestrutura encontrada.

4.7.2 - Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado

A técnica de Viga Entalhada em V em um Único Lado (SEVNB) tem sido considerada uma das técnicas mais confiáveis para determinar tenacidade à fratura. Embora os métodos de teste apresentem algumas limitações e dificuldades adicionais para análise, as tensões residuais introduzidas por SEVNB são muito menores que aquelas introduzidas por indentador Vickers. Além de que, a técnica de Fratura por Indentação normalmente está associada com alto espalhamento e foi desenvolvida especialmente para materiais com isotropia elastoplástica [173].

A tenacidade à fratura foi medida perpendicular à direção de Prensagem a Quente para as amostras HP 5% e HP 10%. O método SEVNB requer meticulosa preparação da amostra. Todos os planos têm que intersectar 90° para que o entalhe em V possa ser usinado. Segundo investigações de Damani *et al.* [122] e Nishida *et al.* [125] os efeitos do raio na ponta do entalhe (ρ) sobre a tenacidade à fratura são: acima do raio crítico ($\rho_{\text{crítico}}$) a tenacidade à fratura aumenta linearmente com $\rho^{0,5}$, abaixo do raio crítico a tenacidade à fratura permanece constante. O raio crítico da ponta do entalhe depende da microestrutura do material, ou seja, para raio menor que o dobro do tamanho da maior característica microestrutural, por exemplo tamanho de grão, a tenacidade à fratura avaliada deve ser confiável.

No presente trabalho foi possível a introdução de um entalhe em V muito agudo, com o raio da raiz medindo menos de $5\mu\text{m}$, como mostrado na Figura 4.25.

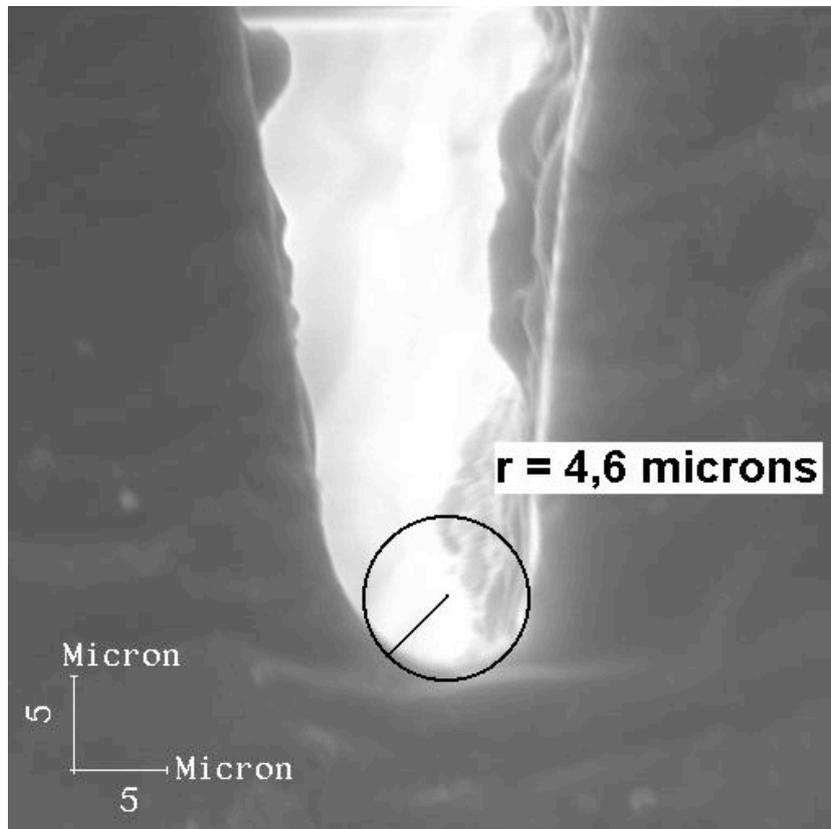


Figura 4.25 – Micrografia de Entalhe em V

Os resultados de K_{Ic} medidos pela técnica SEVNB são mostrados na Figura 4.26 e a média desses resultados na Tabela 4.6. Os valores representam a média de 5 ensaios válidos.

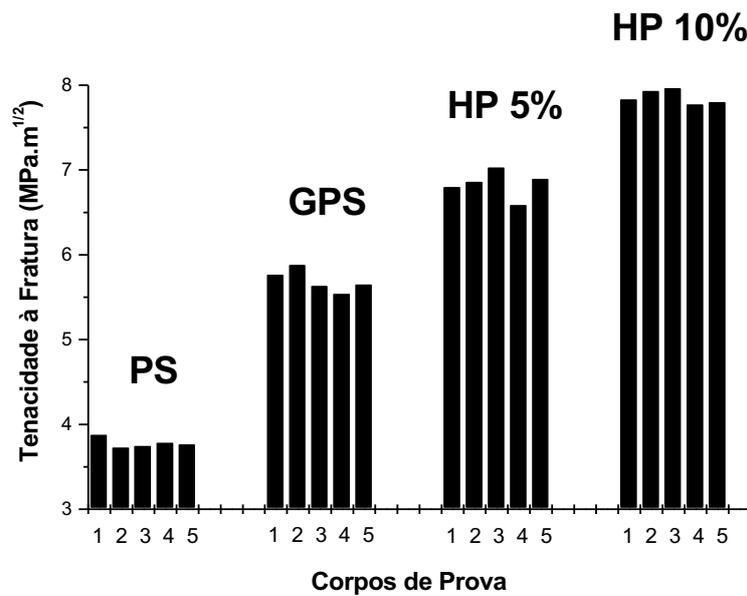


Figura 4.26 – Tenacidade à Fratura por SEVNB para as Amostras Analisadas

Tabela 4.6 – Média da Tenacidade à Fratura por Método SEVNB

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Tenacid. à Fratura (MPa.m ^{1/2})	Desvio Padrão
Comp. 1	PS	3,78	0,06
Comp. 2	GPS	5,69	0,18
Comp. 3	HP 5%	6,83	0,16
Comp. 4	HP 10%	7,86	0,08

4.7.3 - Método de Viga Entalhada Chevron

O método de Viga Entalhada Chevron (CNB) consiste na aplicação de carga para iniciar a trinca no ápice do entalhe, devido ao concentrador de tensões. Enquanto a trinca avança, a área em que a mesma se propaga aumenta, acarretando uma elevação da carga a fim de continuar a sua propagação [91]. Quando a trinca alcança um comprimento crítico, a carga cai imediatamente, resultando em um registro Carga vs. Deflexão como o da Figura 4.27. Somente os ensaios que apresentaram comportamento similar ao da Figura 4.27 foram aceitos para cálculo de K_{Ic} .

O registro Carga vs. Deflexão deve exibir comportamento não linear através da carga máxima antes da fratura final para que seja caracterizada extensão de trinca estável. Em alguns casos uma trinca estável não iniciará da ponta do entalhe Chevron, resultando em sobrecarga do CP (grande carga para produzir fratura estável) ou subcarga (carga pequena para produzir fratura estável) conduzindo a fratura catastrófica para a ponta do entalhe. Para esses casos, o ensaio foi descartado. Isso geralmente ocorre quando não foi possível a introdução de uma trinca aguda no corpo de prova.

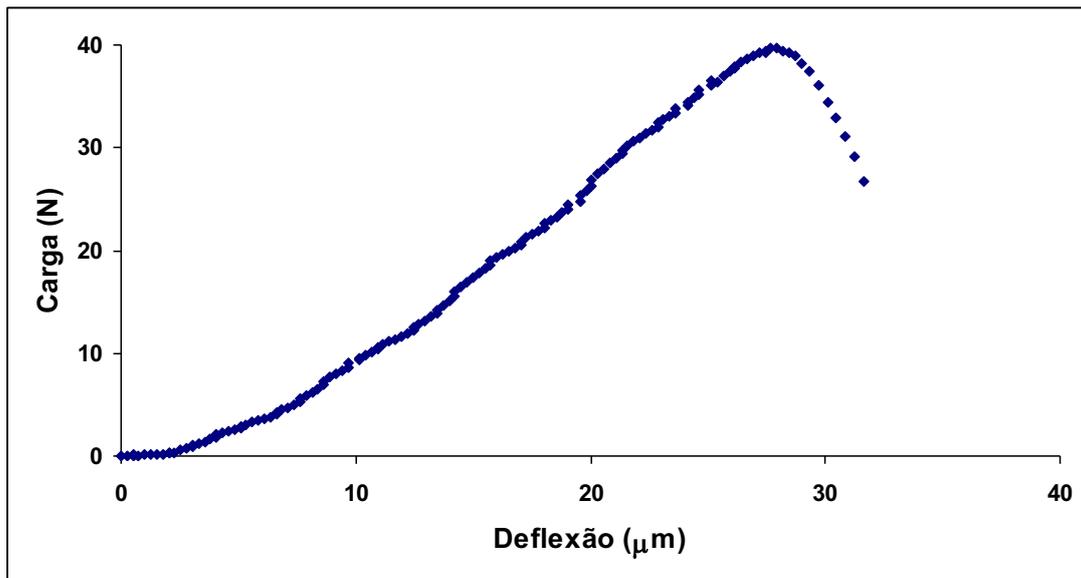


Figura 4.27 – Curva Carga-Deflexão para Material HP com 5% de Whiskers

A tenacidade à fratura pela técnica CNB foi medida perpendicular à direção de Prensagem a Quente para as amostras HP 5% e HP 10%. Os resultados de K_{Ic} são mostrados na Figura 4.28 e a média de 5 ensaios bem sucedidos é apresentada na Tabela 4.7.

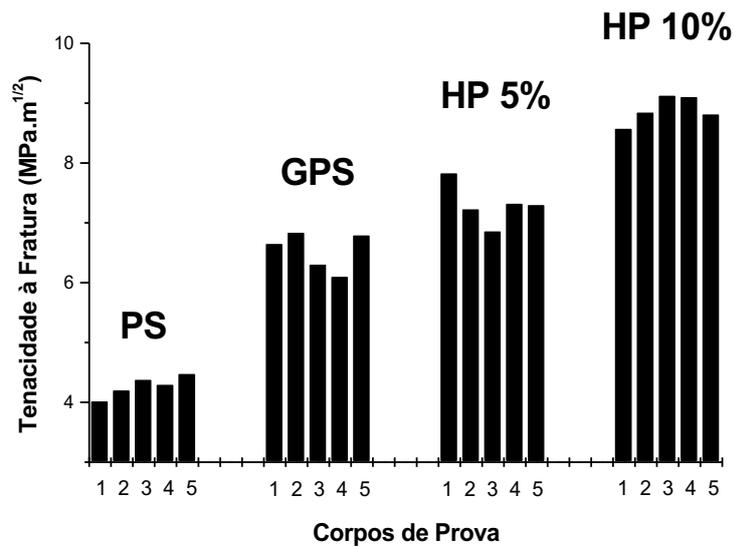


Figura 4.28 – Tenacidade à Fratura por CNB para as Amostras Analisadas

Tabela 4.7 – Média da Tenacidade à Fratura por Método CNB

Amostra	Téc. de Sinteriz.	Tenacid. à Fratura (MPa.m ^{1/2})	Desvio Padrão
Comp. 1	PS	4,27	0,18
Comp. 2	GPS	6,53	0,30
Comp. 3	HP 5%	7,30	0,35
Comp. 4	HP 10%	8,89	0,23

4.8 - Estimativa do Comportamento de Curva-R a Partir de Indentações

A estimativa do comportamento de curva-R foi obtida a partir da análise dos valores de tenacidade à fratura por indentações Vickers em vários níveis de carga, conforme apresentado na Figura 4.29. Em todos os materiais analisados, foi observado aumento constante da tenacidade à fratura com a carga. Esta tendência foi indicativa de comportamento de curva-R, inerente a microestrutura de auto-reforço desenvolvida por materiais β -Si₃N₄. Discussão detalhada sobre esse assunto será tratada no Capítulo 5.

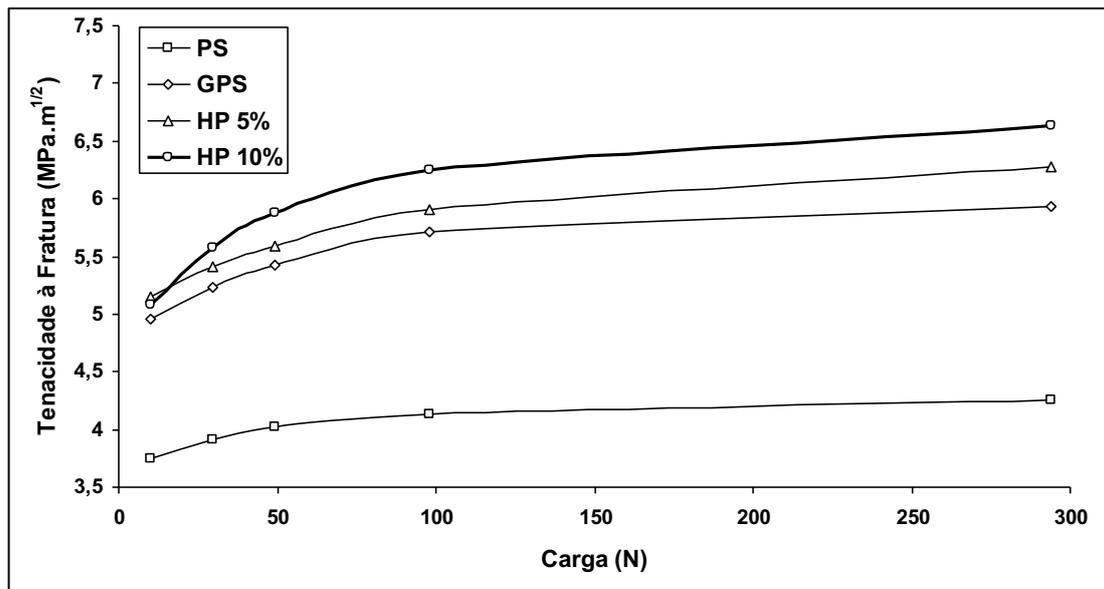


Figura 4.29 – Curva Tenacidade à Fratura por Método de Indentação vs. Carga

5 – DISCUSSÃO

Nesta tese, as amostras de nitreto de silício foram densificadas pelas técnicas de Sinterização sem Pressão (PS), Sinterização sob Pressão Moderada de Gás (GPS) e Sinterização por Prensagem a Quente (HP). Foram usados pós α - Si_3N_4 , whiskers β - Si_3N_4 e aditivos MgO , Y_2O_3 e Al_2O_3 como insumos para fabricação das amostras cerâmicas. Neste Capítulo serão abordados os processos de densificação, análise da microestrutura, propriedades mecânicas, análise fractográfica e mecanismos de tenacificação de cerâmicas baseadas em nitreto de silício e será feita correlação entre as propriedades citadas.

A literatura sobre Si_3N_4 é vasta, contudo, estudos detalhados e bem fundamentados correlacionando processamento, microestrutura e comportamento mecânico são poucos, particularmente quando envolvem a técnica de GPS. Desta forma, os pontos principais deste trabalho dizem respeito a densificação de Si_3N_4 por três métodos distintos e suas respectivas caracterizações com respeito ao efeito de parâmetros microestruturais que afetam o comportamento mecânico. Adicionalmente, analisaram-se os métodos empregados para a medição da tenacidade à fratura, uma área bastante carente de estudo no meio cerâmico.

5.1 - Densificação do Si_3N_4

Alta densidade de nitreto de silício só pode ser obtida pela adição de aditivos de densificação, que permitem sinterização em presença de fase líquida [174]. Um dos fatores que influencia as propriedades do nitreto de silício é o tempo de sinterização. Segundo Okada e Hirosaki [55], a sinterização prolongada resulta em um crescimento de grão de Si_3N_4 equiaxial em lugar do grão alongado. A variação do crescimento do grão em função do tempo depende principalmente do aditivo usado para promover densificação. O aditivo MgO facilita a densificação além de alongar o grão de Si_3N_4 , mas prejudica as propriedades mecânicas à alta temperatura. Adição de Y_2O_3 e Al_2O_3 desenvolve a estrutura com grãos alongados, mas se o teor de Al_2O_3 for excessivo, poderá ocorrer diminuição da razão de aspecto em função da diminuição da viscosidade da fase líquida durante sinterização [77]. Uma prática comum, segundo Kuzjukevics e Ishizaki [58], tem sido adicionar alumina ao sistema Si_3N_4 - Y_2O_3 para aumentar a

densificação pela diminuição da viscosidade e temperatura de liquefação da fase vítrea, resultando em menores temperaturas para densificação e redução do custo. Esta prática foi adotada nesta tese.

O processo de Sinterização sem Pressão impõe a necessidade de maior quantidade de aditivo que os demais processos analisados para que propriedades mecânicas adequadas sejam alcançadas. Entretanto, o excesso de aditivo pode ser prejudicial às propriedades do nitreto de silício, principalmente a alta temperatura.

A necessidade de sinterizar nitreto de silício com pouca quantidade de aditivo e obter alta resistência mecânica e confiabilidade conduziu ao uso de pressões moderadas de nitrogênio durante sinterização. Isto permitiu que altas temperaturas de sinterização fossem alcançadas sem que houvesse decomposição do nitreto de silício. O uso de pressões moderadas durante o ciclo de sinterização é benéfico. Entretanto, cuidado foi tomado para impedir a entrada de nitrogênio em poros fechados. Nesta tese, o ciclo de sinterização foi dividido em dois estágios. Objetivo do primeiro estágio foi fechar parte dos poros com um mínimo de pressão de nitrogênio, suficiente para impedir a decomposição. O segundo estágio foi conduzido a pressões de nitrogênio superiores para eliminar a porosidade fechada remanescente.

O processo de sinterização por Prensagem a Quente causou orientação preferencial de grãos β - Si_3N_4 com respeito à direção de prensagem. Como consequência, as propriedades mecânicas (tenacidade, por exemplo) tornaram-se dependentes da direção. De fato, quando o reforço é conseguido por mecanismos de deflexão de trinca ou ponteamento de trinca, a contribuição para a tenacidade à fratura depende da orientação dos grãos interagindo com respeito ao plano da trinca.

5.2 - Difração de Raios-X

Dificuldades na interpretação de difratogramas de raios-X surgem do número de fases cristalinas presentes, sobreposição de picos característicos, bem como quantidade e orientação preferencial das fases presentes.

Os difratogramas de raio-X das amostras de nitreto de silício PS e GPS confirmaram a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e nucleação de fase cristalina secundária. As amostras PS e GPS apresentaram picos característicos de fase β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 e três

picos intensos com espaçamento interplanar de 1,455 Å (63,99°), 1,273 Å (74,5°) e 1,26 Å (75,3°) indicado por setas sobre os difratogramas das Figuras 4.3 e 4.4 (Capítulo 4) e denominados fase A, B e C. Pela análise desses difratogramas acredita-se que os picos de menor intensidade foram considerados ruídos. A identificação dos picos extras primeiramente considerou dados prévios da literatura. De acordo com trabalho de Peillon-Cluzel *et al.* [175], que analisaram nitreto de silício aditivado com 5% (em peso) de Y₂O₃ e 2% (em peso) de Al₂O₃, sob altas pressões de GPS (4 e 10 MPa), a fase intergranular foi amorfa, com composição das junções triplas Y_{10(±2,0)}Al_{3,5(±0,8)}Si_{22(±4,5)}O_{40(±6,7)}N_{20(±8,5)}. Sob baixa pressão (1,5 MPa), a fase intergranular foi parcialmente cristalizada. Para Duam *et al.* [24] a fase vítrea intergranular na cerâmica aditivada com 6% de Y₂O₃ e 2% Al₂O₃ foi um vidro Y-Al-Si-O-N, no qual a maioria dos íons Al³⁺ existiram como formadores de rede, por causa do alto teor de Y³⁺. Isto inibe a formação de α e β-SiAlON durante resfriamento do líquido. De acordo com Choi *et al.* [65] após sinterização de nitreto de silício aditivado com 4% de Y₂O₃ e 2% de Al₂O₃, a solubilidade do nitrogênio diminuiu com a diminuição da temperatura e, então, o nitrogênio dissolvido pôde participar da formação de uma fase cristalina durante resfriamento. Entretanto, uma fase cristalina secundária não foi detectada no trabalho de Choi *et al.*, o que indicou que a cristalização não ocorreu.

Pelo emparelhamento dos valores de espaçamento interplanar (d) representado pelos picos desconhecidos identificados nas Figuras 4.3 e 4.4 com aqueles listados na biblioteca de espectro de referência do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) verificou-se que o pico com d igual a 1,455 Å (fase C) representa um nitreto-óxido-silício-ítrio-alumínio com fórmula Y_{0,54}Si_{19,57}Al_{2,43}O_{0,81}N_{15,19} (JCPDS 42-0251), o pico com d igual a 1,273 Å (fase A) representa um nitreto-óxido-silício-alumínio com fórmula Si_{4,69}Al_{1,31}O_{1,31}N_{6,69} (JCPDS 41-1013) e o pico com d igual a 1,26 Å (fase B) não foi identificado. A partir desses resultados, pode-se verificar que os aditivos Y₂O₃ e Al₂O₃ permitiram a formação de alguma fase intergranular cristalina com composição nitreto-óxido-silício-alumínio e/ou nitreto-óxido-silício-ítrio-alumínio.

Na amostra Sinterizada sem Pressão (PS) foi identificada a presença de alguns picos indicativos de fase α-Si₃N₄ que pode ser atribuída às condições de densificação, principalmente baixa temperatura e curto tempo de sinterização, que impediram a transformação α→β completa.

Os difratogramas de raios-X das amostras de nitreto de silício apresentados na Figura 4.5 e 4.6 exibiram fase β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 e fase secundária. As amostras Prensadas a Quente (HP 5% e HP 10%) apresentaram dois picos desconhecidos com espaçamentos de 4,68 Å (18,96°) e 1,27 Å (74,75°), denominados fase D. A primeira tentativa para identificar os picos desconhecidos considerou as transformações de fase que ocorreram durante prensagem a quente. MgO reage com SiO_2 sobre a superfície do pó e dos whiskers formando silicato de magnésio (fosterita) (Mg_2SiO_4 – JCPDS 34-0189) e subseqüentemente formando enstatita (MgSiO_3 – JCPDS 22-0714). Uma segunda possibilidade foi a formação de óxido-nitreto-silício ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – JCPDS 18-1171). A última possibilidade foi dos picos extras serem nitreto-silício-magnésio (MgSiN_2 – JCPDS 25-0530). Quando os dados de difração de raios-X para as amostras Si_3N_4 foram checados com dados JCPDS, fosterita, enstatita e MgSiN_2 foram claramente eliminadas como fases cristalinas secundárias. Entretanto, os picos indicativos da fase D coincidiram com dois picos de óxido-nitreto-silício. A partir desses resultados, acredita-se que a fase intergranular tenha permanecido no estado amorfo.

5.3 - Avaliação Microestrutural de Amostras de Si_3N_4

5.3.1 - Comparação entre os Métodos de Ataque à Microestrutura de Si_3N_4

As amostras analisadas nesta pesquisa foram submetidas a 3 técnicas de ataque para revelação da microestrutura: ataque por ácido fluorídrico (HF), ataque por hidróxido de sódio (NaOH) e ataque por plasma de tetrafluoreto de carbono (CF_4).

O processo de corrosão de amostras de nitreto de silício por ácido, neste caso específico HF, consistiu primeiramente de uma reação de dissolução e de transporte de massa controlado pela difusão através da camada de corrosão. Sob certas condições de tempo e temperatura, uma diminuição da taxa de corrosão foi observada, o que parece indicar a presença de processo adicional inibindo a degradação.

O ataque por NaOH foi dependente da estrutura e composição da fase de contorno de grão do Si_3N_4 . Desvantagens deste método de ataque foram a pobre reprodutividade e a extrema dependência do tempo de ataque ótimo.

A técnica de ataque por plasma de CF_4 consistiu na formação de um plasma contínuo gerado por uma fonte de radiofrequência, formando radicais de fluoreto na câmara de reação. Esses radicais reagiram com o silício e materiais contendo silício formando SiF_4 gasoso [171]. Essa reação resultou em mudança no relevo da superfície do corpo de prova, permitindo que diferenças de contraste fossem obtidas entre os grãos da matriz e a fase de contorno de grão, auxiliando na análise quantitativa da microestrutura. O plasma de CF_4 atacou somente os grãos de Si_3N_4 , a fase de contorno de grão intergranular permaneceu intacta, conforme será observado.

Devido ao grande número de amostras analisadas, somente as micrografias de amostras GPS (aditivos Y_2O_3 e Al_2O_3) e HP-10% (aditivo MgO) serão comparadas quanto ao tipo de ataque, por considerá-las representativas das amostras estudadas. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam micrografias eletrônicas de varredura de amostras de nitreto de silício processadas por Sinterização sob Pressão Moderada de Gás atacadas por HF, NaOH e Plasma de CF_4 , respectivamente.

A Figura 5.1 apresenta micrografia típica de Si_3N_4 GPS, com formação de grãos alongados em uma matriz fina. Nesta Figura foi verificado que o ataque foi excessivo, com dissolução da fase vítrea e arrancamento de alguns grãos da matriz.

A microestrutura da amostra de nitreto de silício GPS atacada por NaOH a 450°C por 1 minuto é mostrada na Figura 5.2. O NaOH é extremamente corrosivo, toda a fase vítrea na superfície da amostra foi retirada e a seção hexagonal dos grãos tornou-se arredondada.

A amostra apresentada na micrografia da Figura 5.3 foi atacada por plasma de CF_4 por 3 minutos. O ataque permitiu que os grãos de Si_3N_4 fossem ligeiramente corroídos pela reação do silício com os radicais contendo flúor. O que emerge da microestrutura é a fase vítrea, que não foi atacada. Foi possível a identificação de alguns grãos alongados e alguma porosidade sobre a superfície da microestrutura.

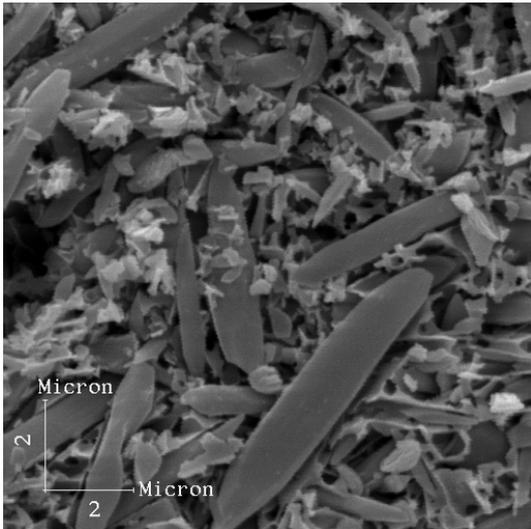


Figura 5.1 – Microestrutura de Si_3N_4 GPS atacada por HF por 60 minutos

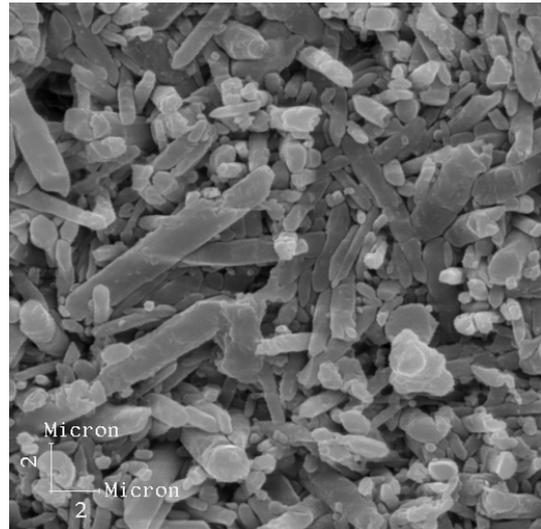


Figura 5.2 – Microestrutura de Si_3N_4 GPS atacada por NaOH por 1 min.

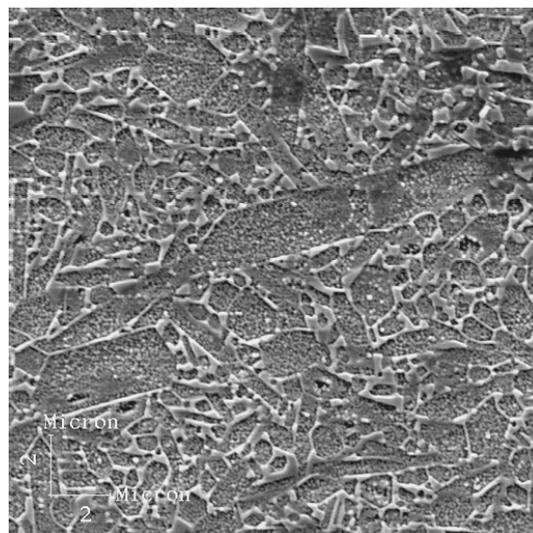


Figura 5.3 – Microestrutura de Si_3N_4 GPS atacada por plasma de CF_4

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam micrografias eletrônicas de varredura de amostras de nitreto de silício preparadas por Prensagem a Quente (HP 10%) atacadas por HF, NaOH e Plasma de CF_4 , respectivamente.

A Figura 5.4 representa amostra HP 10% atacada por HF na temperatura de ebulição do ácido, próximo a $112\text{ }^\circ\text{C}$. A microestrutura apresentou alguns grãos alongados e a forma hexagonal da seção dos grãos. O tempo de ataque foi somente de 20 minutos, o suficiente para dissolução da fase vítrea e identificação dos grãos. Para microestrutura GPS (Figura 5.1) o tempo de ataque foi maior, 60 minutos. Essa diferença no tempo se deve, possivelmente, à fase intergranular da amostra GPS ser

mais resistente ao ataque por ácido que a fase intergranular da amostra HP. Discussão mais detalhada sobre esse assunto será tratada posteriormente.

Microestrutura HP 10% atacada por NaOH é apresentada na Figura 5.5. Verifica-se algum alinhamento dos grãos alongados, o que foi inerente a técnica de densificação. Devido ao ataque, a forma hexagonal do grão tornou-se ligeiramente arredondada.

Na Figura 5.6, cada grão de nitreto de silício foi cercado por uma fase vítrea que resulta de uma reação entre o aditivo de sinterização e sílica residual sobre a superfície do pó de nitreto de silício. Grãos alongados grandes foram verificados na microestrutura. Esses grãos foram corroídos pela reação do silício com os radicais de fluoreto. Poros não foram observados nesta microestrutura.

O ataque a microestrutura de nitreto de silício indicou que os corpos de prova GPS (aditivos Y_2O_3 e Al_2O_3) foram mais resistentes à corrosão que os corpos de prova HP (aditivo MgO e whiskers) em soluções de HF. Este fato se deve, possivelmente, à formação de YF_3 no contorno de grão, o qual minimizou o processo de corrosão. O YF_3 foi formado no contorno de grão, pela reação do HF com as fases contendo Y_2O_3 . Alto teor de Y_2O_3 conduziu à maior inibição da dissolução da fase vítrea. Entretanto, investigações deverão ser feitas para melhor conhecer os efeitos da variação do teor de Y_2O_3 bem como o método de fabricação de cerâmicas de Si_3N_4 sobre sua susceptibilidade à corrosão em HF, pois a caracterização microestrutural é fundamental no desenvolvimento desse material.

Outro fato indicativo da menor resistência à corrosão das amostras HP em relação às amostras GPS em meio ácido (HF) foi que nitreto de silício aditivado com MgO, aparentemente apresentou fase intergranular amorfa, ao contrário de nitretos aditivados com $Y_2O_3 + Al_2O_3$ que desenvolveram alguma cristalização, tornando mais difícil a dissolução dessa fase intergranular pelo ácido.

O ataque às microestruturas GPS e HP pelo NaOH foi muito intenso. Apesar do tempo de ataque ter sido pequeno (1 minuto) o resultado foi dissolução total da fase vítrea na superfície e arredondamento dos grãos. Tempos mais curtos de ataque, 30 e 45 segundos, foram testados. Entretanto, para esses tempos o ataque foi insuficiente para retirada da fase vítrea e análise da microestrutura.

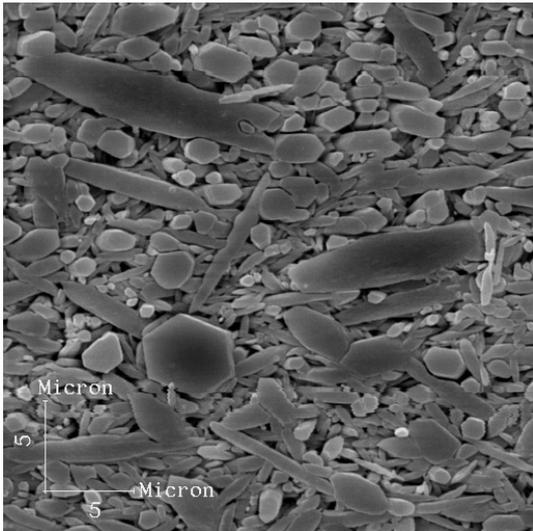


Figura 5.4 – Microestrutura de Si_3N_4 HP atacada por HF por 20 minutos

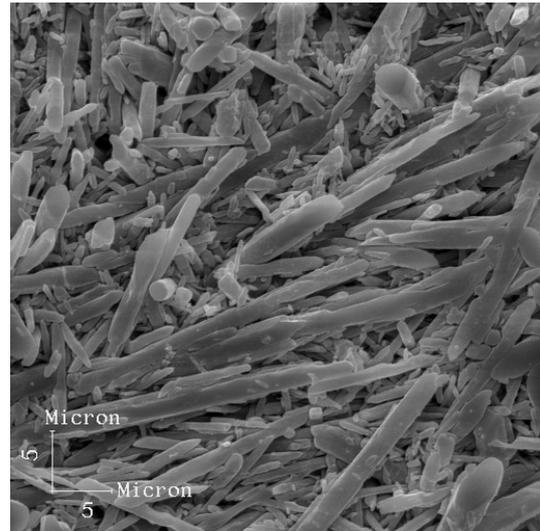


Figura 5.5 – Microestrutura de Si_3N_4 HP atacada por NaOH a por 1 min.

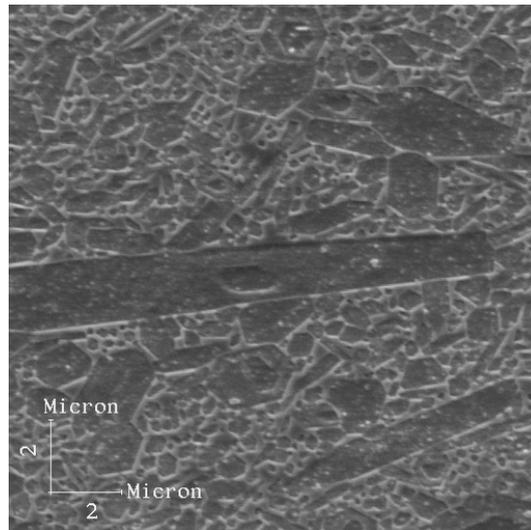


Figura 5.6 – Microestrutura de Si_3N_4 HP atacada por plasma de CF_4

As técnicas de ataque por solução (ácidos ou bases) foram muito agressivas, dissolvendo a fase nos contornos de grãos e os pequenos grãos da matriz. Na técnica de ataque por plasma os grãos de Si_3N_4 foram ligeiramente atacados e a fase de contorno de grão intergranular permaneceu intacta. O ataque por plasma de CF_4 apresentou resultados diferentes nas amostras GPS e HP. Os grãos da matriz de Si_3N_4 em microestrutura GPS apresentaram menor resistência ao ataque por plasma de CF_4 que os grãos de Si_3N_4 em microestrutura HP. A reação dos radicais de fluoreto com os grãos resultou em maior mudança no relevo da microestrutura da amostra processada por GPS em comparação com a amostra HP. Possível explicação para esse fato foi que a amostra

HP apresenta muitos grãos originados de whiskers (fase β - Si_3N_4) adicionados ao pó original, permitindo maior resistência desses grãos ao ataque por plasma. Segundo Täffner et al. [176] os grãos de fase β - Si_3N_4 são menos atacados pelo plasma que grãos de fase α - Si_3N_4 . A transformação incompleta de fase α para β - Si_3N_4 pode ter sido responsável pela maior deterioração dos grãos da amostra GPS em relação aos grãos da amostra HP.

5.3.2 - Análise de Imagem e Estudo Estereológico

A forma de caracterização de grãos de Si_3N_4 prismáticos é um problema de grande complexidade matemática. No tratado clássico da estereologia, o problema da avaliação microestrutural em um plano bidimensional de polimento para microestruturas tridimensionais tem sido extensivamente considerado [80]. Enquanto o tratamento matemático, que é baseado na abordagem de probabilidade, fornece solução exata para formas regulares tais como esferas e discos, morfologias alongadas não podem ser analisadas pela mesma abordagem e têm de ser tratadas diferentemente. Por exemplo, no caso de prismas muito alongados, que foi de interesse específico neste trabalho, a teoria da probabilidade clássica não previu a razão de aspecto verdadeira para os dados experimentais obtidos para o plano de polimento [80]. A microestrutura vista no microscópio foi bidimensional, mas não se pode esquecer o fato de que os constituintes em um material são arrançados tridimensionalmente. O ataque por HF dissolveu a fase vítrea e permitiu que os grãos de Si_3N_4 ficassem expostos, o que tornou mais realista a avaliação dos mesmos.

O estudo estereológico da microestrutura de nitreto de silício consistiu na avaliação das seguintes características microestruturais: área, comprimento, espessura e razão de aspecto de cada grão. A avaliação dessas características só foi possível a partir de imagens segmentadas (monocromáticas), obtidas através dos softwares Adobe Photoshop e IntelligentView. Os recursos utilizados nesses softwares foram filtros (processos de convolução e reforço de contorno) e ajustes (saturação, intensidade, brilho e contraste). A partir das imagens segmentadas foram realizadas análise estatística e de objetos através dos softwares IntelligentView e Scion Image. Nos tópicos seguintes serão avaliadas as características microestruturais das amostras de nitreto de silício analisadas.

5.3.2.1 - Nitreto de Silício Sinterizado sem Pressão

As Figuras 5.7(a) e 5.8(a) apresentam micrografias obtidas por MEV de amostra de nitreto de silício PS. Essas micrografias foram submetidas a tratamento de imagem para identificação dos grãos de nitreto de silício. O resultado do tratamento é apresentado nas Figuras 5.7(b) e 5.8(b).

O método geralmente usado para análise e determinação do comprimento médio de grão em cerâmicas é o método de intercepto. Entretanto, devido à maioria dos grãos Si_3N_4 serem aciculares (alongados, como bastões) este método foi insatisfatório. Softwares foram usados para determinar o comprimento e largura dos grãos. A orientação aleatória dos grãos prismáticos permitiu que a dimensão dos grãos pudesse ser determinada pela medição dos comprimentos e larguras de grãos orientados apropriadamente no plano selecionado. Os comprimentos e larguras de 732 grãos de Si_3N_4 para a micrografia mostrada na Figura 5.7 e 779 grãos para a micrografia da Figura 5.8 foram analisados e permitiram o cálculo das médias das principais características microestruturais (Tabela 5.1). Nesta tese, para fim de simplicidade, o termo tamanho de grão se refere ao tamanho da maior característica microestrutural, ou seja, comprimento do grão.

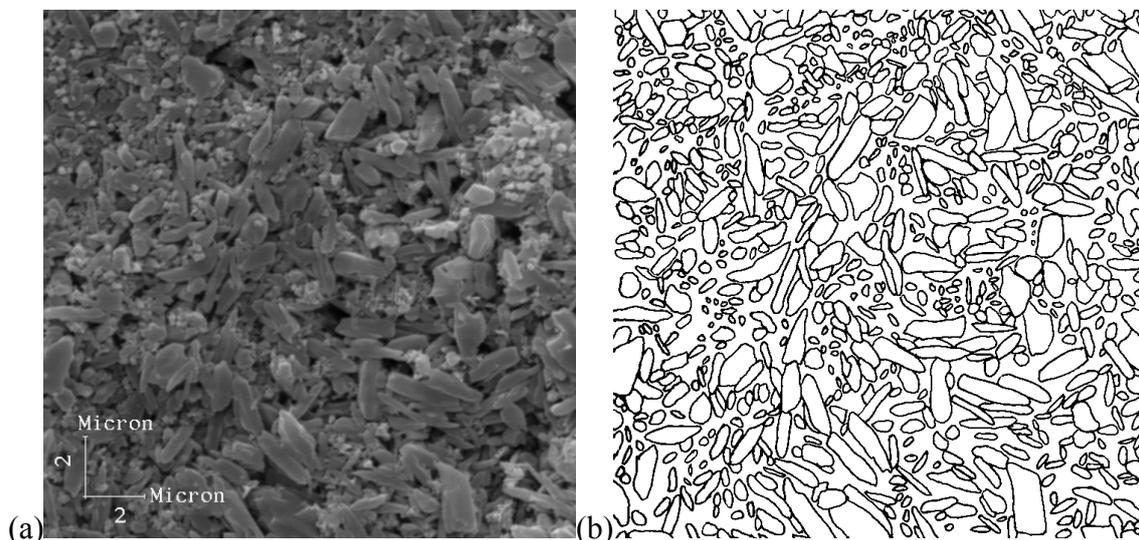


Figura 5.7 – Microestrutura 1 de Si_3N_4 Sinterizada sem Pressão: (a) Original (b) Após Tratamento

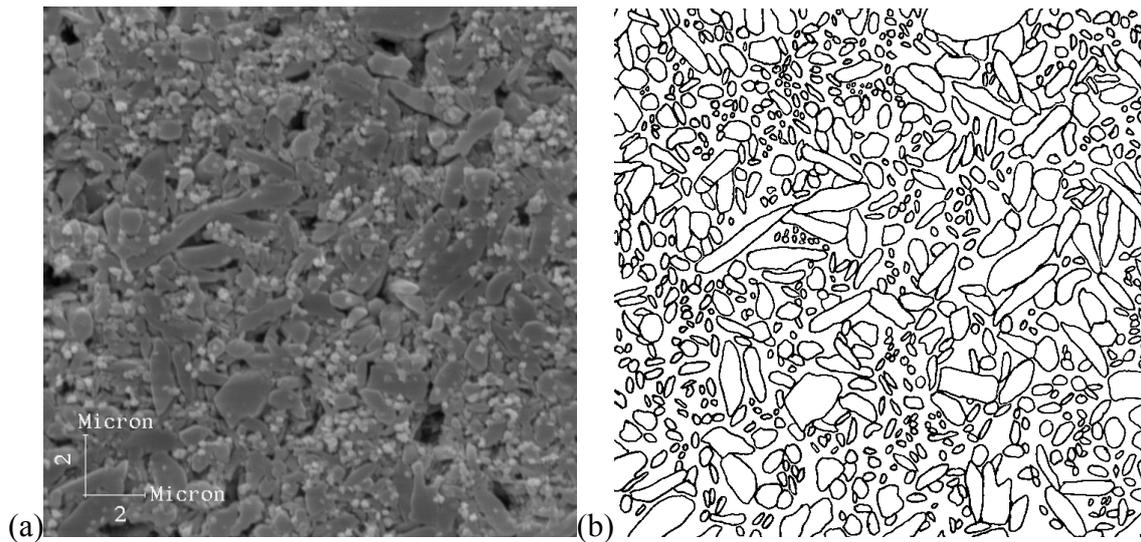


Figura 5.8 – Microestrutura 2 de Si_3N_4 Sinterizada sem Pressão: (a) Original (b) Após Tratamento

Tabela 5.1 – Características Microestruturais do Si_3N_4 Sinterizado sem Pressão

Amostra	Área (μm^2)	Comprimento (μm)	Espessura (μm)	Razão de Aspecto
PS 1	0,15	0,63	0,26	2,53
PS 2	0,14	0,54	0,25	2,25

O objetivo da análise das características microestruturais foi verificar a influência dessas características sobre as propriedades mecânicas do Si_3N_4 . Essas propriedades são controladas principalmente por dois parâmetros: tamanho (comprimento) de grão e razão de aspecto. O motivo para isto é que os cristais $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongados permitem alta resistência ao crescimento de trincas por causa da absorção de energia, deflexão de trinca e efeitos de puxamento de grão. Contudo, existem indicações que outros parâmetros, tais como quantidade e propriedade da fase vítrea, também influenciam as propriedades mecânicas à temperatura ambiente.

A Figura 5.9 apresenta histograma com distribuição de tamanho de grão para as amostras PS, correspondendo à soma dos grãos das Figuras 5.7(b) e 5.8(b). A distribuição de tamanho de grão ficou entre 0,1 e 2,5 μm . Segundo o histograma, a distribuição de tamanho de grão é unimodal, com grãos pequenos em sua maioria.

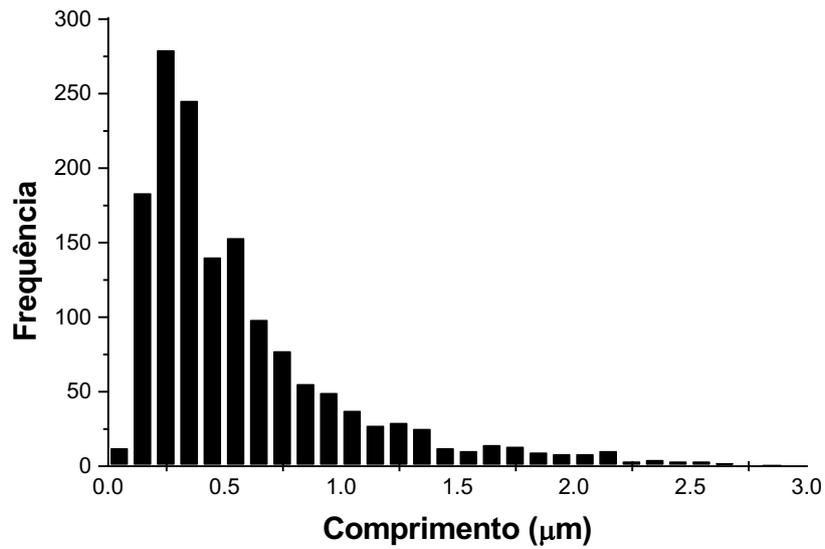


Figura 5.9 – Distribuição de Tamanho de Grão para Amostras PS

A Figura 5.10 apresenta histograma da distribuição de razão de aspecto para os grãos apresentados nas Figuras 5.7(b) e 5.8(b). Essa distribuição variou de 1 a 7 com maior concentração abaixo de 4.

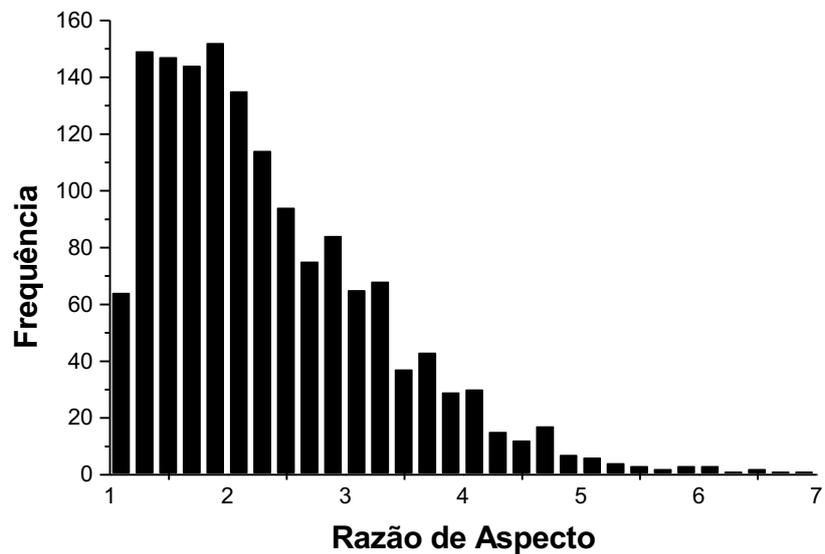


Figura 5.10 – Distribuição de razão de aspecto para amostras PS

5.3.2.2 - Nitreto de Silício Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás

As Figuras 5.11(a) e 5.12(a) apresentam micrografias de nitreto de silício GPS. Tratamento de imagem dessas microestruturas permitiu a análise dos grãos separadamente, através da identificação dos contornos de grão (Figuras 5.11(b) e 5.12(b)). Na micrografia da Figura 5.11 foram analisados 234 grãos e na micrografia da Figura 5.12, 226 grãos. Os cálculos das médias das principais características microestruturais são apresentados na Tabela 5.2.

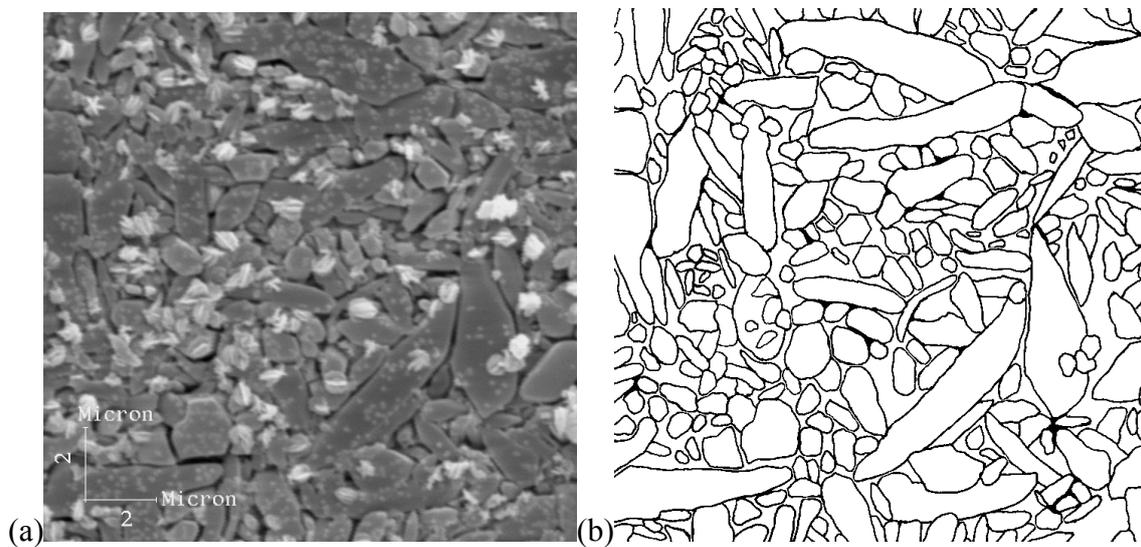


Figura 5.11 – Microestrutura 1 de Si_3N_4 GPS: (a) Original (b) Após Tratamento

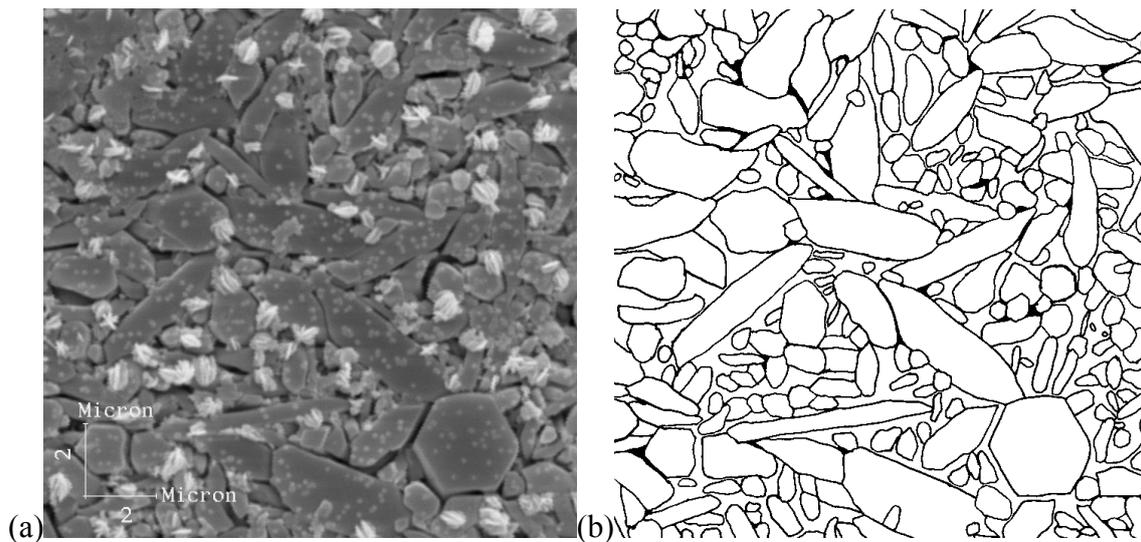


Figura 5.12 – Microestrutura 2 de Si_3N_4 GPS: (a) Original (b) Após Tratamento

Tabela 5.2 – Características Microestruturais do Si₃N₄

Amostra	Área (μm ²)	Comp. (μm)	Espess. (μm)	Razão de Aspecto
GPS 1	0,48	1,07	0,50	2,16
GPS 2	0,52	1,08	0,52	2,14

A Figura 5.13 apresenta histograma da distribuição de tamanho (comprimento) de grão para as amostras de nitreto de silício GPS, correspondendo à soma dos grãos das Figuras 5.11(b) e 5.12(b). A distribuição de tamanho de grão ficou entre 0,1 e 3,7 μm. Segundo o histograma apresentado, a distribuição de tamanho de grão indicou tendência para caráter bimodal (~0,6 μm e ~2,1 μm), ou seja, poucos grãos alongados grosseiros (maior comprimento) dentro de uma matriz fina. Esses grãos de Si₃N₄ alongados que cresceram “in situ” agiram como reforço de fase, similar a whiskers em compósitos. Segundo trabalho de Strecker [177] o tamanho máximo de grão para Si₃N₄ aditivado com ítria e alumina sinterizado por GPS ficou entre 4 e 5 μm e razão de aspecto até 7, que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho (Figuras 5.13 e 5.14).

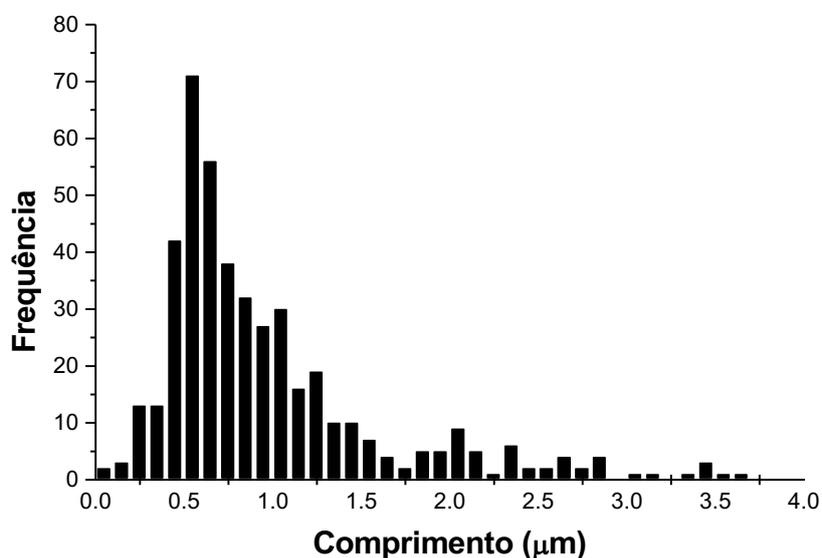


Figura 5.13 – Distribuição de tamanho de grão para amostras GPS

A Figura 5.14 apresenta a distribuição de razão de aspecto para os grãos apresentados nas Figuras 5.11(b) e 5.12(b). Essa distribuição variou de 1 a 6 com maior concentração abaixo de 3.

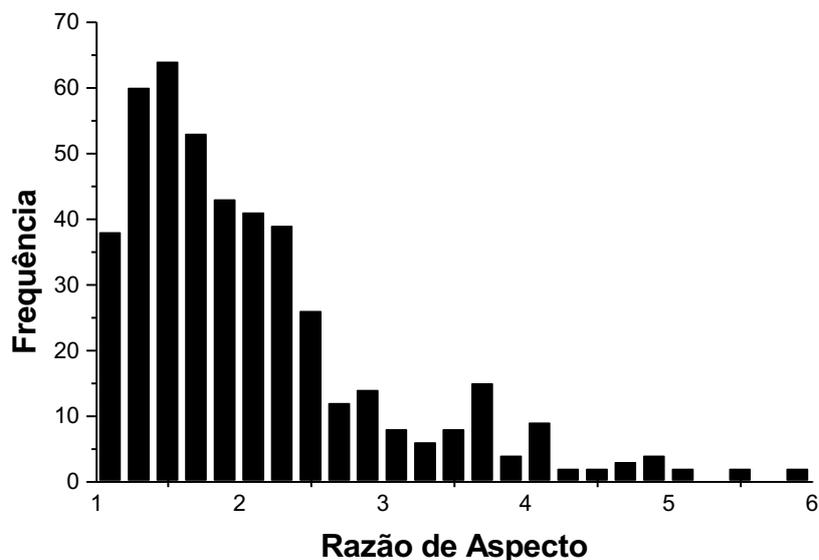


Figura 5.14 – Distribuição de razão de aspecto para amostras GPS

A análise das Figuras 5.11 e 5.12 sugeriu que a pressão de nitrogênio (10 MPa) e a alta temperatura (1850°C) durante sinterização tiveram um efeito apreciável sobre o tamanho e morfologia do grão, quando comparado com as amostras PS (Figuras 5.7 e 5.8) Sinterizadas sem Pressão à temperatura de 1750 °C. A pressão de gás permitiu que temperaturas superiores pudessem ser usadas sem decomposição do material.

5.3.2.3 - Nitreto de Silício Sinterizado por Prensagem a Quente com 5% de Whiskers

Nas Figuras 5.15(a) e 5.16(a) são apresentadas micrografias de amostras de nitreto de silício sinterizadas por Prensagem a Quente (HP 5%). Considerando que os grãos α -Si₃N₄ residuais são equiaxiais, a fase β -Si₃N₄ exibiu uma estrutura de grãos alongados com alta razão de aspecto. No presente trabalho, os grãos com razão de aspecto < 1,5 foram definidos como equiaxiais para a proposta de simplificação.

As Figuras 5.15(b) e 5.16(b) representam a identificação dos contornos de grãos das microestruturas mostradas nas Figuras 5.15(a) e 5.16(a), respectivamente. Na Figura

5.15 foram analisados 717 grãos, na Figura 5.16, 564 grãos de nitreto de silício. As características microestruturais foram resumidas na Tabela 5.3.

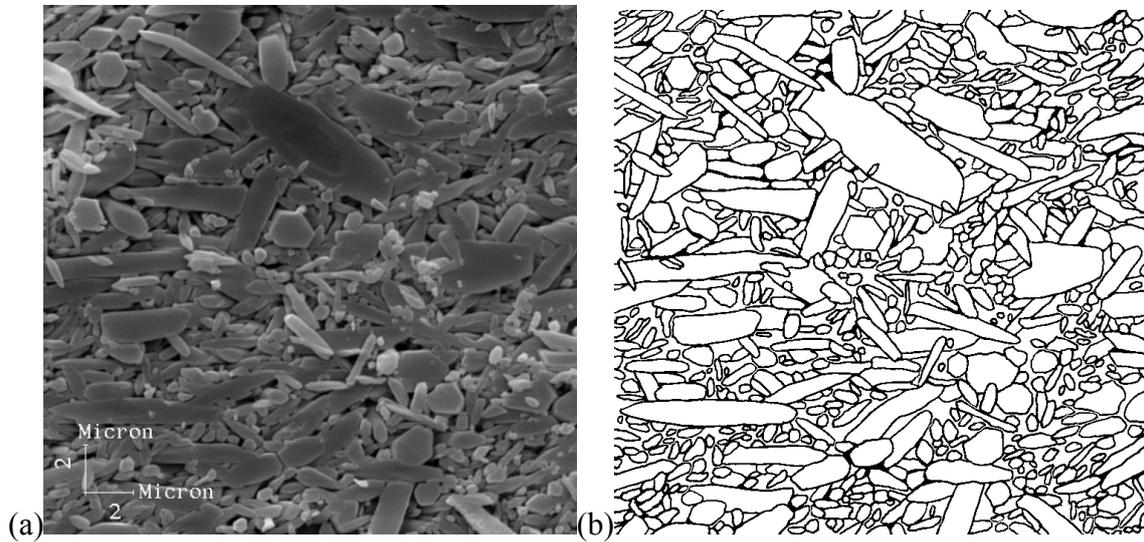


Figura 5.15 – Microestrutura 1 de Si_3N_4 Prensada a Quente com 5% de whiskers: (a) Original (b) Após Tratamento

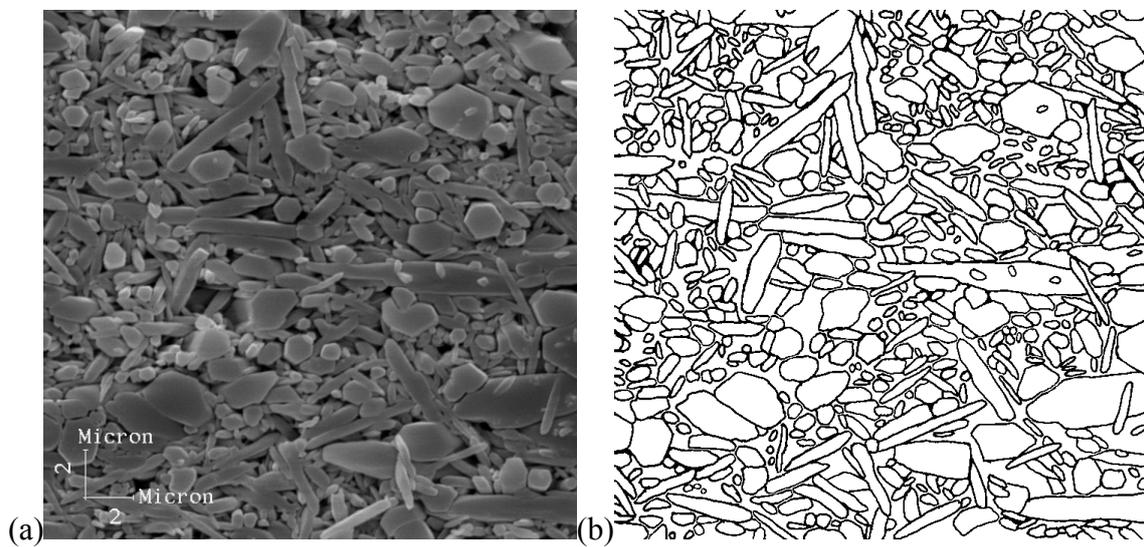


Figura 5.16 – Microestrutura 2 de Si_3N_4 Prensada a Quente com 5% de whiskers: (a) Original (b) Após Tratamento

Tabela 5.3 – Características Microestruturais do Si₃N₄ Prensado a Quente com 5% de Whiskers

Amostra	Área (μm ²)	Comp. (μm)	Espess. (μm)	Razão de Aspecto
HP 5% 1	0,38	1,00	0,41	2,57
HP 5% 2	0,36	0,99	0,41	2,61

A Figura 5.17 apresenta histograma da distribuição de tamanho (comprimento) de grão para as amostras HP 5%. Essa distribuição foi muito ampla, ficou entre 0,2 e 4 μm. Pela análise do histograma, a distribuição de tamanho de grão é monomodal, tal como observado no trabalho de Peillon e Thevenot [178], onde foi verificado que acima de 5 % (em peso) de whiskers β-Si₃N₄, a distribuição de tamanho de grão se torna praticamente monomodal. Parece existir uma quantidade crítica de núcleo β-Si₃N₄ além da qual o crescimento do grão alongado se torna mais lento. Esta suposição foi elaborada por Emoto e Mitomo [179] que afirmaram que a adição de whiskers acima de 10 % (em peso) diminui a força motriz para crescimento de grão alongado por causa da interação entre os whiskers. No trabalho de Peillon e Thevenot [178], citado anteriormente, esta quantidade crítica foi aproximadamente 5 % de β-Si₃N₄. Neste trabalho, foi verificado que abaixo de 10% de whiskers, crescimento de grão alongado aumenta com o aumento do teor de whiskers. Entretanto, não foram feitos estudos acima deste valor, mas acredita-se que a força motriz para crescimento de núcleo β-Si₃N₄ não seja suficientemente alta para favorecer crescimento de grão alongado.

A Figura 5.18 apresenta histograma da distribuição de razão de aspecto para os grãos apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16. Essa distribuição variou de 1 a 7,5 com maior concentração abaixo de 5.

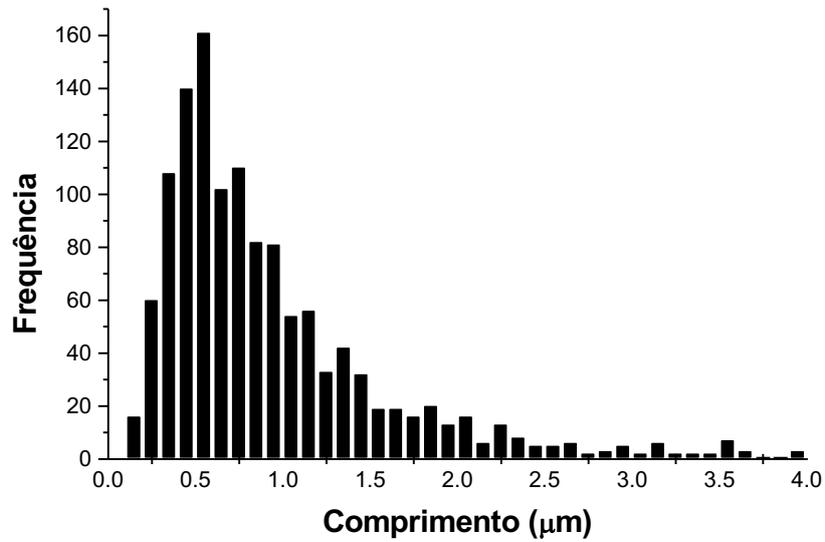


Figura 5.17 – Distribuição de tamanho de grão para amostras HP com 5% whiskers

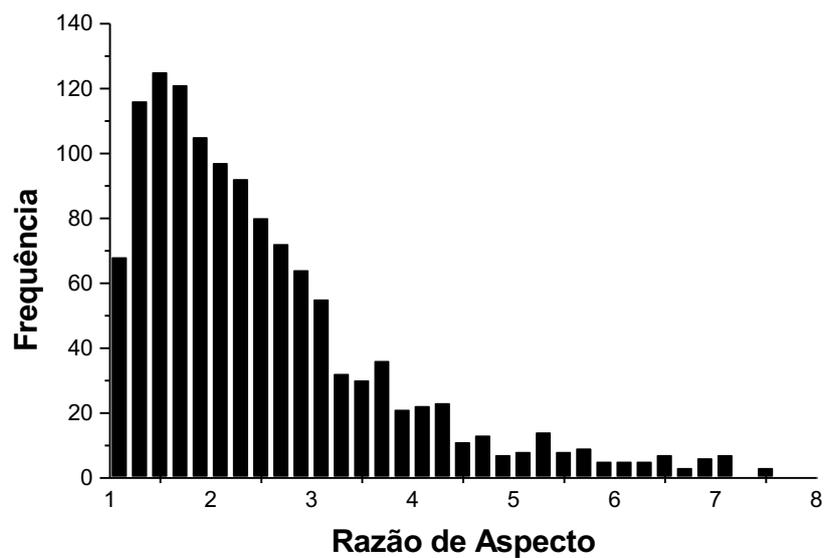


Figura 5.18 – Distribuição de razão de aspecto para amostras HP com 5% whiskers

5.3.2.4 - Nitreto de Silício Sinterizado por Prensagem a Quente com 10% de Whiskers

Nas Figuras 5.19(a) e 5.20(a) são apresentadas micrografias das amostras HP 10%. A microestrutura apresentou grãos alongados de Si_3N_4 embutidos em uma matriz

de grãos finos e fase secundária. A estrutura da matriz pareceu ser formada por grãos pequenos e mais aciculares; também grãos mais interconectados.

As Figuras 5.19(b) e 5.20(b) apresentam os contornos de grãos das micrografias citadas anteriormente. Na micrografia apresentada na Figura 5.19 foram analisados 727 grãos e na Figura 5.20, 565 grãos. A média das principais características microestruturais é apresentada na Tabela 5.4.

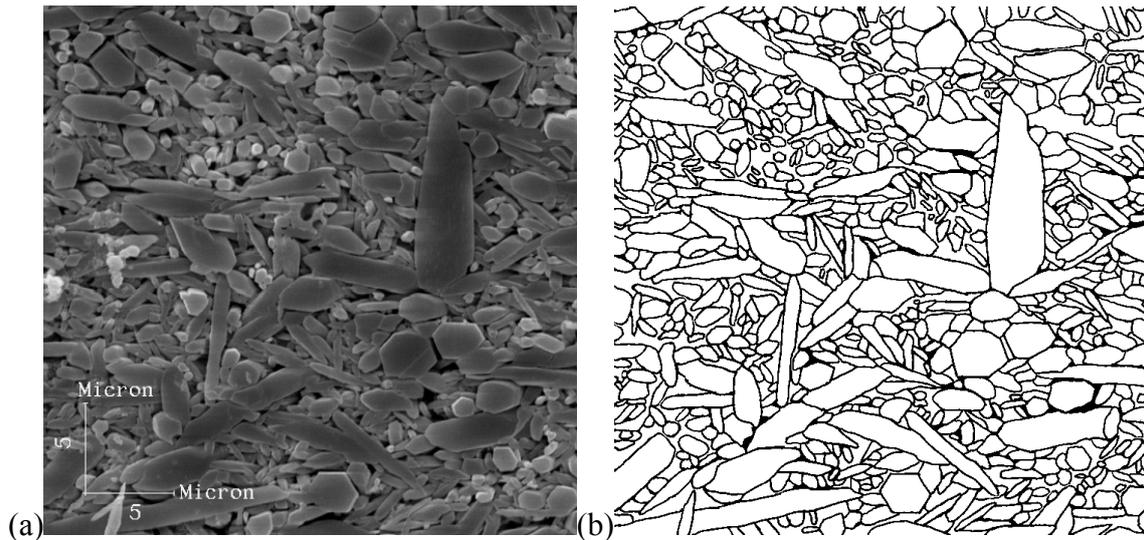


Figura 5.19 – Microestrutura 1 de Si_3N_4 Prensada a Quente com 10% de Whiskers: (a) Original (b) Após Tratamento

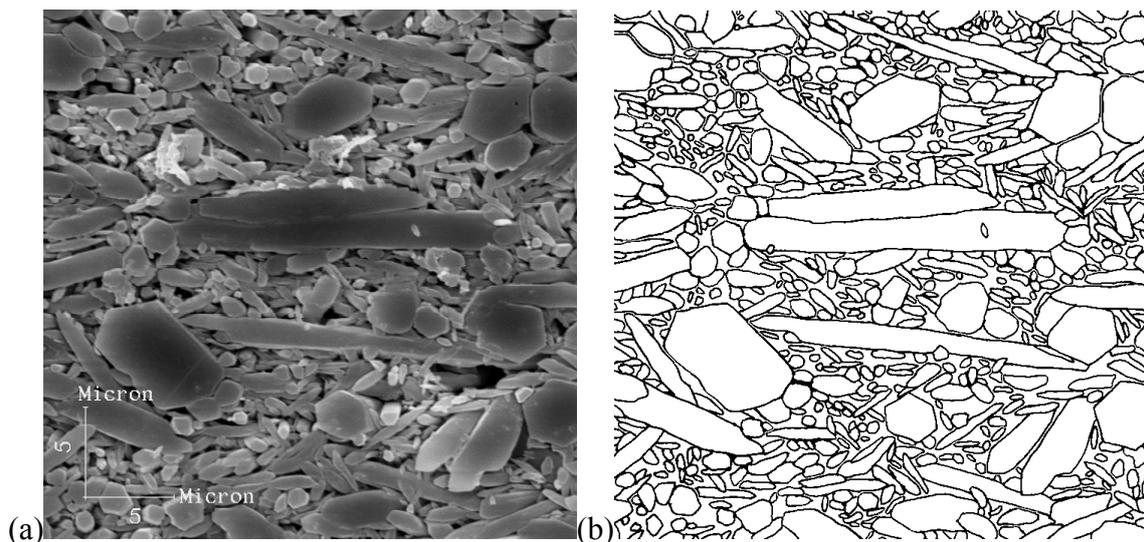


Figura 5.20 – Microestrutura 2 de Si_3N_4 Prensada a Quente com 10% de Whiskers: (a) Original (b) Após Tratamento

Tabela 5.4 – Características Microestruturais do Si₃N₄

Amostra	Área (µm ²)	Comp. (µm)	Espess. (µm)	Razão de Aspecto
HP 10% 1	0,74	1,41	0,62	2,43
HP 10% 2	0,75	1,32	0,52	2,67

A Figura 5.21 apresenta histograma da distribuição de tamanho (comprimento) de grão para as amostras HP 10%, correspondendo à soma dos grãos das Figuras 5.19 e 5.20. A distribuição de tamanho de grão foi monomodal e muito ampla, ficou entre 0,2 e 4 µm. Segundo Rosenflanz [1], amostras que apresentam microestruturas com grande número de grãos alongados, mas com distribuição de tamanho de grão larga (monomodal) tendem a apresentar resultados de tenacidade à fratura e resistência mecânica inferiores ao de amostras com distribuição de tamanho de grão bimodal. Essa afirmativa poderá ser confirmada quando da discussão dos resultados de resistência mecânica e tenacidade à fratura da amostra em questão.

Para este material existe uma larga fração de grãos grosseiros (comprimento > 2 µm) como verificado no histograma na Figura 5.21. O tamanho de grão médio foi pelo menos 40% maior que das demais composições analisadas. Alguns grãos extremamente grandes foram detectados na amostra HP 10%, provavelmente devido à quantidade maior de whiskers adicionados. Os whiskers β-Si₃N₄ têm a capacidade de aumentar a tenacidade à fratura e facilidade para serem manipulados como pó cerâmico, usando a rotina convencional de processamento do pó. O diâmetro dos whiskers adicionados ao pó de α-Si₃N₄ foi avaliado entre 0,25 e 2,5 µm e comprimento entre 2 e 100µm como verificado na Figura 5.22. Na micrografia apresentada na Figura 5.23 o grão indicado pela seta é maior que os demais, com comprimento de aproximadamente 20 µm e espessura próxima a 2 µm. Este grão possivelmente é um whisker que pode agir como local de iniciação de trinca (concentrador de tensão) em ensaio de flexão.

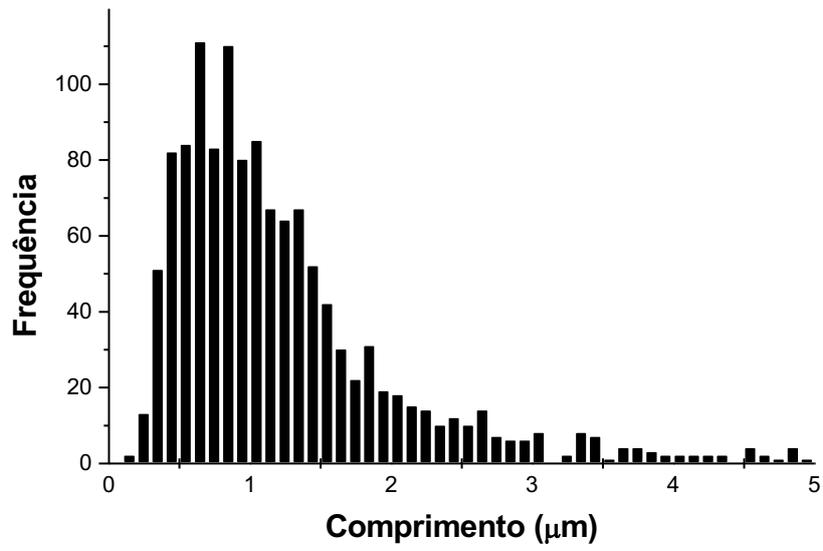


Figura 5.21 – Distribuição de tamanho de grão para amostras HP com 10% Whiskers

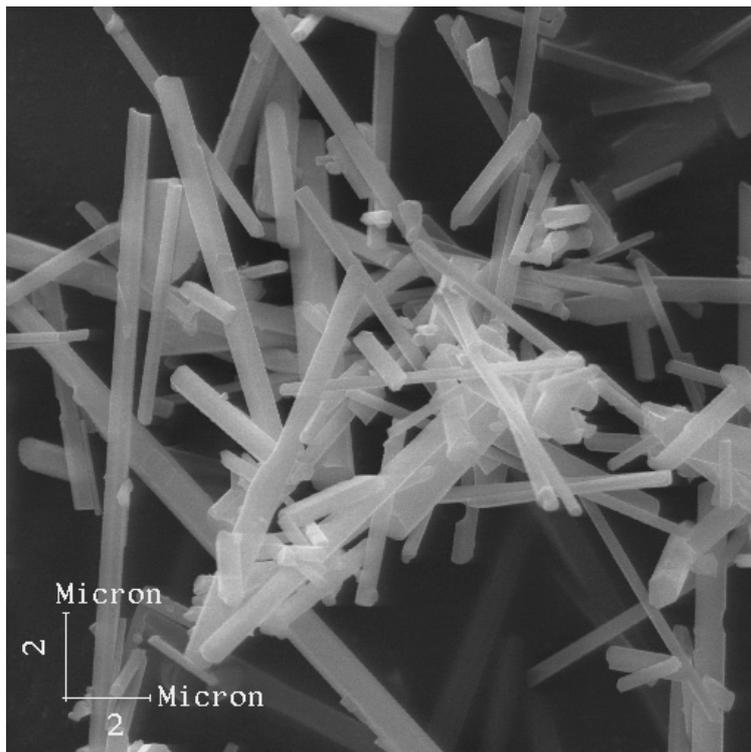


Figura 5.22 – Whiskers β -Si₃N₄,

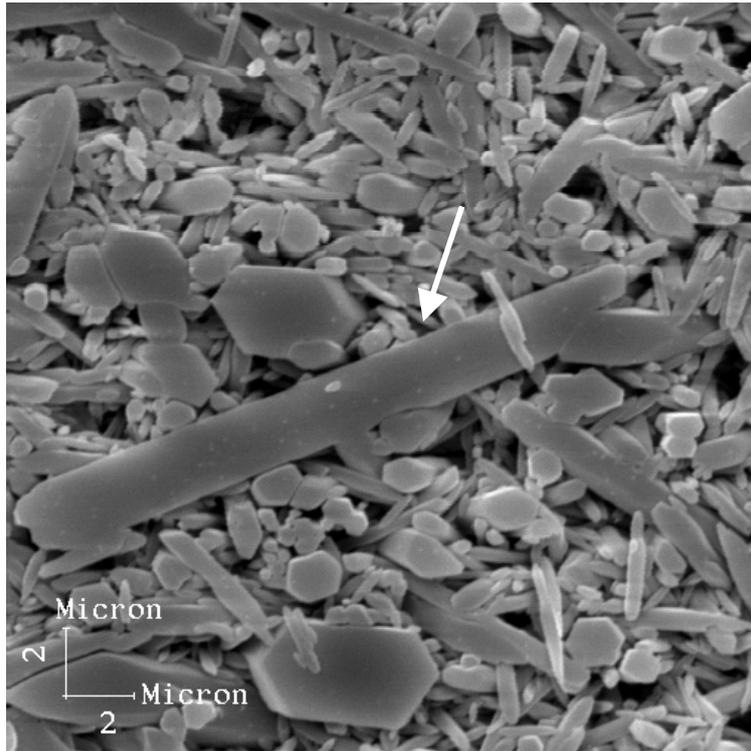


Figura 5.23 – Microestrutura de Amostra HP 10%

A Figura 5.24 apresenta a distribuição de razão de aspecto para os grãos apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. Essa distribuição variou de 1 a 8 com maior concentração abaixo de 4.

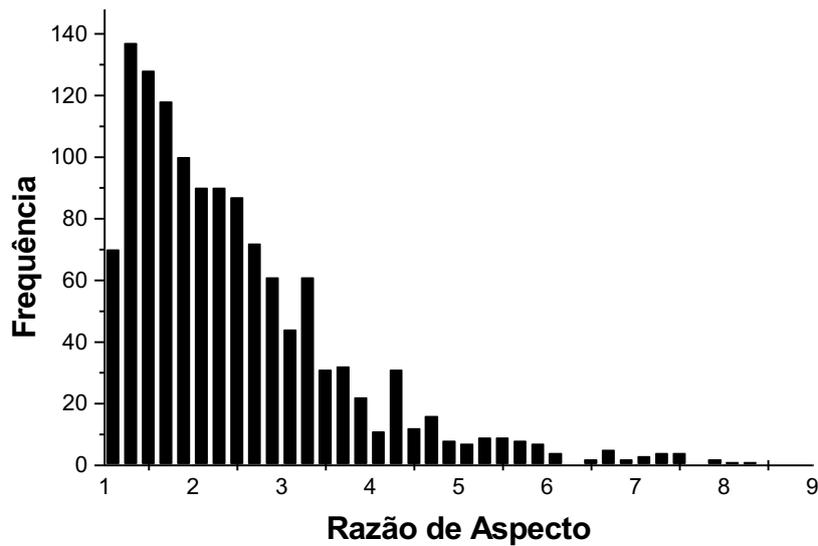


Figura 5.24 – Distribuição de razão de aspecto para amostras HP com 10% Whiskers

5.4 - Avaliação das Propriedades Mecânicas de Amostras de Si_3N_4

Materiais baseados em nitreto de silício são fortes candidatos em aplicações à baixa e alta temperatura devido a sua alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmico, baixa densidade, alto módulo de elasticidade, alto coeficiente de condutividade térmica e alta resistência à oxidação. Entretanto, cerâmicas de Si_3N_4 possuem fragilidade inerente, baixa tenacidade à fratura e grande espalhamento na resistência mecânica, características típicas dos materiais cerâmicos. Embora considerável progresso tenha sido feito nos últimos anos no melhoramento dos processos de fabricação, das microestruturas e das propriedades mecânicas, os materiais baseados em Si_3N_4 ainda não alcançaram seu potencial máximo.

As propriedades mecânicas analisadas aqui foram aquelas medidas pela aplicação de carga, tais como resistência mecânica, dureza e tenacidade à fratura.

5.4.1 - Dureza de Si_3N_4

A dureza é um importante parâmetro frequentemente usado para definir as propriedades mecânicas de um material em escala microscópica, mas existe uma variação do valor de dureza com carga de teste aplicada. Em geral as medições mostram que a dureza do material tende a aumentar com a diminuição da carga [153,155,156,157]. A dependência da dureza pela carga, que é algumas vezes referida como efeito do tamanho da indentação (ETI), pode ser baseada em vários fenômenos, incluindo a carga para iniciar a deformação plástica, efeitos de superfície, recuperação elástica da indentação, a resolução óptica da lente objetiva usada, microtrincamento causado pela indentação, etc [155].

A Figura 5.25 apresenta os valores de dureza em função da carga aplicada (P), para as amostras analisadas. Cada ponto do gráfico representa a média de pelo menos 5 testes. Duas regiões distintas foram identificadas: dureza à baixa carga ($P < 30\text{N}$) e dureza à alta carga ($P > 30\text{N}$). Em condições de baixa carga foi identificado aumento da dureza com diminuição da carga que pode estar relacionado com o ETI. Acima desta carga o tamanho da indentação não influenciou no valor da dureza calculado, e a mesma se manteve constante. As principais contribuições para incerteza na medição da dureza em cerâmicas foram o trincamento e lascamento nas peças testadas durante ensaio.

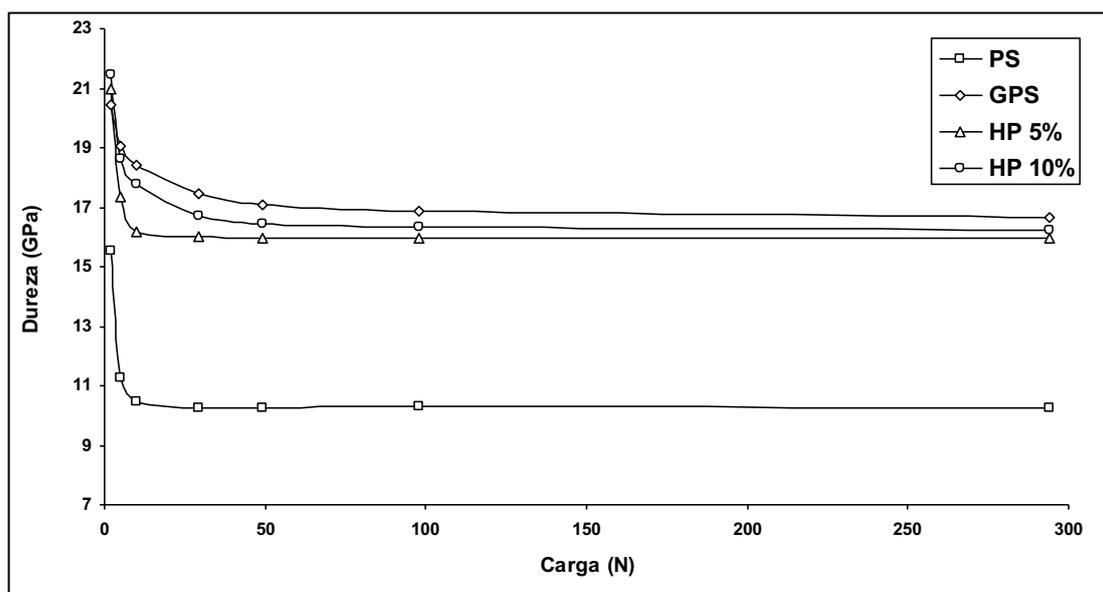


Figura 5.25 – Curva Carga vs. Dureza para Amostras Analisadas

A Figura 5.25 exemplifica a variação no valor de dureza aparente para vários níveis de carga. Entretanto, dureza é uma propriedade do material e, como tal, deve ser independente da carga. A dureza é uma das propriedades mais importantes de cerâmicas e é usualmente medida com cargas que variam de 1 a 9,8 N, algumas vezes mais altas que 98N para cerâmicas tenacificadas, como foi o caso dos materiais analisados aqui. A carga de teste usada para cálculo da dureza foi 98,07N (10 Kg).

Pode-se então supor, que a medição da dureza para altas cargas (> 98N), ou seja macrodureza, reduz a influência do ETI e permite uma aproximação da dureza verdadeira. Entretanto, o fato da macrodureza ser independente da carga está associado com trincamento excessivo ao redor e / ou abaixo da indentação.

Segundo Xie *et al.* [172], os resultados de microdureza (abaixo de 2N) apresentam pequena dependência da carga aplicada. Entretanto, esses valores de dureza são superiores aos dados de dureza “verdadeira” obtidos sob cargas altas. Neste trabalho, as indentações realizadas em condições de microdureza apresentaram baixo contraste em Microscópio Óptico e Microscópio Eletrônico de Varredura e, portanto, não foram discutidas. Somente acima de uma certa carga de indentação mínima que conduziu a uma impressão Vickers “bem desenvolvida” os dados de dureza foram considerados.

O aumento da carga de teste, apesar de ter estabilizado o valor da dureza aparente, gerou aumento de trincamento, o que por sua vez, permitiu elevação do espalhamento nos resultados. Tentando minimizar esses efeitos negativos, estabeleceu-se um balanço entre indentações suficientemente grandes e trincamento suficientemente pequeno. Foram calculados coeficientes de variação para cada nível de carga. O menor coeficiente, 1,2%, referiu-se à carga de 98,07 N. Esta carga foi considerada a ideal para os materiais analisados.

5.4.2 - Resistência Mecânica à Flexão de Si_3N_4

A tenacidade à fratura e a resistência mecânica são muito sensíveis à microestrutura. Quando nitreto de silício é sinterizado a partir de pó predominantemente $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, o material resultante são grãos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ alongados com alta resistência mecânica, alta tenacidade à fratura e fratura intergranular. Estudos relacionando microestrutura, resistência mecânica e tenacidade à fratura concluíram que a morfologia, tamanho e razão de aspecto dos grãos alongados controlam a resistência mecânica e a tenacidade à fratura.

A resistência mecânica à flexão das amostras analisadas nesta pesquisa é apresentada na Figura 4.19 (Capítulo 4) e Tabela 4.4. A resistência mecânica média para os 3 materiais mais resistentes (GPS, HP 5% e HP 10%) ficou próxima a 820 MPa, com destaque para a amostra HP 5% que apresentou maior resistência mecânica média, 863,5 MPa. O comportamento tensão-deformação de todos os materiais foi completamente frágil, como pode ser verificado em algumas curvas apresentadas na Figura 5.26. A fratura foi catastrófica durante regime elástico sem qualquer deformação plástica, apesar da adição de whiskers e tenacificação “in situ”. A porção inicial das curvas apresentadas na Figura 5.26 não foi completamente linear por causa de acomodações no sistema.

A amostra HP 5% apresentou resistência mecânica superior à amostra HP 10%. Esse resultado pôde ser explicado pelo tamanho médio de grãos na amostra HP 5% (1,0 μm) ter sido menor que o tamanho médio de grão na amostra HP 10% (1,37 μm). O maior volume de whiskers adicionados à amostra HP 10% possivelmente foi o responsável por essa diferença nos tamanhos dos grãos. Grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grandes

podem agir como locais de iniciação de trinca e, portanto, diminuir a resistência mecânica à flexão. Entretanto, se o tamanho de grão foi a característica microestrutural governando a resistência mecânica, a amostra PS (tamanho médio de grão de $0,58\mu\text{m}$) deveria apresentar uma resistência mecânica superior às demais; mas, não foi isto que ocorreu, a resistência mecânica dessa amostra foi próxima a 533 MPa. Esse resultado demonstrou que são complexas as interações entre as características microestruturais governando a resistência mecânica. Para a amostra PS outros fatores devem ser considerados para justificar o baixo valor da resistência mecânica, dentre eles, a morfologia do grão $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, a distribuição do tamanho de grão e, principalmente, a técnica de sinterização adotada para este material. Normalmente, o aumento da resistência mecânica requer grão fino e microestrutura homogênea.

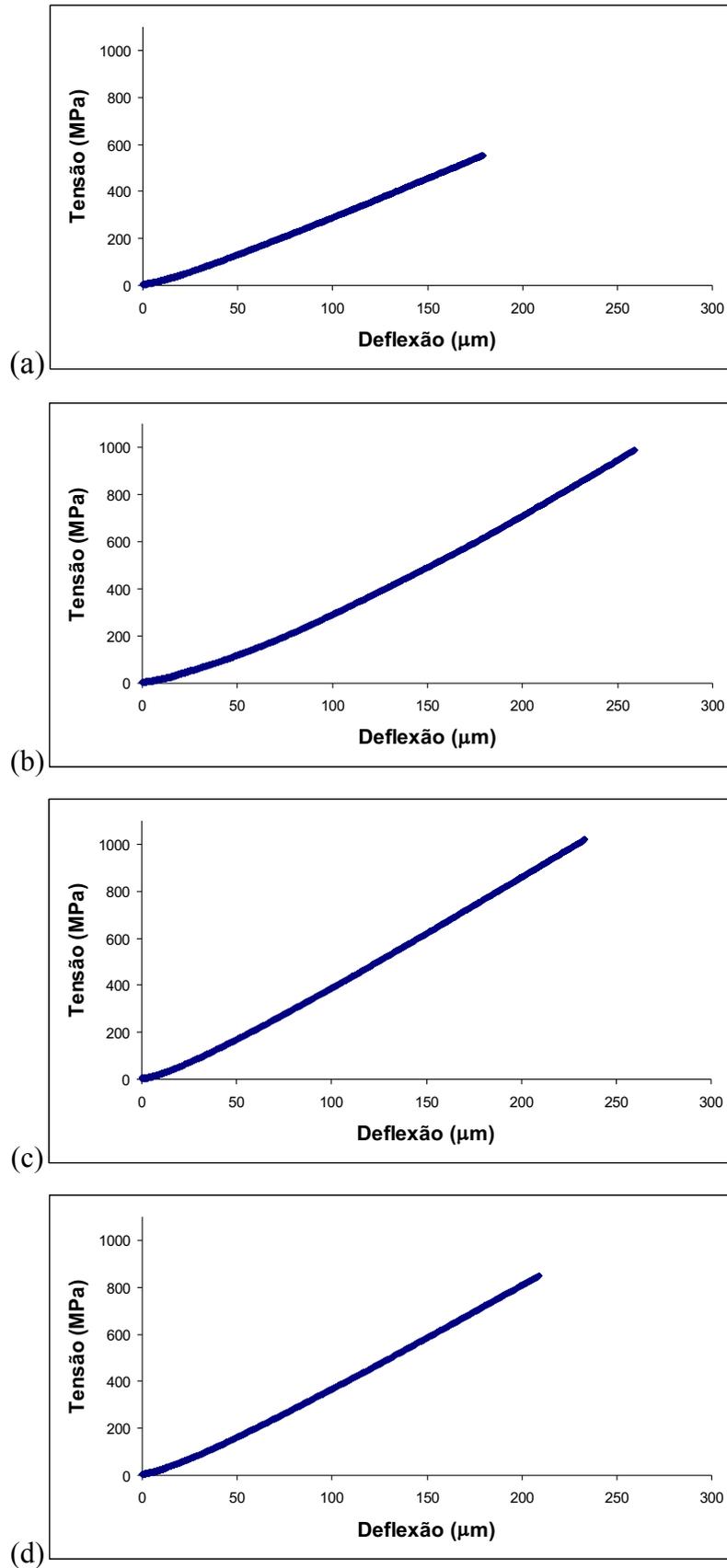


Figura 5.26 – Curvas Típicas Tensão-Deflexão para: (a) Amostra PS, (b) Amostra GPS, (c) Amostra HP 5% e (d) Amostra HP 10%

5.4.2.1 - Fratografia Após Ensaio de Resistência Mecânica à Flexão

Em materiais frágeis como cerâmicas, a fratura inicia de uma localização única chamada origem da fratura, que pode ser uma descontinuidade tal como uma falha ou um defeito desenvolvido a partir de processos mecânicos, químicos ou térmicos que agirão como concentradores de tensão localizados. Sob uma tensão crítica específica aplicada, a trinca iniciará dos locais de defeito e propagará, criando marcas características sobre as superfícies de fratura [180]. Fratografia, o estudo da topografia da superfície de fratura, é frequentemente usada em análise de falha de cerâmicas e metais para identificar a origem da fratura e para caracterizar aspectos da fratura. A fratografia tem sido usada como uma ferramenta na pesquisa de materiais metálicos há 30 anos ou mais [181]. Há alguns anos, fratografia tem tido um amplo campo de aplicações na análise de fratura de materiais frágeis. Entretanto, conclusões diretas sobre aspectos fundamentais como mecanismos de fratura e propagação de trinca são escassos. Na maioria dos casos, dispositivos e métodos para quantificação de superfícies são descritos por poucos exemplos demonstrando onde a técnica pode ser aplicada.

Um aspecto problemático de materiais cerâmicos é o grande espalhamento na resistência mecânica causado pela população de micro-defeitos, que é característico desses materiais. Os micro-defeitos são estatisticamente distribuídos pelo tipo, forma, orientação, posição e tamanho dentro da amostra [182].

O grau para o qual materiais cerâmicos podem resistir a carregamento sem fraturar, depende da presença de defeitos tais como agregados, inclusões, porosidade e microtrincas. Mais especificamente, a capacidade de carregamento de carga de uma peça cerâmica é dependente da relação entre a distribuição de tamanho de defeito e distribuição de tensão na peça em consideração. Se defeitos de tamanho crítico existem em elementos de volume que são tencionados em um nível de tensão crítico ou acima, a fratura ocorrerá. Se esses mesmos defeitos estão presentes na peça cerâmica, mas não existem em elementos de volume que estão tencionados no nível de tensão crítica, esta parte da cerâmica não falhará.

Em duas amostras de nitreto de silício Sinterizadas sem Pressão (PS) foi verificado que a possível origem da fratura foram agregados distribuídos no volume do corpo de prova. Na Figura 5.27 é apresentado um agregado com diâmetro de aproximadamente 50 μm . A distância desse agregado à superfície de tração foi próxima a 280 μm (Figura 5.28). Não foi feito EDS dos agregados para verificar a exata

composição dos mesmos devido à indisponibilidade de equipamento, mas acredita-se que os agregados sejam formados por partículas ricas em silício.

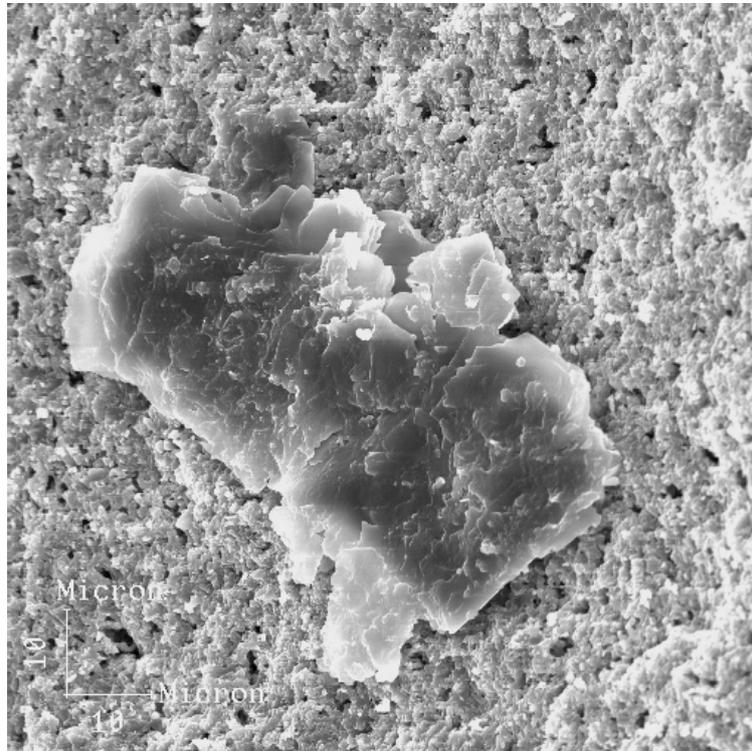


Figura 5.27 – Origem de Fratura em Amostra PS: Agregado

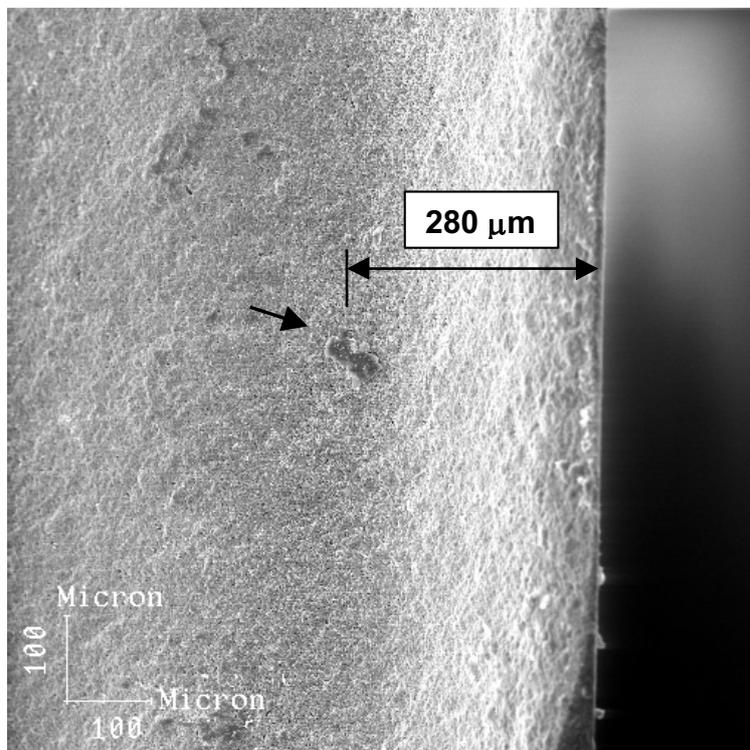


Figura 5.28 – Distância do Agregado à Superfície de Tração

A Figura 5.29 mostra agregado distribuído no volume do segundo corpo de prova analisado da amostra PS, com diâmetro de aproximadamente 100 μm , a distância de 292 μm da superfície de tração.

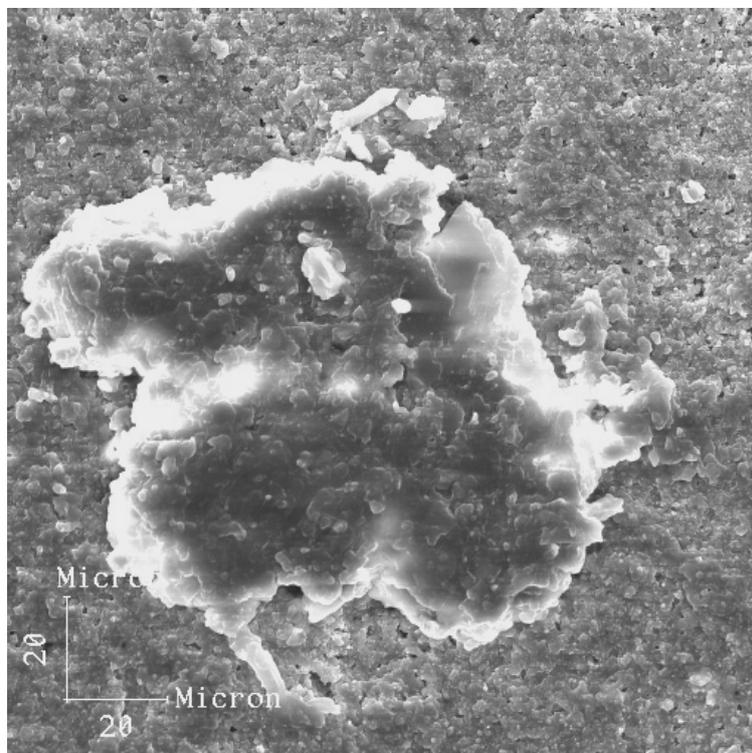


Figura 5.29 – Origem de Fratura em Amostra PS: Agregado

O aditivo Y_2O_3 tem a propriedade de aumentar a viscosidade da fase líquida formada durante sinterização. Nas amostras PS e GPS foram adicionados 5% (em peso) de Y_2O_3 . Um aumento na viscosidade da fase líquida pode ter reduzido a taxa de retração durante o estágio de rearranjo de partícula e também o transporte de material através do líquido. Isto pode explicar a ocorrência de alguma porosidade, que é evidente nas regiões de menor teor de fase intergranular, como ilustrado na Figura 5.30. Existe forte indicação que este poro, distribuído no volume do corpo de prova, seja a origem de fratura na amostra GPS. O poro, aproximadamente equiaxial, apresentou diâmetro próximo a 130 μm . A distância do poro à superfície de tração foi 530 μm , como verificado na Figura 5.31. Outra possível explicação para a porosidade interna diz respeito à distribuição não uniforme dos aditivos de sinterização durante a etapa de mistura. Entretanto, análise de imagem obtida da microestrutura das amostras sinterizadas por GPS indicou que a microestrutura global é bastante homogênea.

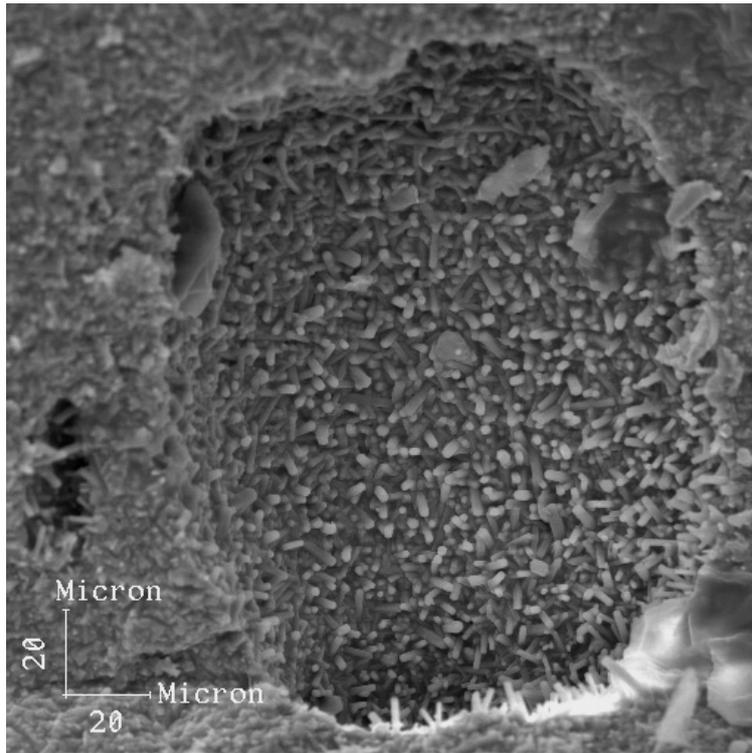


Figura 5.30 – Origem de Fratura em Amostra GPS: Poro

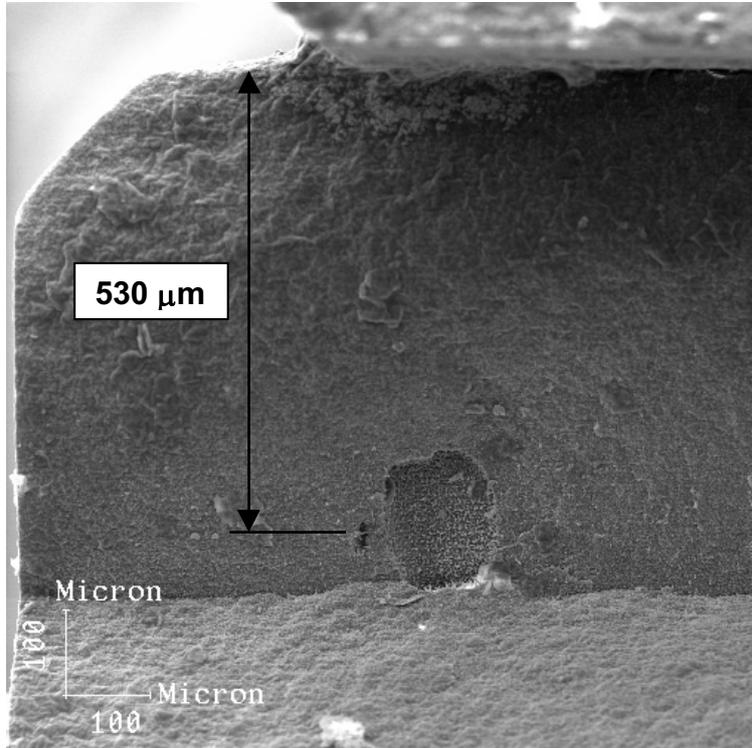


Figura 5.31 – Distância do Poro à Superfície de Tração

Os poros são usualmente danosos a resistência mecânica de cerâmicas, não somente porque reduzem a área da seção transversal sobre o qual a carga é aplicada, mas principalmente porque agem como concentradores de tensão.

Normalmente, as intensidades de tensão associadas com os poros são insuficientes para causar fratura. Fratura de poros é tipicamente ditada pela presença de outros defeitos em sua vizinhança imediata. Se os poros são esféricos, como em vidros, eles são menos danosos a resistência mecânica. Entretanto, se o poro é maior que os grãos ao redor, ele tem um efeito significativo sobre a resistência mecânica. Como analisado na Figura 5.30, o poro apresentou tamanho muitas vezes superior ao tamanho de grão da amostra e, pode ser considerado como o responsável pela fratura do corpo de prova.

Exame das superfícies de fratura das amostras Prensadas a Quente mostra que a maioria das fraturas originam-se em regiões com agregados e grãos grosseiros. Exemplo de região com agregados associados às falhas é mostrada na Figura 5.32 que representa amostra HP 10%. Esses agregados podem ter se formado pela aglomeração de partículas de Si_3N_4 durante mistura dos pós ou a presença de impurezas no pó inicial. Como resultado da diferença nos coeficientes de expansão térmico da matriz e dos agregados, tensões residuais podem ter sido desenvolvidas e, durante ensaio de resistência mecânica à flexão ter provocado a fratura.

A distância do agregado maior à superfície de tração é mostrada na Figura 5.33 (seta branca), e foi próxima a $330 \mu\text{m}$. É percebida também a presença de outros agregados menores indicados pelas setas pretas, que podem ter colaborado para a fratura ter ocorrido nesta região.

De forma similar, grãos grandes anisotrópicos, formados pelo exagerado crescimento de grão durante sinterização freqüentemente resultam em uma diminuição da resistência mecânica. Esses grãos grandes embutidos em uma matriz com grão fino podem agir como concentradores de tensões.

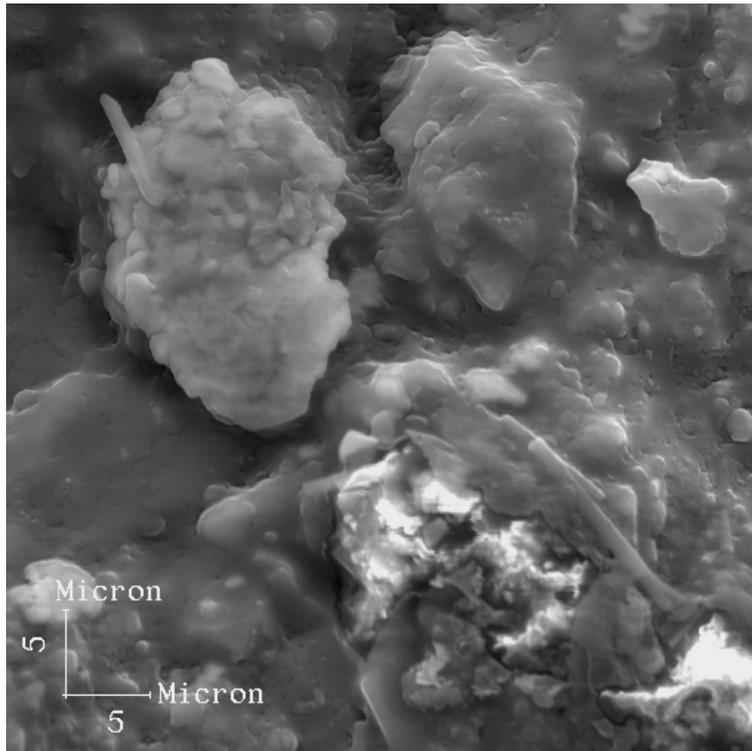


Figura 5.32 – Origem de Fratura em Amostra HP 10%: Agregado

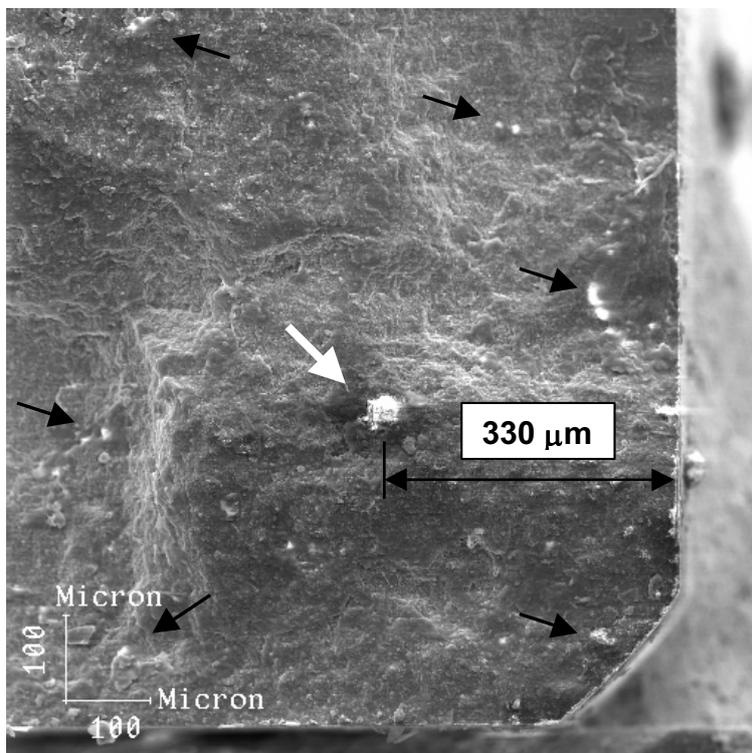


Figura 5.33 – Origem de Fratura: Localização do Agregado. Seta Branca (Agregado Maior), Setas Pretas (Agregados Menores)

Em uma das amostras Prensadas a Quente foi verificada a presença de uma trinca com mais de 300 μm de comprimento, distante 896 μm da superfície de tração. A abertura dessa trinca é verificada na Figura 5.34. A superfície de fratura exibiu grande quantidade de puxamento de grãos. Essa trinca deve ter sido formada durante a fratura do corpo de prova devido à alta energia elástica acumulada durante ensaio de resistência mecânica à flexão. Dificilmente essa trinca foi a responsável pela fratura, pois não é comum a ocorrência de trincas tão longas no volume do corpo de prova.

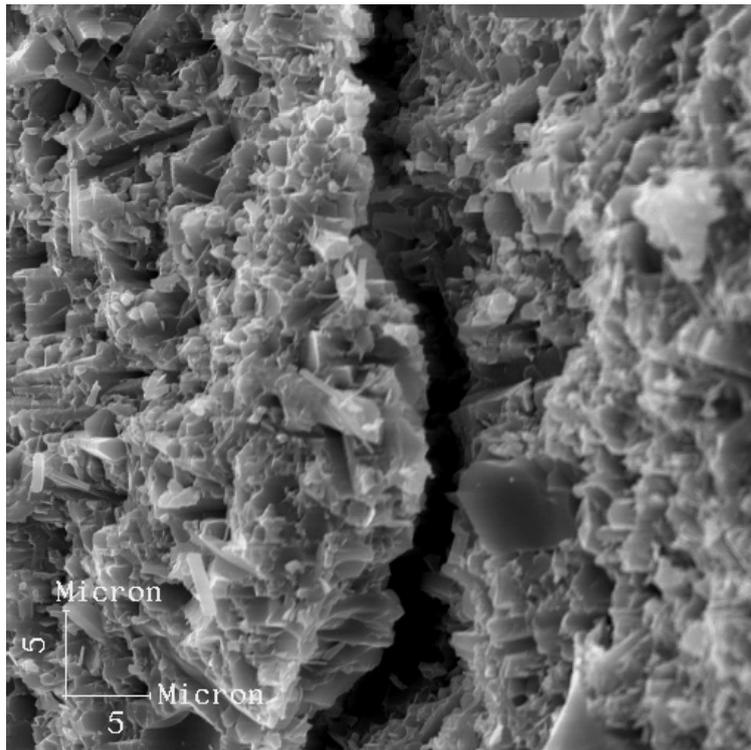


Figura 5.34 – Trinca Desenvolvida após Fratura em Amostra HP 10%

Defeitos superficiais podem ser introduzidos em amostras de Si_3N_4 durante usinagem (retífica) ou por dano accidental da superfície durante manipulação. Durante retífica, as partículas abrasivas podem agir como indentadores que introduzem defeitos na superfície. A Figura 4.22 (Capítulo 4) apresenta uma irregularidade na borda da superfície de tração, com diâmetro de aproximadamente 40 μm , que pode ter contribuído para a fratura em tal região. A amostra analisada foi Prensada a Quente com 5% de whiskers. Entretanto, essa irregularidade pode ter sido formada durante a fratura do corpo de prova. É comum que parte do corpo de prova estilhaasse durante a fratura, devido à grande quantidade de energia elástica acumulada.

Multiplicidade de tipos de fratura em um corpo de prova são comuns para cerâmicas de alta resistência mecânica que armazenam grandes quantidades de energia elástica durante o teste. Durante a falha, esta energia é liberada e reflete da parte de trás das superfícies de tração através do corpo do material causando fraturas adicionais. A Figura 5.35 mostra muitos tipos de fraturas e trajetórias das trincas em alguns corpos de prova em flexão a 4 pontos. A seqüência de propagação da trinca ajudou no discernimento das superfícies de fratura primárias. A ramificação da trinca permitiu determinar a direção de propagação da mesma.

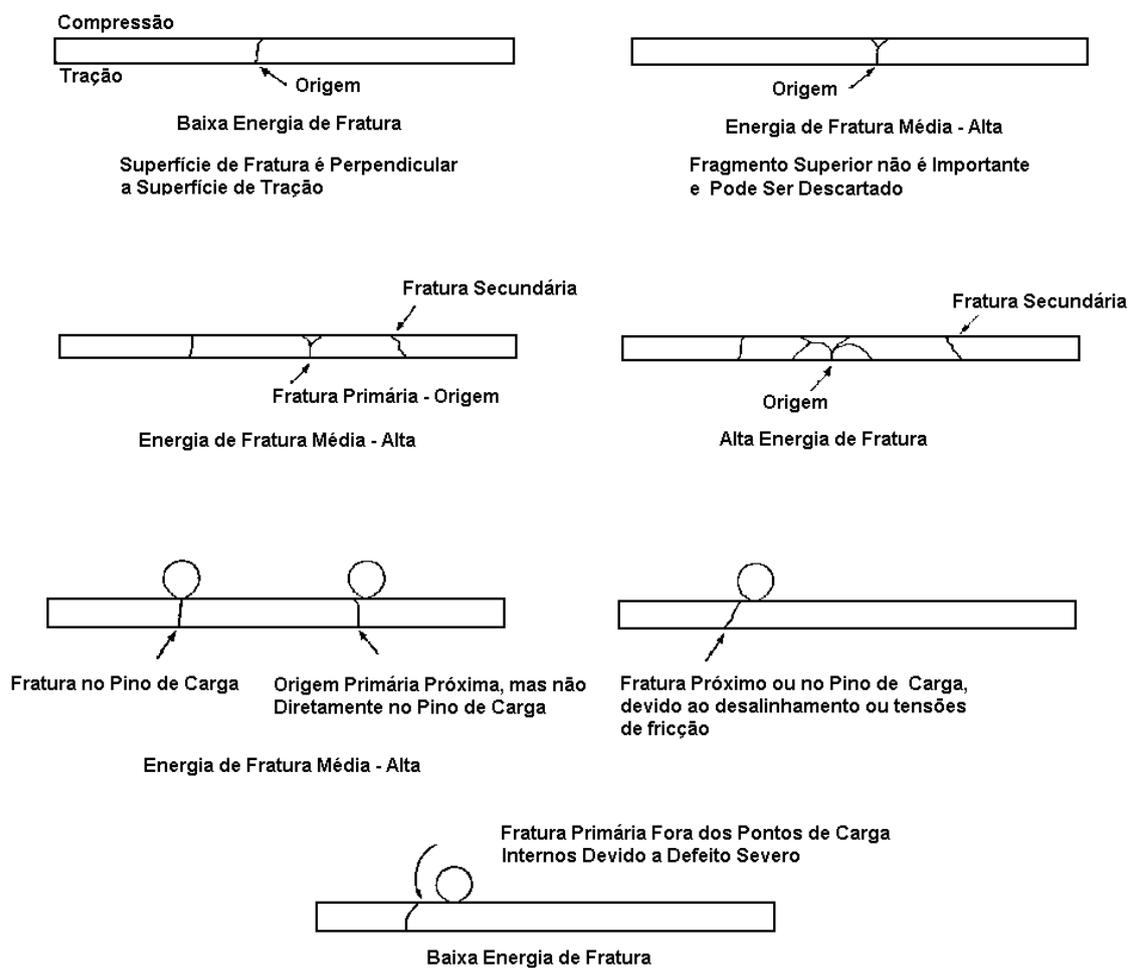


Figura 5.35 – Tipos de Fratura e Trajetória de Trincas [164]

Análise fratográfica foi combinada com a mecânica de fratura para avaliação da origem da fratura de corpos de prova. Estimativa do tamanho da origem (2a) foi obtida via cálculo através dos dados de tenacidade à fratura (K_{Ic}) e resistência mecânica à flexão (S) através da equação [164,183,184,185]:

$$a = \left[\frac{K_{Ic}}{S.Y} \right]^2$$

Onde Y é fator de forma para intensidade de tensão associado ao defeito. O valor de Y para geometria esférica (circular) é 1,13. No caso de geometria elíptica, Y vale 1,26. Esses fatores de forma de intensidade de tensão são para corpos de prova carregados em tração direta. Entretanto, podem ser usados para origens em corpos de prova carregados sob flexão, desde que as origens de fratura sejam pequenas relativas a seção transversal do corpo de prova [164].

Segundo norma ASTM C-1322 se a comparação do tamanho da origem de fratura estimada através da equação anterior com o tamanho da origem obtida através de micrografia em Microscópio Eletrônico de Varredura estiver dentro de um fator de 2 ou 3, a origem de fratura estimada através da equação está coerente. Extensão estável de trinca, curva-R ascendente, tensões residuais ou variações locais na tenacidade à fratura são parâmetros que podem interferir no tamanho da origem estimada através da equação.

Segundo Jenkins *et al.* [113], para cerâmicas frágeis com tenacidade à fratura menor que 10 MPa.m^{1/2} os tamanhos de origens de fratura são pequenos, da ordem de 10 a 50 µm.

Para as amostras analisadas (PS, GPS, HP 5% e HP 10%) foram estimados os tamanhos da origem de fratura através da equação anterior. Os resultados desses cálculos e os resultados de medições reais do tamanho das origens feitas nas superfícies de fratura são apresentados na Tabela 5.5. No cálculo da origem de fratura para a amostra PS, foi adotado Y igual a 1,26 devido à forma da amostra se assemelhar a uma elipse (Figura 5.29). Para a amostra GPS, Figura 5.30, foi adotado comportamento similar ao anterior, Y igual a 1,26. As amostras HP 5% (Figura 4.22) e HP 10% (Figura 5.32) apresentam forma mais próxima a circular, portanto, foi adotado Y igual 1,13. O valor da tenacidade à fratura usado na equação para o cálculo do tamanho da origem para todas as amostras foi a média de K_{Ic} dos 5 corpos de prova analisados pela técnica CNB (Tabela 4.7). O valor de resistência mecânica à flexão usado na equação representa a resistência do próprio corpo de prova fraturado.

A análise da Tabela 5.5 mostrou que os resultados de tamanho da origem de fratura medido e tamanho de origem calculado estão coerentes para as amostras PS e GPS, levando em consideração os fatores de multiplicação 2 ou 3 recomendados pela norma ASTM C-1322. O mesmo não se aplicou às amostras HP 5% e HP 10% que apresentaram valores de tamanho de origem medido 3 a 4 vezes menores que os valores calculados. Possível explicação para esse fato, é que a origem de fratura não foi somente o agregado indicado, mas a soma dos agregados na superfície de fratura, como pode ser observado na Figura 5.33 para amostra HP 10%. A mecânica de fratura é baseada em uma origem única governando o processo de fratura, enquanto uma população de defeitos pode ser responsável pelo processo de fratura. Se a distribuição de tamanho de defeitos for usada na equação, no lugar da origem principal, a diferença mostrada na Tabela 5.6 deverá ser menor. Quanto a amostra HP 5%, pode ser sugerido que a origem de fratura não foi o defeito superficial (irregularidade) mostrado na Figura 4.29. Novas análises deverão ser feitas para identificação da origem. Em amostras HP 5% também foram verificados agregados, mas em menor número e menor volume que na amostra HP 10%.

Tabela 5.5 – Comparação Entre Valores Medidos e Calculados das Origens de Fratura

Amostra	Técnica de Sinteriz.	Tamanho da Origem de Fratura (μm)	
		Medido	Calculado
Comp. 1	PS	100	74,9
Comp. 2	GPS	130	92,0
Comp. 3	HP 5%	40	129,4
Comp. 4	HP 10%	50	190,6

5.4.3 - Tenacidade à Fratura de Si_3N_4

Tenacidade à fratura é uma das principais propriedades mecânicas que freqüentemente limita a aplicação de cerâmicas estruturais. Pesquisas nesta área têm sido em duas direções: desenvolvimento de um método confiável e simples para medir a tenacidade à fratura, e o estudo da correlação entre características microestruturais e a

tenacidade à fratura à temperatura ambiente. Nos tópicos seguintes são apresentadas as técnicas usadas para avaliar a tenacidade à fratura de amostras de nitreto de silício.

5.4.3.1 - Método de Fratura por Indentação

Os resultados de tenacidade à fratura obtidos pelo método de fratura por indentação são mostrados na Figura 4.23 (Capítulo 4) e a média desses resultados na Tabela 4.5. O melhor desempenho entre as amostras analisadas nesta pesquisa foi da amostra HP 10% (K_c de $6,29 \text{ MPa.m}^{1/2}$). A amostra HP 5% apresentou tenacidade à fratura ligeiramente menor, $5,91 \text{ MPa.m}^{1/2}$. O pior resultado foi da amostra PS, $4,13 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Deve ser mencionado que pequenas variações na tenacidade à fratura, tal como aumento de 4 para $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, é considerado um significativo melhoramento para materiais cerâmicos.

Foi observado que a adição de whiskers resultou em um aumento na tenacidade à fratura, devido possivelmente aos mecanismos de tenacificação: ponteamento de trinca, deflexão de trinca e puxamento de grãos.

A anisotropia na tenacidade à fratura perpendicular e paralela à direção de prensagem a quente não foi avaliada neste trabalho. Entretanto, segundo Chu [56] acima de 10 % de whiskers existe uma redução nesta anisotropia que pode ser atribuída a uma perda de orientação preferencial devido à aglomeração de whiskers.

Após o procedimento de indentação em Durômetro Shimadzu, foi verificada a formação de dois tipos distintos de trincas na superfície do material: trincas radiais (também referidas como trincas Palmqvist) que foram iniciadas nos ápices da marca de indentação, propagando radialmente e trincas medianas (ou Half-penny) que foram iniciadas pelos campos de tensão de tração sub-superficiais diretamente abaixo da marca de indentação. Para distinguir entre esses dois sistemas de trincas, foi seguido um critério baseado na razão entre o comprimento da trinca (c) e metade da diagonal indentada (a) proposto por Niihara *et al.* [186]: a trinca por indentação Palmqvist ocorre quando c/a for menor que 2,5; a trinca Half-penny quando c/a for maior que 2,5. A Figura 5.36 é uma representação esquemática da seção transversal e de topo dos dois tipos mais comuns de sistemas de trincas produzidos por indentador Vickers.

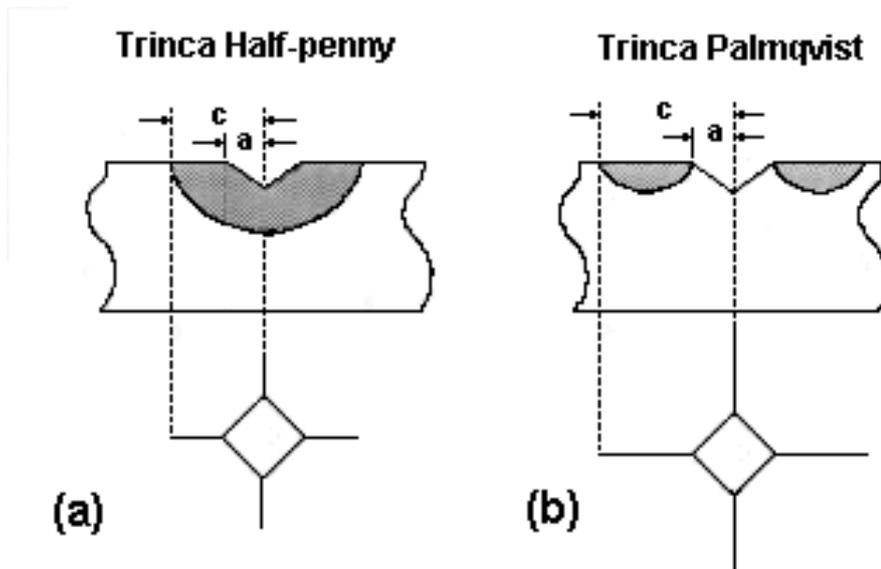


Figura 5.36 – Sistemas de Trincas Desenvolvidas por Indentador Vickers. (a) Vista Lateral e de Topo de uma Trinca Half-penny. (b) Vista Lateral e de Topo de uma Trinca Palmqvist

Com objetivo de tentar exemplificar a região de transição de trinca Palmqvist para trinca Half-penny para as amostras GPS e HP 10% foi plotada a curva de $\ln(P/c^{3/2})$ em função de c/a para diferentes cargas de indentação (P), mostrada na Figura 5.37. A região onde a curva de tendência muda de inclinação foi considerada como região de transição de trinca Palmqvist para trinca Half-penny. Foram escolhidas somente as amostras GPS e HP 10% para discussão por considerá-las representativas de todas as amostras analisadas quanto ao tipo de aditivo e técnica de sinterização.

As cargas de indentação empregadas foram baixas com o propósito de se fazer a completa avaliação do tipo de trinca. Acredita-se que para uma dada carga de indentação, existe uma transição no tipo de trinca de Palmqvist para Half-penny e o parâmetro $(P/c^{3/2})$ pode ser um parâmetro característico para estabelecer essa transição.

Os materiais analisados nesta pesquisa exibiram ambos os tipos de trincas dependendo do valor da carga aplicada durante indentação. O sistema de trinca Palmqvist ocorreu para baixas cargas ($\leq 49,03$ N) enquanto a trinca Half-penny ocorreu para altas cargas ($\geq 98,07$ N). Esta região compreendida entre as duas cargas citadas representa a região de transição.

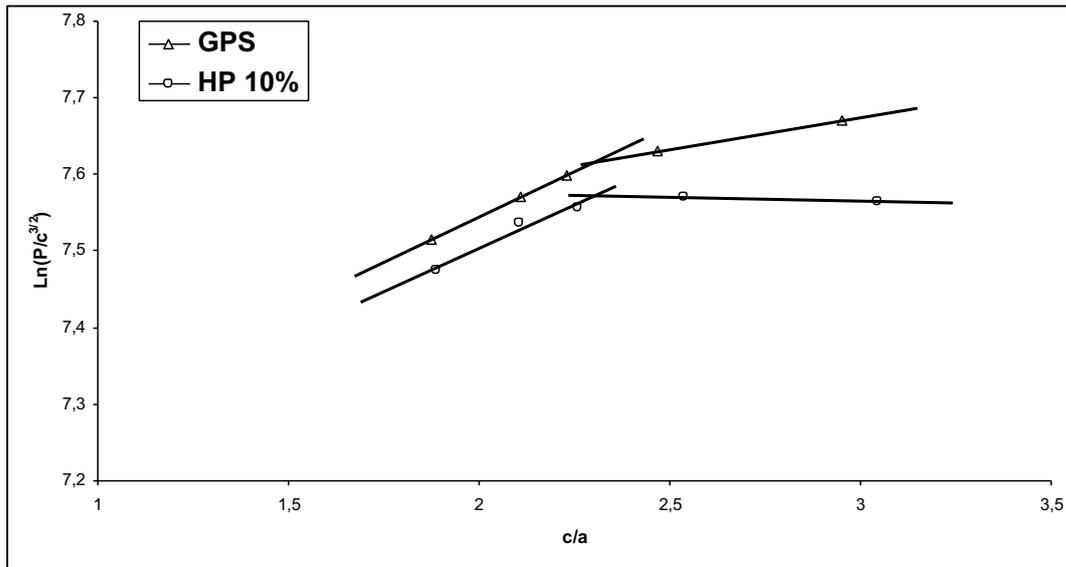


Figura 5.37 – Curva $\ln(P/c^{3/2})$ vs. c/a

O método de fratura por indentação tem caído em descrédito nos últimos anos devido aos numerosos problemas associados com a técnica. Primeiro, existe incerteza sobre o comprimento da trinca medida no microscópio óptico; qualquer abertura da trinca menor que a resolução do microscópio não pôde ser considerada. Segundo, a incerteza associada às diferentes equações disponíveis propostas para os cálculos. Além disso, as constantes presentes nessas equações são estritamente empíricas, determinadas por um ajuste de dados para cerâmicas policristalinas. Em terceiro lugar, existiram incertezas fundamentais no procedimento por causa da natureza anisotrópica do cristal. Todos esses fatores contribuíram para preocupação com respeito à precisão desta técnica. Esta combinação de fatores ainda não permitiu que a mesma fosse normalizada.

5.4.3.2 - Método de Viga Entalhada em V em um Único Lado

O maior obstáculo em testes de tenacidade à fratura de cerâmicas é a introdução de trincas agudas reprodutíveis e mensuráveis nos corpos de prova. Em metais, trincas por fadiga são iniciadas e crescem de uma maneira controlada, mas isso é muito difícil, se não impossível, em amostras cerâmicas [122].

Nesta tese houve sucesso na introdução de entalhe na forma de V muito agudo nas amostras analisadas. O método adotado foi o semi-manual: lâmina de navalha presa em uma plaina com movimento retilíneo e constante, o que permitiu que tensões

residuais fossem praticamente eliminadas, devido ao entalhe interno ter sido submetido a um procedimento de polimento em lugar de um corte.

A Figura 5.38(a) mostra a geometria de um entalhe em V obtido por técnica SEVNB e a respectiva imagem em alta ampliação da raiz do entalhe (Figura 5.38(b)). As imagens foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

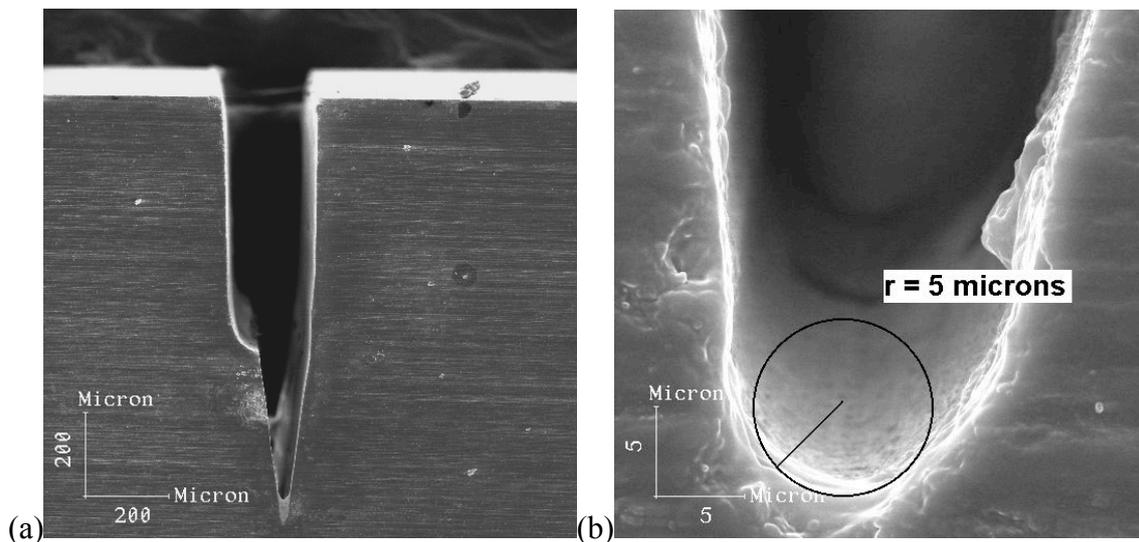


Figura 5.38 – Micrografia de Entalhe em V: (a) Tamanho Normal (b) Ampliação da Raiz do Entalhe

Kübler [187] comprovou experimentalmente que os valores de tenacidade à fratura medidos por método de Viga Entalhada em V em um Único Lado podem ser comparáveis com outros métodos se o raio da raiz (também chamado raio crítico) do entalhe for menor que aproximadamente duas vezes o tamanho do maior elemento característico da microestrutura, por exemplo: tamanho de grão. Neste trabalho, o tamanho (comprimento) máximo do grão para de Si_3N_4 sinterizado por PS foi próximo a $3 \mu\text{m}$, sinterizado por GPS e HP (HP 5% e HP 10%) próximo $4 \mu\text{m}$. Para a maioria dos entalhes, o raio da raiz foi menor que duas vezes o tamanho de grão. Portanto, o valor da tenacidade à fratura deve ser, de fato, representativo do material. Entretanto, a tenacidade à fratura aparente pode ser maior (superestimada) se o raio da raiz do entalhe for superior ao recomendado [93]. A Figura 5.39(a) apresenta um exemplo de raio da raiz do entalhe maior que o crítico para este material, portanto, o valor da tenacidade à fratura para este caso deve ter sido superestimado. A Figura 5.39 apresenta micrografias de corpos de prova HP 10% submetidos a abertura de entalhe em V.

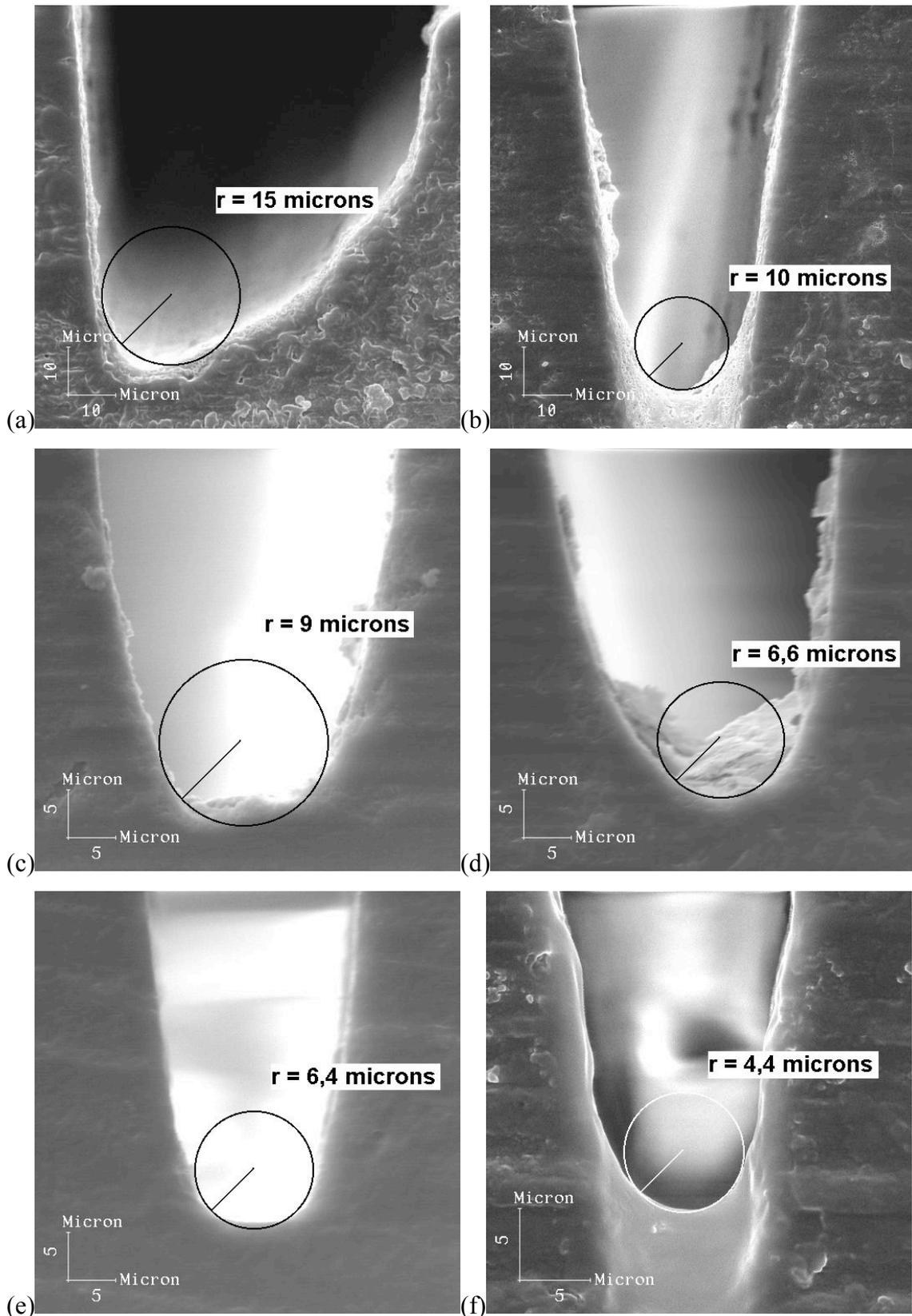


Figura 5.39 – Micrografias de Entalhe em V para Amostra HP10% Obtidas por MEV

A variação dos valores de tenacidade à fratura como uma função do raio da raiz do entalhe para os corpos de prova GPS e HP 10% é apresentada na Figura 5.40. A

análise dos resultados apresentados nesta Figura mostrou que uma diminuição no raio da raiz do entalhe em V conduziu a uma ligeira diminuição nos valores de tenacidade à fratura para Si₃N₄ GPS, representado pela pequena inclinação da curva, 3,5°. Quanto a amostra HP 10%, foi verificado comportamento similar, com inclinação ainda menor, 2°. A variação entre o maior e menor valores de tenacidade à fratura para amostra GPS ficou próximo a 9% e para a amostra HP 10% ficou em 2%, ambas dentro do que foi considerado erro experimental.

No trabalho de Gogotsi [93] a curva tenacidade à fratura vs. raio da raiz do entalhe para Si₃N₄ Sinterizado sob Pressão Moderada de Gás aplaina na proximidade dos raios da raiz do entalhe pequenos. Segundo Gogotsi somente para raios da raiz do entalhe menores que 5 µm os valores de tenacidade à fratura para cerâmicas de Si₃N₄ se tornam constantes. Nesta tese, foi considerado que abaixo de 10 µm os valores de tenacidade à fratura foram constantes.

Foi verificado que raios maiores da ponta do entalhe ocorreram quando a lâmina não foi trocada periodicamente. Lâminas mais espessas (gastas) causam maior fricção no corpo de prova, o que pode permitir raios maiores na raiz do entalhe e a formação de trincas secundárias à frente da ponta da trinca principal. Sob a tensão aplicada externamente, tais trincas secundárias podem crescer com a trinca principal. Como resultado, ramificação da trinca pode ocorrer, causando maior quantidade de dissipação de energia. Isto pode ser refletido em elevação no valor de K_{Ic}.

Nas amostras onde o raio da raiz do entalhe foi maior que 10 µm (Figura 5.39(a)) possibilitou a formação de menor concentração de tensão à frente do entalhe, comparado a uma trinca realmente aguda (< 10 µm), implicando em maior carga necessária para estender a trinca e fraturar o material.

Em alguns corpos de prova, durante substituição da lâmina, ocorreram problemas na recolocação correta da mesma dentro do entalhe e foram polidos alguns entalhes adicionais. Esses corpos de prova foram descartados.

Foi verificado que o raio da raiz do entalhe dependeu da microestrutura do material, tipo de pasta de diamante (grit) e principalmente das condições da lâmina e alinhamento do corpo de prova em relação à lâmina. O tempo para abertura do entalhe para materiais mais duros (GPS, HP 5% e HP 10%) foi superior ao tempo para abertura do entalhe para o material mais macio (PS). O tempo gasto com as amostras mais duras foi 12 horas.

Nenhuma influência significativa do raio da raiz do entalhe abaixo de 10 μm pôde ser observada. Portanto, um raio da raiz menor que 10 μm foi escolhido como critério para aceitar ou rejeitar um resultado.

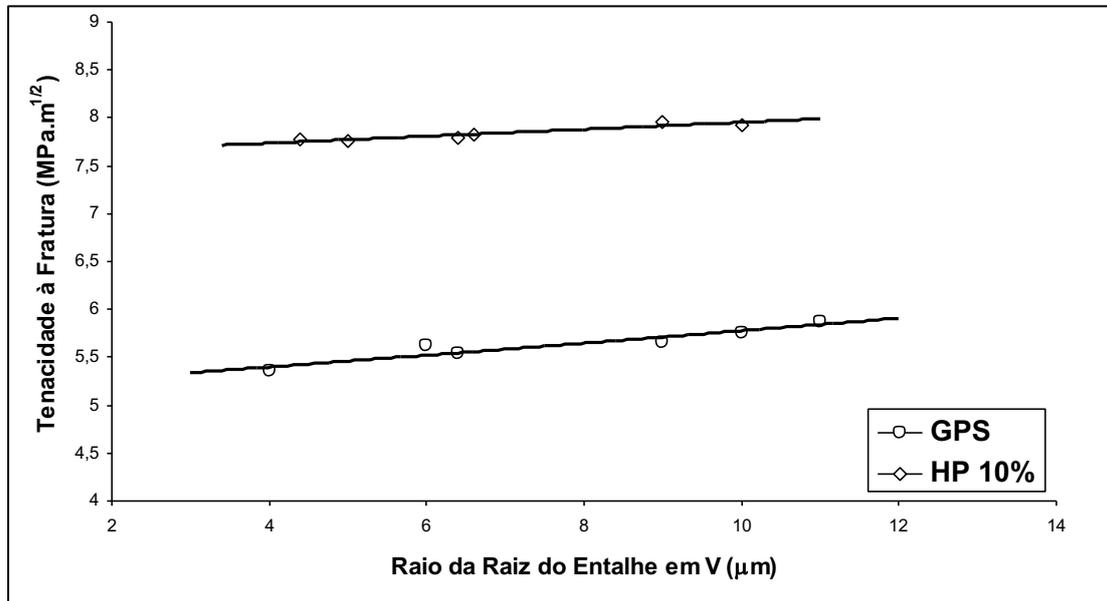


Figura 5.40 – Efeito do Raio da Raiz do Entalhe em V sobre os Valores de Tenacidade à Fratura para Si_3N_4 Sinterizado por GPS e HP

A técnica SEVNB apresenta algumas limitações: (i) algumas vezes o entalhe em V simula uma trinca aguda e algumas vezes não, (ii) atenção para a região de iniciação de trinca deve sempre existir, (iii) extensão estável de trinca pode ocorrer e se ela não for identificada, resultados errôneos poderão existir.

A avaliação de extensão estável ou instável de trinca foi possível pela análise da curva Carga vs. Deflexão. A Figura 5.41 apresenta tais curvas para algumas das amostras analisadas. Foi verificado para todas as amostras comportamento linear-elástico até a fratura, característico de extensão instável de trinca.

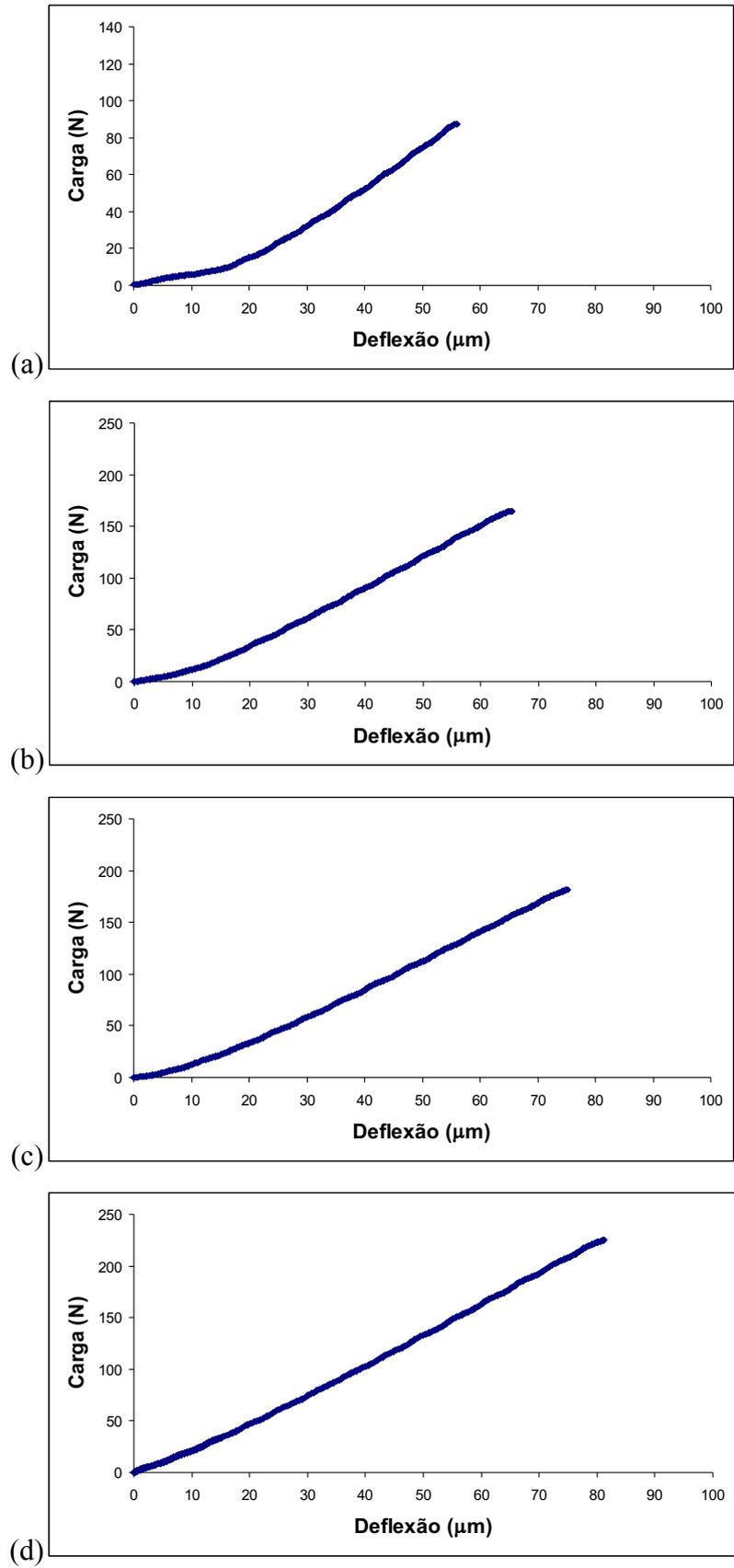


Figura 5.41 – Curvas típicas Carga-Deflexão para: (a) Amostra PS, (b) Amostra GPS, (c) Amostra HP 5% e (d) Amostra HP 10%

5.4.3.3 - Método de Viga Entalhada Chevron

Dentre as técnicas usadas para avaliar a tenacidade à fratura, a única padronizada foi a Viga Entalhada Chevron (ASTM C-1421). Nesta técnica, uma trinca desenvolve-se na ponta Chevron e estende-se estavelmente quando a carga for aumentada. A tenacidade à fratura foi determinada para a carga máxima sem necessidade da medição do comprimento da trinca.

A tenacidade à fratura medida pelo método CNB quando o material testado apresenta extensão de trinca estável (fratura estável) pode ser diferente daquela tenacidade medida quando o mesmo material apresenta extensão de trinca instável (fratura instável) [188]. Essa diferença pode ser mais pronunciada para materiais exibindo curva-R ascendente [189]. Portanto, deverá ser determinado o tipo de extensão de trinca antes do cálculo de K_{Ic} .

O método CNB requer fratura estável para validar o teste. O procedimento usado para detectar essa estabilidade consistiu em registrar a carga aplicada durante o teste de fratura como uma função de dois parâmetros. Primeiro, em função do deslocamento do atuador, segundo, em função da deflexão na face contrária ao entalhe no corpo de prova. Embora, seja mais simples e imediato o uso do deslocamento remoto do atuador (1º parâmetro), este deslocamento pode não ser sensível o suficiente para detectar extensão de trinca estável criando dúvida se o teste CNB foi estável ou não.

Medição da deflexão na face contrária ao entalhe permitiu grande sensibilidade para detecção do crescimento estável da trinca. Em alguns casos, a medição do deslocamento do atuador não indicou propagação de trinca estável, o que invalidou o teste, mas, analisando a medição da deflexão do corpo de prova usando um LVDT, verificou-se que a curva era indicativa de fratura estável, o que tornou o teste válido. A Figura 5.42 apresenta curvas Carga vs. Deflexão para algumas das amostras de nitreto de silício analisadas. Foi verificado nos diagramas que o início da curva foi linear seguido pela diminuição da inclinação enquanto o crescimento da trinca estável aconteceu.

Outras condições para aceitação do teste foram: (i) a ponta do entalhe Chevron ficasse sobre a linha de centro transversal dentro de $0,02 B$, (ii) a diferença entre a_1 e a_2 (veja Figura 3.14) não fosse maior que $0,02 W$ e (iii) a trinca formada a partir do entalhe desvie da linha de centro em um máximo de $0,3 t$.

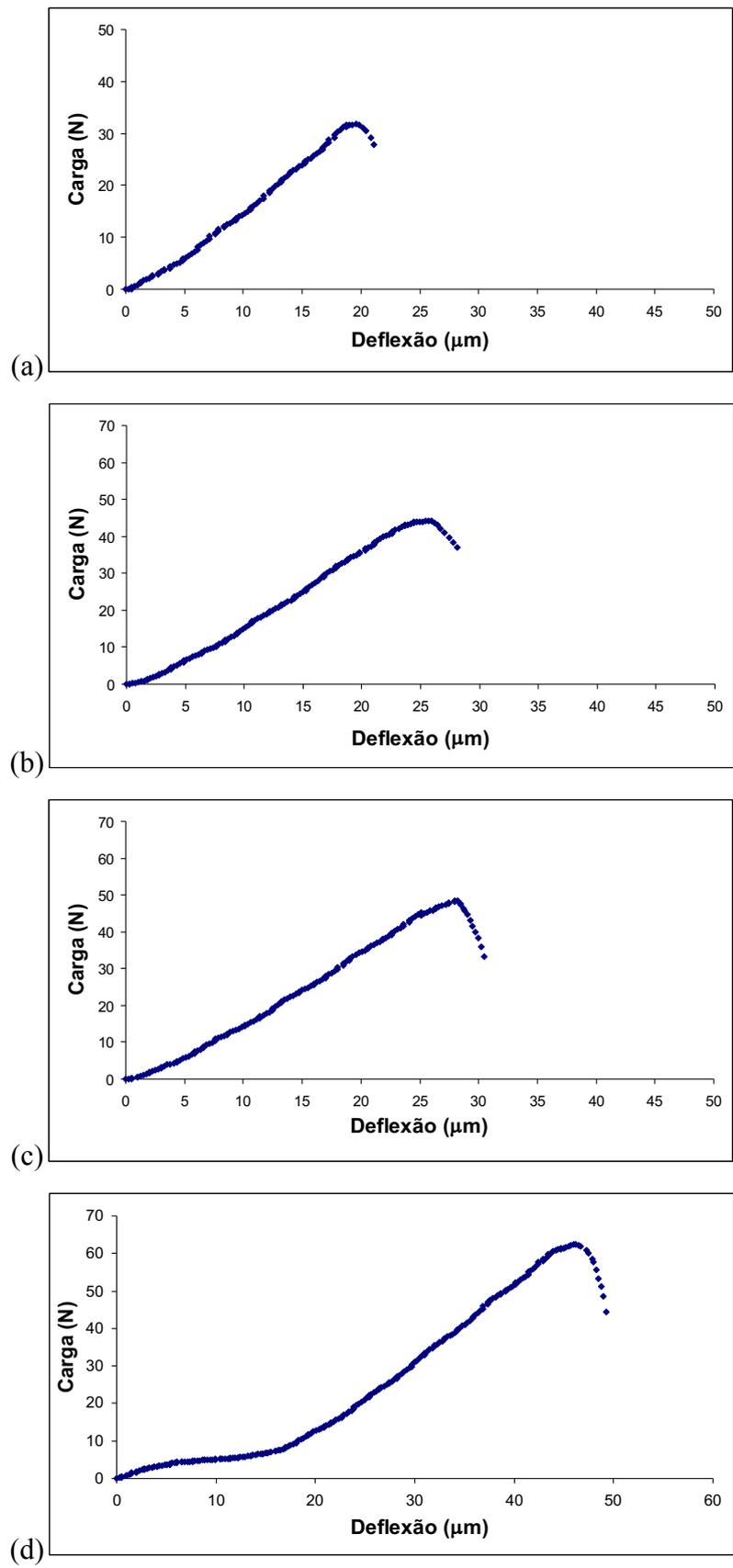


Figura 5.42 – Curvas Típicas Carga-Deflexão para: (a) Amostra PS, (b) Amostra GPS, (c) Amostra HP 5% e (d) Amostra HP 10%

A Figura 5.43 representa curva Carga vs. Deflexão para uma das amostras HP 10% testadas. A propagação da trinca foi instável, caracterizado pela linearidade da curva acompanhada por fratura catastrófica, o que não constitui um teste CNB válido e o resultado deste teste foi descartado.

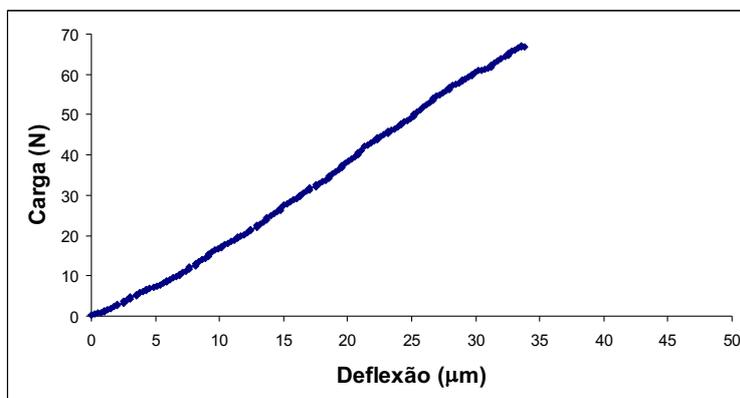


Figura 5.43 – Curva Carga-Deflexão para uma Amostra HP 10%

5.4.3.4 - Comparação entre as 3 Técnicas de Avaliação da Tenacidade à Fratura

Pela análise dos resultados obtidos, verificou-se que testes diferentes podem resultar em valores diferentes de K_{Ic} . Existem 3 razões para isso: (i) as dimensões das amostras foram muito pequenas, comparadas a zona de processo, que é a zona a frente da ponta da trinca, (ii) as tensões internas geradas durante usinagem (retífica) dos corpos de prova podem não ter sido suficientemente relaxadas antes que a medição fosse feita, (iii) a ponta da trinca pode não ser aguda o suficiente. Como discutido anteriormente, se a ponta da trinca não for aguçada, valores de K_{Ic} aparentemente superiores poderão ser obtidos. Deste modo, embora simples em princípio, a medição de K_{Ic} está carregada com armadilhas, e cuidado foi tomado para que dados confiáveis e precisos fossem obtidos.

A média dos resultados de tenacidade à fratura medidos pelas técnicas IF, SEVNB e CNB é mostrada na Tabela 5.6. Os valores de K_{Ic} avaliados pelas técnicas IF e SEVNB foram semelhantes, pelo menos para as amostras PS e GPS. Para as amostras HP 5% e HP 10% a discrepância entre as duas técnicas ficou próxima a 15%. Isso ocorreu, possivelmente, por causa do comportamento de curva-R das amostras

analisadas. Amostra com curva-R ascendente pode apresentar valores diferentes de tenacidade à fratura medidos por técnicas diferentes [30].

Comparando a tenacidade à fratura avaliada pela técnica SEVNB com a técnica CNB foi possível verificar que o valor medido por CNB foi maior para todas as amostras. Essa discrepância entre K_{Ic} (CNB) e K_{Ic} (SEVNB) nos materiais investigados pode ser atribuída à combinação de alguns fatores: (i) subestimação ou superestimação do tamanho dos defeitos ou entalhes inseridos no corpo de prova, (ii) presença de tensões residuais e (iii) curva-R plana ou ascendente. Segundo Quinn [190], baixos valores para SEVNB ocorrem provavelmente devido à extensão estável de trinca durante teste de fratura. Entretanto, para as amostras analisadas, foram checados os registros das curvas Carga vs. Deflexão para todas as amostras válidas e não foi confirmada extensão estável da trinca. O comportamento para todas as amostras foi linear-elástico até a fratura.

Para materiais que possivelmente apresentem curva-R ascendente (GPS, HP 5% e HP 10%), os três métodos de teste usados nesta pesquisa podem resultar em diferentes valores de tenacidade à fratura. Essas diferenças são devido à quantidade de extensão da trinca antes da carga de teste máxima. Para os materiais testados, os valores de tenacidade à fratura aumentaram na seguinte ordem: K_{Ic} (IF), K_{Ic} (SEVNB) K_{Ic} (CNB). Entretanto, os dados da literatura são insuficientes para estender essa afirmação para todos os materiais. Para o material PS, que possivelmente apresenta curva-R plana, os três métodos empregados para avaliação da tenacidade à fratura apresentaram valores próximos, como pode ser verificado na Tabela 5.6.

Os menores valores de tenacidade à fratura avaliados pela técnica IF em comparação com as demais podem estar relacionados: (i) à presença de campos de tensões residuais ao redor das indentações, (ii) à escolha errada da carga de indentação, (iii) às propriedades do material testado, (iv) ao trincamento lateral e/ou ramificação de trinca, (v) ao crescimento subcrítico de trinca e (vi) à escolha errada da equação para cálculo da tenacidade à fratura. A maior discrepância entre os valores de K_{Ic} medidos para um mesmo material (HP 10%) foi verificada pela comparação entre as técnicas IF e CNB. Essa discrepância foi próxima a 30% e pode ser atribuída ao grande espalhamento nos valores de tenacidade à fratura medidos por técnica IF.

Tabela 5.6 – Média da Tenacidade à Fratura para as Amostras Analisadas

Amostra	Técnica de Sinteriz.	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})			
		IF	SEVNB	CNB	ΔK_{Ic} (%)
Comp. 1	PS	4,13	3,78	4,27	11,5
Comp. 2	GPS	5,72	5,69	6,53	12,9
Comp. 3	HP 5%	5,91	6,83	7,30	19,0
Comp. 4	HP 10%	6,29	7,86	8,89	29,2

A microestrutura do nitreto de silício exerceu uma forte influência sobre a tenacidade à fratura. A amostra que apresentou maior média de tamanho de grão (~ 1,36 μm) e segunda maior média da razão de aspecto (~ 2,55) foi a amostra HP 10%. Tamanho de grão e razão de aspecto são as propriedades que mais influenciam a tenacidade à fratura e, possivelmente, foram as principais responsáveis pelos maiores valores de K_{Ic} da amostra HP 10% em relação às demais. A média dos valores de tenacidade à fratura para a amostra HP 5% foi cerca de 15% menor que a média dos valores de tenacidade para a amostra HP 10%, tomando em consideração as duas técnicas mais importantes e mais precisas, SEVNB e CNB. A amostra HP 5% apresentou média de tamanho de grão próximo a 1 μm e razão de aspecto ligeiramente superior à da amostra HP 10%, 2,59. Outra propriedade que afetou a tenacidade à fratura foi a densidade. A amostra HP 10% apresentou alta densidade, 3,18 g/cm^3 , a segunda maior dentre as amostras analisadas. Este resultado, aliado aos demais citados anteriormente, foram possivelmente os responsáveis pelos altos valores de tenacidade à fratura apresentado pela amostra HP 10%.

O tamanho de grão da amostra GPS foi 1,08 μm (segundo melhor resultado), entretanto, a razão de aspecto foi menor, próxima a 2,15, a pior entre as amostras analisadas. Possivelmente, este é o motivo da amostra GPS apresentar tenacidade à fratura cerca de 27% menor que a tenacidade à fratura da amostra HP 10% considerando as técnicas SEVNB e CNB. Apesar do alto valor de densidade, 3,22 g/cm^3 , a microestrutura do nitreto de silício sinterizado por GPS deve ser otimizada de maneira a obter maior razão de aspecto, o que possivelmente permitirá a obtenção de valores de tenacidade à fratura ainda maiores. Entretanto, não se podem negligenciar os efeitos da fase intergranular sobre as propriedades mecânicas.

A amostra PS apresentou tamanho de grão pequeno (média de 0,58 μm), razão de aspecto intermediária (2,39), baixa densidade 2,87 g/cm^3 e baixo módulo de elasticidade (~ 212 GPa), o que deve ter sido responsável pela tenacidade à fratura ser cerca de 48% menor que da amostra HP 10%, segundo técnicas SEVNB e CNB. Normalmente, aumento da tenacidade (tenacificação) requer uma microestrutura densa, com balanceamento entre tamanho de grão e razão de aspecto, o que não foi encontrado na amostra PS.

Dentre as 3 técnicas de avaliação da tenacidade à fratura, SEVNB e CNB foram consideradas comparáveis para caracterização das amostras de Si_3N_4 . Os métodos SEVNB e CNB foram considerados precisos e reprodutíveis devido ao baixo espalhamento dos resultados. A decisão sobre qual método usar deve ser baseada no conhecimento das limitações conceituais e dificuldades técnicas inerentes a cada técnica.

5.5 - Estimativa da Curva-R a Partir de Indentações

A maioria dos mecanismos de tenacificação para nitreto de silício surgiram da capacidade de interações microestrutura - trinca que protegeram uma trinca frágil de forças aplicadas externamente. Dependências intrínsecas de tais interações resultaram em características de tenacificação que variaram com a extensão da trinca. As designações genéricas usadas para especificar características de tenacidade à fratura dependentes da extensão da trinca são curva de resistência, comportamento de curva-R, comportamento de curva- K_R ou curva-T. Esses termos são usados de forma similar na literatura e diferem simplesmente se a resistência a fratura é especificada em termos de taxa de liberação de energia (curva-R) ou fator de intensidade de tensão (curva- K_R ou curva-T) [163]. Nesta tese, foi adotado o termo curva-R para exemplificar o aumento da tenacidade à fratura por indentações em função do comprimento da trinca.

O comportamento da curva-R foi estimado pela relação entre a tenacidade à fratura medida por método de indentações e o comprimento da trinca induzido pela indentações. O parâmetro adotado neste trabalho para caracterizar se o material analisado tem tendência a apresentar ou não comportamento de curva-R diz respeito a inclinação da curva. Se esta for maior que 1/3, estima-se que o material apresente característica de

comportamento de curva-R ascendente, se for menor que 1/3 característica de curva-R plana.

A resistência da trinca pode variar com a localização e comprimento da mesma. Portanto, pode-se esperar que exista a possibilidade das duas trincas associadas com a mesma indentação encontrarem resistências locais diferentes devido ao fato de que as duas pontas da trinca estão localizadas em locais diferentes. Nas indentações analisadas foi observado que sempre existe um desvio, que pode ser significativo para algumas indentações e insignificante (leve) para outras indentações. Então, para o estudo da dependência da localização da trinca do comportamento de curva-R, foi calculada a resistência da trinca usando as duas trincas formadas em cada diagonal, fornecendo, portanto, dois dados de K_c para cada indentação.

Pela análise da Figura 5.44, a inclinação da curva representativa de Si_3N_4 Sinterizado sem Pressão (PS) foi menor que 1/3, implicando em característica de curva-R plana. Este comportamento foi coerente com os resultados da análise microestrutural e tenacidade à fratura, que indicaram tamanho de grão pequeno (grande parte equiaxial) e baixa tenacidade à fratura, em comparação com as outras amostras.

A inclinação da curva tomando como referência os três primeiros pontos experimentais foi 0,27 para amostra PS; 0,51 para amostra GPS; 0,47 para amostra HP 5% e 0,86 para amostra HP 10%. Segundo Choi e Kim [14] a inclinação se torna superior pela adição de whiskers e reforço “in situ”.

As amostras GPS, HP 5% e HP 10% apresentaram indício de aumento da inclinação da curva-R com aumento do tamanho (comprimento) do grão de nitreto de silício. A amostra HP 10% apresentou tamanho médio de grão de 1,36 μm e ascensão mais forte da curva, dentre as amostras analisadas. A amostra GPS com tamanho médio de grão próximo a 1,08 μm apresentou a segunda maior inclinação. Outra amostra analisada que também apresentou curva-R ascendente, HP 5%, com tamanho médio de grão de 0,99 μm , produziu uma curva-R com inclinação pouco inferior a GPS. Estes resultados estão em acordo com o trabalho de Zenotchkine *et al.* [191], que sugere elevação da inclinação da curva-R com aumento do tamanho de grão. A amostra PS apresentou tamanho de grão pequeno, 0,58 μm , que pode ser um forte indício para a curva-R plana apresentada pelo material.

Segundo Yang *et al.* [192] a diminuição na inclinação da curva-R não está relacionada somente a microestrutura, mas também a composição química e quantidade

de fase vítrea no contorno de grão formada pelos aditivos de densificação. Entretanto, a quantidade e a composição química da fase vítrea intergranular não foi avaliada neste trabalho.

Correlação entre resistência mecânica à flexão e comportamento de curva-R para as três amostras com melhores propriedades mecânicas (GPS, HP 5% e HP 10%) indicou que as amostras que apresentaram curvas-R mais ascendentes (HP 10% e GPS) foram as que obtiveram menor resistência mecânica à flexão. Como discutido anteriormente, o aumento da inclinação da curva indicativa de comportamento da curva-R foi conseguida com aumento do tamanho de grão. Entretanto, como discutido no item 5.4.2, grãos de β - Si_3N_4 grandes podem agir como locais de iniciação de trinca devido à concentração de tensão e diminuir a resistência mecânica à flexão.

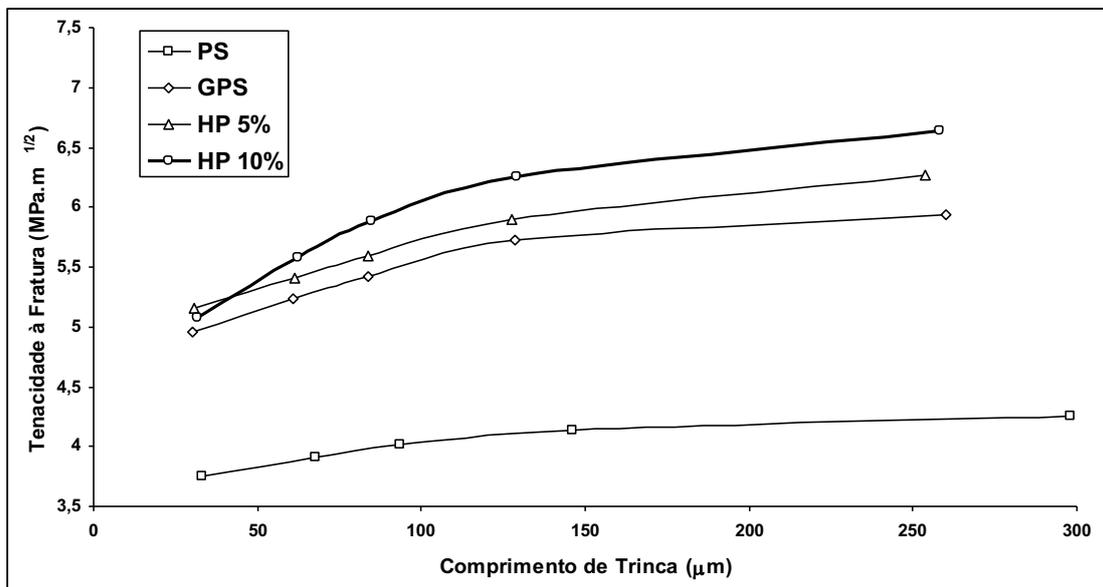


Figura 5.44 – Curva Tenacidade à Fratura por Método de Indentação vs. Comprimento de Trinca

O comportamento de curva-R pode ser influenciado também por mecanismos de tenacificação tais como ponteamento de trinca e puxamento de grãos que protegem a trinca de cargas externas [193]. Esses mecanismos de tenacificação estão diretamente relacionados à microestrutura das amostras e serão discutidos posteriormente.

O Si_3N_4 Prensado a Quente com adição de 10% de whiskers (HP 10%) foi estabelecido como material que exibe uma forte propriedade de curva-R devido principalmente ao ponteamento de trinca pelos grãos de β - Si_3N_4 alongados.

A importância da avaliação da curva-R diz respeito a maior confiabilidade das cerâmicas que apresentam curva-R ascendente. Entretanto, segundo Barsoum [91], parece que cerâmicas que exibem curva-R ascendente são mais susceptíveis a fadiga que cerâmicas que exibem curva-R plana, os motivos não são completamente explicados.

5.6 - Tenacificação e Mecanismos de Tenacificação

A partir do momento que a microestrutura de cerâmicas de Si_3N_4 foi controlada via processamento, as pesquisas focaram na correlação entre características microestruturais dos grãos da matriz e possível mecanismo de tenacificação. Em todos os casos onde um considerável melhoramento na tenacidade à fratura foi conseguido, ele foi devido ao crescimento “in situ” de grãos de Si_3N_4 alongados durante sinterização ou reforço por whiskers $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Este processo de crescimento “in situ” também favoreceu o crescimento de grão nos casos de adição de whiskers $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Os dois principais aspectos vantajosos da tenacificação “in situ” são: (i) é relativamente fácil controlar a distribuição de tamanho de grão e existe uma dispersão homogênea de grãos alongados, que é facilmente obtida na densificação, em contraste com a dificuldade de processamento moagem/mistura necessária para processar material composto quando reforços de fase são adicionados externamente, whiskers por exemplo; (ii) os grãos Si_3N_4 alongados têm a mesma composição de fase dos grãos finos ao seu redor, portanto, a tensão residual que origina no resfriamento devido à expansão térmica, pode, teoricamente ser desprezada [80].

A presença de grãos Si_3N_4 alongados é um pré-requisito para ativação dos mecanismos de tenacificação que contribuíram para aumento da tenacidade à fratura. Além disso, interfaces fracas são geralmente necessárias para os mecanismos de tenacificação serem operativos [80].

As trajetórias das trincas, introduzidas por indentação Vickers, foram investigadas para analisar os mecanismos de tenacificação. Deflexão da trinca, ponteamento de trinca e puxamento de grãos foram observados. Ponteamento e deflexão de trinca foram os mecanismos de tenacificação dominantes nas cerâmicas analisadas. Algumas amostras foram atacadas por plasma de CF_4 , outras por ácido fluorídrico para revelar a microestrutura e identificar a trajetória da trinca através dos grãos.

Os mecanismos de tenacificação foram classificados em 3 grupos: (i) o mecanismo de tenacificação por zona de processo frontal, que foi relacionado à energia de fratura intrínseca do material e criou uma zona danificada à frente da ponta da trinca. Este mecanismo gerou tenacidade à fratura intrínseca, K_{Ic} ; (ii) o mecanismo de tenacificação por ponteamento de trinca agindo no rastro da zona de processo, que produziu aumento extrínseco na resistência a propagação da trinca após uma certa extensão da trinca inicial; (iii) o mecanismo de deflexão de trinca macroscópica, que diminuiu a taxa de liberação de energia e, conseqüentemente, o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca. Os mecanismos de tenacificação avaliados serão discutidos a seguir.

5.6.1 - Tenacificação por Puxamento de Grãos

O mecanismo de tenacificação por puxamento de grãos (ou puxamento de whiskers) protegeu a ponta da trinca quando ela se estendeu através do material por causa das interações da microestrutura no rastro da trinca. Esse mecanismo foi favorecido por grãos de menor espessura e maior comprimento.

A Figura 5.45 apresenta dois grãos (indicação por setas brancas) que possivelmente sofreram puxamento. Quando a trinca propagou e foi aberta, os grãos alongados que ponteavam a trinca e estavam interconectados uns aos outros foram arrancados sem serem quebrados, o que contribuiu para o mecanismo de tenacificação por puxamento de grãos. Dentre os mecanismos de tenacificação analisados, este foi o menos atuante.

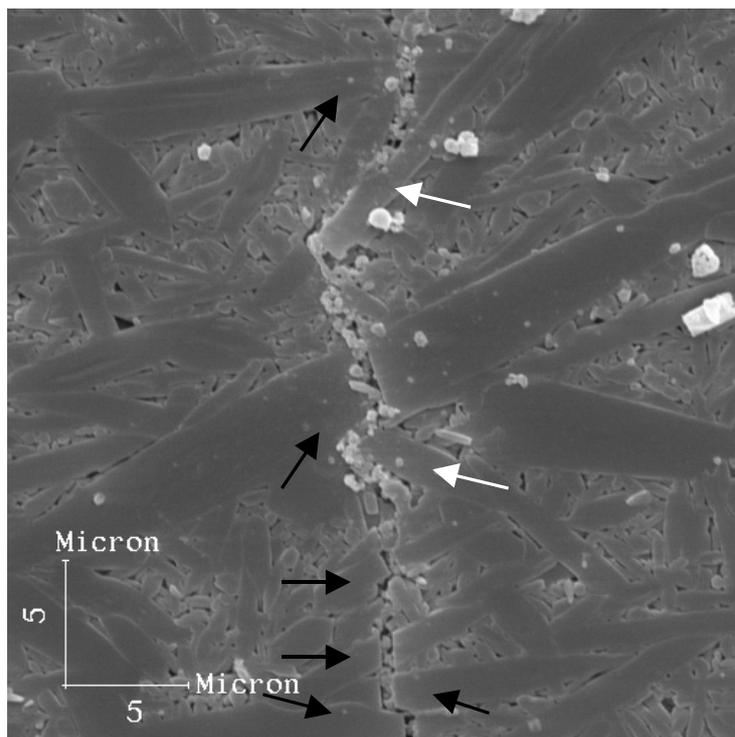


Figura 5.45 – Trinca a Partir de Indentação Vickers em Amostra HP 10%. Setas Brancas (Tenacif. por Puxamento de Grãos), Setas Pretas (Tenacif. por Ponteamto de Trinca)

5.6.2 - Tenacificação por Deflexão de Trinca

O segundo mecanismo de tenacificação mais atuante nas cerâmicas analisadas foi o mecanismo de reforço por deflexão de trinca. Este mecanismo foi relacionado principalmente a grãos β - Si_3N_4 alongados com razão de aspecto > 2 e tamanho de grão $> 3 \mu\text{m}$ como pode ser verificado nas Figuras 5.46 e 5.47. Esses grãos foram contribuintes efetivos para o mecanismo de deflexão de trinca porque eles bloquearam o caminho da trinca, forçando-a a desviar. Nas Figuras 5.46 e 5.47 são apresentados, por setas brancas, alguns dos grãos responsáveis pelo processo de deflexão.

Durante este processo os grãos alongados permaneceram intactos à medida, que a frente da trinca aproxima-se e os passa. Isto ocorreu porque a frente da trinca defletiu no grão alongado hexagonal ao invés de cortá-lo. A deflexão da trinca pode propiciar aumento da tenacidade à fratura em até 25%, conforme avaliação de Barsoum [91]. Entretanto, grãos grandes também podem agir como concentradores de tensão em ensaios de resistência mecânica à flexão, o que implicará em diminuição desta resistência. Portanto, é importante controlar a quantidade, tamanho e razão de aspecto de grãos β alongados de maneira a melhorar todas as propriedades mecânicas.

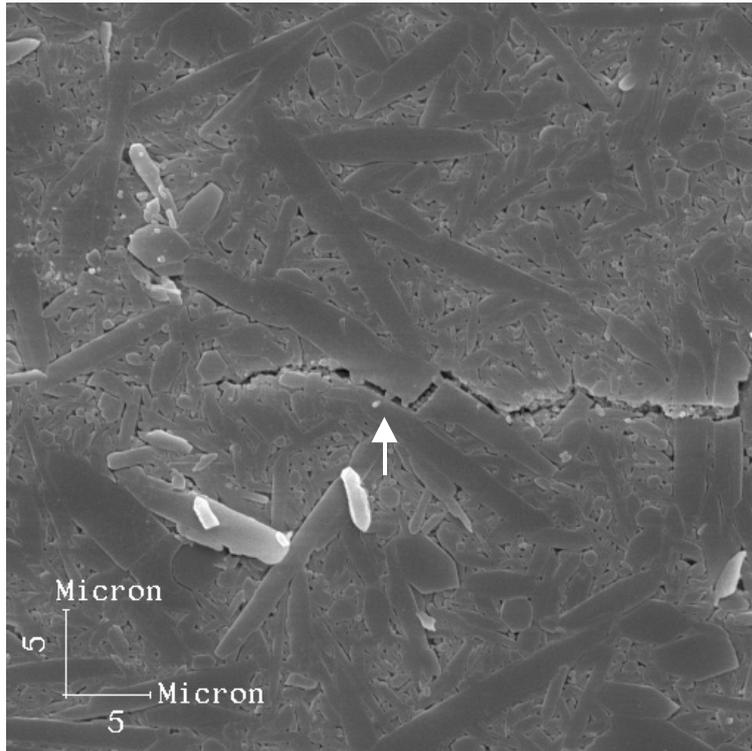


Figura 5.46 – Trinca Formada a Partir de Indentação Vickers em Amostra HP 10% atacada por HF.

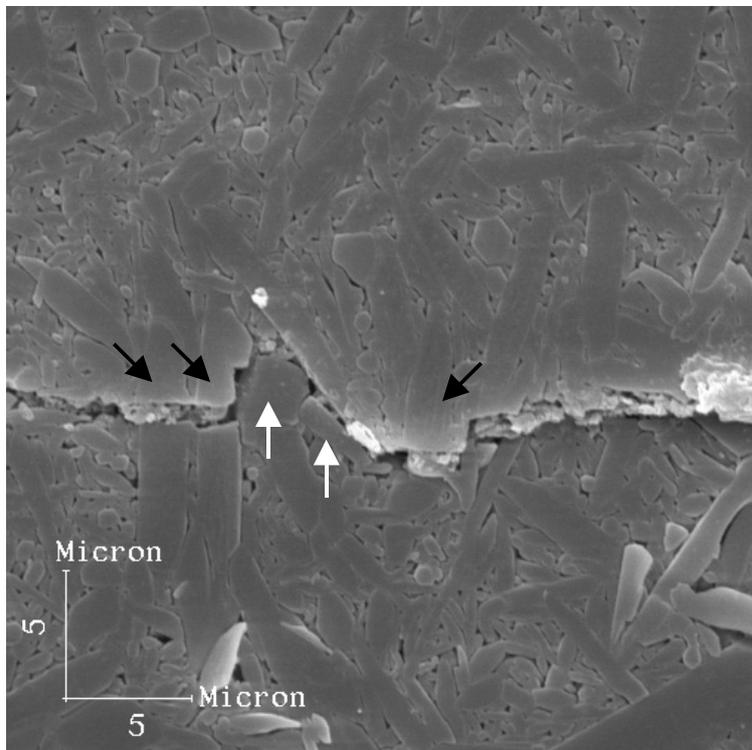


Figura 5.47 – Trinca Formada a Partir de Indentação Vickers em Amostra HP 10% atacada por HF. Setas Brancas (Tenacificação por Deflexão de Trinca), Setas Pretas (Tenacificação por Ponteamento de Trinca).

5.6.3 - Tenacificação por Ponteamento de Trinca

A alta tenacidade à fratura de algumas cerâmicas de nitreto de silício resultou de uma microestrutura com grãos alongados que foram prismas hexagonais como bastonetes [194]. A interação desses grãos com a trinca exerceu uma forte influência sobre a tenacidade à fratura de cerâmicas de nitreto de silício. Becher [195] propôs que o processo de ponteamento de trinca é considerado como o mecanismo de tenacificação predominante em cerâmicas de nitreto de silício com grãos como bastonetes, e isto foi confirmado neste trabalho. De acordo com este mecanismo, o efeito de tenacificação aumenta com o tamanho e fração de volume dos grãos alongados.

Os chamados grãos alongados (ou grãos como bastonetes) agiram como pontes através das superfícies das trincas, reduzindo a tensão na ponta da trinca. Esses grãos alongados promovem uma força de retenção que pode vir a vencer a fratura. Entretanto, é sabido que contribuições de outros mecanismos, por exemplo, deflexão de trinca e puxamento de grãos não podem ser desconsiderados.

O nível de tenacificação das amostras de nitreto de silício foram altamente dependente dos parâmetros microestruturais (comprimento e espessura dos grãos) e das propriedades da fase de contorno de grão (composição química, estado de tensão residual local, quantidade de material). Além disso, as características do pó, tais como distribuição de tamanho de partícula, nível e tipo de impurezas, e a presença de partículas β -Si₃N₄, podem afetar os parâmetros citados acima.

Na Figura 5.48 foi constatada evidência de ponteamento elástico no rastro da trinca. Os grãos que participaram efetivamente do ponteamento da trinca foram indicados por setas pretas. O mecanismo de ponteamento da trinca foi efetivo devido, principalmente, a grãos β -Si₃N₄ alongados com espessura entre 1 e 5 μ m e comprimento > 4 μ m.

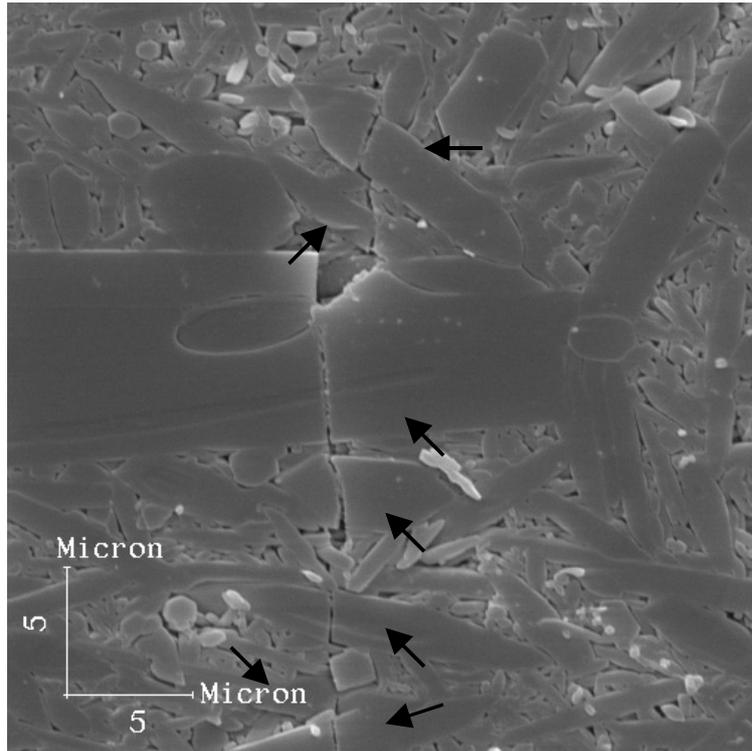


Figura 5.48 – Trinca Formada a Partir de Indentação Vickers em Amostra HP 10% atacada por HF

Os resultados apresentados no presente trabalho sugerem que a microestrutura bimodal não foi um fator importante para tenacificação. O que realmente influenciou a tenacificação foi a presença de grãos alongados com alta razão de aspecto. Esta afirmação está consistente com os resultados experimentais relatados por Kleebe *et al.* [80] para cerâmicas de Si_3N_4 , indicando que a contribuição da tenacificação por ponteamto de trinca aumenta fortemente com o aumento na fração de volume dos grãos alongados.

Nas Figuras 5.45 e 5.47 foi possível verificar ponteamto por grãos alongados (indicação por setas pretas) que foram parcialmente puxados (deslocados) e fraturados. Pode ser dito que a direção do comprimento destes grãos ponteamto foi perpendicular (ou próxima a isto) à direção de propagação da trinca. Como resultado de orientação preferencial dos grãos alongados dentro do material (ocorreu nas amostras HP 5% e HP 10%) o ângulo entre a direção do comprimento do grão ponteamto e a direção de propagação da trinca foi próximo a 90° , assim a interação entre a trinca propagando e os grãos ponteamto garantiram maior tenacidade à fratura e maior tenacificação nesta direção de propagação da trinca.

Na micrografia apresentada na Figura 5.49 foi verificado comportamento diferente do citado no parágrafo anterior. Devido à orientação aleatória dos grãos, a direção de propagação da trinca não foi perpendicular a direção do comprimento dos grãos que participam do ponteamto. A amostra analisada neste caso foi Sinterizada sob Pressão Moderada de Gás, onde orientação aleatória dos grãos era esperada. Neste caso, a interação entre a trinca e os grãos ponteamto pode variar de corpo de prova para corpo de prova, de trinca para trinca, até mesmo em diferentes locais na superfície da mesma amostra.

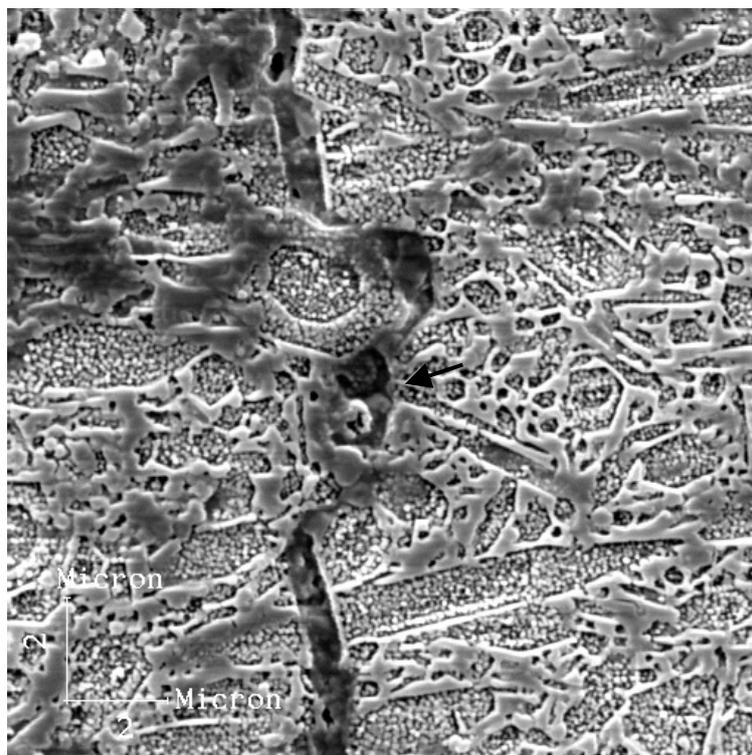


Figura 5.49 – Trinca Formada a Partir de Indentação Vickers em Amostra GPS Atacada por Plasma de CF_4

O ponteamto da trinca por grãos alongados ou whiskers gerou forças de fechamento sobre a face da trinca que reduziu a intensidade de tensão na ponta trinca. Para facilitar a compreensão do fenômeno ponteamto de trinca, uma representação esquemática é apresentada na Figura 5.50. Uma forma interessante de expressar o ponteamto é imaginar ligamentos irrompíveis no rastro da trinca como minúsculas molas que têm de ser estiradas, e então consomem energia, enquanto a frente da trinca avança [7]. Esse consumo de energia pelo avanço da trinca é o responsável pelo aumento da tenacidade à fratura.

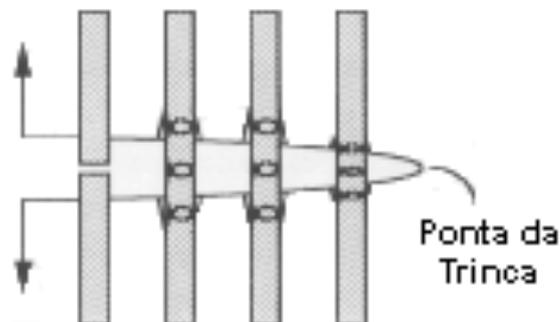


Figura 5.50 – Representação Esquemática de Ponteamento de Trinca [91]

Foi atrás da ponta da trinca que a maioria dos fenômenos de tenacificação tornaram-se ativos. Do trabalho pioneiro de Steinbrech, foi estabelecido que embora a trinca tenha passado, a região do rastro contribui significativamente para a resistência ao crescimento da trinca de cerâmicas avançadas [196]. Elementos microestruturais, pontes de grãos através das superfícies da trinca e efeitos friccionais são ativos a certa distância atrás da ponta da trinca, até que o deslocamento de abertura da trinca seja tão grande para que novas superfícies de fratura continuem a interagir. São esses fenômenos ativos na região do rastro os principais responsáveis pela curva-R ascendente na maioria das cerâmicas analisadas.

Em cerâmicas que apresentem curva-R plana e baixa tenacidade à fratura, o caminho (trajetória) das trincas é bastante reto e a fratura é predominantemente transgranular. À medida que a curva-R se torna ascendente e a tenacidade à fratura aumenta, a trinca começa a seguir uma trajetória em ziguezague e fratura intergranular predomina. Para as cerâmicas analisadas, as trajetórias das trincas mostram ondulação com uma grande amplitude (Figuras 5.45, 5.46, 5.47 e 5.49). A trinca pode ainda ramificar e desviar da direção da pré-trinca, como foi apresentado na Figura 5.46.

A trajetória da trinca na amostra HP 5% (Figura 5.51) indicou pouco ponteamento e deflexão de trinca ao longo de uma linha relativamente reta, resultando em menor tenacidade à fratura e menor comportamento de curva-R. Essas características de tenacidade à fratura e curva-R podem estar relacionadas a menor quantidade de grãos alongados nesta microestrutura.

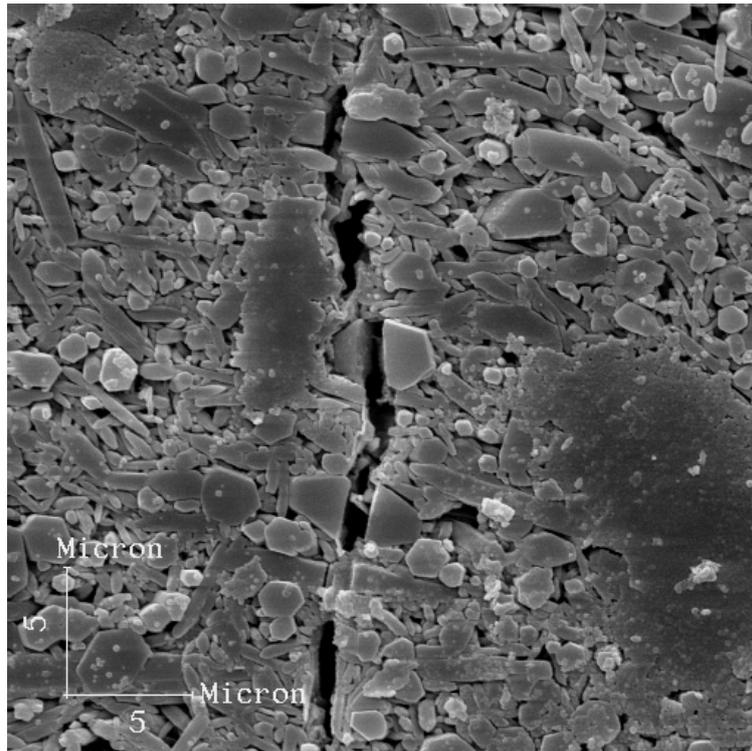


Figura 5.51 – Trinca Formada a Partir de Indentação Vickers em Amostra HP 5% atacada por HF

Durante sinterização das amostras GPS, os aditivos Al_2O_3 e Y_2O_3 reagiram com a camada de SiO_2 presente sobre os grãos de Si_3N_4 para formar uma fase líquida ítrio-alumínio-sílica-oxigênio-nitrogênio (YAlSiON) que ajuda na densificação. Fratura intergranular com ponteamto de trinca foi observado. Esse mecanismo de tenacificação foi efetivo neste sistema devido à baixa resistência do contorno da interface YAlSiON / Si_3N_4 e a tensão residual imposta pela diferença entre a expansão térmica da fase YAlSiON e os grãos Si_3N_4 .

Comportamento semelhante foi observado para amostras prensadas a quente (HP 5% e HP 10%) aditivadas com MgO. Nessas amostras, sinterizadas em presença de fase líquida, a fase vítrea intergranular foi praticamente amorfa, o que possivelmente torna mais fraca a interface com o Si_3N_4 .

6 – CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados, as conclusões são:

- As amostras analisadas nesta pesquisa são atacadas por HF, NaOH e plasma de CF_4 para promover revelação da microestrutura. Quanto ao ataque por HF e NaOH, o tempo de exposição à solução determina a quantidade de material corroído na amostra, apesar do ataque por NaOH ter sido mais agressivo. No ataque por plasma os grãos são ligeiramente ou intensamente atacados, devido à reação do gás com silício. A fase vítrea, que não contém alto teor de silício, praticamente não é atacada.

- O ataque por HF indica que os corpos de prova GPS são mais resistentes à corrosão que os corpos de prova HP, possivelmente devido à formação de YF_3 nos contornos de grão para amostra GPS, o que minimiza o processo de corrosão. Além disso, a amostra HP apresenta fase intergranular amorfa, ao contrário da amostra GPS que desenvolve alguma cristalização, tornando mais difícil a dissolução dessa fase intergranular pelo ácido.

- A distribuição de tamanho de grão para amostra PS é unimodal, com grãos pequenos em sua maioria, entre 0,1 e 2,5 μm . Para amostras GPS, a distribuição de tamanho de grão indica caráter bimodal, ou seja, grãos alongados grosseiros dentro de uma matriz fina e, fica entre 0,1 e 3,7 μm . Quanto à amostra HP 5%, a distribuição é muito ampla, fica entre 0,2 e 4 μm e monomodal. A distribuição de tamanho de grão para amostra HP 10% é monomodal e ampla (entre 0,2 e 4 μm). É verificado também na amostra HP 10% uma larga fração de grãos grosseiros, cerca de 40% maior que das demais composições analisadas, provavelmente devido à alta quantidade de whiskers adicionados e aditivo de densificação.

- A resistência mecânica à flexão é controlada pela morfologia, tamanho e razão de aspecto dos grãos alongados. A média da resistência mecânica para as amostras GPS, HP 5% e HP 10% fica próxima a 820 MPa, com destaque para a amostra HP 5% (863) MPa. A resistência mecânica apresenta grande espalhamento, o que é típico de material cerâmico, que pode ser atribuído a erros experimentais, presença de microdefeitos e inconsistência dos materiais.

- O aumento na tenacidade à fratura é alcançado através da adição de whiskers e reforço “in-situ”. Os valores de K_{Ic} para amostra HP 10% são superiores aos demais possivelmente devido à adição de 10% (em peso) de whiskers e alta pressão de sinterização (32 MPa).

- Os valores de K_{Ic} avaliados pelas técnicas IF e SEVNB são semelhantes, pelo menos para as amostras PS e GPS. Para as amostras HP 5% e HP 10% a discrepância entre as duas técnicas fica próxima a 15%. Os valores de K_{Ic} medidos por técnica CNB são maiores que os das demais técnicas avaliadas. O motivo não é completamente explicado, mas pode ser função do tamanho do entalhe inserido no CP, presença de tensões residuais ou curva-R ascendente. Para os materiais testados, os valores de tenacidade à fratura aumentam na seguinte ordem: K_{Ic} (IF), K_{Ic} (SEVNB) K_{Ic} (CNB). Para o material PS, que possivelmente apresenta curva-R plana, os três métodos empregados para avaliação da tenacidade à fratura apresentam valores próximos (dentro de 12%).

- A microestrutura exerce uma forte influência sobre a tenacidade à fratura. A amostra HP 10% apresenta maior tamanho de grão e segunda maior razão de aspecto dentre as amostras analisadas, o que lhe confere os maiores valores de K_{Ic} . A média da K_{Ic} para a amostra HP 5% é cerca de 15% menor que a amostra HP 10%, que é atribuído ao tamanho de grão menor, 1 μm , apesar da razão de aspecto ligeiramente superior, 2,59.

- A amostra GPS (3ª maior K_{Ic}) apresenta tamanho médio de grão elevado (1,08 μm), entretanto, a razão de aspecto é muito baixa, próxima a 2,15, a pior entre as amostras analisadas. Possivelmente, este é o motivo da amostra GPS apresentar tenacidade à fratura cerca de 27% menor que a apresentada por HP 10% considerando as técnicas SEVNB e CNB. A amostra PS apresenta tenacidade à fratura cerca de 48 % menor que da amostra HP 10%. Normalmente, aumento da tenacidade (tenacificação) requer um microestrutura com grãos grosseiros (grandes) o que não é encontrado na amostra PS.

- A presença de grãos de Si_3N_4 alongados aleatoriamente distribuídos é um pré-requisito para ativação dos mecanismos de tenacificação que contribuem para aumento da tenacidade à fratura. O mecanismo de tenacificação menos atuante nas amostras

analisadas é por puxamento de grãos. O mecanismo de tenacificação por deflexão de trinca é relacionado principalmente a grãos β - Si_3N_4 alongados com razão de aspecto > 2 e tamanho de grão $> 3 \mu\text{m}$, porque eles bloqueiam o caminho da trinca, forçando-a a desviar. O processo de ponteamento de trinca é considerado o mecanismo de tenacificação predominante.

- As fraturas em todas as amostras são frágeis sem qualquer sinal de deformação plástica. As amostras de nitreto de silício Sinterizadas sem Pressão fraturam, possivelmente, a partir de agregados formados por partículas ricas em silício distribuídos no volume do corpo de prova. Nas amostras sinterizadas por GPS são verificadas a ocorrência de alguma porosidade. Existe forte indicação que os poros, distribuídos no volume, sejam os principais responsáveis pela fratura dessas amostras. Pela análise das superfícies de fratura das amostras Prensadas a Quente, parece que a maioria das fraturas origina das regiões com agregados e grãos grosseiros. Esses agregados podem ter se formado pela aglomeração de partículas de Si_3N_4 durante mistura dos pós ou a presença de impurezas no pó inicial.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar os procedimentos adotados na técnica de Sinterização sem Pressão, como, por exemplo, aumentar temperatura de sinterização e aumentar quantidade de aditivo, de forma a obter características dos melhores parâmetros microestruturais das técnicas GPS e HP.
- Utilizar Prensagem Isostática a Quente, que é uma técnica eficiente para densificar nitreto de silício e, comparar os resultados desta técnica (microestrutura, propriedades mecânicas e mecanismos de tenacificação) com os resultados obtidos neste trabalho.
- Otimizar o processamento do pó e a quantidade e tipo de aditivos para desenvolvimento de microestrutura e propriedades mecânicas superiores a deste trabalho. Utilizar a mecânica de fratura para identificar os possíveis defeitos de processamento e então melhorar a metodologia de processamento para eliminar esses defeitos.
- Analisar a fase vítrea intergranular através de Microscopia Eletrônica de Transmissão para verificar espessura, quantidade e química desses filmes finos nas junções dos grãos.
- Analisar as propriedades de nitreto de silício a alta temperatura com objetivo de verificar a influência da fase intergranular vítrea sobre as propriedades mecânicas.
- Verificar diferença entre as propriedades mecânicas (principalmente, tenacidade à fratura e resistência mecânica) paralela e perpendicular à direção de Prensagem a Quente.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSENFLANZ, A. "Silicon Nitride and Sialon Ceramics", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* v. 4, pp. 453-459, 1999.
- [2] RILEY, F.L. "Silicon Nitride and Related Materials", *Journal of American Ceramics Society* v. 83, n. 2, pp. 245-265, 2000.
- [3] BALDACIM, S.A., CAIRO, C.A., SILVA, C.R.M. "Mechanical Properties of Ceramic Composites", *Journal of Materials Processing Technology* v. 119, pp. 273-276, 2001.
- [4] WANG, M., LI, M., BUSHBY, A.J., et al. "High-temperature Fatigue of a Gas-Pressure-Sintered Silicon Nitride", *Journal of the European Ceramic Society* v. 16, pp. 1009-1020, 1996.
- [5] DAVIDGE, R.W., EVANS, A.G. "The Strength of Ceramics", *Materials Science and Engineering* v. 6, pp. 281-298, 1970.
- [6] BALDACIM, S.A., SANTOS, C., SILVA, O.M.M. "Ceramics Composites Si₃N₄-SiC_(w) Containing Rare Earth Concentrate (CRE) as Sintering Aids", *Materials Science and Engineering* v. 367, pp. 312-316, 2004.
- [7] RILEY, F.L. "Applications of Silicon Nitride Ceramics", *Key Engineering Materials* v. 122-124, pp. 479-488, 1996.
- [8] KATZ, R.N. "Opportunities and Prospects for the Application of Structural Ceramics". In: *Treatise on Materials Science and Technology* v. 29, pp. 1-26, 1989.
- [9] CHAWLA, K.K., *Ceramic Matrix Composites*, 1 ed. New York, Chapman & Hall, 1993.
- [10] RABINOVICH, V.L., SARIN, V.K. "Three-dimensional Modeling of Indentation Fracture in Brittle Materials", *Materials Science and Engineering* v. A206, pp. 208-214, 1996.
- [11] KAWAI, C., YAMAKAWA, A. "Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of Si₃N₄: Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 10, pp. 2705-2708, 1997.
- [12] ZHOU, F., PAN, J., CHEN, K. "Liquid-Phase Bonding of Silicon Nitride Ceramics Using Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Mixtures", *Materials Letters* v. 58, pp. 1383-1386, 2004.

- [13] BULJAN, S.T., BALDONI, J.G., HUCKABEE, M.L. "Si₃N₄-SiC Composites", *American Ceramic Society Bulletin* v. 66, n. 2, pp. 347-352, 1987.
- [14] CHOI, B., KIM, H. "R-Curve Behavior of Silicon Nitride Ceramic Reinforced with Silicon Carbide Platelets", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 8, pp. 2191-2193, 1998.
- [15] KIM, W., KIM, Y., CHO, D. "Texture and Fracture Toughness Anisotropy in Silicon Carbide", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 6, pp.1669-1672, 1998.
- [16] CHOI, S.R., SALEM, J.A. "Strength, Toughness and R-Curve Behaviour of SiC Whisker-Reinforced Composite Si₃N₄ with Reference to Monolithic Si₃N₄", *Journal of Materials Science* v. 27, pp. 1491-1498, 1992.
- [17] IIZUKA, T., MURAO, T., YAMAMOTO, H., et al. "Microstructures and Properties of Mo₅Si₃-Particle-Reinforced Si₃N₄-Matrix Composites", *Journal of the American Ceramic Society* v. 85, n. 4, pp. 954-960, 2002.
- [18] RAMACHANDRAN, N., SHETTY, D.K. "Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behaviour of Toughened Alumina and Silicon Nitride", *Journal of the American Ceramic Society* v. 74, n. 10, pp. 2634-2641, 1991.
- [19] COSTA, C.A., TODD, J.A. "The Role of Si₃N₄ Whiskers on the Fracture Toughness and Reliability of Si₃N₄ Ceramics", *Cerâmica* v. 43, n. 280, pp. 95-99, 1997.
- [20] BESSON, J-L., ROUXEL, T., GOURSAT, P. "Ductility and Creep Resistance of a Silicon Nitride Ceramic", *Scripta Materialia* v. 39, n. 10, pp. 1339-1343, 1998.
- [21] ROBERTS, S.G., LAWRENCE, C.W., BISLAT, Y., et al. "Determination of Surface Residual Stresses in Brittle Materials by Hertzian Indentation: Theory and Experiment", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 7, pp. 1809-1816, 1999.
- [22] MATOVIC, B., RIXECKER, G., ALDINGER, F. "Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Lithia and Yttria", *Journal of the European Ceramic Society* v. 24, pp. 3395-3398, 2004.
- [23] PARK, H., KIM, H., NIIHARA, K. "Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Si₃N₄ with Yb₂O₃ as a Sintering Additive", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 3, pp. 750-756, 1997.
- [24] DUAM, R.G., ROEBBEN, G., VLEUGELS, J., et al. "Stability of Intergranular Phases in Hot-pressed Si₃N₄ studied with Mechanical Spectroscopy and in-situ

- High-temperature XRD", *Journal of the European Ceramic Society* v. 22, pp. 1897-1904, 2002.
- [25] LIU, Y., JIANBAO, L., YOUNGJUN, C., et al. "Secondary Crystalline Phases and Mechanical Properties of Heat-Treated Si_3N_4 ", *Materials Science and Engineering* v. 363, pp. 93-98, 2003.
- [26] GAZZA, G.E. "Hot-Pressed Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society - Discussions and Notes* v. 56, n. 12, pp. 662, 1973.
- [27] ERA, A.W.J.M., THOMPSON, D.P., PIPKIN, N.J., et al. "The Structure of Yttrium Silicon Oxy-Nitride and its Role in the Hot-Pressing of Silicon Nitride with Yttria Additions". In: *Special Ceramics 6, Proceedings of the Sixth Symposium on Special Ceramics*, The British Ceramic Research Association, pp. 347-360, 1974.
- [28] TODD, J.A., XU, Z-Y. "The High Temperature Creep Deformation of Si_3N_4 - $6\text{Y}_2\text{O}_3$ - $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Materials Science* v. 24, pp. 4443-4452, 1989.
- [29] LEE, B.-T., HAN, B.-D., KIM, H.-D. "Comparison of Fracture Characteristic of Silicon Nitride Ceramics with and Without Second Crystalline Phase", *Materials Letters* v. 58, pp. 74-79, 2003.
- [30] STANDARD ASTM, *Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, Designation: C 1421 – 99*, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 1999.
- [31] MOULSON, A.J. "Review – Reaction-Bonded Silicon Nitride: Its Formation and Properties", *Journal of Materials Science* v. 14, pp. 1017-1051, 1979.
- [32] JENNINGS, H.M. "On Reactions Between Silicon and Nitrogen – Part 1 Mechanisms", *Journal of Materials Science* v. 18, pp. 951-967, 1983.
- [33] ZIEGLER, G., HEINRICH, J., WÖTTING, G. "Review – Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride", *Journal of Materials Science* v. 22, pp. 3041-3086, 1987.
- [34] EVANS, A.G., SHARP, J.V. "Microstructural Studies on Silicon Nitride", *Journal of Materials Science* v. 6, pp. 1292-1302, 1971.
- [35] TORTI, M.L. "The Silicon Nitride and Sialon Families of Structural Ceramics". In: *Treatise on Materials Science and Technology* v. 29, pp. 161-193, 1989.
- [36] COSTA, C.A., *Creep and Mechanical Behaviour of Silicon Nitride Whisker-Reinforced Silicon Nitride Composite Ceramic*. Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, USA, 1996.

- [37] SUEMATSU, H., MITOMO, M., MITCHELL, T.E., et al. "The α - β Transformation in Silicon Nitride Single Crystals", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 3, pp. 615-620, 1997.
- [38] KIJIMA, K., SHIRASAKI, S-I. "Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride", *Journal Chemistry and Physics* v. 65, n. 7, pp. 2668-2671, 1976.
- [39] WILD, S., GRIEVESON, P., JACK, K.H, et al. "The Role of Magnesia in Hot-Pressed Silicon Nitride". In: *Special Ceramics 5, Proceedings of the Fifth Symposium on Special Ceramics*, The British Ceramic Research Association, pp. 377-384, 1970.
- [40] PRIEST, H.F., BURNS, F.C., PRIEST, G.L., et al. "Oxygen Content of Alpha and Beta Silicon Nitride", *Journal of the American Ceramic Society* v. 56, n. 7, pp. 395, 1973.
- [41] KATO, K., INOUE, Z., KIJIMA, K., et al. "Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride", *Journal of the American Ceramic Society* v. 58, n. 3-4, pp. 90-91, 1975.
- [42] GRESKOVICH, C., PROCHAZKA, S. "Observations on the $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 Transformation", *Journal of American Ceramic Society – Discussions and Notes* v. 60, n. 9-10, pp. 471-472, 1977.
- [43] DREW, P., LEWIS, M.H. "The Microstructures of Silicon Nitride Ceramics During Hot-pressing Transformations", *Journal of Materials Science* v. 9, pp. 261-269, 1974.
- [44] MESSIER, D.R., RILEY, F.L., BROOK, R.J. "The α / β Silicon Nitride Phase Transformation", *Journal of Materials Science* v. 13, pp. 1199-1205, 1978.
- [45] BOWEN, L.J., WESTON, R.J., CARRUTHERS, T.G., et al. "Hot-Pressing and the α - β Phase Transformation in Silicon Nitride", *Journal of Materials Science* v. 13, pp. 341-350, 1978.
- [46] YANG, J., OHJI, T., NIIHARA, K. "Influence of Yttria-Alumina Content on Sintering Behavior and Microstructure of Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 8, p. 2094-2096, 2000.
- [47] GERMAN, R.M. "Fundamentals of Sintering". In: *Engineered Materials Handbook v. 4 - Ceramics and Glasses*, ASM International, pp. 260-269, 1986.

- [48] PERERA, D.S., MITCHELL, D.R.G., LEUNG, S. "High Aspect Ratio β - Si_3N_4 Grain Growth", *Journal of the European Ceramic Society* v. 20, pp. 789-794, 2000.
- [49] LEE, D., KANG, S., PETZOW, G., et al. "Effect of α to β (β') Phase Transition on the Sintering of Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 73, n. 3, pp. 767-769, 1990.
- [50] LANGE, F.F. "Silicon Nitride Polyphase Systems: Fabrication, Microstructure, and Properties", *International Metals Reviews* v. 1, pp. 1-20, 1980.
- [51] BOWEN, L.J., CARRUTHERS, T.G. "Development of Mechanical Strength in Hot-Pressed Silicon Nitride", *Journal of Materials Science Letters* v. 13, pp. 684-687, 1978.
- [52] LANGE, F.F. "Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society* v. 56, n. 10, pp. 518-522, 1973.
- [53] LANGE, F.F. "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content", *Journal of the American Ceramic Society* v. 62, n. 7-8, pp. 428-430, 1979.
- [54] LEE, S.K., LEE, K.S., LAWN, B.R., KIM, D.K. "Effect of Starting Powder on Damage Resistance of Silicon Nitrides", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 8, pp. 2061-2070, 1998.
- [55] OKADA, A., HIROSAKI, N. "Effects of Microstructure on the R-Curve Behaviour of Sintered Silicon Nitride", *Journal of Materials Science* v. 25, pp. 1656-1661, 1990.
- [56] CHU, C-Y., *Processing and Microstructure/Mechanical Properties Correlation in Si_3N_4 - Whisker-Reinforced Si_3N_4 Matrix Composites*. Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, USA, 1991.
- [57] XU, X., HUANG, X.L., LIU, X., FU, X. "Effects of α/β Ratio in Starting Powder on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics", *Ceramics International* v. 28, pp. 279-281, 2002.
- [58] KUZJUKĚVIČS, A., ISHIZAKI, K. "Sintering of Silicon Nitride with YAlO_3 Additive", *Journal of American Ceramics Society* v. 76, n. 9, pp. 2373-2375, 1993.

- [59] LO, W-T., HUANG, J-L., SHIH, Z-H., et al. "The Effects of Ytterbium Oxide on the Microstructure and R-Curve Behaviors of Silicon Nitride", *Materials Chemistry and Physics* v. 73, pp. 123-128, 2002.
- [60] TIEN, T-Y. "Use of Phase Diagrams in the Study of Silicon Nitride Ceramics". In: *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*, Academic Press, Inc., pp. 127-156, 1995.
- [61] FALK, L.K.L. "Microstructural Development During Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* v. 17, pp. 983-994, 1997.
- [62] SIMPSON, L.A. "Effect of Microstructure on Measurements of Fracture Energy of Al_2O_3 ", *Journal of the American Ceramic Society* v. 56, n.1, pp. 7-11, 1973.
- [63] LEE, W., KIM, H., CHO, S. "Microstructural Evolution of Gas-Pressure-Sintered Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a Sintering Aid", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 10, pp. 2737-2740, 1997.
- [64] OLIVEIRA, F.A.C., TAMBUYSER, P., BAXTER, D.J. "The Microstructure of an Yttria-Doped Hot-Pressed Silicon Nitride", *Ceramics International* v. 26, pp. 571-578, 2000.
- [65] CHOI, H., KIM, H., LEE, J., et al. "Slow Crack Growth Behavior in Si_3N_4 Sintered with $Yb_2Si_2O_7$ tie-line Composition Additives", *Journal of the European Ceramic Society* v. 21, pp. 471-475, 2001.
- [66] HERRMANN, M., GOEB, O. "Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics. Part I. Experimental data", *Journal of the European Ceramic Society* v. 21 n. 3, pp. 303-314, 2001.
- [67] BISWAS, S.K., RILEY, F.L. "Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride - Current Status", *Materials Chemistry and Physics* v. 67, n. 1-3, pp. 175-179, 2001.
- [68] KONDO, N., OHJI, T., WAKAI, F. "Strengthening and Toughening of Silicon Nitride by Superplastic Deformation", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 3, pp. 713-716, 1998.
- [69] PARK, D., KIM, C. "Anisotropy of Silicon Nitride with Aligned Silicon Nitride Whiskers", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 3, pp. 780-782, 1999.
- [70] WATARI, K., HIRAO, K., TORIYAMA, M., et al. "Effect of Grain Size on the Thermal Conductivity of Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 3, pp. 777-779, 1999.

- [71] SANTOS, C., STRECKER, K., BALDACIM, S.A., et al. "Influence of Additive Content on the Anisotropy in Hot-Pressed Si₃N₄ Ceramics Using Grain Orientation Measurements", *Ceramics International* v. 30, pp. 653-659, 2004.
- [72] POORTEMAN, M., DESCAMPS, P., CAMBIER, F., et al. "Anisotropic Properties in Hot Pressed Silicon Nitride - Silicon Carbide Platelet Reinforced Composites", *Journal of the European Ceramic Society* v. 19, pp. 2375-2379, 1999.
- [73] CERENIUS, Y. "Melting-Temperature Measurements on α -Silicon Nitride to a Pressure of 37 GPa", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 2, pp. 380-386, 1999.
- [74] RHEE, S., LEE, J.D., KIM, D. "Effect of α -Si₃N₄ Initial Powder Size on the Microstructural Evolution and Phase Transformation During Sintering of Si₃N₄ Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* v. 20, pp. 1787-1794, 2000.
- [75] ZHANG, Y.H., EDWARDS, L., PLUMBRIDGE, W.J. "Crack Healing in a Silicon Nitride Ceramic", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 7, pp. 1861-1868, 1998.
- [76] KOSSOWSKY, R. "The Microstructure of Hot-Pressed Silicon Nitride", *Journal of Materials Science* v. 8, pp. 1603-1615, 1973.
- [77] BRESSIANI, J.C., IZHEVSKYI, V., BRESSIANI, A.H.A. "Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics", *Materials Research* v. 2, n. 3, pp. 165-172, 1999.
- [78] BJORKLUND, H., WASÉN, J., FALK, L.K.L. "Quantitative Microscopy of β -Si₃N₄ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 12, pp. 3061-3069, 1997.
- [79] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., pp. 448-515, 1976.
- [80] KLEEBE, H., PEZZOTTI, G., ZIEGLER, G. "Microstructure and Fracture Toughness of Si₃N₄ Ceramics: Combined Roles of Grain Morphology and Secondary Phase Chemistry", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 7, pp. 1857-1867, 1999.
- [81] GUO, S., HIROSAKI, N., YAMAMOTO, Y., et al. "Fracture Toughness of Hot-Pressed Lu₂Si₂O₇-Si₃N₄ and Lu₄Si₂O₇-Si₃N₄ Ceramics and Correlation to

- Microstructure and Grain-Boundary Phases", *Ceramics International* v. 30, pp. 635-841, 2004.
- [82] IMAMURA, H., HIRAO, K., BRITO, M.E., et al. "Further Improvement in Mechanical Properties of Highly Anisotropic Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 3, pp. 495-500, 2000.
- [83] LEE, C.J., KIM, D.J., KANG, E.S. "Effect of α -Si₃N₄ Particle Size on the Microstructural Evolution of Si₃N₄ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 3, pp. 753-756, 1999.
- [84] ROSEN, B.W. "Mechanics of Composite Strengthening". In: *Fiber Composite Materials*, 2 ed., chapter 3, New York, USA, ASM International, 1964.
- [85] BUSH, D.R. "Designing Ceramic Components for Structural Applications", *Journal of Materials Engineering and Performance* v. 2, n. 6, pp. 851-862, 1993.
- [86] QUINN, G.D. "Flexure Strength of Advanced Structural Ceramics: A Round Robin", *Journal of the American Ceramic Society* v. 73, n. 8, pp. 2374-2384, 1990.
- [87] QUINN, G.D. "Strength and Proof Testing". In: *Engineered Materials Handbook v. 4 - Ceramics and Glasses*, ASM International, pp. 585-598, 1986.
- [88] FERVER, M.K., WERESZCZAK, A.A., JENKINS, M.G. "Fracture Strength". In *Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability*, Marcel Dekker, Inc., pp. 91-170, 1998.
- [89] GERE, J. M., TIMOSHENKO, S.P., *Mechanics of Materials*. 2 ed. Belmont - California, Wadsworth, Inc. Belmont, California, 1984.
- [90] MUKHOPADHYAY, A.K., DATTA, S.K., CHAKRABORTY, D. "Fracture Toughness of Structural Ceramics", *Ceramics International* v. 25, pp. 447-454, 1999.
- [91] BARSOUM, M.W., *Fundamentals of Ceramics*. New York, The McGraw-Hill Companies, Inc., pp. 391-439, 1997.
- [92] SCHERRER, S.S., DENRY, I.L., WISKOTT, H.W.A. "Comparison of Three Fracture Toughness Testing Techniques Using a Dental Glass and a Dental Ceramic", *Dental Materials* v. 14, pp. 246-255, 1998.
- [93] GOGOTSI, G. "Fracture Toughness Studies on Ceramics and Ceramic Particulate Composites at Different Temperatures". In: *Fracture Resistance Testing of*

- Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, pp. 199-212, 2002.
- [94] MASCHIO, R.D., NOBILE, L. "A Simplified Approach for Ceramic Fracture Toughness Evaluation by Indentation", *Engineering Fracture Mechanics* v. 51, n. 2, pp. 209-215, 1995.
- [95] EVANS, A.G., CHARLES, E.A. "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *Journal of the American Ceramic Society – Discussions and Notes* v. 59, n. 7-8, pp. 371-372, 1976.
- [96] GONG, J. "Indentation Toughness of Ceramics: a Statistical Analysis", *Ceramics International* v. 28, pp. 767-772, 2002.
- [97] LAWN, B.R., FULLER, E.R. "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture", *Journal of Materials Science* v. 10, pp. 2016-2024, 1975.
- [98] LAWN, B.R., EVANS, A.G. "A Model for Crack Initiation in Elastic / Plastic Indentation Fields", *Journal of Materials Science* v. 12, pp. 2195-2199, 1977.
- [99] LUBE, T. "Indentation Crack Profiles in Silicon Nitride", *Journal of the European Ceramic Society* v. 21, pp. 211-218, 2001.
- [100] ANSTIS, G., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., et al. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", *Journal of the American Ceramic Society* v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
- [101] MARSHALL, D.B., LAWN, B.R. "Residual Stress Effects in Sharp Contact Cracking, Part 1 – Indentation Fracture Mechanics", *Journal of Materials Science* v. 14, pp. 2001-2012, 1979.
- [102] MAERKY, C., GUILLOU, M.O., HENSHALL, J.L., et al. "Indentation Hardness and Fracture Toughness in Single Crystal $TiC_{0.96}$ ", *Materials Science and Engineering* v. A209, pp. 329-336, 1996.
- [103] SWAB, J.J., QUINN, G.D. "Effect of Precrack “Halos” on Fracture Toughness Determined by the Surface Crack in Flexure Method", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n.9, pp. 2261-2268, 1998.
- [104] PETROVIC, J.J., JACOBSON, L.A., TALTY, P.K., et al. "Controlled Surface Flaws in Hot-Pressed Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society* v. 58, n. 3-4, pp. 113-116, 1975.

- [105] MARSHALL, D.B., LAWN, B.R., CHANTIKUL, P. "Residual Stress Effects in Sharp Contact Cracking, Part 2 – Strength Degradation", *Journal of Materials Science* v. 14, pp. 2225-2235, 1979.
- [106] CHANTIKUL, P., ANSTIS, G.R., LAWN, B.R., et al. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", *Journal of the American Ceramic Society* v. 64, n. 9, pp. 539-543, 1981.
- [107] SALEM, J.A., SHANNON Jr., J.L. "Fracture Toughness of Si₃N₄ Measured with Short Bar Chevron-Notched Specimens", *Journal of Materials Science* v. 22, pp. 321-324, 1987.
- [108] SHERMAN, D. "Fracture Toughness Evaluation of Small Thin Ceramic Specimens", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 7, pp. 1904-1906, 1997.
- [109] ZEHNDER, A.T., HUI, C., RODEGHIERO, E.D. "Chevron-Notched Toughness of Materials with Rising Fracture Resistance Curves", *Journal of the American Ceramic Society* v. 80, n. 5, pp.1319-1322, 1997.
- [110] DLOUHY, I., BOCCACCINI, A.R. "Reliability of the Chevron Notch Technique for Fracture Toughness Determination in Glass Composites Reinforced by Continuous Fibres", *Scripta Materialia* v. 44, pp. 531-537, 2001.
- [111] MUNZ, D., HIMSOLT, G., ESCHWEILER, J. "Comparison of High-Temperature Fracture Toughness of Hot-Pressed Si₃N₄ with Straight-Through and Chevron Notches", *Journal of the American Ceramic Society – Discussions and Notes* v. 63, n. 5-6, pp. 341-342, 1980.
- [112] HIMSOLT, G., MUNZ, D., FETT, T. "A Modified Chevron Specimen for Ceramic Materials", *Journal of the American Ceramic Society* v. 70, n. 6, pp. C133-C135, 1987.
- [113] JENKINS, M.G., SALEM, J.A., QUINN, G.D., et al. "Development, Verification, and Implementation of a National Full Consensus Fracture Toughness Test Method Standard for Advanced Ceramics". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, pp. 49-75, 2002.
- [114] YANABA, Y., HAYASHI, K. "Relation Between Fracture Surface Area of a Flexural Strength Specimen and Fracture Toughness for WC-10 mass%Co

- Cemented Carbide and Si₃N₄ Ceramics", *Materials Science and Engineering* v. A209, pp. 169-174, 1996.
- [115] GONG, J., GUAN, Z. "Strength / Crack-Size Relationship for Knoop-Indented Bending Specimens and Its Application to Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* v. 18, pp. 891-899, 1998.
- [116] QUINN, J.B., LLOYD, I.K. "Comparison of Methods to Determine the Fracture Toughness of Three Glass-Ceramics at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 12, pp. 3070-3076, 2000.
- [117] TRICE, R.W., HALLORAN, J.W. "Mode I Fracture Toughness of a Small-Grained Silicon Nitride: Orientation, Temperature, and Crack Length Effects", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 10, pp. 2633-2640, 1999.
- [118] NOSE, T., FUJII, T. "Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Pre-cracked-Beam Method", *Journal of the American Ceramic Society* v. 71, n. 5, pp. 328-333, 1988.
- [119] GREINDAHL, S., BERT, R., CHO, K., et al. "Effects of Residual Stress and Loading Geometry on Single-Edge Pre-cracked-Beam (SEPB) Fracture-Toughness Test Results", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 10, pp. 2625-2627, 2000.
- [120] RAUSCH, G., KUNTZ, M., GRATHWOHL, G. "Determination of the In Situ Fiber Strength in Ceramic-Matrix Composites from Crack-Resistance Evaluation Using Single-Edge Notched-Beam Test", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 11, pp. 2762-2768, 2000.
- [121] DAMANI, R.J., SCHUSTER, C., DANZER, R. "Polished Notch Modification of SENB-S Fracture Toughness Testing", *Journal of the European Ceramic Society* v. 17, pp. 1685-1689, 1997.
- [122] DAMANI, R., GSTREIN, R., DANZER, R. "Critical Notch-Root Radius Effect in SENB-S Fracture Toughness Testing", *Journal of the European Ceramic Society* v. 16, pp. 695-702, 1996.
- [123] KÜBLER, J. "Fracture Toughness of Ceramics Using The SEVNB Method: Initial Results for Si₃N₄ of a Joint Vamas / Esis Round Robin". In: *9^o CIMTEC - World Ceramics Congress and Forum on New Materials*, Cocoa Beach, USA, 1998.

- [124] DUSZA, J., SALGALIK, P., STEEN, M. "Fracture Toughness of a Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite at 1350 °C", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 12, pp. 3613-3615, 1999.
- [125] NISHIDA, T., HANAKI, Y., PEZZOTTI, G. "Effect of Notch-Root Radius on the Fracture Toughness of a Fine-Grained Alumina", *Journal of the American Ceramic Society* v. 77, n. 2, pp. 606-608, 1994.
- [126] AWAJI, H., SAKAIDA, Y. "V-Notch Technique for Single-Edge Notched Beam and Chevron Notch Methods", *Journal of the American Ceramic Society* v. 73, n. 11, pp. 3522-3523, 1990.
- [127] OHJI, T., SHIGEGAKI, Y., KONDO, N., et al. "Fracture Toughness of Multilayer Silicon Nitride with Crack Deflection", *Materials Letters* v. 40, pp. 280-284, 1999.
- [128] MOON, R., BOWMAN, K., TRUMBLE, K., et al. "Comparison of R-Curves from Single-Edge V-Notched-Beam (SEVNB) and Surface-Crack-in-Flexure (SCF) Fracture-Toughness Test Methods on Multilayered Alumina-Zirconia Composites", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 2, pp. 445-447, 2000.
- [129] COTTOM, B.A., MAYO, M.J. "Fracture Toughness of Nanocrystalline ZrO₂ - 3mol% Y₂O₃ Determined by Vickers Indentation", *Scripta Materialia* v. 34, n. 5, pp. 809-814, 1996.
- [130] FISCHER, H., MARX, R. "Fracture Toughness of Dental Ceramics: Comparison of Bending and Indentation Method", *Dental Materials* v. 18, pp. 12-19, 2002.
- [131] GONG, J., GUAN, Z. "Characterization of R-curve Behavior in Si₃N₄-Based Ceramics", *Materials Science and Engineering* v. A318, pp. 42-49, 2001.
- [132] AWAJI, H., EBISUDANI, M., CHOI, S-M., OHASHI, T. "Crack Deflection Toughening Mechanism in Brittle Materials". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials*, ASTM STP 1409, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, pp. 137-151, 2002.
- [133] SARRAFI-NOUR, G.R., COYLE, T.W. "Application of the Weight Function Method to Study the R-Curve Behavior of Ceramics Using Chevron-Notched Specimens", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 9, pp. 2474-2480, 1999.

- [134] FABER, K.T., EVANS, A.G. "Crack Deflection Process – I Theory", *Acta Metallurgica* v. 31, n.4, pp. 565-576, 1983.
- [135] BECHER, P.F., TIEGS, T.N., OGLE, J.C., et al. "Toughening of Ceramics By Whiskers Reinforcement". In: *Fracture Mechanics of Ceramics* v. 7, pp. 61-63, 1985.
- [136] COX, H.L. "The Elasticity and Strength of Paper and Other Fibrous Materials", *Journal Applied Physics* v. 3, pp. 72-79, 1962.
- [137] AGARWAL, B.D., BROUTMAN, L.J., *Analysis and Performance of Fiber Composites*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, pp. 121-145, 1990.
- [138] BECHER, P.F., HSUEH, C-H., ANGELINI, P., et al. "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites", *Journal of the American Ceramic Society* v. 71, n. 12, pp. 1050-1061, 1988.
- [139] EVANS, A.G., McMEEKING, R.M. "On the Toughening of Ceramics by Strong Reinforcements", *Acta Metallurgica* v. 34, n. 12, pp. 2435-2441, 1986.
- [140] CHARALAMBIDES, P.G., McMEEKING, R.M. "Near-Tip Mechanics of Stress-Induced Microcracking in Brittle Materials", *Journal of the American Ceramic Society* v. 71, n. 6, pp. 465-472, 1988.
- [141] RICE, R.W., FREIMAN, S.W., BECHER, P.F. "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment", *Journal of the American Ceramic Society* v. 64, n. 6, pp. 345-350, 1981.
- [142] RICE, R.W., FREIMAN, S.W. "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials", *Journal of the American Ceramic Society* v. 64, n. 6, pp. 350-354, 1981.
- [143] EVANS, A.G., FABER, K.T. "Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials", *Journal of the American Ceramic Society* v. 67, n. 4, pp. 255-260, 1984.
- [144] HUTCHINSON, J.W. "Crack Tip Shielding by Micro-Cracking in Brittle Solids", *Acta Metallurgica* v. 35, n. 7, pp. 1605-1619, 1987.
- [145] SAJGALIK, P., DUSZA, J., HOFFMANN, M.J. "Relationship Between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 78, n. 10, pp. 2619-2624, 1995.

- [146] EVANS, A.G., HE, M.Y., HUTCHINSON, J.W. "Interface Debonding and Fiber Cracking in Brittle Matrix Composites", *Journal of the American Ceramic Society* v. 72, n.12, pp. 2300-2303, 1989.
- [147] CHAPBELL, G.H., RÜHLE, M., DALGLEISH, B.J., et al. "Whisker Toughening: A Comparison Between Aluminum Oxide and Silicon Nitride Toughened with Silicon Carbide", *Journal of the American Ceramic Society* v. 73, n. 3, pp. 521-530, 1990.
- [148] SWAIN, M.V. "R-Curve Behaviour in Ceramic Materials". In: *Advanced Ceramics II*, London and New York, Elsevier Science Publishers LTD, pp. 45-67, 1988.
- [149] ZENOTCHKINE, M., SHUBA, R., KIM, J.S., et al. "R-Curve Behavior of In Situ Toughened α -SiAlON Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 84, n. 4, pp. 884-886, 2001.
- [150] BENNISON, S.J. "Crack-Resistance Behavior in Ceramics". In: *Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability*, Marcel Dekker, Inc., pp. 43-89, 1998.
- [151] LEE, S-G., KIM, Y-W. "Relationship Between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 84, n. 6, pp. 1347-1353, 2001.
- [152] GUO, S., HIROSAKI, N., YAMAMOTO, Y., et al. "Hot-pressed Silicon Nitride Ceramics with Lu₂O₃ Additives: Elastic Module and Fracture Toughness", *Journal of the European Ceramic Society* v. 23, pp. 537-545, 2003.
- [153] DUSZA, J., STEEN, M. "Microhardness Load Size Effect in Individual Grains of a Gas Pressure Sintered Silicon Nitride", *Journal of the American Ceramic Society* v. 81, n. 11, pp. 3022-3024, 1998.
- [154] LAWN, B., WILSHAW, R. "Indentation Fracture: Principles and Applications", *Journal of Materials Science* v. 10, pp. 1049-1081, 1975.
- [155] GONG, J., WU, J., GUAN, Z. "Load Dependence of the Apparent Hardness of Silicon Nitride in a Wide Range of Loads", *Materials Letters* v. 35, pp. 58-61, 1998.
- [156] LIN, J-D., DUH, J-G. "Fracture Toughness and Hardness of Ceria- and Yttria-doped Tetragonal Zirconia Ceramics", *Materials Chemistry and Physics* v. 78, pp. 253-261, 2002.

- [157] ULLNER, C., GERMAK, A., DOUSSAL, H.L., et al. "Hardness Testing on Advanced Technical Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* v. 21, pp. 439-451, 2001.
- [158] STANDARD ASTM, *Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, Designation: C 1327 - 99*, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 1999.
- [159] STANDARD ASTM, *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, Designation: C 1161 - 99*, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 1999.
- [160] BHATNAGAR, A., HOFFMAN, M.J., DAUSKARDT, R.H. "Fracture and Subcritical Crack-Growth Behavior of Y-Si-Al-O-N Glasses and Si₃N₄ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 3, pp. 585-596, 2000.
- [161] MUCHTAR, A., LIM, L.C. "Indentation Fracture Toughness of High Purity Submicron Alumina", *Acta Materialia* v. 46, n. 5, pp. 1683-1690, 1998.
- [162] GONG, J., ZHAO, Z., GUAN, Z. "On the Local Crack Resistance of Al₂O₃-TiC Composites Evaluated by Direct Indentation Method", *Journal of the European Ceramic Society* v. 21, pp. 941-946, 2001.
- [163] BENNISON, S.J. "Crack-Resistance Behavior in Ceramics". In: *Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability*, Marcel Dekker, Inc., pp. 43-89, 1998.
- [164] STANDARD ASTM, *Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics, Designation: C 1322 - 96a*, West Conshohocken, American Society for Testing Materials, 1996.
- [165] TENNERY, V.J., BREDER, K., FERBER, M.K., et al. "Tensile Fracture Behavior of Two Types of Silicon Nitride Specimen Geometries Conducted by Ten U.S. Groups", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 5, pp. 1186-1191, 2000.
- [166] TENNERY, V.J., BREDER, K., FERBER, M.K., et al. "Flexural Fracture Strength, Fracture Locations, and Monte Carlo Predictions for a Silicon Nitride by Ten U.S. Laboratories", *Journal of the American Ceramic Society* v. 83, n. 5, pp. 1177-1185, 2000.
- [167] HERRMANN, M., SCHILM, J., MICHAEL, G., et al. "Corrosion of Silicon Nitride Materials in Acids and Basic Solutions and Under Hydrothermal

- Condictions", *Journal of the European Ceramic Society* v. 23, pp. 585-594, 2003.
- [168] SEIPEL, B., NICKEL, K.G. "Protection of Silicon Nitride Ceramics Against Corrosion in Acid Aqueous Solutions by Enforced Internal Passivation", *Ceramics International* v. 30, pp. 267-271, 2004.
- [169] SCHILM, J., HERRMANN, M., MICHAEL, G. "Leaching Behaviour of Silicon Nitride in Sulphuric Acid Containing KF", *Journal of the European Ceramic Society* v. 24, pp. 2319-2327, 2004.
- [170] SCHILM, J., HERRMANN, M., MICHAEL, G. "Kinetic Study of the Corrosion of Silicon Nitride Materials in Acids", *Journal of the European Ceramic Society* v. 23, pp. 577-584, 2003.
- [171] SINGH, M., LEONHARDT, T.A. "Microstructural Characterization of Reaction-Formed Silicon Carbide Ceramics", *Materials Characterization* v. 35, pp. 221-228, 1995.
- [172] XIE, Z-H., HOFFMAN, M., CHENG, Y-B. "Microstructural Tailoring and Characterization of a Calcium α SiAlON Composition", *Journal of the American Ceramic Society* v. 85, n. 4, p. 812-818, 2002.
- [173] CALDERON-MORENO, J.M., POPA, M. "Fracture Toughness Anisotropy by Indentation and SEVNB on Tetragonal PZT Polycrystals", *Materials Science and Engineering* v. A319-321, pp. 692-696, 2001.
- [174] PENAS, O., ZENATI, R., DUBOIS, J., et al. "Processing, Microstructure, Mechanical Properties of Si₃N₄ Obtained by Slip Casting and Pressureless Sintering", *Ceramics International* v. 27, pp. 591-596, 2001.
- [175] PEILLON-CLUZEL, F., THEVENOT, F., EPICIER, T. "Study of the Secondary Phase in Gas Pressure Sintered Si₃N₄ (Relation Composition - Toughness)", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* v. 19, pp. 419-424, 2001.
- [176] TÄFFNER, U., HOFFMANN, M.J., KRAMER, M. "A Comparison of Different Physical-Chemical Methods of Etching for Silicon Nitride Ceramics", *Praktische Metallographie* v. 27, n. 8, pp. 385-390, 1990.
- [177] STRECKER, K., GONZAGA, R., RIBEIRO, S., et al. "Substitution of Y₂O₃ by a Rare Earth Oxide Mixture as Sintering Additive of Si₃N₄ Ceramics", *Materials Letters* v. 45, pp. 39-42, 2000.

- [178] PEILLON, F.C., THEVENOT, F. "Microstructural Designing of Silicon Nitride Related to Toughness", *Journal of the European Ceramic Society* v. 22, pp. 271-278, 2002.
- [179] EMOTO, H., MITOMO, M. "Control and Characterization of Abnormally Grown Grains in Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* v. 17, pp. 797-804, 1997.
- [180] SCHERRER, S.S., KELLY, J.R., QUINN, G.D., et al. "Fracture Toughness (K_{Ic}) of Dental Porcelain Determined by Fractographic Analysis", *Dental Materials* v. 15, pp. 342-348, 1999.
- [181] EXNER, H.E., SIGL, L., FRIPAN, M., et al. "Fractography of Critical and Subcritical Cracks in Hard Materials", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* v. 19, pp. 329-334, 2001.
- [182] FISCHER, H., RENTZSCH, W., MARX, R. "A Modified Size Effect Model for Brittle Nonmetallic Materials", *Engineering Fracture Mechanics* v. 69, pp. 781-791, 2002.
- [183] MUNRO, R.G., FREIMAN, S.W. "Correlation of Fracture Toughness and Strength", *Journal of the American Ceramic Society* v. 82, n. 8, pp. 2246-2248, 1999.
- [184] MECHOLSHY, J.J., HILL, T.J., CHEN, Z. "Application of Quantitative Fractography to the Characterization of R-Curve Behavior". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, pp. 152-168, 2002.
- [185] FREIMAN, S.W. "The Reasons Behind Mechanical Test Procedures for Ceramics or Why We Measure What We Measure". In: *Mechanical Testing Methodology for Ceramic Design and Reliability*, Marcel Dekker, Inc., pp. 1-16, 1998.
- [186] NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMAN, D.P.H. "Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", *Journal of the Materials Science Letter* v. 1, pp. 13-16, 1982.
- [187] KÜBLER, J.J. "Fracture Toughness of Ceramics using the SEVNB Method: From a Preliminary Study to a Test Method". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, pp. 93-106, 2002.

- [188] COOK, R.F., CLARKE, D.R. "Fracture Stability, R-Curves and Strength Variability", *Acta Metallurgica* v. 36, n. 3, pp. 555-562, 1988.
- [189] KRAUSE, R.F. "Rising Fracture Toughness from the Bending Strength of Indented Alumina Beams", *Journal of the American Ceramic Society* v. 71, n. 5, pp. 338-343, 1988.
- [190] QUINN, G.D. "The Fracture Toughness Round Robins in VAMAS: What We Have Learned". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, pp. 107-126, 2002.
- [191] ZENOTCHKINE, M., SHUBA, R., KIM, J.S., et al. "R-Curve Behavior of In Situ Toughened α -SiAlON Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 84, n. 4, pp. 884-886, 2001.
- [192] YANG, J., HIRANO, T., SEKINO, T., et al. "The Effects of Oxide Additions of the Microstructure and R-Curve Behavior of In-situ Reinforced Silicon Nitride", *Scripta Materialia* v. 37, pp. 1135-1141, 1997.
- [193] GONG, J., GUAN, Z. "Crack-location-dependent R-curve behavior in Si_3N_4 ", *Journal of the European Ceramic Society* v. 20, pp. 1339-1344, 2000.
- [194] BECHER, P.F., PAINTER, G.S., SUN, E.Y., et al. "The Importance of Amorphous Intergranular Films in Self-Reinforced Si_3N_4 Ceramics", *Acta Materialia* v. 48, pp. 4493-4499, 2000.
- [195] BECHER, P.F. "Microstructural Design of Toughened Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* v. 74, n. 2, pp. 255-269, 1991.
- [196] BRADT, R.C. "Fracture Mechanics of Brittle Ceramics - 30 Years of Progress". In: *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials, ASTM STP 1409*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, pp. 3-13, 2002.