

NILSON EIJI NARITA

EFEITO DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA E NA
TENACIDADE À FRATURA DO AIN SINTERIZADO COM Y_2O_3

SÃO PAULO
2006

NILSON EIJI NARITA

EFEITO DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA E NA
TENACIDADE À FRATURA DO AIN SINTERIZADO COM Y_2O_3

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a graduação em
Engenharia de Materiais

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein
Co-orientador: Dr. Humberto N. Yoshimura

SÃO PAULO
2006

Aos meus pais, Shunji e Mayumi,
e irmãos, Yuji, Mikio e Yumie.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela orientação acadêmica e pela amizade.

Ao Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura pela orientação acadêmica, pela amizade e pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Mestre André Luis Molisani pela amizade e pelo incentivo à realização deste trabalho, assim como pela realização das micrografias em MEV.

À Dra. Catia Fredericci, pela amizade e pelo apoio.

A todos os colegas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), em especial aos colegas do Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos (LMMC).

Aos amigos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), em especial àqueles do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT).

Aos amigos da Odonto/USP que realizam seus trabalhos nos laboratórios do LMMC-IPT, entre eles: Carla, Marcelo, Yuri, Vinícius, Carlos e Paulo.

À Sra. Joelice Leal de A. Manholetti pela realização das análises de difração de Raios-X.

Ao Ph.D. George Quinn, do National Institute of Standards and Technology (NIST, EE. UU.), pela análise fractográfica realizada durante sua visita ao Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do IPT.

Ao Centro de Tecnologia de Processos e Produtos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, ao Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos, e ao Centro de Metrologia Química, pela utilização de suas respectivas instalações.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelos apoios financeiros.

Às minhas tias Emika e Marly, pelo apoio e incentivo.

Ao meu tio Kazuo pelo incentivo.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a resistência à flexão e a tenacidade à fratura do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ entre a temperatura ambiente e 1300°C ao ar. O material foi obtido por sinterização a 1820°C por 1 h de um compactado de um pó de AlN contendo 5% em peso de pó de Y_2O_3 obtidos por mistura mecânica em moinho de bolas. As propriedades determinadas à temperatura ambiente foram: módulo de elasticidade pelo método do pulso-eco ultrassônico, tenacidade à fratura pelos métodos IF (*indentation fracture*), SCF (*surface crack in flexure*) e SENB (*single edge notched beam*), resistência à flexão em 3-pontos do material que sofreu oxidação a quente. As propriedades determinadas a quente foram: resistência à flexão e tenacidade à fratura. A resistência mecânica, determinada por flexão em 4-pontos, apresentou diminuição em altas temperaturas, assim como a tenacidade à fratura, determinada pelo método SCF. A 800°C a diminuição da resistência foi dada principalmente pela diminuição da tenacidade do grão de AlN, em relação à temperatura ambiente. A tenacidade à fratura entre a temperatura ambiente e 800°C seguiu uma relação direta com a taxa de variação do módulo de Young, E, com a temperatura, que foi aproximadamente linear na faixa de temperatura estudada. Este comportamento foi associado à ocorrência de fratura transgranular entre a temperatura ambiente e 800°C . A partir de 1000°C houve transição no modo de fratura de transgranular para intergranular. Entre 1000 e 1300°C a menor resistência foi devido ao enfraquecimento da segunda-fase (YAG) ou da interface segunda-fase/matriz (YAG/AlN). Este comportamento foi responsável pela transição no modo de fratura (de trans- para intergranular) e pela maior taxa de decaimento da tenacidade com a temperatura, que tem, somado ao efeito da diminuição do módulo de Young com a temperatura, a diminuição da energia de fratura das interfaces (por exemplo AlN/YAG) a quente. A partir de 1200°C foi observado um aumento no valor de K_{Ic} que foi atribuído à maior carga de ruptura observada nos corpos-de-prova nestas temperaturas devido à oxidação do AlN na região da pré-trinca do método SCF.

Palavras-chave: AlN, resistência à flexão, tenacidade à fratura, propriedades mecânicas a altas temperaturas, análise fractográfica.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the flexural strength and the fracture toughness of $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ between room temperature and 1300°C . The material was obtained by sintering at 1820°C for 1 h of a powder compact of AlN containing 5 wt% of Y_2O_3 obtained by mechanical mixture in ball mill. The properties determined at room temperature were: elastic modulus by the pulse-echo method, fracture toughness by the methods IF (indentation fracture), SCF (surface crack in flexure) and SENB (single edge notched beam), 3-point bending flexural strength of the material oxidized at high temperatures. The properties determined at high temperatures were: flexural strength and fracture toughness. Mechanical strength, determined by 4-point bending, showed lowering at high temperatures, as well as fracture toughness, determined by the SCF method. At 800°C the lowering in strength were due the lowering of the AlN's grain toughness (as opposed to toughness due to intergranular crack propagation difficulty), compared to the toughness at room temperature. Fracture toughness between room temperature and 800°C followed a direct relation with the rate of the Young's modulus, E , with temperature, which was approximately linear within the temperatures studied. This behavior was associated to the occurrence of transgranular fracture between room temperature and 800°C . Above 1000°C there was a transition in the fracture mode, from transgranular to intergranular. Within the range 1000 to 1300°C the lower strength was due to the weakening of the second-phase (YAG) or the second-phase/matrix interface (YAG/AlN). This behavior was responsible for the transition in the fracture mode (from trans- to intergranular) and for the higher lowering rate of fracture toughness with temperature, which has the effect of diminishing the fracture energy of the second phase interfaces (AlN/YAG) at high temperatures, adding to the lowering with temperature of the Young's modulus. Above 1200°C a raise in the value of K_{Ic} was observed, which was attributed to the higher rupture load observed in the specimens due the oxidation of AlN in the pre-crack region of the SCF samples.

Keywords: AlN, flexural strength, fracture toughness, high-temperature mechanical properties, fractographic analysis.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivos.....	3
2	Revisão bibliográfica.....	4
2.1	Nitreto de alumínio.....	4
2.2	Mecânica da fratura.....	4
2.3	Mecanismos de tenacificação em materiais cerâmicos.....	7
2.4	Fatores que limitam a resistência dos materiais cerâmicos.....	11
2.5	Propriedades mecânicas do AlN	13
2.6	Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos.....	14
2.7	Efeito da oxidação em altas temperaturas.....	18
3	Materiais e métodos	19
3.1	Matérias primas	19
3.2	Processamento.....	19
3.2.1	Preparação do pó granulado e conformação das placas	19
3.2.2	Sinterização e usinagem	20
3.3	Caracterização física	21
3.3.1	Densidade	21
3.3.2	Análise por difração de Raios-X	22
3.3.3	Análise microestrutural por MEV e EDS.....	23
3.4	Ensaio mecânicos.....	23
3.4.1	Módulo de elasticidade.....	23
3.4.2	Resistência à flexão	24
3.4.3	Tenacidade à fratura	26
3.4.4	Análise fractográfica	29
3.5	Quantificação dos poros grandes	30
3.6	Análise estatística dos resultados	31
4	Resultados e discussão.....	32
4.1	Características do material sinterizado.....	32
4.2	Propriedades elásticas e dureza à temperatura ambiente.....	33
4.3	Resistência à flexão.....	34
4.3.1	Resistência à flexão em 4-pontos em função da temperatura.....	34

4.3.2	Identificação da origem dos defeitos de processamento.....	41
4.3.3	Resistência à flexão em 3-pontos dos corpos-de-prova rompidos no ensaio a quente	43
4.4	Tenacidade à fratura.....	45
4.4.1	Tenacidade à fratura à temperatura ambiente	45
4.4.2	Tenacidade à fratura em função da temperatura	47
5	Conclusões	53
6	Referências bibliográficas.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Energias livres de formação (KOMEYA e MATSUI, 2005).	1
Figura 2.1 – Balanço energético de Griffith em tensão uniforme, tensão plana. Dados para o vidro: $\gamma = 1,75 \text{ Jm}^{-2}$, $E = 62 \text{ GPa}$, $\sigma_A = 2,63 \text{ MPa}$ (escolhido para o equilíbrio a $c_0 = 10 \text{ mm}$). Adaptado de LAWN (1993).....	7
Figura 2.2 – (a) mecanismo de “ <i>bridging</i> ” em material compósito reforçado por fibras, e (b) reforçado por partículas dúcteis. Adaptado de CHIANG <i>et al.</i> (1997).....	11
Figura 3.1 – Amostras sinterizadas em forno de grafite a 1820°C por 1 h e atmosfera de N_2 . (a) Primeira corrida. (b) Segunda corrida.	20
Figura 3.2 – (a) Micrografia em microscópio óptico da pré-trinca do método SCF ensaiado a 1000°C . (b) A mesma pré-trinca vista em microscópio eletrônico de varredura.....	28
Figura 3.3 – Esquema da superfície de fratura mostrando as regiões de “ <i>mirror</i> ”, “ <i>mist</i> ” e “ <i>hackle</i> ” e os respectivos raios, r_M e r_H (para mirror e hackle) (MECHOLSKY <i>et al.</i> , 1974).....	29
Figura 3.4 – (a) Micrografia em MEV com baixo aumento mostrando o defeito iniciador e as regiões “ <i>mirror</i> ” e “ <i>hackle</i> ”. (b) Detalhe em maior aumento do defeito iniciador da fratura.	30
Figura 4.1 – Curva de difração de Raios-X do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$	32
Figura 4.2 – Micrografias em elétrons secundários de duas amostras sinterizadas na primeira corrida do forno. (a) Grãos equiaxiais de AlN com diâmetro $\sim 5 \mu\text{m}$ permeados pela segunda fase YAG, de tonalidade mais clara. (b) Grãos equiaxiais de AlN com diâmetro $\sim 5 \mu\text{m}$ e segunda fase YAG dispersa homogeneamente com morfologia equiaxial e tamanhos entre 1 e $5 \mu\text{m}$	33
Figura 4.3 – Defeitos que foram identificados como origem da fratura: (a) defeito superficial semi-elíptico (s): possivelmente decorrente das etapas de usinagem e/ou polimento; (b) poro grande: inclusão de material que foi posteriormente eliminado durante a sinterização, defeito volumétrico (v); e (c) defeito típico de prensagem: agregado destacado da matriz	

devido ao vazio formado no corpo verde decorrente da adesão incompleta do grânulo, defeito volumétrico (v) (pouco freqüente nas superfícies de fratura)..... 36

Figura 4.4 – Tensão máxima de fratura, $\sigma_{f,4}$, do AlN-5%Y₂O₃ sinterizado a 1820°C ensaiado ao ar entre a temperatura ambiente e 1300°C. A partir da análise fractográfica os defeitos iniciadores foram classificados como superficial (s) ou volumétrico (v). A linha no gráfico foi traçada passando pelos valores médios de resistência a flexão em cada temperatura de ensaio..... 37

Figura 4.5 – Resistência à flexão em 4-pontos em função do tamanho dos defeitos iniciadores da fratura, c, determinados pela análise fractográfica das superfícies de fratura realizadas em MO e MEV. As linhas tracejadas representam o ajuste dos pontos experimentais por uma equação do tipo $y = A.x$ 38

Figura 4.6 – Micrografias em MEV (elétrons secundários) das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em flexão em 4-pontos entre a temperatura ambiente e 1300°C. Verifica-se transição no modo de fratura de predominantemente transgranular para predominantemente intergranular com o aumento da temperatura de ensaio. 40

Figura 4.7 – Micrografia de MO mostrando inclusão de material na superfície do corpo prensado..... 41

Figura 4.8 – (a) Micrografia de MEV da partícula presente no corpo verde identificado como origem dos defeitos volumétricos observados na superfície de fratura dos corpos sinterizados. (b) EDS da partícula (ponto 1). (c) EDS da matriz (retângulo 2)..... 42

Figura 4.9 – Micrografias de MEV de uma mesma região de superfície de fratura de um corpo sinterizado: (a) imagem de elétrons secundários; e (b) imagem de elétrons retroespalhados no modo composição. O resíduo de carbono da eliminação incompleta da inclusão de material orgânico gerou uma atmosfera redutora que causou a depleção de YAG na região próxima à inclusão..... 43

Figura 4.10 – Resistência à flexão em 3-pontos, $\sigma_{f,3}$, determinada à temperatura ambiente, dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio em 4-pontos nas temperaturas indicadas.	44
Figura 4.11 – Micrografias da superfície polida após serem submetidas ao ciclo térmico dos ensaios de flexão em 4-pontos a temperatura de (a) 1000°C, (b) 1200°C, e (c) 1300°C.	45
Figura 4.12 – Tamanho do defeito calculado pelos valores de K_{Ic} determinados à temperatura ambiente pelos métodos IF, SCF e SENB em função do tamanho de defeito medido dos espécimes ensaiados em flexão em 4-pontos à temperatura ambiente. A reta corresponde a $C_c = C_m$	47
Figura 4.13 – Tenacidade à fratura do $AlN-5\%Y_2O_3$ em função da temperatura de ensaio, obtida pelo método SCF ao ar. A partir de 1000°C a superfície de fratura apresentou propagação intergranular. A linha tracejada representa o modelo de decaimento da tenacidade segundo a Equação 4.1.	48
Figura 4.14 – Imagens de algumas das pré-trincas SCF dos ensaios à temperatura ambiente (a) e (c) e a 1300°C (b) e (d), vistas em MEV e MO respectivamente.	50
Figura 4.15 – Superfície de fratura do corpo-de-prova SCF que apresentou carga de ruptura de 277,7 N. A pré-trinca encontra-se no centro do corpo de prova, enquanto as linhas de propagação de fratura indicam a região assinalada pela seta vermelha como iniciador da fratura. MO 10x (montagem a partir de vários campos).	51

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1 – Propriedades elásticas do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ determinadas pelo método do pulso-eco ultrassônico: E – módulo de Young; G – módulo de cisalhamento; K – módulo volumétrico; e ν – coeficiente de Poisson. 33
- Tabela 4.2 – Resistência à flexão em 4-pontos, $\sigma_{f,4}$ (média \pm desvio padrão), determinada à temperatura ambiente, 1000, 1200 e 1300°C ao ar. CV é o coeficiente de variação e n é o número de corpos-de-prova. 35
- Tabela 4.3 – Resistência à flexão em 3-pontos, $\sigma_{f,3}$, determinada à temperatura ambiente, dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de flexão em 4-pontos nas temperaturas indicadas. CV é o coeficiente de variação e n é o número de espécimes. 44
- Tabela 4.4 – Tenacidade à fratura do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ à temperatura ambiente determinado pelos métodos IF (*indentation fracture*), SCF (*surface crack in flexure*) e SENB (*single edge notched beam*). 45
- Tabela 4.5 – Valores médios de carga de ruptura obtidos no ensaio de $K_{Ic,SCF}$ realizado a temperatura ambiente, 800, 1000, 1200 e 1300°C. A 1300°C houve um valor que foi maior que o dos outros dois espécimes, contribuindo para um elevado desvio padrão. Este espécime apresentou início de fratura fora da pré-trinca SCF. 51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSI	British Standards Institution
CN	Chevron-Notch
COV	Coefficient of variation
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectrometry – Espectrometria por dispersão de energia
IF	Indentation Fracture
JIS	Japan Institute of Standards
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFLE	Mecânica da Fratura Linear Elástica
MO	Microscópio Óptico
SCF	Surface Crack in Flexure
SENB	Single Edge Notched Beam
SEPB	Single Edge Pre-cracked Beam
YAG	Yttrium Aluminum Garnet

LISTA DE SÍMBOLOS

c	raio da elipse
b	raio da elipse perpendicular ao raio c
ρ	raio de curvature no ponto C
d_0	espaçamento interplanar na ausência de aplicação de tensão
σ_C	tensão no ponto C
σ_A	tensão remota aplicada
U_E	energia potencial elástica
U_S	energia relacionada à criação de duas superfícies na fratura
E'	modulo de Young em tensão plana
E	modulo de Young em deformação plana
ν	coeficiente de Poisson
γ	energia de superfície
U	energia total
σ_F	tensão de fratura
c_0	tamanho de defeito crítico
K_{Ic}	tenacidade à fratura
Y	fator de forma
K	fator de intensidade de tensão
θ	ângulo de deflexão da trinca
α	coeficiente de expansão térmica
$\Delta\alpha$	diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e da partícula
E_0	módulo de Young a 0 K
B	constante empírica
T_0	constante empírica
T	temperatura
λ	distância de relaxação das forças entre os íons
a_0	distância interatômica
ρ	densidade
m_{seca}	massa seca
m_{imersa}	massa imersa

ρ_{H_2O}	densidade da água
n	número inteiro
λ	comprimento de onda
d	espaçamento interplanar
θ	ângulo de difração
G	módulo de cisalhamento
K	módulo volumétrico
v_T	velocidade transversal
v_L	velocidade longitudinal
$\sigma_{f,3}$	tensão de fratura em flexão em 3-pontos
$\sigma_{f,4}$	tensão de fratura em flexão em 4-pontos
P	carga de ruptura
L	espaçamento entre os apoios
b	largura do corpo-de-prova
d	espessura do corpo-de-prova
K_c	tenacidade à fratura
H	dureza Vickers
P	carga de indentação
c	comprimento da trinca radial-mediana
$K_{Ic,SEPB}$	tenacidade à fratura pelo método SEPB
a	profundidade do entalhe
g	fator de correção
S_0	distância entre os apoios do ensaio de flexão em 3-pontos
B	largura do corpo-de-prova
W	espessura do corpo-de-prova
$K_{Ic,SCF}$	tenacidade à fratura pelo método SCF
P_{max}	carga de ruptura
S_o	distância entre os apoios externos
S_i	distância entre os apoios internos
$2c$	largura da pré-trinca
a	profundidade da pré-trinca
Y	fator de correção geométrico
HV_2	dureza Vickers utilizando carga de 2 kgf

HV ₅₀	dureza Vickers utilizando carga de 50 kgf
Cc	tamanho de trinca calculado
Cm	tamanho de trinca medido

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas de nitreto de alumínio, AlN, são mais conhecidas pelo seu excelente desempenho como material para encapsulamento de circuitos eletrônicos de alto desempenho. São utilizadas em substituição à alumina (Al_2O_3), devido à melhor condutividade térmica, e à berília (BeO), devido à menor toxicidade. O AlN apresenta potencial como material estrutural porque apresenta resistência mecânica próxima à da alumina (KOMEYA *et al.*, 1981; WITEK *et al.*, 1989; ABE *et al.*, 2005).

O AlN possui energia livre de formação maior que a alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2), e comparável ao nitreto de silício (Si_3N_4) e ao carbetto de silício (SiC), conforme mostra a Figura 1.1. A característica predominantemente covalente das ligações químicas, a estrutura cristalina complexa e a elevada energia livre de formação fazem com que o monocristal apresente intrinsecamente boa resistência. Em altas temperaturas, sua utilização é favorecida pela não existência de ponto de fusão ou amolecimento, já que sublima acima de 2500 K.

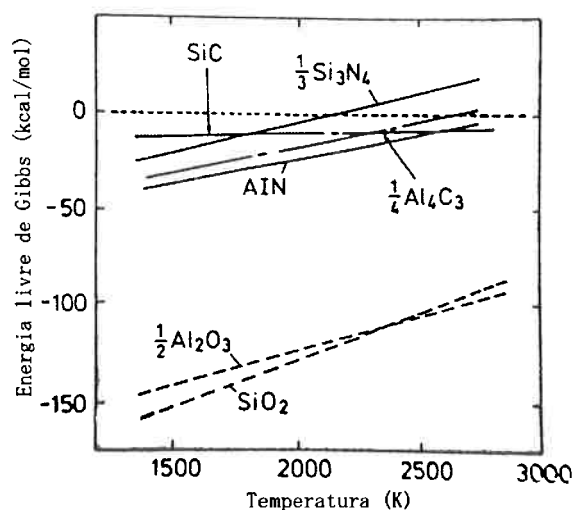


Figura 1.1 – Energias livres de formação (KOMEYA e MATSUI, 2005).

As aplicações em alta temperatura deste material incluem: cadinhos para fundição de alumínio em temperaturas até 2000°C (LONG e FOSTER, 1959); sensores de gases dissolvidos nos metais fundidos; sensores de deformação (na forma de filmes finos) (GREGORY *et al.*, 1996).

Dentre as propriedades de interesse em materiais cerâmicos para aplicações estruturais a principal é a tenacidade à fratura. Esta define, juntamente com os

defeitos que limitam a resistência, a tensão máxima de fratura suportada pelo componente de cerâmica estrutural. A escolha de materiais cerâmicos para aplicação estrutural em altas temperaturas (a partir de 1300°C) é decorrente das boas características de resistência, tenacidade à fratura, estabilidade química e resistência à deformação (como crescimento subcrítico de trinca e fluência) (CRANMER, 1991).

Cerâmicas de nitreto de silício apresentam elevada tenacidade à fratura à temperatura ambiente (KOMEYA e MATSUI, 2005). Porém, estas cerâmicas apresentam valores de resistência menores a altas temperaturas devido à presença de fase vítrea de SiO_2 nos contornos de grão, o que favorece a ocorrência de fenômenos de plasticidade associada à aplicação de tensão. O SiC apresenta menor susceptibilidade a estes fenômenos, porém a tenacidade ainda é relativamente baixa ($\sim 3 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Existem algumas alternativas para minimizar o efeito da deformação do Si_3N_4 em altas temperaturas, como, por exemplo, cristalização das segundas-fases e adição de ítria e/ou outros óxidos de terras-raras, que aumentam o caráter refratário das segundas-fases. A tenacidade do SiC pode ser melhorada pela formação de grãos alongados na microestrutura, sendo visto um comportamento similar na cerâmica de Si_3N_4 (KIM e CHONG, 1990; KIM *et al.*, 1999).

Em cerâmicas de nitreto de alumínio, porém, são poucos os estudos avaliando suas propriedades mecânicas a quente, como resistência e tenacidade. Há vários estudos relacionados à cerâmica de AlN sobre a otimização da condutividade térmica, focando o seu uso na fabricação de substratos e materiais para encapsulamento de dispositivos eletrônicos. De maneira geral, a rota de fabricação de cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica está estabelecida (MOLISANI *et al.*, 2006a; MOLISANI *et al.*, 2006b), sendo o óxido de ítria (Y_2O_3) ou óxido de cálcio (CaO) os principais aditivos de sinterização. Estes aditivos são usados com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização, além de capturar o oxigênio presente na forma de óxido ou hidróxido de alumínio presente na superfície do pó, evitando que este entre em solução sólida na rede cristalina do AlN (KURAMOTO *et al.*, 1989). A captura de oxigênio ocorre pela formação de segundas-fases no sistema Al_2O_3 -óxido (aluminatos), que fundem em altas temperaturas, promovendo a densificação por sinterização via fase líquida (KOMEYA *et al.*, 1981). Alguns trabalhos propõem que a condutividade térmica pode ser aumentada, acima de 200 W/mK, pela realização de tratamentos térmicos por

longos períodos em altas temperaturas (NAKANO *et al.*, 2002; WATARI *et al.*, 2002), onde a vaporização da segunda-fase reduz a quantidade de interfaces entre o AlN e a segunda-fase, aumentando significativamente a condutividade térmica

As abordagens para aumentar a condutividade térmica do AlN geralmente são deletérias às propriedades mecânicas, por exemplo, a adição de CaO resulta em aumento na fração de fratura intergranular, reduzindo a resistência em relação ao AlN sem aditivos, que apresenta fratura transgranular (WITEK *et al.*, 1989; TERAOKA *et al.*, 2002). Além disso, os tratamentos térmicos em altas temperaturas para aumentar a condutividade térmica causam crescimento de grão, que pode afetar de forma significativa a resistência mecânica do produto final.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas do nitreto de alumínio sinterizado com 5% em peso de ítria a quente. Dentre as propriedades avaliadas estão a resistência à flexão e a tenacidade à fratura, entre a temperatura ambiente e 1300°C. A caracterização do material também inclui a análise fractográfica, a fim de se determinar a origem dos defeitos que limitam a resistência no AlN-5%Y₂O₃, a determinação da tenacidade à fratura à temperatura ambiente por diferentes métodos e a determinação das propriedades elásticas à temperatura ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitreto de alumínio

Cerâmicas de nitreto de alumínio apresentam alta condutividade térmica, cerca de 320 W/mK para o monocristal, resistência mecânica próxima à da alumina (até 350 MPa), boas propriedades dielétricas e estabilidade química (URA, 1988; VIRKAR *et al.*, 1989; SHEPPARD, 1990; MOLISANI, 2004). Suas aplicações incluem substratos para encapsulamento de circuitos eletrônicos de alto desempenho, cadinhos para fundição de alumínio, sensores de gases dissolvidos em banhos metálicos, etc.

Pós comerciais de AlN podem ser produzidos por duas rotas: (i) nitretação direta do alumínio, que ocorre em temperaturas acima de 1200°C em atmosfera nitretante; e (ii) redução carbotérmica da alumina, onde a mistura de alumina com uma fonte de carbono é exposta numa atmosfera de N₂ a uma temperatura superior a 1100°C. A obtenção de 100% de conversão é difícil no primeiro método. O segundo é preferível, pois se obtém um pó de maior pureza e distribuição granulométrica mais controlada.

O nitreto de alumínio possui estrutura cristalina com os ânions ocupando sítios da estrutura hexagonal-compacta, semelhante à da wurstita 2H. A característica covalente das ligações atômicas do AlN faz o pó dessa cerâmica apresentar baixa sinterabilidade. Normalmente a sinterização à máxima densidade é realizada utilizando aditivos de sinterização em até 8% em peso. Os aditivos podem ser: compostos alcalino-terrosos (Li₂O, CaCO₃, BaCO₃, MgO), óxidos de terras raras (Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃), ou misturas de óxidos ou carbonetos (KOMEYA *et al.*, 1981; VIRKAR *et al.*, 1989). Estes aditivos são responsáveis pela formação de uma fase líquida através da reação com a camada oxidada do pó de AlN, promovendo a densificação pelo mecanismo de sinterização via fase líquida.

2.2 Mecânica da fratura

O estudo da mecânica da fratura linear elástica (MFLE) pressupõe um material em seu regime elástico (lei de Hooke), ou seja, sem a ocorrência de deformação permanente. Nesses termos, a tensão máxima de fratura dos materiais foi verificada

por Inglis (LAWN, 1993) como sendo função dos defeitos presentes no sólido solicitado mecanicamente. Ele introduziu o conceito de concentradores de tensão, em que, no regime da lei de Hooke, pode-se calcular a perturbação na distribuição de tensões ao redor dos defeitos. Por exemplo, a máxima tensão observada em um defeito elíptico numa placa infinita, para uma tensão remota aplicada de σ_A , ocorre nos extremos do eixo da elipse que está perpendicular à aplicação da tensão, e é dada por:

$$\sigma_C = \sigma_A \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.1)$$

onde, c é o raio da elipse alinhado perpendicularmente a aplicação da tensão, ρ é o raio de curvatura em C ($\rho = b^2/c$) e b é o raio da elipse perpendicular ao raio c . A razão σ_C/σ_A é um fator de concentração de tensão elástico, que no extremo $b \ll c$ representa a aproximação da resistência teórica para uma trinca real, e pode ser igualada com a resistência teórica para o rompimento das ligações químicas para dar um critério de falha, em função do comprimento c da trinca:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{E\gamma\rho}{4cd_0}} \quad (2.2)$$

onde, E é o módulo de Young, ρ é o raio de curvatura da ponta da trinca, c é o comprimento da trinca e d_0 é o espaçamento interplanar na ausência de aplicação de tensão.

Contudo, esta abordagem falha ao ser utilizado como critério de fratura, pois a hipótese da “continuidade elástica” não é válida para raios de curvatura da ordem do espaçamento interatômico (LAWN, 1993; WACHTMAN, 1996).

Griffith propôs sua teoria acerca da propagação da fratura, baseando-se na primeira lei da termodinâmica. A teoria de Griffith realiza um balanço energético entre a energia potencial elástica (U_E) do corpo solicitado mecanicamente, liberada na propagação da trinca, com a energia relacionada à criação de duas superfícies na fratura (U_S). Numa trinca hipotética de comprimento c e $b \rightarrow 0$, a energia

armazenada no meio elástico, segundo a integração do campo de tensões em um grande volume ao redor da trinca, é dada pela seguinte relação:

$$U_E = \pi c^2 \sigma_A^2 / E' \quad (2.3)$$

onde, E' representa o módulo de Young em tensão plana (modelo bidimensional). Para o caso tridimensional, deformação plana, este termo leva em consideração o coeficiente de Poisson, ν , e é igual a $E/(1-\nu^2)$. A energia associada à superfície da trinca é calculada da seguinte forma:

$$U_S = 4c\gamma \quad (2.4)$$

A energia total do sistema (U) pode então ser representada pela soma das energias por unidade de comprimento de trinca liberadas (U_E) e consumidas (U_S) em função do comprimento c :

$$U(c) = -\pi c^2 \sigma_A^2 / E' + 4c\gamma \quad (2.5)$$

O critério de equilíbrio, $dU/dc = 0$, pode ser observado quando a energia total do sistema é plotada em função do tamanho de trinca virtual c . Nesse ponto, uma trinca com tamanho c_0 , sob uma tensão remota de σ_A , inicia espontaneamente sua propagação.

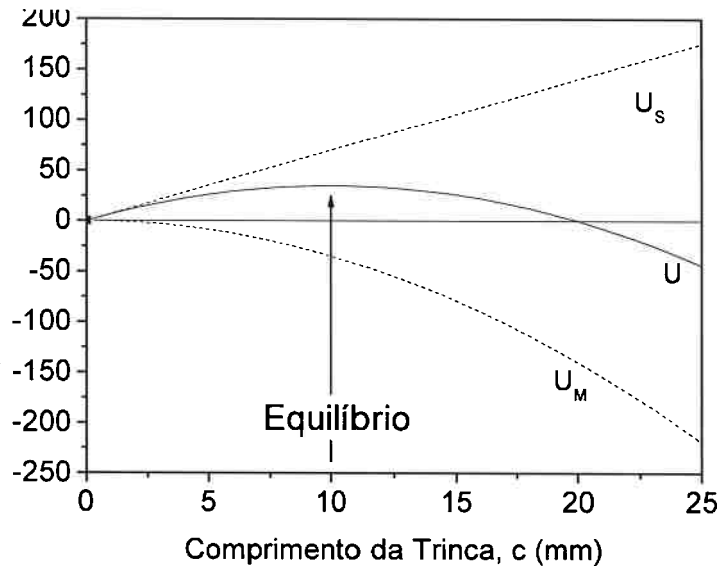


Figura 2.1 – Balanço energético de Griffith em tensão uniforme, tensão plana. Dados para o vidro: $\gamma = 1,75 \text{ Jm}^{-2}$, $E = 62 \text{ GPa}$, $\sigma_A = 2,63 \text{ MPa}$ (escolhido para o equilíbrio a $c_0 = 10 \text{ mm}$). Adaptado de LAWN (1993).

A partir do máximo, a energia total do sistema diminui com o aumento do comprimento de trinca, o que é termodinamicamente favorável à propagação da trinca. Observando-se a curvatura do gráfico, $d^2U/dc^2 < 0$, nota-se também que no equilíbrio a configuração é instável, ou seja, quando o sistema alcança esse ponto há propagação espontânea da trinca. Aplicando o critério de equilíbrio $dU/dC = 0$ à Equação 2.5 temos a relação de Griffith para a resistência,

$$\sigma_F = (2E'\gamma/\pi c_0)^{1/2} \quad (2.6)$$

que pode ser reescrita genericamente (a forma da trinca de comprimento c é considerada pelo fator Y) de modo a apresentar a tenacidade à fratura como

$$K_{Ic} = Y\sigma_F\sqrt{c} = \sqrt{2E'\gamma}. \quad (2.7)$$

2.3 Mecanismos de tenacificação em materiais cerâmicos

A utilização de materiais cerâmicos como material estrutural é crescente e apresenta grande potencial para esse tipo de aplicação. Em altas temperaturas as cerâmicas estruturais podem ser usadas em turbinas, motores turbinados,

ferramentas de corte e isolantes elétricos de velas de ignição. As vantagens que esta categoria de materiais oferece são: baixa densidade, baixo custo de matéria-prima, potencial para aplicação em altas temperaturas, elevada resistência mecânica e ao desgaste e estabilidade química (SAITO, 1988; CRANMER, 1991). Porém, o uso mais amplo não ocorre devido às características catastróficas apresentadas pela fratura das cerâmicas, que, apesar de elevados valores de resistência, são muito susceptíveis aos defeitos que podem estar presentes ou serem formados durante o uso do componente. A tenacidade à fratura é o alvo de melhoramentos por parte dos pesquisadores na área de materiais cerâmicos estruturais, já que aumentar esta propriedade significa aumentar a tolerância aos possíveis defeitos existentes na peça, que muitas vezes, quando não introduzidos pelo próprio processamento, ocorrem naturalmente durante a operação do componente.

Os principais mecanismos tenacificadores em materiais cerâmicos são: transformação de fase induzida por tensão, microtrincamento e deflexão de trinca. Os dois primeiros agem como barreiras para o avanço da trinca devido a uma pseudo-plasticidade (ou não-linearidade na relação tensão x deformação) na propagação da trinca, enquanto a deflexão de trinca está relacionada à redução da força motriz para a propagação da trinca devido à redução do fator de intensidade de tensão causada pelo desalinhamento da trinca com a tensão remota aplicada.

Microtrincamento

O microtrincamento pode ocorrer em algumas microestruturas nas proximidades da trinca principal, como resultado das elevadas tensões locais. A ocorrência de microtrincamento causa deformação permanente e diminuição do módulo de elasticidade, o que contribui para uma maior tenacidade (WACHTMAN, 1996). Tensões residuais devido à diferença de expansão térmica entre a matriz e a segunda-fase, à anisotropia de retração de alguns monocristais ou às transformações de fase favorecem a ocorrência de microtrincas, que podem apresentar-se nucleadas na microestrutura, principalmente nas interfaces entre os grãos de segunda-fase, ou serem formadas antes ou durante a passagem da trinca, na zona de processo frontal (*"frontal process zone"*) e/ou na zona de processo da cauda da trinca (*"crack wake process zone"*) decorrentes das elevadas tensões nessas regiões (EVANS e FABER, 1984).

EVANS e FABER (1984) modelaram a contribuição do mecanismo de microtrincamento à tenacidade nas zonas de processo frontal e da cauda da trinca em cerâmicas que não apresentam transformação de fase induzida por tensão. A maior contribuição associada ao efeito de impedimento de propagação da trinca ("*shielding*") está relacionada à zona de processo da cauda da trinca, que é responsável por uma deformação permanente e liberação de energia elástica. Na zona frontal, o microtrincamento promove a diminuição do módulo de elasticidade, causando um impedimento menos significativo do que o causado pelo efeito da cauda. Além disso, o microtrincamento na zona frontal, a partir de uma determinada fração volumétrica de microtrincas, pode causar uma degradação local das propriedades devido à percolação da trinca principal através das microtrincas, resultando em efeito contrário ao da tenacificação do material.

Tenacificação por transformação

Este mecanismo, da mesma forma como o microtrincamento, age como barreira para a propagação da trinca. As elevadas tensões localizadas na região da ponta da trinca induzem a transformação da zircônia tetragonal estabilizada em temperatura ambiente para zircônia monoclinica. Esta transformação, do tipo displaciva ou martensítica, resulta em expansão volumétrica que gera tensões de compressão na microestrutura devido às restrições de deformação promovida pela matriz. As tensões de compressão na região processada, ou cauda da trinca, são responsáveis pelo impedimento da propagação da trinca (GREEN, 1998).

Tenacificação por deflexão de trinca

A deflexão de trinca é uma das explicações para a maior tenacidade apresentada pelas cerâmicas policristalinas relativamente aos respectivos monocristais (BARSOUM, 1997). Quando a trinca é defletida, a tensão aplicada deixa de ser normal à superfície da trinca. Isso representa uma redução no fator de intensidade de tensão, que pode ser calculada em função da deflexão como:

$$K(\theta) = \left(\cos^3 \frac{\theta}{2} \right) K(\theta = 0) \quad (2.8)$$

onde, $K(\theta = 0)$ é o fator de intensificação de tensão para trinca alinhada normalmente à tensão aplicada, θ é o ângulo da deflexão da trinca em relação à direção de propagação e K é o fator de intensidade de tensão médio na ponta da trinca.

Os contornos de grão são locais preferenciais para a propagação da trinca, principalmente em cerâmicas como Al_2O_3 , que desenvolvem tensões residuais no resfriamento, tornando os contornos potenciais caminhos para a fratura. A deflexão também pode ocorrer em cerâmicas policristalinas devido à presença de elementos como partículas, plaquetas e bastonetes de segunda-fase. Neste caso, a energia de ligação da interface ou de determinados planos de clivagem é menor que as energias de ligação das fases individuais, definindo um caminho preferencial para a propagação da trinca.

Ponteamento e desprendimento de grão

O mecanismo de tenacificação por “*crack bridging*” ou ponteamento ocorre principalmente em compósitos de matriz cerâmica contendo fibras. O mecanismo consiste na propagação da fratura através dos ligamentos da fibra, sem que a mesma sofra fratura. No estágio inicial, a energia é consumida através da fricção entre a interface da fibra e da matriz, que sofreu um desprendimento. O mecanismo de desprendimento de grão ou “*grain pullout*” funciona de maneira similar, com a diferença de que o elemento reforçante é uma partícula alongada (“*whisker*”). Nesse caso, o desprendimento da partícula da matriz resulta em movimentação relativa na interface entre a partícula e a matriz, gerando atrito que é responsável pela absorção de parte da energia de fratura.

Uma forma análoga de tenacificação de materiais cerâmicos ocorre pela incorporação de inclusões de material dúctil. Em AIN, KHAN e LABBE (1997) estudaram a incorporação de Mo e observaram um aumento significativo na tenacidade à fratura de até 167% em relação ao material sem o reforço. A trinca, conforme avança, perde energia através da interação da ponta com as inclusões metálicas, que se deformam e agem como sorvedouro de energia. Nas regiões da cauda da trinca ocorre o ponteamento através de partículas dúcteis, conforme ilustra a Figura 2.2b.

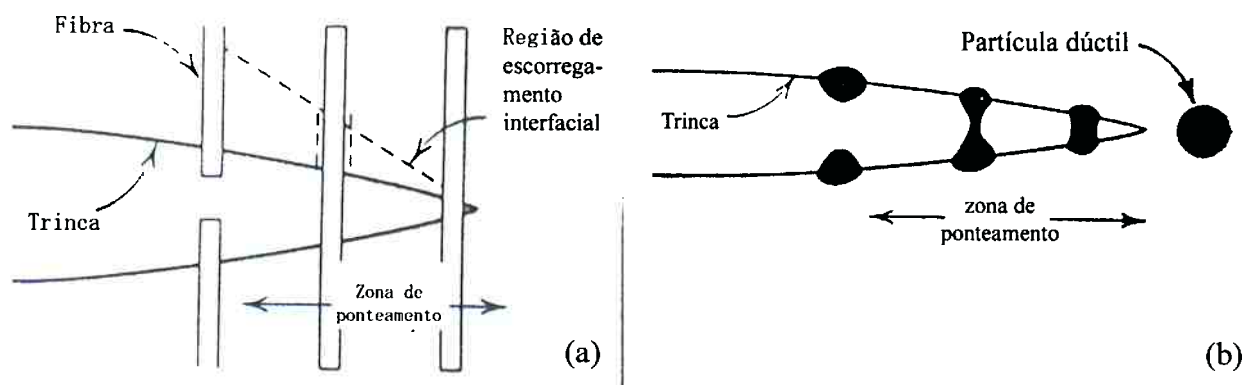


Figura 2.2 – (a) mecanismo de "bridging" em material compósito reforçado por fibras, e (b) reforçado por partículas dúcteis. Adaptado de CHIANG *et al.* (1997).

2.4 Fatores que limitam a resistência dos materiais cerâmicos

Segundo a Equação 2.7, a resistência depende, além da tenacidade à fratura, da população de defeitos presentes no material. Isto chama a atenção para uma questão: não adianta melhorar a tenacidade, com modificações na microestrutura a fim de incorporar mecanismos de tenacificação, se a severidade dos defeitos é tal que ainda assim o material apresente baixa resistência. Então um material confiável é aquele que, além de possuir uma elevada tenacidade, apresenta uma população de defeitos não tão severos. É claro que um material mais tenaz pode ser mais tolerante aos defeitos introduzidos durante as etapas de usinagem ou mesmo em uso, mas minimizar os defeitos de origem no processamento pode ser uma alternativa bem mais factível para o aumento da resistência do que o aumento da tenacidade propriamente dita.

Poros

Porosidade existe em materiais cerâmicos em decorrência da densificação incompleta do corpo verde. Dependendo da ordem de grandeza da dimensão do poro, este pode ter diferentes origens. Aqueles que são residuais do processo de sinterização e localizam-se nos pontos triplos ou dentro dos grãos têm como origem os vazios entre as partículas no corpo compactado inicial. Estes são mais ou menos difíceis de serem eliminados, mas sempre estão presentes nos corpos sinterizados (KINGERY *et al.*, 1976).

Uma outra origem para os poros é a fuga de material. Esta por sua vez pode ser consequência ou da decomposição de algum componente, que é eliminado

durante o processo de sinterização na forma de gás ou do rearranjo de material através da fusão e migração para outras regiões, que deixa um vazio no local anteriormente ocupado (MOLISANI, 2004; MOLISANI *et al.*, 2006b).

Danos relacionados ao resfriamento

Durante o resfriamento, devido aos gradientes de temperatura dentro do sólido, podem ocorrer trincamentos devido às elevadas tensões geradas no corpo. Se o material contém mais de uma fase, a diferença no coeficiente de expansão térmica é responsável pela geração de um campo de tensões na partícula e na matriz circundante, devido à retração mais acentuada de uma fase em relação à outra em função da diminuição da temperatura durante o resfriamento. Tais efeitos podem ser observados nas curvas de resposta ao choque térmico, em que as resistências são menores quanto maiores os resfriamentos impostos aos materiais. A Equação 2.9 indica a tensão térmica desenvolvida durante o resfriamento de uma cerâmica monolítica.

$$\sigma = \frac{\alpha E \Delta T}{1 - 2\nu} \quad (2.9)$$

onde, σ é a tensão (no modo triaxial), em MPa, E é o módulo de Young, ν é o coeficiente de Poisson e ΔT é a diferença de temperaturas na qual ocorre o resfriamento. Verifica-se que, num material hipotético, com $\alpha = 7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $E = 400 \text{ GPa}$, e $\Delta T = 1000 \text{ K}$ as tensões térmicas desenvolvidas é igual a 2800 MPa, que é muito acima da resistência da maioria das cerâmicas comuns, o que resulta em danos localizados, como por exemplo microtrincamento.

Um tratamento semelhante considerando a restrição imposta pela matriz à retração das partículas de segunda-fase durante o resfriamento pode ser feito e as tensões desenvolvidas podem ser calculadas através da seguinte equação:

$$P = \frac{\Delta \alpha \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 + 2\nu_p}{E_p}} \quad (2.10)$$

onde, $\Delta\alpha$ é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da partícula e da matriz, ΔT é a diferença entre a temperatura onde passa a vigorar a restrição e a temperatura em questão, E_m e E_p são os módulos de Young da matriz e da partícula, respectivamente, e ν_m e ν_p são os coeficientes de Poisson da matriz e da partícula, respectivamente. Verifica-se através desta relação que quanto maior a diferença entre os coeficientes de expansão térmica maiores as tensões desenvolvidas na matriz e na partícula durante o resfriamento.

Danos superficiais

Defeitos superficiais podem ser introduzidos de diversas maneiras. Durante a fabricação de um componente cerâmico, a introdução de danos por usinagem ocorre devido aos materiais abrasivos utilizados nas ferramentas. Geralmente estes defeitos são os mais severos, uma vez que podem introduzir riscos que apresentam um grande fator de intensidade de tensão. Estes podem ser amenizados pela utilização de um processo de desbaste e acabamento superficial menos agressivo, tal como polimento ou usinagem com abrasivos de granulometria mais fina.

Danos superficiais também podem ser gerados durante o uso do componente, através de impacto, desgaste por abrasão e tensões de tração cíclicas. A baixa tolerância de alguns materiais cerâmicos ao defeito pode inviabilizar sua utilização em certas aplicações. A alternativa para se amenizar os efeitos deste tipo de dano é a utilização de materiais cerâmicos capazes de serem recuperados através de um tratamento térmico, que promove o fechamento ou sutura das trincas superficiais.

2.5 Propriedades mecânicas do AlN

KOMEYA *et al.* (1981) sinterizaram AlN com diversos aditivos e encontraram lantânia (La_2O_3) e samária (Sm_2O_3) como aqueles que conferiram melhor resistência mecânica à cerâmica. O AlN com ítria (Y_2O_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3), aditivos utilizados comercialmente, apresentaram menor resistência. TERAOKA *et al.* (2002) verificaram que o AlN sinterizado com 5% em peso de samária (Sm_2O_3) apresentou maior resistência entre os materiais sinterizados com 5% de Y_2O_3 ou 5% de La_2O_3 (455, 353 e 407 MPa, respectivamente). Na cerâmica com Sm_2O_3 a tenacidade foi de $3,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e obteve-se menor tamanho de grão.

A tenacidade do grão de AlN, segundo a teoria estocástica de propagação de trinca em materiais policristalinos de TATAMI *et al.* (1997), é maior em cerâmicas sinterizadas com Y_2O_3 e Sm_2O_3 . No AlN sinterizado com La_2O_3 a condutividade térmica foi menor que nos materiais sinterizados com Y_2O_3 e Sm_2O_3 . Em cerâmicas densas de AlN, a perda na capacidade de condução de calor se deve ao espalhamento dos fônons em defeitos cristalinos como contornos de grão, interfaces, segundas-fases e lacunas. No AlN sinterizado com La_2O_3 , o menor parâmetro de rede e a menor condutividade térmica são indicativos de presença de oxigênio dissolvido. O oxigênio dissolvido foi responsável pelo enfraquecimento do grão devido à introdução de lacunas no reticulado (TERAO *et al.*, 2002).

Já a maior quantidade de fratura intergranular no AlN sinterizado com ítria é um indicativo de menor tenacidade do grão relativamente aos AlN's sinterizados com lantânia e samária. Uma observação interessante feita pelos autores foi a diferença entre as estruturas cristalinas das segundas-fases, que são monoclinica para adições de ítria e *perovskita* para lantânia e samária. Apesar da tenacidade do contorno de grão depender da fase de contorno de grão, esta correlação não foi elucidada pelo trabalho. Em AlN com 2% em peso de CaO, que forma fases no sistema CaO-Al₂O₃, o modo de fratura predominantemente intergranular resulta numa resistência cerca de 30% menor que o AlN denso e sem aditivos (WITEK *et al.*, 1989).

2.6 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos

O efeito da temperatura nas propriedades elásticas dos sólidos é diminuir a rigidez com o aumento da temperatura devido à maior movimentação atômica. Em cerâmicas de óxidos, em temperaturas altas ($\gg 0$ K), o módulo de Young (E) apresenta tendência linear de decréscimo com a temperatura (HILLIG, 1993). Cerâmicas de nitreto, como MgSiN₂, AlN e Si₃N₄ (BRULS *et al.*, 2001), seguiram bem a tendência da equação empírica observada por WACHTMAN (1996) em óxidos (Equação 2.11), apresentando um trecho aproximadamente linear entre a temperatura ambiente e 973 K.

$$E = E_0 - B \cdot T \exp(-T_0/T) \quad (2.11)$$

onde, E_0 é o módulo de Young a 0 K, B e T_0 são constantes empíricas e T é a temperatura absoluta.

A tendência de queda em função da temperatura também foi observada na tenacidade à fratura da safira (monocristal de Al_2O_3). Os valores obtidos por IWASA e BRADT (1984) mostraram queda entre 700 e 1000°C. Isto pode ser verificado através da dependência da tenacidade com o valor do módulo de elasticidade, conforme indica a Equação 2.7. Em temperaturas superiores a 1200°C, porém, observou-se aumento na tenacidade devido à formação de discordâncias na ponta da trinca, responsável por deformação plástica e consumo de energia da fratura.

STEWART e BRADT (1980) investigaram o comportamento da tenacidade em função da temperatura para uma cerâmica policristalina de espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4). Observaram uma correspondência direta da tenacidade com o módulo de elasticidade dessa cerâmica, diferentemente da correspondência com $E^{1/2}$ que a Equação 2.7 pode sugerir. Explicaram que a correspondência direta com o módulo foi devido à energia de superfície de fratura, γ_f , que também é diretamente proporcional ao módulo, levando a equação de Griffith a assumir a seguinte forma:

$$K_{Ic} = \left[\frac{\lambda E \sqrt{2}}{\pi a_0^{1/2} (1 - \nu^2)^{1/2}} \right] \quad (2.12)$$

onde, λ é a distância de relaxação das forças entre os íons, a_0 é a distância interatômica e ν é o coeficiente de Poisson.

A diminuição da rigidez do sólido em altas temperaturas, porém, não é o único fator que contribui para a tenacidade global do material. Fatores como presenças de contornos de grão, segunda-fase e interfaces, e aspectos microestruturais como tamanho e morfologia dos grãos apresentam efeitos que se somam ao efeito da temperatura nas propriedades elásticas do monocristal na tenacidade à fratura do material.

No mesmo trabalho, STEWART e BRADT (1980) observaram uma segunda região, com taxa de decaimento mais acentuada. Nessa região, o aspecto da superfície de fratura foi totalmente intergranular, ao contrário da primeira região, em

temperaturas abaixo de 900°C, onde a fratura foi predominantemente transgranular. O maior decaimento deveu-se à contribuição dos fenômenos tais como fluência devido à cavitação, escorregamento de contornos de grão e diminuição da energia de contorno de grão, que também levaram à transição no modo de fratura.

SGLAVO *et al.* (1999) também verificaram a ocorrência de mudança no modo de fratura em alumina, que a 1373 K apresentou fratura intergranular numa fração próxima a 60%, e queda na tenacidade de 40 a 45% com relação à temperatura ambiente, contra decréscimo de 25% no módulo de elasticidade na mesma faixa de temperatura. No trabalho de XU *et al.* (1995) houve decréscimo gradual na tenacidade entre 25 e 1300°C, sem a ocorrência de dois regimes, provavelmente pela ocorrência de apenas um modo de fratura, que pelas características do material estudado (Al_2O_3 sem aditivos e com tamanho de grão $\sim 10 \mu\text{m}$) pode apresentar fratura transgranular desde a temperatura ambiente (FRENCH *et al.*, 1996).

Materiais com segunda-fase metálica, como SiC infiltrado (PABST e POPP, 1983), apresentam aumento na tenacidade em altas temperaturas. Este efeito está relacionado à deformação plástica da segunda-fase (Si) devido ao amolecimento. A deformação da segunda-fase só foi observada em baixas taxas de sollicitação, já que fenômenos de fluência, como o comportamento viscoso da segunda-fase, são dependentes do tempo. Em taxas baixas como $0,024 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, o aumento de tenacidade neste material foi da ordem de 100%, enquanto a uma taxa de carregamento de $1260 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ não se observou este ganho na tenacidade. Em baixas taxas, há tempo para que ocorra a ramificação de trincas, arredondamento da trinca, escorregamento dos contornos de grão, enquanto em altas taxas o comportamento da segunda-fase é frágil, como à temperatura ambiente.

Por exemplo, a grande quantidade de fase amorfa em cerâmicas de Si_3N_4 faz com que este material apresente deformação plástica em altas temperaturas (JENKINS *et al.*, 1993; VAN WEEREN e DANFORTH, 1993), resultando em maiores valores de tenacidade. O aumento da tenacidade nesse caso não deve ser considerado como o valor real para o material, já que as hipóteses da MFLE não são válidas.

Propriedades mecânicas a quente do AlN

Em AlN sem aditivos, DE WITH e HATTU (1983) verificaram que a resistência mecânica em temperaturas até 1300 K diminuiu 21%. O aspecto da fratura foi

totalmente intergranular em elevadas temperaturas, enquanto à temperatura ambiente a fratura foi predominantemente transgranular. Essa transição no modo de fratura foi responsável pelo decaimento tanto da tenacidade quanto da resistência a quente do AlN.

SAKAI (1981) estudou AlN com diferentes adições de Al_2O_3 e verificou que a formação de politipóides de AlN prejudicou a resistência à temperatura ambiente e a 1300°C . Maiores adições de Al_2O_3 e sinterização a 2000°C resultaram em maior formação de politipóides de AlN e maior crescimento de grão, limitando a resistência. Adições entre 5 e 16,8% em mol de Al_2O_3 e sinterização a 1900°C promoveram a formação do politipóide 27R, com aspecto acicular e comprimento entre 5 e $8\text{ }\mu\text{m}$, que foi mais favorável à resistência em altas temperaturas ($\sim 500\text{ MPa}$) do que a temperatura ambiente ($350\sim 400\text{ MPa}$). Em geral, as cerâmicas apresentaram uma temperatura ótima para a resistência, seguido de rápida diminuição com a temperatura, que foi atribuída à presença de contaminações de contornos de grão.

LECOMPTE *et al.* (1980) observaram decréscimo da resistência com a temperatura de 400 para 200 MPa a 800°C , mantendo este valor constante até 1300°C . BOCH *et al* (1982) sinterizaram a 1900°C sob pressão de 33 MPa um pó de AlN comercial contendo 2,7% em peso de oxigênio e observaram a diminuição da resistência mecânica ao ar, passando de 370 MPa a temperatura ambiente para 230 MPa a 700°C , mantendo-se constante até 1300°C .

Já LI e WATANABE (1994) observaram decréscimo suave da resistência do AlN ensaiado em atmosfera de Ar entre a temperatura ambiente e 1200°C , seguido de uma queda mais acentuada na resistência do AlN em maiores temperaturas. A mesma tendência foi observada para os compósitos de AlN com 30 e 50% de SiC, exceto pelas maiores resistências obtidas com o aumento da quantidade de SiC e a maior temperatura onde ocorreu a transição entre o decaimento suave e o decaimento acentuado da resistência (1300°C). A menor resistência em altas temperaturas foi influenciada pelo óxido presente nos contornos de grão que por sua vez foi responsável pelo aparecimento de plasticidade decorrente do refinamento do grão do AlN-SiC, favorecendo a ocorrência de micro-deformação através do escorregamento dos contornos de grão.

2.7 Efeito da oxidação em altas temperaturas

A oxidação em altas temperaturas pode ocorrer em cerâmicas como Si_3N_4 , AlN e SiC . Em AlN , o efeito da oxidação na resistência está relacionado ao surgimento de defeitos superficiais provenientes da degradação causada pela oxidação em altas temperaturas devido aos longos períodos de exposição (até 100 h) ao ar (KIM e MOORHEAD, 1994). Por outro lado, alguns trabalhos têm mostrado aumento no valor de tenacidade em materiais que sofrem oxidação em altas temperaturas (PABST e POPP, 1983). Isso provavelmente está relacionado à característica do óxido formado, que nesses casos promoveria a sutura da trinca ("*crack healing*") durante o ensaio a quente, levando a um maior valor de K_{Ic} . No nitreto de alumínio, nos estágios iniciais da oxidação, a camada do óxido formada é contínua, aderente e possui baixa porosidade (LECOMPTE *et al.*, 1980), o que indica uma possibilidade de ocorrência de sutura de trinca em AlN . A oxidação e a sutura da pré-trinca na determinação da tenacidade à fratura representa um artefato uma vez que o esforço para romper um corpo-de-prova contendo uma pré-trinca suturada é maior do que uma pré-trinca nas mesmas condições porém sem oxidação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias primas

As matérias primas utilizadas para a fabricação dos corpos sinterizados foram:

- (i) pó de nitreto de alumínio (AlN , $1,06 \mu\text{m}$, $4 \text{ m}^2/\text{g}$, H.C. Starck, Grau C);
- (ii) aditivo: pó de ítria (Y_2O_3 , $0,7 \mu\text{m}$, $12 \text{ m}^2/\text{g}$, H.C. Starck, Grau C);
- (iii) ligante: polietileno glicol (PEG, Nacalai Tesque);
- (iv) meio de mistura: álcool isopropílico PA;
- (v) revestimento do cadinho: “spray” de nitreto de boro (BN, Union Carbide).

3.2 Processamento

Existem relatos mostrando que a condutividade térmica do AlN aumenta em função do teor de Y_2O_3 (VIRKAR *et al.*, 1989; BUHR *et al.*, 1991), sendo observado um teor otimizado de aditivo variando entre 3% e 5% em peso. Embora tenha sido observado que a adição de baixos teores de Y_2O_3 promova a densificação do AlN a 1750°C (MOLISANI *et al.*, 2006a), adotou-se neste trabalho um teor de 5% em peso de Y_2O_3 por estar dentro da faixa otimizada para obtenção de cerâmicas com elevada condutividade térmica.

3.2.1 Preparação do pó granulado e conformação das placas

As massas dos pós foram pesadas em balança digital (Mettler, PB8001), preparando-se duas bateladas de 400 g de AlN com 5% em peso de Y_2O_3 . Cada dispersão de 400 g de pó foi preparada com 400 mL de álcool isopropílico e 800 g de bolas de alumina com diâmetro ao redor de 10 mm. Estas dispersões foram misturadas em moinho de bolas (Yamato, UB32) por 24 h a 110 rpm, sendo a última hora reservada para a adição de 2% em peso de ligante. A solução de ligante foi preparada com 20 g de PEG e 80 g de álcool isopropílico. As dispersões foram secadas individualmente em um evaporador rotativo (Fisatom, 801/802A) e granuladas manualmente em peneira de náilon com malha de 80 *mesh*.

O pó granulado foi conformado em matriz metálica na forma de placa usando prensagem uniaxial a 20 MPa por 30 s (Gardelin). Os corpos verdes foram

embalados a vácuo e prensados isostaticamente a 190 MPa por 15 s (Yuken Rubber Press, YRDW-26-100-R), obtendo-se placas com dimensões de 46 x 69 x 8 mm³.

3.2.2 Sinterização e usinagem

As sinterizações foram realizadas em forno com elemento resistivo de grafite (Thermal Technology Inc., 1000-4560-FP20), sendo usados os seguintes parâmetros: i) taxa de aquecimento de 10°C/min; ii) 500°C por 2 h para retirada do ligante orgânico; iii) 1820°C por 1 h; iv) fluxo de ~2 L/min de N₂; e v) taxa de resfriamento de ~30°C/min. As placas foram acondicionadas em cadinho de grafite recoberto com tinta de nitreto de borro (BN) e com “cama” de pó de AlN puro na base do mesmo (Figura 3.1b). Duas corridas de sinterização foram realizadas, sendo as placas com identificação 1 a 5 (Figura 3.1a) sinterizadas na primeira corrida e as com identificação 6 a 10 (Figura 3.1b) na segunda corrida. As placas sinterizadas apresentaram dimensões de 58 x 38 x 7 mm³, sendo estimada uma retração linear de cerca de 20%.

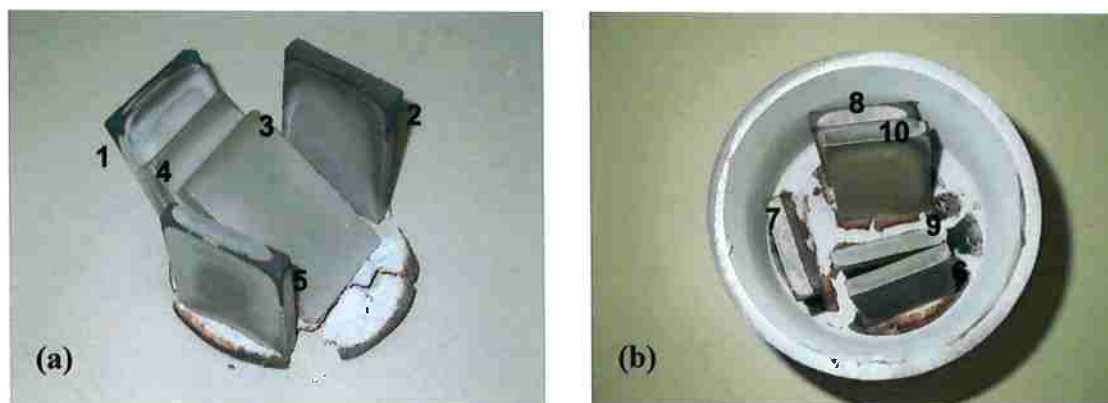


Figura 3.1 – Amostras sinterizadas em forno de grafite a 1820°C por 1 h e atmosfera de N₂. (a) Primeira corrida. (b) Segunda corrida.

As placas sinterizadas foram usinadas em retificadora plana (Mitutoyo, MSG-600), utilizando rebolos adiantados denominados “grosso”, “médio” e “fino”, em referência a granulometria do abrasivo a base de diamante (Winter, D15c-K+888NY-B-C75-, D46-K+1313NY-B-C75-, D151-K+1313NY-B-C75-, respectivamente). As duas faces com dimensões de 38 x 58 mm² foram desbastadas utilizando o rebolo “grosso”. Em seguida, estas placas foram cortadas em retificadora usando disco de corte adiantado (Winter, D181-BZ309-E-C75-), sendo retiradas de 5 a 6 barras

por placa. Estas barras apresentaram dimensões ao redor de $58 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$. Na seqüência, as 4 faces destas barras foram usinadas até as dimensões de $58 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$, seguindo os parâmetros: i) desbaste com o rebolo “grosso”, com avanço de $20 \text{ }\mu\text{m}$ por pelo menos $60 \text{ }\mu\text{m}$ de profundidade; ii) usinagem com o rebolo “médio”, com avanço de $6 \text{ }\mu\text{m}$ por $60 \text{ }\mu\text{m}$; e iii) usinagem final com o rebolo “fino”, com avanço de $4 \text{ }\mu\text{m}$ por $60 \text{ }\mu\text{m}$.

As superfícies de tração das barras para o ensaio de resistência à flexão em 4-pontos foram polidas em uma politriz semi-automática (Buehler, Ecomet 3/Automet 2). A seqüência de polimento foi: (i) desbaste utilizando abrasivo à base de diamante de $15 \text{ }\mu\text{m}$; (ii) polimento em prato com ranhuras com suspensão de diamante de $6 \text{ }\mu\text{m}$; (iii) polimento químico-mecânico utilizando suspensão à base de alumina e pH básico (Masterpolish II, Buehler); (iv) polimento com suspensão de diamante de $3 \text{ }\mu\text{m}$; e (v) polimento com suspensão de diamante de $1/4 \text{ }\mu\text{m}$.

3.3 Caracterização física

3.3.1 Densidade

A densidade do corpo verde foi determinada pelo método geométrico medindo-se as dimensões num paquímetro digital (Mitutoyo, CD 6”) e a massa numa balança digital (Mettler, PB8001).

A densidade dos corpos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes utilizando água deionizada como meio de imersão. A determinação da densidade foi feita através da diferença entre a massa da amostra ao ar (massa seca) e imersa na água (massa imersa). Esta diferença corresponde ao empuxo e o volume de líquido deslocado pela peça foi o valor do empuxo (massa de água deslocada) dividido pela densidade da água nas condições do teste. A densidade foi então determinada através da divisão da massa seca pelo volume de líquido deslocado, conforme mostra a Equação 3.1:

$$\rho = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}} - m_{\text{imersa}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.1)$$

onde, ρ é a densidade da amostra, m_{seca} é a massa seca, m_{imersa} é a massa imersa e $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ é a densidade da água na temperatura do ensaio.

As massas foram determinadas em balança analítica com precisão até 0,1 mg (Mettler, H35AR). A temperatura da água foi medida através de um termômetro de mercúrio com menor escala de 0,2°C. A densidade da água em função da temperatura foi obtida na norma BS EN 623-2: 1993. A densidade relativa foi determinada pela regra das misturas, usando as densidades do AlN (3,261 g/cm³) e do Y₂O₃ (5,01 g/cm³).

3.3.2 Análise por difração de Raios-X

A difração de Raios-X é um fenômeno que ocorre nos materiais quando um feixe de radiação de natureza eletromagnética incide sobre sua superfície. A interação com os átomos numa dada estrutura cristalina faz com que parte desse feixe seja refletido em um ângulo com a normal dado pela lei de Bragg (Equação 3.2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é o espaçamento interplanar de um determinado plano (hkl) e θ é o ângulo de Bragg.

Em um material cristalino a reflexão ocorre em ângulos definidos, uma vez que há um número discreto de planos capazes de refletir o feixe de Raios-X. Assim, conhecendo os padrões de difração dos materiais, é possível identificá-los quanto à constituição de fases cristalinas comparando-os com os difratogramas de amostras padrão.

Sobras das placas sinterizadas em ambas as corridas foram moídas em moinho de anéis de carvão de tungstênio (Shutterbox, SPEX 8500), sendo o pó analisado por difração de Raios-X em difratômetro (Rigaku, RINT 2000) com radiação Cu K_{α1} e passo de 0,1°. As fases cristalinas foram identificadas usando os cartões JCPDS do AlN (n° 25-1133) e do YAG (3Y₂O₃.5Al₂O₃, n° 33-0040).

3.3.3 Análise microestrutural por MEV e EDS

As análises microestruturais foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL JSM 6300) e as microanálises químicas em espectrômetro por dispersão de energia (EDS, Noram) acoplado ao MEV. Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície de uma amostra ocorre a emissão de elétrons Auger, primários, secundários, retroespalhados e transmitidos, bem como Raios-X e cátodo-luminescência. No presente trabalho, as imagens de MEV foram obtidas por elétrons secundários e retroespalhados, enquanto as microanálises químicas por EDS foram realizadas em função da análise dos Raios-X característicos emitidos da amostra. Todas as amostras analisadas foram recobertas com ouro via “sputtering”, para evitar o efeito de carregamento, que dificulta a obtenção de imagens em materiais não condutores. As análises foram realizadas tanto nas superfícies polidas como nas superfícies de fratura.

3.4 Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas determinadas neste trabalho foram: i) módulo de elasticidade à temperatura ambiente; ii) dureza Vickers à temperatura ambiente; iii) resistência à flexão em 4-pontos à temperatura ambiente e a altas temperaturas (até 1300°C); iv) resistência à flexão em 3-pontos à temperatura ambiente dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio a quente; v) tenacidade à fratura à temperatura ambiente pelos métodos IF (*indentation fracture*), SCF (*surface crack in flexure*) e SENB (*single-edge notched beam*); e vi) tenacidade à fratura a altas temperaturas (até 1300°C) pelo método SCF.

3.4.1 Módulo de elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade, E , à temperatura ambiente do AlN sinterizado com 5% de Y_2O_3 foi feita através do método do pulso-eco ultrassônico, segundo a norma JIS R 1602, 1981. Uma amostragem composta de 5 corpos-de-prova com até 3 mm de espessura foi destinada a este ensaio. Por se tratar de um ensaio não-destrutivo os corpos-de-prova foram em seguida utilizados no ensaio de resistência à flexão em 4-pontos.

A técnica consiste na determinação das velocidades de propagação de um pulso sonoro pelo material, que é gerado e detectado por meio de transdutores. A detecção dos sinais foi feita por um osciloscópio digital e o tempo de voo é definido como o período desse sinal. As propriedades elásticas foram calculadas pelas seguintes equações (JIS R1602, 1981):

$$E = \rho \cdot \left(\frac{3v_T^2 v_L^2 - 4v_T^4}{v_L^2 - v_T^2} \right) \quad (3.3)$$

$$G = \rho \cdot v_T^2 \quad (3.4)$$

$$K = \frac{\rho}{3} \cdot (3v_L^2 - 4v_T^2) \quad (3.5)$$

$$\nu = 0,5 \cdot \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{v_L^2 - v_T^2} \quad (3.6)$$

onde, E, G e K são os módulos de Young, cisalhamento e volumétrico respectivamente, ν é o coeficiente de Poisson, v_T e v_L são as velocidades transversal e longitudinal respectivamente, e ρ é a densidade do corpo. v_T e v_L foram determinados pela razão entre os tempos de voo do pulso ultrassônico de ondas transversal e longitudinal e o caminho percorrido, igual a duas vezes a espessura da amostra (distância percorrida pelo pulso e pelo eco).

3.4.2 Resistência à flexão

Foram determinados os valores de tensão de fratura em flexão a 3 e 4-pontos. As normas de resistência à flexão utilizadas foram a ASTM C1161 (2002), para os ensaios à temperatura ambiente, e a ASTM C1211 (1992), para os ensaios em alta temperatura. Os corpos-de-prova com seção transversal de $3 \times 4 \text{ mm}^2$ foram obtidos por usinagem do material sinterizado em retificadora plana.

Para o ensaio de flexão em 3-pontos à temperatura ambiente foi utilizado um dispositivo de flexão em aço temperado com espaçamento dos apoios de 16 mm.

Calculou-se a tensão máxima na fibra inferior, $\sigma_{f,3}$, que é tracionada durante o ensaio, através da Equação 3.7:

$$\sigma_{f,3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{b.d^2} \quad (3.7)$$

onde, P é a carga máxima de ruptura, L é o espaçamento entre os apoios, b é a largura do corpo-de-prova, e d é a espessura.

A tensão de fratura pelo ensaio de flexão em 4-pontos foi determinada através da Equação 3.8:

$$\sigma_{f,4} = \frac{3}{4} \cdot \frac{P.L}{b.d^2} \quad (3.8)$$

onde, P é a carga máxima de ruptura, L é o espaçamento entre os apoios inferiores, b é a largura do corpo-de-prova, e d a espessura. No método descrito pela ASTM, o espaçamento dos apoios superiores é de L/2.

Para o ensaio à temperatura ambiente foi utilizado um dispositivo em aço temperado com espaçamentos externos de 40 mm e internos de 20 mm. Para o ensaio a quente, foi utilizado um dispositivo com a mesma geometria porém fabricado em carbetto de silício.

A taxa de carregamento foi definida por uma velocidade constante da travessa, fixada em todos os ensaios mecânicos deste trabalho em 0,5 mm/min. Para os ensaios de resistência à flexão a quente a curva de aquecimento utilizada foi: (i) aquecimento a uma taxa de 50°C/min até uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de ensaio; (ii) aquecimento a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de ensaio; e (iii) patamar de 6 min na temperatura de ensaio. As temperaturas utilizadas no ensaio de resistência foram: 800, 1000, 1200 e 1300°C. Durante o aquecimento o conjunto dispositivo/corpo-de-prova foi mantido sob uma pré-carga de 5 N.

3.4.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura foi determinada neste trabalho pelos métodos: IF (*Indentation fracture*), SCF (*Surface crack in flexure*) e SENB (*Single-edge notched beam*).

Método IF (Indentation Fracture)

A tenacidade à fratura pelo método IF foi determinada utilizando um microdurômetro (Mitutoyo, MVK-3) com um penetrador Vickers e uma carga de 2 kgf. Para isto as amostras foram polidas seguindo o mesmo procedimento para o polimento das superfícies de tração dos corpos de prova destinados ao ensaio de resistência em 4-pontos. A trinca radial-mediana e as diagonais da indentação foram medidas no dispositivo óptico acoplado no próprio equipamento, utilizando lentes de 10x e 100x. Utilizou-se a equação de ANSTIS *et al.* (1981) para os cálculos da tenacidade à fratura (Equação 3.9).

$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.9)$$

onde, E é o módulo de Young, H é a dureza, P é a carga de indentação, e c é o raio da trinca radial-mediana.

Método SENB (Single Edge Notched Beam)

A tenacidade pelo método SENB foi realizada utilizando as metades dos corpos de prova rompidos em flexão em 4-pontos à temperatura ambiente. Neles foram introduzidos entalhes utilizando um disco adiamantado numa cortadeira automática (Struers) até uma profundidade de aproximadamente 0,4 da espessura do corpo de prova. A espessura do entalhe foi próxima a 0,2 mm.

O corpo-de-prova foi ensaiado em flexão em 3-pontos à temperatura ambiente utilizando um dispositivo com 16 mm de espaçamento entre os apoios e a máquina de ensaios universal (MTS, Sintech 5G). A determinação da profundidade do entalhe foi realizada em microscópio óptico (Leica, DMRXE) com escala graduada na ocular.

O cálculo da tenacidade seguiu as recomendações da norma ASTM C1421 (2001), que apresenta a seguinte equação, para o método SEPb:

$$K_{Ic,SEPb} = g \left[\frac{PS_0 10^{-6}}{BW^{3/2}} \right] \left[\frac{3[a/W]^{1/2}}{2[1-a/W]^{3/2}} \right] \quad (3.10)$$

onde, g é um fator que é função de a/W , P é a carga máxima, S_0 é a distância entre os apoios do suporte de flexão em 3-pontos, B e W são a largura e espessura do corpo-de-prova, respectivamente, e a é a profundidade do entalhe.

A fórmula de K_{Ic} para o método SEPb foi utilizada devido às características similares dos corpos-de-prova para o método SEPb e SENB. Ambos utilizam um defeito iniciador passante, com profundidade entre 0,4 e 0,6 da espessura do corpo-de-prova.

Um ajuste nos coeficientes da função $g(a/W)$, dada na norma ASTM C1421 (2001), foi realizado em função do valor de S_0/W , que apresentou-se ligeiramente menor que 4. Apesar desse rigor com os valores dos coeficientes da equação, o fator de correção apresentou diferença com relação a $S_0/W = 4$ pouco maior que 0,1%, o que resultou numa diferença na tenacidade na mesma proporção com relação à tenacidade calculada com $S_0/W = 4$.

Método SCF (Surface Crack in Flexure)

A tenacidade à fratura pelo método SCF foi determinada à temperatura ambiente e a quente, entre 800 e 1300°C. À temperatura ambiente, foi utilizado o dispositivo de flexão em 4-pontos fabricado em aço, enquanto o dispositivo de SiC foi utilizado para altas temperaturas. Ambos possuíam distâncias entre os apoios inferiores e superiores de 40 e 20 mm, respectivamente, e apoios totalmente articulados. A pré-trinca foi introduzida num microdurômetro com penetrador Knoop (Tukon) e uma carga de 7,2 kgf. O corpo-de-prova foi alinhado de tal maneira a introduzir uma pré-trinca semi-elíptica alinhada transversalmente e centralizada na face de tração da barra. Uma inclinação de 0,5° foi colocada entre a superfície indentada e a base do equipamento para desviar levemente o plano da pré-trinca do plano da fratura, de modo a facilitar a identificação da pré-trinca ao microscópio, como sugerido na norma ASTM C1421 (2001). Também foi realizado um desbaste manual com lixa grau 1000 na superfície indentada até uma profundidade de $d/6$, onde d é a diagonal maior da indentação Knoop, a fim de remover a zona deformada

plasticamente. A remoção dessa zona elimina tensões residuais que interferem na determinação da tenacidade à fratura pelo método SCF (PETROVIC, 1981).

O tamanho da pré-trinca foi determinado em microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV). A Figura 3.2 apresenta alguns exemplos de pré-trinca do método SCF obtidos neste trabalho.

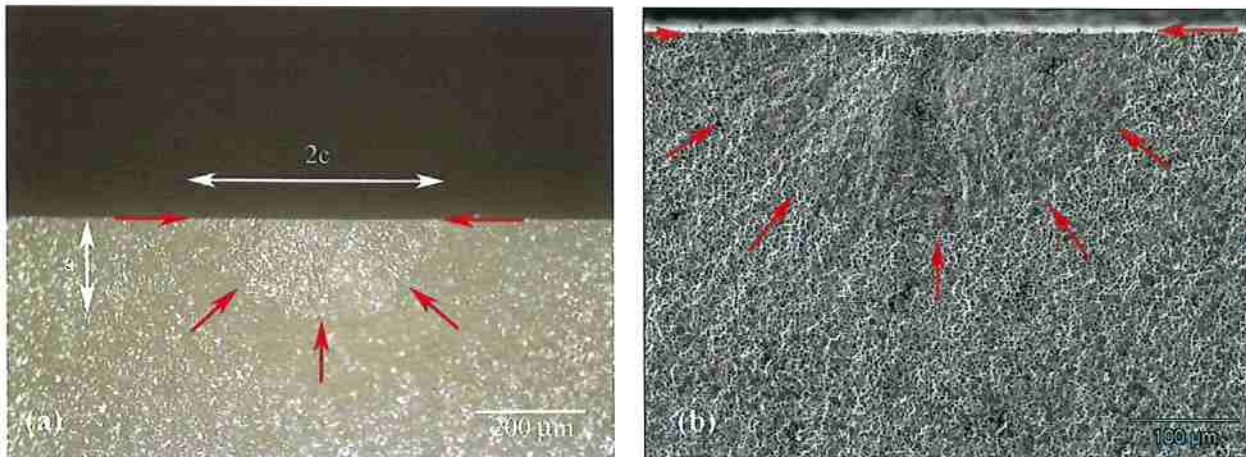


Figura 3.2 – (a) Micrografia em microscópio óptico da pré-trinca do método SCF ensaiado a 1000°C. (b) A mesma pré-trinca vista em microscópio eletrônico de varredura.

O cálculo da tenacidade à fratura foi realizado utilizando a Equação 3.11 da norma ASTM C1421 (2001), considerando o maior fator geométrico calculado Y (entre Y_d e Y_s , que são os fatores no ponto mais fundo da trinca e na superfície respectivamente).

$$K_{Ic,SCF} = Y \frac{3P_{max}(S_o - S_i)10^{-6}}{2BW^2} \sqrt{a} \quad (3.11)$$

onde, K_{Ic} : tenacidade à fratura; P_{max} : carga de ruptura; a : profundidade da pré-trinca; c : raio maior da pré-trinca; B : largura do corpo-de-prova; W : espessura do corpo-de-prova; S_o : distância entre os apoios externos; S_i : distância entre os apoios internos; $Y=Y(a/c, a/W)$: fator de correção para a geometria do teste (Y entre 1,25 e 1,50, calculado individualmente para cada corpo-de-prova).

Do mesmo modo que o ensaio de resistência, os ensaios de $K_{Ic,SCF}$ a quente foram realizados ao ar em um forno instalado na máquina de testes universal, utilizando a mesma curva de aquecimento (a 800, 1000, 1200 e 1300°C). A pré-carga aplicada aos corpos-de-prova foi de 3 N, mantida durante todo o aquecimento.

3.4.4 Análise fractográfica

A análise fractográfica foi realizada nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em flexão em 4-pontos e nas superfícies dos corpos-de-prova para o ensaio de K_{Ic} pelo método SCF. A observação da superfície de fratura foi realizada tanto em dispositivos ópticos, como o microscópio óptico e o estereomicroscópio óptico, quanto em microscópio eletrônico de varredura.

O objetivo da análise foi determinar a origem da fratura e correlacionar suas dimensões com o nível de tensão em que o corpo sofreu a fratura, de modo realizar uma aproximação para o valor da tenacidade à fratura, conforme a Equação 2.7.

A característica básica da fratura frágil é a presença de regiões de propagação da trinca, como indicadas pela Figura 3.3. Essas regiões são concêntricas e com um formato semi-elíptico. No centro dessas semi-elipses encontra-se o defeito iniciador da fratura.

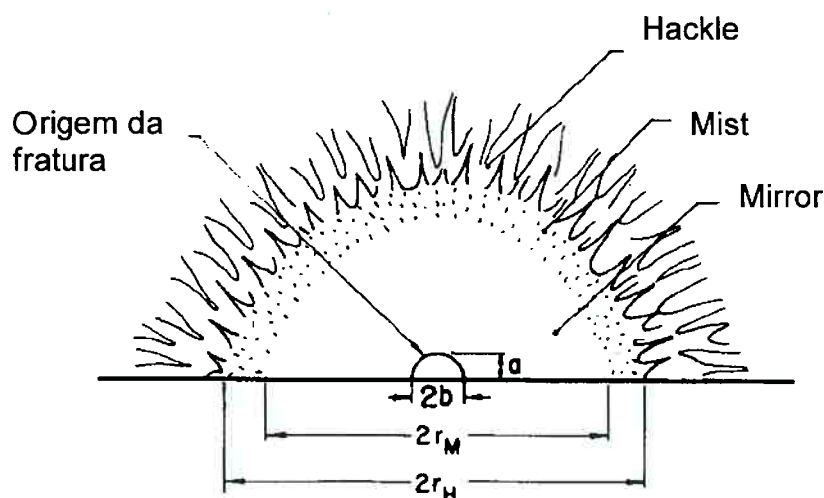


Figura 3.3 – Esquema da superfície de fratura mostrando as regiões de “mirror”, “mist” e “hackle” e os respectivos raios, r_M e r_H (para mirror e hackle) (MECHOLSKY *et al.*, 1974).

A região de “mirror” caracteriza-se por ser uma região mais plana, sem muita mudança no plano de propagação da trinca. Esta região corresponde à aceleração da frente da trinca, passando do repouso à velocidades próximas à velocidade do som. A região “mist” corresponde a uma região estreita de transição entre a região “mist” e a região “hackle” que não é muito bem definida em materiais policristalinos.

A região “hackle” corresponde a uma região de aspecto mais rugoso, com maior ocorrência de mudança no plano de propagação da fratura. Esta região,

visualizada em baixos aumentos, auxilia a identificação da região de “*mirror*” e a indicação do possível defeito iniciador da fratura. A Figura 3.4a mostra uma imagem de baixo aumento em MEV de uma amostra rompida em flexão em 4-pontos centralizada no defeito iniciador, identificado primeiramente ao microscópio óptico e confirmado através da análise em MEV da superfície de fratura (a Figura 3.4b mostra em maior detalhe o defeito iniciador).

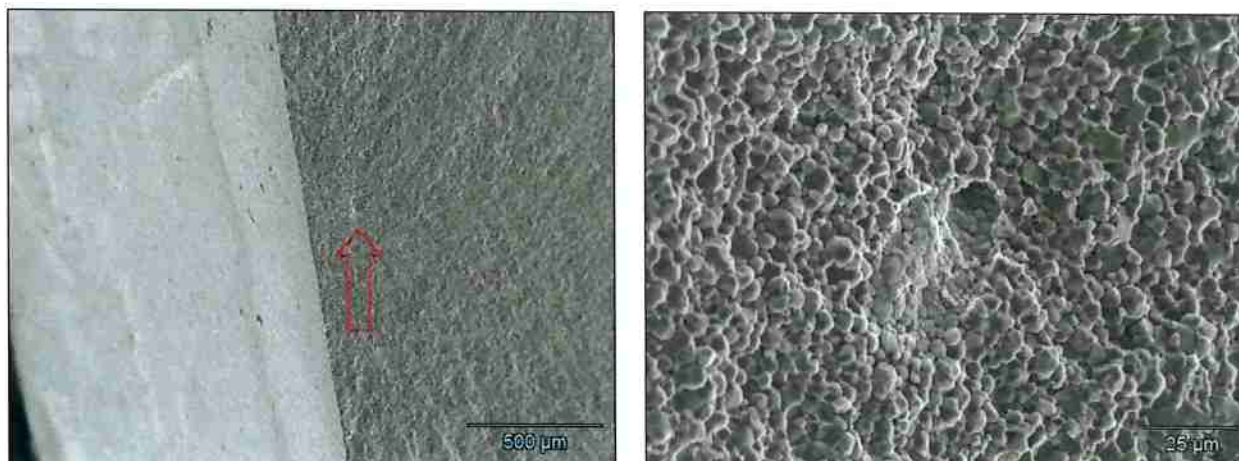


Figura 3.4 – (a) Micrografia em MEV com baixo aumento mostrando o defeito iniciador e as regiões “*mirror*” e “*hackle*”. (b) Detalhe em maior aumento do defeito iniciador da fratura.

3.5 Quantificação dos poros grandes

A determinação da fração volumétrica dos poros grandes foi realizada através das medidas de suas dimensões na superfície polida de quatro barras preparadas para o ensaio de flexão em 4-pontos. A busca por poros grandes foi feita em microscópio óptico e a medição das dimensões foi realizada utilizando-se a objetiva de 10x e a escala graduada na ocular. A área total avaliada foi de aproximadamente 928 mm². Para o cálculo das áreas individuais dos poros observados na superfície polida foi assumida uma geometria circular, com o diâmetro igual à média geométrica entre as medidas da maior largura do poro e a medida tomada perpendicularmente à medida da maior largura.

3.6 Análise estatística dos resultados

Os valores determinados neste trabalho de resistência e tenacidade à fratura nas diferentes temperaturas foram comparados entre si através de uma estatística de teste t de Student. O nível de confiança utilizado foi de 90%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características do material sinterizado

Por meio da análise por difração de raios-X (DRX) foram identificadas as fases AlN e YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). A Figura 4.1 apresenta o difratograma do material com os picos de intensidade correspondentes a cada fase identificados. Detectou-se também uma quantidade mínima de carbeto de tungstênio (WC) proveniente da preparação da amostra, cujos picos correspondentes aos seus planos cristalinos não são visíveis no difratograma na escala em que é apresentado.

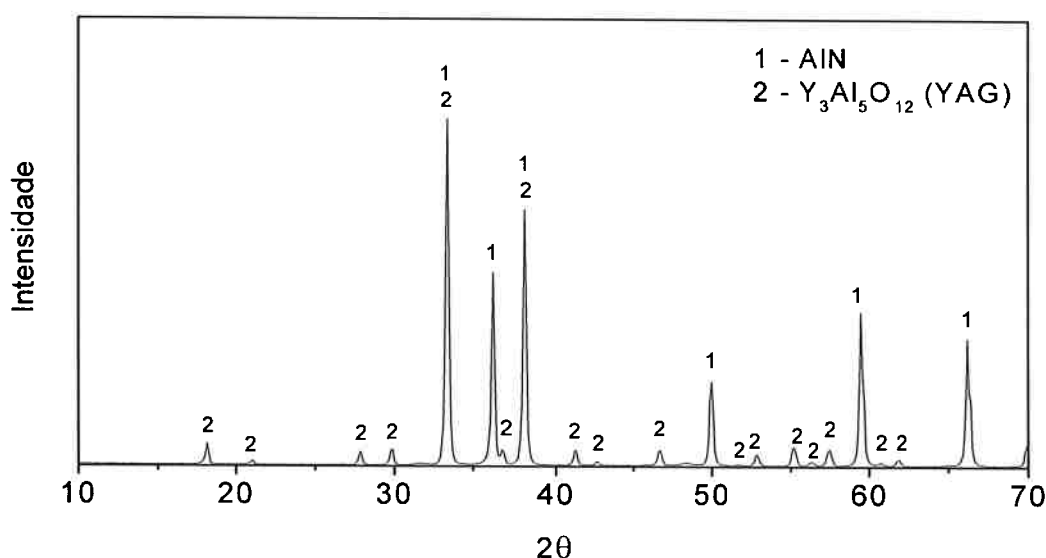


Figura 4.1 – Curva de difração de Raios-X do AlN-5% Y_2O_3 .

A densidade do material sinterizado foi de $3,33 \text{ g/cm}^3$. Este valor corresponde a 99,6% da densidade teórica. A microestrutura do AlN-5% Y_2O_3 sinterizado a 1820°C apresentou grãos de AlN equiaxiais contendo a segunda fase YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dispersa homogeneamente pela microestrutura, e alguns poros localizados entre os grãos de AlN. Em uma mesma corrida, diferentes placas apresentaram diferentes microestruturas, como mostradas na Figura 4.2.

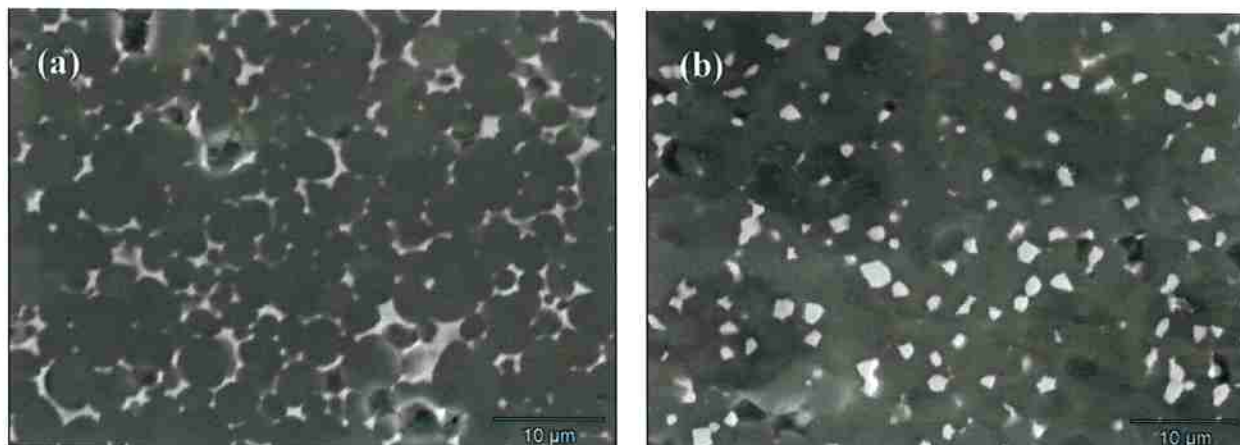


Figura 4.2 – Micrografias em elétrons secundários de duas amostras sinterizadas na primeira corrida do forno. (a) Grãos equiaxiais de AlN com diâmetro $\sim 5 \mu\text{m}$ permeados pela segunda fase YAG, de tonalidade mais clara. (b) Grãos equiaxiais de AlN com diâmetro $\sim 5 \mu\text{m}$ e segunda fase YAG dispersa homogeneamente com morfologia equiaxial e tamanhos entre 1 e $5 \mu\text{m}$.

A micrografia da Figura 4.2a mostra uma microestrutura contendo os grãos de AlN com vértices e arestas arredondadas permeadas por uma segunda-fase mais clara formada principalmente por YAG, como indicou o resultado de DRX (Figura 4.1).

A Figura 4.2b apresenta uma segunda amostra da mesma corrida da amostra mostrada Figura 4.2a. A microestrutura apresenta grãos de AlN com uma distribuição de tamanhos semelhante à microestrutura mostrada na Figura 4.2a, cujo diâmetro médio é de cerca de $5 \mu\text{m}$. A diferença foi na morfologia da segunda-fase. Formando partículas de até $5 \mu\text{m}$, a segunda-fase apresentou-se com forma tendendo a equiaxial e não com forma alongada, “molhando” os contornos de grão do AlN.

4.2 Propriedades elásticas e dureza à temperatura ambiente

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da determinação das propriedades elásticas do AlN-5%Y₂O₃ pelo método do pulso-eco ultrassônico.

Tabela 4.1 – Propriedades elásticas do AlN-5%Y₂O₃ determinadas pelo método do pulso-eco ultrassônico: E – módulo de Young; G – módulo de cisalhamento; K – módulo volumétrico; e ν – coeficiente de Poisson.

E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
323 ± 2	131 ± 0	205 ± 3	$0,237 \pm 0,003$

Os valores do módulo de Young, E , à temperatura ambiente para o AlN situam-se na faixa de 310~340 GPa (BOCH *et al.*, 1982; DE WITH e HATTU, 1983; KHAN e LABBE, 1997; LUBIS *et al.*, 1999; DODD *et al.*, 2001). O módulo de elasticidade de uma cerâmica de AlN comercial preparada por prensagem a quente, fornecida pela Ceradyne, Inc., é 320 GPa (CERADYNE, 2006), valor próximo ao determinado neste trabalho para o AlN-5%Y₂O₃ (Tabela 4.1). O valor de E foi utilizado para o cálculo da tenacidade à fratura pelo método IF (*"indentation fracture"*).

A dureza Vickers, HV₂, do material sinterizado foi de $10,6 \pm 0,6$ GPa. HUANG e JIH (1996) encontraram o valor de 12,5 GPa para HV₅₀ para um AlN puro sinterizado sob pressão a 2100°C. WITEK *et al.* (1989) determinaram valores de dureza Vickers sob cargas de indentação de 294, 98 e 9,8 N em AlN puro e AlN dopado com 2% em peso de CaO sinterizados a 1890°C, verificando diferença entre os valores de dureza do AlN puro (12,2 GPa) e dopado com CaO (10,8 GPa). O valor de dureza determinado neste trabalho para AlN-5%Y₂O₃ (10,2 GPa) foi próximo do valor para AlN-2%CaO de WITEK *et al.* (1989). Os resultados de dureza do AlN puro apresentados acima indicam que a adição de Y₂O₃ diminuiu a dureza da cerâmica de AlN. A segunda-fase identificada neste trabalho foi YAG, entretanto a dureza Vickers desta fase é de cerca de 18 GPa (HILLIG, 1993; BARSOUM, 1997), o que não explica a diminuição da dureza do AlN-5%Y₂O₃ por uma relação do tipo "regra das misturas".

4.3 Resistência à flexão

4.3.1 Resistência à flexão em 4-pontos em função da temperatura

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de resistência a flexão em 4-pontos, determinados à temperatura ambiente, 800, 1000, 1200 e 1300°C ao ar. Os coeficientes de variação dos resultados variaram entre 8 e 21%. Os valores de $\sigma_{f,4}$ determinados entre 1000 e 1300°C foram significativamente menores em comparação com o valor determinado à temperatura ambiente (277 MPa), no nível de confiança de 90%. O aumento da temperatura de ensaio de 25 para 800°C causou diminuição de cerca de 15% no valor de $\sigma_{f,4}$. A partir de 1000°C, o valor de $\sigma_{f,4}$ tendeu a estabilizar ao redor de 223 MPa (redução de cerca de 20% em relação ao valor da temperatura ambiente).

Tabela 4.2 – Resistência à flexão em 4-pontos, $\sigma_{f,4}$ (média \pm desvio padrão), determinada à temperatura ambiente, 1000, 1200 e 1300°C ao ar. CV é o coeficiente de variação e n é o número de corpos-de-prova.

Temperatura (°C)	$\sigma_{f,4}$ (MPa)	CV (%)	n
25	277 \pm 38	14	6
800	236 \pm 34	14	4
1000	226 \pm 47	21	5
1200	220 \pm 35	16	4
1300	223 \pm 17	8	5

A análise fractográfica foi realizada nos corpos-de-prova ensaiados em flexão em 4-pontos para determinar a origem da fratura, que limitou (determinou) a tensão de fratura. Foram observados defeitos iniciadores semi-elípticos superficiais, possivelmente trincas introduzidas durante a etapa de usinagem e/ou polimento, e poros grandes volumétricos, decorrentes da etapa de processamento do pó. A Figura 4.3 mostra alguns dos defeitos observados na análise fractográfica das superfícies de fratura rompidas em flexão em 4-pontos. Neste trabalho, os defeitos foram classificados em volumétrico (v) e superficial (s). Defeitos volumétricos normalmente foram poros grandes localizados logo abaixo da superfície de tração, com dimensões que variaram de ~100 a 200 μm (Figura 4.3b e c). Defeitos superficiais foram defeitos com uma geometria aproximadamente semi-elíptica junto à superfície de tração com dimensões de até 100 μm (Figura 4.3a).

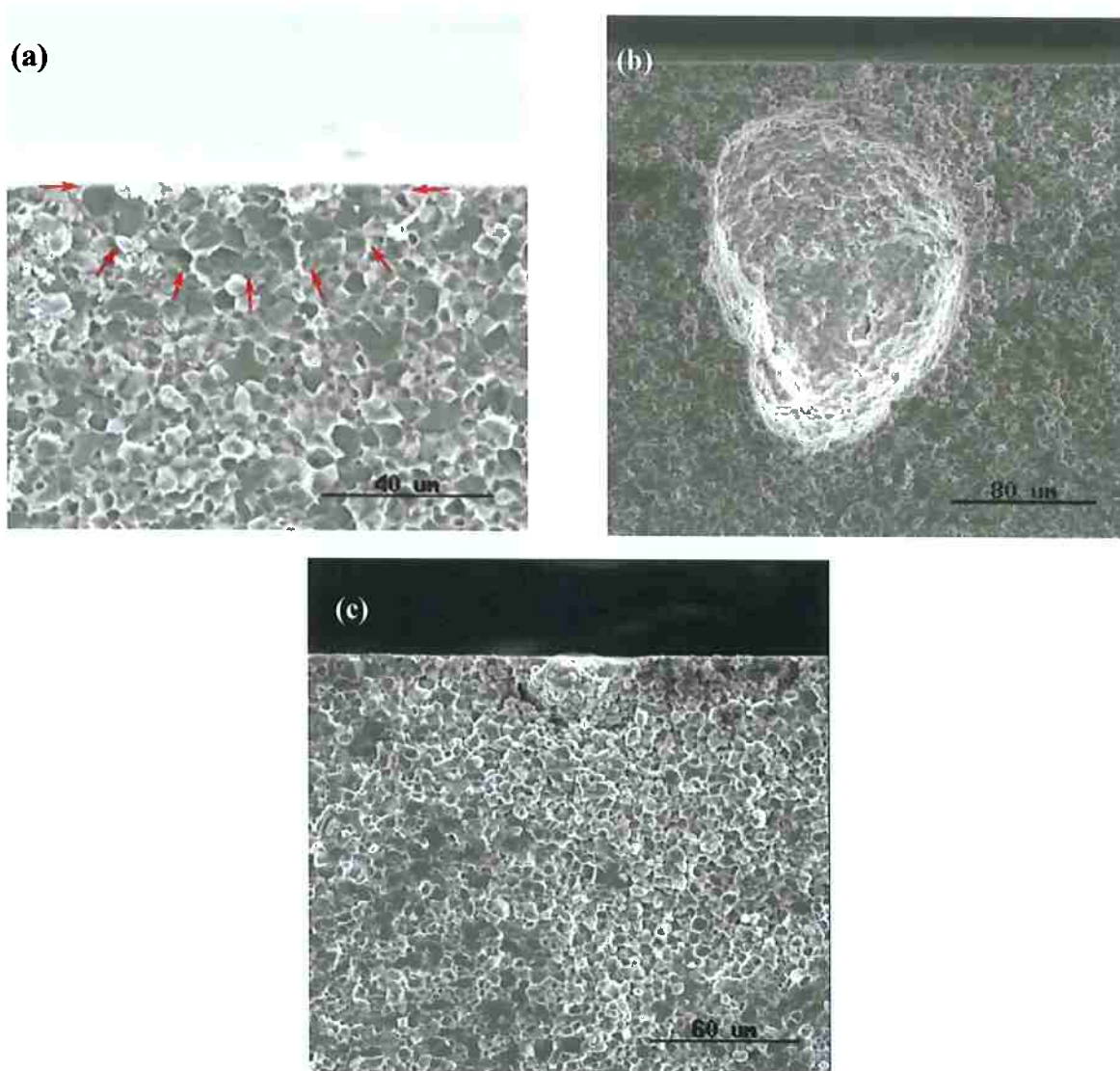


Figura 4.3 – Defeitos que foram identificados como origem da fratura: (a) defeito superficial semi-elíptico (s): possivelmente decorrente das etapas de usinagem e/ou polimento; (b) poro grande: inclusão de material que foi posteriormente eliminado durante a sinterização, defeito volumétrico (v); e (c) defeito típico de prensagem: agregado destacado da matriz devido ao vazio formado no corpo verde decorrente da adesão incompleta do grânulo, defeito volumétrico (v) (pouco freqüente nas superfícies de fratura).

O gráfico da Figura 4.4, onde são indicados todos os valores de tensão de fratura e os respectivos tipos de defeito iniciador, mostra uma tendência de menores valores de tensão estarem associados aos defeitos volumétricos (poros grandes, Figuras 4.3b e c). Por exemplo, à temperatura ambiente, o valor médio de $\sigma_{f,4}$ dos corpos-de-prova que fraturaram por defeito superficial (trinca semi-elíptica, Figura 4.3a) foi de 305 MPa, enquanto o valor médio de $\sigma_{f,4}$ dos corpos-de-prova que fraturaram por defeito volumétrico foi de 248 MPa (redução de cerca de 19% causado pela presença de poros grandes). Estes resultados mostram que os

defeitos volumétricos foram prejudiciais à resistência mecânica do material produzido neste trabalho.

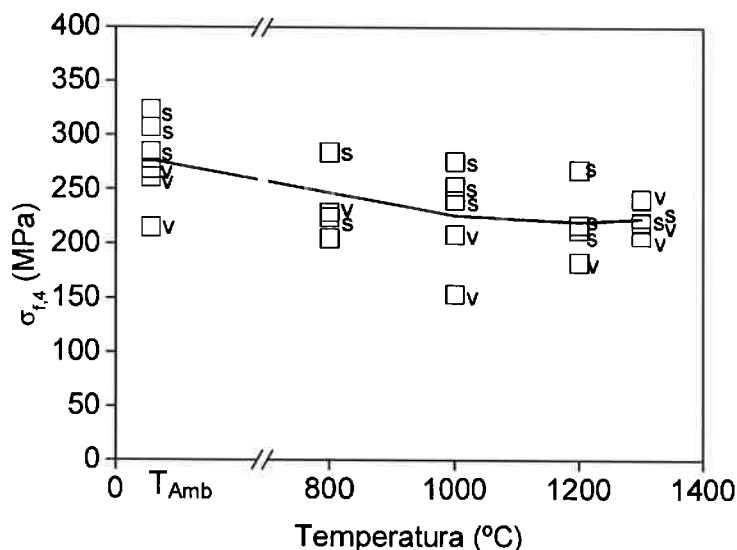


Figura 4.4 – Tensão máxima de fratura, $\sigma_{f,4}$, do AlN-5%Y₂O₃ sinterizado a 1820°C ensaiado ao ar entre a temperatura ambiente e 1300°C. A partir da análise fractográfica os defeitos iniciadores foram classificados como superficial (s) ou volumétrico (v). A linha no gráfico foi traçada passando pelos valores médios de resistência a flexão em cada temperatura de ensaio.

Em geral, defeitos superficiais são mais deletérios para a resistência mecânica do que defeitos volumétricos, pois a superfície livre diminui parte da restrição para abertura da trinca, o que aumenta a tensão na ponta da trinca (GREEN, 1998). No caso do ensaio de flexão, a tensão de tração máxima é na superfície (de tração) do corpo-de-prova, o que resulta em maior fator de intensidade de tensão no defeito superficial. Neste trabalho, os defeitos volumétricos foram mais severos do que os superficiais devido às maiores dimensões dos primeiros (poros grandes). A relação entre resistência e tamanho de defeito crítico é dada pela Equação 2.6 e o gráfico $\sigma_{4,f} \times c^{-1/2}$ é uma reta com inclinação igual a K_{Ic}/Y . Essa condição é válida para a MFLE e foi observada em boa parte dos corpos-de-prova submetidos à flexão em 4-pontos nas diferentes temperaturas e cujos defeitos foram medidos através da análise fractográfica (Figura 4.5).

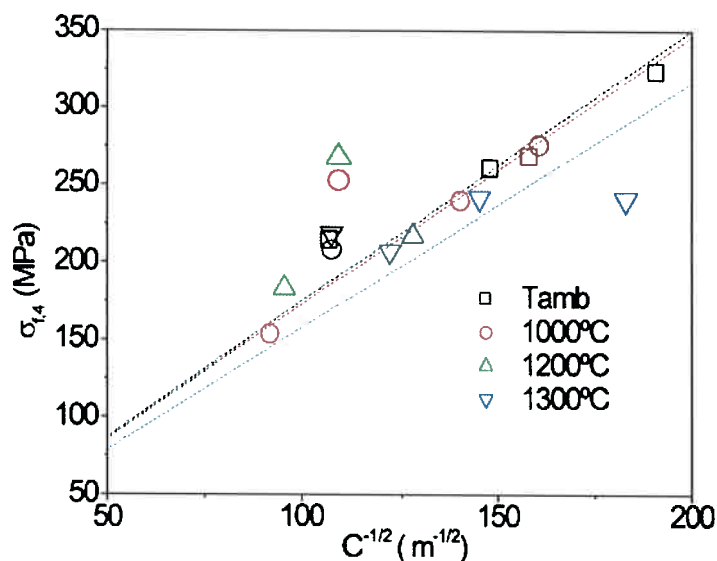


Figura 4.5 – Resistência à flexão em 4-pontos em função do tamanho dos defeitos iniciadores da fratura, c , determinados pela análise fractográfica das superfícies de fratura realizadas em MO e MEV. As linhas tracejadas representam o ajuste dos pontos experimentais por uma equação do tipo $y = A.x$.

A análise da Figura 4.5 mostra uma correspondência linear da tensão de fratura ($\sigma_{f,4}$) com o inverso da raiz quadrada do tamanho de trinca ($c^{-1/2}$) para a temperatura ambiente e para 1300°C. A 1000°C, com exceção de um resultado, a correspondência também foi linear. A 1200°C os três resultados obtidos não se encontraram alinhados, não sendo possível verificar uma tendência para esta temperatura, embora dois resultados tenham se aproximado das curvas ajustadas para a temperatura ambiente e 1000°C. Considerando o fator de forma Y constante para todas as temperaturas (nesse caso assume-se uma única geometria de defeito), pode-se inferir sobre a tenacidade à fratura (K_{Ic}) do material nas diferentes temperaturas através da inclinação da reta $\sigma_{f,4}$ versus $c^{-1/2}$ (Figura 4.5). Desta maneira, observam-se maiores inclinações à temperatura ambiente e a 1000°C relativamente a 1300°C, indicando que K_{Ic} foi menor nesta última temperatura.

A Figura 4.6 apresenta os aspectos das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em flexão entre a temperatura ambiente e 1300°C. Observou-se que à temperatura ambiente a fratura foi predominantemente transgranular, onde diversos grãos de AlN apresentaram plano de clivagem aproximadamente perpendicular à direção da tensão de tração aplicada no corpo-de-prova de flexão (Figura 4.6a). O aumento da temperatura de ensaio de 25 para 800°C causou uma pequena mudança no aspecto da fratura, tendo sido observada maior fração de fratura intergranular a 800°C, embora na superfície como um todo a fratura

continuou a ser predominantemente transgranular (Figura 4.6b). Mudança significativa foi observada nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova rompidos entre 1000 e 1300°C, onde o modo de fratura tornou-se predominantemente intergranular (Figuras 4.6c-e). Esta transição no modo de fratura correlaciona com a diminuição gradual da resistência à flexão da temperatura ambiente até 1000°C, e a manutenção da resistência acima desta temperatura até 1300°C (Figura 4.4). Estes resultados mostram que a diminuição da resistência a quente do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ está associada com a mudança no modo de fratura de transgranular para intergranular.

A fratura intergranular indica diminuição da resistência do contorno de grão causado possivelmente pelo enfraquecimento da segunda-fase (YAG) ou da interface AlN/YAG . A temperatura de fusão da fase $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAG) é alta, cerca de 1900°C (LEVIN *et al.*, 1964). Existe a possibilidade de uma outra segunda-fase, junto com o YAG, estar presente no material preparado, em fração menor do que o limite de detecção da análise por DRX. No diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, a menor temperatura eutética está ao redor de 1790°C (entre as fases Al_2O_3 e YAG) (LEVIN *et al.*, 1964). O nitrogênio em solução no aluminato de ítrio diminui a temperatura de fusão (SHINOZAKI *et al.*, 1996), sendo que a menor temperatura eutética no sistema $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ é de 1686°C (WATARI *et al.*, 1999).

Assim, a possibilidade de ter ocorrido a liquefação da segunda-fase na faixa de temperatura de ensaio a quente (800 a 1300°C) está descartada. Entretanto, é possível ter ocorrido amolecimento da segunda-fase por um processo termicamente ativado, como a fluência. A temperatura de 800°C parece estar próxima do início deste processo, uma vez que se observaram indícios de fratura intergranular nesta temperatura (Figura 4.6b). Processos difusionais podem ter sido ativados a 800°C, uma vez que ela é de ~47% da menor temperatura eutética do sistema $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1686°C) (WATARI *et al.*, 1999). Tensões residuais na segunda-fase também pode ter favorecido a ocorrência desses processos, uma vez que o coeficiente de expansão térmica (CET) do YAG é cerca de 43% maior do que do AlN (o CET do YAG na faixa de 25 a 1400°C é de $8,0 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ e do AlN é de $5,6 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ na faixa de 25 a 1000°C) (BARSOUM, 1997).

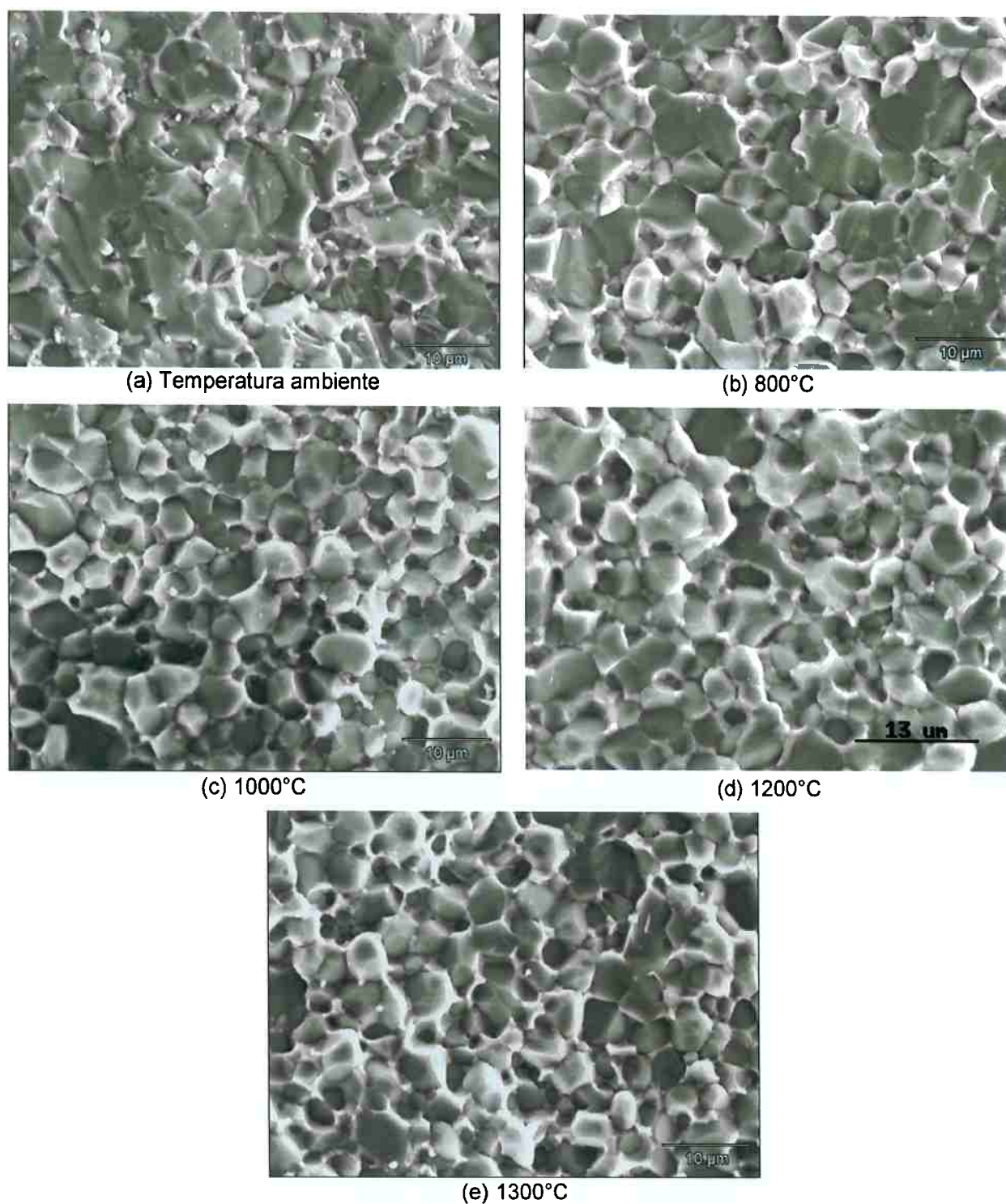


Figura 4.6 – Micrografias em MEV (elétrons secundários) das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em flexão em 4-pontos entre a temperatura ambiente e 1300°C. Verifica-se transição no modo de fratura de predominantemente transgranular para predominantemente intergranular com o aumento da temperatura de ensaio.

4.3.2 Identificação da origem dos defeitos de processamento

Após as análises fractográficas que mostraram que poros grandes (Figura 4.3b) limitaram a resistência à flexão, as superfícies polidas dos corpos-de-prova foram analisadas em microscópio óptico, onde se observaram a presença de poros grandes com dimensões de até 500 μm . A fração volumétrica medida destes poros foi de apenas 0,01%. Embora em fração pequena, a tensão de ruptura dos corpos-de-prova ensaiados entre a temperatura ambiente e 1300°C foi definida pelos poros grandes em ~50% dos casos. A maior probabilidade de se encontrar um defeito dessa natureza no ensaio de flexão em 4-pontos se deve à geometria do ensaio, que realiza um carregamento máximo por um comprimento de 20 mm ao longo do corpo-de-prova, que aumenta a chance de se encontrar um defeito nessa região.

A forma arredondada e as grandes dimensões dos poros observados (diâmetro até ~500 μm e profundidade até ~250 μm) sugeriram que estes defeitos foram formados pela presença de inclusões orgânicas introduzidas durante o processamento do pó. Para se verificar esta hipótese, foram analisadas as superfícies prensadas dos corpos verdes. Nestas superfícies foram observadas regiões escuras no microscópio óptico com características próximas aos defeitos observados na superfície de fratura e na superfície polida dos corpos sinterizados (Figura 4.7), correspondendo possivelmente a um material exógeno (inclusão).

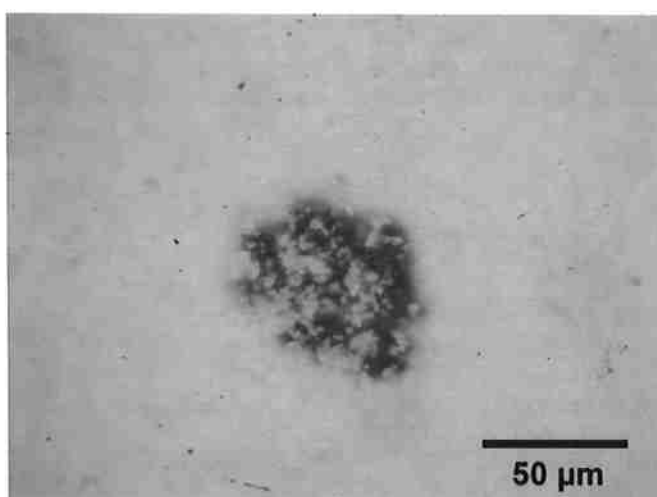


Figura 4.7 – Micrografia de MO mostrando inclusão de material na superfície do corpo prensado.

Foi realizada também a análise de superfícies de fratura dos corpos prensados com o objetivo de encontrar defeitos semelhantes aos da Figura 4.7. A Figura 4.8

mostra uma partícula encontrada na superfície de fratura do corpo prensado visualizada no MEV e as respectivas microanálises químicas por espectrometria de energia dispersiva (EDS) nas regiões indicadas. A análise por EDS da partícula observada na Figura 4.8a mostrou a presença de elevado teor de carbono, indicando ser uma inclusão de material orgânico.

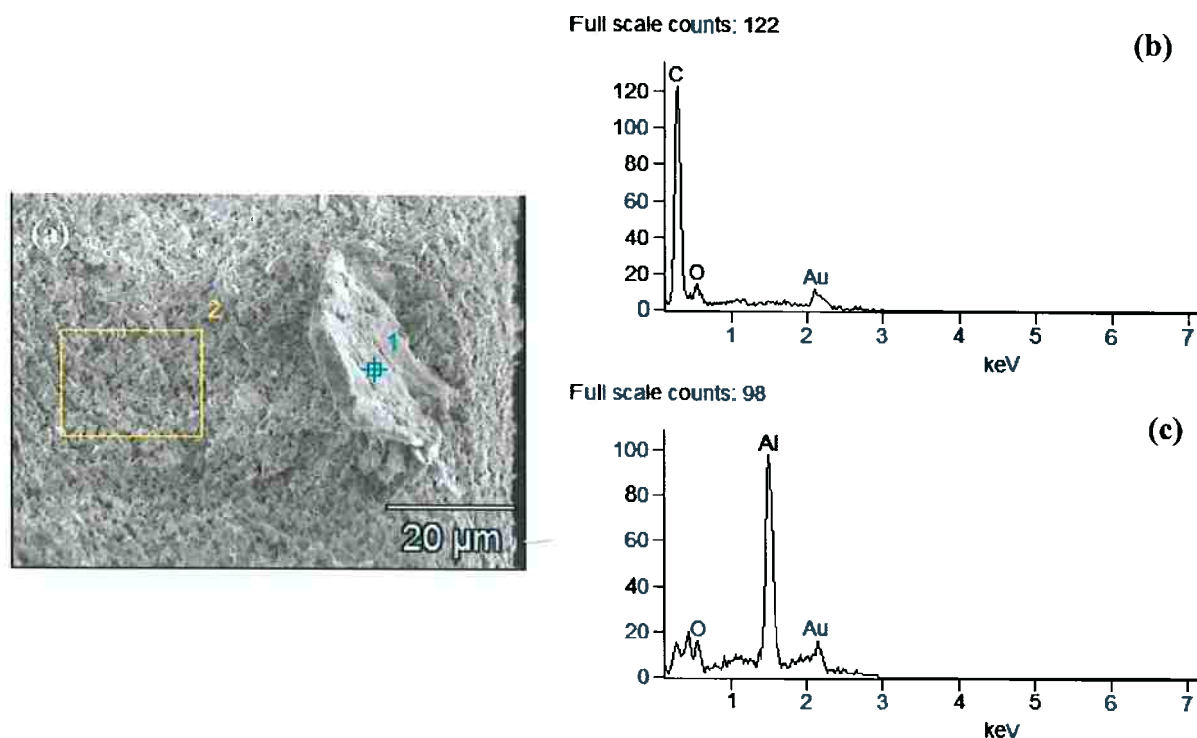


Figura 4.8 – (a) Micrografia de MEV da partícula presente no corpo verde identificado como origem dos defeitos volumétricos observados na superfície de fratura dos corpos sinterizados. (b) EDS da partícula (ponto 1). (c) EDS da matriz (retângulo 2).

A Figura 4.9 apresenta imagens da superfície de fratura de um corpo sinterizado mostrando um poro grande alongado, que foi identificado como a origem da fratura de um corpo-de-prova ensaiado em flexão. Observou-se que ao redor deste defeito, o material apresentou-se pouco densificado com presença de uma quantidade significativa de poros pequenos entre os grãos de AlN (Figura 4.9a). A análise da mesma região com elétrons retroespalhados mostrou ausência de segunda-fase (regiões claras ricas em Y na Figura 4.9b) na região pouco densificada ao redor do poro grande. A literatura indica que a densificação do AlN com aditivos pode ser inibida pela ação de uma atmosfera redutora, como no caso de se apoiar diretamente o corpo compactado sobre o cadinho de grafite.

Assim, a região pouco densificada e a depleção de segunda-fase YAG ao redor do poro grande indicam que este defeito foi formado por uma inclusão orgânica, que não foi totalmente eliminada durante o patamar de 500°C para retirada do ligante; e o material orgânico remanescente possivelmente decompôs na temperatura de sinterização (1820°C) formando uma atmosfera redutora localmente.

Analisando o processamento cerâmico empregado para a preparação das placas de $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ foram identificadas algumas fontes possíveis das inclusões orgânicas: aglomerado de ligante (PEG); partículas provenientes do desgaste do recipiente polimérico de moagem ou da peneira de náilon utilizada para a granulação do pó; plástico usado para vedar a tampa do recipiente de moagem; e fibras desprendidas do pincel usado na granulação do pó.

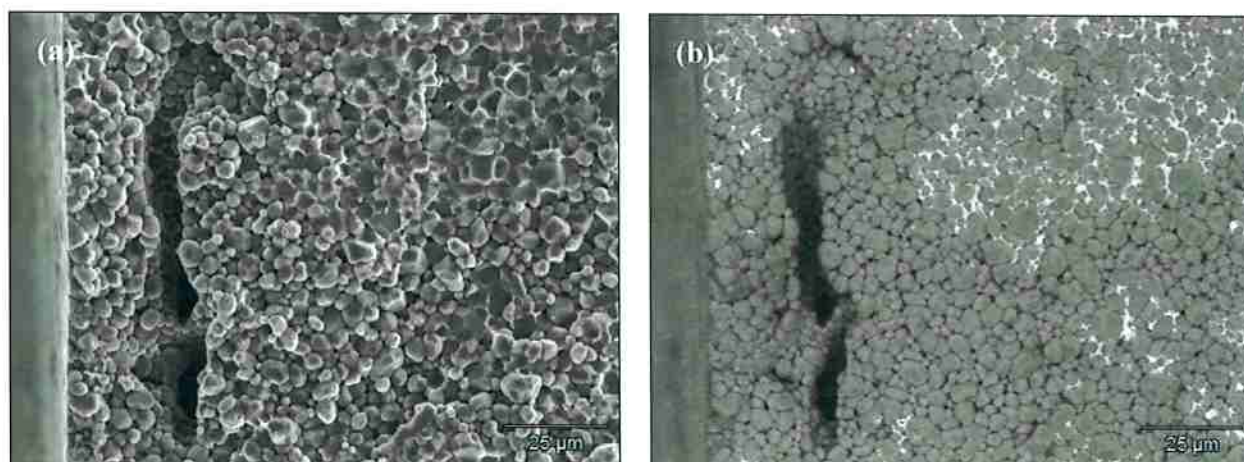


Figura 4.9 – Micrografias de MEV de uma mesma região de superfície de fratura de um corpo sinterizado: (a) imagem de elétrons secundários; e (b) imagem de elétrons retroespalhados no modo composição. O resíduo de carbono da eliminação incompleta da inclusão de material orgânico gerou uma atmosfera redutora que causou a depleção de YAG na região próxima à inclusão.

4.3.3 Resistência à flexão em 3-pontos dos corpos-de-prova rompidos no ensaio a quente

Os valores de resistência à flexão em 3-pontos, $\sigma_{f,3}$, à temperatura ambiente das partes rompidas dos corpos-de-prova ensaiados em flexão em 4-pontos a quente encontram-se na Tabela 4.3. Foi determinada também, como referência, a resistência em 3-pontos do material não submetido ao tratamento térmico, ou seja, sem sofrer oxidação.

Tabela 4.3 – Resistência à flexão em 3-pontos, $\sigma_{f,3}$, determinada à temperatura ambiente, dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de flexão em 4-pontos nas temperaturas indicadas. CV é o coeficiente de variação e n é o número de espécimes.

Temperatura (°C)	$\sigma_{f,3}$ (MPa)	CV (%)	n
25	386 ± 59	15	5
800	313 ± 60	19	5
1000	322 ± 69	21	5
1200	393 ± 32	8	5
1300	329 ± 38	11	5

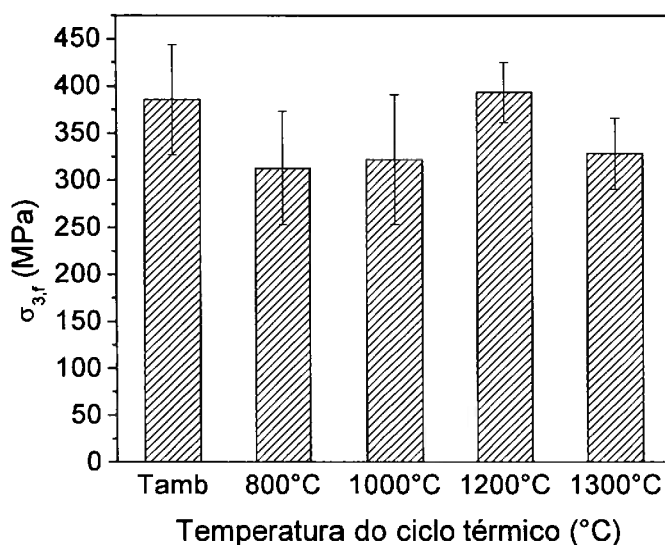


Figura 4.10 – Resistência à flexão em 3-pontos, $\sigma_{f,3}$, determinada à temperatura ambiente, dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio em 4-pontos nas temperaturas indicadas.

Em um nível de confiança de 90% apenas na amostra ensaiada a 800°C se observou diferença significativa entre os valores de $\sigma_{f,3}$ em relação à amostra não ensaiada a quente (Tamb). Entretanto, as amostras ensaiadas a 800, 1000 e 1300°C apresentaram uma redução média de cerca de 17% no valor de $\sigma_{f,3}$ em relação à amostra “Tamb”, que pode indicar que o material foi sensível às alterações da superfície do corpo-de-prova submetidos ao ciclo térmico. Na amostra submetida ao ciclo térmico a 1200°C, entretanto, não se observou redução significativa no valor de $\sigma_{f,3}$ em relação à amostra não submetida ao ciclo térmico.

Na superfície da amostra ensaiada a 800 e a 1000°C não se observaram alterações microestruturais (Figura 4.11a), entretanto análises por EDS realizadas nos grãos de AlN mostraram significativa fração de oxigênio, mostrando que houve oxidação na superfície. A partir de 1200°C observaram-se mudanças no aspecto da superfície com a revelação dos contornos de grão, indicando degradação da

superfície (Figuras 4.11b e c). Não foi observada, entretanto, a formação de uma camada de óxido sobre as superfícies nas amostras ensaiadas até 1300°C.

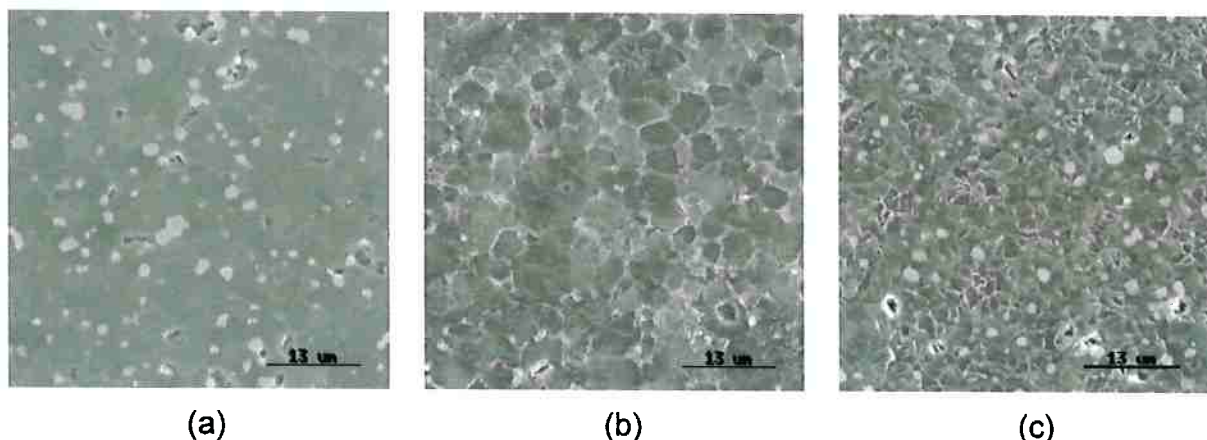


Figura 4.11 – Micrografias da superfície polida após serem submetidas ao ciclo térmico dos ensaios de flexão em 4-pontos a temperatura de (a) 1000°C, (b) 1200°C, e (c) 1300°C.

4.4 Tenacidade à fratura

4.4.1 Tenacidade à fratura à temperatura ambiente

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de tenacidade à fratura, K_{Ic} , determinados à temperatura ambiente pelos métodos IF (*Indentation Fracture*), SCF (*Surface Crack in Flexure*) e SENB (*Single Edge Notched Beam*).

Tabela 4.4 – Tenacidade à fratura do $AlN-5\%Y_2O_3$ à temperatura ambiente determinado pelos métodos IF (*indentation fracture*), SCF (*surface crack in flexure*) e SENB (*single edge notched beam*).

$K_{Ic, IF}$ ($MPa \cdot m^{1/2}$)	$K_{Ic, SCF}$ ($MPa \cdot m^{1/2}$)	$K_{Ic, SENB}$ ($MPa \cdot m^{1/2}$)
$2,15 \pm 0,16$	$2,98 \pm 0,11$	$4,16 \pm 0,30$

A determinação da tenacidade foi sensível ao método utilizado. Verificou-se a partir dos resultados da Tabela 4.4 que os valores de tenacidade à fratura aumentaram com o aumento do tamanho de trinca considerado: no método IF, a radial-mediana apresentou média de 173 μm ; no método SCF, o diâmetro maior da semi-elipse apresentou média de 648 μm ; e no método SENB, a profundidade média do entalhe foi de 1,756 mm.

Os valores encontrados na literatura para a tenacidade à fratura do $AlN-5\%Y_2O_3$ corroboram estes resultados: 2,9 $MPa \cdot m^{1/2}$, pelo método SCF (ABE *et al.*,

2005), e $4,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$, pelo método SEPB (*single edge pre-cracked beam*) (TERAO *et al.*, 2002). Este é um indicativo de que o material apresenta curva-R, que é o aumento da resistência à propagação da trinca com o aumento da zona processada ou cauda da trinca. ICHIMARU e PEZZOTTI (2002) observaram curva-R em $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$, onde houve aumento da tenacidade de ~ 2 a $3,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ com o aumento da extensão de trinca de ~ 0 a 1 mm . Numa trinca real, a interação da zona processada com a microestrutura pode reduzir o nível de tensão aplicado à trinca através de mecanismos como o engastamento da microestrutura na cauda da trinca.

O ensaio pelo método SENB (*single edge notched beam*) porém não apresenta nenhum desses fatores que justificariam o aumento da tenacidade com o aumento da pré-trinca. Este, porém, pode ser um método que superestime a tensão de ruptura do corpo-de-prova entalhado pois o entalhe apresenta um fator de intensidade de tensão mais brando do que uma trinca atômica aguda, devido a um raio de curvatura na ponta do entalhe ordens de grandeza maior que o raio de uma trinca real. Trabalhos que promoveram um afinamento da ponta do entalhe, denominado *V-notch*, mostram diminuição na tenacidade obtida desta forma, demonstrando o efeito significativo da geometria do entalhe na determinação da tenacidade (GOGOTSI, 2003).

Neste trabalho, os defeitos que limitaram a tensão de fratura apresentaram dimensões de centenas de micrômetros, isto é, sem a contribuição de uma extensa zona processada de uma trinca com comprimento da ordem de milímetros. Isto pode ser observado correlacionando-se as dimensões dos defeitos observados na análise fractográfica (C_m) com os defeitos calculados pela Equação 2.7 (C_c). Para esta análise, o fator de forma utilizado foi $Y = 1,24$ (MECHOLSKY, 1995), que corresponde ao fator de forma de uma trinca semi-elíptica superficial que mais se aproximou aos defeitos observados pela análise fractográfica das superfícies de fratura. (Figura 4.12).

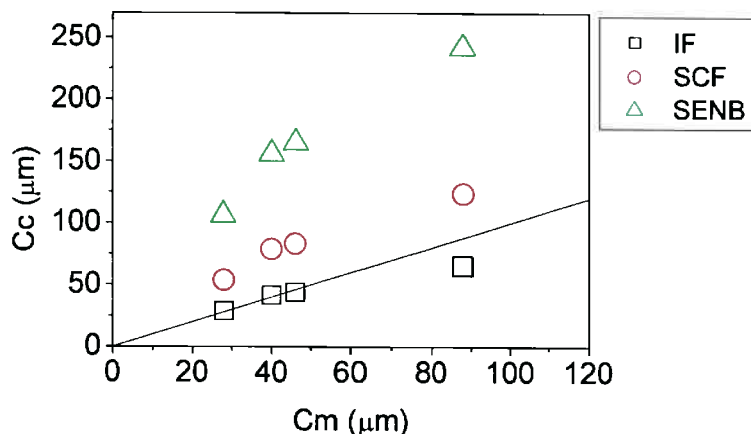


Figura 4.12 – Tamanho do defeito calculado pelos valores de K_{Ic} determinados à temperatura ambiente pelos métodos IF, SCF e SENB em função do tamanho de defeito medido dos espécimes ensaiados em flexão em 4-pontos à temperatura ambiente. A reta corresponde a $C_c = C_m$.

Observou-se que a melhor correspondência ocorreu para os valores calculados com K_{Ic} obtido pelo método IF, que apresentou o menor comprimento de trinca e o menor valor de tenacidade. Isto porque este método é uma solução semi-empírica para a tenacidade à fratura, partindo de hipóteses da mecânica da fratura e calibração dos parâmetros da equação por outros métodos de determinação de K_{Ic} , como por exemplo “*chevron-notch*” (CN) (ANSTIS *et al.*, 1981).

A determinação pelo método SCF superou um pouco o valor de $K_{Ic,IF}$, como se pode observar os pontos experimentais um pouco acima da reta $C_c = C_m$. O método SENB, conforme fora discutido, superestimou o valor de tenacidade, resultando num maior afastamento dos pontos à reta $C_c = C_m$.

4.4.2 Tenacidade à fratura em função da temperatura

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método SCF entre a temperatura ambiente e 1300°C. O gráfico da Figura 4.13 mostra a tenacidade em função da temperatura de teste, realizada ao ar.

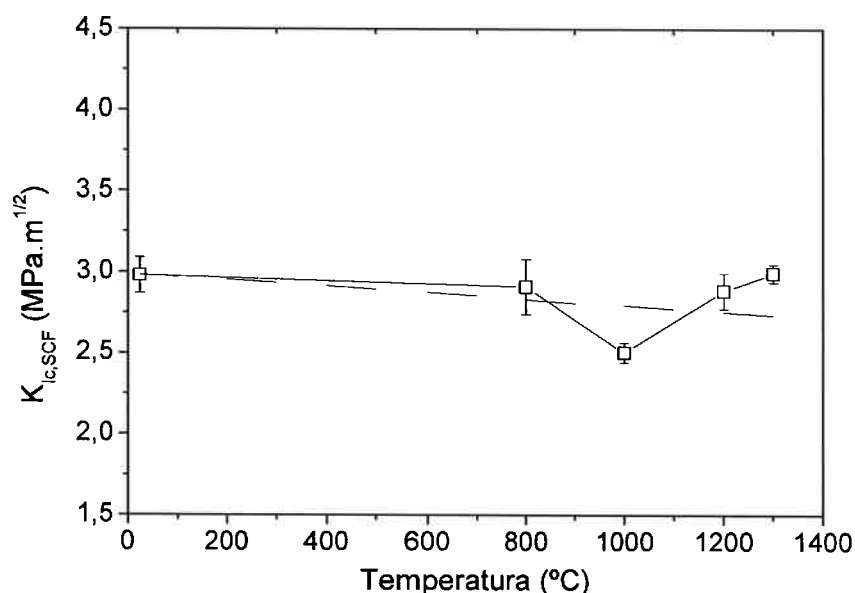


Figura 4.13 – Tenacidade à fratura do AlN-5%Y₂O₃ em função da temperatura de ensaio, obtida pelo método SCF ao ar. A partir de 1000°C a superfície de fratura apresentou propagação intergranular. A linha tracejada representa o modelo de decaimento da tenacidade segundo a Equação 4.1.

O valor de tenacidade entre a temperatura ambiente e 800°C não apresentou diferença estatisticamente significativa (nível de confiança de 90%). Já o valor a 1000°C foi ~14% e ~16% menor que a 800°C e a 25°C, respectivamente, com diferenças estatisticamente significantes. A partir de 1200°C, a tenacidade pelo método SCF apresentou aumento, e a 1300°C, além do aumento, o método apresentou alguns corpos-de-prova fraturados fora da pré-trinca introduzida.

Segundo o modelo de dependência linear da tenacidade com o módulo de elasticidade proposto por STEWART e BRADT (1980), a taxa de decaimento de K_{Ic} com a temperatura (dK_{Ic}/dT) é proporcional à taxa de decaimento do módulo de elasticidade (dE/dT), quando a fratura é determinada por natureza elástica. Este modelo foi obtido da derivação da Equação 2.12 e é apresentado na Equação 4.1 (STEWART e BRADT, 1980).

$$\frac{dK_{Ic}}{dT} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{\pi a_0^{1/2}(1-\nu^2)^{1/2}} \left[\left(\frac{dE}{dT} \right) - \frac{1}{2}(E\alpha) - \frac{E\nu}{1-\nu^2} \left(\frac{d\nu}{dT} \right) \right] \quad (4.1)$$

onde, α : coeficiente de expansão térmica linear, λ : distância de relaxação das forças entre os íons, a_0 : distância interatômica, e ν : coeficiente de Poisson.

O modelo de STEWART e BRADT (1980) (Equação 4.1) foi aplicado considerando: (i) o termo $\lambda\sqrt{2}/\pi a_0^{1/2}(1-\nu^2)^{1/2}$ foi calculado pela Equação 2.12 utilizando os valores determinados de K_{Ic} e E à temperatura ambiente; (ii) os dados experimentais de módulo de Young em função da temperatura do AlN de BRULS *et al.* (2001) foram utilizados no termo dE/dT ; (iii) α foi considerado $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (BARSOUM, 1997); e (iv) o termo dv/dT foi considerado nulo, como assumido por STEWART e BRADT (1980) para a cerâmica de espinélio. A curva prevista pela Equação 4.1 está apresentada na Figura 4.13.

Verificou-se que o modelo (Equação 4.1) se ajustou bem aos valores medidos de K_{Ic} à temperatura ambiente e 800°C . Isto ocorreu devido à contribuição majoritária da fratura ter ocorrido pela fratura do grão de AlN, uma vez que nessas temperaturas a fratura foi predominantemente transgranular (Figura 4.6a, b), isto é, a tenacidade à fratura foi determinada pelo comportamento elástico da fase AlN. A 1000°C , o valor de K_{Ic} medido foi menor do que o previsto pela Equação 4.1. Neste caso, o modelo (Equação 4.1) não se aplica, pois a fratura passou a ser determinada pelo enfraquecimento da segunda-fase ou da interface entre a matriz e a segunda-fase, conforme a mudança no modo de fratura para intergranular (Figura 4.6c). STEWART e BRADT (1980) também observaram em cerâmica de espinélio um decaimento mais acentuado de K_{Ic} com a temperatura a partir de $\sim 800^\circ\text{C}$ com a mudança do modo de fratura de transgranular para intergranular.

O aumento de K_{Ic} acima de 1000°C (Figura 4.13) parece ser resultado de um comportamento anômalo, pois não foi acompanhado pelo aumento da resistência à flexão (Figura 4.4). Dentre as possibilidades para a explicação desta observação, a primeira é que tenha ocorrido um processo não-conservativo de deformação, como a deformação visco-plástica na ponta da trinca que resulta em abrandamento do fator de intensidade de tensão pelo arredondamento da pré-trinca, necessitando maior tensão para iniciar sua propagação. Neste caso, os valores determinados de K_{Ic} deixam de ser válidos, segundo os pressupostos da MFLE. Uma segunda possibilidade é a ocorrência de sutura da trinca ("*crack healing*"), que pode ocorrer devido às temperaturas nas quais os corpos-de-prova foram expostos. Neste caso o fechamento parcial da trinca resulta no aumento na tensão de fratura, levando a uma medida irreal de tenacidade. Considerando que os ensaios foram realizados ao ar, é possível que a oxidação tenha promovido a sutura da pré-trinca. Estudos de sutura

de trinca mostraram que algumas cerâmicas, como o SiC, podem apresentar maiores resistências após o tratamento térmico ao ar (ANDO *et al.*, 2005; CHU *et al.*, 2006).

As análises das superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados pelo método SCF a quente exibiram um ligeiro contraste entre a pré-trinca e a superfície de fratura do material, o que não foi observado nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados à temperatura ambiente (Figura 4.14). Acredita-se que este contraste seja decorrente de um maior tempo de exposição da região da pré-trinca à atmosfera oxidante do que a superfície de fratura, que é exposta apenas durante o resfriamento (ocorre a taxas de até 40°C/min).

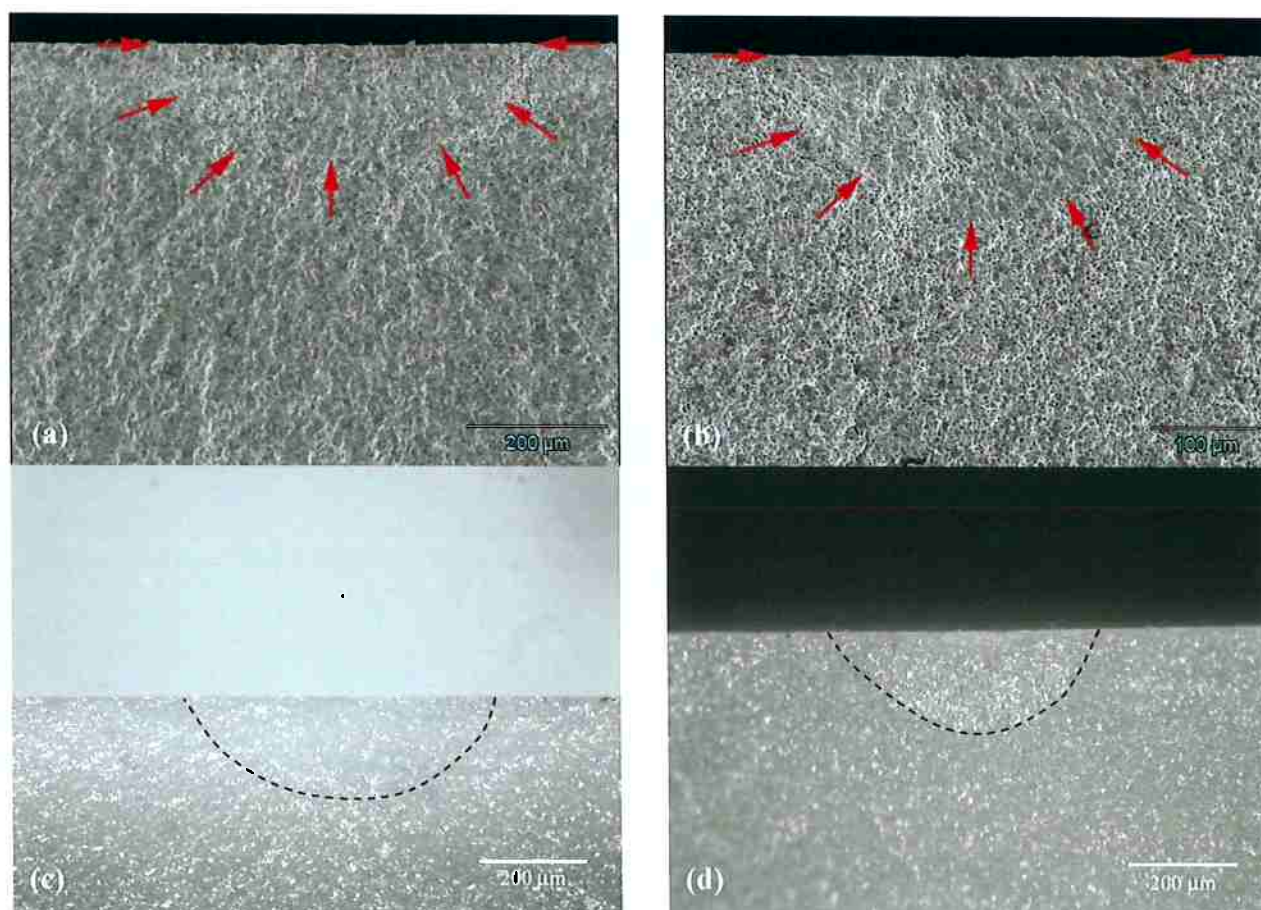


Figura 4.14 – Imagens de algumas das pré-trincas SCF dos ensaios à temperatura ambiente (a) e (c) e a 1300°C (b) e (d), vistas em MEV e MO respectivamente.

A oxidação em AlN forma fases como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que a temperaturas de 1300°C e rápidos ciclos térmicos já apresentam os estágios iniciais de sinterização, como pode ser observado pela resistência mecânica apresentada por uma alumina de alta

pureza sinterizada a 1300°C (YOSHIMURA *et al.*, 2005). Isso implica que, uma vez ocorrida a oxidação entre as paredes da pré-trinca, esta pode apresentar resistência à abertura imposta pela flexão do corpo-de-prova, resultando em maior carga de ruptura.

Observando-se os valores médios de carregamento em função da temperatura do ensaio SCF, verificou-se um aumento considerável de carga de ruptura a 1300°C (Tabela 4.5). Em menor proporção, porém, também apresentando-se maior em relação a 1000°C encontra-se o ensaio a 1200°C.

Tabela 4.5 – Valores médios de carga de ruptura obtidos no ensaio de $K_{Ic,SCF}$ realizado a temperatura ambiente, 800, 1000, 1200 e 1300°C. A 1300°C houve um valor que foi maior que o dos outros dois espécimes, contribuindo para um elevado desvio padrão. Este espécime apresentou início de fratura fora da pré-trinca SCF.

Temperatura (°C)	Carga (N)	Desvio padrão
25	202,1	2,7
800	190,0	16,6
1000	194,6	19,6
1200	206,0	11,9
1300	244,0	33,6

Investigaram-se as superfícies de fratura dos corpos-de-prova que apresentaram maior carga de fratura, a fim de se identificar alguma anormalidade que pudesse justificar um aumento na tenacidade. Numa das amostras ensaiadas a 1300°C, foi encontrada uma evidência para a sutura da pré-trinca pela oxidação de sua superfície. A Figura 4.15 mostra a micrografia montada a partir de diversos campos em MO, utilizando objetiva de 10x, onde se observa a pré-trinca SCF, indicada pelas setas menores, e o provável defeito iniciador da fratura nesse corpo de prova, indicado pela seta vermelha.



Figura 4.15 – Superfície de fratura do corpo-de-prova SCF que apresentou carga de ruptura de 277,7 N. A pré-trinca encontra-se no centro do corpo de prova, enquanto as linhas de propagação de fratura indicam a região assinalada pela seta vermelha como iniciador da fratura. MO 10x (montagem a partir de vários campos).

Esta observação confirma a importância da oxidação na determinação da tenacidade à fratura pelo método SCF, já que a característica da fratura não apresentou nenhuma modificação entre 1000 e 1300°C para justificar o aumento da tenacidade observado a 1200 e 1300°C, caso houvesse algum mecanismo de tenacificação agindo no material a tais temperaturas.

5 CONCLUSÕES

A resistência mecânica da cerâmica de $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ foi afetada pela temperatura do ensaio de flexão em 4-pontos. A 800°C a menor resistência em relação à temperatura ambiente ocorreu principalmente pela menor tenacidade do grão de AlN, uma vez que em ambas as temperaturas a superfície de fratura foi predominantemente transgranular. A menor resistência mecânica em altas temperaturas, acima de 1000°C, foi devido à menor energia de fratura do contorno de grão, causada pelo enfraquecimento da segunda-fase (YAG) e/ou da interface segunda-fase/matriz, conforme se observou pela transição no modo de fratura de predominantemente transgranular para predominantemente intergranular.

A resistência mecânica foi severamente afetada pela presença de 0,01% em volume de poros grandes com dimensões de até 500 μm . Estes defeitos foram causados pela contaminação do pó por inclusões orgânicas durante o processamento cerâmico.

A tenacidade à fratura do $\text{AlN-5\%Y}_2\text{O}_3$ seguiu o modelo de dependência linear da variação do módulo de elasticidade com a temperatura até cerca de 800°C. Acima desta temperatura, a taxa de decaimento da tenacidade foi maior, em decorrência da contribuição dos contornos de grão, segunda-fase e interfaces segunda-fase/matriz à tenacidade à fratura.

Na determinação de tenacidade à fratura pelo método SCF ao ar, a oxidação pode causar sutura da pré-trinca em temperaturas a partir de 1200°C e resultar em valores superestimados de K_{Ic} .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, H., SATO, K., NAITO, M., NOGI, K., HOTTA, T., TATAMI, J.-I. e KOMEYA, K. Effects of granule compaction procedures on defect structure, fracture strength and thermal conductivity of AlN ceramics. Powder Technology, v.159, n.3, p.155-160. 2005.

ANDO, K., FURUSAWA, K., TAKAHASHI, K. e SATO, S., v.25, n.5, p.549-558. 2005.

ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R. e MARSHALL, D. B. A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements. Journal of the American Ceramic Society, v.64, n.9, p.533-538. 1981.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM C1211-92. Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at elevated temperatures, 1992.

_____. ASTM 1421-01b. Standard tests methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 2001.

_____. ASTM C1161-02. Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature, 2002.

BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. New York: McGraw-Hill. 1997. xvii, 668 p. p. (Series in materials science and engineering)

BOCH, P., GLANDUS, J. C., JARRIGE, J., LECOMPTE, J. P. e MEXMAIN, J. Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride. Ceramics International, v.8, n.1, p.34-40. 1982.

BRULS, R. J., HINTZEN, H. T., DE WITH, G. e METSELAAR, R. The temperature dependence of the young's modulus of MgSiN₂, AlN and Si₃N₄. Journal of the European Ceramic Society, v.21, n.3, p.263-268. 2001.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS EN 623-2: 1993. Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics - General and textural properties - Part 2. Determination of density and porosity, 1993.

BUHR, H., MULLER, G., WIGGERS, H., ALDINGER, F., FOLEY, P. e ROOSEN, A. Phase-Composition, Oxygen-Content, and Thermal-Conductivity of AlN(Y₂O₃) Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v.74, n.4, Apr, p.718-723. 1991.

Ceralloy® Aluminum Nitride Ceramics. Disponível em:

<http://www.ceradyne.com/uploads/Aluminum_Nitride_data_sheet_10-03_4.pdf>.

Acesso em: 29/11/2006

CHIANG, Y.-M., BIRNIE, D. P. e KINGERY, W. D. Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering. New York: J. Wiley. 1997. xiv, 522 p. p.

CHU, M. C., CHO, S. J., SARKAR, D., BASU, B., YOON, G. J. e PARK, H. M. Oxidation-induced strengthening in ground silicon carbide. Journal of Materials Science, v.41, n.15, p.4978-4980. 2006.

CRANMER, D. C. Overview of technical, engineering, and advanced ceramics. In: S. J. Scheider Jr. (Ed.). Ceramics and glasses, v.4, 1991. (Engineered materials handbook)

DE WITH, G. e HATTU, N. High-temperature fracture of hot-pressed AlN ceramics. Journal of Materials Science, v.18, n.2, p.503-507. 1983.

DODD, S. P., SAUNDERS, G. A., CANKURTARAN, M. e JAMES, B. Journal of Materials Science. Ultrasonic study of the elastic and nonlinear acoustic properties of ceramic aluminum nitride. 36: 723-729 p., 2001.

EVANS, A. G. e FABER, K. T. Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials. Journal of the American Ceramic Society, v.67, n.4, p.255-260. 1984.

FRENCH, J. D., CHAN, H. M., HARMER, M. P. e MILLER, G. A. High-temperature fracture toughness of duplex microstructures. Journal of the American Ceramic Society, v.79, n.1, p.58-64. 1996.

GOGOTSI, G. A. Fracture toughness of ceramic and ceramic composites. Ceramics International, v.29, p.777-784. 2003.

GREEN, D. J. An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press. 1998. xii, 336 p. p. (Cambridge solid state science series.)

GREGORY, O. J., SLOT, A. B., AMONS, P. S. e CRISMAN, E. E. High temperature strain gages based in reactively sputtered AlN_x thin films. Surface and Coatings Technology, v.88, n.1-3, p.79-89. 1996.

HILLIG, W. B. A Methodology for Estimating the Mechanical-Properties of Oxides at High-Temperatures. Journal of the American Ceramic Society, v.76, n.1, Jan, p.129-138. 1993.

HUANG, J.-L. e JIH, J.-M. Investigation of SiC-AlN: Part II. Mechanical properties. Journal of the American Ceramic Society, v.79, n.5, p.1262-1264. 1996.

ICHIMARU, H. e PEZZOTTI, G. Raman microprobe mapping of residual and bridging stress fields in AlN ceramics. Materials Science and Engineering A, v.326, n.2, p.261-269. 2002.

IWASA, M. e BRADT, R. C. Fracture toughness of single-crystal alumina. Cambridge, MA, Engl: American Ceramic Soc Inc, Columbus, OH, USA, 1984. 767-779 p.

JENKINS, M. G., BREDER, K., SALEM, J. A. e TENNERY, V. J. Elevated-temperature macro-flaw fracture and tensile creep/creep rupture behaviours of a self-

reinforced silicon nitride. In: B. W. Sheldon e S. C. Danforth (Ed.). Silicon-based structural ceramics. Westerville: The American Ceramic Society, v.42, 1993

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS-R 1602. Testing methods for elastic modulus of high performance ceramics, 1981.

KHAN, A. A. e LABBE, J. C. Aluminium nitride-molybdenum ceramic matrix composites. Influence of molybdenum addition on electrical, mechanical and thermal properties. Journal of the European Ceramic Society, v.17, n.15-16, p.1885-1890. 1997.

KIM, D.-H. e CHONG, H. K. Toughening behavior of silicon carbide with additions of yttria and alumina. Journal of the American Ceramic Society, v.73, n.5, p.1431-1434. 1990.

KIM, H.-E. e MOORHEAD, A. J. Oxidation behavior and flexural strength of aluminum nitride exposed to air at elevated temperatures. Journal of the American Ceramic Society, v.77, n.4, p.1037-1041. 1994.

KIM, J.-Y., KIM, Y.-W., MITOMO, M., ZHAN, G.-D. e LEE, J. G. Microstructure and mechanical properties of a-Silicon Carbide sintered with yttrium-aluminum garnet and silica. Journal of the American Ceramic Society, v.82, n.2, p.441-444. 1999.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. New York: Wiley. 1976. xii, 1032 p. p. (Wiley series on the science and technology of materials)

KOMEYA, K., INOUE, H. e TSUGE, A. Effect of various additives on sintering of aluminum nitride. Yogyo-Kyokaishi, v.89, n.6, p.330- 336. 1981.

KOMEYA, K. e MATSUI, M. High temperature engineering ceramics. In: M. V. Swain (Ed.). Structure and properties of ceramics. Weinheim: Wiley-VHC, v.11, 2005. (Materials science and technology - A comprehensive treatment)

KURAMOTO, N., TANIGUCHI, H. e ASO, I. Development of Translucent Aluminum Nitride Ceramics. American Ceramic Society Bulletin, v.68, n.4, Apr, p.883-887. 1989.

LAWN, B. Fracture of brittle solids. Cambridge: Cambridge University Press. 1993. 378 p. (Cambridge solid state science series)

LECOMPTE, J. P., JARRIGE, J. e MEXMAIN, J. Hot-Pressing of Aluminum Nitride. In: F. L. Riley (Ed.). Progress in nitrogen ceramics. Boston: Martinus Nijhoff Publishers, 1980, p.293-299

LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. e MCMURDIE, H. F. Supplement phase diagrams for ceramics. The American Ceramic Society, Fig. 2344. 1964.

LI, J.-F. e WATANABE, R. Pressureless sintering and high-temperature strength of SiC-AlN ceramics. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, v.102, n.1188, p.727-731. 1994.

LONG, G. e FOSTER, L. M. Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000°C. Journal of the American Ceramic Society, v.42, n.2, p.53-59. 1959.

LUBIS, A. H., HECHT, N. L. e GRAVES, G. A. J. Microstructure-property relations of hot-pressed silicon carbide-aluminum nitride compositions at room and elevated temperatures. Journal of the American Ceramic Society, v.82, n.9, p.2481-2489. 1999.

MECHOLSKY, J. J., RICE, R. W. e FREIMAN, S. W. Prediction of Fracture Energy and Flaw Size in Glasses from Measurements of Mirror Size. Journal of the American Ceramic Society, v.57, n.10, p.440-443. 1974.

MECHOLSKY, J. J. J. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. Dental Materials, v.11, n.2, p.113-116. 1995.

MOLISANI, A. L. Sinterização de nitreto de alumínio com compostos contendo cálcio. (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. 113 p.

MOLISANI, A. L., YOSHIMURA, H. N. e GOLDENSTEIN, H. Efeito do teor de Y_2O_3 na sinterização do nitreto de alumínio. Cerâmica, v.52, p.151-160. 2006a.

MOLISANI, A. L., YOSHIMURA, H. N., GOLDENSTEIN, H. e WATARI, K. Effects of $CaCO_3$ content on the densification of aluminum nitride. Journal of the European Ceramic Society, v.26, n.15, p.3431-3440. 2006b.

NAKANO, H., WATARI, K., HAYASHI, H. e URABE, K. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramic. Journal of the American Ceramic Society, v.85, n.12, Dec, p.3093-3095. 2002.

PABST, R. F. e POPP, G. Critical and subcritical crack extension in Al_2O_3 and SiC as functions of temperature, environment and loading rate. Universal Park, PA, USA: Plenum Press, New York, NY, USA, 1983. 305-315 p.

PETROVIC, J. J. Controlled Surface Flaw Fracture-Toughness Test Techniques. American Ceramic Society Bulletin, v.60, n.3, p.377-377. 1981.

SAITO, S. Fine ceramics. New York, Tokyo: Elsevier; Ohmsha. 1988. xxii, 352 p. p.

SAKAI, T. High-temperature strength of AlN hot-pressed with Al_2O_3 additions. Journal of the American Ceramic Society, v.64, n.3, p.135-137. 1981.

SGLAVO, V. M., TRENTINI, E. e BONIECKI, M. Fracture toughness of high-purity alumina at room and elevated temperature. Journal of Materials Science Letters, v.18, n.14, Jul 15, p.1127-1130. 1999.

SHEPPARD, L. M. Aluminum Nitride - a Versatile but Challenging Material. American Ceramic Society Bulletin, v.69, n.11, Nov, p.1801-1812. 1990.

SHINOZAKI, K., SAWADA, Y. e MIZUTANI, N. Liquid phase formation and its migration in aluminum nitride ceramics. Mass and charge transport in ceramics. Nagoya: American Ceramic Society, 1996. 872-876 p.

STEWART, R. L. e BRADT, R. C. Fracture of Polycrystalline $MgAl_2O_4$. Journal of the American Ceramic Society, v.63, n.11-1, p.619-623. 1980.

TATAMI, J., YASUDA, K., MATSUO, Y. e KIMURA, S. Stochastic analysis on crack path of polycrystalline ceramics based on the difference between the released energies in crack propagation. Journal of Materials Science, v.32, n.9, May 1, p.2341-2346. 1997.

TERAO, R., TATAMI, J., MEGURO, T. e KOMEYA, K. Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides. Journal of the European Ceramic Society, v.22, n.7, p.1051-1059. 2002.

URA, M. Ceramic substrates. In: S. Saito (Ed.). Fine ceramics. New York, Tokyo: Elsevier; Ohmsha, 1988, p.243

VAN WEEREN, R. e DANFORTH, S. C. The effect of grain boundary phase characteristics on the fracture toughness of silicon nitride. In: B. W. Sheldon e S. C. Danforth (Ed.). Silicon-based structural ceramics. Westerville: The American Ceramic Society, v.42, 1993

VIRKAR, A. V., JACKSON, T. B. e CUTLER, R. A. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal-Conductivity of Aluminum Nitride. Journal of the American Ceramic Society, v.72, n.11, p.2031-2042. 1989.

WACHTMAN, J. B. Mechanical properties of ceramics. New York: Wiley. 1996. xxii, 448 p. p.

WATARI, K., HWANG, H. J., TORIYAMA, M. e KANZAKI, S. Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics. Journal of Materials Research, v.14, n.4, Apr, p.1409-1417. 1999.

WATARI, K., NAKANO, H., URABE, K., ISHIZAKI, K., CAO, S. X. e MORI, K. Thermal conductivity of AlN ceramic with a very low amount of grain boundary phase at 4 to 1000 K. Journal of Materials Research, v.17, n.11, Nov, p.2940-2944. 2002.

WITEK, S. R., MILLER, G. A. e HARMER, M. P. Effects of CaO on the strength and toughness of AlN. Journal of the American Ceramic Society, v.72, n.3, p.469-473. 1989.

XU, H. H. K., OSTERTAG, C. P. e KRAUSE, R. F. Effect of Temperature on Toughness Curves in Alumina. Journal of the American Ceramic Society, v.78, n.1, p.260-262. 1995.

YOSHIMURA, H. N., MOLISANI, A. L., SIQUEIRA, G. R., CAMARGO, A. C., NARITA, N. E., CESAR, P. F. e GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. Cerâmica, v.51, p.239-251. 2005.