

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - FEM
DEPTO. DE ENGENHARIA DE MATERIAIS - DEMA

MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA DE
JUNÇÕES DE NITRETO DE SILÍCIO/Ag-Cu-Ti OBTIDAS
ATRAVÉS DE BRASAGEM

número de publicação: 045/94

AMADOR LOMBELLO NETO
ORIENTADOR: ITAMAR FERREIRA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Mecânica da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Mecânica modalidade
"Materiais e Processos de Fabricação".

Campinas, outubro de 1994

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL

DA TESE DEFENDIDA POR AMADOR LOMBELLO

NETO

E APROVADA PELA

COMISSÃO JULGADORA EM 27/10/94.

Itamar

ORIENTADOR



9521492

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	L838m
V.	Ex.
TEMPO BC	26.224
PROC.	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/12/95
N.º CDD	

CM-00081018-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Lombello Neto, Amador
L838m Microestrutura e resistência mecânica de
junções de nitreto de silício/Ag-Cu-Ti
obtidas através de brasagem / Amador Lombello
Neto. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Itamar Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1.Juntas brasadas. 2.Nitreto de silício. 3.
Juntas (Engenharia). 4. Cerâmica (Tecnologia)
I. Ferreira, Itamar. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - FEM
DEPTO. DE ENGENHARIA DE MATERIAIS - DEMA

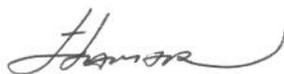
Tese de : Mestrado

Título da Tese: Microestrutura e Resistência Mecânica de Junções de Nitreto de Silício/Ag-Cu-Ti Obtidas Através de Brasagem.

Autor: Amador Lombello Neto

Orientador: Itamar Ferreira

Aprovado por

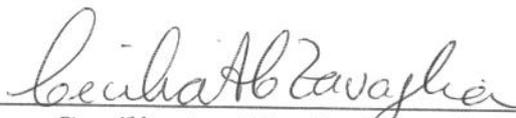


Prof. Dr. Itamar Ferreira

Presidente



Prof. Dr. Maurizio Ferrante



Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Campinas, 27 de outubro de 1994.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

AGRADECIMENTOS

À prestimosa orientação do Prof. Dr. Itamar Ferreira que fez com que este trabalho se tornasse possível;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, nas pessoas de Osmar Bagnato e Rogério A. Picolli, que viabilizou a execução das brasagens das peças cerâmicas;

À Sra. Rita Jacom, pela incansável dedicação, paciência, e conhecimento, qualidades estas que são reservadas a poucas pessoas;

Ao Prof. Dr. Maurizio Ferrante pelas discussões e sugestões dadas no trabalho realizado;

Ao Instituto de Física da Unicamp, particularmente ao Sr. Carlos Salles, que sempre se prontificou a realizar as tarefas que não nos eram possíveis nos nossos laboratórios;

Ao Instituto de Biologia, nas pessoas da Prof. Dr. Maria Alice e das técnicas Adriane e Antônia, que nos ajudou a completar alguns ensaios, cujos resultados são mostrados neste trabalho.

Microestrutura e Resistência Mecânica de Junções de Nitreto de Silício/Ag-Cu-Ti Obtidas Através de Brasagem

RESUMO

Barras de Si_3N_4 foram brasadas com liga de Ag-Cu-Ti em vácuo à temperatura de 855°C . por 10 min.. Variou-se a espessura da camada de liga de brasagem entre 50 e $100\mu\text{m}$. Foram feitos, análise semi-quantitativa da região de junção para levantamento da distribuição dos elementos após brasagem, imagens de raio-X para mapeamento dos elementos, ensaio de flexão em 4 pontos e fractografia. Notou-se uma descontinuidade entre as camadas interfaciais metálicas na espessura de $100\mu\text{m}$. Observou-se que o cobre e a prata não reagem com a cerâmica, mas o metal ativo, neste caso o titânio, difunde-se quase por completo na região da interface metal/cerâmica, com brusca queda de concentração para distâncias maiores de $10\mu\text{m}$ da cerâmica, comprovando a eficiência do titânio na molhabilidade do substrato cerâmico. A existência de titânio em pontos distantes da interface, mesmo que em pequenas concentrações, leva a crer que o tempo de brasagem não foi suficiente para a difusão completa do elemento para a região da interface. Os ensaios de flexão foram realizados à temperatura ambiente e sem preparação dos corpos de prova pós-brasagem. Os níveis de resistência à flexão do material brasado foram da ordem de 50% da resistência da cerâmica monolítica. Partículas alongadas de nitreto de silício foram encontradas na região metálica da junção metal/cerâmica, estas partículas podem ser atribuídas a destacamentos na interface cerâmica no processo de brasagem, ou ainda, ao processo de polimento pós-brasagem. Imagens de raio-X mostram que a concentração de Ti nestas partículas é pronunciada.

Microstructure and Strength of Silicon Nitride Joints Brazed With Ag-Cu-Ti Alloy

ABSTRACT

Hot-pressed Si_3N_4 was joined using an active metal brazing filler metal at 1128 K (855°C) for 10 min. in vacuum for 2 different widths of metallic layer, 50 and 100 μm . A semi-quantitative analysis of joint region, X-ray images for mapping of elements, four-bend test and fractography have been done. The strength of the monolithic ceramic tested in the same apparatus of four-bend test has demonstrated values up to 200MPa at room temperature. The joint region was examined on a SEM on EDX mode. A discontinuity observed throughout the metallic layers suggests that pressure required to contact parts to be joined becomes very important when the process is based in a multi-layer metallic brazing filler. The 4 point bending tests were done without surface preparation. The copper and silver alloys do not react with the ceramic, but the active metal, titanium in this particular case, diffuse almost completely in the metal/ceramic interface region, varying greatly the concentration beyond 10 μm of the ceramic interface within the metallic filler, evidencing the wettability of this element on the ceramic substrate. The existence of titanium in distant sites of the metal/ceramic interface, even in small concentrations, make believe brazing time was not enough to complete diffusion of the element to the interface's region. The results indicate a final joint strength values up to 50% of the monolithic one. Elongated particles of silicon nitride were found in the metallic region of the metal/ceramic joint. These particles could be attributed to detachment of Si_3N_4 from the ceramic interface in the brazing process. X-ray images show concentrations of Ti in these particles.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico	1
1.1.i - Adesão	4
1.1.ii - Soldagem	5
1.1.iii - Difusão	5
1.1.iv - Brasagem	5
1.2 - Objetivos	7

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Nitreto de Silício	8
2.2 - Prensagem a Quente	11
2.3 - Prensagem Isostática a Quente do Nitreto de Silício	15
2.4 - Brasagem por Metal Ativo	16
2.5 - Molhabilidade	18
2.6 - Resistência Mecânica	23
2.7 - Análise Fractográfica	28

Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Si_3N_4 e a Liga de Brasagem	36
3.2 - O Processo de Brasagem	38
3.3 - Micro-Análise da Região de Junção	42
3.4 - Ensaio de Flexão Apoiado em 4 Pontos	43
3.5 - Fractografia do Si_3N_4 Brasado e Ensaiado por Flexão	43

Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise Química	44
4.2 - Resistência Mecânica	57
4.3 - Fractografia	60

Capítulo 5 - CONCLUSÕES	63
Capítulo 6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	64
Capítulo 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Índice de Figuras

2.1 - Estrutura do β -nitreto de silício	9
2.2 - Esquema de uma prensa a quente	12
2.3 - Problemas associados com prensagem de geometrias complexas	14
2.4 - Esquemática do processo de prensagem a quente	14
2.5 - Configuração de gota metálica em substrato cerâmico	19
2.6 - Relação entre trabalho de adesão e energia livre de formação para vários metais	21
2.7 - Diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema Ag-Cu	22
2.8 - Diagrama ternário de equilíbrio de fases do sistema Ag-Cu-Ti	23
2.9 - Esquemática de ensaio de flexão em 4 pontos para barras retangulares	26
2.10 - Comparação entre as distribuições de tensão em ensaios apoiados em 3, 4 pontos e uniaxial	27
2.11 - Informações disponíveis por exame visual das trincas	30
2.12 - Esquemática da aparência típica ao redor da origem da fratura	32
2.13 - Sequência comum de etapas em análise fractográfica	35
3.1 - Micrografia do nitreto de silício utilizado no processo de brasagem	37
3.2 - Imagem obtida com luz polarizada do Si_3N_4 utilizado	37
3.3 - Micrografia do Si_3N_4 utilizado onde podem ser vistas imperfeições no material	38
3.4 - Dimensões das barras de Si_3N_4 brasadas	38
3.5 - Esquema do forno utilizado	40
3.6 - Curva de aquecimento/resfriamento no processo de brasagem	41
3.7 - Suporte de aço inox para os corpos brasados	42
3.8 - Dimensões dos apoios para ensaio de flexão	43
4.1 - Micrografia da junção de Si_3N_4 com liga de brasagem com 50 μm de espessura	45

Continuação

4.2 - Micrografia da junção de Si_3N_4 com liga de brasagem de $100\mu\text{m}$ (2 folhas de $50\mu\text{m}$)	45
4.3 - Concentração de elementos ao longo da seção transversal da junção	47
4.4 - Micrografia e imagens de raio-X da interface	49
4.5 - Micrografia da interface onde pode ser observada partícula alongada de nitreto de silício na região metálica da junta	50
4.6 - Micrografia e imagens de raio-X de agulha cerâmica no interior da região metálica da junta	51
4.7 - Concentração de silício ao longo da região transversal da junta	53
4.8 - Concentração de titânio ao longo da região transversal da junta	53
4.9 - Concentração de prata ao longo da região transversal da junta	54
4.10 - Concentração de cobre ao longo da região transversal da junta	54
4.11 - Concentração de ferro ao longo da região transversal da junta	55
4.12 - Imagem de raio-x do titânio mostrando sua concentração na região de descontinuidade para junções de $100\mu\text{m}$ ($50+50\mu\text{m}$)	55
4.13 - Composição em 5 regiões características da junta	56
4.14 - Fractografia de Si_3N_4 brasado com liga de Ag-Cu-Ti mostrando origem da fratura	61
4.15 - Fractografia de Si_3N_4 brasado com liga de Ag-Cu-Ti mostrando a heterogeneidade da superfície de fratura	62

Índice de Tabelas

I.1 - Área de atuação das cerâmicas de alto desempenho	2
I.2 - Comparação entre as propriedades de cerâmicas de alto desempenho e metais convencionais	3
I.3 - Processos de junção metal/cerâmica	6
II.1 - Valores típicos de resistência mecânica para cerâmicas avançadas	28
III.1 - Especificações da liga de brasagem	36
IV.1 - Concentração de elementos ao longo da seção transversal da junta	48
IV.2 - Módulos de ruptura obtidos por ensaio de flexão com corpo de prova apoiados em 4 pontos	57
IV.3 - Seqüência de fases na microestrutura na zona de reação para juntas Si_3N_4 - M	58
IV.4 - Diferença entre os coeficiente de dilatação térmica do Si_3N_4 e outros compostos	59
IV.5 - Algumas propriedades de nitretos e silicetos de titânio	60

Índice de Fórmulas

2.1 - Reação com silício metálico para produção de nitreto de silício	8
2.2 - Reação de sílica com carbono para obtenção de nitreto de silício	9
2.3 - Equação de Young-Dupre	19
2.4 - Trabalho de adesão em função das energias superficiais do metal, da cerâmica e da interface metal/cerâmica	19
2.5 - Trabalho de adesão em função da energia superficial do metal e do ângulo de contato θ	19
2.6 - Reação interfacial entre composto binário (cerâmica) e o metal reativo	20
2.7 - Trabalho de adesão em função das energias livres de formação dos compostos na interface de reação	21
2.8 - Fórmula geral da tensão para ensaios de flexão	24
2.9 - Fórmula do momento de inércia para corpos de prova retangulares	24
2.10 - Distância do eixo neutro até a superfície trativa	24

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico

As cerâmicas têm sido produzidas há séculos. Os primeiros artigos cerâmicos foram feitos com materiais encontrados na natureza. Civilizações antigas descobriram que os minerais argilosos se tornavam plásticos quando acrescidos à água, podendo ser moldados em formatos convenientes. Os artigos eram então secos ao sol e endurecidos em altas temperaturas ao fogo. A palavra cerâmica vem da grega “keramos”, que pode ser traduzida por coisa queimada. Nas últimas décadas, cientistas e engenheiros adquiriram um conhecimento muito maior sobre as cerâmicas e seus processos, e descobriram que os materiais encontrados naturalmente poderiam ser refinados ou novas composições serem sintetizadas para alcançar propriedades mais favoráveis para os diversos usos possíveis, e são referidas como cerâmicas modernas. São tipicamente de alto controle de composição e estrutura sendo desenvolvidas para preencher as necessidades em aplicações onde as cerâmicas tradicionais não desempenham satisfatoriamente. A tabela I.1 [32] sumariza muitas das aplicações das cerâmicas avançadas. Através desta tabela pode-se avaliar a abrangência de campos onde as cerâmicas avançadas estão presentes atualmente. Em algumas destas aplicações, devido ao alto grau de exigência tanto a nível de solicitações mecânicas, quanto a nível de severidade química do meio onde a peça irá trabalhar, não só as cerâmicas são utilizadas, como em muitos casos são a única classe de materiais disponível. Deste modo, os esforços para desenvolver materiais cerâmicos de alta confiabilidade têm sido consideráveis tanto a nível acadêmico quanto industrial. Há, atualmente, aplicabilidade para alguns materiais cerâmicos de alto desempenho, que não eram sequer cogitados para usos menos nobres alguns anos atrás. Países como o Japão, Estados Unidos e alguns da Comunidade Européia estão pesquisando a utilização

de cerâmicas avançadas a nível de escala industrial, principalmente nas indústrias automobilística, aeroespacial e de armamentos.

Tabela I.1 - Áreas de atuação e respectivos empregos correntes para cerâmicas estruturais de alto desempenho.[32]

Eletrônica	dielétricos, semicondutores, isolantes, lasers
Aeroespacial e automotiva	isolantes, turbinas, trocador de calor
Médica	próteses
Estrutural para uso em alta temperatura	fornos, refratários avançados
Nuclear	combustíveis
Técnica	utensílios de laboratório
Variadas	ferramentas de corte, cerâmica-vítrea, fibras ópticas, monocristais

A maioria das cerâmicas de alto desempenho em desenvolvimento atualmente é baseada em nitreto de silício, carbetto de silício, zircônia ou alumina. As propriedades típicas destes materiais são mostradas na tabela I.2 [33], onde as propriedades cerâmicas são também comparadas com as propriedades de alguns metais convencionais. As cerâmicas estruturais são utilizadas nas mais diversas formas: cerâmicas monolíticas, compósitos cerâmicos, revestimentos cerâmicos, fibras e reforços cerâmicos.

Como pode ser visto na tabela I.2, a utilização de cerâmicas em máquinas térmicas pode contribuir para reduções no consumo de combustível de turbinas e motores a diesel. Particularmente, as cerâmicas podem também ter papel importante na melhora do desempenho dos motores convencionais de explosão interna a gasolina.

Tabela I.2 - Comparação de propriedades de cerâmicas estruturais de alto desempenho e metais convencionais.[33]

Material	Resist. Mec. temp. ambiente (MPa)	Resist. Mec. a 1095°C (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Condutividade Térmica (W/m°C)	Dilatação Térmica (x10 ⁻⁶ /°C)
SiC sinterizado	340-550 (flexão)	340-550 (flexão)	3,2	85 (temp. amb.) e 175 (1100°C)	4,5 (temp.amb.) e 5,4 (1100°C)
Si ₃ N ₄ sinterizado	205-690 (flexão)	205-690 (flexão)	2,7-3,2	17 (temp. amb.) e 60 (1100°C)	2,25 (temp amb.) e 3,6 (1100°C)
ZrO ₂ tt	345-620 (flexão)	150-400	5,8	1,7(temp. amb.) e 3,5 (1100°C)	7,2 e 15,3 (1100°C)
SiC reforçado com Al ₂ O ₃	500-600 (flexão)	Incerto	3,8	Não disponível	6,8 (até 500°C)
Compositos SiC lítio aluminosilicatos	380-825 (flexão)	485-895	2,6	Não disponível	5,4 (temp.amb.) e 7,2 (1100°C)
Aços 4100,4300,8600 e a série 5600	1035-1380 (limite de escoamento)	Baixa (690-1035 a 540°C)	7-8	42 (temp.amb.) e 31 (650°C)	10,8 (temp.amb.) e 14,4 (650°C)
Ferro fundido	205-550 (limite de escoamento)	Baixa (170 a 480°C)	7-7,5	140 (temp.amb.)	18 (temp.amb.) e 30,6 (1070°C)
Ligas de alumínio	415-895 (limite de escoamento)	Baixa (140 a 315°C)	2,5	140-225 (temp.amb.)	21,6 (temp.amb.) e 25,2 (315°C)

As cerâmicas estruturais de alto desempenho terão papel vital nas economias das nações industrializadas no século XXI.

Os materiais cerâmicos, em geral, possuem propriedades termo-mecânicas superiores aos materiais metálicos, somando-se a isto, uma grande inércia química inerente a estes materiais (com pouca ou nenhuma fase vítrea), poderiam ser facilmente preferidos para os usos que requeiram alto desempenho, se não possuíssem a característica de serem muito pouco conformáveis e usináveis devido à sua natureza frágil. Para contornar estas dificuldades em produzir perfis complexos tais como turbinas, rotores e peças de alto desempenho em geral, pesquisa-se atualmente, com grande afinco, a produção de componentes cerâmicos a partir da união entre partes de geometrias mais simples, conseqüentemente, mais fáceis de serem obtidas. Se com a união de partes cerâmicas, pode-se resolver o problema de usinabilidade, com a união de cerâmicas com metais, que por sua vez possuem tenacidade à fratura mais elevada, pode-se, por outro lado, solucionar a questão da confiabilidade em conjuntos montados a partir de partes cerâmicas em áreas críticas onde elas sejam necessárias e partes metálicas estrategicamente unidas ao conjunto cerâmico. Metais e cerâmicas unidos levariam a um aumento no desempenho global do conjunto, em razão da melhora na tenacidade à fratura (contribuição metálica) e excelentes qualidades termo-mecânicas (contribuição cerâmica). A resistência mecânica das juntas no componente final deve ser compatível com a obtida na cerâmica monolítica, mantendo sua confiabilidade nas condições de trabalho. Tendo em mente estas prioridades, vários métodos para junções cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica foram desenvolvidos, como pode ser visto na tabela I.4 [21], sendo os principais citados abaixo:

1.1.i - Adesão

Método pelo qual as partes são unidas por intermédio de um agente fixador. Tem como grande vantagem a temperatura do processo que em geral é ambiente, mas acaba levando a resistências de junção baixas,

normalmente da ordem de 20MPa, bem como a baixos desempenhos em altas temperaturas. Como fator positivo tem custo de processo baixo.

1.1.ii - Soldagem

Esse processo se define como sendo o que leva à união através da fusão das regiões justapostas e circunvizinhanças com a ajuda de uma liga metálica. Este processo pode produzir estruturas interfaciais bastante estáveis a altas temperaturas, contudo os problemas provenientes do crescimento de grão, formação de poros e também tensões residuais térmicas, bem como choque térmico, levam a uma dificuldade prática muito grande para viabilizar este processo nos materiais cerâmicos. Em adição a isto, certas cerâmicas à pressão ambiente não fundem, como é o caso do nitreto de silício e do carbeto de silício, que sublimam.

1.1.iii - Difusão

Este processo envolve os mecanismos de difusão entre as partes a serem unidas. Como a ativação destes mecanismos nas cerâmicas exige altas temperaturas, este se torna um processo de alto custo. Pode levar a uma resistência mecânica final boa, mas como não há a presença de fase líquida na junção, os parâmetros de controle deste processo são rigorosos, onde uma pequena variação no processo pode invalidar completamente a união entre as partes.

1.1.iv - Brasagem

Diferencia-se do processo acima por haver agora um material de adição às partes a serem unidas. Este material em geral é uma liga metálica ou liga de brasagem, onde um de seus elementos é chamado de metal ativo, ou seja, ele efetivamente mascara a não afinidade entre os materiais de naturezas diferentes a serem unidos. Outros elementos podem estar presentes nesta liga de brasagem para minimizar o campo de tensões térmicas formado em razão da diferença entre os coeficientes de dilatação

térmica, no caso de junções entre cerâmicas e metais. Através de deformações plásticas na região metálica da junta, as tensões residuais térmicas na interface são aliviadas, viabilizando mecanicamente a união. No processo de brasagem, esta liga se funde, facilitando sobremaneira a união das partes. Este processo pode levar a boas resistências mecânica e térmica finais. Por ser este o processo por nós escolhido, dedicaremos a ele e à cerâmica utilizada (Si_3N_4), o próximo capítulo.

Tabela I.3 - Comparação de métodos de junção entre cerâmicas e metais.[21]

Requisito	Adesão	Mecânica	Brasagem	Difusão
MOR (MPa)	20-80	<10	10-50	100-500
Resistência térmica (K)	Pobre	Pobre-média	Média-boa	Boa
selo a vácuo	Pobre	Não	Boa	Boa
Custo	Baixo	Baixo-médio	Médio	Médio-alto
Problemas	---	conc. de tensões	---	---

Com o estudo dos processos de junção, pode-se conseguir juntas cerâmica/cerâmica e metal/cerâmica viáveis, aumentando deste modo o campo de atuação dos materiais cerâmicos, além de produzir componentes de alto desempenho mais confiáveis e capazes de suportar condições de trabalho mais severas, otimizando a operação de motores de combustão interna, rotores, hélices, turbinas, etc., a partir de materiais que há poucos anos atrás não alcançavam a necessária confiabilidade para que pudessem ser utilizados em escala industrial.

1.2 - Objetivos

Este trabalho tem por objetivos a caracterização microestrutural de juntas de nitreto de silício obtidas por brasagem com liga de Ag-Cu-Ti, levantamento de valores de módulo de ruptura para as juntas obtidas e fractografia dos corpos de prova, para um melhor entendimento dos mecanismos de fratura envolvidos em peças de nitreto de silício brasadas.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitreto de Silício

Nitreto de silício juntamente com o carbeto de silício tem tido um papel proeminente no desenvolvimento de cerâmicas para aplicações estruturais. Há várias razões para isto. Os elementos nitrogênio e silício são dos mais abundantes e a fabricação do nitreto de silício sendo relativamente fácil, o custo final de obtenção da cerâmica é baixo. Em segundo lugar, o nitreto de silício juntamente com o carbeto de silício tem excelente resistência à oxidação entre as cerâmicas estruturais. Também, o nitreto de silício é muito fácil de ser preparado em condições de alta resistência mecânica. Esta alta resistência mecânica em combinação com o seu baixo coeficiente de dilatação térmica, resulta em uma excelente resistência a choque térmico.

O nitreto de silício não ocorre naturalmente. Ele pode ser sintetizado por diversos processos. A maioria dos pós comercializados é produzida através da reação do pó metálico de silício com nitrogênio à temperatura na faixa de 1250 a 1400°C de acordo com a equação (2.1) e consiste de uma mistura de α -Si₃N₄ e β -Si₃N₄, cuja estrutura é mostrada na figura 2.1. Este Si₃N₄ não está pronto para uso quando retirado do forno. Está fracamente unido e deve ser moído e classificado por tamanho de partícula. O pó resultante não é de alta pureza, mas sim, contém impurezas como Fe, Ca e Al que estavam originalmente presentes, mais as impurezas acrescentadas nos processos subsequentes de preparação do pó.



Si_3N_4 de alta pureza tem sido conseguido através da redução de SiO_2 com carbono em atmosfera de nitrogênio como mostra a equação (2.2) e reação de SiCl_4 ou silanos com amônia. Ambos os métodos produzem pó de tamanho reduzido não necessitando de moagem para o uso. De fato, alguns destes pós são tão pequenos que requerem calcinação como preparação para a conformação do pó.



Com esta reação, α Si_3N_4 pode ser produzido diretamente se partículas pequenas de sílica forem utilizadas.

Pós altamente puros de Si_3N_4 têm sido recentemente produzidos em pequena quantidade através de reação por laser [1]. Uma mistura de silano gasoso (SiH_4) e amônia é exposta à luz coerente de um laser de CO_2 . O silano possui alta absorção aos comprimentos de onda envolvidos, resultando no aquecimento necessário para a reação. O Si_3N_4 assim produzido é em forma de partículas esféricas de tamanho uniforme nas condições de fluxo de gás e potência de laser envolvidos. A ordem de grandeza das partículas está na faixa de 200 a 1000Å.

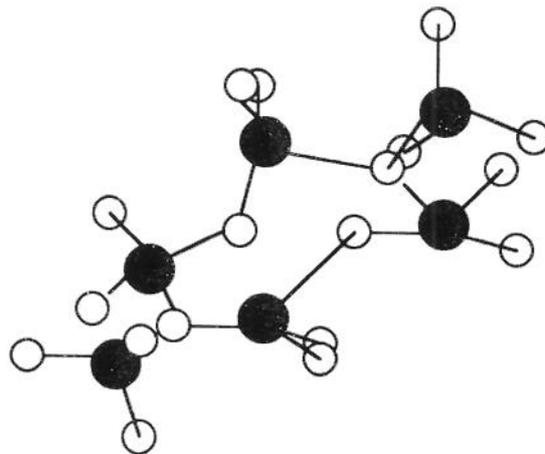


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do β - Si_3N_4 . [17]

Si_3N_4 tem sido usado recentemente em rotores de turbo-compressor na indústria automobilística em razão de suas características favoráveis em altas temperaturas, boas propriedades mecânicas e baixo peso [4,5]. Este material é comumente utilizado, contudo, para aplicações em temperaturas inferiores a 1000°C , em razão da sua resistência mecânica ser reduzida em temperaturas mais elevadas. Suas propriedades mecânicas em altas temperaturas devem ser portanto melhoradas se o material for destinado para uso em sistemas onde elas sejam necessárias como, por exemplo, turbinas a gás [3].

A qualidade do pó de nitreto de silício é um fator crítico para as propriedades do componente final. É desejável que a cerâmica contenha uma alta quantidade de fase alfa ($>90\%$). A fase alfa se transforma em beta durante a sinterização ou prensagem a quente, levando à densificação e a uma estrutura de grãos mais coesa, que é característica de composições de nitreto de silício de alta resistência mecânica. A ausência de partículas grosseiras ou aglomerados é essencial para a eliminação de defeitos que fragilizam a estrutura do material. Alta pureza, particularmente uma baixa quantidade de impurezas metálicas, é necessária para desenvolver ótimas resistências a altas temperaturas e resistência à oxidação. Tamanho de partícula da ordem de submicron e portanto área superficial grande, fornece pós altamente ativos para que a sinterização atinja valores próximos do da densidade teórica. Um pó que atinja uma alta densidade de corpo verde é preferível, pois deste modo diminui a redução volumétrica do corpo durante a sinterização e a prensagem a quente.

A degradação das propriedades mecânicas do Si_3N_4 em altas temperaturas, é geralmente causada basicamente por amolecimento nos contornos de grão. Nitreto de silício de alta resistência mecânica é produzido através do auxílio de aditivos óxidos em razão da ligação covalente Si-N, que é predominante, dificultar a densificação pelo método clássico de sinterização no estado sólido. Os aditivos óxidos reagem durante a queima com a camada de sílica presente no pó de nitreto de silício, para formar uma fase líquida de baixa viscosidade, que promove a sinterização de fase líquida [6]. A adição de óxidos tem,

contudo, efeito negativo na resistência mecânica em altas temperaturas de materiais sinterizados, em razão dos aditivos permanecerem na fase vítrea dos contornos de grão [7].

Com o intuito de diminuir a quantidade de aditivos, muitos experimentos [8,9] têm sido realizados por prensagem a quente (HP) e prensagem isostática a quente (HIP). Usando estes métodos, o nitreto de silício, mesmo sem a ajuda de aditivos, pode densificar, chegando inclusive a valores próximos aos da densidade teórica do material. Estudos preliminares [10,11], já demonstraram que nitreto de silício contendo 1% em mol de aditivos de óxidos de terras raras podem efetivamente densificar usando o método de sinterização por pressão a gás (GPS). O método de GPS permite a sinterização a temperaturas mais elevadas que os métodos de sinterização à pressão ambiente em razão da alta pressão de gás nitrogênio impedir a decomposição térmica do nitreto de silício [12] e assim promover a sinterização.

2.2 Prensagem a Quente

O método de prensagem a quente é utilizado na obtenção de corpos densos de nitreto de silício. De fato, o interesse na utilização de cerâmicas de alto desempenho para aplicações em motores de explosão interna, começou com o desenvolvimento de nitreto de silício prensado a quente com resistências mecânicas acima de 700MPa por Lumby e Coe (1970).

A figura 2.2 mostra uma configuração simplificada de um equipamento para prensagem a quente uniaxial. Consiste de um forno envolvendo um molde a alta temperatura com uma prensa para aplicar a carga no punção do molde. O tipo de forno depende da temperatura máxima e da zona quente requeridas. Aquecimento por indução, com uma camisa de refrigeração com serpentina de cobre resfriada a água são comumente usados, podendo atingir temperaturas acima de 2000°C.

A figura 2.3a ilustra a geometria de uma pré-forma em uma compactação na proporção de 2:1 que poderia ser requerida para fazer um corpo denso de seção transversal não uniforme arbitrária. A geometria da

pré-forma é diferente da forma final e o movimento requerido da punção do molde é maior para seções espessas do que para seções finas. Por exemplo, na figura 2.3, a redução total na seção espessa é 4 vezes maior que na seção fina, apesar da porcentagem ser a mesma nos dois casos. E isto, é para apenas uma compactação na proporção de 2:1. A diferença na redução geométrica entre diferentes seções é maior com o aumento da proporção de compactação.

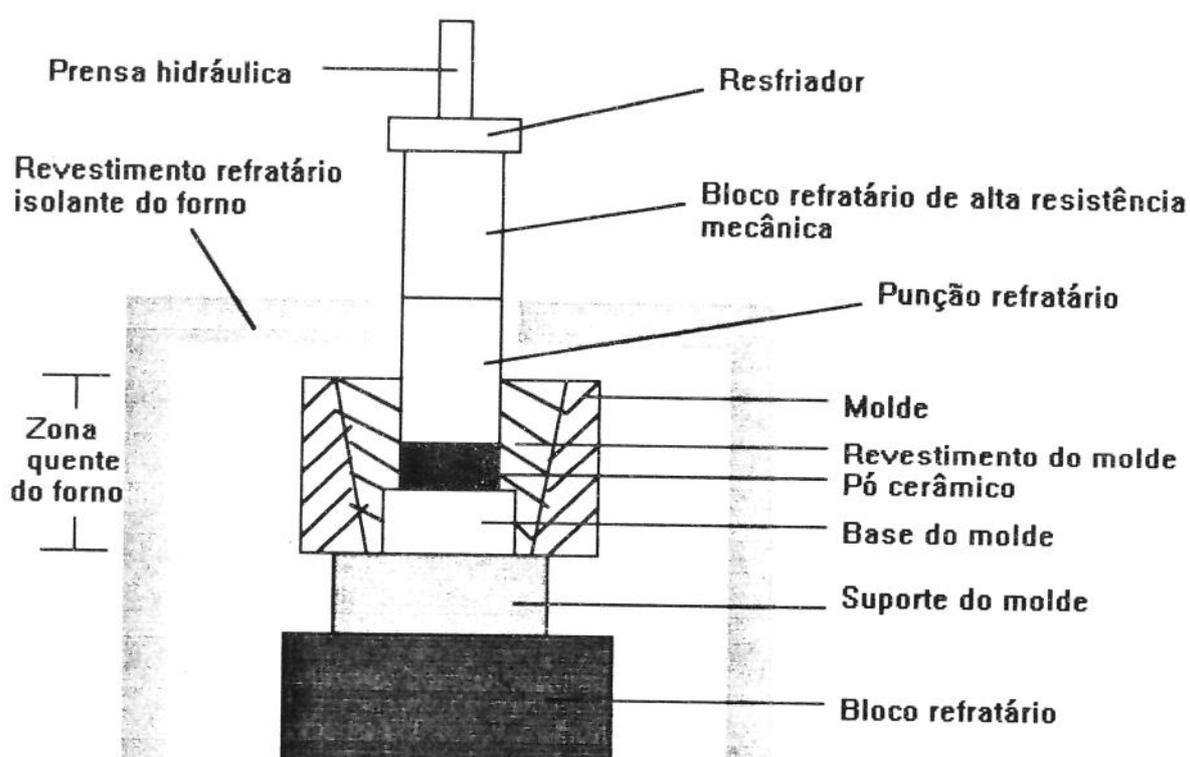


Figura 2.2 - Esquema de uma prensa a quente.

Uma outra aproximação para compressão a quente, de corpos não possuindo seção transversal uniforme, é com o uso de ferramentas não rígidas. Dois conceitos são mostrados na figura 2.4. O primeiro, figura 2.4a, é conhecido por prensagem pseudo-isostática a quente. A pré-forma é preparada por prensagem a frio, ou outro método qualquer. As

dimensões são selecionadas (com o conhecimento da proporção de compactação para o material específico), de tal modo que resulte na forma requerida após a densificação. A pré-forma é então colocada juntamente com um excesso de pó livre na cavidade do molde de prensagem a quente. Este pó circundante à pré-forma é escolhido de tal modo que ele não irá densificar nem reagir quimicamente com o material da pré-forma. Nitreto de boro hexagonal e pó de grafite têm sido usados com sucesso, e funcionam especialmente bem em razão do caráter lubrificante existente neles, e excelente estabilidade química. Durante a prensagem a quente, o pó excedente transmite a pressão do punção para a pré-forma. A distribuição isostática da pressão, de fato, não é atingida plenamente, mas pressão suficiente é transmitida para alcançar a densificação. Muitos materiais nos quais foi usado este método de densificação, quase atingiram a densidade teórica, mas sofreram algum tipo de distorção durante a prensagem. Contudo, uma vez que as distorções podem ser compensadas na pré-forma do material, o resultado final da conformação pode ser razoavelmente preciso e principalmente, reproduzível.

A figura 2.4b ilustra o segundo conceito de prensagem a quente. Neste caso, são requeridas 3 pré-formas tendo a mesma taxa de compactação. A pré-forma central irá densificar e se tornar a peça desejada. As outras duas pré-formas são simplesmente camadas conformáveis que separam a superfície do punção do molde e a superfície da pré-forma central. Uma camada não-reativa de nitreto de boro é colocada entre as pré-formas para que elas possam ser separadas após a prensagem a quente. Esta aproximação mostrada na figura 2.4 simula a prensagem a quente de um objeto plano de seção transversal uniforme, resultando em densidade e propriedades uniformes na peça acabada.

A maior limitação para prensagem a quente é a conformação de geometrias complexas. Blocos, cilindros e discos planos são relativamente fáceis de serem conformados. Cilindros longos, seções transversais não uniformes e formas complexas, são difíceis se não impossíveis de serem conformados por técnicas convencionais de compressão uniaxial.

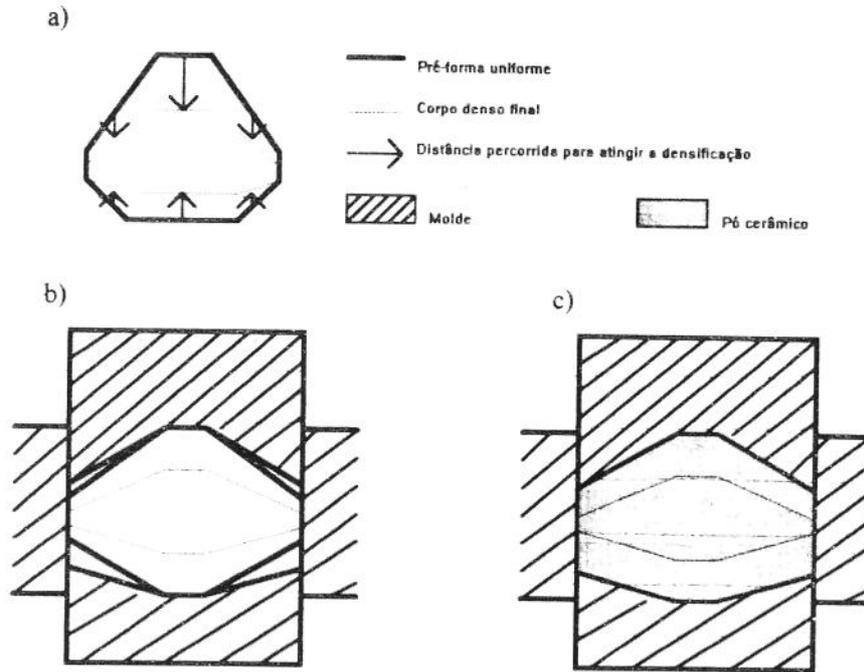


Figura 2.3 - Problemas associados com prensagens a quente de geometrias complexas. (a) Assumindo uma pré-forma inicial uniforme, a pré-forma terá que se reduzir diferentemente para atingir a densidade final e a forma desejada. (b) Uma pré-forma com a correta distribuição de pó possui uma forma diferente da forma do molde. (c) O preenchimento de pó livre em excesso requer uma redistribuição do pó durante a prensagem a quente.

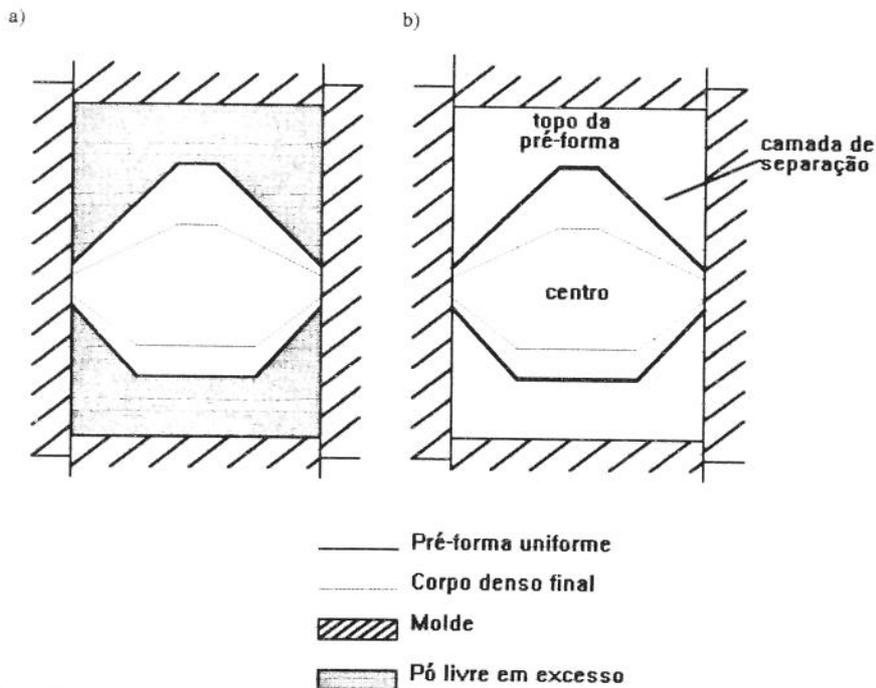


Figura 2.4 - Esquema do processo de prensagem a quente. (a) Pseudo-isostática. (b) Pré-formas múltiplas simulando a conformação de um objeto plano.

2.3 Prensagem Isostática a Quente do Si_3N_4

Os métodos descritos anteriormente requerem o uso de aditivos para que o corpo cerâmico possa densificar. O processo de prensagem isostática a quente, contudo, não necessita de aditivos, e praticamente torna possível a densificação de qualquer material que possa ser prensado a quente.

O aparato para prensagem isostática a quente (HIP), consiste em um forno de alta temperatura em uma auto-clave resfriada à água, capaz de suportar pressões internas da ordem de 3200MPa e conseguir uma temperatura uniforme de até 2.000°C.[13]. Pressurização a gás pode ser feita com hélio ou argônio e as resistências de aquecimento normalmente são de molibdênio ou grafite. Para alcançar a densificação da pré-forma cerâmica, esta deve ser primeiro colocada e selada em um envelope impermeável. Se houver vazamento neste envelope, as pressões interna e externa se igualam resultando na não compressão do material cerâmico. O vidro pode ser usado como envelope para as cerâmicas, a temperatura no processo é aumentada até o ponto em que o vidro forme uma camada uniforme em torno da cerâmica. Então, tanto a temperatura quanto a pressão são aumentadas para os níveis necessários afim de se atingir a pré-forma cerâmica. A compressão isostática a quente tem potencial para resolver algumas das maiores limitações da compressão uniaxial a quente. Aumenta a uniformidade do material, pois, elimina os efeitos de fricção entre o corpo verde e a parede da matriz e orientações preferenciais, o que resulta em melhores valores de resistência mecânica e módulo de Weibull. Permite a densificação de cerâmicas que contenham menor quantidade de aditivos, aumentando significativamente as resistências a oxidação e mecânica.

HIP tem sido usado para aumentar a resistência mecânica de ferritas de MgZn, NiZn e BaTiO₃, especialmente para cabeças de gravação magnéticas. A cerâmica é primeiro sinterizada para fechar a porosidade sendo então posteriormente densificada por HIP sem a necessidade de encapsulamento.[20]

2.4 - Brasagem por metal ativo

Os processos de brasagem basicamente se classificam em duas categorias: brasagem indireta, onde há ao menos duas etapas no processo, a primeira, o agente reativo é depositado sobre o substrato cerâmico afim de promover a molhabilidade e na segunda etapa, ocorre efetivamente a união entre as peças. Na segunda categoria, se encontra a chamada brasagem direta, onde a liga de brasagem contém uma pequena porcentagem de metal ativo, dispensando a etapa de metalização da superfície do substrato cerâmico. Esta liga de brasagem é geralmente em forma de fitas, ou então, uma mistura de pós metálicos com uma pequena porcentagem de elementos ativos. Exemplos típicos são, a liga eutética prata-cobre com 1 a 10% em peso de titânio ou zircônio, liga eutética de cobre-titânio [13, 27, 28], liga de níquel-titânio [22, 23] e liga de alumínio-titânio [24, 25, 26].

O processo de brasagem com metal ativo é feito sem prévia metalização. As partes são dispostas em um forno, sob uma pequena pressão, apenas para assegurar o contato entre as partes a serem unidas. Por exemplo, brasagem utilizando liga de prata-cobre-titânio é alcançada normalmente, na faixa de temperatura entre 1073 a 1223 K por poucos minutos. A atmosfera do processo de brasagem é vácuo da ordem de 10^{-4} torr. A máxima resistência mecânica de junções obtidas com liga de cobre-prata-titânio foi da ordem de 500MPa através de ensaios de flexão para o nitreto de silício [28], 300MPa também por ensaio de flexão para o carbeto de silício [29] e 300MPa para a alumina [30].

Para o nitreto de silício, os produtos da reação principal são nitreto de titânio e siliceto de titânio. A camada de nitreto de titânio consiste de pequenos grãos adjacentes ao nitreto de silício, sendo muito fina [31]. A camada de siliceto de titânio, consiste basicamente de Ti_5Si_3 e do eutético prata-cobre-titânio. Para o caso da alumina, forma-se óxido de titânio (TiO) [13]. Para o carbeto de silício, são reconhecidos como produtos de reação o carbeto de titânio e o siliceto (Ti_5Si_3 e Ti_3SiC_2) [21].

Muitas modificações no processo de brasagem por metal ativo são possíveis, por exemplo, brasagem com liga de prata-cobre com metalização do nitreto de silício por deposição de vapor de titânio ou filmes de zircônio, ou ainda brasagem através de filmes de titânio sobrepostos a filmes de prata-cobre. As microestruturas obtidas nestes processos são basicamente as mesmas [21].

Os processos de brasagem e de junção do estado sólido têm excelente potencial de aplicação para usos estruturais, em razão deles poderem fornecer tanto resistência mecânica quanto térmica boas. Pesquisas anteriores, contudo, concentraram-se em óxidos cerâmicos, especialmente para aplicações elétricas e componentes eletrônicos. Recentemente, aplicações de cerâmicas estruturais têm requerido diferentes tipos de tecnologias de junção, não apenas para óxidos cerâmicos, mas também para as cerâmicas não-óxidas, afim de produzir juntas entre cerâmicas e metais mais confiáveis e resistentes. Em razão desta necessidade, muitas técnicas de junção para cerâmicas estruturais, tais como, nitreto de silício, carbeto de silício, alumina e zircônia, têm sido desenvolvidas desde a década de 80.

Para estabelecer uma técnica de junção refinada para cerâmicas e metais, deve-se considerar dois fatores básicos. O primeiro fator, é a resistência mecânica obtida através das reações do processo. A ligação interfacial deve ser atingida a nível químico. Deve-se selecionar o processo de reação que otimize a resistência mecânica para cada combinação de constituintes. Outro fator importante é a relaxação das tensões térmicas formadas em razão da diferença entre os coeficientes de dilatação térmica entre as cerâmicas e os metais. As cerâmicas têm coeficiente de dilatação térmica relativamente pequenos comparados aos dos metais em geral. Nitreto de silício é uma das cerâmicas mais difíceis de serem unidas com metais, apesar de sua utilidade em usos estruturais. O coeficiente de dilatação térmica do Si_3N_4 , tem como valor aproximado, $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto os aços, que são utilizados na maioria dos componentes estruturais, têm coeficiente de dilatação térmica acima de $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Esta diferença causa grande dano à junta. Por exemplo, quando Si_3N_4 e aço são unidos diretamente a 1273 K, e resfriados ao ar

até a temperatura ambiente, leva a 1% de diferença volumétrica entre as partes, causando um nível de tensões residuais alto, que pode provocar a ruptura da junta, podendo fazer com que uma modificação no projeto do componente final seja necessária. Uma indústria japonesa de motores, trabalhando conjuntamente com uma cerâmica também japonesa, conseguiu desenvolver com sucesso um turbo-compressor de nitreto de silício através da união entre lâminas de nitreto de silício e o eixo de aço [4]. O esforço para superar estas dificuldades técnicas para a formação de uma junta confiável e com resistência mecânica compatível para com seu uso final é um dos grandes desafios a serem vencidos no campo das junções metal/cerâmica.

2.5 - Molhabilidade

Há dois fatores significantes que governam as características da junção, já citados acima: união química e a coerência entre as redes atômicas. As interfaces metal/cerâmica têm descontinuidades estruturais, principalmente a nível eletrônico. As cerâmicas possuem ligações covalentes e iônicas enquanto os metais apresentam ligações tipicamente metálicas. As diferenças químicas geralmente levam a junções não coerentes e portanto enfraquecidas do ponto de vista da resistência mecânica. A molhabilidade dos compostos envolvidos no processo de junção pode ser avaliada através do método "sessile drop". Uma gota do metal a ser usado na brasagem é posta na superfície do substrato cerâmico e mantida a certa temperatura. O ângulo de contato θ é medido como mostra a figura 2.5.

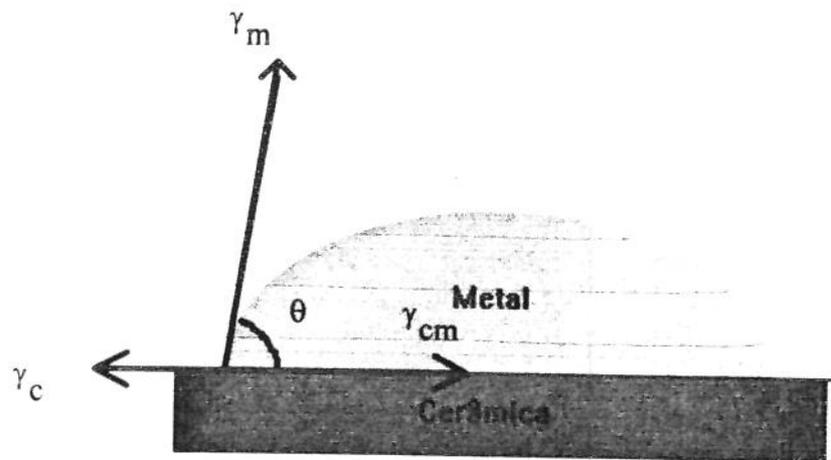


Fig. 2.5 - Configuração da gota de metal em substrato cerâmico.

A energia interfacial (γ_{cm}) é derivada de θ e das energias superficiais da cerâmica (γ_c) e da gota metálica (γ_m), usando a equação de Young-Dupre:

$$\gamma_c = \gamma_{cm} + \gamma_m \cos\theta \quad (2.3)$$

A energia necessária para a formação de uma nova interface entre as duas superfícies é chamada de trabalho de adesão e é:

$$W_a = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_{cm} \quad (2.4)$$

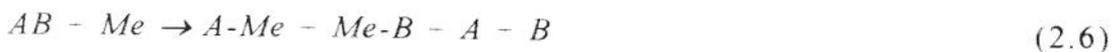
Das equações 1 e 2, tem-se:

$$W_a = \gamma_m (1 + \cos\theta) \quad (2.5)$$

A equação (2.5) indica que W_a varia de acordo com o ângulo θ , ou seja, o ângulo de contato fornece uma clara idéia da magnitude da ligação interfacial.

McDonald & Eberhart [14] realizaram experimentos de molhabilidade entre alumina e vários metais puros, conseguindo uma relação linear entre o trabalho de adesão e a variação da energia livre na formação de óxidos metálicos, como mostra a Figura 2.6. Fica aparente, que quanto maior a tendência de formação de óxidos do elemento, mais eficiente será a ligação interfacial por ele produzida. Por este ponto de vista, é fácil deduzir que metais ativos como zircônio e titânio formam ligações consistentes com cerâmicas, e portanto, podem ser utilizados como elementos de liga de brasagem para junções entre materiais cerâmicos e metálicos. Ligas de brasagem podem ser binárias, como cobre-titânio, níquel-titânio ou cobalto-titânio, contudo, com a adição de um terceiro elemento na liga, pode-se otimizar a porcentagem do metal ativo, pois uma concentração excessiva de titânio, por exemplo, pode levar à formação de compostos fragilizantes, que diminuem a resistência mecânica final da junta. Nicholas et al. [15] mostrou a efetividade da adição de um terceiro elemento na liga de brasagem. Este elemento aumenta a atividade do metal reativo, reduzindo a solubilidade deste na liga de brasagem. Deste modo, a concentração de metal reativo necessária para provocar a molhabilidade no substrato cerâmico fica consideravelmente reduzida, evitando assim a formação de compostos fragilizantes. A composição ideal da liga de brasagem deve ser determinada em função das suas propriedades mecânicas e da sua molhabilidade.

Se uma reação interfacial acompanha a formação de uma terceira fase, o processo de reação pode ser expresso como:



onde A e B são elementos da cerâmica e Me o metal. Os produtos são os compostos ou ligas $A.Me$ e $Me.B$. O total da variação da energia livre na equação 2.6 é igual a W_a , então,

$$W_a = \Delta G_{A-Me} + \Delta G_{Me-B} - \Delta G_{AB} \quad (2.7)$$

onde ΔG é a energia livre de formação de cada constituinte. Se B for um elemento gasoso, como oxigênio ou nitrogênio, o elemento livre B pode formar um gás, B_2 , que não participaria do sistema de reações. Neste caso, a reação total depende da pressão parcial do gás na atmosfera da reação.

A molhabilidade é um fenômeno que ocorre na interface entre um metal líquido e um substrato cerâmico, portanto, não é o suficiente para se entender o sistema real entre o metal sólido e a cerâmica. Cada material tem sua própria estrutura cristalográfica, onde, como já foi mencionado anteriormente, a coerência a nível atômico tem papel fundamental para uma união eficiente entre cerâmicas e metais.

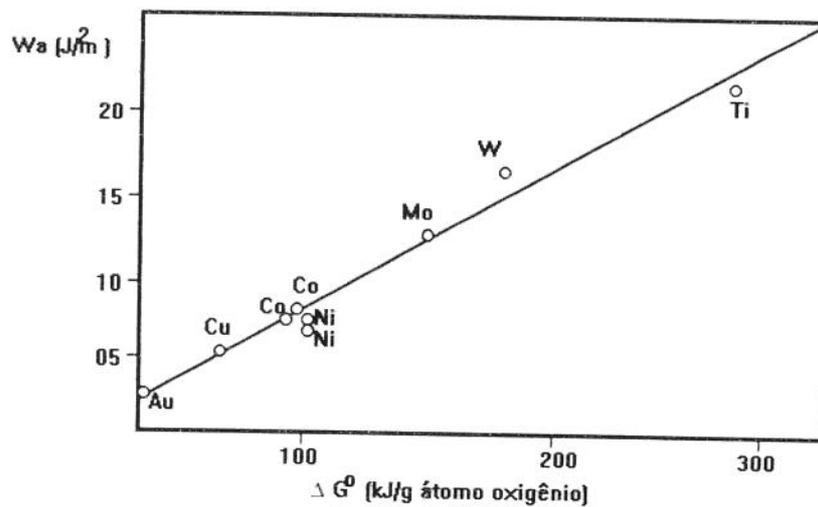


Figura 2.6 - Relação entre o trabalho de adesão em superfície de alumina e energia livre de formação de vários metais líquidos em vácuo [21]

Na figura 2.7 [36] pode ser visto o diagrama binário para a liga Ag-Cu, onde a composição eutética é conseguida com 28,5% de cobre, com temperatura de transformação de fase de 779°C. Como a liga utilizada neste trabalho é composta também pelo elemento titânio, ela pode ser melhor representada no diagrama ternário apresentado na figura 2.8 [37]. Com a adição de titânio na liga prata-cobre há um aumento da temperatura da linha liquidus. Também pode ser vista a composição da liga utilizada neste trabalho, e sua disposição entre as linhas isotermas, o que faz com que a temperatura do processo de brasagem com total liquefação da liga, seja substancialmente maior que o valor encontrado para a composição eutética do sistema binário Ag-Cu.

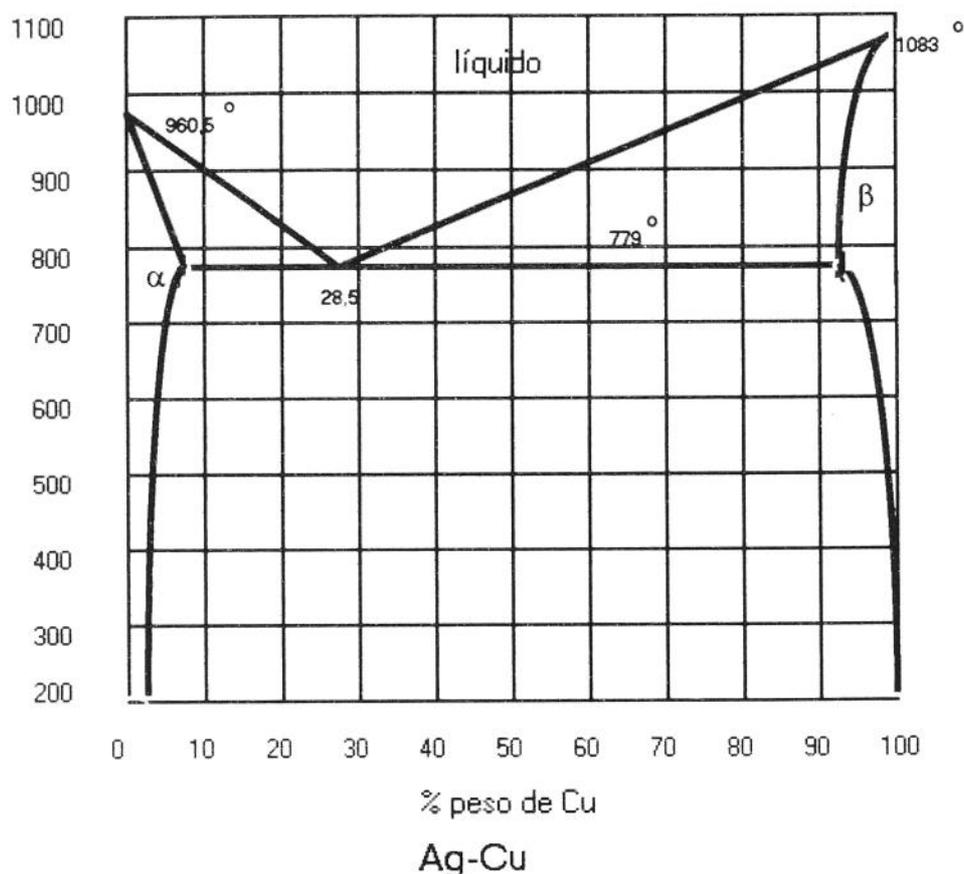


Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Ag-Cu [36].

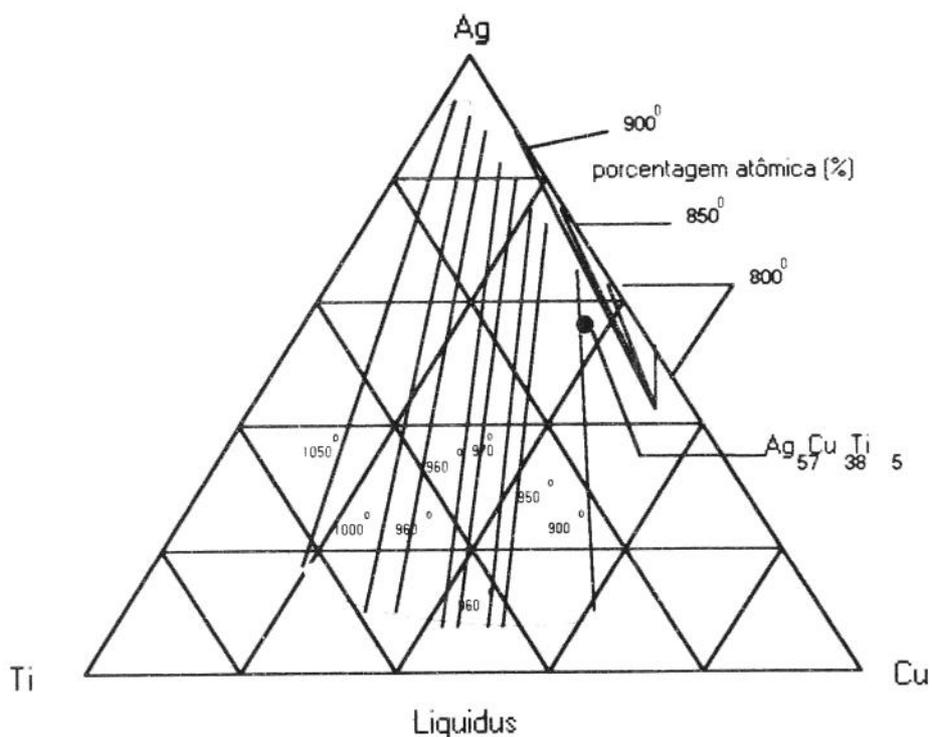


Figura 2.8 - Diagrama ternário simplificado do sistema Ag-Cu-Ti [37].

2.6 - Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas de um material determinam suas limitações para aplicações estruturais onde o material deverá suportar cargas. A resistência mecânica em cerâmicas é geralmente quantificada através de ensaio de flexão como ilustra a figura 2.9.

O corpo de prova pode ter seção transversal circular, quadrada ou retangular, mas devendo ser uniforme ao longo do comprimento. Tal geometria é muito mais barata para ser manufaturada do que a de um corpo de prova próprio para ensaio de tração.

Ensaio de flexão são conduzidos na mesma máquina universal de ensaios usada para medição de resistências a tração e compressão. Como mostra a figura 2.9, o corpo de prova é suportado nas extremidades e a carga é aplicada no centro (apoiado em 3 pontos) ou em duas posições centrais (apoiado em 4 pontos). A resistência à flexão é definida como

sendo a máxima tensão normal de tração na ruptura e é geralmente conhecida como módulo de ruptura ou MOR. A resistência à flexão de um corpo de prova retangular pode ser calculada usando a fórmula geral de tensão de flexão:

$$\sigma = \frac{Mf \cdot c}{I} \quad (2.8)$$

onde Mf é o momento, c a distância do eixo neutro até a superfície trativa, e I , o momento de inércia. Para um corpo de prova retangular:

$$I = \frac{bd^3}{12} \quad (2.9)$$

e

$$c = \frac{d}{2} \quad (2.10)$$

onde d é a espessura do corpo de prova e b , a sua altura. A figura 2.9 ilustra a derivação da fórmula geral para ensaio de flexão apoiado em 4 pontos para barras de seções transversais retangulares.

A caracterização da resistência mecânica para materiais cerâmicos é dada em termos de módulo de ruptura (MOR), obtido geralmente através de ensaios de flexão. Os corpos de prova têm custos relativamente baixos e os ensaios são diretos e rápidos. Contudo, há uma severa limitação prática para o uso dos dados de MOR para as cerâmicas: as medidas de resistência à flexão variam significativamente com o tamanho do corpo de prova ensaiado e se o ensaio foi realizado com apoio em 3 ou 4 pontos.

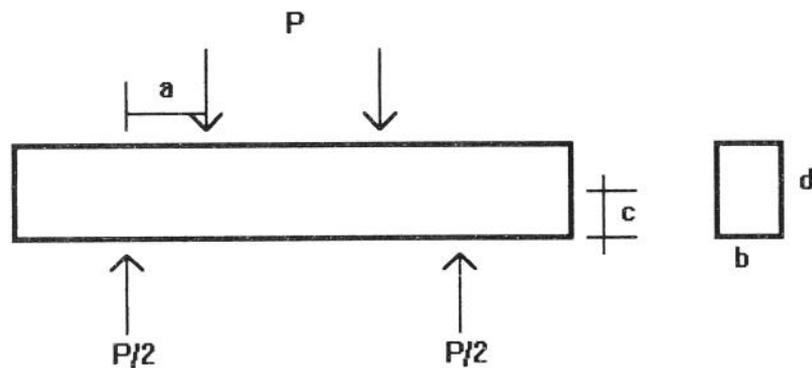
Para entender a magnitude e a razão para esta variação, dados para Si_3N_4 (HP) podem ser usados como exemplo. Para corpos de prova tendo seção transversal retangular de $0,32 \times 0,64 \text{ cm}^2$, com comprimento de 3,8 cm, ensaio de flexão apoiado em 3 pontos, resultou em módulo de ruptura médio de aproximadamente 930MPa. Ensaio com corpos de prova apoiados em 4 pontos, com corpos de prova de mesmas dimensões e do mesmo lote, resultaram em MOR médio de apenas 724MPa. Ensaio de tração uniaxial de corpos de prova de Si_3N_4 prensado a quente, com seção transversal comparável alcançou resistência de apenas 552MPa.[32]

A distribuição de tensões no ensaio apoiado em 3 pontos é mostrada na figura 2.10a . O pico de tensão normal de tração ocorre apenas em uma linha na superfície inferior do corpo de prova, oposta à aplicação da carga. A tensão diminui linearmente ao longo do comprimento da barra, alcançando zero nos suportes inferiores, e no eixo neutro, respectivamente. A probabilidade da maior trinca no corpo de prova se encontrar justamente no ponto de pico de tensão é muito pequena. Portanto, provavelmente o corpo fraturará ou através de uma trinca menor ou então em uma região de tensões trativas menores. Isto leva a concluir que o ensaio de flexão apoiado em 3 pontos, não revela o limite de resistência à flexão do material, nem mesmo, a tensão local e o tamanho de trinca que causaram a fratura. Tudo o que diz, é o pico de tensão na superfície tensionada no momento da fratura, através da equação 2.8.

O ensaio de flexão apoiado em 4 pontos, resulta em valores menores de MOR. A figura 2.10b. ilustra a distribuição de tensões para este caso. O pico de tensões está presente na área tracionada entre os pontos de carregamento. A tensão de tração decresce linearmente desde a superfície até zero no eixo neutro, e dos pontos de carregamento até zero, nos apoios inferiores. A área e o volume que estão sob o máximo valor de tensão trativa são muito maiores para este ensaio em relação ao apoiado em 3 pontos, isto faz com que a probabilidade de uma trinca de grandes proporções se encontrar no campo de tensões máximas seja alta, muito maior do que para o ensaio apoiado em 3 pontos. Como resultado, o limite de resistência à flexão é menor quando o corpo de prova é apoiado em 4 pontos.

A figura 2.10c ilustra que todo o volume da seção da parte útil está exposto à tensão máxima. Portanto, a maior trinca neste volume será a trinca crítica que resultará na fratura quando a tensão crítica é atingida.

Enfim, o valor obtido de limite de resistência mecânica depende do tipo de ensaio realizado. Mais especificamente, depende simultaneamente da distribuição do tamanho de trincas no material e a distribuição de tensões no ensaio. Conforme a uniformidade de trincas dentro do material aumenta, os valores de limite de resistência obtidos por ensaios de flexão e tração aproximam-se. Para a maioria dos materiais cerâmicos, o limite de resistência mecânica aparente, diminui nesta ordem de ensaio: flexão apoiada em 3 pontos, flexão apoiada em 4 pontos e tração uniaxial e com o aumento do tamanho do corpo de prova.



$$M = \frac{P \cdot a}{2} \quad I = \frac{bd^3}{12}$$

$$\sigma_{4pt} = MOR = \frac{Mf \cdot c}{I} = \frac{3P \cdot a}{bd^2}$$

Figura 2.9 - Esquematização de ensaio de flexão apoiado em 4 pontos para barras retangulares.

Ensaio mecânico de tração uniaxial, apresentam valores menores que os de flexão para materiais cerâmicos. Valores típicos de resistência mecânica de alguns materiais cerâmicos podem ser vistos na tabela II.1 [32].

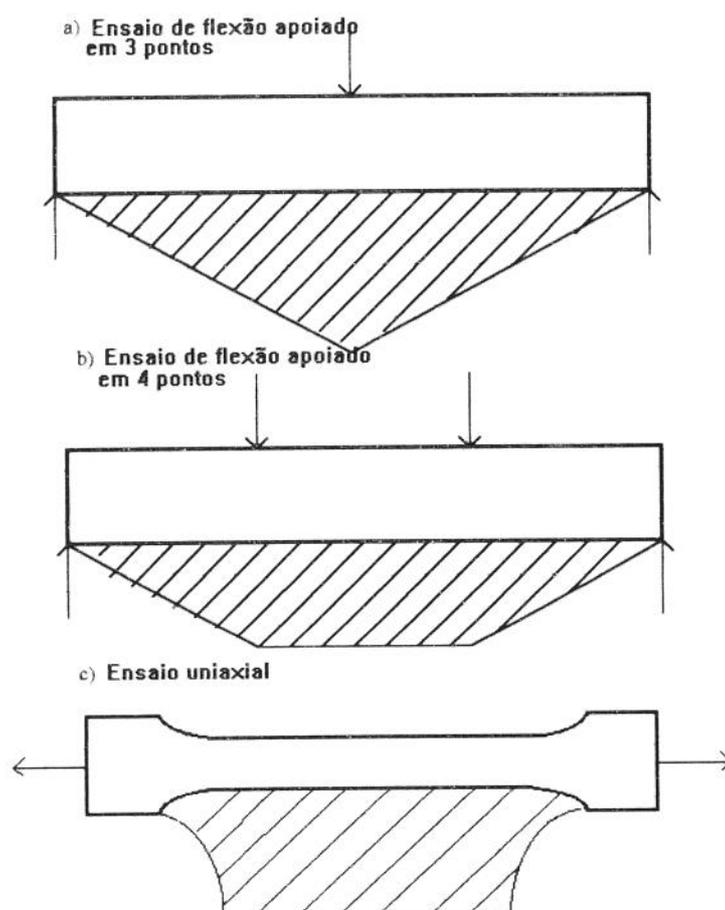


Figura 2.10 - Comparação entre as distribuições de tensão na superfície inferior do c.p. entre os ensaios apoiados em 3 e 4 pontos e o uniaxial. As áreas hachuradas representam as tensões de tração, que variam de zero nos suportes até o seu valor máximo na metade do comprimento, sendo uniforme ao longo de todo o comprimento da parte útil do corpo de prova no ensaio de tração.

Tabela II.1 - Valores típicos de resistência mecânica à temperatura ambiente para alguns materiais cerâmicos.

	MOR	Tração
Material	MPa	MPa
Safira	620	-----
Al ₂ O ₃ (0-2%poro.)	350-580	200-310
Al ₂ O ₃ (<5%poro.)	200-350	-----
Alumina porcelana	275-350	172-240
BeO (3,5%poro.)	172-275	90-133
MgO (<5%poro.)	100	-----
ZrO ₂ (<5%poro.)	138-240	138
Si ₃ N ₄ (HP<1%poro.)	620-965	350-580
Si ₃ N ₄ (RB 15-25%poro.)	200-350	100-200
Si ₃ N ₄ (sint. ~5%poro.)	414-580	-----
SiC (HP<1%poro.)	621-825	-----
SiC (sint. ~2%poro.)	450-520	-----
SiC (10-15%Si livre)	240-450	-----

2.7 - Análise Fractográfica

Análise fractográfica é extremamente importante em engenharia, especialmente para as cerâmicas, em razão de ser o único meio de isolar a causa que levou à fratura. Em geral a análise fractográfica ajuda a determinar se o dano ou fratura ocorreu em razão de deficiência de projeto ou de material. Fractografia é o exame da superfície de fratura do corpo fraturado ou danificado a fim de reconstruir a seqüência e causa da fratura.

O primeiro passo é determinar onde a fratura se originou. Geralmente, unindo as partes podemos determinar a região de origem da fratura e também obter algumas informações úteis sobre a causa da fratura. Após juntar as peças, deve-se procurar por grupos de trincas que parecem surgir

do mesmo ponto. Preston [18] mostrou que o ângulo de bifurcação das trincas é indicador da distribuição das tensões que causaram a fratura, exemplos são mostrados na Figura 2.11.

A frequência das ramificações das trincas fornece informações qualitativas sobre a quantidade de energia disponível durante a fratura. Para que a trinca se espalhe, ela deve atingir um tamanho crítico. No instante em que a trinca se inicia, a sua velocidade é zero, mas acelera rapidamente. A taxa de aceleração é uma função da energia disponível, da tensão aplicada e da energia armazenada (como tensões residuais, por exemplo). Por outro lado, em uma fratura causada por choque térmico pode ser que não haja ramificações de trinca, especialmente se ela se iniciar próxima a uma fonte de calor e se propagar em uma região sem campo de tensões ou com tensões compressivas. Neste caso, a fratura tenderá seguir o gradiente de temperatura ou o campo de tensões e terá uma aparência ondulada ou curvada.

O modo como as trincas se propagam, geralmente traz informações sobre a origem da fratura. Deve-se posteriormente examinar a superfície de fratura para localizar precisamente o ponto onde a fratura se originou. Este ponto de origem pode ser um defeito como um poro ou uma inclusão no material ensaiado, uma trinca superficial, um ponto de oxidação, corrosão intergranular, uma região com altas concentrações de tensão ou ainda, uma descontinuidade na junção de materiais de naturezas diversas, mas, com grande frequência, uma combinação de vários destes fatores. Localizar e examinar a região da origem da fratura ajudará a determinar qual destes fatores é predominante, auxiliando decisivamente para a solução dos problemas de fratura.

Como mencionado anteriormente, a fratura começa com velocidade zero na origem da fratura e acelera à medida que se propaga no corpo. Na propagação ela interage com a microestrutura, com o campo de tensões e até com vibrações acústicas, deixando assim distintas marcas na superfície de fratura que podem ser usadas para a determinação da origem da fratura [19].

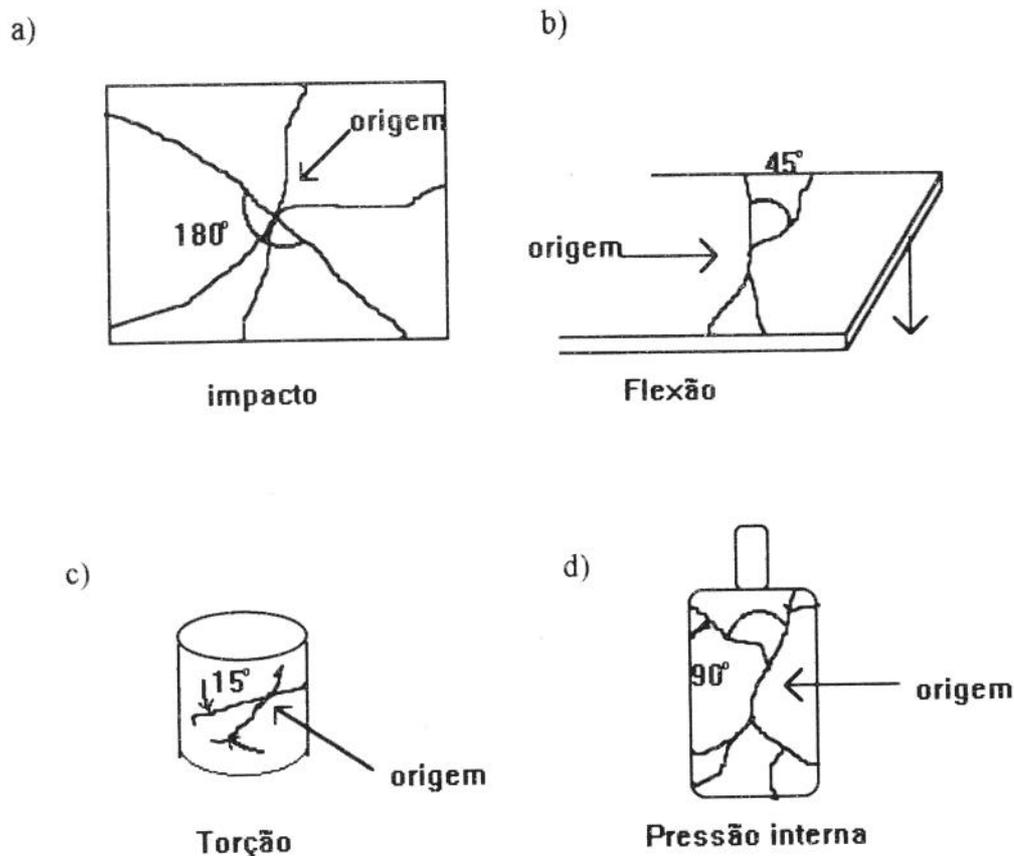


Figura 2.11 - Informações disponíveis pelo simples exame das direções das trincas e suas ramificações.

Linhas "Wallner". Ondas sonoras são produzidas no material no decorrer do processo de fratura. Quando cada frente de onda alcança a trinca de fratura, a tensão principal é momentaneamente perturbada. Isto resulta em uma série de linhas de superfície em forma de arco chamadas de linhas "Wallner". A curvatura de cada linha mostra a forma aproximada da ponta da trinca no momento em que foi interceptada pelas ondas sônicas, dando informações sobre a direção da propagação da trinca e a distribuição de tensões.

Região com aparência de espelho. Quando a trinca se inicia em um defeito interno, ela se propaga radialmente em um único plano, conforme acelera. A superfície formada é plana e homogênea sendo chamada de região com aparência de espelho. Quando a trinca atinge uma velocidade crítica ou intercepta uma inclusão ou ainda, encontra um plano na direção

da tensão principal, começa a se desviar suavemente do plano original, formando pequenas marcas radiais na superfície de fratura. A primeira destas marcas é muito fraca, sendo conhecida por “mist”, é normalmente visível na superfície de fratura do vidro.

“Hackles”. “Mists” se transformam em marcas maiores chamadas “hackles”. Sua aparência é similar às ramificações em um rio para a formação de deltas. A região de “hackle” se transforma em ramificações macroscópicas de trinca, de tal modo, que o restante da superfície de fratura está em um plano perceptivelmente diferente daquele onde se encontra a região com aparência de espelho e a região de “hackle”.

A figura 2.12a mostra esquematicamente a região com aparência de espelho, “mist” e “hackle” para uma fratura que teve início no interior do corpo. A região com aparência de espelho é circular e tem como ponto central a origem da fratura. As linhas que formam a região conhecida por hackle se fossem prolongadas passariam pelo ponto de origem da fratura ou próximas. Do mesmo modo, a figura 2.12b mostra a aparência da fratura quando iniciada na superfície do corpo.

As linhas de “hackle” ao redor da região com aparência de espelho, resulta de efeitos de velocidade. O tamanho da região com aparência de espelho é dependente da tensão localizada na origem da fratura, no momento da fratura.

As técnicas de fractografia são relativamente simples e a quantidade de equipamentos sofisticados relativamente mínima. Frequentemente, a informação requerida para explicar a causa da fratura de um componente pode ser obtida com um microscópio e uma fonte de luz. De fato, algumas vezes, com a experiência adquirida, pode-se apenas com exame a olho nu, explicar a fratura. Mas muitas vezes, é necessária uma variedade de etapas e técnicas, incluindo sofisticados equipamentos, como MEV, análise por microsonda, análise Auger, entre outras. As etapas e procedimentos de uma análise fractográfica padrão são mostrados na figura 2.13.

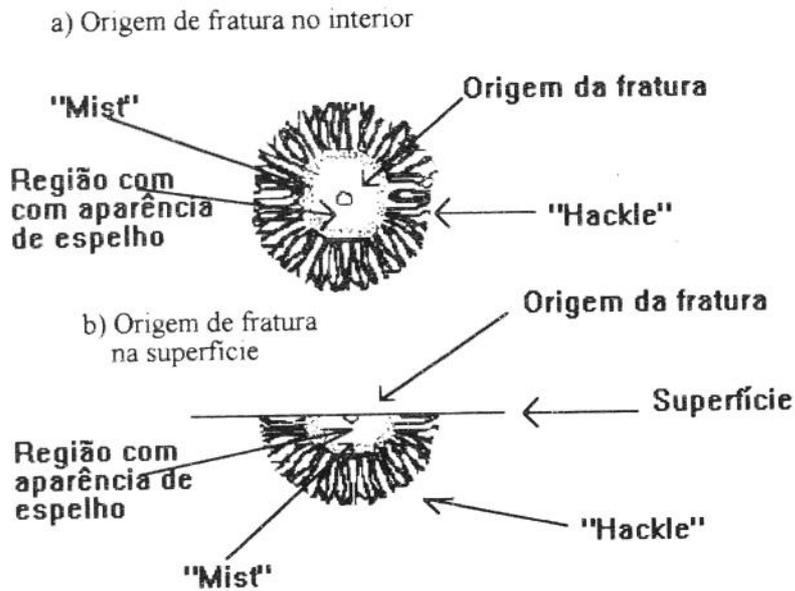


Figura 2.12 - Esquemática da aparência típica ao redor da origem da fratura.

A primeira etapa envolve exame visual das partes do corpo fraturado e revisão de dados nos aspectos relativos às condições de serviço nas quais o componente sofreu a fratura ou do ensaio realizado. Estes dados normalmente fornecem algumas hipóteses que auxiliam a avaliação. Reunir os pedaços fraturados descobrindo prováveis caminhos para as trincas e a origem da fratura, também é muito útil. O objetivo principal do exame visual é localizar a origem da fratura. Isto pode ser feito através do uso das linhas "wallner", "hackle" e da região com aparência de espelho, descritos anteriormente.

O exame visual, determina a necessidade ou não, de processos posteriores que poderão ser requeridos. Também determina, se procedimentos de limpeza são necessários para a microscopia. Geralmente, deve-se tomar cuidado ao manipular a superfície de fratura para não causar dano. A origem da fratura e os aspectos morfológicos da sua superfície, podem ser frágeis, e informações essenciais para explicar a fratura podem se perder. Por exemplo, impressões digitais podem ser

confundidas com linhas "wallner". Limpeza através de ultra-som e um solvente como acetona ou álcool, é frequentemente utilizada. Deve-se contudo precaver-se quanto a possibilidade da influência deste processo de limpeza na estrutura aparente da superfície de fratura. Por exemplo, se a fratura inicia em uma região de baixa densidade ou em inclusões moles, este material pode ser removido durante o processo de limpeza por ultra-som devido à ação da cavitação, levando a interpretações errôneas. Limpeza e manipulação das amostras devem ser evitadas, a menos que sejam absolutamente necessárias.

A segunda etapa envolve o exame da superfície de fratura em microscópio de baixo aumento. Normalmente, um microscópio de até 40x. Algumas vezes, iluminações especiais ou efeitos de contrastes são utilizados. A origem da fratura, geralmente pode ser localizada através deste processo. Contudo, detalhes, como a natureza da trinca e interações entre a trinca e a microestrutura requerem uma maior magnitude de imagem. Microscópios ópticos não possuem adequada profundidade de foco em altas magnitudes, neste caso o microscópio eletrônico deve ser usado.

O exame da superfície de fratura, em particular a região da origem da fratura, através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), é a terceira etapa em fractografia. O microscópio eletrônico de varredura fornece uma profundidade de foco extremamente grande (comparado ao microscópio óptico), e uma faixa de magnitude entre 10x até mais de 10.000x. A maioria das fractografias é conduzida entre 25x a 5.000x.

O MEV mostra as diferenças entre a origem da fratura e o material circunvizinho e ajuda a desenvolver uma hipótese sobre a causa da fratura. Pode-se facilmente detectar se a origem de fratura se deu através de poros, inclusões ou então em razão do acabamento superficial. O MEV mostra se a região da superfície é diferente da região do interior, com evidências visuais da natureza ou causa destas diferenças.

Uma vez que a origem da fratura foi localizada, o levantamento da composição química é desejável. Isto nos leva à etapa 4 da fractografia, o uso de sofisticados instrumentos para conduzir uma micro-análise química. A maioria dos MEVs tem um equipamento de energia dispersiva

de raio-X (EDX), que permite análise química dos raios-X que são emitidos quando o feixe de elétrons excita os elétrons dentro do material que está sendo analisado. Cada elemento químico emite raios-X quando excitado, que são característicos do elemento. Estes são detectados pelo equipamento de EDX e mostrados como picos por um equipamento periférico. Comparações da altura dos picos de cada elemento fornecem uma análise química semi-quantitativa da microestrutura.

O processo de análise por microsonda de elétrons, trabalha no mesmo princípio do EDX, exceto por um mecanismo alternativo de detecção de raio-X que possui uma resolução melhor, além de detectar uma faixa mais ampla de elementos. EDX não consegue detectar os elementos de números atômicos mais baixos.

Análise Auger fornece ferramentas adicionais para análise química da microestrutura. Pode remover material enquanto conduz a análise química podendo então determinar se a composição química varia conforme se distancia da superfície de fratura. Análise Auger é especialmente útil em casos onde oxidação, corrosão propagação estável de trinca ou quando outros efeitos intergranulares são suspeitos.

Em adição às análises de superfície de fratura, outros ensaios podem ser realizados para determinar a causa da fratura. Tais como, análise por difração de raio-X superficial ou volumétrica, microscopia por luz refletida em amostras polidas e ocasionalmente, microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Não há garantia que as 4 etapas da fractografia irão explicar as causas da falha e sugerir uma solução. Contudo, ainda é a tecnologia mais efetiva disponível e deve ser usada rotineiramente.

Tensões Residuais. A distribuição das tensões residuais em uma junta metal/cerâmica não é uniforme ao longo da interface. A concentração de tensões residuais se torna mais severa perto da interface e da superfície livre. O efeito mais danoso é causado pelas tensões residuais de tração que se desenvolvem na interface próxima à cerâmica, ou na própria cerâmica.

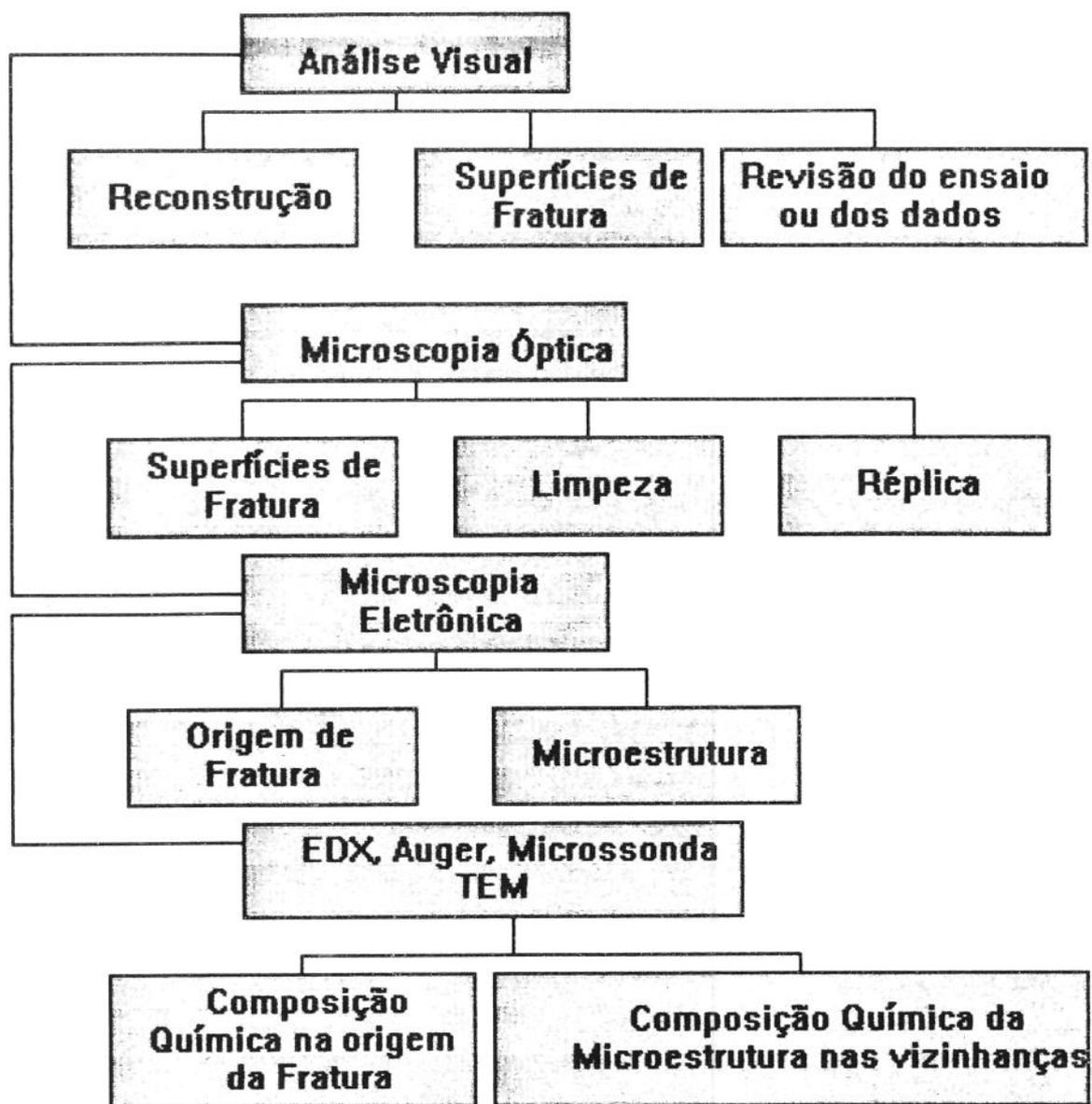


Figura 2.13 - Seqüência de etapas comum em análise de fratura.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Nitreto de Silício e a Liga de Brasagem

Foi utilizado neste trabalho Si_3N_4 obtido por compressão isostática a quente (HIP), de baixa resistência mecânica, na forma de "azulejo", com dimensões de $4,8 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ e com adições de Y_2O_3 [16]; nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3 encontram-se micrografias deste Si_3N_4 . Estes "azulejos" foram então cortados com disco de diamante, com avanço de aproximadamente $2,54 \text{ }\mu\text{m}/\text{passe}$ e com $0,8 \text{ mm}$ de sobremetal, em barras com dimensões de $2 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ para brasagem em topo, conforme figura 3.4. A liga usada foi a Cusil-ABA fabricada por GTE WESCO com especificações do fabricante mostradas na tabela III.1.

Tabela III.1 - Especificações técnicas da liga Cusil-ABA fornecidas pelo fabricante.

Cu (porcentagem em peso)	27,5%
Ti (porcentagem em peso)	2,0%
Ag	Equilíbrio
Liquidus	795°C
Solidus	780°C
Densidade	$9,75 \text{ g/cc}$

O valor da temperatura da linha liquidus apresentada pelo fabricante não condiz com o valor encontrado no diagrama ternário da figura 2.8. Para os valores de porcentagem em peso dos elementos na tabela acima tem-se a composição atômica da liga como sendo $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$. No diagrama ternário esta composição situa-se próxima à isoterma da linha liquidus de 900°C , distante do valor apresentado nas especificações do fabricante.

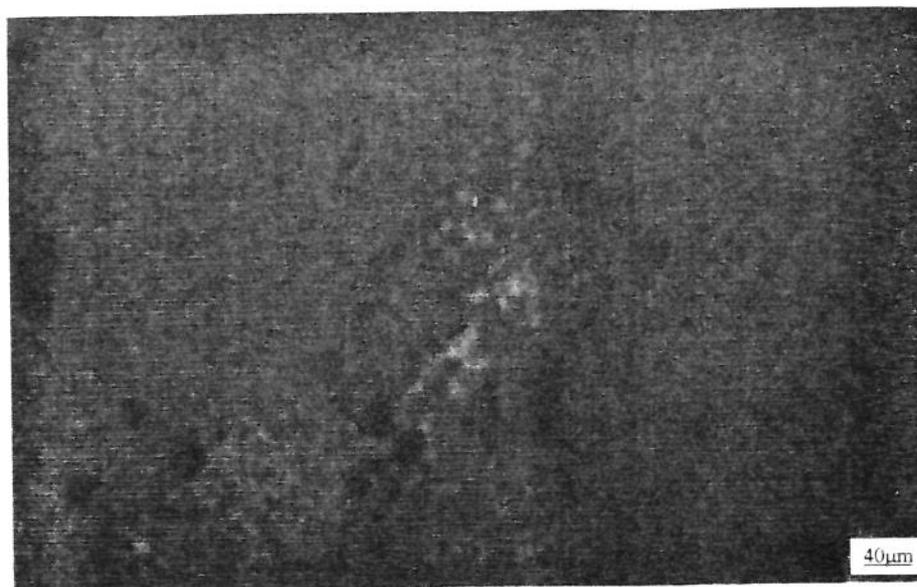


Figura 3.1 - Micrografia do Si_3N_4 utilizado no processo de brasagem mostrando poros (região escura) e silício livre (região mais clara que a matriz).

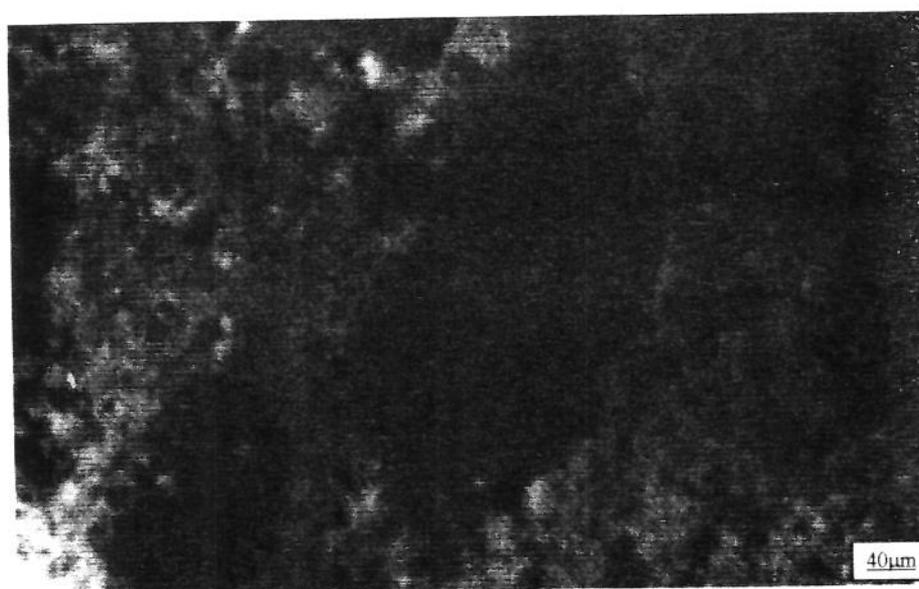


Figura 3.2 - Imagem com luz polarizada do Si_3N_4 mostrado na micrografia anterior.

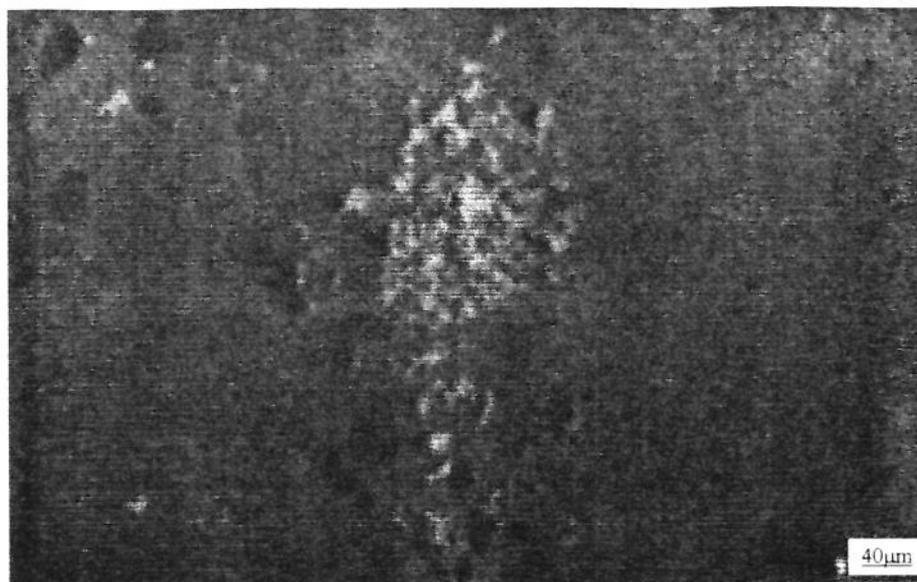


Figura 3.3 - Micrografia do Si_3N_4 onde podem ser vistas imperfeições no material utilizado.

3.1 Brasagem

Optou-se pelo método direto de brasagem, ou seja, o metal ativo, titânio, fazia parte da liga de brasagem.

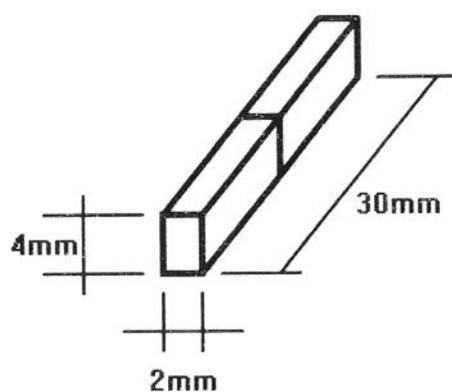


Figura 3.4 - Dimensões das barras de Nitreto de Silício brasadas.

As peças de Si_3N_4 foram limpas cuidadosamente com álcool e acetona. A brasagem do Si_3N_4 foi realizada em forno do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com câmara de trabalho refrigerada à água, de aço inox AISI 316L e sistema de vácuo acoplado. As dimensões da câmara são de 450mm de diâmetro e 180mm de altura, a estanqueidade da câmara do forno é conseguida com o uso de selo metálico de alumínio do tipo diamante na flange superior de acesso à câmara, podendo ser vista a esquematização do forno na figura 3.5 [34]. Para o sistema de vácuo é utilizada uma bomba turbo-molecular com capacidade de 230 l/min.. Os patamares de temperatura, bem como as taxas de aquecimento e resfriamento, são controlados eletronicamente por microcomputador conectado ao forno. O aquecimento é feito através de um transformador para solda com capacidade nominal de 50 A e 40 V.

Os parâmetros de controle do processo de brasagem são listados abaixo:

- temperatura de brasagem	855°C
- tempo	10 min.
- vácuo	10^{-5} a 10^{-4} torr.
- taxa de resfriamento	3°C/min.
- espessura da camada metálica	50 e 100µm

Foram utilizadas duas taxas de aquecimento, 10°C/min. até 750°C e 3°C/min. de 750 a 855°C. As amostras permaneceram no patamar de 855°C por 10 minutos, sendo então resfriadas à taxa de 3°C/min., como pode ser observado na figura 3.6.

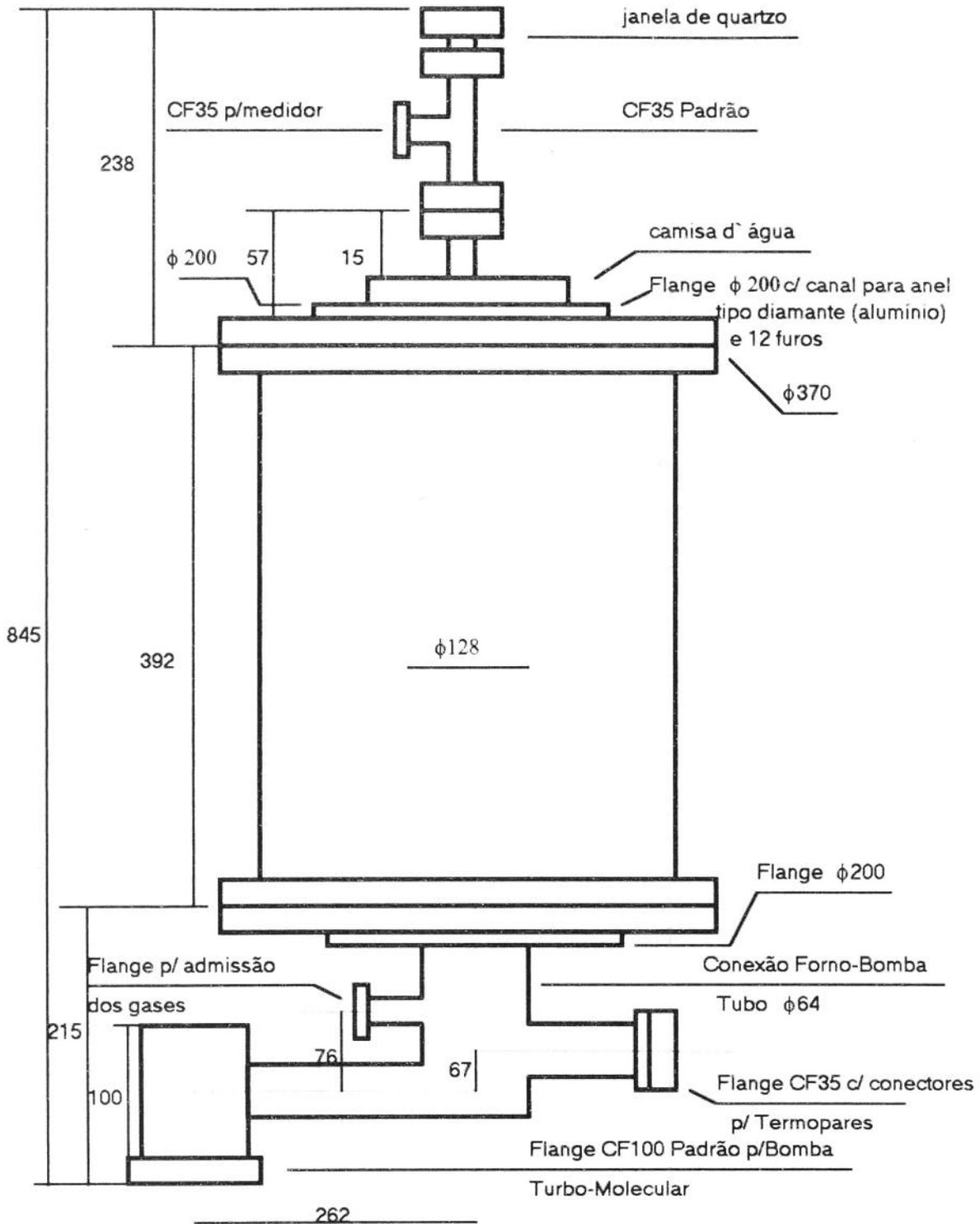


Figura - 3.5 - Esquema do forno utilizado para a brasagem.

O vácuo no interior do forno manteve-se entre 1×10^{-5} a 1×10^{-4} torr. durante todo o processo de aquecimento e resfriamento. O patamar a 750°C foi necessário para que se obtivesse uma maior homogeneidade de temperatura no interior da câmara de trabalho do forno. O pico que se observa na parte decrescente da curva de temperatura, se refere ao momento em que houve o desligamento automático do sistema de refrigeração da camisa externa do forno. A oscilação da temperatura nos patamares, foi estabelecida para aproximadamente $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Na temperatura de brasagem, o elemento titânio se difunde para a região da interface, provocando a molhabilidade do substrato cerâmico. Tanto mais eficiente será a difusão do titânio para a região da interface quanto menor for sua solubilidade na liga metálica, como atesta Nicholas et al [15]. Esta é a principal razão da liga de brasagem ser constituída por 2 elementos mais o metal ativo, pois com a maior eficiência de difusão deste, a sua quantidade requerida na composição da liga se torna menor, dificultando o aparecimento de compostos fragilizantes à base de titânio. O titânio é usado como metal ativo no processo de brasagem em razão de seu alto valor de trabalho de adesão correlacionado com a energia livre do óxido formado, levantado por McDonald & Eberhart [14].

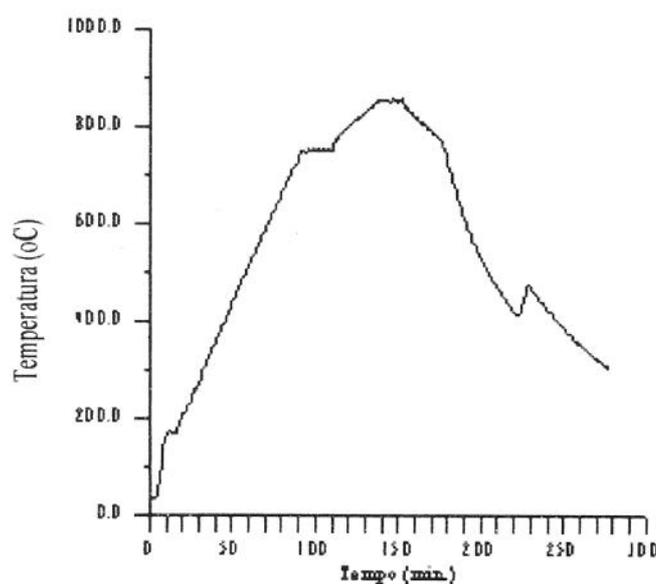


Figura 3.6 - Curva de resfriamento/aquecimento das amostras brasadas, onde podem ser vistos os patamares de 750°C (20 min.) e 855°C (10 min.).

O suporte utilizado para sustentação das amostras para brasagem, pode ser visto na figura 3.7, foi confeccionado em aço inoxidável para que sua influência fosse a menor possível no ambiente de brasagem, com pressões extremamente baixas e altas temperaturas.

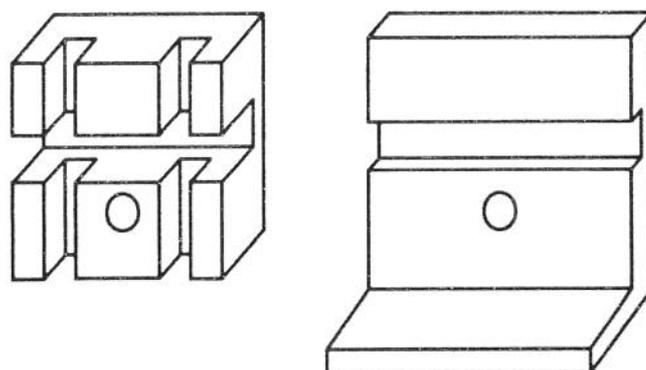


Figura 3.7 - Suporte para a brasagem das amostras.

3.3 - Micro-Análise da Região da Junta

A microanálise da região da junta entre o nitreto de silício e a liga de Ag-Cu-Ti foi realizada em equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Cambridge modelo Stereoscan S4-10. Esta microanálise consistiu em análise semi-quantitativa pontual dos elementos silício, prata, cobre, ferro e titânio; imagens de raio-X também dos elementos citados acima excetuando-se o ferro, no mesmo equipamento de microscopia eletrônica. Micrografias das junções de 100 μ m de espessura foram conseguidas através do banco metalográfico modelo NEOPHOT 32 Carl Zeiss Jena.

3.4 - Ensaio de Flexão Apoiado em 4 Pontos

Os ensaios de flexão com corpos de prova apoiados em 4 pontos foram realizados em máquina de ensaio universal MTS modelo 810, com capacidade para 10 toneladas, à temperatura ambiente e com velocidade de deslocamento de $1 \times 10^{-2} \text{ mm/s}$ sem preparação da superfície pós-brasagem. A localização dos apoios para o ensaio pode ser visualizada na figura 3.8.

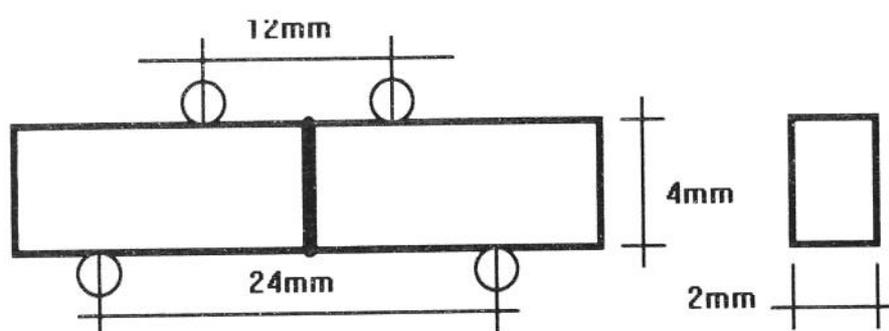


Figura 3.8 - Localização dos apoios para os ensaios de flexão realizados.

3.5 - Fractografia do Si_3N_4 Brasado e Ensaio por Flexão

A análise fractográfica foi realizada em várias magnitudes e em regiões específicas da superfície de fratura, utilizando o MEV Cambridge modelo Stereoscan S4-10, em razão da heterogeneidade revelada pela coexistência das superfícies metálica e cerâmica.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise Química

A figura 4.1 mostra a interface de brasagem para uma camada interfacial de liga de brasagem de $50\mu\text{m}$, onde as regiões escuras são nitreto de silício e a região intermediária é a liga metálica, constituída por sua vez de fases ricas em cobre circundadas por fases ricas em prata. Algumas imperfeições no material cerâmico são causadas pelo processo de polimento, cuja complexidade se deve à grande diferença das durezas entre a cerâmica e a liga metálica, causando um abaulamento na superfície da junta, dificultando deste modo a obtenção em microscópios ópticos de micrografias com grandes magnitudes, em razão do foco nos diversos planos introduzidos pelo processo de polimento ser de difícil alcance. A figura 4.1 mostra que a fase escura na liga metálica, rica em cobre, alcança 94,3% em peso da composição pontual a $15\mu\text{m}$ da interface metal/cerâmica, valor próximo da fase $\beta\text{Ag-Cu}$ do eutético do sistema binário Ag-Cu, bem como a fase clara, rica em prata, alcança valor de 93,2% em peso a $2,5\mu\text{m}$ da interface, valor este próximo da fase $\alpha\text{Ag-Cu}$ na composição eutética[36].

A figura 4.2 mostra a interface metal/cerâmica para brasagem com duas folhas de liga metálica sobrepostas, perfazendo uma camada interfacial de $100\mu\text{m}$. Pode ser notada uma descontinuidade na região metálica, em razão da oxidação superficial da fita metálica. A fase escura é rica em cobre e a fase clara é rica em prata, separando as barras de nitreto de silício (β e α do eutético Ag-Cu, respectivamente).

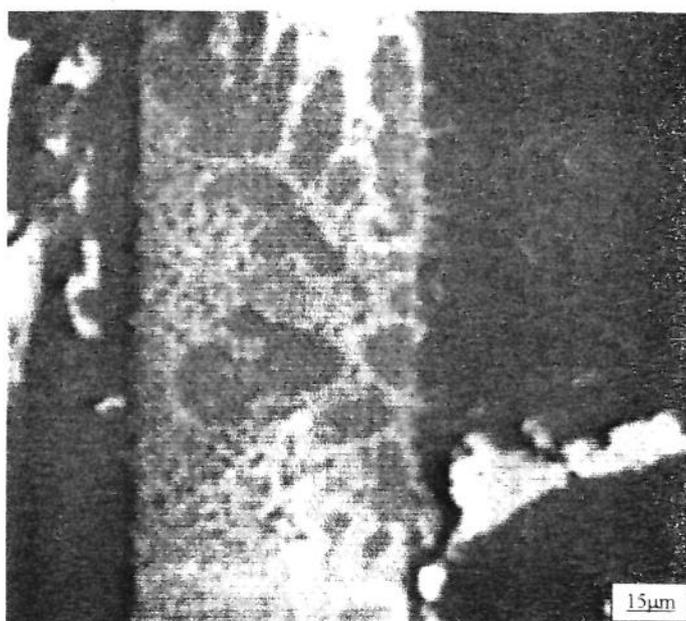


Figura 4.1 - Micrografia da região de junção de Si₃N₄ brasado com liga de Ag-Cu-Ti.

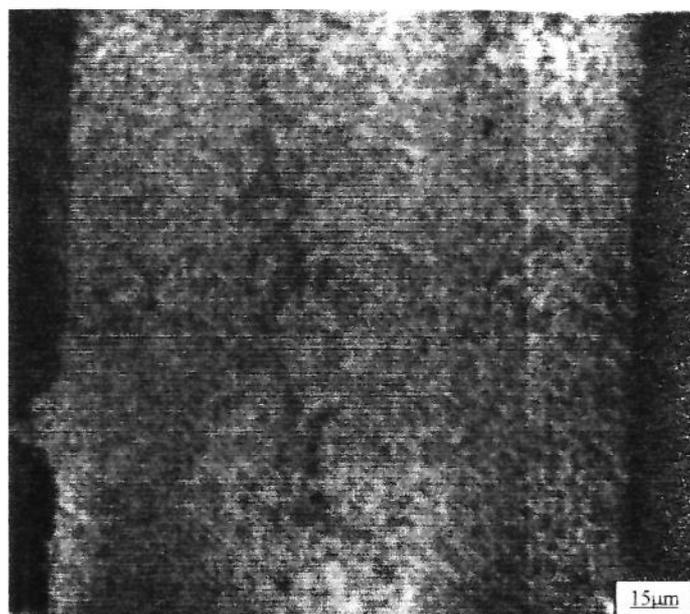


Figura 4.2 - Micrografia da região da junção entre Si₃N₄ e liga de Ag-Cu-Ti com espessura de 100 μm, onde pode ser vista a descontinuidade entre as folhas da liga de brasagem, em razão da oxidação superficial da fita metálica.

A figura 4.3 mostra a concentração dos elementos na região da junção. O elemento titânio revela um pico de concentração na interface, demonstrando a sua reatividade com o substrato cerâmico. No ponto distante $8\mu\text{m}$ da interface, outro pico de titânio pode ser observado, provavelmente, devido a um desgarramento de uma partícula de Si_3N_4 da superfície cerâmica para o centro da liga metálica durante a brasagem. Essas partículas de cerâmica em forma de agulhas foram também frequentemente observadas nas brasagens com espessura de liga de brasagem de $100\mu\text{m}$. Uma possível explicação pode residir no fato de um polimento nas superfícies de contato da cerâmica não ser ideal, de modo que, com o aquecimento da peça no processo de brasagem, haja propagação das trincas superficiais mais severas, fazendo com que algumas partículas de Si_3N_4 se destacassem e caminhassem para o interior da liga de brasagem. Essa possibilidade é reforçada pelo fato da análise por imagem de raio-X demonstrar que estas partículas de Si_3N_4 estão circundadas pelo elemento titânio. Uma outra possibilidade seria que o aparecimento destas agulhas se devesse ao processo de polimento pós-brasagem, ou seja, as partículas se desgarrariam da cerâmica e encrustariam na liga de brasagem mole. Mas como há presença de titânio nestas partículas, fica limitada a região de desgarramento apenas para a interface cerâmica onde houve as reações do processo de união. Pois se de fato isto ocorreu, foi em um processo de polimento posterior à brasagem, com o corpo cerâmico a frio, onde os mecanismos de difusão do elemento ativo não atuam.

As curvas aproximadamente especulares das concentrações de prata e cobre demonstram a coexistência das fases α e β do binário Ag-Cu. A análise foi semi-quantitativa, ou seja, elementos leves como o nitrogênio não puderam ser captados. Concentrações existentes de Cu e Ag no interior da cerâmica podem ser creditadas a basicamente 2 fatores. O primeiro, possíveis irregularidades na superfície cerâmica de contato de união (microtrincas, relevos, etc.) favoreceriam por ação de pressão de capilaridade a invasão da liga de brasagem para além do limite convencional como início da interface cerâmica. O segundo fator, se deve ao efeito do tamanho do diâmetro do feixe incidente na amostra, como as análises são pontuais, é praticamente inevitável a leitura de regiões circunvizinhas ao ponto analisado, sendo esta leitura incorporada nas concentrações reais no ponto. A tabela IV.1 mostra a

concentração pontual de elementos ao longo da seção transversal da interface de junção, para 50 μ m de espessura de liga de brasagem.

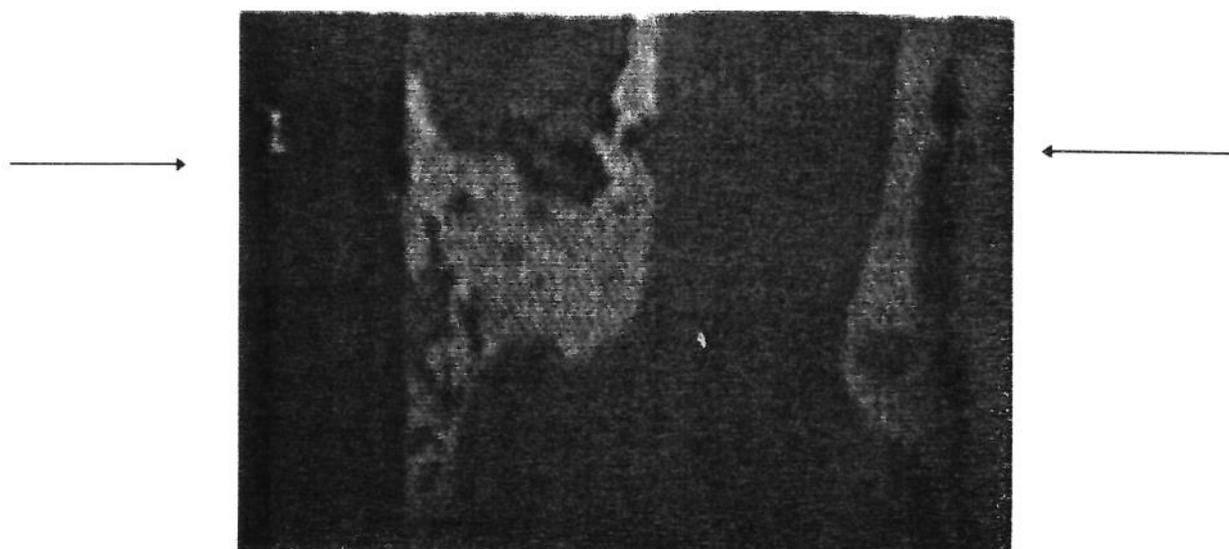
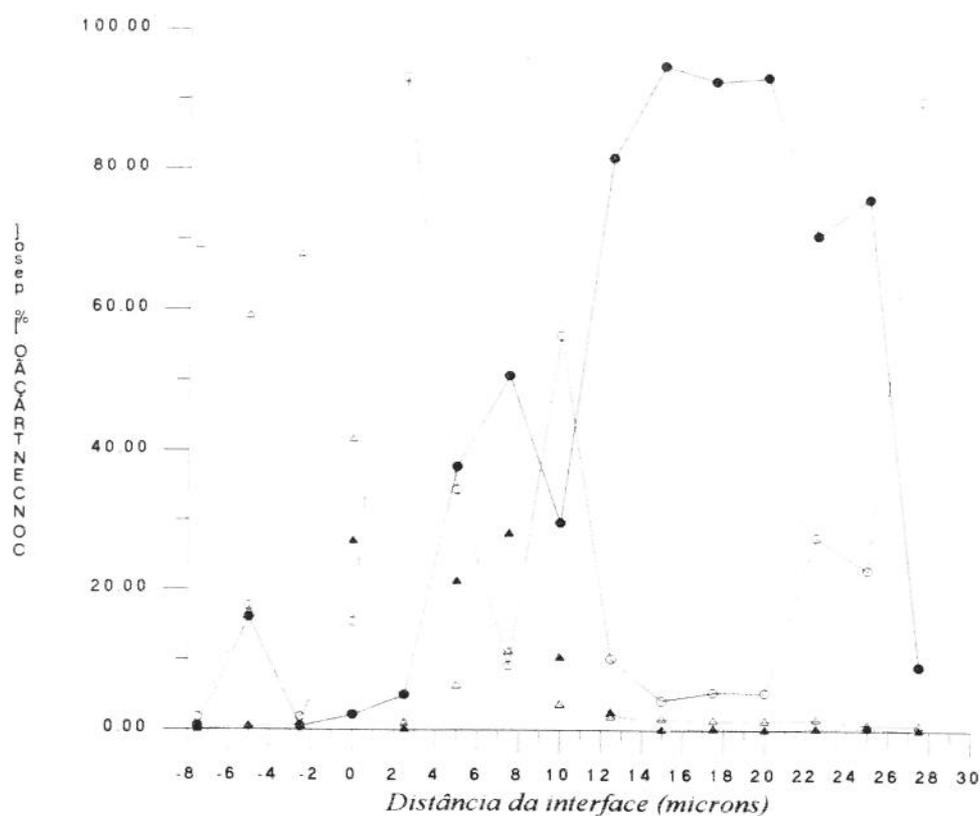


Figura 4.3 - Distribuição dos elementos ● Cobre, Δ Silício, ◆ Titânio, ○ Prata. Na região da interface entre o Si_3N_4 e a liga de Ag-Cu-Ti com 50 μ m de espessura

As imagens de raio-X mostradas na figura 4.4 são coerentes com a análise semi-quantitativa realizada. Como o elemento titânio é o que se apresenta em menor concentração na liga de brasagem, o ruído de fundo, no caso da imagem de raio-X deste elemento é quase da mesma magnitude do sinal captado, mas mesmo assim, pode-se observar na figura 4.4d a concentração de titânio na interface cerâmica, comprovando a sua reatividade com o Si_3N_4 .

Tabela IV.1 - Concentração pontual de elementos ao longo da seção transversal da interface de junção mostrada na figura 4.3.

ponto	Si	Ag	Ti	Fe	Cu	Total
1	69,0	1,7	---	---	0,5	71,2
2	59,1	17,6	0,5	---	16,1	93,3
3	67,9	1,7	0,6	2,9	0,4	73,6
4	41,7	15,5	27,1	1,2	2,1	87,7
5	0,9	93,2	0,1	0,2	5,0	*
6	6,3	34,4	21,2	0,4	37,7	*
7	11,2	9,2	28,1	0,8	50,7	*
8	3,6	56,4	10,3	0,2	29,6	*
9	1,9	10,2	2,4	3,8	81,7	*
10	1,5	4,2	---	---	94,3	*
11	1,3	5,4	0,2	0,3	92,7	*
12	1,3	5,3	0,1	0,1	93,3	*
13	1,5	27,6	0,2	0,1	70,7	*
14	0,8	22,9	0,3	0,2	75,9	*
15	0,7	90,1	---	0,1	9,1	*

* Concentrações normalizadas.

** Nitrogênio não foi analisado.

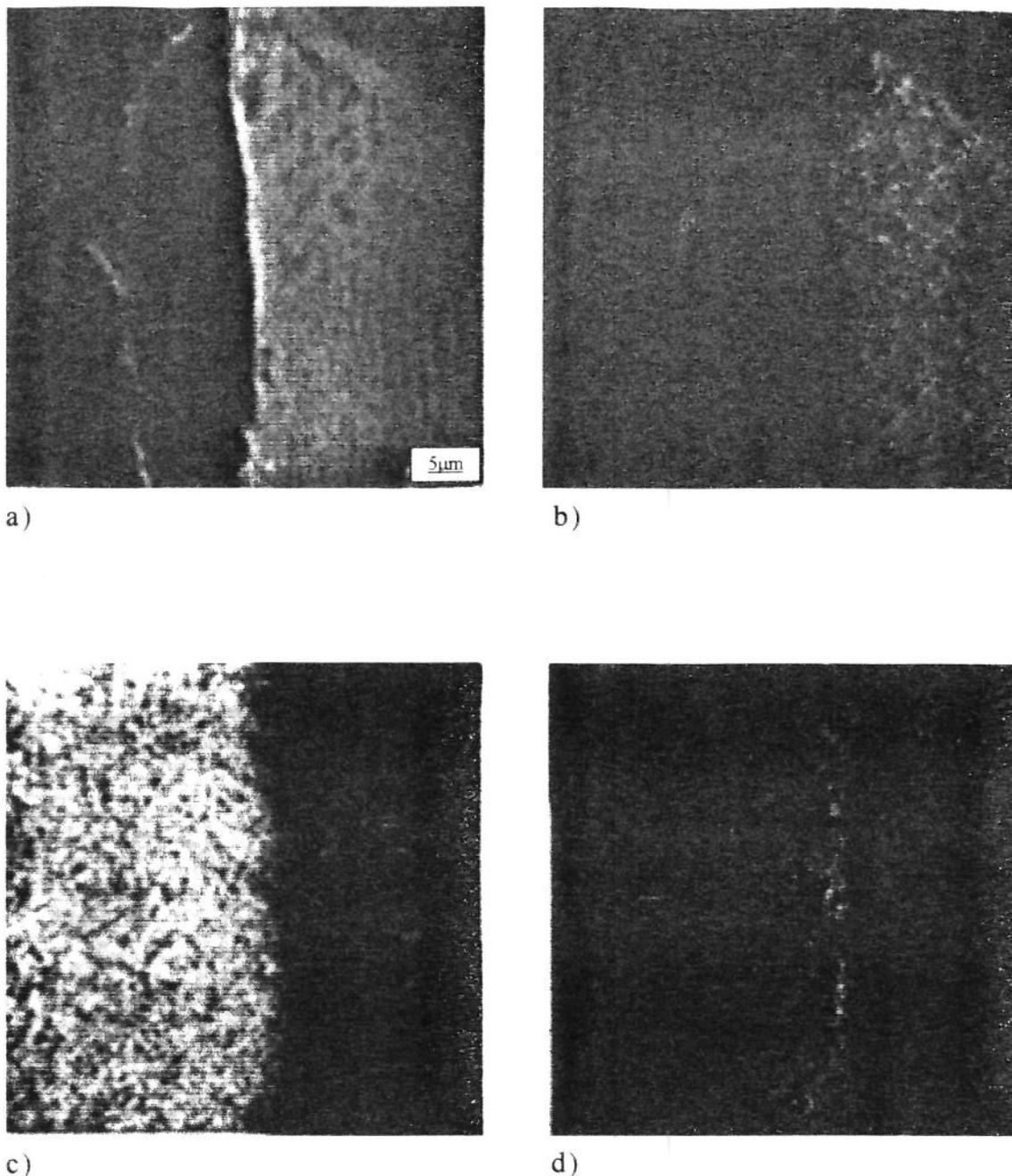


Figura 4.4 - (a) micrografia da região da interface com aumento de 2200x. Imagens de raio-X para os elementos: (b) prata; (c) silício e (d) titânio.

Houve o aparecimento de algumas partículas alongadas de nitreto de silício na região metálica da junta, tipicamente como a mostrada na figura 4.5. Na figura 4.6 analisou-se por imagem de raio-X uma partícula de Si_3N_4 situada no interior da região metálica da junção. Fica evidente a

grande concentração de titânio nesta partícula, o que leva a crer que o destaque da cerâmica deu-se de fato no processo de brasagem. Na região superior esquerda das micrografias apresentadas na figura 4.6 podem ser observados vários pontos escurecidos principalmente na fase β da liga metálica onde as concentrações de titânio e silício são elevadas.

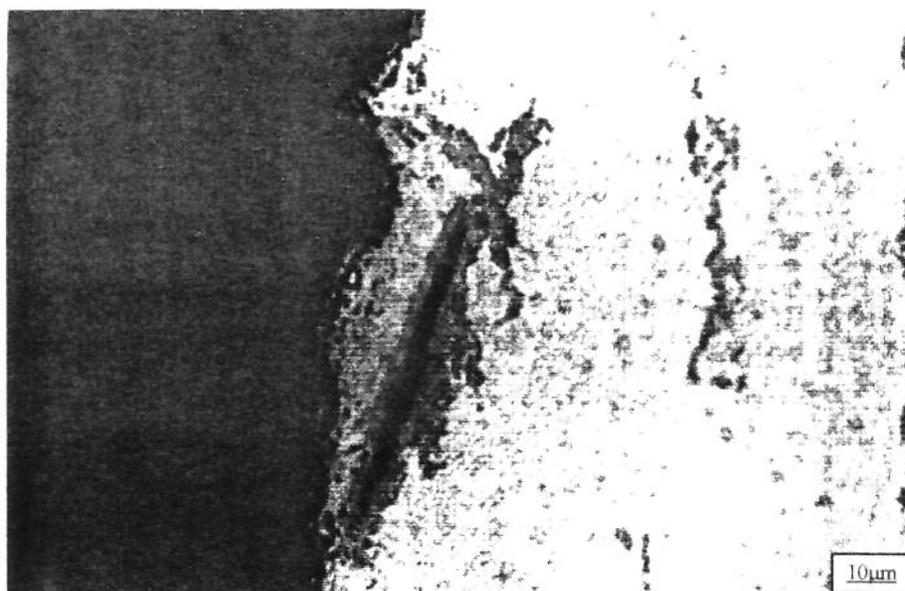


Figura 4.5 - Micrografia da interface metal/cerâmica onde pode ser observada uma partícula alongada na forma de agulha de nitreto de silício próxima à cerâmica.

Deve ser notado que em nenhuma micrografia apresentada neste trabalho, há a existência de uma camada contínua de compostos a base de titânio. Isto pode ser explicado levando-se em conta a baixa porcentagem do elemento ativo na liga de brasagem utilizada, CUSIL ABA. Pode-se confrontar estes resultados com os apresentados por Loehman et al.[40], onde por sua vez o estudo de junções abrangeu ligas de brasagem de concentrações de titânio mais elevadas, como por exemplo, a liga TICUSIL com 4,5% de Ti. Com o uso desta liga, Loehman observou camadas contínuas de compostos a base de titânio ao longo da interface cerâmica TiN e Ti_2Si , onde inclusive foi possível a medição das espessuras destas camadas formadas no processo de união.

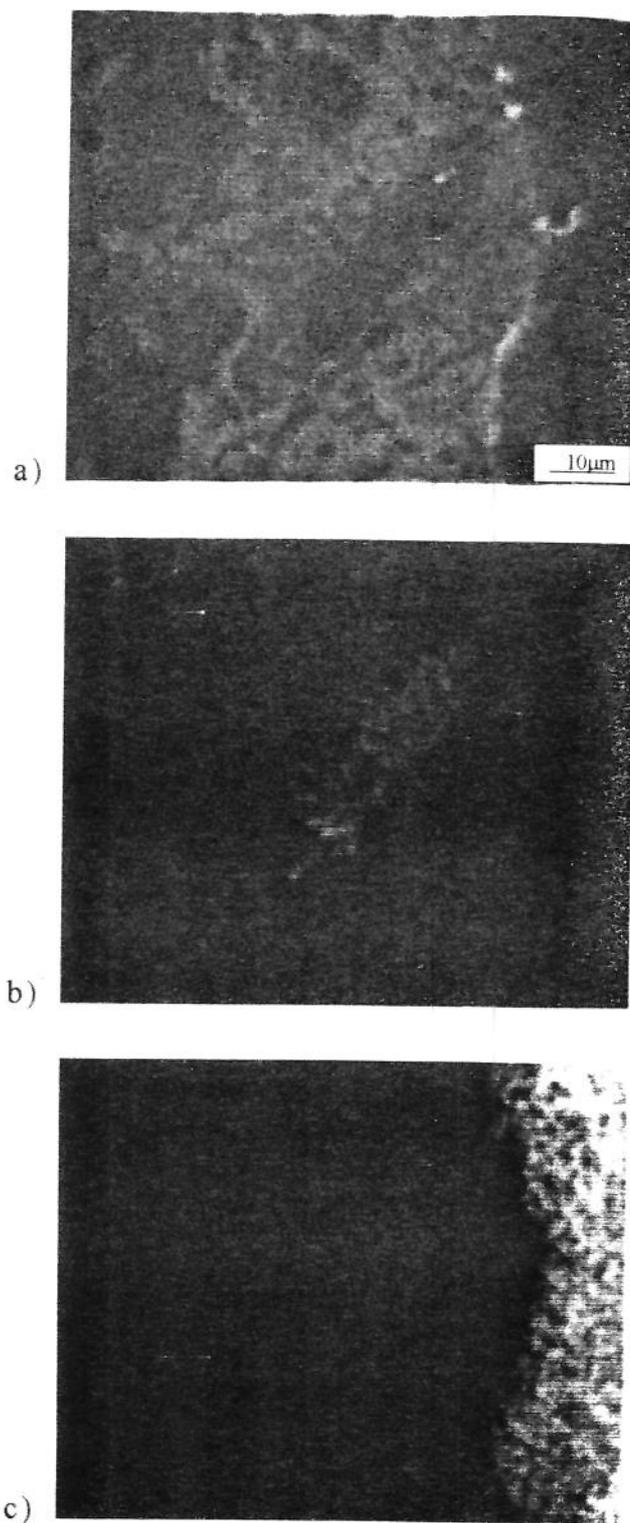


Figura 4.6 - (a) Micrografia da junção de Si_3N_4 brasada com liga de Ag-Cu-Ti obtida por brasagem onde pode ser vista uma agulha de cerâmica no interior da liga metálica. Imagens de raio-X dos elementos: (b) Titânio e (c) Silício

Em micrografias de uniões com liga de brasagem de baixa concentração de titânio, semelhantes à utilizada neste trabalho, também não foi possível a observação destas camadas.

A figura 4.7 apresenta a concentração pontual de Si ao longo da seção transversal da região da junção mostrada na figura 4.3, onde o ponto zero convencionou-se como sendo a interface cerâmica de junção. O pico observado a $8\mu\text{m}$ de distância da interface na região metálica pode ser visto na micrografia da figura 4.3 como uma partícula de Si_3N_4 encravada na liga metálica.

A figura 4.8 representa a concentração de titânio na mesma seção, nota-se a correlação nas localizações entre os picos de titânio e silício nos pontos 0 (interface) e $8\mu\text{m}$ (partícula de Si_3N_4), chegando a concentração do elemento ativo a atingir 28% em peso nas composições nestes pontos. Para distâncias maiores de $10\mu\text{m}$ da interface, a concentração do elemento titânio diminui rapidamente, chegando a apresentar apenas traços no centro da região metálica (distante $25\mu\text{m}$ da interface). O pico de titânio a $8\mu\text{m}$ de distância da interface, apesar de possuir relativamente a mesma concentração pontual do elemento na interface cerâmica, apresenta concentrações de titânio ao redor da partícula de Si_3N_4 em razão da difusão do elemento haver ocorrido multi-direcionalmente, inclusive, talvez, com difusão de titânio próximo à interface cerâmica para a partícula.

As figuras 4.9 e 4.10 apresentam as concentrações de Ag e Cu, reforçando o caráter especular das curvas de concentração destes elementos em razão da coexistência das fases α e β do binário Ag-Cu.

A concentração de ferro mostrada na figura 4.11 provavelmente é proveniente do processo de polimento das amostras, já que na difratometria de raio-X não se constatou a presença deste elemento. Esta contaminação pode ter ocorrido em razão de boa parte do equipamento usado para preparação de amostra (retífica, polimento) ser compartilhada com vários outros materiais.

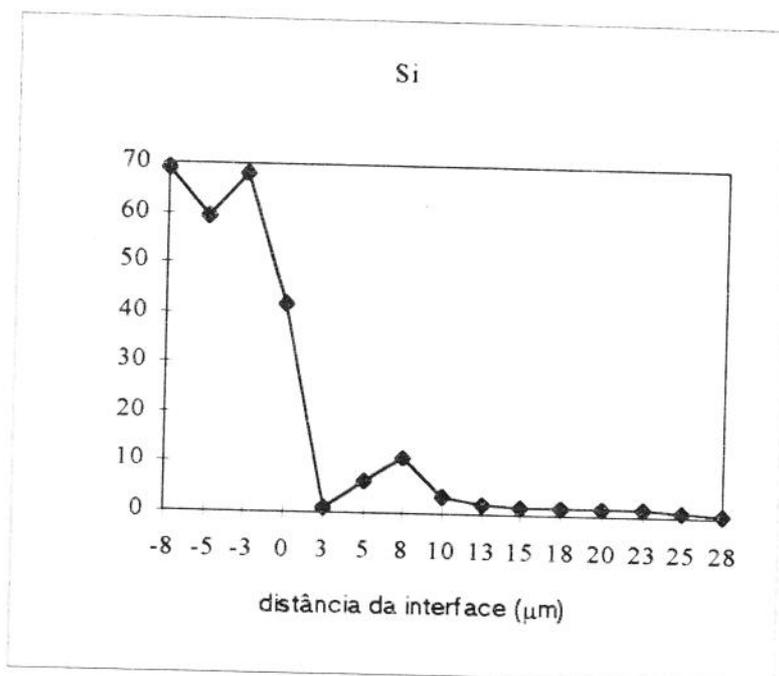


Figura 4.7 - Variação da concentração de silício na região analisada da interface.

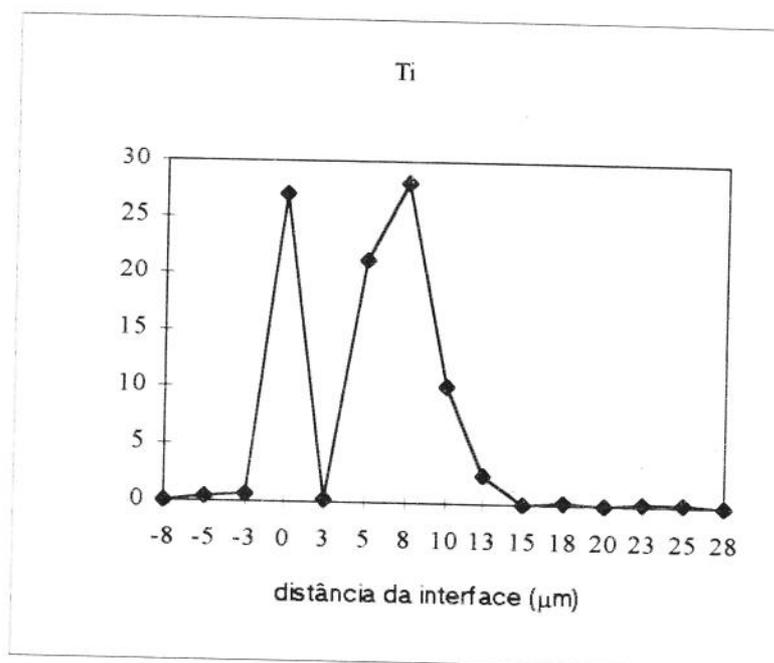


Figura 4.8 - Variação da concentração de titânio na região analisada da interface.

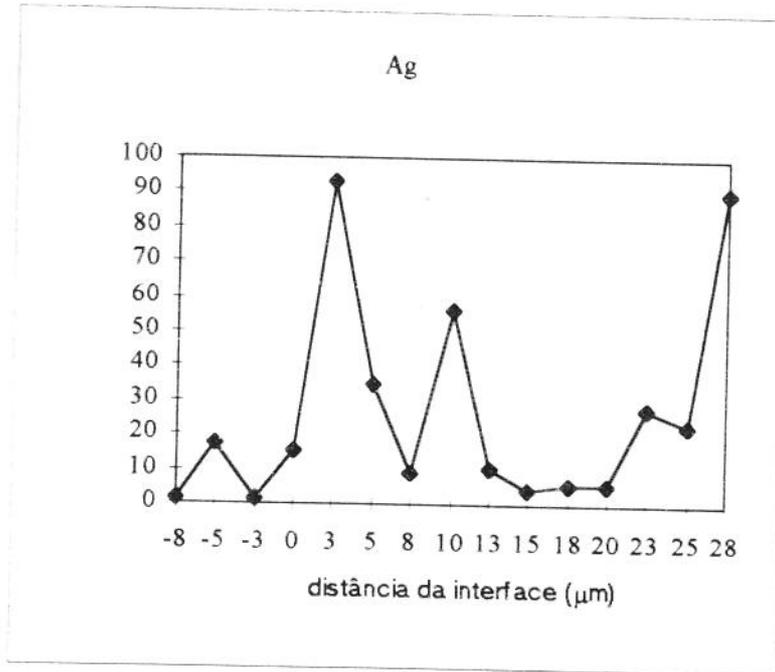


Figura 4.9 - Variação da concentração de prata na região analisada da interface.

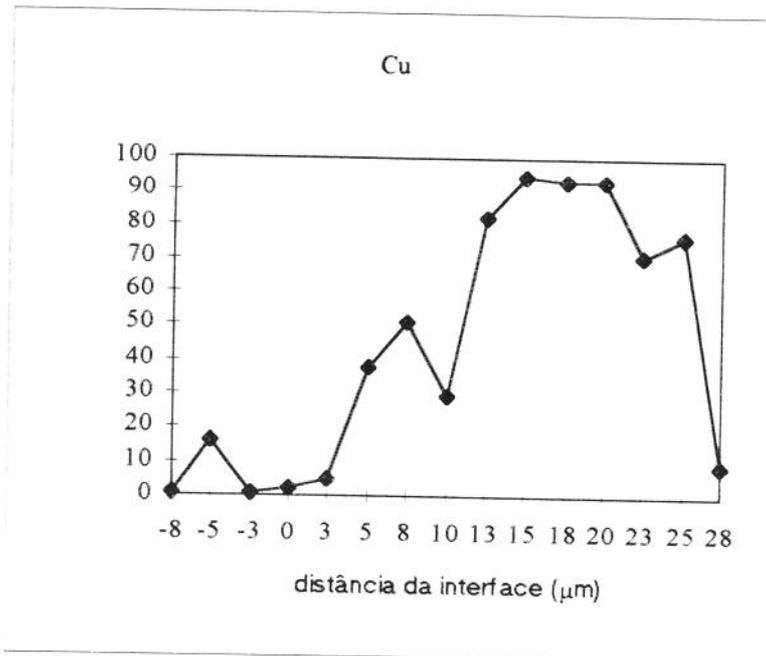


Figura 4.10 - Variação da concentração de cobre na região analisada da interface.

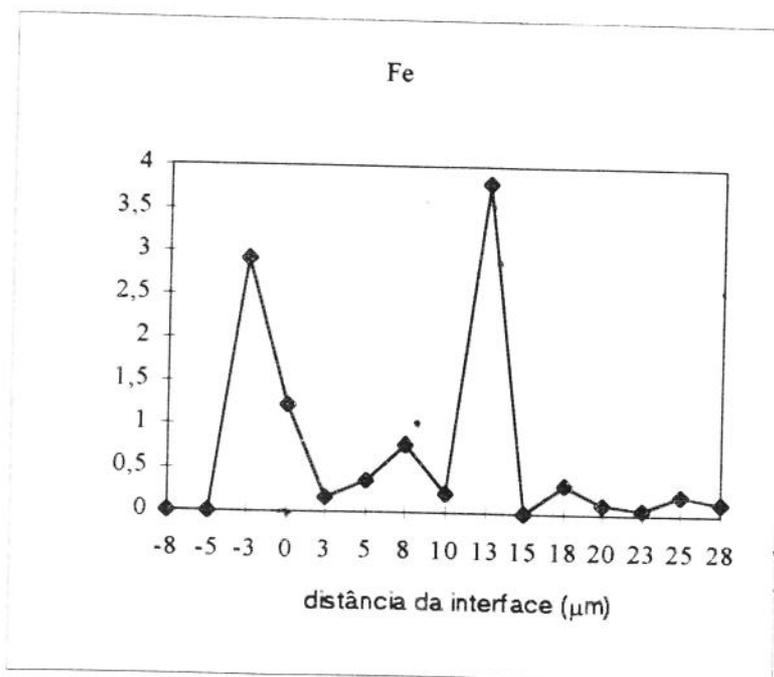


Figura 4.11 - Variação da concentração de ferro na região analisada.

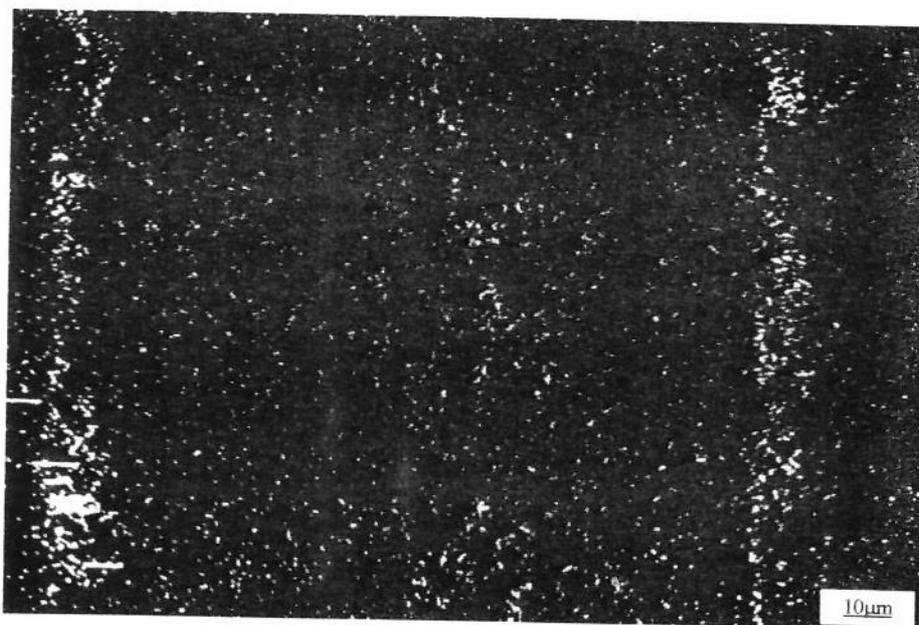


Figura 4.12 - Imagem de raio-X do titânio evidenciando a existência de concentrações deste elemento na região da descontinuidade entre as camadas de liga de brasagem.

Na figura 4.12 é mostrada a concentração de titânio por imagem de raio-X na região da junta. Pode-se notar que além da existência do

elemento na interface metal/cerâmica, também encontra-se concentrado na região da descontinuidade entre as camadas de liga de brasagem.

A figura 4.13 mostra composições pontuais em 5 regiões distintas da junta cerâmica.

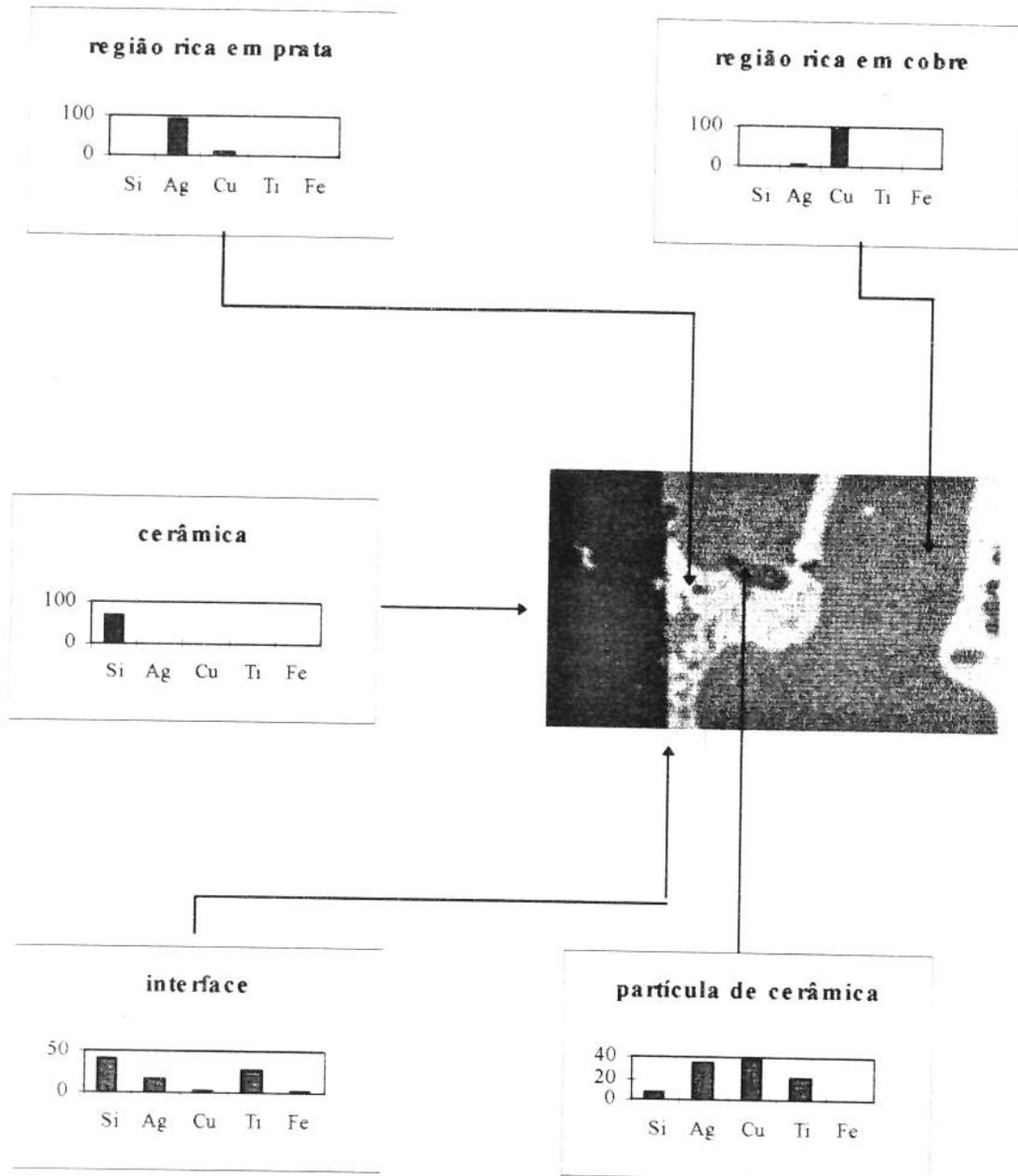


Figura 4.13 - Composições pontuais de 5 regiões características da junção obtida.

4.2 - Resistência Mecânica

A tabela IV.2 apresenta os valores de resistência mecânica em ensaio de flexão apoiado em 4 pontos para as amostras brasadas nas condições citadas anteriormente, com espessura da liga de brasagem de 50 μ m.

Si₃N₄ brasado com liga de Ag-Cu-Ti obteve resistência mecânica (MOR) da ordem de 30% da cerâmica monolítica quando brasada a 855°C por 10 min. em vácuo. É importante observar que o tempo e a temperatura de brasagem asseguram a difusão do elemento ativo para a região da interface. A perfeita compreensão dos mecanismos de fratura em componentes brasados deve auxiliar na obtenção de juntas de maior confiabilidade, mas para isto, é de suma importância a caracterização da junta com seus respectivos compostos formados nas reações que ocorrem na brasagem.

Tabela IV.2 - Módulo de ruptura obtido através de ensaio de flexão com corpo de prova apoiado em 4 pontos. Liga Cusil ABA, brasagem a 855°C por 10 min., com espessura da liga de brasagem de 50 μ m.

corpo de prova	MOR (MPa)
1	10
2	34
3	37
4	37
5	37
6	47
7	54
8	61
9	83
10	108
11	152
12*	199

* Cerâmica monolítica.

A temperatura e o tempo de brasagem devem ser suficientes para a ocorrência das reações interfaciais entre o metal e a cerâmica. Mas a possibilidade de formação de compostos intermetálicos fragilizantes faz com que a concentração do elemento ativo seja ponderada. As reações químicas que ocorrem no processo de brasagem levam à formação de compostos, como pode ser visto na tabela IV.3 [35]. Alguns destes compostos podem fragilizar a junção de duas maneiras: sendo extremamente frágeis, não conseguindo aliviar as tensões residuais por deformação plástica e possuindo coeficientes de dilatação térmica nitidamente superiores ao da cerâmica, como pode ser visto na tabela IV.4 [35].

Tabela IV.3 - Seqüência de fases na microestrutura da zona de reação para juntas de Si_3N_4 -M onde nitretos binários metálicos são formados.[35]

Par reativo	Temperatura (K)	Seqüência de fases
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Sc}$	1273	Si_3N_4 -ScN- Sc_5Si_3 -Sc
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ce}$	1273	Si_3N_4 -CeN- Ce_5Si_3 -Ce
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ho}$	1273	Si_3N_4 -HoN- $\text{Ho}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x}$ -Ho
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ti}$	1273	Si_3N_4 -TiN- Ti_5Si_3 -Ti
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$	1273, 1573	Si_3N_4 -ZrN- $\text{Zr}_2\text{Si}(\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x})$ -Zr
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Hf}$	1273, 1573	Si_3N_4 -HfN- Hf_2Si -Hf
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{V}$	1273	Si_3N_4 - V_9N_4 - $\text{V}_3\text{Si}(\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_{1-x})$ -V
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Nb}$	1273	Si_3N_4 - Nb_2N - Nb_5Si_3 -Nb
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ta}$	1273	Si_3N_4 - Ta_2N - $\text{Ta}_3\text{Si}(\text{Ta}_2\text{Si}, \text{Ta}_5\text{Si}_3)$ -Ta
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}$	1273	Si_3N_4 -AlN-Al

Os coeficientes de dilatação térmica das diversas fases formadas na reação de brasagem, são em alguns aspectos marcadamente diferentes, como pode ser observado na tabela IV.4, sendo portanto, o controle de formação destas fases, um fator relevante para a obtenção de juntas com características adequadas para usos estruturais.

Do ponto de vista de diferenças no coeficientes de dilatação térmica (c.d.t.), a resistência mecânica final de uma junta não é muito sensível à

formação de nitretos e silicetos, pois estes possuem, aproximadamente a mesma ordem de grandeza de coeficiente de dilatação térmica que a liga metálica utilizada, (na maioria dos casos). Estes compostos binários e ternários, possuem como propriedade marcadamente contrastante à liga metálica, a fragilidade mecânica, que juntamente aos altos valores de coeficiente de dilatação térmica levam ao comprometimento da resistência mecânica da junta. Algumas propriedades destes compostos que podem ser formados em uma reação de brasagem são vistas na tabela IV.5 [38]. A heterogeneidade entre estes diversos compostos leva a propriedades descontínuas na região da interface, prejudicando a qualidade final da junção.

Tabela IV.4 - Diferença dos coeficientes de dilatação térmica $\Delta\alpha$ entre Si_3N_4 e alguns metais, nitretos metálicos e silicetos metálicos, usando $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (desde temperatura ambiente até 1200K). [35]

M	$\Delta\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$			
	M-Si ₃ N ₄	M ₃ Si-Si ₃ N ₄	M ₅ Si ₃ (N)-Si ₃ N ₄	Nitreto-Si ₃ N ₄
Ti	8,3		7,8	6,2
V	5,1 ^a	7,0	6,8	4,9
Cr	8,6	7,3	7,9	6,2
Mo	3,0	3,8	3,5	3,0
W	2,0	---		---
Re	3,5	---		---
Fe	8,5 ^a	7,8 ^b		
Co	13,1	13,4 ^b		
Ni	10,1 ^a	11,6 ^b		

^a Valor à temperatura ambiente.

^b Valor em alta temperatura.

A não preparação da superfície pós-brasagem pode ter contribuído para a diminuição da resistência mecânica da junta, pois a existência de microtrincas e a introdução de um campo de tensões pelo processo de brasagem, contribuem para a fragilização do material. Como a origem da trinca ocorre na cerâmica, com uma preparação bem sucedida da

superfície do corpo de prova, com remoção das microtrincas mais severas, espera-se uma melhora na resistência mecânica do corpo ensaiado.

Tabela IV.5 - Algumas propriedades de nitretos e silicetos de titânio.[38]

composto	estrutura cristalina; espaçamento (Å); M=moléculas por célula	ponto de fusão (°C)	dureza (microdureza, kgmm ⁻²)
Ti ₃ N	tetragonal; a=4,92; c=5,16	peritético abaixo de 1050?	
Ti ₂ N	tetragonal; a=4,94; c=3,0342		
TiN	cúbica; M=4	2950 (ou 2350?)	8-9Moh; 1200 em TiN _{0,6} até 1900 para TiN _{0,97} (50g de carga)
Ti ₅ Si ₃	hexagonal; M=2	2120	986 (100g)
TiSi	ortorrômbica; M=4	peritético abaixo de 1760	1039 (100g)
TiSi ₂	ortorrômbica; M=8	1540	618 (100g)

4.3 - Fractografia

As figuras 4.14 e 4.15 apresentam várias fractografias de corpos ensaiados em flexão com apoio em 4 pontos para brasagens com interface de junção de 50µm de espessura.

Observou-se que a fratura em todas as juntas ensaiadas deu-se na região da junção, com origem na camada de Si₃N₄ adjacente à interface da junta e propagação na região da junção, provocando uma superfície de fratura mista metal-cerâmica. Em alguns casos podem ser vistas porções de Si₃N₄ encravadas na superfície da liga metálica na região da origem da

trinca. A figura 4.15b mostra uma região onde é nítida a coexistência entre os materiais metálico e cerâmico na superfície de fratura. Os diferentes planos mostrados na figura 4.15c evidenciam a existência de ramificações típicas de fratura em materiais cerâmicos.

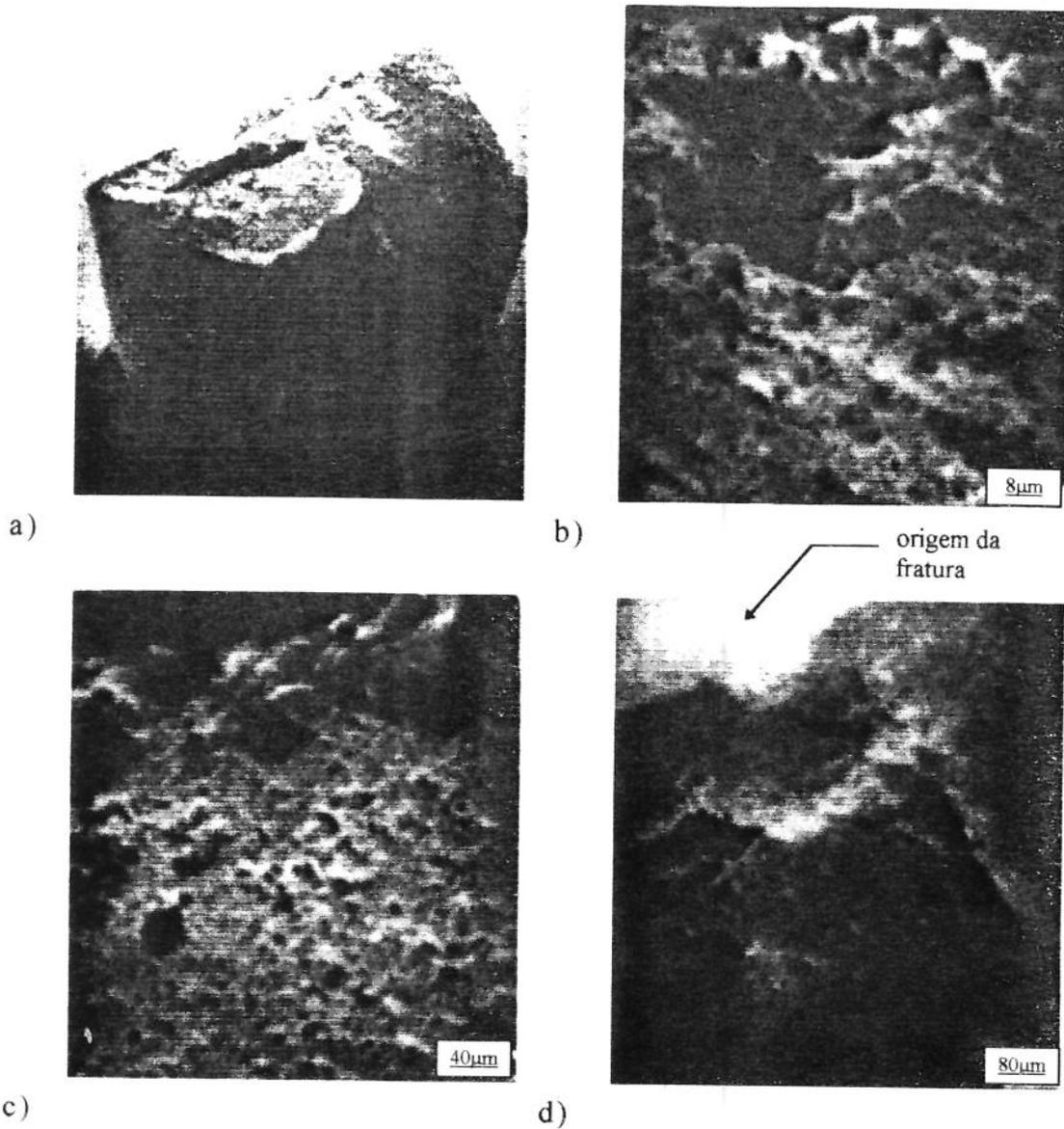


Figura 4.14 - Fractografias de Si_3N_4 brasado com liga de Ag-Cu-Ti onde podem ser vistos em: (a) heterogeneidades na superfície de fratura, evidenciando o caráter instável de propagação da trinca; (b) e (c) porosidade; (d) origem da fratura.

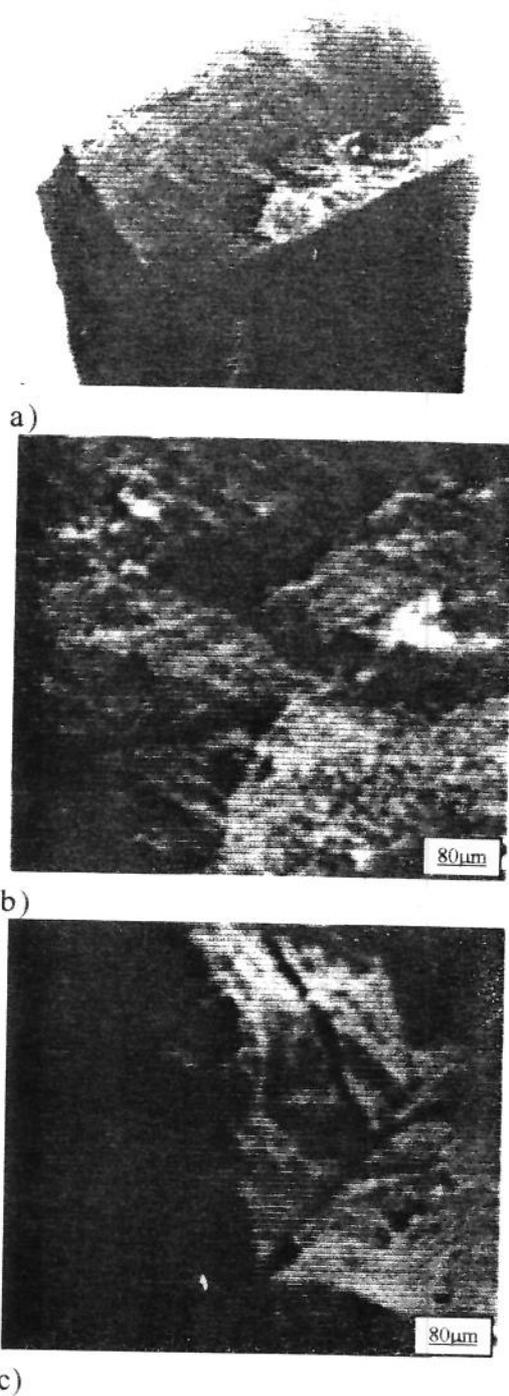


Figura 4.15 - Fractografia de junta de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$ obtida por brasagem onde: (a) a fratura tem início na cerâmica mas propaga-se na região da interface; (b) detalhe onde pode ser notada uma região mista metal/cerâmica e (c) região da superfície de fratura onde é nitida a propagação instável de trinca no material cerâmico.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

O nitreto de silício utilizado neste trabalho, obtido por compressão isostática a quente apresenta grande quantidade de silício livre, poros e vazios.

Comprovou-se a eficiência do titânio como elemento ativo no processo de brasagem. Apareceram picos de concentração deste elemento na região metálica da junta. Estas concentrações coincidem com a presença de partículas de nitreto de silício nestas regiões. Estas partículas, geralmente de formas alongadas (agulhas), elevaram a concentração de titânio nestas regiões, diminuindo a efetividade da difusão do elemento ativo para a interface cerâmica e possibilitando a formação de silicetos e nitretos metálicos no interior da região metálica, contribuindo para a fragilização da junta.

Os valores de MOR das juntas ensaiadas ficaram em torno de 30% do valor da cerâmica monolítica, com grande dispersão nos valores encontrados. O máximo valor encontrado (152 MPa) aproxima-se do valor da cerâmica monolítica (199 MPa).

A análise fractográfica dos corpos de prova revela que a origem da fratura ocorre na cerâmica adjacente à interface de junção, com propagação tanto na região cerâmica quanto na metálica, provocando uma superfície de fratura mista metal/cerâmica.

Em brasagens com múltiplas camadas de liga de brasagem, houve o aparecimento de descontinuidades entre as camadas, em razão da oxidação da fita de liga de brasagem. As concentrações de titânio, nestes casos, eram elevadas tanto nas interfaces metal/cerâmica como também na região da descontinuidade.

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como a questão da resistência mecânica de juntas é fator decisivo para muitas das situações onde as técnicas de junção podem ser aplicadas, deve-se verificar com um número de corpos de prova maior, através de ensaios mecânicos, a confiabilidade (maior módulo de Weibull) das juntas obtidas através destas técnicas, inclusive comparando os resultados com os valores encontrados para a cerâmica monolítica.

A variação na espessura da liga de brasagem pode refletir na qualidade final da junta, principalmente quanto à resistência mecânica, o correlacionamento deste parâmetro com as qualidades finais da junta, é de suma importância para a obtenção de peças brasadas com boas propriedades finais.

Deve-se dar especial atenção aos micromecanismos de fratura envolvidos neste caso particular de coexistência entre materiais de naturezas físico-químicas tão diversas. Um estudo a este nível, ajudaria a compreender a propagação das trincas ao longo da interface entre um material frágil, com propagação instável de trinca, e um material dúctil, onde normalmente a propagação se dá estavelmente.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAGGERTY, J.S., CANNON, W.R., Sinterable Powders from Laser-Driven Reactions, Massachusetts Inst. of Tech., Cambridge, Mass., ONR Contract Report, (Oct. 1978) (AD-A063 064).
2. BURNS, G.T., EWALD, J.A., MUKHERJEE, K., Hot-Press Sintering Studies of Amorphous Silicon Nitride Powders, Journal of Mater. Sci., v. 27, p. 3599-3604, 1992.
3. HIROSAKI, N., OKADA, A., Effect of Additive-Oxide Amount on Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Nd_2O_3 , J. Mater. Sci., v. 27, p. 3743-3748, 1992.
4. KATAYAMA, K., WATANABE, T., MATOBA, K., KATOH, N., SAE Technical Papers Series 861128, 1986.
5. MATOBA, K., KATAYAMA, K., KAWAMURA, M., MIZUMO T., SAE Technical Papers Series 880702, 1988.
6. TERWILLIGER, G.R., LANGE, F.F., J. Am. Cer. Soc., v. 57, p.25, 1974.
7. RICHERSON, D., Amer. Cer. Soc. Bull., v. 52, p. 560, 1973.
8. BECKER, R., THUMMLER, F., Energy and Ceramics, editado por P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1980), p. 610.
9. MIYAMOTO, Y., TANAKA, K., SHIMADA, M., KOIZUMI, M., Ceramic Materials and Components for Engines, editado por W. Bunk and H. Hausner, (German Ceramic Society, Bad Honnef, 1986), p. 271.
10. HIROSAKI, N., OKADA, A., Seramikkusu Ronbunshi, v. 97, 1989, p. 637.
11. HIROSAKI, N., OKADA, A., AKIMUNE, Y., J. Mater. Sci. Lett., v. 9, p. 1322, 1990.
12. MITOMO, M., TSUTSUMI, M., BANNAI, E., TANAKA, T., Am. Ceram. Soc. Bull., v. 55, p. 313, 1976.
13. HODGE, E.S., Mater.Des.Eng., v. 61, p. 92-97, 1965.

14. MCDONALD, J.E., EBERHART, J.G., Trans. AIME, v. 233, p. 512-17, 1965.
15. NICHOLAS, M.G., VALENTINE, T.M., WAITE, M.J., J. Mater. Sci., v. 15, p. 2197-206, 1980.
16. FERREIRA, I., Caracterização da Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício Através de Três Diferentes Métodos, Anais do 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, MG, Brasil, 1992.
17. JACK, K.H., Phase Diagrams, Ed. Academic Press, 1978, p. 242.
18. PRESTON, F.W., Angle of Forking of Glass Cracks as an Indicator of the Stress System, J. Am. Ceram. Soc., v. 18, p. 175, 1935.
19. MECHOLSKY, J.J., FREIMAN, S.W., RICE, R.W., Fractography and Failure Analysis, (D.M. Strauss and W.H. Cullen, Jr., eds.), ASTM STP 645 American Society of Testing, Philadelphia, p. 363-79, 1978.
20. HARDTL, K.H., Gas Isostatic Hot Pressing Without Molds, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 54, p. 201, 1975.
21. SUGANUMA, K., MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M., Joining of Ceramics and Metals, Ann. Rev. Mater. Sci., v. 18, p. 47-73, 1988.
22. TAKASHIO H., Yogyo-Kyokai-Shi, v. 78, p. 350-58, 1970.
23. NAKA, M., TANAKA, N., OKAMOTO, I., Kouonn-Gakkai-Shi, v. 12, p. 81-9, 1985.
24. NING, X.S., SUGANUMA, K., MORITA, M., OKAMOTO, T., Philos. Mag., v. 55, p. 93-7, 1987.
25. ISEKI, T., NICHOLAS, M.G., J. Mater. Sci., v. 14, p. 687-92, 1979.
26. SUGANUMA, K., OKAMOTO, T., KOIZUMI, M., SHIMADA, M., J. Mater. Sci., v. 22, p. 1359-64, 1987.
27. BONDLEY, R., Electronics, v. 20, p. 97-9, 1947.
28. JOHNSON, S.M., Presented at Int. Forum on Joining Struct. Ceram., Am. Ceram. Soc., Pittsburg (1987).
29. BOADI, J.K., YANO, T., ISEKI, T., J. Mater. Sci., v. 22, p. 2431-34, 1987.
30. MIZUHARA, H., MALLY, K., Weld Journal (Miami, Fla.), v. 64, p.27-32, 1985.

31. ISHIDA, Y., ICHINOSE, H., TANAKA, S., Presented at SEKEN Symp. Interface Struct., Chem. Mech. Prop. Diffu. Bonding, Tokyo.
32. RICHERSON, D.W., Modern Ceramic Engineering, Ed. Marcel Dekker Inc., 2 edição, 1982.
33. Structural Ceramics (Treatise on Materials Science and Technology), editado por J.B.Wachtman, v. 29, 1989.
34. BAGNATO, O.R., Estudo de Juntas Metal-Cerâmicas Brasadas com Metal Ativo para Aplicações em Ultra-Alto Vácuo, Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, 1992.
35. SCHUSTER, J.C. et al., Mater. Science & Eng., A105/106, , pp. 201-206, 1988.
36. SMITHELLS, C.J., Metals Reference Book, Ed. Butterworths and Co., 1976, pp. 377.
37. KUBASCHEWSKI, Ortrud, Ternary Alloys, Ed. by G. Petzow and G. Effenberg, 1988, p. 55-9.
38. GOLDSCHMIDT, H.J., Interstitial Alloys, Ed. Butterworths and Co., 1967, p 214, 304.
39. LOEHMAN, R.E., TOMSIA, A.P., PASK, J.A., JOHNSON, S.M., Bonding Mechanisms in Silicon Nitride Brazing, J. Am. Ceram. Soc., v.73, n. 3, p. 552-8, 1990.