

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Resistência Mecânica e Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício e de
Juntas Brasadas de Nitreto de Silício com a Liga Ag-27,5 % Cu-2% Ti.**

Autor: Itamar Ferreira

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

TESE DE LIVRE DOCÊNCIA

**Resistência Mecânica e Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício e de
Juntas Brasadas de Nitreto de Silício com a Liga Ag-27,5 % Cu-2% Ti.**

Autor: Itamar Ferreira

Campinas, 1994.
S.P. - Brasil.

348 FEM
T/UNICAMP
F413r
RA
FOLIO: 43/22
C. ☐ D. ☒
EXC: 278/2000
EXC: 21/1100
DATA 29/11/02
F. 001

CM00160326-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Ferreira, Itamar

F413r Resistencia mecanica e tenacidade a fratura do nitreto de silicio e de Juntas brasadas de nitreto de silicio com a liga Ag-27,5% Cu2% Ti / Itamar Ferreira - - Campinas, SP : [s.n.l], 1994.

Tese (livre docencia) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecanica.

1. Resistencia de materiais. 2. Mecanica de fratura.
3. Nitreto de silicio. 4. Juntas brasadas. I. Universidade
Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecanica. II. Titulo.

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus Pais, Paulo e Yolanda, às minhas filhas, Lúcia e Lina, e à minha esposa Maria Isabel.

Agradecimentos:

Este trabalho só foi possível graças à ajuda de várias pessoas da "University of Oxford", na Inglaterra, onde foi realizado boa parte deste, da UNICAMP, da minha própria família e do CNPq.

Da "University of Oxford", aos Dr. Carlos Ruiz e Dr. Brian Derby, pelas facilidades de laboratório, à Misses Rose pela ajuda na pesquisa bibliográfica, ao Mr John Short pelas facilidades da oficina mecânica, aos pós-graduandos Yoshie, Alberto, Luis e outros pelas frutíferas discussões sobre cerâmicas estruturais e metal/cerâmica.

Da UNICAMP, a todos os colegas, funcionários e pós-graduandos da FEM que contribuíram direta ou indiretamente na conclusão deste trabalho. Em particular, à Professora Dra. Ana Nazar pelas discussões sobre fratura de metais e cerâmicas, aos meus orientados Amador Lombello Neto e Cassiano Ricardo pelas discussões sobre fratura de cerâmicas, pelo levantamento de alguns dados e fornecimento de algumas fotos e, também, às funcionárias Rita Elena Busso Jacon, Cláudia Souto Cattani Aoki e Fátima Aparecida Barrios Puletini pela ajuda na análise microestrutural, revelação de fotos e digitação de parte do trabalho.

Aos meus Pais, Paulo e Yolanda, pelo incentivo em todos os momentos de minha vida e às minhas queridas Bel, Lúcia e Lina pela paciência nos momentos de dificuldades.

Ao CNPq pela concessão de uma bolsa de pós-doutorado, sem a qual seria impossível a realização deste trabalho.

Resumo

Um dos maiores obstáculos à utilização das cerâmicas estruturais se refere à dificuldade de avaliação da tenacidade à fratura das mesmas, a partir de métodos simples, precisos, reproduzíveis e economicamente viáveis. Isso se deve, em parte, à grande dificuldade de obtenção de pré-trincas em corpos de prova com configuração geométrica definida para avaliação da tenacidade à fratura nesses materiais. Este trabalho tem por objetivos caracterizar e analisar a resistência mecânica (módulo de ruptura), através de ensaios de flexão em quatro pontos, e a tenacidade à fratura (K_{IC}), através de três diferentes métodos (o primeiro e o segundo a partir de ensaios de flexão em quatro pontos com corpos de prova com configuração geométrica definida - um com entalhe em V e outro com entalhe reto, sem pré-trincas - e o terceiro através do método da impressão Vickers) de dois nitretos de silício monolíticos, um prensado a quente e de baixa resistência mecânica e outro sinterizado e de alta resistência mecânica, e de juntas de nitreto de silício brasadas com a liga Ag-27,5%Cu-2%Ti, apenas para o método utilizando corpos de prova com entalhe em V para o caso das juntas. Os principais objetivos deste trabalho são a confirmação da validade de se caracterizar a tenacidade à fratura, para esses dois nitretos de silício monolíticos, através dos métodos: da impressão Vickers; de flexão com o corpo de prova apoiado em quatro pontos (com entalhe em V e sem pré-trinca); e da fractografia. Verificou-se que os resultados do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura dos nitretos de silício monolíticos se ajustam bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull. Os resultados encontrados em termos do módulo de ruptura característico e módulo de Weibull foram respectivamente 123,62 MPa e 3,45 para o nitreto de silício prensado a quente, sendo esses valores sensivelmente menores quando comparados com o sinterizado, 463,59 MPa e 12,69. O módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura tende a diminuir com o aumento da severidade do entalhe, ou seja, o entalhe em V levou a valores menores, 5,16 e 9,16, do que o reto, 6,10 e 18,90, respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado. A tenacidade à fratura característica é sensivelmente menor no caso dos corpos de prova com entalhes em V, $1,59 \text{ MPa}\sqrt{m}$ e $3,10 \text{ MPa}\sqrt{m}$, quando se compara com o entalhe reto, $3,33 \text{ MPa}\sqrt{m}$ e $6,47 \text{ MPa}\sqrt{m}$, respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado. O método da impressão Vickers, para a estimativa de K_{IC} de cerâmicas estruturais, leva a valores superestimados, com relação ao método que utiliza corpos de prova com entalhe em V, valores esses que dependem da equação utilizada no cálculo de K_{IC} e mostram uma certa inconsistência, principalmente em relação ao módulo de Weibull. Com relação às juntas brasadas nitreto de silício/Ag-Cu-Ti, os resultados do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura não se ajustam muito bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull, sendo que esses valores são inferiores aos das cerâmicas monolíticas. Não foi possível identificar os parâmetros morfológicos necessários à estimativa da tenacidade à fratura através da fractografia, para os dois nitretos de silício monolíticos.

Palavras chaves: 1. Resistência mecânica. 2. Tenacidade à fratura. 3. Nitreto de silício. 4. Juntas brasadas. 5. Cerâmica estrutural. 6. Junções metal/cerâmica.

FERREIRA, I. Strength and fracture toughness of the silicon nitride and brazed joints, silicon nitride / Ag-27.5% Cu-2% Ti alloy. Tese de Livre Docência, College of Mechanical Engineering, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brazil, 1994.

Abstract

One of the biggest problem in structural ceramics application is the difficulty in fracture toughness evaluation of these materials by using simple, accurate, reproducible, and economical methods, due to the difficulty in pre-cracking fracture toughness specimen. The characterization and analysis of the strength / modulus of rupture (MOR), by using four point bend tests, and fracture toughness (K_{IC}), by using three different methods (single edge notched beam and the chevron notched specimen in four point bend, without pre-cracks, and the Vickers indentation) have been conducted for two monolithic silicon nitride and brazed joints (silicon nitride and Ag-27.5% Cu- 2% Ti), only for the chevron notched for these joints. The main purpose of this work is the confirmation of the validate in characterizing the fracture toughness, for those silicon nitride, by the methods: Vickers' indentation; chevron notched specimen (without pre-crack) in four point bend; and fractography. It was observed that the modulus of rupture and fracture toughness results fit in a very good way the biparameter Weibull model, for both monolithic silicon nitride. The results of the characteristic MOR and Weibull modulus are respectively 123.62 MPa and 3.45 for the hot pressed silicon nitride, and are very low when comparing to the sintered: 463.59 MPa and 12.69. The Weibull modulus associated to the fracture toughness has the tendency towards lower values when increasing the notch severity, because the chevron notch gave lower values, 5.16 and 9.16, when comparing to the single edge notched beam, 6.10 and 18.90, respectively for the hot pressed and sintered silicon nitride. The characteristic fracture toughness is sensible lower for the chevron notched specimen, $1.59 \text{ MPa}\sqrt{m}$ and $3.10 \text{ MPa}\sqrt{m}$, when comparing to the single edge notched specimen, $7.33 \text{ MPa}\sqrt{m}$ and $6.47 \text{ MPa}\sqrt{m}$, respectively for the hot pressed and sintered silicon nitride. The fracture toughness Vickers indentation technique gave inconsistent and overestimated values in relation to chevron notched specimen method. The modulus of rupture and fracture toughness results for the brazed joints do not fit the biparameter Weibull model, and these results are lower when comparing to the monolithic silicon nitride. It was not possible to find any morphological parameter in characterizing the fracture toughness by using the fractography for both monolithic silicon nitride.

Key words: 1. Strength. 2. Fracture toughness. 3. Silicon nitride. 4. Brazed joint. 5. Structural ceramics. 6. Metal/ceramic joint.

Sumário

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Referências Bibliográficas.....	6

2. PRINCIPAIS ASPECTOS RELACIONADOS A JUNÇÕES ENTRE METAIS E CERÂMICAS

2.1. Brasagem.....	9
2.2. Difusão ("Diffusion Bonding").....	10
2.3. Formação da Interface	11
2.4. Microestrutura da Interface	13
2.5. Comentários Finais.....	18
2.6. Referências Bibliográficas	18

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DA TENACIDADE À FRATURA

3.1. Módulo de Ruptura (MOR) de Cerâmicas.....	20
3.2. Métodos de Caracterização da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas Estruturais.....	22
3.2.1. Métodos Diretos de Determinação de K_{IC}	22
3.2.2. Métodos de Obtenção de Pré-trincas.....	26
3.2.3. Métodos Indiretos de Avaliação de K_{IC}	27
a) Método da Impressão.....	27
b) Método da Fractografia.....	29
3.3. Métodos de Avaliação da Resistência Mecânica e da Tenacidade à Fratura de Junções Metal/Cerâmica.....	31
3.4. Comentários Finais.....	35
3.5. Referências Bibliográficas.....	36

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais.....	39
4.2. Obtenção das Junções nitreto de silício/Ag-Cu-Ti.....	40
4.3. Usinagem dos Corpos de Prova.....	40
4.4. Ensaio de Flexão - Módulo de Ruptura e Tenacidade à Fratura.....	41
4.5. Ensaio de Dureza Vickers.....	44
4.6. Fractografia.....	45
4.7. Referências Bibliográficas.....	45

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resistência Mecânica e Dureza	46
5.1.1. Resistência Mecânica e Dureza das Cerâmicas Monolíticas.....	46
5.1.2. Resistência Mecânica das Junções Metal/Cerâmica.....	49
5.2. Tenacidade à Fratura.....	51
5.2.1. Resultados de K_{IC} dos Nitretos de Silício Monolíticos - Ensaio de Flexão.....	51
5.2.2. Resultados de K_{IC} dos Nitretos de Silício Monolíticos - Método da Impressão.....	52
5.2.3. Discussão dos Resultados de K_{IC} para os Nitretos de ' Silício Monolíticos	57
5.2.4. Tenacidade à Fratura das Junções Metal/Cerâmica.....	58
5.3. Fractografia - Cerâmicas Monolíticas.....	59
5.4. Referências Bibliográficas.....	63
6. CONCLUSÕES	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

O potencial de cerâmicas em todos os setores industriais é bastante grande. As cerâmicas avançadas ou de alta tecnologia são usadas para desenvolver funções elétricas, magnéticas, óticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares. Atualmente, as principais aplicações de cerâmicas avançadas são nas indústrias eletrônica e de telecomunicações em geral, sendo que essas aplicações representam por volta de 70 ou 80 % do total [1]. As cerâmicas estruturais representam entre 10 e 20 % do total e possuem um grande potencial principalmente como componentes de máquinas térmicas [1,2].

O mercado mundial de cerâmicas avançadas tem crescido por um fator de dez desde 1977 e as previsões apontam para um crescimento de 6 bilhões no final dos anos 80 para mais de 25 bilhões de dólares no final dos anos 90 [3]. Com relação às cerâmicas estruturais estima-se que o mercado mundial crescerá de um fator de 7 entre 1985 e 2005, sendo que o aumento mais significativo (um fator de 130) se refere às aplicações de cerâmicas em máquinas térmicas, nesse mesmo período, o que pode ser visto na tabela 1.1. Em 1988 o mercado nacional de cerâmicas estruturais foi da ordem de 19 % do mercado nacional de cerâmicas avançadas [15]. Assim, estima-se que a aplicação de cerâmicas estruturais como componentes de máquinas térmicas movimentará um mercado anual da ordem de 3 a 4 bilhões de dólares até 2005. Estima-se, também, com base no atual quadro de desenvolvimento tecnológico, que o Japão controlará por volta de 40 % do mercado mundial dessas cerâmicas estruturais seguido pelos Estados Unidos da América (25 %), Alemanha, França, Coreia do Sul, Inglaterra e outros [4].

As cerâmicas estruturais que vem sendo desenvolvidas para aplicações em máquinas térmicas são principalmente nitreto de silício (Si_3N_4), carbetos de silício (SiC) e zircônia (ZrO_2) [4-8]. São várias as vantagens de se utilizar cerâmicas como componentes de máquinas térmicas em substituição às convencionais ligas à base de níquel e cobalto. Em primeiro lugar, as cerâmicas estruturais apresentam altos níveis de resistência mecânica e resistência à oxidação em altas temperaturas o que torna possível atingir temperaturas normais de operação da ordem de 400 a 600 °C acima das temperaturas usuais com as ligas à base de Ni e Co [7]. Pode-se verificar, na figura 1.1, que os níveis de resistência mecânica (MOR) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) de cerâmicas estruturais variam pouco com a temperatura; assim, algumas cerâmicas estruturais podem ser usadas em temperaturas superiores a 1000 °C. Este aumento da temperatura de operação associado à diminuição de peso quando se usa componentes cerâmicos - a

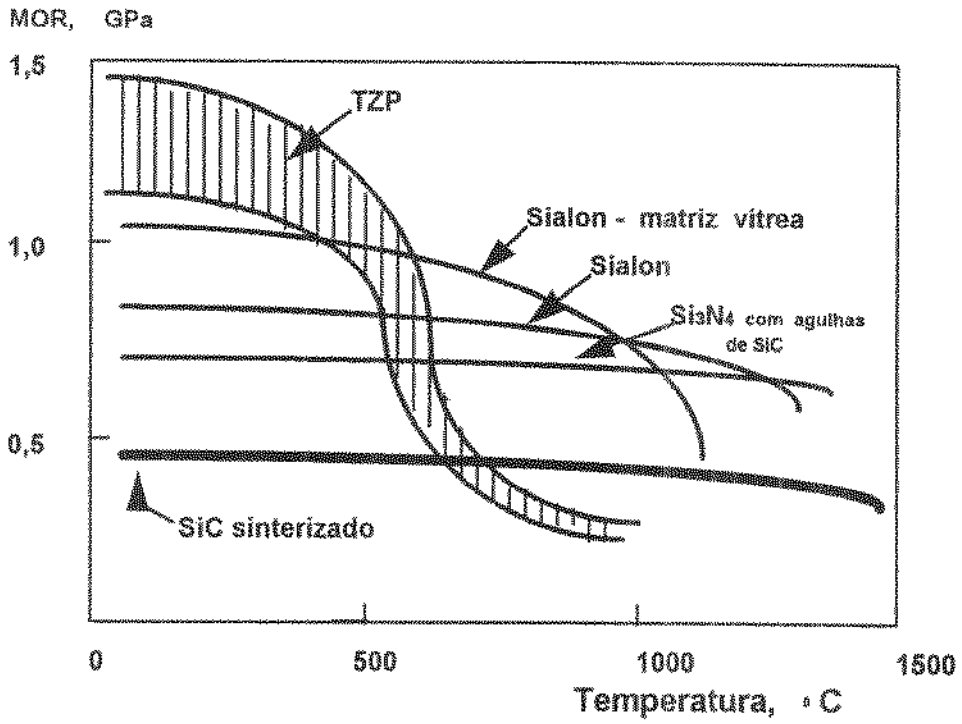
densidade das cerâmicas é significativamente menor - representa um grande aumento da eficiência e alta relação potência /peso. Outro aspecto importante é que o níquel e o cobalto são materiais estratégicos ao passo que as matérias primas usadas na obtenção das cerâmicas avançadas são bastante abundantes [10].

Tabela 1.1. Projeção do mercado mundial de cerâmicas estruturais [18].

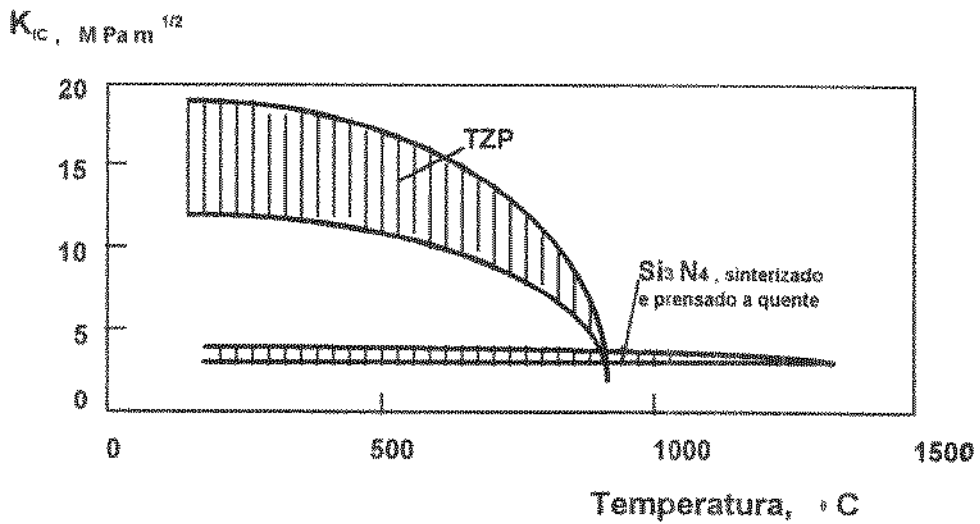
APLICAÇÃO \ ANO	MILHÕES DE DÓLARES		
	1985	1995	2005
Componentes de máquinas térmicas	≈30	1000	4000
Rolamentos	desprezível	200	400
Ferramentas de corte e de conformação de metais	75	150	300
Componentes industriais sujeitos a desgaste	300	450	900
Componentes bio-médicos e odontológicos	1000	2000	4000
TOTAL	≈1405	3800	9600

Apesar de algumas pesquisas [5] da década de 70 terem apontado que a eventual comercialização de turbinas a gás automotivas de materiais cerâmicos é incerta porque envolve uma tecnologia de alto risco, muitos avanços foram verificados durante a década de 80. Por exemplo, a Companhia "Standard Oil Engineered Materials" já atingiu uma alta produção de retentores de bombas d'água; desde 1987 essa empresa tem fornecido acima de um milhão de retentores de carbeto de silício para as empresas automotivas européias, dentro das rigorosas especificações desses componentes. Um componente mais complexo, como o rotor de turbinas automotivas, vem sendo produzido em massa pela Nissan (empresa japonesa) acima de 100.000 componentes por mês; o material cerâmico desses rotores é o nitreto de silício e o processo de fabricação é por injeção [17]. Além dessas aplicações existem várias outras tentativas bem sucedidas de cerâmicas estruturais [11, 12] e várias outras em fase de teste [4- 7, 12- 13]. Os maiores obstáculos à utilização de cerâmicas estruturais estão associados às dificuldades de fabricação, à baixa confiabilidade e ao elevado custo.

O nitreto de silício é conhecido como um composto químico há mais de um século. Ele é um dos mais importantes dentre os materiais cerâmicos estruturais para aplicações em altas temperaturas, pois apresenta nessas condições alta resistência mecânica, alta resistência ao desgaste e, para um material frágil, excepcional resistência ao choque térmico. O desenvolvimento de cerâmicas especiais a base de nitreto de silício teve início nos anos 60; recentemente, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de se utilizar o nitreto de silício como componentes de máquinas térmicas em geral em substituição às ligas a base de níquel e cobalto. A aplicação em escala industrial do nitreto de silício, como componentes de máquinas térmicas e em outras aplicações envolvendo altas temperaturas, esbarra no velho problema da fragilidade e na baixa confiabilidade, sendo que estes problemas atingem os materiais cerâmicos em geral. O problema da fragilidade vem sendo contornado pela incorporação de fibras na forma de conjugados e também pelo desenvolvimento de materiais e métodos de fabricação avançados.



(a)



(b)

Figura 1.1. Resistência mecânica (MOR) (a) e tenacidade à fratura (K_{IC}) (b) de algumas cerâmicas monolíticas e conjugadas, em função da temperatura [3].

A tecnologia de obtenção de junções entre materiais cerâmicos e metálicos é crítica no que se refere à aplicação de cerâmicas estruturais, por causa da limitação física e econômica de produção de componentes com grandes dimensões e formas complexas somente com cerâmicas. Além disso, outro aspecto importante associado a junções entre cerâmicas e metais é que se pode conseguir aumentos significativos de confiabilidade através dessas junções.

O problema da avaliação da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos e de junções entre cerâmicas e metais ainda não foi suficientemente solucionado. As dificuldades estão associadas principalmente à dificuldade de se obter corpos de prova com pré-trincas e aos baixos níveis de confiabilidade que esses materiais apresentam além, logicamente, da dificuldade de usinagem dos corpos de prova. Apesar dessas dificuldades, torna-se importante lembrar que a aplicação da mecânica de fratura aos materiais cerâmicos (iniciada na década de 60) foi uma das principais alavancas do desenvolvimento dos materiais cerâmicos estruturais em geral, pois foi possível, desde então, separar a influência dos defeitos (inerente aos materiais cerâmicos) da microestrutura dos mesmos.

Como os níveis de tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos são geralmente baixos (ver figura 1.1 e tabela 1.2), dá-se normalmente preferência aos métodos mais simples de avaliação da tenacidade à fratura, como por exemplo o "método da impressão" ("indentation technique"). Esse método, apesar de indireto ou "empírico", poderá vir a dar uma contribuição significativa na viabilização da aplicação em escala industrial de algumas cerâmicas estruturais, pois simplificará a avaliação da tenacidade à fratura com base em "ensaios de rotina" [14]. Entretanto, esse método está normalmente associado a vários problemas: a precisão na qual as trincas são medidas; o grande número de modelos disponíveis na literatura especializada para se calcular a tenacidade à fratura a partir das trincas formadas; a grande dispersão dos resultados dos ensaios; etc [19, 20].

Como os níveis de tenacidade à fratura de materiais cerâmicos policristalinos são bastante dependentes do tamanho de grão e comprimento da trinca [16]- ao contrário dos metais que não dependem do tamanho da trinca - e também bastante baixos, pode-se dizer que a tenacidade à fratura dos materiais metálicos é, dentro de certos limites, uma propriedade intrínseca do material, o que nem sempre se verifica para as cerâmicas em geral, o que inclusive coloca algumas dúvidas com relação à importância de se caracterizar essa propriedade das cerâmicas estruturais. Por um outro lado, a tenacidade à fratura de junções entre materiais cerâmicos e metálicos e também entre cerâmicas e cerâmicas, representa grande importância não só pela própria importância dessas junções no contexto tecnológico das cerâmicas estruturais como também pela necessidade de avaliação da "continuidade" de propriedades mecânicas que essas junções devem garantir.

A resistência mecânica e a tenacidade à fratura de junções entre cerâmicas e metais e entre cerâmicas e cerâmicas dependem de vários fatores sendo que os principais estão associados ao método de fabricação da junta e aos materiais envolvidos na junção. Isso porque, normalmente, essas junções são feitas por brasagem ou difusão, utilizando metais ou ligas metálicas, resultando em interfaces cerâmica/metal. Assim, diferenças entre as propriedades térmicas (coeficiente de dilatação térmica) e elásticas (módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson) dos materiais envolvidos representam um grande problema, pois induzem tensões residuais que podem levar à fratura da junta durante o resfriamento a partir da temperatura de brasagem ou difusão. Atualmente existe uma certa experiência na obtenção de certas junções e, com base nessa experiência

acumulada, pode-se dizer que a espessura da camada e o limite de escoamento da liga metálica usada no processo de junção, bem como a distribuição de defeitos na cerâmica e na interface, determinam - junto com a incompatibilidade de propriedades térmicas e elásticas - os níveis de resistência mecânica e de tenacidade à fratura dessas junções.

Tabela 1.2. Tenacidade à fratura de alguns materiais estruturais ensaiados na temperatura ambiente [16].

MATERIAL			ORIENTAÇÃO DO PLANO DA TRINCA	K_{IC} ($MPa\sqrt{m}$)
ligas metálicas	ligas de Al	2024-T351	L-T	31 - 44
		7075-T7351	L-T	31 - 35
		7475-T7351	T-L	39 - 44
	aços	4340 (rev. 260 °C)	L-T	50 - 53
		4340 (rev. 425 °C)	L-T	79 - 91
		D6AC (rev. 540 °C)	L-T	102
	ligas de Ti	Ti-6Al-4V	L-T	123
		Ti-6Al-4V	T-L	106
cerâmicas	concreto		-	2-2,6
	Al_2O_3		-	3-5,3
	SiC		-	3,4
	Si_3N_4		-	4,2-5,2
	ZrO_2 (est. Ca)		-	7,6
	Al_2O_3 / SiC (whiskers)		-	8,7
	Porcelana elétrica		-	1,03-1,25
Polímeros	PMMA		-	0,7-1,75
	Polycarbonato		-	2,75-3,3
	PS		-	0,8-1,1

1.2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivos:

I. Caracterizar e analisar:

- a) a resistência mecânica de dois nitretos de silício, um de baixa resistência mecânica obtido por compressão a quente e outro de alta resistência mecânica obtido por sinterização, através do módulo de ruptura determinado a partir de ensaios de flexão com o corpo de prova apoiado em quatro pontos;
- b) a tenacidade à fratura, dos dois nitretos de silício acima citados, a partir de três diferentes métodos: o primeiro e o segundo a partir de ensaios de flexão em corpos de prova com configuração geométrica definida - um com corpo de prova com entalhe em V e outro com entalhe reto, com esses entalhes de 1 mm de espessura e 0,5 mm de raio de ponta -, e o último através do método da impressão Vickers;

c) a resistência mecânica e a tenacidade à fratura de junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti/Si}_3\text{N}_4$, obtidas por brasagem com a liga CUSIL ABA (Ag - 27,5% Cu - 2% Ti), através de ensaios de flexão com os corpos de prova apoiados em quatro pontos;

II. Verificar a validade de se caracterizar a tenacidade à fratura, dos dois nitretos de silício monolíticos acima citados, através do método da impressão Vickers;

III. Confirmar a validade de se caracterizar a tenacidade à fratura, dos dois nitretos de silício monolíticos, através do ensaio de flexão com o corpo de prova com entalhe em V (com 1 mm de espessura e 0,5 mm de raio da ponta) apoiado em quatro pontos, sem pré-trinca;

IV. Verificar a possibilidade de se estimar a tenacidade à fratura, dos dois nitretos de silício monolíticos acima citados, através da fractografia.

1.3. Referências Bibliográficas

1. THUMMLER, F. State of the art - engineering ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 6, p. 139-151, 1990.
2. FORTSCHRITT-BERICHTS VDI NR 109. Verlag, 1986, p. 84.
3. LEWIS, M. H. Developments in ceramics. University of Warwick (UK), Dept. of Physics, 1988.
4. SHEPPARD, L. M. Global outlook for the ceramic heat engine. Advanced Ceram. Mat., v. 3, n 4, p. 309-315, 1988.
5. SCHULZ, R. B. Overview of U. S. Dept. of Energy Ceramic Gas Turbine Program. In Ceramic for high performance applications, III Reliability, Plenum Press, p. 21-28, 1983.
6. WADA, S. Ceramic application for automotive components. Oxford University Press, 1988, p. 227-229.
7. GODFREY, D. J. The use of ceramics in engines. Proc. of the British Ceram. Soc., n. 26, p. 1-15, Jul., 1978.
8. DWORAK, U. et alii. ZrO_2 Ceramics for internal combustion engines. Feldmühle Aktiengesellschaft, Fabrikstr., 23-29, p. 480-487, 1984.
9. LENOE, E. M. Word from Tokyo. Am. Ceram. Soc. Bull., Feb. 1986.
10. Superalloys, Supercomposites and Superceramics. Ed. by J. K. Tien and T. Caulfield. Academic Press, 1989.
11. RICHESON, D. W. Modern ceramic engineering. Marcel Dekker, USA, 1982, p. 376-392.
12. MORRELL, R. Handbook of properties of technical & eng. ceramics. Her Majesty's Stationery Office, London, 1985, p. 288-298.
13. LASSEN, D. C. et alii. Ceramic materials for advanced heat engine: technical and economic evaluation. Noyes Publications (USA), 1985.
14. EVANS, A. G. Perspective on the development of high toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 73, n.2, p.187-206, 1990.
15. Cerâmicas avançadas: uma proposta de programa para o desenvolvimento. Comissão de Cerâmica Avançada da ABC. Metalurgia e Materiais, ABM, v. 49, n. 415, mar., p. 168-176, 1993.
16. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials. Third Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 410-413.

17. HIRAO, S. Fine ceramics materials for automotive uses. Reserch and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center., Nov. 1990.
18. KATZ, R. N. Opportunities and prospects for the application of structural ceramics. In Structural Ceramics, Ed. by John B. Wachtman, Jr. Academic Press, 1989, p. 1-26.
19. FERREIRA, I. 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais p. 393-400, 1992.
20. PONTON, C. A. et alii. Mat. Sci. & Techn., v.5, p. 865-872, 1989.

CAPÍTULO 2

PRINCIPAIS ASPECTOS RELACIONADOS A JUNÇÕES ENTRE METAIS E CERÂMICAS

Existem várias razões que levam à necessidade de se fazer uma junção entre materiais cerâmicos e metálicos. No geral, essas razões estão relacionadas com fatores de projeto, manufatura ou econômicos. Assim, várias partes de um sistema podem requerer características diferentes como por exemplo as partes condutora e isolante de uma vela automotiva.

Pesquisas em junções entre materiais cerâmicos e metálicos para aplicações elétricas e estruturais estão sendo conduzidas há vários anos, sendo que existem atualmente vários métodos empregados. A tabela 2.1 apresenta uma comparação simplificada desses métodos.

Tabela 2.1. Comparação dos métodos de obtenção de juntas para metais e cerâmicas [1].

REQUISITOS	ADESIVOS	CIMENTOS	MECÂNICOS	JUNÇÕES COM REAÇÕES			
				BRASAGEM	DIFUSÃO	FUSÃO	ATRIÇÃO
Res. Mec. (MPa)	20-80	<10	10-50	100-300	100-500	50-200	50-200
Res. ao Calor (K)	450	boa-média	700	800	1300	>1300	500
Verificação de vácuo	pobre	não	não	boa	boa	boa	-
Custo	baixo	baixo	baixo-médio	médio	médio-alto	baixo-alto	baixo-médio
Problemas	-	-	concentração de tensão	-	-	crescimento de grão	somente para alumínio

Junções mecânicas e junções com adesivos orgânicos e cimentos tem sido muito usadas porque são baratas e simples de serem realizadas. As junções mecânicas incluem vários processos: através de parafusos, "dobramento" e grampeamento. Cerâmicas não são normalmente fixadas por parafusos, porque existe o risco de fratura local ao redor da cabeça do parafuso; quando se usa parafusos é usual utilizar arruelas de metais moles (chumbo ou alumínio) ou plásticos para aliviar cargas localizadas. Dobramento requer um controle cuidadoso do processo e é um importante processo usado na manufatura de velas automotivas. Grampeamento é bastante usado para fixação de componentes de vidro usando juntas de materiais moles.

Adesivos e cimentos são bastante atrativos na fabricação de juntas sem tensões residuais mas em aplicações que envolvam baixas temperaturas e ausência de vácuo. Soldagem (fusão) pode produzir estruturas estáveis em altas temperaturas: entretanto, os

problemas de crescimento de grão, formação de poros e tensões térmicas podem se tornar sérios. Atrito tem sido usado experimentalmente para a obtenção de juntas entre nitreto de silício e alumínio, mas os níveis de resistência são muito baixos (ver tabela 2.1); entretanto, este método é limitado a metais moles devido à limitação da "força de soldagem" para evitar danos na cerâmica.

Brasagem e difusão ("soldagem no estado sólido") têm um excelente potencial para aplicações estruturais pois apresentam boa resistência mecânica, boa resistência a altas temperaturas e boa vedação para aplicações que envolvem vácuo. Tendo em vista que as aplicações nobres de cerâmicas estruturais envolvem altas temperaturas, os métodos de brasagem e difusão são os mais importantes, sendo que grandes esforços vem sendo concentrados no sentido do desenvolvimento desses métodos para a obtenção de junções entre cerâmicas e cerâmicas, e entre cerâmicas e metais.

2.1. Brasagem

A brasagem entre materiais cerâmicos e metálicos deve ser realizada com metais ou ligas metálicas que promovem o "molhamento" da superfície de contato desses dois materiais. No geral os metais não molham nem aderem muito nem às cerâmicas ou vidros. Atualmente existem duas maneiras para se resolver este problema. A primeira se refere à colocação de uma camada metálica sobre a superfície da cerâmica, ou seja pela metalização da cerâmica; em seguida se faz a brasagem. A segunda se refere à brasagem direta desses materiais, usando um metal ou liga quimicamente ativos.

Vários fatores devem ser considerados na escolha de um processo de metalização e/ou brasagem, sendo que os principais se referem às particularidades do uso da junta, principalmente a temperatura e a natureza corrosiva do meio ambiente. O sucesso da brasagem depende da não existência de altos níveis de tensões residuais na junta, que por sua vez depende da diferença entre propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica), elásticas (módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson) e mecânicas dos materiais cerâmicos e metálicos envolvidos na junção. A temperatura de brasagem e as dimensões e forma da junta também influenciam nos níveis de tensões residuais na junta.

A tabela 2.2. apresenta um sumário dos métodos de metalização e brasagem. O método Mo-Mn de metalização (nº 8 na tabela 2.2), limitado aos óxidos, é um dos mais usados para a obtenção de junções entre a alumina (Al_2O_3) e materiais metálicos [1-2].

A tabela 2.3. apresenta algumas propriedades de materiais cerâmicos e metálicos. Nota-se que os materiais cerâmicos possuem, no geral, menores coeficientes de expansão térmica quando comparados aos metais. O nitreto de silício é um dos materiais cerâmicos que apresenta as maiores dificuldades de "soldagem" aos metais devido principalmente ao seu baixo valor do coeficiente de expansão térmica, mesmo quando comparado às outras cerâmicas estruturais. Por exemplo, o coeficiente de expansão térmica do nitreto de silício está entre 2 e $3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ao passo que para os aços estruturais está acima de $14 \times 10^{-6} K^{-1}$. Para se ter uma noção desse problema, quando o nitreto de silício e o aço são "soldados" diretamente a 1273 K, o simples resfriamento à temperatura ambiente produz 1% de desajuste na dimensões, o que é suficiente para causar altos níveis de tensões residuais.

Tabela 2.2. Sumário dos métodos de metalização e brasagem [2].

No.	TIPO DE CAMADA METALIZADA	CERÂMICAS ADEQUADAS	MATERIAIS DE METALIZ.	TEMP. DE METALIZ., ATMOSFERA	CAMADAS ADICIONAIS REQUERIDAS	METAIS DE ADIÇÃO
1	Ag, Ag/Pt	alguns vidros e cerâmicas	misturas de $PtCl_4$, Ag_2O , Ag e Pt	500-900 °C, ao ar	não	Sn, Pb
2	Ag, Ag/Pt + vidros	alguns vidros e cerâmicas	misturas de $PtCl_4$, Ag_2O , Ag e Pt + < 20% de vidro mole	500-900 °C, ao ar	Ag, Ag/Pt	Sn, Pb
3	Ag + óxido de cobre	várias	$Ag_2O + CuO$, Cu_2O	> 940 °C, ao ar	Ag, Ag/Pt	Sn, Pb
4	Mo + Ag	várias	Mo + ~ 10% de Ag_2O	1300 °C, em H_2 seco	Ni	Cu, Cu/Ag, Ag
5	Mo + vidro	várias	Mo + 10-20% vidro	1200-1300°C, em H_2 seco	Ni	Cu, Cu/Ag, Ag
6	Ni + vidro	várias	$NiO + \sim 10\%$ de vidro	1300°C, em H_2 seco	-	Cu, Ag
7	Cu, ligas de Cu	Várias	$CuO +$ óxidos dos elementos de liga	1100°C, ao ar + 900 °C em H_2	não	-
8	W + Mo (+Mn ou Fe)	BeO , Al_2O_3	W + Mo (+ compostos a base de Mn e Fe)	1450-1650°C, em H_2 úmido	Ni	Cu/Ag, Au/Cu
9	Ti ou Zr (metais ativos)	óxidos e alguns não óxidos	Ti e Zr, ou TiH_4 , ZrH_4 ou outros compostos	> 1000°C, em atmosfera inerte	não	Zr, Ti
10	Mo + Ti	Alumina pura	Mo + TiN ou TiC	1450-1900°C, em H_2 úmido	Ni	Cu/Ag

2.2. Difusão ("Diffusion Bonding")

A obtenção de junções entre materiais cerâmicos e metálicos pelo processo de difusão envolve a colocação de uma folha metálica entre esses materiais, que são mantidos sob pressão a uma temperatura pouco abaixo da temperatura de fusão da folha. A literatura técnico-científica descreve várias possibilidades para o processo de difusão, com condições de pressão variando de 1 a 100 MPa, tempos de 1 a 10^4 segundos e temperaturas de 0,50 a 0,98 da temperatura de fusão da folha metálica. Altas pressões e tempos longos produzem juntas de boa qualidade, mas o fator de maior importância é a temperatura do processo de difusão [6, 9-13].

O principal requisito do método de difusão é que as superfícies a serem soldadas devem ser planas ou com curvatura uniforme. O acabamento superficial dessas superfícies influencia a resistência mecânica final da junta; no geral superfícies altamente polidas são prejudiciais [2], mas no caso de difusão de alumina com alumina usando uma folha de alumínio Derby [8] observou que a resistência mecânica é maior no caso da superfície lapidada com diamante - $R_a = 0,4 \mu m$ - do que para o caso de uma superfície mais grosseira - $R_a = 1,4 \mu m$.

Existem várias combinações entre metais e cerâmicas que são possíveis para o processo de difusão. Alumínio pode ser usado para soldar alumina com ligas metálicas com coeficiente de expansão térmica similar à alumina; carbeto de silício pode ser soldado a alguns metais usando uma folha de platina ou níquel; carboneto de tungstênio com aço usando folhas de níquel ou cobalto; zircônia e zircônia usando paládio; nitreto

de silício e nitreto de silício usando níquel e cobre; nitreto de silício e cobre usando alumínio; etc [2, 6, 7, 48]. A tabela 2.4 apresenta alguns desses sistemas.

Tabela 2.3. Propriedades selecionadas de alguns materiais cerâmicos e metálicos [9, 25].

MATERIAL	TEMP. DE FUSÃO (°C)	COEF. DE EXP. TÉRMICA (K ⁻¹ x10 ⁻⁶)	RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)	EN. SUPERF. - SÓLIDO (Jm ⁻²)
Al ₂ O ₃	2050	7,6	2940	0,9
3 Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂	1870	5,5	-	-
BeO	2530	7,6	786	1,0
SiO ₂	1710	22,2 (α); 0,5 vítreo	-	0,1-0,3
ZrO ₂	2960	6,5	2070	0,6
B ₄ C	2350	4,8	2900	-
TiC	3140	7,7	~100	1,2
WC	2777	4,9	-	2,8
C	3652	7,8	-	-
TiN	2900	-	-	0,7
Si ₃ N ₄	1900	2,1	-	-
SiC	2250	3,2	-	-
HfB ₂	3200	5,3	-	-
Al	660	23,5	45	1,1
Cu	1083	17,0	209	1,7
Fe	1536	12,1	-	2,1
Ni	1455	13,3	317	1,8
Mo	2615	5,1	435	-
Nb	2467	7,2	240	-
W	3387	4,5	550	-

2.3. Formação da Interface

A interface entre materiais cerâmicos e metálicos é, no geral, classificada de três maneiras: a) uma interface abrupta sem camada de difusão; b) uma interface abrupta com uma camada de difusão; c) uma interface com uma camada onde houve reação e formação de certos tipos de compostos. As camadas de difusão e reação ocorrem extensivamente em metais mas muito pouco em cerâmicas, porque a difusão atômica ocorre com maior facilidade em metais do que em cerâmicas.

Existem dois principais fatores que determinam as características da ligação interfacial: a) ligação atômica e b) coerência da rede cristalina. Interfaces metal/cerâmica tem descontinuidades estruturais especialmente no estado eletrônico, isso porque as cerâmicas possuem somente ligações covalentes ou iônicas. A molhabilidade ou reatividade pode ser definida pelo perfil resultante de uma gota líquida sobre um substrato horizontal, como indicado na figura 2.1. O molhamento ocorre quando o ângulo de contato - θ - é menor do que 90°. A energia interfacial (γ_{cm}), entre a gota metálica (líquido) e o substrato cerâmico (sólido), é derivada a partir de θ e das energias superficiais da cerâmica (γ_c) e do metal (γ_m) usando a equação de Young-Dupre.

$$\gamma_c = \gamma_{cm} + \gamma_m \times \cos \theta$$

(2.1)

Tabela 2.4. Algumas condições de difusão entre materiais metálicos e cerâmicos.

SUBSTRATO	METAL	CONDIÇÕES DE DIFUSÃO				RES.MEC. DA JUNTA (MPa)	REF.
		TEMPER. (°C)	TEMPO (h)	PRESSÃO (MPa)	ATM.		
Al ₂ O ₃	Al	600	0,5	50	vácuo	30	8
	Al	625	0,5	50	vácuo	-	13
	Al	600	0,3	8,5	vácuo	90	9
	Cu	980	0,4	8,5	vácuo	46	9
	Fe	1375	0,08	1	H ₂	200	41
	Ta	1400	4	10	vácuo	27	9
Safira	Nb	1575	1	15	vácuo	120	11
	Ni	1100	2	64	vácuo	64	39
	Cr	1100	2	32	vácuo	79	40
ZrO ₂	Pd	1100	vários	10	vácuo	200-400	6
	Pd	1050	vários	10	vácuo	100-300	6
SiC	Ni	900	2	10	vácuo	-	48
Si ₃ N ₄	Ni	1000	2	10	vácuo	270	48
	Ni	1100	2	10	vácuo	-	48

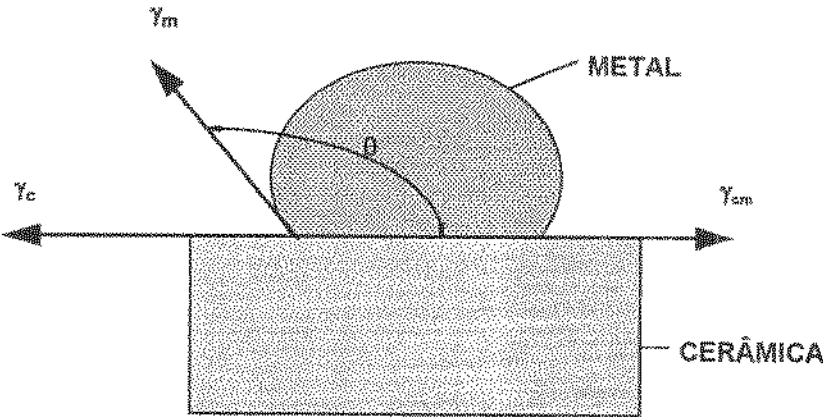


Figura 2. 1. Configuração da gota metálica sobre o substrato cerâmico.

No geral as cerâmicas são pouco "molhadas" pelos metais líquidos, mas os metais são molhados por vidros (óxidos fundidos) devido aos altos níveis de energia superficial dos metais quando comparados com as cerâmicas (tabela 2.3) [9, 14-17]. A pobre molhabilidade das cerâmicas é devido principalmente à ligação atômica característica não metálica, sendo que o movimento eletrônico é restringido pela natureza iônica ou covalente de suas redes. Assim, a criação de uma interface metal/cerâmica causa uma descontinuidade eletrônica e pode requerer mais energia do que a formação de uma superfície cerâmica, resultando em não molhabilidade. Enquanto a natureza e a severidade da descontinuidade varia para cada combinação de material cerâmico e metálico, há alguma evidência de similaridade no comportamento de molhamento de cerâmicas congêneres, sugerindo que a ionicidade é particularmente

detrimental [9]. A energia necessária para a formação de uma nova interface entre duas superfícies, ou seja, o trabalho de adesão (W_a), é dada por:

$$W_a = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_{cm} \quad (2.2)$$

$$W_a = \gamma_m(1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

A equação (2.3) mostra que W_a varia de acordo com θ . Em outras palavras, o ângulo de contato (θ) dá informações sobre a magnitude da ligação interfacial.

Kingery e Humenik [18] apontaram, em 1954, que há uma correlação aparente de comportamento de molhamento com a reatividade sólido-líquido para óxidos iônicos. McDonald e Eberhart [19] verificaram que há uma relação linear entre o trabalho de adesão (W_a) e a variação de energia livre de formação de óxidos metálicos como mostrado na figura 2.2. É aparente que os metais podem produzir fortes ligações interfaciais. Com base neste ponto de vista, pode-se dizer, então, que os metais ativos, como titânio e zircônio, formam boas ligações com cerâmicas, podendo assim serem usados como camadas intermediárias ou elementos de liga ativos em ligas para brasagem.

Trabalho de adesão, J/ m²

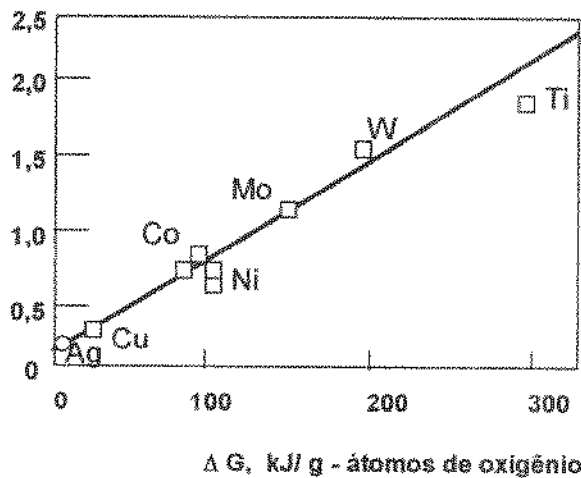


Figura 2.2. Relação entre o trabalho de adesão sobre a superfície de alumina e a variação de energia livre padrão de formação de óxido para vários metais em vácuo [19].

2. 4. Microestrutura da Interface

No geral, as microestruturas interfaciais entre materiais cerâmicos e metálicos são divididas em três grupos, dependendo do processo de reação. No primeiro grupo estão as interfaces formadas por brasagem com ligas ou metais ativos. No segundo grupo estão as interfaces formadas por reação eutética entre os elementos da cerâmica e do metal. No último grupo estão as interfaces formadas por reações no estado sólido sob ação de pressão. Neste item haverá a preocupação de revisão apenas do primeiro grupo.

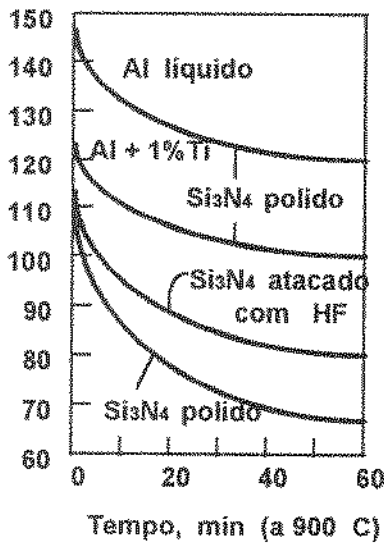
As ligas metálicas ativas para brasagem são ligas que contêm elementos ativos. Os exemplos típicos são: a liga eutética Ag-Cu com a adição de 1 a 10%, em peso, de Ti ou Zr; a liga eutética Cu-Ti [1, 20, 28]; Ni-Ti [1]; Co-Ti [1]; alumínio puro e Al-Ti [29-32]. Torna-se importante salientar que existe uma concentração ótima de elementos ativos

porque estes formam, em alguns casos, compostos com os outros elementos de liga e as cerâmicas que aumentam a fragilidade da junta obtida pela brasagem [20].

Loehman e colaboradores [3] observaram que os metais reativos e as ligas que os contêm reagem com o nitreto de silício. Essas reações formam compostos químicos em equilíbrio na interface que contribuem com a aderência. A figura 2.3 compara a variação do ângulo de contato (θ) com o tempo para alguns metais e ligas metálicas sobre o nitreto de silício. Os metais e ligas não reativos não molham nem aderem ao substrato de Si_3N_4 . Alumínio e ligas A-Cu-Ti reagem. A adição de Ti às ligas Ag-Cu torna as mesmas ativas; forma zonas de reação relativamente espessas e juntas bastante resistentes [1, 3].

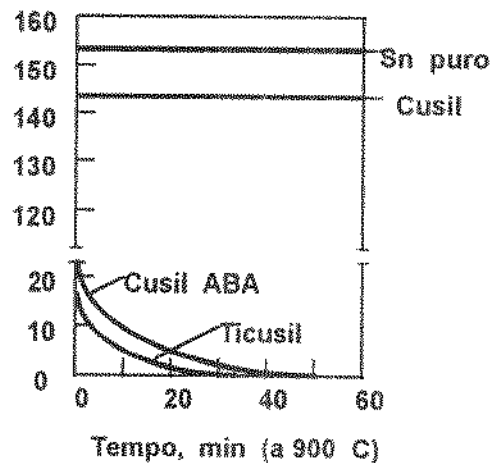
O contato de metais com o nitreto de silício em altas temperaturas leva à formação de novas fases na interface. Os produtos de reação dessas novas fases são, na maioria dos casos, compostos binários a base de silício ou nitrogênio ("silicidas" ou "nitrides"), ou em alguns casos, estruturas complexas como $Si_3N_4 / TiN / Ti_2Si_5 / Ti$ ou $Si_3N_4 / Nb_2N / Nb_5Si_3 / Nb$ [5, 21-24]. A tabela 2.5 mostra as fases que podem coexistir em equilíbrio com o Si_3N_4 em temperaturas sub-solidus; essas fases foram extraídas dos diagramas de fase ternários dos sistemas Metal-Si-N [5]. O desajuste térmico entre os "silicidas" ou os "nitrides" e o nitreto de silício é geralmente da mesma ordem de grandeza do metal e nitreto de silício (tabela 2.6). Assim, do ponto de vista de desajuste térmico, a resistência mecânica da junta Si_3N_4 /metal não é muito sensível à formação da zona de reação na interface. Entretanto, a fragilidade, da coexistência dessas fases binárias ou ternárias com o nitreto de silício, é consideravelmente maior do que o metal e/ou a cerâmica puros.

Ângulo de contato, graus



(a)

Ângulo de contato, graus



(b)

Figura 2.3. Variação do ângulo de contato com o tempo (a) para o alumínio e a liga Al-1%Ti sobre o nitreto de silício com diferentes tratamentos superficiais e (b) para o Sn e as ligas Cu-Ag e Cu-Ag-Ti sobre o nitreto de silício [3].

Os produtos de reação para o caso da brasagem do nitreto de silício com ligas Ag-Cu-Ti são o nitreto de titânio (Ti_3N_5) e o Ti_2Si_5 . Sob certas condições a camada de Ti_3N_5 consiste de grãos finos adjacentes ao nitreto de silício com espessura bastante

pequena, da ordem de 1000 Å° [1]. Por outro lado, o composto Ti_2Si_3 , consiste principalmente de Ti_2Si_3 , e apresenta espessuras maiores - ver figuras 2.4 e 2.5. A figura 2.4 mostra uma microestrutura interfacial típica decorrente da brasagem de nitreto de silício com ligas Ag-Cu-Ti e a figura 2.5 mostra um perfil de composição típicos dessas interfaces.

O processo de brasagem com metais ativos admite várias modificações; por exemplo, a brasagem com ligas Ag-Cu de nitreto de silício previamente metalizado com titânio ou zircônio ou a brasagem com folhas (laminadas) intercaladas de Ti e Ag-Cu; as microestruturas resultantes nesses casos são basicamente as mesmas mostradas nas figuras 2.4 e 2.5 [1, 49].

O alumínio também é um elemento ativo em algumas cerâmicas, como visto anteriormente. Ning et alii [29] identificaram, por microscopia eletrônica de transmissão analítica, uma camada de reação bastante fina (~5.000 Å°) na interface entre o nitreto de silício e o alumínio. Esta camada consiste de duas regiões: uma camada amorfa em contato com o alumínio e a outra em contato com o nitreto de silício e formada por pequenas partículas com diâmetro inferior a 100 Å°. A camada amorfa em contato com o alumínio contém basicamente Al, Si e O e a outra camada contém, provavelmente, estruturas do tipo β - sialon [29].

Tabela 2.5. Fases sólidas em equilíbrio com o nitreto de silício (sob argônio) [5].

SISTEMA TERNÁRIO	TEMPERATURA, K	FASES EM EQUILÍBRIO
Ce-Si-N	1273	CeN, $CeSi_{2-x}$, $CeSi_2$
Ti-Si-N	1273	TiN, TiN_2
Zr-Si-N	1273	ZrN, $ZrSi_2$, $ZrSi_3$
Zr-Si-N	1573	ZrN, $ZrSi_2$
Hf-Si-N	1273, 1573	HfN, $HfSi_2$
V-Si-N	1273	VN, V_3N_4 , $V_6Si_3N_{1-x}$, VSi_2
Nb-Si-N	1273	NbN, Nb_3N_4 , Nb_2N , Nb_5Si_3 , $NbSi_2$
Ta-Si-N	1273	TaN, Ta_3N_4 , Ta_5Si_3 , $TaSi_2$
Cr-Si-N	1273	Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi$, $CrSi_2$
Cr-Si-N	1673	Cr_5Si_3 , $CrSi$, $CrSi_2$
Mo-Si-N	1273, 1673	Mo_5Si_3 , $MoSi_2$
W-Si-N	1273	W, W_5Si_3 , WSi_2
W-Si-N	1673	W_5Si_3 , WSi_2
Mn-Si-N	1273	$MnSiN_2$, Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi$, $MnSi_{2-x}$
Re-Si-N	1273	Re, $Re_{17}Si_9$, $ReSi_2$
Re-Si-N	1673	$Re_{17}Si_9$, $ReSi_2$
Fe-Si-N	1173	Fe, Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2$
Fe-Si-N	1423	Fe (solução sólida), Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2$
Ru-Si-N	1273, 1473	Ru, Ru_5Si_3 , $RuSi$, Ru_2Si_3
Ru-Si-N	1520	$RuSi$, Ru_2Si_3
Co-Si-N	1273	Co, Co_2Si , $CoSi$, $CoSi_2$
Ni-Si-N	1173	Ni, Ni_3Si , Ni_5Si_3 , Ni_2Si , Ni_5Si_2 , $NiSi$, $NiSi_2$

Tabela 2.6. Diferença entre o coeficiente de expansão térmica do nitreto de silício e alguns metais, nitretos (M_3N_4) e compostos a base de silício (M_3Si_y), calculados com $\alpha_{Si_3N_4} = 3,2 \times 10^{-6} K^{-1}$, entre a temperatura ambiente e 1200K [5].

METAL	$\Delta\alpha \times 10^6 (K^{-1})$			
	$M-Si_3N_4$	$M_3Si-Si_3N_4$	$M_3Si_3(N)-Si_3N_4$	"Nitride"- Si_3N_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 ^(a)	-	-
Co	13,1	13,4 ^(a)	-	-
Ni	10,1	11,6 ^(b)	-	-

(a) - temperatura ambiente; (b) - alta temperatura.

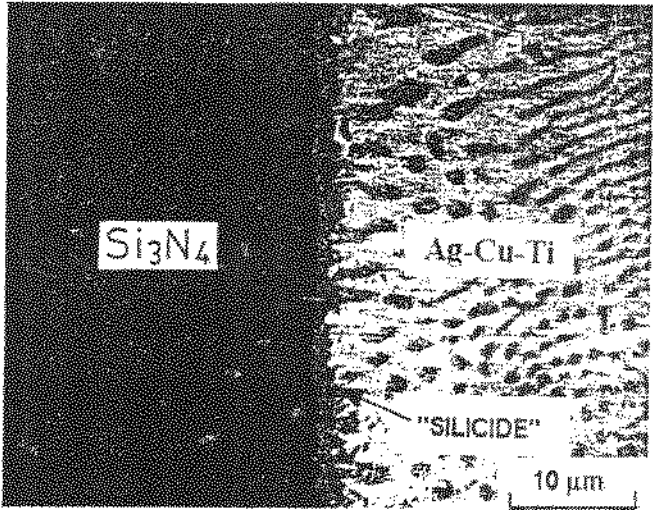


Figura 2.4. Microestrutura interfacial entre Si_3N_4 / Ag - Cu - Ti; a reação ocorreu a 1173 °C por 10 minutos a vácuo (SEM). A camada de "silicide", apesar de fina, pode ser observada, mas a de "nitride" não é possível [1].

Iseki e colaboradores [30] mostraram que há formação de carbeta de alumínio (Al_4C_3) na interface entre carbeta de silício (SiC) sinterizado e alumínio; em contraste essa fase de carbeta de alumínio não foi encontrada na interface entre carbeta de silício obtido por reação do silício compactado ("reaction bonding" ou "reaction sintering") e alumínio. A figura 2.6 mostra um diagrama esquemático dessas interfaces.

O fato de sialon e alumina amorfa (ambos contêm oxigênio) serem formados por reação indica a importância da pressão parcial de oxigênio durante a brasagem; nitreto de silício é conhecido como um material não molhável pelo alumínio líquido, mas a presença de oxigênio na reação pode promover a molhabilidade [32-34].

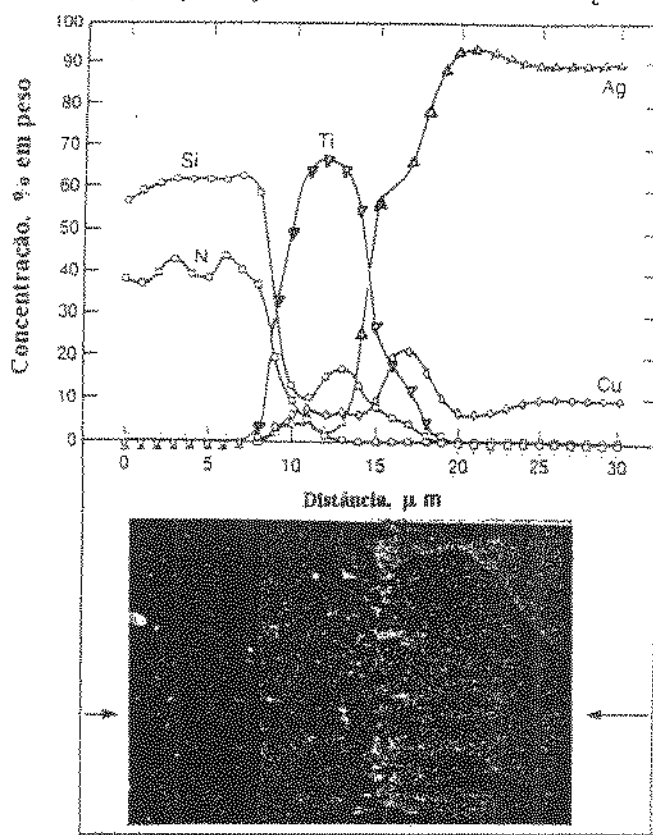


Figura 2.5. Perfil de composição da interface entre Si_3N_4 e Cusil ABA (65Ag-33,5Cu-1,5Ti); brasagem nas condições 1173 K por 60 minutos sob uma pressão de O_2 de 0^{-16} atm [3].

Adicionalmente aos metais e ligas ativas para brasagem, o nitreto de silício pode ser "soldado" com silicatos reativos. Apesar dessa técnica se encontrar em um estado bastante inicial de desenvolvimento, ela pode produzir juntas bastantes resistentes (da ordem de 450 MPa) à temperatura ambiente [35, 36].

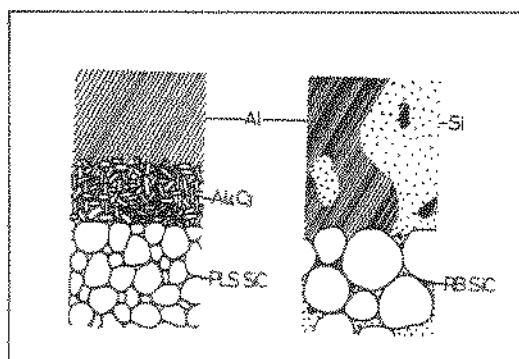


Figura 2.6. Diagramas esquemáticos de interfaces SiC/Al. PLS-SiC significa carbeto de silício sinterizado na ausência de pressão e RB-SiC carbeto de silício obtido por "reaction bonding" [30].

2.5. Comentários Finais

O processo de brasagem é um método importante para se obter juntas metal/cerâmica, pois é relativamente simples, de custo médio, apresenta boa vedação de vácuo e níveis de resistência mecânica e resistência ao calor razoavelmente altos.

Os metais ativos zircônio e titânio formam boas ligações químicas com as cerâmicas em geral e, em particular com o nitreto de silício. A adição de titânio às ligas prata-cobre torna as mesmas ativas e forma com o nitreto de silício zonas de reação relativamente espessas e juntas bastante resistentes. Assim, as ligas Ag-Cu-Ti são bastante indicadas para brasagem de nitreto de silício.

Os produtos de reação formados no sistema Ag-Cu-Ti / Si_3N_4 são compostos a base de silício e nitrogênio - silicetos ou nitretos ("silicides" ou "nitrides") -, compostos esses que possuem níveis de desajuste de propriedades térmicas, com o nitreto de silício, relativamente grandes, o que contribue com a fragilização da junta.

2.6. Referências Bibliográficas

1. SUGANUMA, K. et alii. *An. Rev. of Mater. Sci.*, v. 18, p. 47-73, 1988.
2. MORREL, R. *Handbook of properties of ceramics*. London, HMSO, 1985, p. 267-279.
3. LOEHMAN, R. E. et alii. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n.3, p. 552-558, 1990.
4. NICHOLAS, M. G. et alii. *Materials Dev. Division* (UK), 1984.
5. SCHUSTER, J. C. et alii. *Mater. Sci. & Eng.*, A 105/106, p. 201-206, 1988.
6. DERBY, B. et alii. *Fracture of metal/ceramic interfaces*. University of Oxford, 1990.
7. LANCASTER, J. F. *Metallurgy of welding*. 4th Ed., London, Allen & Unwin, 1987.
8. DERBY, B. *Ceramic microstructures 86*. Ed. J. Pask and A. G. Evans, 1986.
9. NICHOLAS, M. G. et alii. *Mater. Sci. & Technology*, v. 1, p. 657-665, Sep., 1985.
10. KLUMP, J. T. *Boll. Am. Ceram. Soc.*, v. 51, p. 683-688, 1972.
11. MOROZUMI, S. et alii. *J. of Mater. Sci.*, v. 16, p. 2137-2144, 1981.
12. HEIDT, G. and HEIMKE, G. *J. of Mater. Sci.*, v. 10, p. 887-895, 1975.
13. NICHOLAS, M. G. and CRISPIN, R. M. *J. of Mater. Sci.*, v. 17, p. 3347-3360, 1982.
14. RAMQVIST, L. *Int. J. Powder Metall.*, v. 1, n.4, p. 2, 1965.
15. BRENNAN, J. J. and PASK, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 56, p. 58-62, 1973.
16. NAGESH, V. K. et alii. *J. of Mater. Sci.*, v. 18, p. 2173-2180, 1983.
17. JONES, H. *Metals Science Journal*, v. 5, p. 15-18, 1971.
18. HUMENIK, M. and KINGERY, W. D. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 37, p. 18-23, 1954.
19. McDONALD, J. E. and EBERHART, J. G. *Trans. AIME*, v. 233, p. 512-517, March, 1965.
20. NICHOLAS, M. G. et alii. *J. of Mater. Sci.*, v. 15, p. 2197-2206, 1980.
21. SUGANUMA, K. et alii. *Mater. Sci. Technol.*, v. 2, p. 1156-1161, 1986.
22. SUGANUMA, K. et alii. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 66, p. C-117, 1983.
23. ORENT, T. W. et alii. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1, p. 844, 1983.
24. NAKA, M. et alii. *J. of Mater. Sci. Lett.*, 5, p. 855, 1986.
25. TOTTLE, C. R. *An encyclopedia of metallurgy and materials*. The Metals Society, 1984.
26. DALGLEISH, B. J. *Acta Metall.*, v. 36, n. 8, p. 2029-2035, 1988.

27. MOODIE, A. F. and WARBLE, C. E. Philos. Mag., v. 35, p. 201-211, 1977.
28. ISEKI, T. et alii. Am. Ceram. Bull., v. 64, p. 322-324, 1985.
29. NING, X. S. et alii. Philos. Mag. Letter, v. 55, p. 93-97, 1987.
30. ISEKI, T. et alii. J. of Mater. Sci., v. 19, p. 1692-1698, 1984.
31. SUGANUMA, K. et alii. J. of Mater. Sci Lett., v. 4, p. 648-650, 1985.
32. SUGANUMA, K. et alii. J. of Mater. Sci., v. 22, p. 1359-1354, 1987.
33. NAKA, M. et alii. J. of Mater. Sci. Lett., v. 5, p. 696-698, 1986.
34. MILBERG, M. E. et alii. J. of Mater. Sci., v. 22, p. 2560-2568, 1987.
35. MECARTNEY, M. L. et alii. J. Am. Ceram. Soc., v. 68, n. 9, p. 472-478, 1985.
36. TSAI, R. L. and RAJ, R. J. Am. Ceram. Soc., v. 65, n. 5, p. 270-274, 1982.
37. DERBY, B. and WALLACH, E. R. Met. Sci., v. 16, p. 49, 1982.
38. HILL, H. and WALLACH, E. R. In Proc. Conf. on Diffusion Bonding, London, The Metals Society, Paper 1, March 1984.
39. CALOW, C. A. and PORTER, I. T. J. of Mater. Sci., v. 6, p. 156, 1971.
40. CALOW, C. A. et alii. J. of Mater. Sci., v. 6, p. 150, 1971.
41. KLOMP, J. T. Ceramic Science, v. 5, p. 501, 1970.
42. BAILEY, F. P. et alii. J. of Mater. Sci., v. 13, p. 1045-1052, 1978.
43. ALLEN, R. V. et alii. J. of Mater. Sci., v. 18, p. 2835-2843, 1983.
44. ALLEN, R. V. et alii. Advanced Ceramic Science and Technol. of Zirconia, v. 2, p. 537-543, 1984.
45. De BRUIN, H. J. Nature, v. 272, p. 712-713, 1978, p.
46. KOIZUME, M. et alii. High Tech. Ceramics. Ed. P. Vicenzini, Amsterdam, Elsevier, 1987, p. 1033-1042.
47. FERRO, A. C. and DERBY, B. Interaction between Al alloy brazes and SiC. University of Oxford, 1990.
48. MATSUSHITA, Y. et alii. Interface reactions during metal/ceramic diffusion bonding. University of Oxford, 1990.
49. AKSELSSEN, O. M. Review - Advances in brazing of ceramics. J. of Mater. Sci., v. 27, p. 1989-2000, 1992.
50. AKSELSSEN, O. M. Review - Diffusion bonding of ceramics. J. of Mater. Sci., v. 27, p. 569-579, 1992.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E DA TENACIDADE À FRATURA

Várias são as propriedades mecânicas de interesse para os materiais cerâmicos estruturais e de junções metal/cerâmica. No geral a aplicação define as propriedades de interesse. Neste trabalho haverá a preocupação apenas com o módulo de ruptura (MOR) e a tenacidade à fratura.

3.1. Módulo de Ruptura (MOR) de Cerâmicas

O módulo de ruptura é uma medida da resistência mecânica, sendo um dos parâmetros mais usados no caso de materiais cerâmicos e junções entre cerâmicas e cerâmicas e entre cerâmicas e metais. É normalmente determinado a partir de ensaios de flexão com corpos de prova de seção retangular apoiados em três ou quatro pontos. No geral, o ensaio a partir de corpos de prova apoiados em quatro pontos é o mais usual e, inclusive, normalizado em alguns países, como por exemplo a norma JIS R 1601 (Japão). A figura 3.1 ilustra este ensaio. A resistência mecânica (MOR) é calculada usando a formulação derivada da resistência dos materiais e que para corpos de prova apoiados em quatro pontos é dada por:

$$\sigma_f = \frac{3P_{max}(S_1 - S_2)}{2BW^2} = \text{MOR} \quad (3.1)$$

onde σ_f é a tensão de fratura (módulo de ruptura), P_{max} é a carga de fratura e S_1 , S_2 , W e B estão indicados na figura 3.1.

As propriedades mecânicas das cerâmicas estruturais são, no geral, grandezas estatísticas. No caso do módulo de ruptura é usual caracterizar a dispersão através do módulo de Weibull, sendo este a tangente da reta ajustada (normalmente pelo método dos mínimos quadrados) nos pontos $\ln\{1/(1-f)\}$ em função do $\ln(\text{MOR})$; os dados do MOR são arranjados do menor para o maior e a probabilidade de falha (f) é determinada de acordo com um ordenador, por exemplo o ordenador $P=i/(n+1)$, onde n é o número de medições realizadas e i a posição da i -ésima medição na sequência ordenada [1]. O método acima citado é uma aproximação; no geral, a probabilidade de falha é dada pela equação (3.2) [2].

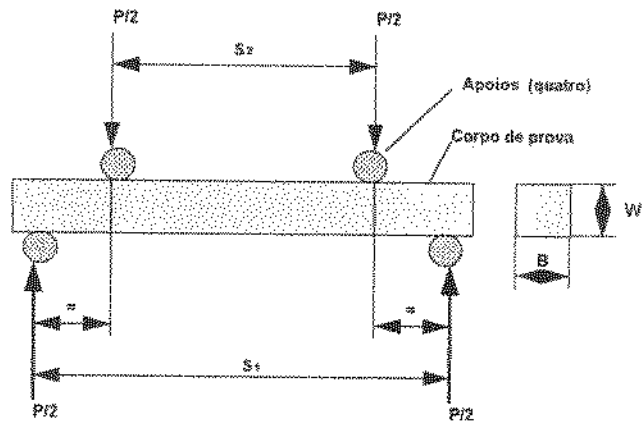


Figura 3.1. Configuração geométrica do corpo de prova no ensaio de flexão/quatro pontos, para a determinação do módulo de ruptura.

$$f = 1 - \exp \left\{ - \frac{V}{V_0} \left[\frac{(\sigma - \sigma_u)}{\sigma_0} \right]^b \right\} \tag{3.2}$$

onde V é o volume, σ é a tensão aplicada (uniforme) no volume V , σ_u é o limite inferior da tensão para produzir falha (hipotético), V_0 e σ_0 são constantes normalizadas e b o módulo de Weibull (constante). Além disso, o MOR varia significativamente com o volume do espécime. Katayame e Hattori [3] verificaram que o volume efetivo (equação (3.3)) é um dos principais fatores que devem ser levados em consideração na determinação da resistência mecânica do nitreto de silício; a figura 3.2 mostra a variação da resistência mecânica com o volume efetivo

$$V_e = \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_{max}} \right)^b dV \tag{3.3}$$

onde σ e σ_{max} são a tensão e a tensão máxima no volume considerado e b o módulo de Weibull.

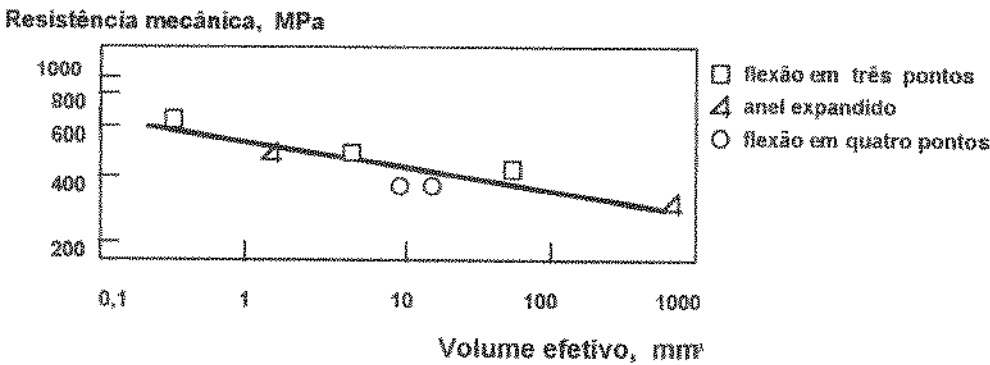


Figura 3.2. Influência do volume efetivo na resistência mecânica do nitreto de silício [3].

As dimensões mais usadas dos corpos de prova de cerâmicas estruturais, para a determinação do MOR, são $3 \times 3 \times 30 \text{ mm}^3$ ou $3 \times 4 \times 36 \text{ mm}^3$; este último é segundo a norma JIS R 1601.

3.2 Métodos de Determinação da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas Estruturais

A tenacidade à fratura é uma propriedade mecânica que representa a resistência à propagação de uma trinca no material. No caso dos materiais metálicos, que deram origem ao termo "tenacidade à fratura", a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{IC}) é o parâmetro mais importante de avaliação desta propriedade; assim, K_{IC} representa a resistência à propagação instável de uma trinca aguda no material, trinca esta obtida por fadiga na raiz de um entalhe previamente usinado no corpo de prova. Um aspecto bastante importante é que, no caso dos materiais metálicos, K_{IC} é uma propriedade intrínseca do material, ou seja, não depende de fatores geométricos. Já no caso dos materiais cerâmicos policristalinos a tenacidade à fratura depende do comprimento da trinca [4] e, para alguns materiais cerâmicos, da geometria do corpo de prova [5,6].

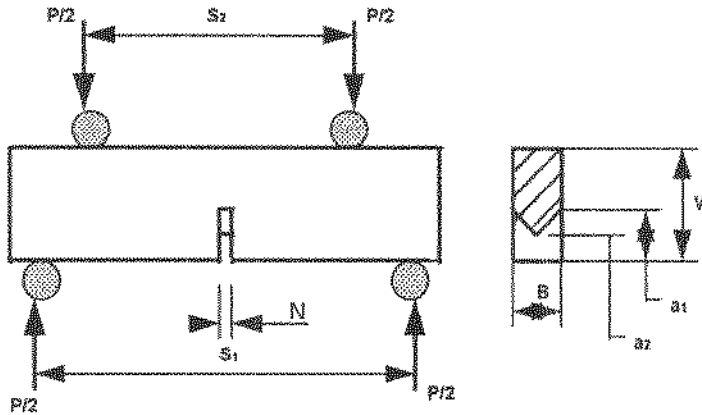
Existem, para o caso dos materiais metálicos, vários métodos normalizados para a determinação da tenacidade à fratura, com base bastante sólida e com ampla aceitação internacional. Já para o caso dos materiais cerâmicos não existe nenhum método normalizado, que tenha aceitação internacional, sendo que a avaliação da tenacidade à fratura destes materiais vem sendo feita por dois caminhos diferentes; o primeiro se refere à obtenção da mesma a partir de ensaios em corpos de prova com configuração geométrica definida e com base na metodologia da mecânica de fratura linear elástica; o segundo se refere à obtenção da tenacidade à fratura por outros métodos, sendo que os mais importantes são baseados nos ensaios de dureza (com penetradores de diamante dos tipos Knoop e Vickers) e na análise da superfície de fratura (fractografia) [27, 29].

3.2.1. Métodos Diretos de Determinação de K_{IC}

Os métodos diretos de determinação de K_{IC} se referem àqueles que utilizam corpos de prova com configuração geométrica definida. Várias são as configurações geométricas que podem ser usadas, sendo que as principais são: corpo de prova solicitado à flexão apoiado em três ou quatro pontos, com entalhes reto ou em V, corpo de prova solicitado à tração (várias possibilidades) - "compact tension, the double cantilever beam specimen, the tapered double cantilever beam specimen, etc" -, corpo de prova solicitado à torção - "the double torsion specimen" -, corpo de prova retangular, com uma trinca lateral e solicitado com uma cunha e corpo de prova de secção circular (ou quadrada) com entalhe em V profundo solicitado à tração [6-8, 41]. Nesses métodos, a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{IC}) é o valor crítico do fator intensidade de tensão em modo I, sendo calculada a partir da máxima carga e das equações derivadas da mecânica de fratura linear elástica.

Os ensaios nos quais os corpos de prova são solicitados à flexão (figura 3.3) são bastante populares para a determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) de materiais cerâmicos [7, 8, 41]. O corpo de prova com entalhe reto, quando solicitado em quatro pontos, é conhecido como "single edge notched beam" (SENB) [5-8, 27, 29, 41]. Esses métodos são bastante importantes porque o sistema de aplicação da carga e a configuração geométrica do corpo de prova são bastante simples. Um grande problema desses tipos de corpos de prova, como de outros tipos também, é a obtenção da pré-

trinca; este assunto específico será analisado no próximo item. Como uma primeira aproximação é usual usar um entalhe com uma serra ou fio impregnados de diamante, mas isto pode, algumas vezes, levar a resultados superestimados de K_{IC} pois este pode depender da espessura e raio da ponta do entalhe. De fato Bertolotti [9] observou, para a alumina, que K_{IC} é diretamente proporcional a ρ para $\rho > 0,07$ mm, onde ρ é o raio da raiz do entalhe. Um aspecto interessante, e que merece destaque, é que a simples usinagem do entalhe pode produzir trincas com dimensões tais que elimina a necessidade da etapa de obtenção da pré-trinca [10].

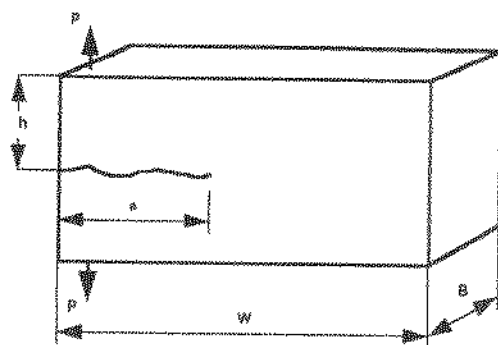


$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} \left(3,08 + 5,00\alpha_0 + 8,33\alpha_0^2 \right) \left(\frac{S_1 - S_2}{W} \right) \left[1 + 0,007 \left(\frac{S_1 S_2}{W^2} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)$$

onde $\alpha_0 = a_0 / W$ e $\alpha_1 = a_1 / W$.

Figura 3.3. Corpo de prova solicitado à flexão, apoiado em quatro pontos e com entalhe em V ("chevron-notched"), com o respectivo K_{IC} [6].

O ensaio "double cantilever beam" (DCB) foi um dos primeiros a ganhar popularidade na determinação de parâmetros de energia superficial de fratura e crescimento estável da trinca para vidros e cerâmicas (figura 3.4). Neste ensaio é possível obter K_I (fator de intensificação de tensão aplicado na ponta da trinca) como função da velocidade da trinca, principalmente quando é possível visualizar a frente de propagação da trinca como no caso de vidros [8]. Quando não é possível visualizar a frente da trinca, pode-se obter essa função ($K_I = f(\text{vel. da trinca})$) através da fixação do deslocamento (entre os pontos de aplicação da carga) e monitoramento da diminuição da carga com o crescimento da trinca; o comprimento da trinca para uma dada carga é calculado através da relação de "compliance" para a configuração geométrica específica. Esse tipo de ensaio (DCB), como também as suas variações, resultam em corpos de prova com K - constante, no qual K_I na ponta da trinca é independente do comprimento da trinca [8].

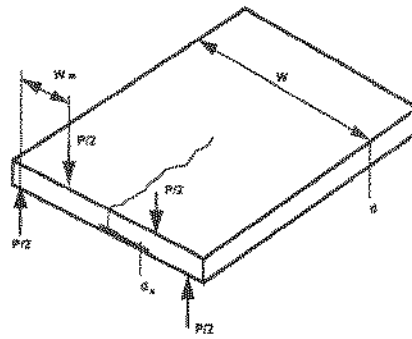


$$K_{IC} = 3,45 \frac{P_{max} a}{B h^{3/2}} \left(1 + 0,7 \frac{h}{a} \right)$$

Figura 3.4. Corpo de prova solicitado à tração ("the double cantilever beam specimen"), com o respectivo K_{IC} [7].

O ensaio "double torsion" é bastante atrativo, como no caso do ensaio de flexão, devido à facilidade de preparação dos corpos de prova e o uso de cargas compressivas. O corpo de prova é uma barra retangular, com comprimentos típicos da ordem de quatro vezes a largura e esquematizado na figura 3.5. Normalmente se faz um entalhe central no corpo de prova para orientar a propagação da trinca; o que pode ser evitado se o corpo de prova pode ser perfeitamente alinhado no dispositivo. Como nos outros casos, o corpo de prova deve ter uma pré-trinca antes da realização do ensaio K_{IC} . Neste caso é possível obter a pré-trinca usando uma baixa taxa de carregamento ou pelo aumento incremental da carga até um determinado ponto no qual a carga é mantida constante; a formação da pré-trinca é caracterizada por uma diminuição na carga que está associada ao crescimento da trinca. Após isto, remove-se a carga e, se necessário, mede-se o comprimento da pré-trinca.

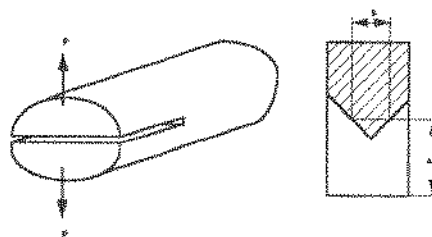
No método "double torsion" a configuração do carregamento, que produz o momento torsor no corpo de prova, é tal que gera K_I independente do comprimento da trinca para uma certa porção do comprimento do corpo de prova - por volta de uma largura do corpo de prova a partir de ambas as extremidades. Valores simplificados de K_{IC} ou K_I em função da velocidade são obtidos devido, em parte, à independência de K_I com o comprimento da trinca. A principal dificuldade associada com esse ensaio é que a trinca se propaga com a frente curvada, se estendendo mais na região onde há tensões normais de tração do que na região onde há tensões normais de compressão. Teoricamente, este problema levanta a questão: é a sollicitação da trinca exclusivamente K_I (modo I) ou existe uma componente adicional em modo III (K_{III})? A frente curva implica, também, em uma variação da velocidade da trinca e K ao longo desta frente. Entretanto, tem-se verificado experimentalmente que os valores de K_{IC} obtidos por esse método são bastante próximos dos valores obtidos por outros métodos, o que justifica a hipótese de carregamento predominantemente em modo I [8, 11-13]. Uma vantagem desse método, "double torsion", é que a geometria de carregamento faz com que a "compliance" varie linearmente com o comprimento da trinca, o que torna desnecessário a sua medição em ambientes hostis como elevadas temperaturas [14].



$$K_{IC} = P_{max} W_m \left[\frac{3(1+\nu)}{W d^3 d_n} \right]^{1/2} \quad \text{onde } \nu \text{ é o coef. de Poisson}$$

Figura 3.5. Corpo de prova com solicitação à torção ("the double torsion specimen"), com o respectivo K_{IC} [7].

O ensaio utilizando o corpo de prova mostrado na figura 3.6, barra compacta ("short rod" ou "short bar"), está sendo analisado pelo Comitê E-24 da ASTM para a determinação de K_{IC} para materiais metálicos (ASTM E 399), visando a utilização deste método para cerâmicas. O corpo de prova deste ensaio, que pode ter as formas circular ou retangular, contém um entalhe usinado profundo e na forma de V ("chevron"). O ensaio consiste na aplicação da carga de tração através de dispositivos especialmente construídos; a carga e o deslocamento da abertura da boca da trinca são monitorados e analisados de acordo com os métodos descritos por Barker [15, 16]. A trinca inicia na ponta do entalhe em V e, quando há condições nas quais se aplica a mecânica de fratura linearmente elástica, a propagação da trinca ocorre quando a carga é máxima. Os primeiros resultados mostraram uma boa concordância, para vários materiais, com valores baseados na ASTM E 399 - 83 [4]. As principais vantagens desse método são os corpos de prova, que são pequenos e com geometria simples e, o que é bastante importante, não há necessidade da pré-trinca, o que é particularmente interessante no caso de materiais cerâmicos. A pré-trinca é gerada automaticamente durante o ensaio de tenacidade à fratura, por propagação estável da trinca, antes de se atingir a máxima carga; além disso, não há necessidade de se medir o comprimento da trinca sobre a superfície de fratura do corpo de prova após a realização do ensaio [16].



$$K_{IC} = A P_{max} B^{-3/2}, \quad \text{onde } A=22 \text{ (constante de calibração), } P_{max} \text{ é a carga máxima e } B \text{ o diâmetro do corpo de prova.}$$

Figura 3.6. Corpo de prova de seção circular com um entalhe em V ("chevron") profundo, com o respectivo K_{IC} [4].

3.2.2. Métodos de Obtenção de Pré-trincas

Os métodos de obtenção de pré-trincas em corpos de prova do ensaio de tenacidade à fratura devem ser realizados de maneira a introduzir uma trinca aguda no corpo de prova com configuração geométrica e dimensões adequadas à posterior realização do ensaio. Uma pré-trinca significa uma trinca aguda, ou seja, uma trinca com raio da ponta tendendo a zero. No caso dos materiais metálicos esta pré-trinca pode ser obtida por carregamento cíclico, em um corpo de prova previamente entalhado, com o fator de intensificação de tensão associado à máxima carga (K_{fmax}) menor do que K_{IC} , o que leva à nucleação e propagação de uma trinca por fadiga a partir da raiz do entalhe usinado. É possível, assim, obter pré-trincas com dimensões e configuração geométrica adequadas, sendo que as condições gerais de carregamento cíclico para a obtenção desta pré-trinca são estabelecidas nas normas técnicas associadas aos ensaios de tenacidade à fratura. Torna-se interessante salientar que existe uma relação bem definida entre a taxa de propagação da trinca (da/dN) e a faixa de variação do fator de intensidade de tensão (ΔK) para os materiais metálicos; essa relação, proposta primeiramente por Paris, é normalmente expressa por $da/dN=C(\Delta K)^m$ onde C e m são constantes que dependem do material e do meio ambiente.

Estudos recentes tem mostrado que as principais cerâmicas estruturais (zircônia parcialmente estabilizada, alumina e nitreto de silício) são sensíveis ao carregamento cíclico, apresentando um valor do expoente m da equação de Paris ($da/dN=C(\Delta K)^m$) na faixa de 21 a 42, sendo assim da ordem de 10 vezes maior do que os valores encontrados para os metais (entre 2 e 4) [20, 21]. Isso mostra que, para materiais cerâmicos, pequenas variações de ΔK levam a altos valores de da/dN , o que torna o controle do crescimento da trinca bastante difícil. Além disso o nível de ΔK_{TH} (valor de ΔK abaixo do qual a propagação da trinca por fadiga mecânica praticamente não ocorre) para os materiais cerâmicos é da ordem de 50% de K_{IC} [20], sendo também da ordem de 10 vezes maior do que os valores encontrados para os materiais metálicos, onde ΔK_{TH} é da ordem de 5 a 10% de K_{IC} . Isso dificulta o controle da iniciação da trinca de fadiga no caso dos materiais cerâmicos.

Muitos materiais cerâmicos são suscetíveis à fadiga estática, que representa o fenômeno do crescimento subcrítico da trinca (crescimento estável da trinca com níveis de K_I inferiores a K_{IC}) quando o material é solicitado com tensões normais de tração estáticas. No caso dos metais o meio ambiente e a temperatura exercem grande influência e este fenômeno é conhecido como propagação da trinca assistida pelo meio (mecanismos de corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e fragilização por metal líquido). No caso de materiais cerâmicos ocorre vários mecanismos inclusive o de corrosão sob tensão. Por exemplo os vidros à base de silicatos apresentam este fenômeno à temperatura ambiente e na presença de umidade. No caso das cerâmicas estruturais este fenômeno tende a ser mais pronunciado com o aumento da temperatura ou tensão e com a presença de fases vítreas [10]. Este fenômeno faz com que seja possível, então, obter pré-trincas em materiais cerâmicos pelo carregamento estático do corpo de prova previamente usinado em um meio agressivo, com níveis de K_I inferiores a K_{IC} . Mas o controle do comprimento da trinca dificulta bastante esta operação.

A figura 3.7 mostra o método do carregamento com uma cunha e aplicação de tensões normais de compressão para promover a imobilização da propagação da trinca. Este processo pode resultar em deflexão da trinca, durante a imobilização, que leva a uma grande dispersão dos resultados de tenacidade à fratura obtidos posteriormente [7].

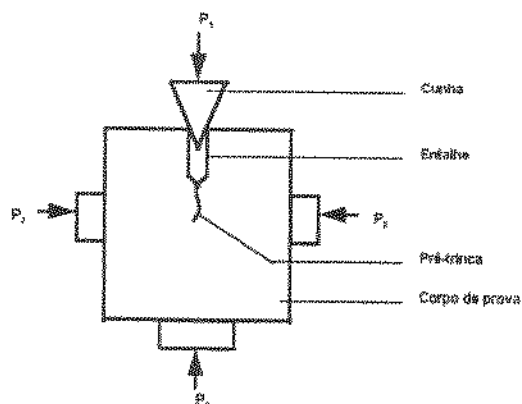


Figura 3.7. Configuração do sistema de aplicação de tensões compressivas na frente do entalhe usinado para promover a imobilização da trinca durante a etapa de obtenção da pré-trinca.

Uma outra técnica que pode ser usada na obtenção da pré-trinca é por choque térmico. Bertolotti [9] obteve, em alumina, pré-trincas pelo direcionamento de uma pequena chama de gás na raiz de um entalhe previamente usinado e posterior resfriamento brusco com um jato de água fria. Esta técnica tem sido pouco usada apesar da simplicidade, sendo que o principal problema se refere ao controle do ciclo de aquecimento e resfriamento.

A pré-trinca pode ainda ser obtida em materiais cerâmicos pela utilização de um penetrador. Neste caso existem duas possibilidades: a primeira é pela utilização de um penetrador do tipo Knoop ou Vickers e a outra pela utilização de um penetrador especialmente construído para esse fim. Em ambos os casos a impressão é feita na superfície de tração do corpo de prova de flexão, normalmente apoiado em quatro pontos, e com orientação tal a obter uma pré-trinca perpendicular à direção da tensão normal de tração. Isto torna desnecessário a usinagem do entalhe. Este método, apesar de simples, leva a uma dispersão significativa dos resultados.

3.2.3. Métodos Indiretos de Avaliação da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas

Existem dois principais métodos indiretos para se caracterizar a tenacidade à fratura de cerâmicas estruturais, ou seja, métodos que não utilizam corpos de prova com configuração geométrica definida. O primeiro utiliza basicamente o ensaio de dureza com penetrador de diamante (Vickers ou Knoop) e o segundo se baseia na fractografia da superfície de fratura.

a) Método da Impressão

O método de estimativa da tenacidade à fratura de cerâmicas através do ensaio de dureza (método da impressão) tem perspectivas bastantes boas devido à grande simplicidade e dimensões bastante pequenas da amostra, o que poderá contribuir concretamente na viabilização da aplicação em escala industrial desses materiais pois simplificarão a avaliação da tenacidade à fratura com base em "ensaios de rotina simplificados" [24]. A preparação da amostra é relativamente simples, necessitando apenas de uma pequena superfície plana, polida e reflexiva, sendo que os equipamentos e instrumentos utilizados são bastante acessíveis (basicamente um durômetro universal

para ensaio de dureza Vickers/Knoop e um microscópio óptico); assim, o método da impressão é bastante rápido e econômico.

O evento que permite relacionar a impressão de dureza (Vickers ou Knoop) com a teoria de fratura é o surgimento de trincas a partir da impressão; essas trincas são chamadas de diagonais, pois surgem nos prolongamentos das diagonais feitas pelo penetrador (figura 3.8). Essas trincas podem ser de dois tipos, e são distinguidas pelo processo de formação: trincas radiais e trincas Palmqvist (figura 3.9). As trincas Palmqvist são características de materiais que possuem altos níveis de tenacidade à fratura, como WC, e ocorrem preferencialmente com aplicações de pequenas cargas. As trincas radiais, dependendo do material, são formadas durante a penetração (do penetrador) a partir de uma deformação irreversível (zona plástica), que é a causa da formação da trinca (trinca radial média - figura 3.9.c) na região com maior concentração de tensão (logo abaixo do penetrador) e/ou durante o alívio de tensões residuais durante a penetração (figura 3.9.d).

Entretanto, apesar das vantagens anteriormente apontadas, o método da impressão possui vários problemas como: a) a precisão na qual os comprimentos das trincas podem ser medidos; b) os modelos de cálculo da tenacidade à fratura se baseiam em um ou outro dos dois sistemas idealizados das trincas que se formam a partir da impressão (radial e Palmqvist), que pode ou que não pode ser o caso para o material em questão; c) o grande número de modelos/equações disponíveis na literatura especializada para se calcular a tenacidade à fratura a partir das trincas formadas; d) a freqüente discrepância entre os valores de tenacidade à fratura obtidos pelo método da impressão com relação aos obtidos por meio de ensaios em corpos de prova com configuração geométrica definida [43, 44].

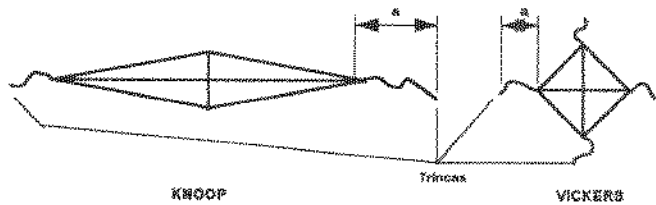


Figura 3.8. Padrões de trincas associados às impressões Vickers e Knoop.

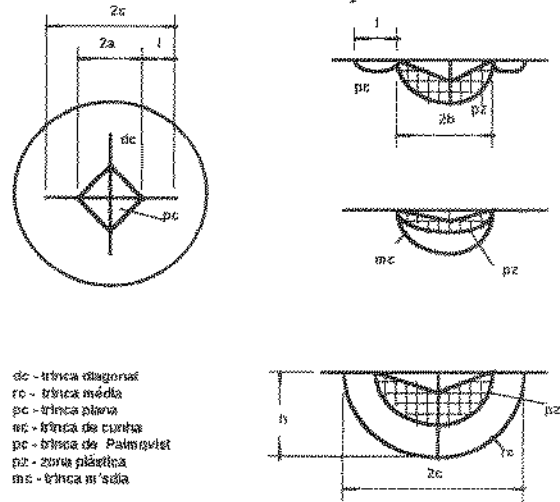


Figura 3.9. Esquema da formação de trincas a partir de uma impressão Vickers.

Os modelos/equações para se determinar a tenacidade à fratura, pelo método da impressão, encontrados na literatura são classificados a partir dos dois sistemas de trincas (radial e Palmqvist). Existem inúmeros modelos baseados no sistema de trinca radial: Lawn & Swain [45]; Lawn & Fuller [46]; Evans & Wilshaw [47]; Evans & Charles [48]; e vários outros citados em várias referências [27, 42, 44, 49-53]. A tenacidade à fratura derivada desses modelos, no geral, é uma função dos comprimentos das trincas formadas a partir da impressão, do módulo de elasticidade e dureza do material e, em alguns modelos, da carga usada para a obtenção da impressão. A seguir são apresentados os modelos de Evans e o de Antis (dados na referência 42), para trincas radiais, após ajuste de unidades:

$$\text{Evans} \quad K_c = 10^{-7} \cdot (E / HV)^{0.4} \cdot HV \cdot a^{0.5} \cdot Y \quad (3.4)$$

$$\text{Antis} \quad K_c = 16 \cdot 10^{-5} \cdot (E / HV)^{0.5} \cdot P \cdot c^{-1.5} \quad (3.5)$$

onde: E é o módulo de elasticidade (em Pa); HV é a dureza Vickers (em kgf/mm²); a e c são dados na figura 3.8 (em µm); Y é uma função de c/a (adimensional); P é a carga (em g) e K_c é a tenacidade à fratura (em MPa.m^{0.5}).

Existem, também, vários modelos para a obtenção da tenacidade à fratura baseados em trincas Palmqvist. Ponton & Rawlings [44] discutem vários desses modelos; o modelo de Niihara, Morena & Hasselman, para esse tipo de trinca, é dado por:

$$K_c = 9,65 \cdot 10^{-3} (HV \cdot a) (E / HV)^{0.4} \cdot l^{-0.5} \quad (3.6)$$

onde HV e E foram definidos nas equações (3.4) e (3.5) e l é dado na figura 3.8.

Marshall [26] concluiu que os resultados do método da impressão são mais consistentes com o penetrador Vickers do que com o penetrador Knoop. Antis e colaboradores [27] obtiveram resultados bastante animadores para doze cerâmicas; os valores da tenacidade à fratura obtidos pelo método da impressão estão próximos dos valores obtidos por métodos convencionais, a partir de ensaios em corpos de prova com configuração geométrica definida (figura 3.10).

Um aspecto bastante interessante, com relação à obtenção da tenacidade à fratura a partir do método da impressão, é que existe uma grande dependência entre a microestrutura e a dureza, para as cerâmicas em geral. Babini e colaboradores [28] verificaram que a dureza de cerâmicas a base de nitreto de silício depende significativamente não somente da quantidade e tipo de fases intergranulares como também de parâmetros microestruturais como o tamanho de grão, porosidade residual e a conversão α-β. A partir dessa conclusão seria interessante levantar a seguinte questão: até que ponto variações na microestrutura levam a mesma variação da dureza e da tenacidade à fratura? Se essa dependência não for a mesma a tenacidade à fratura deve levar em consideração também esses parâmetros microestruturais.

b) Métodos de Avaliação da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas a partir da Fractografia

A superfície de fratura de algumas cerâmicas apresenta, sob certas condições, uma morfologia característica como pode ser visto na figura 3.11. Pode-se notar, nesta figura, uma região espelhada, ao redor da origem da trinca, associada com uma superfície de

fratura com alta refletividade. Esta região espelhada é contornada por outra região com aspecto de neblina ("mist") contendo pequenas elevações radiais associadas com muitas microtrincas. Esta última região é também contornada por outra região com aparência grosseira contendo grandes trincas secundárias. Dependendo do tamanho da amostra, esta última região pode também ser contornada por ramificação de trincas macroscópicas.

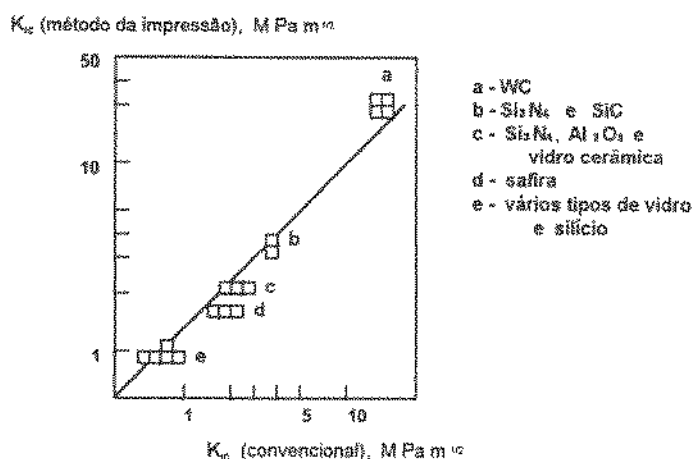


Figura 3.10. Comparação de valores de tenacidade à fratura, para diferentes cerâmicas, entre os métodos da impressão e convencionais (a partir de ensaios em corpos de prova com configuração geométrica definida) [27].

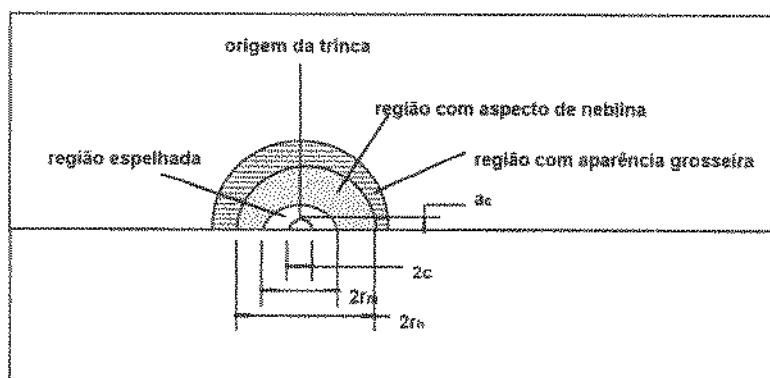


Figura 3.11. Esquema da superfície de fratura de cerâmicas vítreas mostrando as regiões características [4].

A estimativa da tenacidade à fratura é feita através da equação (3.7) [4]

$$M_h = 0,81 \cdot K_{IC} (r_h / a_c)^{0,5} \quad (3.7)$$

onde M_h é uma constante associada ao contorno entre as regiões com a aspecto de neblina e a com aparência grosseira e dada pela equação (3.8), r_h e a_c são parâmetros característicos da superfície de fratura e indicados na figura 3.11.

$$M_h = \sigma_f \cdot (r_h)^{0,5} \quad (3.8)$$

onde σ_f é a tensão de fratura (em MPa)

Mecholsky e colaboradores [29] verificaram, para várias cerâmicas, uma boa concordância dos valores de M_h e K_{IC} em torno de uma reta representando o contorno das regiões com aspecto de neblina e com aparência grosseira, para uma razão de tamanho crítico de falha de 13 para 1 (figura 3.12). Nota-se que esta razão (13:1) parece concordar com vidros e cerâmicas cristalinas. Assim, o tamanho crítico da falha em uma cerâmica pode ser estimado pela equação (3.7) se r_h puder ser medido sobre a superfície de fratura.

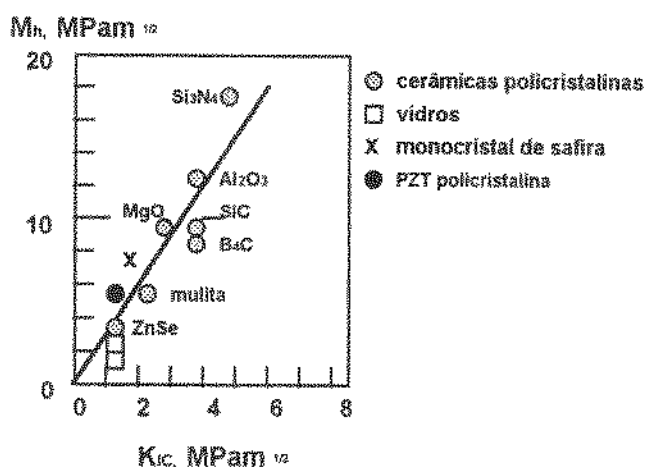


Figura 3.12. Constante M_h em função de K_{IC} para várias cerâmicas. A reta indicada no gráfico corresponde ao contorno "mist-hackle" como razão de tamanho crítico de falha de 13:1 [29].

3.3. Métodos de Avaliação da Resistência Mecânica e da Tenacidade à Fratura de Junções Metal/Cerâmica

A resistência mecânica e a tenacidade à fratura são propriedades mecânicas de grande importância para o caso de junções metal/cerâmica estruturais. Para o caso da resistência mecânica existe um procedimento normalizado pela ASTM [30] como pode ser visto na figura 3.13. Mas, devido à complexidade geométrica do corpo de prova desse ensaio a maioria das pesquisas são realizadas com corpos de prova mais apropriados; os mais populares são os ensaios de flexão, tração e cisalhamento (figura 3.13). O corpo de prova de cisalhamento, apesar de simples, pode induzir erros na análise da distribuição de tensão devido à existência de tensões normais que não podem ser desprezadas. O corpo de prova de tração requer preparação cuidadosa e alinhamento preciso do eixo de tração. O de flexão é bastante simples e de grande utilização.

A resistência mecânica de junções metal/cerâmica é uma grandeza estatística. Vários pesquisadores tem adotado a teoria de Weibull (válida para cerâmicas e analisada no item 3.1) para a análise dessas junções. A figura 3.14 mostra uma comparação da resistência obtida por tração e por flexão de Si₃N₄/Al/Invar.

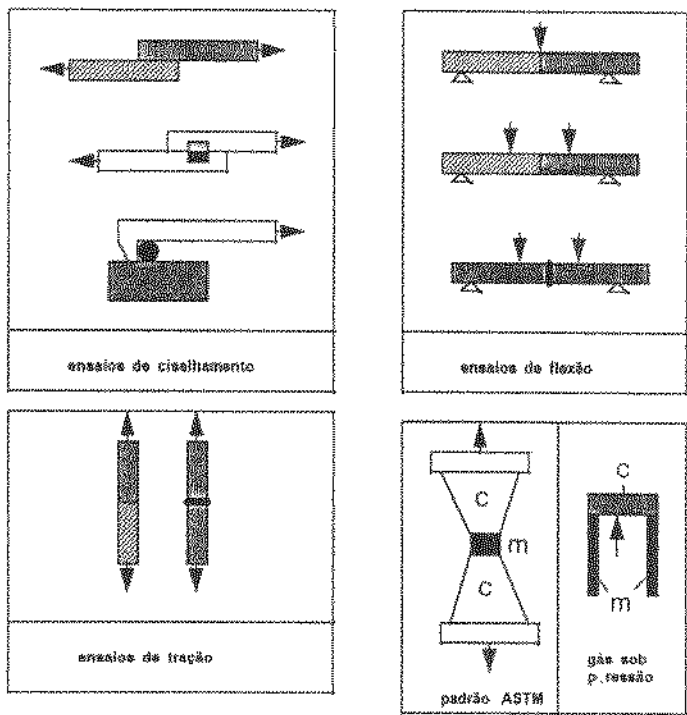


Figura 3.13. Esquemas dos métodos de determinação da resistência mecânica de junções metal/cerâmica. A área escura é cerâmica e a tracejada metal.

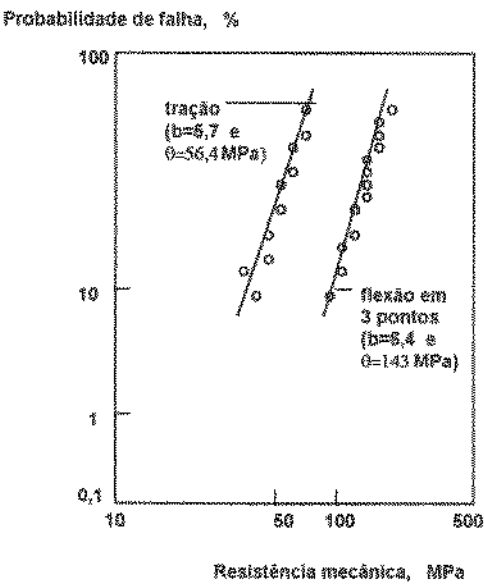


Figura 3.14. Resistência mecânica de junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Invar}$ obtidas por brasagem a 1073 K, 7 minutos e 0,15 MPa [31].

Como visto anteriormente, as junções entre cerâmicas e metais possuem tensões residuais na interface devido ao desajuste entre as propriedades térmicas e elásticas desses materiais. Essas tensões residuais devem ser evitadas ou minimizadas de maneira que não ocorra tensões normais de tração na cerâmica. Existem métodos para compensar o desajuste de propriedades elásticas e térmicas desses materiais. Os mais importantes estão citados na tabela 3.1 e são: camadas de metais moles; camadas conjugadas; camadas laminadas e camadas com trincas finas.

Tabela 3.1. Sumário dos tipos de camadas usadas em junções metal/cerâmica para minimizar o desajuste de propriedades elásticas e térmicas desses materiais [32].

GRUPO	METAL/ CERÂMICA	CAMADA INTERMEDIÁRIA	CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DA JUNTA	RESISTÊNCIA . MECÂNICA. (MPa)
Metal mole	Al ₂ O ₃ /aço 321	Al	873K, 50MPa, 30min.	70 (t)
	TZP ^a /aço 316	Cu	1273K, 1 MPa, 4h	52 (f)
	MgO/aço	Cu	1273 - 1473K ^b	33 (t)
Conjugadas				
	SiC/Al	Cu-Fibra de C	1073K (Al a 823K)	-
	Al ₂ O ₃ /W	Al ₂ O ₃ -W	2125 K, 8h	-
	Al ₂ O ₃ /Fe	Al ₂ O ₃ -Fe	1473 K, 3GPa, 30 min -	-
	TiN/Mo	TiN-Mo	1573 K, 3GPa, 30 min	80 (t)
	Al ₂ O ₃ /Fe	FeO-Fe	1473 K, 29MPa, 1h	-
Laminada (metal mole/metal duro)				
	Al ₂ O ₃ /aço 405	Nb/Mo	1673 K, 100 MPa, 30 m	500 (f)
	Al ₂ O ₃ /aço 316	Ti/Mo	1373 K, 9MPa, 3h	70 (f)
	Si ₃ N ₄ /aço	-	-	200 (f)
	Sialon/aço	aço 304/aço WC	1373 K, 5 MPa, 1h	150 (f)
	Si ₃ N ₄ /aço 405	Fe/W	1473 K, 10 MPa, 30 m	60 (t)
	SiC/super liga	Ni/Kovar/Cu	1373 K, 54 MPa, 2h	100 (t)
	SiC/aço 316	Ti/Mo	1083 K	50 (c)
Camadas com trincas	Si ₃ N ₄ /aço 405	Al/Invar	1073 K, 0,15 MPa, 7m ^b	60 (t)

b - brasagem; as outras condições se referem à difusão.
(t), (f), e (c) se referem, respectivamente, a tração, flexão e cisalhamento.

A avaliação da tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica é um assunto relativamente recente e bastante delicado. Isso porque a distribuição de tensão no metal, na cerâmica e na interface M/C é bastante complexa devido, em parte, à presença das tensões residuais citadas anteriormente. O que se tem feito, até o momento, é a utilização dos métodos diretos de avaliação da tenacidade à fratura de cerâmicas monolíticas (item 3.2.1), com as devidas correções devido à presença da interface. Por exemplo, o ensaio "double torsion" vem sendo usado para avaliar a tenacidade à fratura - usando o parâmetro ξ_c (valor crítico da taxa de dissipação de energia de deformação elástica ou força de extensão da trinca) - de junções Al₂O₃/"cement"/Al₂O₃ [14] e TZP/Pd/TZP [33]; o ensaio "double cantilever beam" para determinar ξ_c de junções entre vidro e cobre [34] e para determinar K_{IC} de várias junções [35, 36]; o ensaio de flexão (3 e 4 pontos) para determinar ξ_c em Al₂O₃/Nb [37] e ξ_c e K_c em Si₃N₄/Hf/Si₃N₄ [38].

Para o ensaio de flexão, com o corpo de prova apoiado em três ou quatro pontos, se a curva carga-deslocamento é linear até a fratura, a energia de fratura da interface ξ_f é igual a ξ_c e pode ser calculada a partir de dados experimentais usando a equação (3.8) [38].

$$\xi_c = P_{max}^2 \left(\frac{9 \pi \cdot e^2}{B^2 \cdot W^3} \right) \frac{Y_G}{E^*}$$

(3.8)

onde $P_{\max}$ é a carga de fratura, e é a metade da diferença entre os espaçamentos superior e inferior do dispositivo de flexão (figura 3.15), W e B são respectivamente a largura e a espessura do corpo de prova, E^* é o módulo de elasticidade efetivo (definido na equação (3.13)) e Y_G uma função de correção que depende de a/W , d/W e h/W onde a é o comprimento da trinca (ou entalhe), d é a espessura da camada de metal e h a distância indicada na figura 3.16. Y_G é calculado por medições da "compliance" ou através do método de elementos finitos. Quando há desvio da linearidade na curva carga-deslocamento, a energia de fratura da interface ξ_f deve ser calculada pela equação

$$\xi_f = C \cdot \xi_c \quad (3.9)$$

onde C é um coeficiente de não linearidade obtido através da curva carga-deslocamento, com controle de carga, de acordo com um método introduzido por Liebowitz e Eftis [39].

O fator de intensidade de tensão para uma trinca em uma interface é bastante complexo, tendo componentes em modo I e modo II e é dado por:

$$K = \sqrt{K_I^2 + K_{II}^2} \quad (3.10)$$

A relação entre ξ e K para uma interface independe do modelo da ponta da trinca e é dada por:

$$\xi = (1 - \beta^2) \frac{K^2}{E^*} \quad (3.11)$$

$$\text{ou } K_c = \sqrt{E^* \cdot \xi_c / (1 - \beta^2)} \quad (3.12)$$

onde E^* é o módulo de elasticidade efetivo e é dado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{16} \left[\frac{(1 + \chi_1)}{\mu_1} + \frac{(1 + \chi_2)}{\mu_2} \right] \quad (3.13)$$

onde μ_j é o módulo de cisalhamento do material j ($j = 1, 2$), $\chi_j = (3 - \nu_j)/(1 + \nu_j)$ para condições de tensão plana e $\chi_j = (3 - 4\nu_j)$ para deformação plana generalizada, ν_j é o coeficiente de Poisson e β é um dos parâmetros de Dundurs (α e β) dados por:

$$\alpha = \frac{k \cdot (\chi_1 + 1) - (\chi_2 + 1)}{k \cdot (\chi_1 + 1) + (\chi_2 + 1)} \quad (3.14)$$

$$\beta = \frac{k \cdot (\chi_1 - 1) - (\chi_2 - 1)}{k \cdot (\chi_1 + 1) + (\chi_2 + 1)} \quad (3.15)$$

onde $k = \mu_2 / \mu_1$.

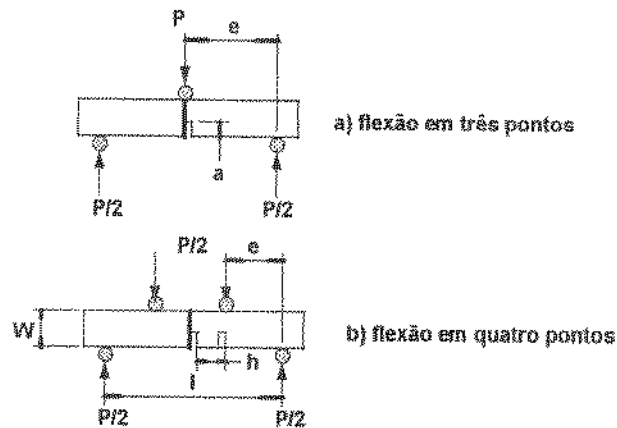


Figura 3.15. Ensaio de flexão em corpo de prova com uma interface.

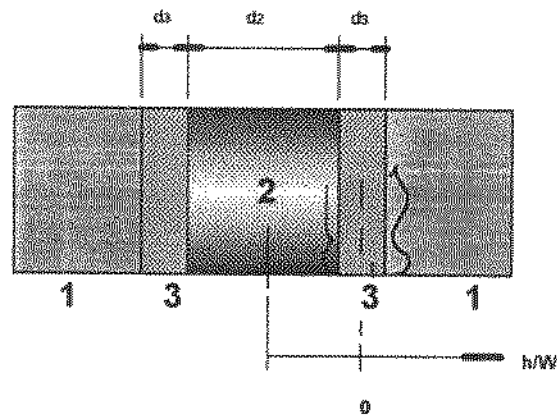


Figura 3.16. Corpo de prova composto de dois materiais (1 e 2) e com camadas intermediárias (3).

Nota-se, através das equações (3.9) a (3.16), que a metodologia de obtenção de K_{IC} de junções metal/cerâmica é muito mais trabalhosa do que para o caso de cerâmicas monolíticas, ou mesmo de metais. A função de correção depende do sistema metal/cerâmica [40].

A tabela 3.2 apresenta alguns dados de tenacidade à fratura para junções entre cerâmicas mostrando a influência da presença da pré-trinca.

3.4. Comentários Finais

O método de flexão em quatro pontos, para a caracterização da resistência mecânica e da tenacidade à fratura, utiliza corpos de prova com geometria simples. Este método é, então, indicado para as cerâmicas estruturais em geral devido à usinabilidade relativamente baixa desses materiais.

O método de caracterização da tenacidade à fratura utilizando corpos de prova com entalhe em V (com espessura do entalhe da ordem de 1 mm) e solicitados à flexão em quatro pontos utiliza, além de uma configuração geométrica do corpo de prova simples,

um sistema de aplicação da carga também muito simples e, o que é particularmente importante no caso das cerâmicas, não há necessidade de confecção de uma pré-trinca, pois a mesma se forma durante o próprio ensaio, por propagação estável a partir da ponta do entalhe em V, antes de se atingir a máxima carga.

Tabela 3.2. Tenacidade à fratura de junções cerâmica/cerâmica obtidas por brasagem (a 800 C, 5 min e vácuo). K_{IC} obtido a partir de ensaios com corpos de prova "double cantilever beam" [35].

CERÂMICA	LIGA DE BRASAGEM	PRÉ-TRINCA	K_{IC} (MPa√m)
Al ₂ O ₃	-	sim	4,6
Al ₂ O ₃	Cu - 46 Ag - 4 Sn - 1 Ti	não	7,2
SiC	-	sim	4,0
SiC	Cu - 46 Ag - 4 Sn - 1 Ti	não	5,6
SiC	Cu - 44 Ag - 4 Sn - 4 Ti	não	5,7
ZrO ₂	-	sim	6,0
ZrO ₂	Cu - 27 Ag - 26 Ti	sim	6,6
ZrO ₂	Cu - 44 Ag - 4 Sn - 4 Ti	sim	4,9
Al ₂ O ₃ - 20%SiC	-	não	8,5
Al ₂ O ₃ - 20%SiC	Cu - 46 Ag - 4 Sn - 1 Ti	não	11,8

- cerâmica monolítica.

O método da impressão Vickers para a estimativa da tenacidade à fratura é bastante simples, rápido e econômico e aparentemente leva a valores de tenacidade à fratura consistentes; não há necessidade de confecção de corpos de prova, o que é interessante para o caso das cerâmicas.

O método de estimativa da tenacidade à fratura a partir da fractografia é muito importante para o caso de componentes estruturais metálicos que falham em serviço, pois possibilita a identificação das causas que levaram à fratura desse componente. No caso das cerâmicas vítreas, esse método aparentemente também se aplica. Tendo em vista a simplicidade desse método, seria interessante analisar a possibilidade de aplicá-lo também para as cerâmicas estruturais.

A caracterização da tenacidade à fratura de juntas metal/cerâmica, a partir do desenvolvimento apresentado neste capítulo, é impraticável na grande maioria das vezes, pois depende de uma série de parâmetros que não são facilmente determináveis. Seria interessante o desenvolvimento de métodos simplificados, para a caracterização da tenacidade à fratura de juntas metal/cerâmica, para viabilizar "ensaios de rotina".

3.5. Referências Bibliográficas

1. NEIL, J. T. et alii. Advanced Ceram. Mat., v.3, n.3, p. 225-230, 1988.
2. MORREL, R. Handbook of properties of technical & eng. ceramics. Her Majesty's Stationery Office, London, 1985, p. 92-140.
3. KATAYAME, Y. and HATTORI, Y. Comm. of the Ceram. Soc., p. C164-C165, 1982.
4. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of eng. materials. 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 381-385.
5. SRINIVASAN, M. and SESHARDRI, S. G. ASTM STP 745, p. 46-68, 1981.

6. MUNZ, D. et alii. ASTM STP 745, p. 69-84, 1981.
7. EVANS, A. G. In Fracture mechanics of ceramics, v. 1, p. 17-48, 1973.
8. ANDERSON, R. M. Advanced Mat. & Proc., v. 3, p. 31-36, 1989.
9. BERTOLOTTI, R. L. J. Am. Ceram. Soc., v.56, n. 2, p. 107, Feb. 1973.
10. RICHERRSON, D. W. Modern ceramic engineering. Marcel Dekker, USA, 1982, p. 376-392.
11. FULLER, E. R. ASTM STP 678, p. 3-18, 1979.
12. PLETKA, B. J. et alii. ASTM STP 678, p. 19-37, 1979.
13. MICHALSKE, T. A. et alii. ASTM STP 745, p. 3-12, 1981.
14. PARRY, T. V. et alii. In Special ceramics 8, British Ceram. Proc., n 37, p. 281-286, 1986.
15. BARKER, L. M. Eng. Fract. Mech., v. 9, p. 361, 1977.
16. BARKER, L. M. ASTM STP 743, p. 456-475, 1981.
17. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of eng. materials, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 299-304.
18. MECHOLSKY, J. J. and BARKER, L. M. ASTM STP 885, p. 324, 1984.
19. HOAGLAND, R. G. et alii. Met. Trans., v. 3, p. 123, 1972.
20. DAUSKARDT, R. H. and RITCHIE, R. O. J. Am. Ceram. Soc., v. 70, p.C 248, 1987.
21. KAWAKUBO, T. and KOMEYA, K. J. Am. Ceram. Soc., v. 70, n.6, p. 400-405, 1987.
22. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of eng. materials, 3rd Edition, John Wiley & Sons, p. 517-600, 1989.
23. ALMOND, E. A. and ROEBUCK, B. ASTM STP 745, p. 89-95, 1981.
24. EVANS, A. G. J. Am. Ceram. Soc., v. 73, n. 2, p. 187-206, 1990.
25. SMITH, S. S. et alii. ASTM STP 745, p. 33-45, 1981.
26. MARSHALL, D. B. J. Am. Ceram. Soc., v. 66, n. 2, p. 127, 1983.
27. ANTIS, G. R. et alii. J. Am. Ceram. Soc., v. 64, n. 9, p. 553, 1981.
28. BABINI, G. N. et all. In Special Ceramics 8, British Ceram. Pro., n. 37, p. 65-70, Oct. 1986.
29. MECHOLSKY, J. J. et alii. J. Mat. Sci., v.11, p. 1310, 1976.
30. ASTM F 19-64 (reaproved 1982). Standard method for tension and vacuum testing metalized ceramic seals.
31. SUGANUMA, K. et alii. Comm. Am. Ceram. Soc., p. C-235, Oct. 1986.
32. SUGANUMA, K. Ann. Rev. Mat. Sci., v. 18, p. 47-73, 1988.
33. DERBY, B. and JAMES, N. Fracture of metal/ceramic interface. University of Oxford, 1990.
34. SUNG OH, T. et alii. J. Am. Ceram. Soc., v. 70, n. 12, p. C-352, 1987.
35. MOORHEAD, A. J. and BECHER, P. F. J. of Mat. Sci., v. 22, p. 3297-3303, 1987.
36. GIDE WITH. J. Am. Ceram. Soc., v. 72, n. 4, p. 710-712, 1989.
37. EVANS, A. G. and RUHLE, M. J. de Physique, Colloque C4, v. 46, p. 153-166, 1985.
38. SUGA, T. and ELSSNER, G. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 40, p. 203-210, 1985.
39. LIEBOWITZ, H. and EFTIS, J. Eng. Fracture Mech., v. 3, p. 267, 1971.
40. HELLEN, T. K. Int. J. of Fracture, v. 13, p. 382, 1977.
41. METALS HANDBOOK, 9th Ed. v. 8: Mechanical testing. ASM, 1985, p. 469-475.
42. DIETZ, M. and TIETZ, H. D. J. of Mat. Sci., v. 25, p. 3731-3738, 1990.

43. FERREIRA, I. Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 393-400, 1992.
44. PONTON, C. B. et alii. Mat. Sci. & Techn., v. 5, p. 865-872, 1989.
45. LAWN, B. R. and SWAIN, M. V. J. of Mat. Sci., v. 10, p. 113-122, 1975.
46. LAWN, B. R. and FULLER, E. R. J. of Mar. Sci., v. 10, p. 2016-2024, 1975.
47. EVANS, A. G. and WILSHAW, T. R. Acta. Metall., v. 24, p. 939-956, 1976.
48. EVANS, A. G. and CHARLES, E. A. J. Am. Ceram. Soc., v. 59, n. 7-8, p. 371-372, 1976.
49. McCOLM, I. J. Ceramic Hardness. Plenum Press, 1990, p. 170-208.
50. CHANTIKUL, P. et alii. J. of Am. Ceram. Soc., v. 64, n. 9, p. 539-543, 1981.
51. PONTON, C. B. and RAWLINGS, R. D. Mat. Sci. & Techn., v. 5, p. 961-976, 1989.
52. OSTOJIC, P. and McPHERSON, R. Int. J. of Fracture, v. 33, p. 297-312, 1987.
53. FUJII, T. and NOSE, T. IJIS International, v. 29, n. 9, p. 717-725, 1989.
54. MARSHALL, D. B. and LAWN, B. R. ASTM STP 889, p. 26-46, 1986.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Foram usados dois tipos de nitreto de silício. O primeiro, obtido por compressão a quente e de baixa resistência mecânica, na forma de "azulejo", com dimensões $4,8 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ e com adição de Y_2O_3 . O segundo, sinterizado e de alta resistência mecânica, também na forma de azulejo, com dimensões $4,0 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ e com pequenas adições de Y_2O_3 e Al_2O_3 .

A figura 4.1 mostra uma micrografia dos dois nitretos de silício utilizados neste trabalho.

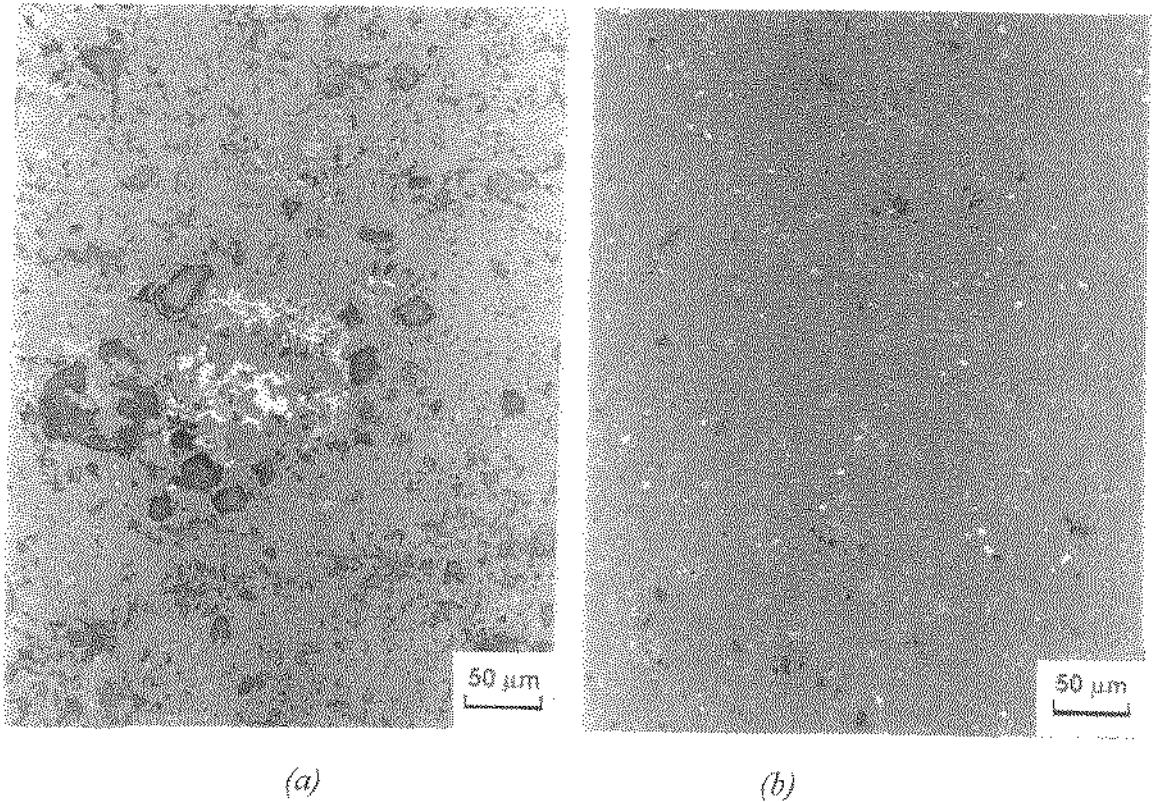


Figura 4.1. Micrografia dos nitretos de silício: (a) prensado a quente; (b) sinterizado. (polimento até $1 \mu\text{m}$, sem ataque / microscopia óptica).

Observa-se, na figura 4.1, que o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$), utilizado neste trabalho, possui uma grande quantidade de poros e de regiões ricas em silício - "silício livre" - (regiões claras); além disso, são distribuídos não uniformemente. Já o nitreto de silício sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$) possui menores quantidades de poros e de regiões ricas em silício, sendo que esses são distribuídos mais uniformemente.

A liga usada na brasagem foi a CUSIL ABA - 27,5% Cu - 2,0% Ti - restante Ag (porcentagem em peso), na forma de folha fina com espessura de 50 μm , fornecida pela GTE - WESGO. Esta liga é ativa, devido à presença do titânio, dispensando a metalização prévia da superfície do nitreto de silício.

4.2. Obtenção das Junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$

Foram realizadas operações de brasagem para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado, com a liga CUSIL ABA. A sequência de operações utilizada neste trabalho para a obtenção das junções foi a seguinte:

- 1a. Corte das amostras de nitreto de silício nas dimensões $(4,8/4,0) \times 15 \times 22 \text{ mm}^3$ usando uma serra de diamante e com avanço da serra da ordem de 0,00254 mm/passe;
- 2a. Polimento da superfície de brasagem em "placas metálicas de polimento" com pasta de diamante na sequência 45 μm - 25 μm - 14 μm - 8 μm - 3 μm ;
- 3a. Limpeza das amostras de nitreto de silício e da folha da liga CUSIL ABA, com acetona e ultrassom, imediatamente antes da operação de brasagem;
- 4a. Brasagem; as amostras cortadas foram unidas, de acordo com a figura 4.2, de maneira a se obter outras amostras com $30 \times 22 \times (4,8/4,0) \text{ mm}^3$. As condições de brasagem utilizadas foram:

- Temperatura: 850 °C;
- Tempo: 10 minutos;
- Atmosfera do forno (elétrico): vácuo - 10^{-5} torr;
- Pressão entre as partes superior e inferior do nitreto de silício: 680 Pa ($\sim 7 \times 10^{-5} \text{ kgf/mm}^2$).

A brasagem foi realizada em um forno elétrico especialmente construído para brasagem e "difusão" e com um sistema de controle de temperatura da Eurotherm - "Controller/Programmer type 821". Foi utilizado um dispositivo de grafite como suporte do nitreto de silício para a operação de brasagem.

A figura 4.3 mostra uma micrografia e uma microanálise da interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}$.

4.3. Usinagem dos Corpos de Prova

Foram realizados ensaios de flexão com o corpo de prova apoiado em quatro pontos para a obtenção do módulo de ruptura (MOR) e da tenacidade à fratura em corpos de prova monolíticos (somente de nitreto de silício) e com junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$. As dimensões dos corpos de prova se encontram nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Foram usinados corpos de prova com entalhes reto e em V. Os corpos de prova com as junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ foram usinados a partir das amostras mostradas na figura 4.2. A sequência de operações para a obtenção dos corpos de prova foi:

- 1a. Corte de peças com aproximadamente 0,8 mm de "sobremetal" para a operação posterior de retífica, com serra de diamante - avanço de 0,00254 mm/passe;
- 2a. Retífica das superfícies das peças com rebolo de diamante - avanço 0,0038 mm/passe, deixando "sobremetal" para polimento de 0,3 mm;

- 3a. Pré-polimento e polimento das quatro superfícies das peças com pasta de diamante em discos metálicos, com acabamento superficial/pasta de diamante - 8µm nos corpos de prova para a obtenção do MOR e 14µm para os corpos de prova de tenacidade à fratura;
- 4a. Chanframento dos quatro cantos vivos dos corpos de prova (45° e ~0,2mm) em discos metálicos com pasta de diamante 8µm (MOR) e 14µm (tenacidade à fratura);
- 5a. Usinagem dos entalhes nos corpos de prova de tenacidade à fratura com serra de diamante, com avanço de 0,0024 mm/passe; espessura da serra de 1,0 mm.

4.4. Ensaios de Flexão - Módulo de Ruptura e Tenacidade à Fratura.

Os ensaios para obtenção do módulo de ruptura (MOR) e tenacidade à fratura foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios, Instron modelo 1122 (5kN de capacidade), e em um dispositivo de aço. Todos os ensaios são de flexão com o corpo de prova apoiado em quatros pontos, com espaçamentos dos rolos de aplicação da carga de 12 mm (superior) e 24 mm (inferior) e velocidade de aplicação da carga de 0,1 mm/min.

O módulo de ruptura (MOR), dos nitretos de silício monolíticos e das junções metal/cerâmica, foi calculado segundo a equação (3.1). A tenacidade à fratura (K_{IC}), dos dois nitretos de silício monolíticos, foi calculada a partir da figura 3.3 para o corpo de prova com entalhe em V e segundo a equação (4.1) / referência [1] para o corpo de prova com entalhe reto

$$K_{IC} = \frac{3P_{max}(S_1 - S_2)}{2BW^3} (\pi a)^{1/2} f(\alpha) \tag{4.1}$$

onde a é a profundidade do entalhe reto ($a=2mm$), P_{max} é a carga de fratura, $S_1 = 24mm$, $S_2 = 12mm$, $B = 2mm$ e $W = 4mm$, $\alpha = a/W$ e $f(\alpha)$ dado pela equação (4.2).

$$f(\alpha) = 1,122 - 1,121\alpha + 3,740\alpha^2 + 3,873\alpha^3 - 19,05\alpha^4 + 22,55\alpha^5 \tag{4.2}$$

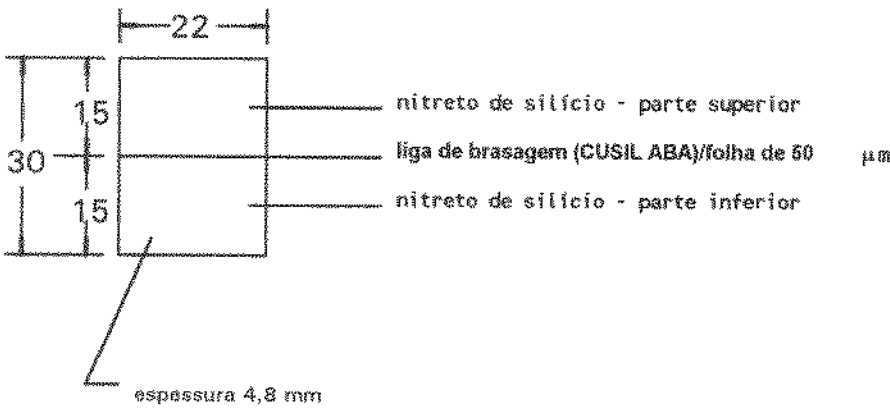


Figura 4.2 Posição das amostras na brasagem (dimensões em mm)

A figura 4.3 mostra uma micrografia e uma microanálise da interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}$.

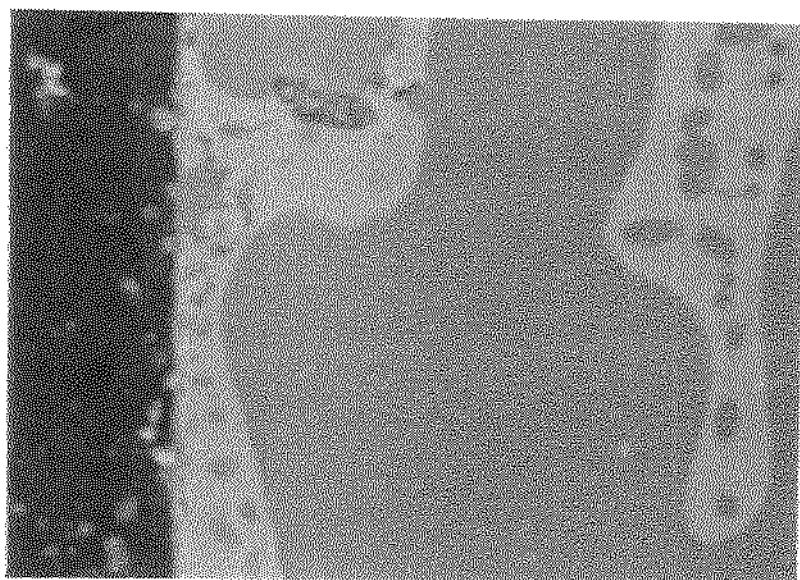
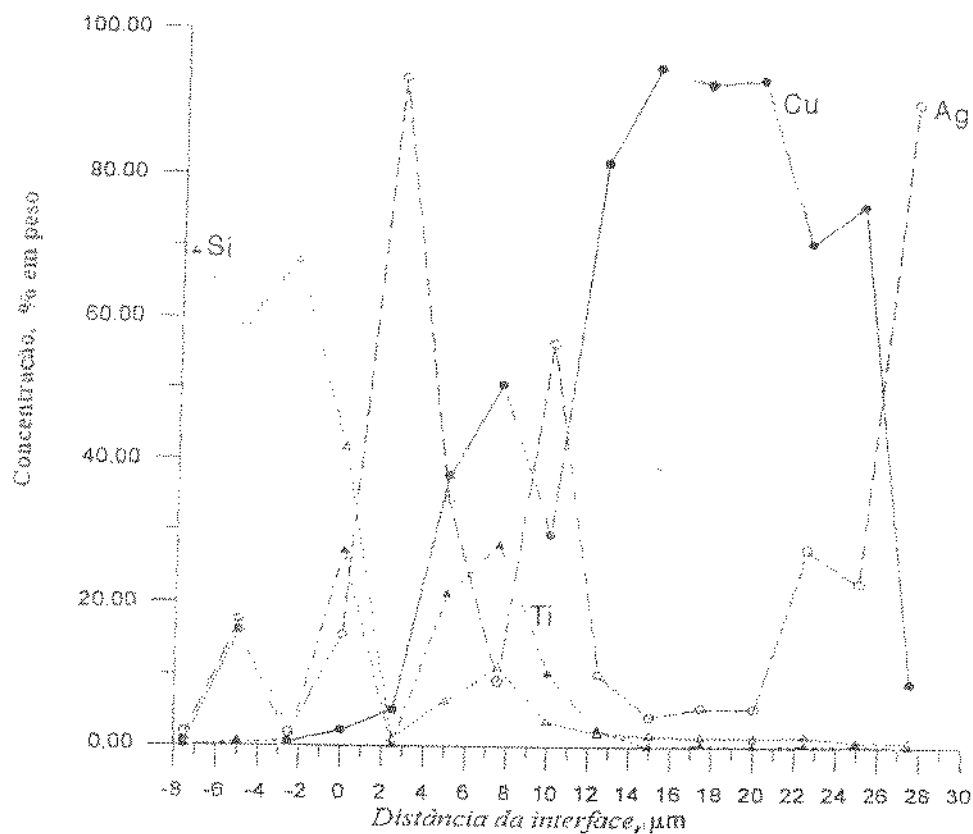


Figura 4.3. Micrografia e distribuição dos elementos cobre, silício, titânio e prata da junção $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}$. (Microscopia eletrônica de varredura).

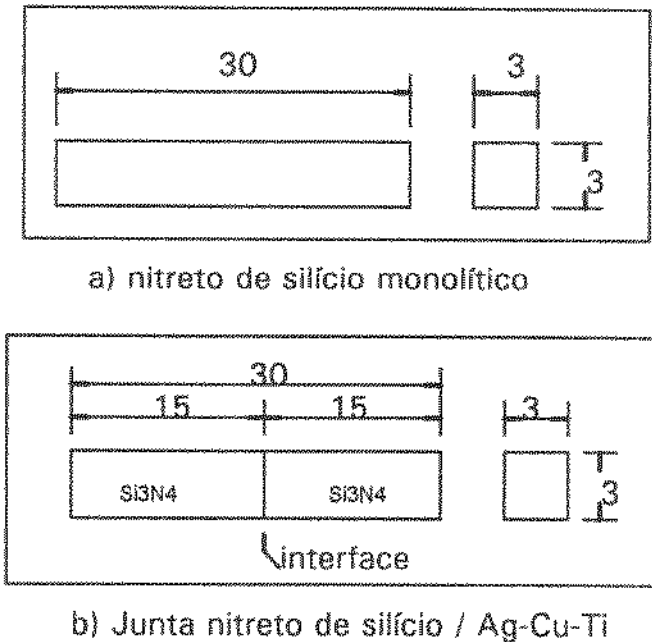


Figura 4.4. Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de flexão em quatro pontos - módulo de ruptura (MOR).

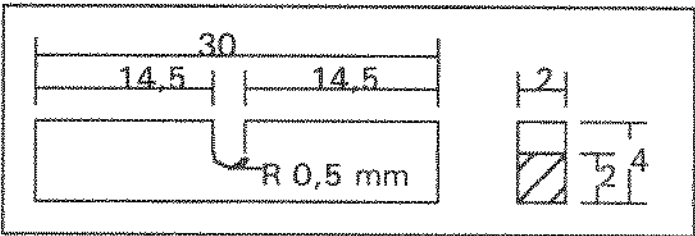
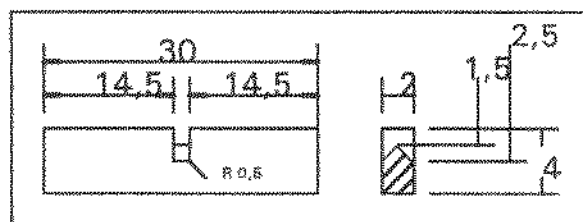


Figura 4.5. Corpo de prova com entalhe reto para a obtenção da tenacidade à fratura - ensaio de flexão em quatro pontos - nitreto de silício monolítico.

A tenacidade à fratura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$, para os corpos de prova com entalhe em V, foi estimada a partir da figura 3.3, ou seja, os valores de K_{IC} obtidos neste trabalho para as junções metal/cerâmica são aproximados e serão usados apenas para efeito de comparação com relação às cerâmicas monolíticas e serão chamados de K_{IC} aparente ($K_{IC/AP}$).

O módulo de Weibull (do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura obtidos a partir de ensaios de flexão) foi calculado de acordo com o procedimento descrito no item 3.1, com a regressão linear [equação (4.5)] obtida a partir do método dos mínimos quadrados, utilizando o programa "MicroCal Origin, Version 2.8".



a) nitreto de silício monolítico

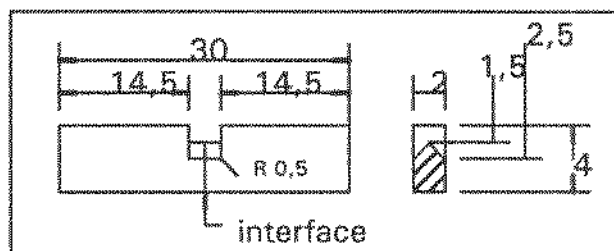
b) Junta Si₃N₄ / Ag-Cu-Ti / Si₃N₄

Figura 4.6. Corpo de prova com entalhe em V ("chevron") para a obtenção da tenacidade à fratura - flexão em quatro pontos - (raio da raiz do entalhe de 0,5 mm).

4.5. Ensaios de Dureza Vickers

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados nos dois nitretos de silício monolíticos visando a determinação da dureza e da tenacidade à fratura pelo método da impressão. Esses ensaios foram realizados a temperatura ambiente em amostras de $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$, embutidas em baquelite e polidas com pasta de diamante até $1 \mu\text{m}$. Foram utilizadas cargas de 50, 100, 150 e 200 N. Os ensaios foram realizados em um durômetro VEB/HECKERT e as medidas das impressões foram feitas em um microscópio Neophot 32, logo após a realização do ensaio.

Neste trabalho as trincas formadas a partir da impressão Vickers foram caracterizadas como radiais [2]. A tenacidade à fratura, pelo método da impressão, foi calculada a partir de dois modelos: o de Evans e o de Antis - equações (3.4) e (3.5). Para a análise estatística foram feitas regressões lineares utilizando dois ordenadores [3, 4]:

$$P = i/(n+1) \quad (4.3)$$

$$F = (i-0,5)/n \quad (4.4)$$

onde n é o número de medições realizadas e i a posição da i -ésima medição na sequência ordenada. Foram realizadas 13 medições para cada uma das cargas. Assim, os valores de K_{IC} foram ordenados, do menor ao maior, sendo $i = 1$ para o menor e $i = 13$ para o maior, de maneira que para $i = 1$ o grau médio P (ou ordenador P) corresponde a $1/14 = 7,14\%$ e o F a $(1-0,5)/13 = 3,85\%$ e assim sucessivamente. Esses valores do grau médio foram usados como a "probabilidade de falha", ao correspondente valor de K_{IC} , na distribuição de Weibull, sendo esta dada por:

$$\ln[\ln(1/(1-f))] = b'.\ln(K_{IC}) - b'.\ln(\theta) \quad (4.5)$$

onde f é a "probabilidade de falha", θ' é a tenacidade à fratura característica (correspondente a 63,2% de "probabilidade de falha") e b' é o módulo (ou inclinação) de Weibull associado à tenacidade à fratura.

4.6. *Fractografia*

Foi realizado fractografia, para os dois nitretos de silício monolíticos, de corpos de prova com entalhe em V do ensaio de flexão apoiado em quatro pontos para a obtenção de K_{IC} , em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Cambridge modelo S4-10.

4.7. *Referências Bibliográficas*

1. Stress Intensity Factors Handbook. Vol.1. Editor in chief Y. Murakami, Pergamon Press, 1987, p.16-17.
2. DIETZ, M. and TIETZ, H. D. Journal of Materials Science, v. 25, p. 3731-3738, 1990.
3. MIGLIORI Jr, A. R. e ZANOTTO, E. D. Cerâmica, v. 34, p. 309-315, 1987.
4. ABNT NBR 6742. Utilização da distribuição de Weibull para interpretação dos ensaios de durabilidade por fadiga, 1987.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resistência Mecânica e Dureza

5.1.1. Resistência Mecânica e Dureza das Cerâmicas Monolíticas

A figura 5.1 mostra as curvas características da força em função do tempo dos ensaios de flexão/4 pontos para a obtenção do módulo de ruptura (MOR) dos nitretos de silício monolíticos; a tabela 5.1 mostra os resultados desses ensaios e dos ensaios de dureza Vickers, dos nitretos de silício monolíticos utilizados neste trabalho.

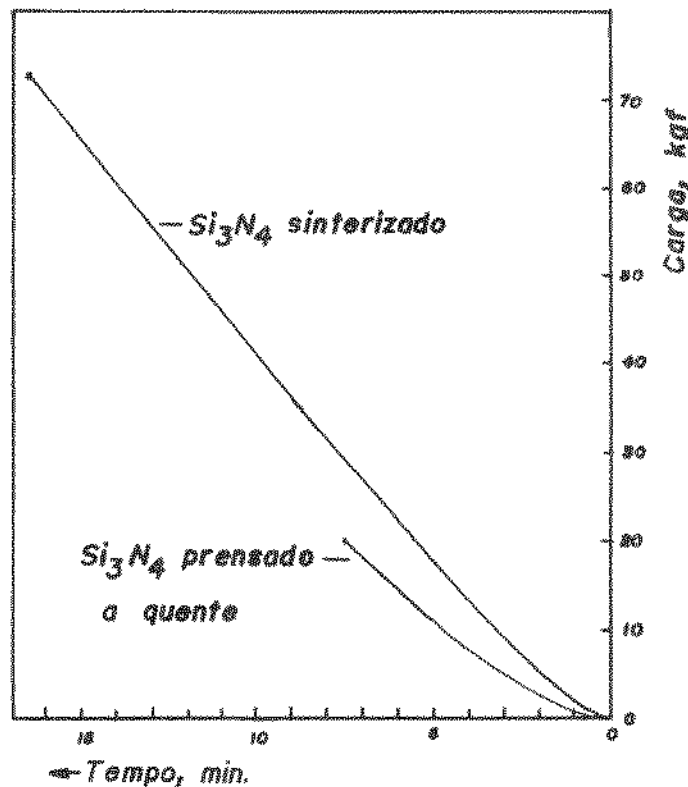


Figura 5.1. Curvas características, da força em função do tempo, para a obtenção do MOR dos nitretos de silício monolíticos.

Tabela 5.1. Resultados dos ensaios de flexão/4 pontos para a obtenção do módulo de ruptura (MOR) e da dureza Vickers (HV) para os nitretos de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$) e sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$)

MATERIAL	ENSAIOS DE FLEXÃO		ENSAIOS DE DUREZA VICKERS		
	N. do corpo de prova	MOR (MPa)	Carga (N)	HV (kgf/mm^2)	
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$				Média	Desvio padrão
	1	62	50	700	35
	2	98	100	974	40
	3	115	150	900	45
	4	137	200	950	43
	5	141			
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$	1	383	20	1470	56
	2	445	30	1430	86
	3	450	40	1390	61
	4	472	50	1380	70
	5	481	100	1170	72
			150	1270	65
			200	1450	69
			250	1070	81

A resistência mecânica de cerâmicas estruturais é uma grandeza estatística, diferentemente dos metais; assim, a utilização de cerâmicas como componentes estruturais passa necessariamente por uma análise estatística. O modelo probabilístico de Weibull vem sendo utilizado, há vários anos, na análise dos resultados dos ensaios de caracterização da resistência mecânica (MOR) de cerâmicas estruturais. Assim, utilizando o ordenador $F=(i-0,5)/n$ - equação (4.4) [1,2] obtém-se, para o módulo de ruptura, os resultados mostrados na tabela 5.2. Transportando os valores desta tabela para o papel probabilístico de Weibull obtém a figura 5.2.

Tabela 5.2. Módulo de ruptura para os dois nitretos de silício (prensado a quente e sinterizado) ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

N. DE ORDEM	GRAU MÉDIO (%)	MÓDULO DE RUPTURA (MPa)	
		Si_3N_4 prensado a quente	Si_3N_4 sinterizado
1	10	62	383
2	30	98	445
3	50	115	450
4	70	137	472
5	90	141	481
$b^{(1)}$	-	3,45	12,69
$\theta^{(2)}$ (MPa)	-	123,62	463,59
R^2 (3)	-	0,98	0,96

(1) b é o módulo (ou inclinação) de Weibull associado ao MOR;

(2) θ é módulo de ruptura característico (correspondente a 63,2% de probabilidade de falha);

(3) R^2 é o coeficiente de correlação.

Observa-se, na tabela 5.2 e figura 5.2, que o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$) possui, além de baixos níveis de resistência mecânica, um baixo valor do módulo (ou inclinação) de Weibull - $b=3,45$ -, o que indica que a distribuição dos valores

do MOR para esta cerâmica se aproxima da distribuição normal, onde $b=3,6$ [3]. Já o nitreto de silício sinterizado, além de possuir níveis mais elevados de resistência mecânica, possui um valor razoavelmente alto do módulo de Weibull - $b=12,69$. Para o nitreto de silício prensado a quente esse valor de b está abaixo dos valores normalmente encontrados na literatura especializada, pois é usual se trabalhar com $b=7$; para o nitreto de silício sinterizado o valor obtido de b está praticamente de acordo com os valores normalmente encontrados, ou seja $b=13$ [4]. Entretanto, para algumas aplicações, como é o caso do rotor de turbinas automotivas, é necessário atingir níveis da ordem de 15 [5], o que significa baixos níveis de dispersão e, obviamente, custos de material/fabricação, deste componente estrutural, mais elevados.

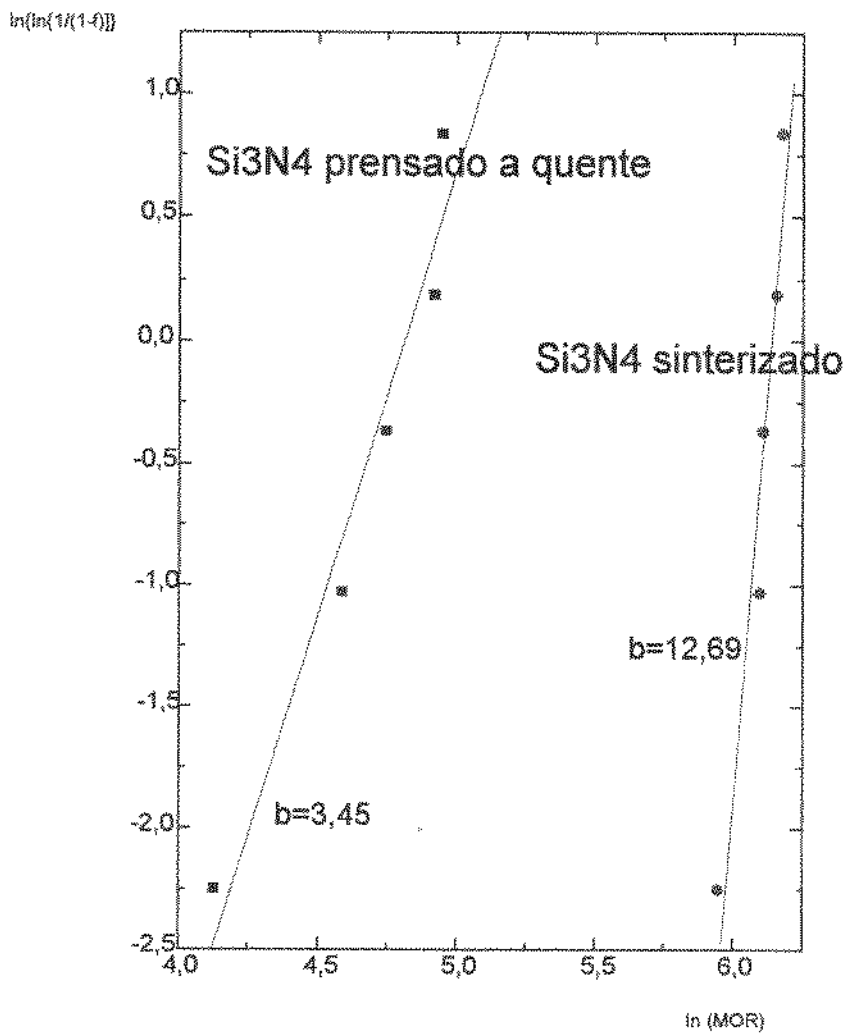


Figura 5.2. Módulo de ruptura em função da probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para os nitretos de silício monolíticos.

Como visto no item 3.1, a probabilidade de falha é uma função do volume efetivo do corpo de prova [equação (3.2)]. Tendo em vista que o volume efetivo é um dos principais fatores que devem ser levados em consideração na determinação do módulo de ruptura do nitreto de silício [6] e que o número de corpos de prova usados na determinação do MOR é pequeno, deve-se, então, entender que os valores do módulo

de Weibull determinados para o MOR/nitretos de silício monolíticos deste trabalho são aproximados.

Nota-se, na tabela 5.1, que a dureza Vickers, dos dois nitretos de silício, varia pouco com a carga usada no ensaio, o que não está de acordo com a tendência geral de diminuição da dureza com o aumento da carga para as cerâmicas estruturais [7]; além disso, os valores encontrados neste trabalho são um pouco inferiores aos valores encontrados na literatura especializada que são da ordem de 1600 a 1800 kgf/mm² [7, 12]. Nota-se, também nessa tabela, que a relação HV/MOR no nitreto de silício prensado a quente (Si₃N₄BR) - da ordem de 8 - é bastante alta quando comparada com a do nitreto de silício sinterizado (Si₃N₄AR) - da ordem de 3 -; como o MOR do prensado a quente é muito inferior ao do sinterizado há uma certa insegurança quando se avalia a resistência mecânica através da dureza para essas cerâmicas. O mesmo não ocorre para os metais; no caso dos aços, por exemplo, há uma relação, razoavelmente bem definida, entre a dureza e o limite de resistência à tração [8,13].

5.1.2. Resistência Mecânica das Junções Metal/Cerâmica

A tabela 5.3 mostra os resultados dos ensaios de flexão/quatro pontos para as junções Si₃N₄/Ag-Cu-Ti/Si₃N₄. Transportando os valores desta tabela para o papel probabilístico de Weibull obtém-se a figura 5.3.

Tabela 5.3. Módulo de ruptura das junções Si₃N₄/Ag-Cu-Ti/Si₃N₄, para os nitretos de silício prensado a quente (BR) e sinterizado (AR), obtidos por brasagem a 850 °C por 10 minutos a vácuo (10⁻⁵ torr), com a liga CUSIL ABA, ordenadas com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

Si ₃ N ₄ BR/Ag-Cu-Ti/Si ₃ N ₄ BR		Si ₃ N ₄ AR/Ag-Cu-Ti/Si ₃ N ₄ AR	
Grau médio	MOR	Grau médio	MOR
(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
4,5	10	10	92
13,6	34	30	150
22,7	37	50	245
31,8	37	70	284
40,9	37	90	380
50,0	47		
59,1	54		
68,2	61		
77,2	83		
86,4	108		
95,5	152		
b ⁽¹⁾	1,71	b	2,10
θ ⁽²⁾ (MPa)	67,99	θ (MPa)	263,60
R ² (3)	0,93	R ²	0,99

(1) b é o módulo (ou inclinação) de Weibull associado ao MOR;
(2) θ é módulo de ruptura característico (correspondente a 63,2% de probabilidade de falha);
(1) e (2) - foram obtidos não considerando o resultado do corpo de prova correspondente ao grau médio 4,5%;
(3) R² é o coeficiente de correlação.

f, %

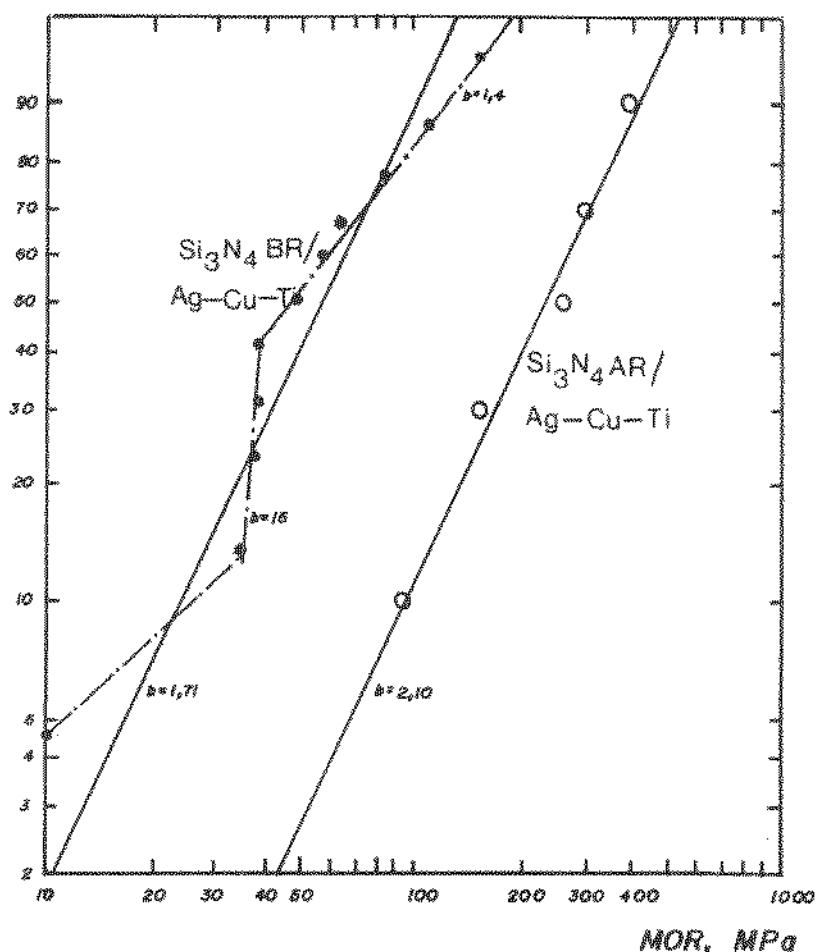


Figura 5.3. Módulo de ruptura em função da probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para as junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$

Observa-se, na figura 5.3, que diferentemente da cerâmica monolítica, os resultados do módulo de ruptura, das junções $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (nitreto de silício prensado a quente), não se ajustam ao modelo bi-paramétrico de Weibull; torna-se interessante notar que, se for desprezado o corpo de prova correspondente a 4,5% de probabilidade de falha, os resultados se ajustam a duas retas, uma para probabilidade de falha entre 13,6% e 40,9% e outra entre 40,9 e 95,5%. Essa situação é resultado da distribuição de falhas internas na região da interface devido a tensões residuais, tensões essas decorrentes do desajuste de propriedades elásticas e térmicas do nitreto de silício e a liga Ag-Cu-Ti (CUSIL ABA), durante o processo de brasagem; o que está de acordo com Suganuma [24]. Isso indica também, além de problemas associados ao processo de brasagem, que pode estar havendo mudança no mecanismo de fratura, ou seja, uma curva pode estar associada à fratura predominantemente interfacial e outra à fratura predominantemente na cerâmica; como decorrência da distribuição de falhas acima citadas.

Observa-se também, na figura 5.3, que os resultados do módulo de ruptura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ (nitreto de silício sinterizado), diferentemente do nitreto de silício prensado a quente, se ajustam razoavelmente ao modelo bi-paramétrico de Weibull. Nesse caso, como também para o nitreto de silício prensado a quente, há uma nítida diminuição do MOR e do módulo de Weibull, quando se compara a junção ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$) com a cerâmica monolítica (Si_3N_4). Uma vantagem, que normalmente se atribui às junções metal/cerâmica, é a possibilidade de se aumentar a

confiabilidade, quando comparadas às cerâmicas monolíticas; mas, como visto anteriormente, isso não foi verificado neste trabalho, pois os módulos de Weibull das junções são inferiores aos das cerâmicas monolíticas.

Os baixos níveis dos módulos de ruptura e de Weibull das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$, quando comparadas às cerâmicas monolíticas, podem estar associados ao próprio processo de usinagem dos corpos de prova, apesar das condições de usinagem terem sido controladas e amenas (corte com avanço $2,54\text{ }\mu\text{m}/\text{passe}$ e retífica com avanço $3,8\text{ }\mu\text{m}/\text{passe}$). Isso porque, algumas amostras fraturaram durante o processo de usinagem e outras foram "danificadas" (introdução de uma quantidade significativa de microtrincas), o que contribuiu com a diminuição dos módulos de ruptura e de Weibull. Os baixos níveis do módulo de ruptura das junções podem também estar associados à formação de produtos de reação na interface metal/cerâmica, pois, como visto no capítulo 2, item 2.4, a brasagem do nitreto de silício com ligas Ag-Cu-Ti leva à formação de silicetos e nitretos que possuem grande diferença de coeficiente de expansão térmica com relação ao nitreto de silício (tabela 2.6), gerando altos níveis de tensões residuais que fragilizam a junção.

A distribuição de tensão residual em uma junta metal/cerâmica não é uniforme, mesmo ao longo da interface. A concentração de tensões residuais torna-se mais severa próximo da interface e das superfícies livres; a pior influência dessas tensões é causada pela componente de tração que ocorre na interface ou na cerâmica, sendo que as máximas tensões residuais de tração se concentram na interface e superfície livre. Desde que as componentes máximas de tração atuam quase que perpendicularmente à interface, a aparente resistência interfacial medida por ensaios de flexão ou tração pode ser consideravelmente reduzida [25]. Entretanto, a magnitude das tensões residuais depende da forma e dimensões da interface; quanto maior é a dimensão da interface maiores são os níveis de tensões residuais [26]. Diâmetros de junções Si_3N_4 / Invar inferiores a 5 mm levam a níveis de tensões residuais inferiores a 5 MPa e barras retangulares com $15 \times 20\text{ mm}^2$ de junções Si_3N_4 / Invar levam a tensões residuais de $20\text{--}25\text{ MPa}$ e junções Si_3N_4 / Kovar a $\approx 60\text{ MPa}$ [25]. Assim, os níveis de tensões residuais nas junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}$ utilizadas neste trabalho são pequenos, pois as dimensões dos corpos de prova utilizados ($3 \times 3\text{ mm}^2$) são bastante pequenas.

5.2. Tenacidade à Fratura

5.2.1. Resultados de K_{IC} dos Nitretos de Silício Monolíticos - Ensaios de Flexão

A tabela 5.4 mostra os resultados dos ensaios de flexão/quatro pontos/ K_{IC} para os corpos de prova com entalhes reto e em V. A figura 5.4, tenacidade à fratura (obtida a partir de ensaios de flexão / 4 pontos com corpos de prova com entalhes em V e reto) x probabilidade de falha apresenta algumas tendências importantes, apesar do número reduzido de corpos de prova. Primeiro, os dados de tenacidade à fratura se ajustam muito bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull, pois os coeficientes de correlação são razoavelmente altos; segundo, o módulo de Weibull (inclinação da reta) tende a diminuir com o aumento da severidade do entalhe (neste trabalho o entalhe em V com espessura de 1 mm é mais severo que o entalhe reto em termos de triaxialidade de tensão) [27]; terceiro, o nitreto de silício sinterizado, de melhor qualidade, apresenta maiores níveis de módulo de Weibull quando comparado ao nitreto de silício prensado a quente, seguindo praticamente a mesma tendência do módulo de ruptura, ou seja, o módulo de Weibull

associado ao K_{IC} pode ser, como no caso do módulo de ruptura, uma indicação da qualidade da cerâmica.

O valor médio de K_{IC}/V (obtido a partir de ensaios em corpos de prova com entalhes em V), correspondente a 50% de probabilidade de falha, para o nitreto de silício prensado a quente monolítico, é da ordem de $1,48 \text{ MPa}\sqrt{m}$; este valor está um pouco abaixo dos valores normalmente encontrados na literatura especializada para o nitreto de silício, valores esses entre 2,5 e $5,2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [9, 10, 12, 14]. Para o nitreto de silício sinterizado monolítico o valor de K_{IC}/V médio é da ordem de $2,98 \text{ MPa}\sqrt{m}$; este valor, apesar de baixo, se enquadra na faixa dos valores acima citados.

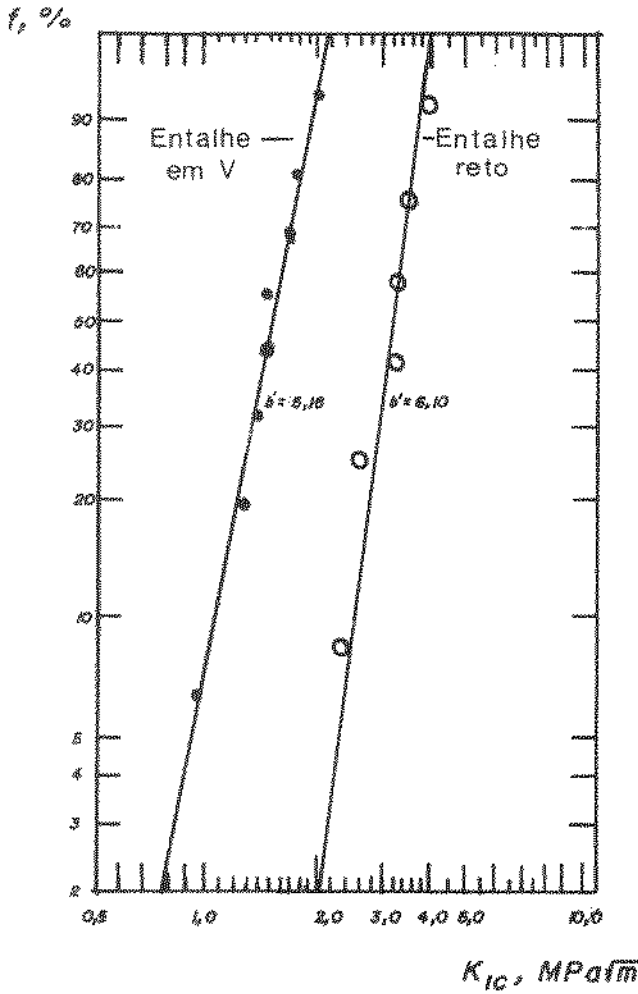
5.2.2. Resultados de K_{IC} dos Nitretos de Silício Monolíticos - Método da Impressão

Os resultados inicialmente encontrados para a tenacidade à fratura a partir do método da impressão Vickers apresentaram níveis significativos de dispersão [11]. Optou-se, em função disso, por se fazer uma análise estatística, utilizando a distribuição de Weibull, dos resultados do método da impressão Vickers / K_{IC} ; os resultados dessa análise se encontram na tabela 5.5. Essa tabela mostra, então, os resultados do método da impressão Vickers / K_{IC} , em termos do módulo de Weibull (b'), da tenacidade à fratura característica (θ') e do coeficiente de correlação para os ordenadores P e F - equações (4.3) e (4.4).

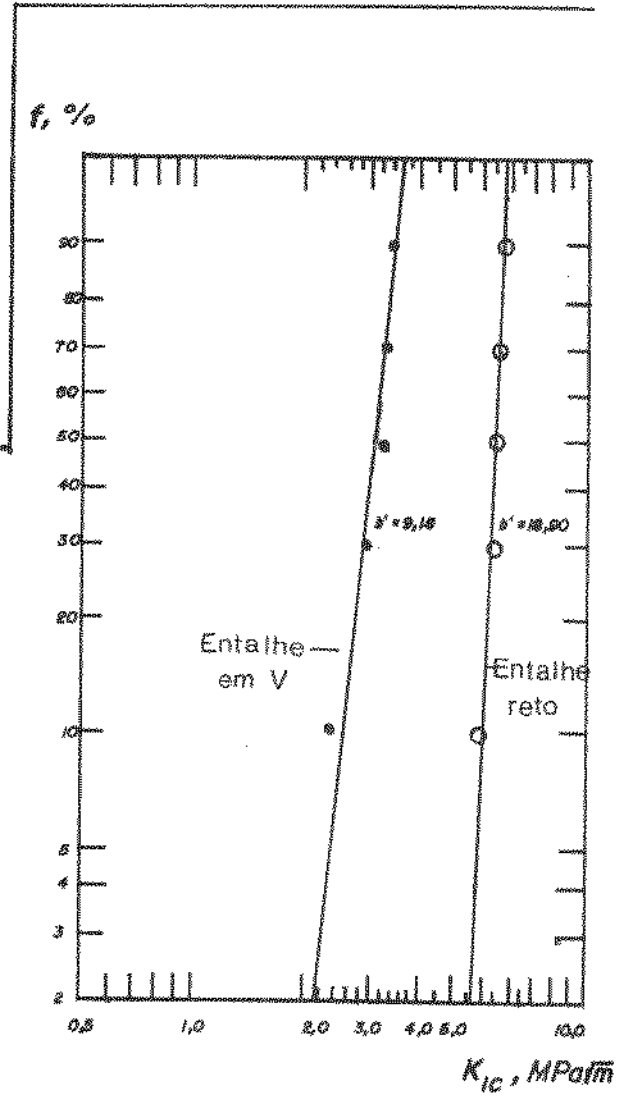
Tabela 5.4. Resultados dos ensaios de flexão /4 pontos / K_{IC} , para os nitretos de silício prensado a quente (Si_3N_4BR) e sinterizado (Si_3N_4AR), ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

MATERIAL	$K_{IC} \text{ (MPa}\sqrt{m}\text{)}$			
	grau médio (%)	entalhe em V	grau médio (%)	entalhe reto
Si_3N_4BR	6,25	0,94	8,33	2,30
	18,75	1,24	25,00	2,56
	31,25	1,31	41,66	3,20
	43,75	1,40	58,33	3,33
	56,25	1,45	75,00	3,40
	68,75	1,67	91,66	3,80
	81,25	1,74		
	93,75	1,99		
	$b^{(1)}$	5,16	$b^{(1)}$	6,10
	$\theta^{(2)}$ (MPa $\sqrt{m}$)	1,59	$\theta^{(2)}$ (MPa $\sqrt{m}$)	3,33
Si_3N_4AR	$R^2 \text{ (3)}$	0,99	$R^2 \text{ (3)}$	0,98
	10	2,39	10	5,86
	30	2,84	30	6,06
	50	3,05	50	6,36
	70	3,20	70	6,39
	90	3,26	90	6,86
	$b^{(1)}$	9,16	$b^{(1)}$	18,90
	$\theta^{(2)}$ (MPa $\sqrt{m}$)	3,10	$\theta^{(2)}$ (MPa $\sqrt{m}$)	6,47
	$R^2 \text{ (3)}$	0,97	$R^2 \text{ (3)}$	0,96

(1) - b' é o módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura;
(2) - θ' é a tenacidade à fratura característica (correspondente a 63,2% de probabilidade e falha);
(3) - R^2 é o coeficiente de correlação.



(a) Nitreto de silício prensado a quente



(b) Nitreto de silício sinterizado

Figura 5.4. Tenacidade à fratura (obtida a partir de ensaios de flexão/4 pontos em corpos de prova com entalhes em V e reto) x probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para os nitretos de silício monolíticos.

A figura 5.5 mostra as impressões de dureza Vickers nos dois nitretos de silício. Observa-se, nessa figura, regiões deformadas junto às impressões com algumas trincas; para o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$), cargas acima de 100 N levaram a algumas impressões muito deformadas com padrões de trincas irregulares. Já para o nitreto de silício sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$), cargas inferiores 20 N levaram à formação de impressões praticamente sem trincas, ou de trincas com dimensões muito pequenas, e cargas superiores a 200 N algumas impressões deformadas com padrões de trincas irregulares. Assim, em decorrência das dificuldades de se medir corretamente os comprimentos de trincas, a caracterização da tenacidade à fratura de cerâmicas estruturais pelo método da impressão Vickers pode levar a altos níveis de dispersão dos resultados, o que pode ser observado na tabela 5.5 pela grande variação dos valores de b' e pelos baixos valores de R^2 .

Nota-se, na tabela 5.5, com relação aos ordenadores P e F, que o P leva a valores maiores do módulo de Weibull, da ordem de 18% com relação ao F, para todas as condições analisadas, não havendo diferenças significativas com relação à tenacidade à fratura característica e ao coeficiente de correlação.

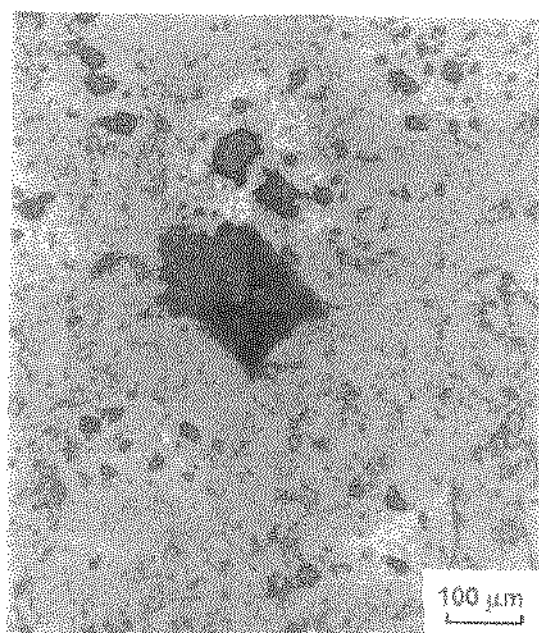
Com relação às equações para cálculo de K_{IC} , equações (3.4) e (3.5), nota-se na tabela 5.5 que há uma grande diferença dos valores do módulo de Weibull e tenacidade à fratura característica para os dois nitretos de silício, apesar do coeficiente de correlação ser razoavelmente alto em praticamente todas as condições. A equação (3.4) leva a valores maiores do módulo de Weibull quando comparada com a (3.5), da ordem de 3,7 vezes - exceto para o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$) com carga de 200 N, cuja diferença é ainda maior, da ordem de 16,5 vezes -, sendo que a tenacidade à fratura característica varia de condição para condição, podendo no máximo ser o dobro quando obtida pela equação (3.5) - condições $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$, 150 N e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$, 150 N. Além disso, a equação (3.5) leva a inconsistências com relação às cargas. Uma verificação simplificada de outros modelos/equações, previamente à utilização dessas duas equações, levou a valores ainda maiores de K_{IC} [16-18].

É possível concluir, a partir da tabela 5.5, que não há um padrão único de comportamento com relação ao aumento da carga; o módulo de Weibull tende a diminuir para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ e a aumentar para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$, exceto para a condição 200 N.

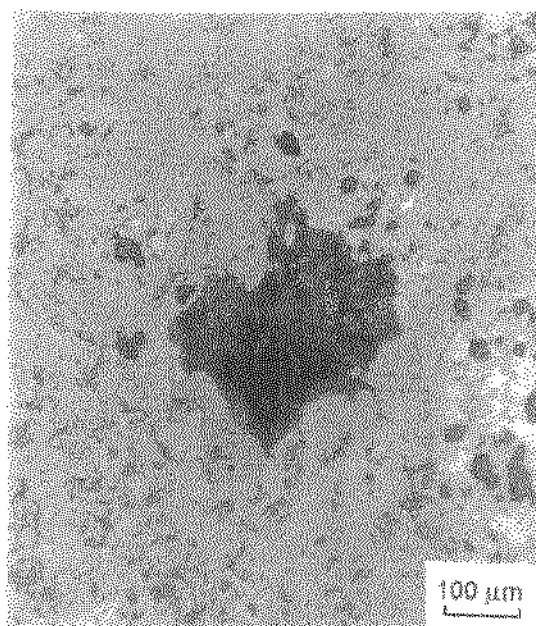
Os resultados apresentados neste trabalho não envolvem exclusão de dados. Simulações com exclusão de alguns dados mostraram que há uma variação não muito significativa com relação à tenacidade à fratura característica e ao coeficiente de correlação, entretanto, há uma variação significativa com relação ao módulo de Weibull.

Tabela 5.5. Resultados do método da impressão Vickers, para o cálculo de K_{IC} em termos do módulo de Weibull (b'), da tenacidade à fratura característica (θ') e do coeficiente de correlação (R^2), para os nitretos de silício prensado a quente (Si_3N_4BR) e sinterizado (Si_3N_4AR), para os ordenadores P e F [equações (4.3) e (4.4)], utilizando as equações (3.4) e (3.5) para o cálculo de K_{IC} .

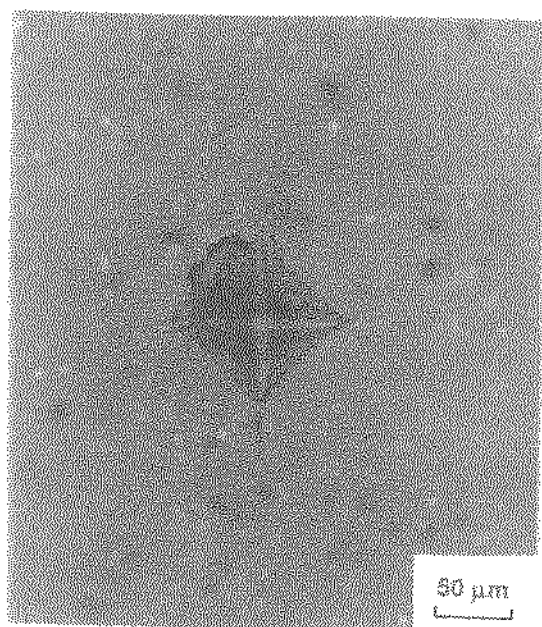
EQUAÇÃO (3.4)							
MATERIAL	CARGA (N)	ordenador P			ordenador F		
		b'	θ' (MPa $\sqrt{m}$)	R^2	b'	θ' (MPa $\sqrt{m}$)	R^2
Si ₃ N ₄ BR	50	25,78	3,77	0,88	22,18	3,77	0,91
	100	12,92	4,75	0,95	10,90	4,77	0,95
	150	12,75	4,71	0,93	10,69	4,73	0,94
	200	18,33	5,32	0,93	15,59	5,33	0,95
Si ₃ N ₄ AR	50	18,66	3,57	0,92	15,98	3,58	0,95
	100	56,59	3,91	0,94	48,19	3,91	0,96
	150	71,22	4,29	0,95	60,81	4,29	0,97
	200	88,91	4,56	0,96	75,43	4,56	0,97
EQUAÇÃO (3.5)							
MATERIAL	CARGA (N)	ordenador P			ordenador F		
		b'	θ' (MPa $\sqrt{m}$)	R^2	b'	θ' (MPa $\sqrt{m}$)	R^2
Si ₃ N ₄ BR	50	5,65	3,27	0,89	4,84	3,29	0,92
	100	3,45	6,19	0,91	2,95	6,26	0,94
	150	4,06	9,36	0,95	3,42	9,47	0,96
	200	5,34	5,50	0,97	4,59	5,71	0,95
Si ₃ N ₄ AR	50	5,66	3,49	0,91	4,84	3,51	0,94
	100	-	-	-	11,35	5,48	0,94
	150	17,30	8,38	0,82	14,78	8,39	0,84
	200	5,37	5,68	0,93	4,59	5,71	0,95



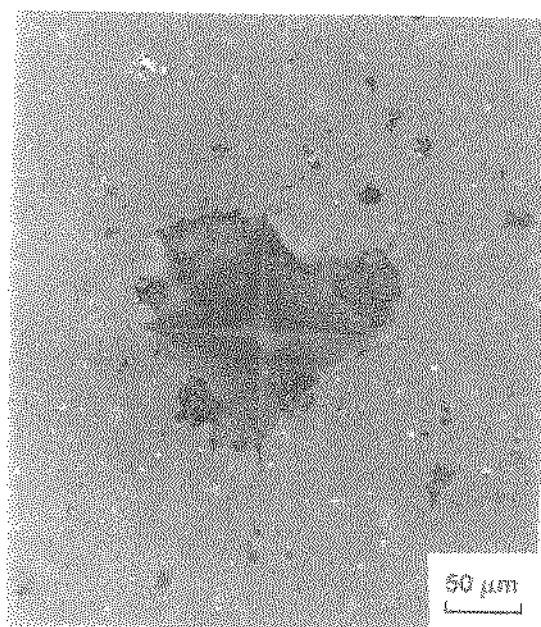
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5. Impressões de dureza Vickers: (a) e (b) nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$), com cargas de 200 N e 300 N e (c) e (d) nitreto de silício sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$), com cargas de 100 N e 200 N.

5.2.3. *Discussão dos Resultados de Tenacidade à Fratura para os Nitretos de Silício Monolíticos*

A tabela 5.6 mostra os valores médios de K_{IC} - obtidos com $f = 50\%$ - para os nitretos de silício monolíticos.

Tabela 5.6. Valores de K_{IC} médios ($f = 50\%$) obtidos a partir dos métodos utilizando corpos de prova (com entalhes reto -U- e em V) e da impressão Vickers, para os nitretos de silício monolíticos.

	Si ₃ N ₄ AR				Si ₃ N ₄ BR			
	K_{IC} médio (MPa√m)				K_{IC} médio (MPa√m)			
CARGA (N)	50	100	150	200	50	100	150	200
Equação (3.4)	3,69	4,57	4,70	5,17	3,47	3,87	4,26	4,53
Equação (3.5)	2,93	5,53	7,36	5,05	3,12	5,23	8,10	5,20
$K_{IC/U}$ (MPa√m)	6,35				3,13			
$K_{IC/V}$ (MPa√m)	2,98				1,48			

Nota-se, na tabela 5.6, que os valores obtidos pelo método da impressão Vickers são próximos para os dois nitretos de silício. Já ambos os métodos utilizando corpos de prova com configuração geométrica definida levam a valores bastante diferentes para os dois nitretos de silício. Os valores encontrados pelo método da impressão Vickers são, em média, da ordem de 60% maiores do que os obtidos pelo método da flexão / entalhe em V para o nitreto de silício sinterizado (de alta resistência mecânica) e da ordem de 220% maiores para o nitreto de silício prensado a quente (de baixa resistência mecânica). Corpos de prova com entalhes em V, com ponta arredondada, mesmo com raio da ponta da ordem de 0,5 mm (como é o caso dos corpos de prova utilizados neste trabalho), levam a altos níveis de triaxialidade de tensões (condições de deformação plana) nas proximidades da ponta do entalhe sendo que o mesmo não ocorre com o entalhe reto[27]. Barker [28] verificou, para corpos de prova na forma de barra com entalhe em V ("short rod and short bar"), que entalhes com espessura de 0,8 mm influenciam menos que 5% sobre o valor de K_{IC} , para duas ligas de alumínio e três aços, sendo um desses aços com altos níveis de resistência mecânica e baixos níveis de tenacidade à fratura; é de se esperar, então, que para cerâmicas K_{IC} é muito pouco influenciado por entalhes com espessuras iguais ou inferiores a 1 mm. Essas observações podem explicar as grandes diferenças entre os valores de tenacidade à fratura obtidos neste trabalho com os corpos de prova com entalhes em V e reto. Tendo em vista que a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{IC}) é definida a partir da máxima triaxialidade de tensões (nas proximidades da ponta da trinca/entalhe) e que os níveis de K_{IC} obtidos neste trabalho com o entalhe em V estão próximos dos valores encontrados na bibliografia especializada, pode-se dizer que esses resultados são muito provavelmente os que mais se aproximam de resultados que seriam obtidos a partir de corpos de prova com pré-trincas. Com base nisso pode-se afirmar que o método da impressão Vickers leva a valores de K_{IC} superestimados e inconsistentes. Assim, é muito pouco confiável usar valores de K_{IC} obtidos pelo método da impressão Vickers, para os materiais e condições analisadas neste trabalho, para se prever as cargas (ou comprimentos de trincas) críticas com base na Metodologia da Mecânica de Fratura Linear Elástica; por um outro lado,

esse método, pela sua simplicidade, pode ser usado no controle de qualidade de materiais e processos de fabricação e, com reservas, na seleção de materiais.

Neville [15] observou, para vários materiais (cerâmicas, plásticos e metais), que dados de tenacidade à fratura não se ajustam ao modelo bi-paramétrico de Weibull. Além disso, este modelo pode ser não conservativo quando aplicado em materiais com baixos níveis de tenacidade à fratura, como é o caso das cerâmicas. Outro aspecto importante é que o modelo tri-paramétrico de Weibull, quando aplicado ao mesmo conjunto de dados de tenacidade à fratura usado no modelo bi-paramétrico, pode levar a incompatibilidades significativas. Neste trabalho, os resultados de tenacidade à fratura a partir do método da impressão Vickers também não se ajustaram ao modelo bi-paramétrico de Weibull; entretanto os resultados de K_{IC} a partir de ensaios com corpos de prova com configuração geométrica definida se ajustaram razoavelmente a esse modelo.

A grande diferença de resistência mecânica - avaliada pelo módulo de ruptura - e de tenacidade à fratura dos dois nitretos de silício analisados neste trabalho é devido, principalmente, à microestrutura. Nota-se, na figura 4.1, que o nitreto de silício prensado a quente (de baixa resistência mecânica) possui um nível de porosidade maior que o sinterizado (de alta resistência mecânica); além disso, o prensado a quente possui uma grande quantidade de silício livre, com distribuição irregular desse silício livre e dos poros. A microestrutura, no geral, influencia bastante a resistência mecânica e a tenacidade à fratura das cerâmicas estruturais. A relação entre microestrutura, propriedades, condições de fabricação e composição mostra que a relação de fases é o principal parâmetro na determinação das propriedades do nitreto de silício [23]. Babini e colaboradores [19] verificaram que a microdureza do nitreto de silício depende muito não somente da quantidade e tipo das fases intergranulares como também de outros parâmetros microestruturais como o tamanho de grão, porosidade e conversão α - β . Se a tenacidade à fratura das cerâmicas estruturais for mais sensível às variações microestruturais do que a dureza, como ocorre com grande realce no caso dos materiais metálicos, seria interessante levantar a seguinte questão: até que ponto variações microestruturais levam a mesma variação da dureza e da tenacidade à fratura?

O entendimento do comportamento de fratura de cerâmicas passa necessariamente pelo entendimento dos mecanismos de fratura de materiais que são completamente frágeis. Nesses materiais não ocorre deformação plástica pela movimentação de discordâncias ou ocorre em níveis bastante limitados e a resistência à fratura é decorrente da própria estrutura. As cerâmicas podem ser melhoradas, em termos de resistência à fratura, pela modificação da microestrutura visando basicamente a diminuição das tensões nas proximidades das trincas existentes nesses materiais [20]. Os primeiros estudos de fratura em materiais frágeis foram desenvolvidos por Inglis [21] e por Griffith [22] que demonstraram a grande importância de trincas microscópicas na resistência de materiais frágeis. Inglis, em 1913, mostrou que entalhes causam concentração de tensão que podem aumentar significativamente as tensões aplicadas em um sólido; a fratura ocorre quando as tensões, nas proximidades da ponta do entalhe, excedem a resistência teórica do material. Griffith, em 1920, estabeleceu para o vidro uma relação entre a tensão de fratura e o comprimento de uma trinca, criando a base teórica para o surgimento da Mecânica de Fratura no final dos anos 40.

5.2.4. Tenacidade à Fratura das Junções Metal/Cerâmica

Como visto no item 5.1.2, os níveis de tensões residuais em juntas de pequenas dimensões são razoavelmente pequenos. Como neste trabalho as dimensões dos corpos

de prova de tenacidade à fratura são bastante pequenos ($2 \times 4 \text{ mm}^2$) e tendo em vista as dificuldades de se determinar a tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica (como visto no item 3.3), a tenacidade à fratura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ foi estimada, para efeito de comparação com as cerâmicas monolíticas, a partir da figura 3.3, ou seja, sem considerar as tensões residuais; assim, a tenacidade à fratura dessas junções será chamada de "tenacidade à fratura aparente" ($K_{IC/AP}$). A tabela 5.7 mostra os resultados dos ensaios de flexão / 4 pontos dessas junções. Transportando os valores desta tabela para o papel probabilístico de Weibull obtém a figura 5.6.

Nota-se, na figura 5.6, que os resultados de $K_{IC/AP}$ das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ não se ajustam muito bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull; o coeficiente de correlação (tabela 5.7) é razoavelmente baixo - 0,93 para o nitreto de silício prensado a quente e 0,92 para o sinterizado. Comparando o módulo de Weibull (b'), associado à tenacidade à fratura de corpos de prova com entalhes em V, da cerâmica monolítica (tabela 5.4) com a junção metal/cerâmica (tabela 5.7) houve aumento - de 5,16 para 9,34 - para o nitreto de silício prensado a quente (de baixa resistência mecânica) e diminuição - de 9,16 para 7,46 - para o sinterizado (de alta resistência mecânica); com relação à tenacidade à fratura característica houve diminuição de aproximadamente 30% para os dois nitretos de silício.

Moorhead e Becher [29, 30] determinaram a tenacidade à fratura para várias junções metal/cerâmica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag-Cu-Sn-Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SiC}/\text{Ag-Cu-Sn-Ti}/\text{SiC}$ e $\text{ZrO}_2/\text{Ag-Cu-Sn-Ti}/\text{ZrO}_2$), utilizando o corpo de prova "double cantilever beam" com e sem pré-trinca. As junções sem pré-trincas levaram, via de regra, a valores de K_{IC} maiores (da ordem de 50%) com relação às cerâmicas monolíticas e as junções com pré-trincas a valores pouco inferiores aos valores das cerâmicas monolíticas. Como os valores de $K_{IC/AP}$ encontrados neste trabalho para as junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ são da ordem de 30% menores com relação às cerâmicas monolíticas, é de se esperar que esses valores são bastantes próximos dos valores de K_{IC} dessas junções.

5.3. Fractografia - Cerâmicas Monolíticas

As figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mostram algumas fractografias dos nitretos de silício monolíticos. Observa-se, na figura 5.7, que para aumentos pequenos (da ordem de $10\times$), não é possível identificar nenhuma característica da superfície de fratura. As fractografias das figuras 5.8.a e 5.8.b mostram as pontas dos entalhes em V, ou seja, as regiões onde se deu a formação das pré-trincas, durante os ensaios de flexão, por "propagação estável da trinca"; entretanto, não foi possível identificar diferenças de morfologia da superfície de fratura dessas regiões com relação às outras regiões da superfície de fratura do corpo de prova. Com aumentos maiores (da ordem de $1600\times$), figuras 5.9.a e 5.9.b, é possível observar algumas características da microestrutura dos dois nitretos de silício; observa-se que o nitreto de silício prensado a quente (de baixa resistência mecânica) - figura 5.9.a - possui poros de grandes dimensões e com distribuição bastante irregular; já o sinterizado (de alta resistência mecânica) - figura 5.9.b - apresenta poros de pequenas dimensões e com distribuição regular; a quantidade de fratura intergranular é aparentemente maior no nitreto de silício sinterizado pois a superfície de fratura do mesmo apresenta maior rugosidade superficial; o prensado a quente mostra algumas regiões claras que podem indicar fratura transgranular.

Tabela 5.7. Resultados dos ensaios de flexão / 4 pontos / corpos de prova com entalhe em V / $K_{IC/AP}$ das junções $Si_3N_4/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4$, para os nitretos de silício prensado a quente (Si_3N_4 , BR) e sinterizado (Si_3N_4 , AR), ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

JUNÇÃO	Grau médio (%)	$K_{IC/AP}$ (MPa√m)
$Si_3N_4BR/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4BR$	6,25	0,89
	18,75	0,90
	31,25	0,95
	43,75	1,01
	56,25	1,06
	68,75	1,07
	81,25	1,12
	93,75	1,28
	$b'(1)$	9,34
	$\theta'(2)$	1,09
$Si_3N_4AR/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4AR$	$(MPa\sqrt{m})$	
	$R^2(3)$	0,93
	10	1,80
	30	1,86
	50	2,05
	70	2,15
	90	2,60
	$b'(1)$	7,46
	$\theta'(2)$	2,23
	$(MPa\sqrt{m})$	
	$R^2(3)$	0,92

- (1) - b' é o módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura;
(2) - θ' é a tenacidade à fratura aparente característica (correspondente a 63,2% de probabilidade de falha);
(3) - R^2 é o coeficiente de correlação.

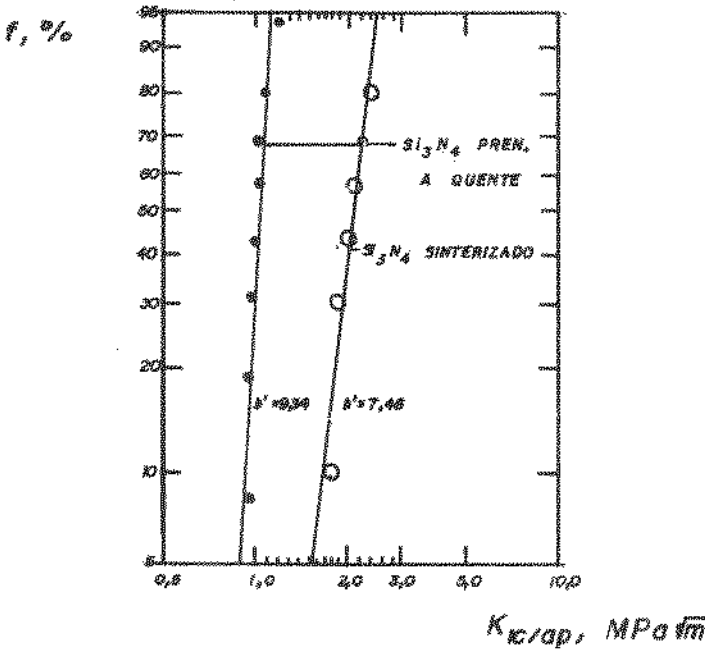
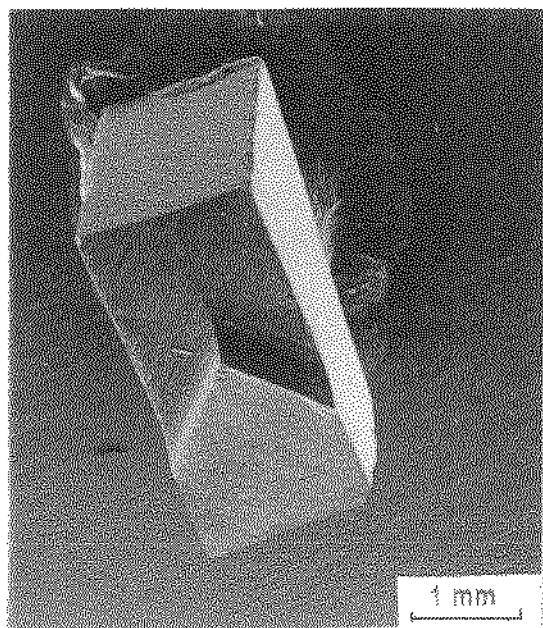
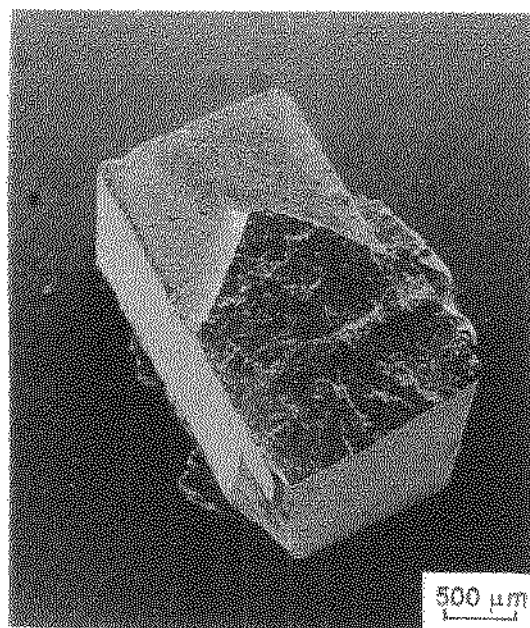


Figura 5.6. Tenacidade à fratura aparente ($K_{IC/AP}$) x probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para as junções $Si_3N_4/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4$.

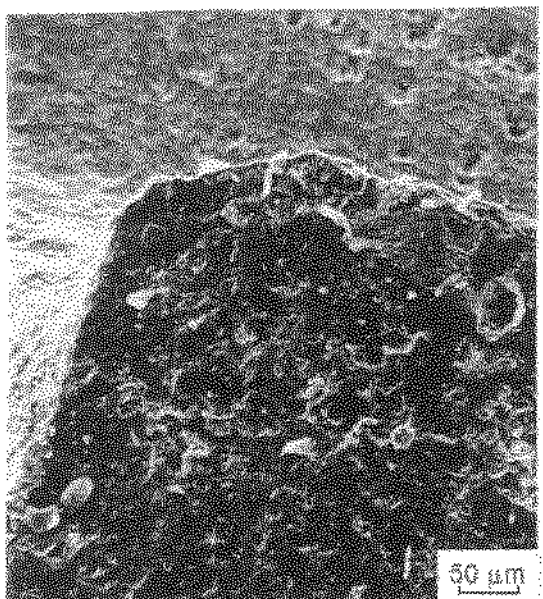


a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$

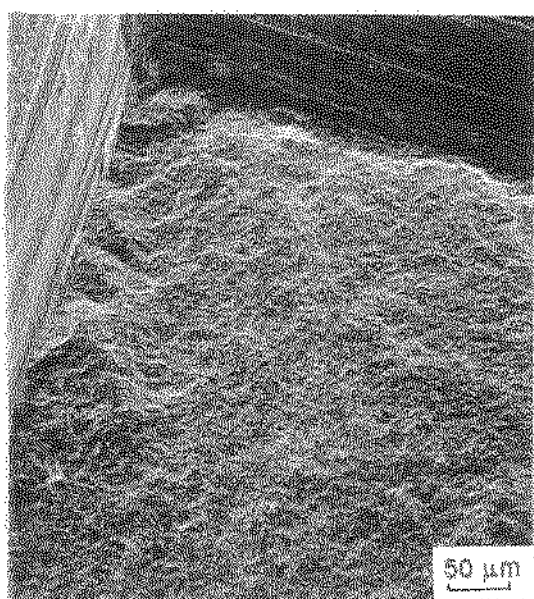


b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$

Figura 5.7. Fractografia dos dois nitretos de silício mostrando a superfície de fratura com o entalhe em V.



a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$



b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$

Figura 5.8. Fractografia dos dois nitretos de silício mostrando a ponta do entalhe em V onde houve nucleação da pré-trinca por propagação "estável da trinca".

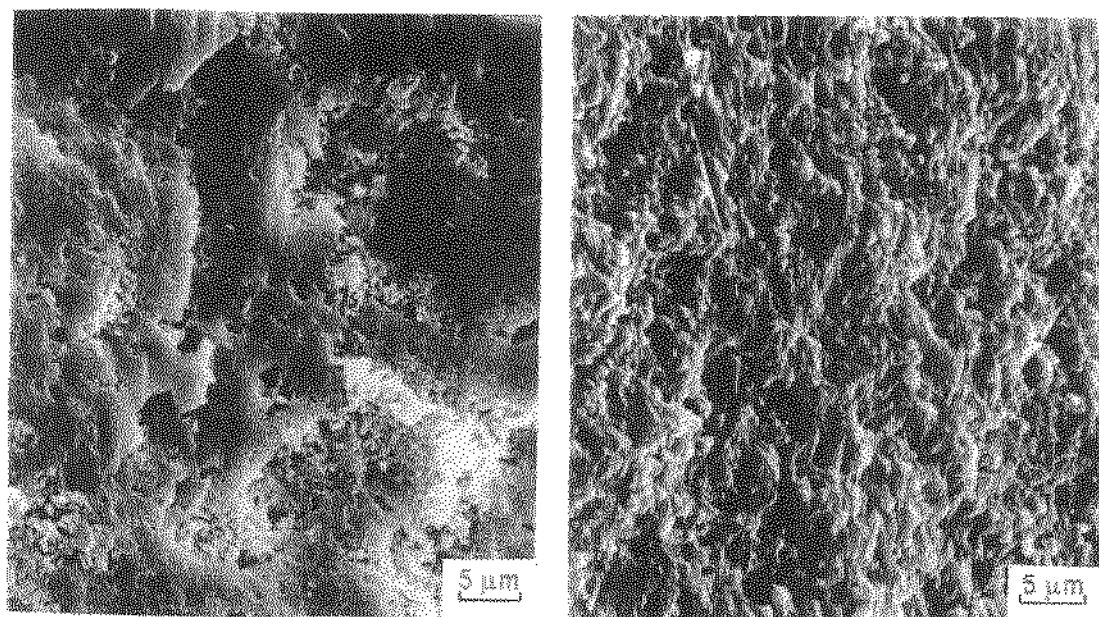
a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$

Figura 5.9. Fractografia dos dois nitretos de silício na região central da superfície de fratura.

Torna-se importante salientar que, quando a fratura ocorre na temperatura ambiente, a fratura intergranular é mais comum em cerâmicas com tamanho de grão pequeno e fratura transgranular é mais comum para tamanho de grão grande [31], o que pode indicar, para os materiais utilizados neste trabalho, que o tamanho de grão do nitreto de silício sinterizado é menor do que o do prensado a quente. Por um outro lado, acredita-se que quanto maior a quantidade de impurezas e poros ao longo da região intergranular maior é a quantidade de fratura intergranular [31]. As quantidades de fraturas intergranular e transgranular podem variar bastante com a variação da temperatura, da velocidade de propagação da trinca e do meio ambiente onde se realiza o ensaio [32].

A fractografia, dos dois nitretos de silício utilizados neste trabalho, não mostrou uma morfologia característica de região espelhada como pode ocorrer com algumas cerâmicas vítreas, como visto no item 3.2.3.b. Assim, não é possível estimar a tenacidade à fratura, para os materiais e condições analisadas neste trabalho, pelo método da fractografia. Além disso, os mecanismos de fratura das cerâmicas estruturais não são facilmente identificáveis como no caso dos materiais metálicos. Os micromecanismos de fratura encontrados nos materiais metálicos são: clivagem; quase-clivagem; alveolar ("dimples"); fadiga; intergranular; corte ou escoamento dúctil [33-35]. Já nas cerâmicas pode ocorrer, na temperatura ambiente, clivagem, intergranular e outros, dependendo da microestrutura, tamanho de grão, presença e natureza de aditivos de sinterização (que podem formar fases vítreas ao longo dos contornos de grão), condições de sinterização, impurezas e etc.

Para finalizar, seria interessante salientar que as fractografias da figura 5.7 confirmam que, para as cerâmicas e condições utilizadas neste trabalho, há condições de deformação plana, pois o plano de propagação da trinca é perpendicular à máxima tensão

principal, o que indica que a espessura do corpo de prova utilizada neste trabalho - $B=2$ mm - atende a exigência de espessura mínima necessária para a determinação de K_{IC} - dada por $B_{min} = 2,5 \cdot (K_{IC} / \sigma_c)^2$ [34]. É importante lembrar que essa condição de espessura mínima foi estabelecida para metais e ligas metálicas, não tendo um significado muito claro para cerâmicas.

5.4. Referências Bibliográficas

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 6742. Utilização da distribuição de Weibull para interpretação dos ensaios de durabilidade por fadiga. Jan., 1987.
2. MIGLIORI JUNIOR, A. R.; ZANOTTO, E. D. *Cerâmica*, v. 38, n. 253, p.7-11, 1992.
3. RUST, S. W.; RICE, R. C. Statistical distributions. In *Metals Handbook*, 9th Edition, v. 8, ASM, 1985, p. 628-638.
4. McLEAN, A. F. In *Structural ceramics*, Acad. Press, 1989, p. 27-97.
5. HIRAO, S. Japan Fine Ceramic Center - R. & D. Lab., Nov., 1990.
6. KATAYAME, Y.; HATTORI, Y. *Comm. of the Ceram. Soc.*, p. C164-C165, 1982.
7. MORRELL, R. *Handbook of properties of technical & eng. ceramics*. Part 1, London, Her Majesty's Stationery Office, 1985, p. 126-134.
8. *Metals Handbook*, 8th Edition, v. 11 *Nondestructive inspection and quality control*, 1976, Appendix.
9. HERTZBERG, R. W. *Deformation and fracture mechanics of eng. materials*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 412.
10. MORRELL, R. *Handbook of properties of technical & eng. ceramics*. Part 1, London, Her Majesty's Stationery Office, 1985, p. 124.
11. FERREIRA, I. Caracterização da tenacidade à fratura do nitreto de silício através de três diferentes métodos. *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 393-400, 1992.
12. TORTI, M. L. The silicon nitride and sialon families of structural ceramics. In *Structural Ceramics*, Acad. Press, 1989, p.161-194.
13. DIETER, G. *Mechanical metallurgy*, Metric Edition, McGraw-Hill, 1987, p. 316-22.
14. ATKINS, A.G.; MAI, Y.W. *Elastic and plastic fracture*. Ellis Horwood Series Eng. Sci., , Appendix 2.
15. NEVILLE, D. J. *Int. J. of Fracture*, v. 34, p. 309-315, 1987.
16. BASANI, H. et alii. Análise microestrutural e propriedades mecânicas de Y-TZP. *Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 489-496, 1991.
17. DIETZ, M.; TIETZ, H. D. *Journal of the Mat. Science*, v. 25, p. 3731-3738, 1990.
18. SHETTY, D. K. et alii. *Journal of the Ceram. Soc.*, v. 68, n. 2, p. C65-C67, 1985.
19. BABINI, G. N. et alii. Hardness of hot-pressed silicon nitride based materials, *Special Ceramics, British Ceramic Proc.*, n. 37, p. 65-70, 1986.
20. WIEDERORN, S. M. Brittle fracture and toughening mechanisms in ceramics, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 14, p. 373-403, 1984.
21. INGLIS, C. E. *Trans. Inst. Naval Archit.*, v. 55, p. 219-230, 1913.
22. GRIFFITH, A. A. *Philos. Trans. R. Soc. London*, v. A221, p. 163-198, 1920.
23. WEISS, J. Silicon nitride ceramics: composition, fabrication parameters, and properties, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 11, p. 381-399, 1981.
24. SUGANUMA, K. et alii. Acoustic emission from ceramic/metal joints on cooling,

- Am. Ceram. Soc. Bull., v. 65, n. 7, p. 1060-1064, 1986.
25. SUGANUMA, K. et alii. Ann. Rev. Mater. Sci., v. 18, p. 47-73, 1988.
 26. SUGANUMA, K. Effect of thickness on direct bonding of silicon nitride to steel, Journal of the Am. Ceram. Soc., v. 68, n. 12, p. C334-C335, 1985.
 27. Metals Handbook, 9th Edition, v. 8: Mechanical Testing, 1985, p. 465-475.
 28. BARKER, L. M. ASTM STP 743, p. 465-475, 1981.
 29. MOORHEAD, A. J.; BECKER, P. F. J. of Mat. Sci., v. 22, p. 3297-3303, 1987.
 30. MOORHEAD, A. J.; BECKER, P. F. Development of a test for determining fracture toughness of brazed joints in ceramic materials, Welding J. Res. Supp., p. 26.s-32.s, 1987.
 31. RICE, R. W. Ceramic fracture features, observation, mechanisms, and uses, ASTM STP 827, p. 5-102, 1982.
 32. CONGLETON, J. et alii. Philosophical Magazine, v. 19, n. 160, p. 794-807, 1969.
 33. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechnics of eng. materials, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 253-259.
 34. FERREIRA, I. et alii. Considerações gerais sobre a correlação entre a tenacidade à fratura e as dimensões da zona estirada para ligas de alumínio de alta resistência, 3º Colóquio Latino Americano de Fadiga e Fratura dos Materiais, Rio de Janeiro, Anais, v. II, p. 1082-1093, nov., 1988.
 35. ALARCON, O. E.; NAZAR, A. M. M.; MONTEIRO, V.; FERREIRA, I. The effect of thermomechanical treatments on the mechanical behavior and fracture mechanisms in a 7050-T76 aluminum alloy, X Inter-American Conference on Materials Technology, San Antonio, Texas, USA, Anais p. 11.19-11.25, 1989.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Pode-se concluir, para as cerâmicas e junções metal/cerâmica utilizadas neste trabalho, o seguinte:

1. Com relação à resistência mecânica dos dois nitretos de silício monolíticos, os resultados do módulo de ruptura (MOR), obtidos através do ensaio de flexão / 4 pontos, se ajustam razoavelmente bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull; os módulos de ruptura característicos (θ) encontrados foram 123,62 MPa para o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$) e 463,59 MPa para o sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$); os módulos de Weibull associados ao MOR (b) foram 3,45 para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (prensado a quente) e 12,69 para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ (sinterizado). Os valores de dureza Vickers encontrados, para os dois nitretos de silício monolíticos, foram da ordem de 880 kgf/mm² para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (prensado a quente) e 1330 kgf/mm² para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ (sinterizado), sendo que não houve variação significativa desses valores com a carga utilizada no ensaio, para cargas variando de 50 a 200 N no caso do $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ e 20 a 250 N no caso do $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$;
2. Os dois métodos de caracterização da tenacidade à fratura (K_{IC}) que utilizam corpos de prova com configuração geométrica definida (corpos de prova com entalhes em V e reto solicitados à flexão em quatro pontos) e sem pré-trinca levam a resultados que se ajustam bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull, para os dois nitretos de silício monolíticos. O módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura (b') tende a diminuir com o aumento da severidade do entalhe do corpo de prova, ou seja, o entalhe em V levou a valores menores de b' (5,16 e 9,16 respectivamente para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$) quando comparado ao entalhe reto (6,10 e 18,90 respectivamente para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$). A tenacidade à fratura característica (θ') é sensivelmente menor no caso do corpo de prova com entalhe em V (1,59 MPa $\sqrt{m}$ e 3,10 MPa $\sqrt{m}$ respectivamente para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$) quando se compara com o entalhe reto (3,33 MPa $\sqrt{m}$ e 6,47 MPa $\sqrt{m}$ respectivamente para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$). Os valores de K_{IC} obtidos a partir dos corpos de prova com entalhes em V, sem pré-trincas, são mais confiáveis e confirmam que K_{IC} das cerâmicas estruturais utilizadas neste trabalho pode ser caracterizado através deste método;
3. O método da impressão Vickers para a estimativa de K_{IC} das cerâmicas estruturais analisadas neste trabalho leva a valores superestimados com relação ao método que

utiliza corpos de prova com entalhes em V; da ordem de 60% para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ (sinterizado) e 220% para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (prensado a quente); além disso, esse método leva a valores que dependem fundamentalmente do modelo/equação utilizado no cálculo de K_{IC} e não há um padrão único de comportamento com relação ao aumento da carga (o módulo de Weibull tende a diminuir para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ e aumentar para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$, exceto para a condição 200 N). Os resultados desse método, no geral, mostram uma certa inconsistência, principalmente com relação ao módulo de Weibull;

4. Os resultados do módulo de ruptura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (prensado a quente) não se ajustam ao modelo bi-paramétrico de Weibull; entretanto, os resultados se ajustam a duas retas com inclinações (módulos de Weibull) diferentes. Por um outro lado, os resultados do MOR das junções $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ se ajustam razoavelmente bem a esse modelo. Nos dois casos (nitretos de silício prensado a quente e sinterizado) há uma nítida diminuição do MOR e do módulo de Weibull quando se compara a junção ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$) com a cerâmica monolítica (Si_3N_4). Os valores encontrados do MOR característico (θ) são 67,99 e 263,60 MPa e do módulo de Weibull (b) 1,71 e 2,10 respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado;
5. Os resultados da tenacidade à fratura aparente (estimada a partir das equações utilizadas para as cerâmicas monolíticas) - $K_{IC/AP}$ - das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$, utilizando corpos de prova com entalhe em V, não se ajustam muito bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull. Comparando com a cerâmica monolítica, o módulo de Weibull aumentou - de 5,16 para 9,34 - para o nitreto de silício prensado a quente e diminuiu - de 9,16 para 7,46 - para o nitreto de silício sinterizado e a tenacidade à fratura característica diminuiu de aproximadamente 30% para os dois nitretos de silício;
6. A fractografia, da superfície de fratura dos corpos de prova com entalhe em V dos nitretos de silício monolíticos, mostrou algumas características microestruturais dessas cerâmicas e que a quantidade de fratura intergranular é aparentemente maior no nitreto de silício sinterizado; entretanto, não foi possível identificar os parâmetros morfológicos necessários à caracterização da tenacidade à fratura através desse método.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

O presente trabalho abre uma série de possibilidades para trabalhos futuros. A seguir são apresentadas algumas dessas possibilidades.

- Caracterização da microestrutura, dos dois nitretos de silício monolíticos, e correlacioná-la com as propriedades mecânicas (módulo de ruptura e tenacidade à fratura);
- Caracterização da microestrutura da interface das juntas nitreto de silício/Ag-Cu-Ti e correlação da mesma com as propriedades mecânicas;
- Confirmação da utilização do corpo de prova com entalhe em V sem pré-trinca, para o ensaio de flexão com o corpo de prova apoiado em quatro pontos, na caracterização da tenacidade à fratura de outras cerâmicas estruturais monolíticas;
- Confirmação, através de fractografia, da presença de falhas na região da interface das juntas nitreto de silício/Ag-Cu-Ti, falhas essas que provavelmente alteram o módulo de Weibull;
- Análise da diferença entre a tenacidade à fratura de juntas metal/cerâmica, de pequenas dimensões, e das correspondentes cerâmicas. Tendo em vista que os níveis de tensões residuais decorrentes do desajuste de propriedades elásticas e térmicas, entre as cerâmicas e os metais, tende a diminuir com a diminuição das dimensões da junta, é de se esperar que juntas de pequenas dimensões levam a pequenas diferenças de tenacidade à fratura entre as cerâmicas e as juntas metal/cerâmica. Neste contexto, seria também interessante verificar a influência da espessura da interface metálica na tenacidade à fratura, já que há tendência de diminuição da resistência mecânica (módulo de ruptura) com o aumento dessa espessura; assim, no caso da tenacidade à fratura é de se esperar justamente o contrário pois o aumento da espessura da interface metálica pode permitir um maior alívio das tensões residuais, pela própria ductilidade dos metais, e maior resistência à propagação da trinca;
- Análise da microestrutura da interface e das propriedades mecânicas de juntas nitreto de silício/Ag-Cu-Ti/aço inoxidável da série 300, tendo em vista a grande importância industrial dessas juntas.