

COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA – UMA REVISÃO

F. D. Minatto^{1,2,3}; P. Milak^{1,2,3}; E. S. Gislon^{2,3}; K. B. Coelho^{2,3}; A. De Noni Jr.; O. R. K. Montedo^{1,2,3}

(1) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM;
(2) CerTec - Laboratório de Cerâmica Técnica; (3) CERTEC - Grupo de Pesquisa em Cerâmica Técnica; Universidade do Extremo Sul Catarinense – Unesc

Flávia Dagostim Minatto

Rua São João Batista s/n, Morro Chato – Turvo/SC

88930-000

flavia.dagostimminatto@gmail.com

RESUMO

O aprimoramento da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos através de compósitos cerâmicos multicamada têm sido desenvolvido desde 1990. Os mecanismos de tenacificação consistem principalmente em delaminação, deflexão, bifurcação e retenção de trincas. Delaminação e deflexão ocorrem por meio de interfaces fracas. Bifurcação (bem como deflexão) e detenção de trincas resultam de tensões residuais geradas da incompatibilidade de coeficiente de expansão térmica ou transformação de fases nas camadas alternadas do compósito. Os principais métodos de produção destes compósitos são o slip casting sequencial de dois materiais cerâmicos, e o empilhamento e prensagem de folhas cerâmicas obtidos por tape casting ou laminação de pós, seguidos por processo de sinterização adequado. Este trabalho de revisão tem por objetivo apresentar aspectos gerais de pesquisas realizadas acerca do assunto até o momento. Verifica-se que ocorre o melhoramento da tenacidade e confiabilidade de cerâmicos com esta técnica, podendo ampliar sua área de aplicações na engenharia.

Palavras-chave: compósito, cerâmica, tenacidade, confiabilidade.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos encontram diversas aplicações por suas propriedades de alta rigidez, resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência química e habilidade de suportar elevada temperatura. No entanto, sua inerente fragilidade, baixas tenacidade e confiabilidade ainda restringem seu uso ⁽¹⁾.

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos com o objetivo de melhorar a tenacidade à fratura e a confiabilidade de materiais cerâmicos, e os maiores avanços encontrados são no desenvolvimento de compósitos. Compósitos cerâmicos reforçados com fibras apresentam tenacidade elevada, porém sua produção é de difícil execução e possui custo elevado ^(2,3). O reforço com partículas é menos dispendioso, porém não apresenta aumento significativo na tenacidade à fratura, comparado ao material monolítico ⁽³⁾. Compósitos cerâmicos reforçados com fibras apresentam interfaces fracas entre o reforço e a matriz. Estas interfaces causam a deflexão de trincas em crescimento, o que proporciona o aumento na tenacidade à fratura. Com isso em vista, Clegg et al. ⁽²⁾ apresentaram uma nova forma de inserção de interfaces fracas em um compósito cerâmico que permitisse o aumento na tenacidade à fratura por um processo menos dispendioso: o compósito cerâmico multicamada. Em seu trabalho, eles produziram folhas de carbetto de silício recobertas com carbono. As folhas foram empilhadas de forma simétrica, prensadas e sinterizadas. Em relação ao carbetto de silício monolítico, o compósito apresentou tenacidade à fratura quatro vezes superior e o trabalho requerido para fraturá-lo foi de até cem vezes o valor original ⁽²⁾.

Apesar destes resultados, a presença de interfaces fracas, que podem ser tidas como defeitos na cerâmica, faz com que sua resistência mecânica possa ser prejudicada ⁽³⁾. Em virtude disso, e apesar de não ter sido abandonada esta técnica, o desenvolvimento posterior deste tipo de compósito levou à produção destes com interfaces fortes, nos quais é possível desenvolver tensões residuais de tração e compressão nas camadas alternadas, controladas pela geometria e composição das camadas. A camada compressiva localizada na superfície do compósito retém trincas superficiais, alcançando maior tensão de falha à cerâmica. Inserindo camadas compressivas no interior do compósito, a tenacidade pode ainda ser melhorada ⁽³⁾.

Este trabalho de revisão objetiva-se a apresentar aspectos gerais acerca das características principais dos compósitos cerâmicos multicamada. Mecanismos de tenacificação, modos de fratura, confiabilidade e formas de processamento são itens a serem abordados.

COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA

Compósitos cerâmicos multicamada são formados pelo empilhamento alternado de camadas de dois materiais cerâmicos distintos entre si, ou duas diferentes composições de materiais cerâmicos, de forma simétrica (na direção do empilhamento das camadas).

O conceito de compósitos cerâmicos multicamada (ou laminado), com o objetivo de aprimorar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos, foi inserido por Clegg et al.⁽²⁾. Em seu trabalho, eles utilizaram lâminas de carbeto de silício recobertas por uma fina camada de carbono, empilhando-as e submetendo-as à sinterização sem aplicação de pressão. As intercamadas de carbono, por serem mais frágeis, causavam o desvio da trinca quando submetido a teste mecânico. Desta forma, antes de atingir a camada de SiC seguinte, ocorria a dissipação de energia, aumentando o trabalho de fratura e a tenacidade do compósito em relação ao SiC monolítico, além de apresentarem falha não catastrófica. Este fenômeno pode ser visto na Figura 1.

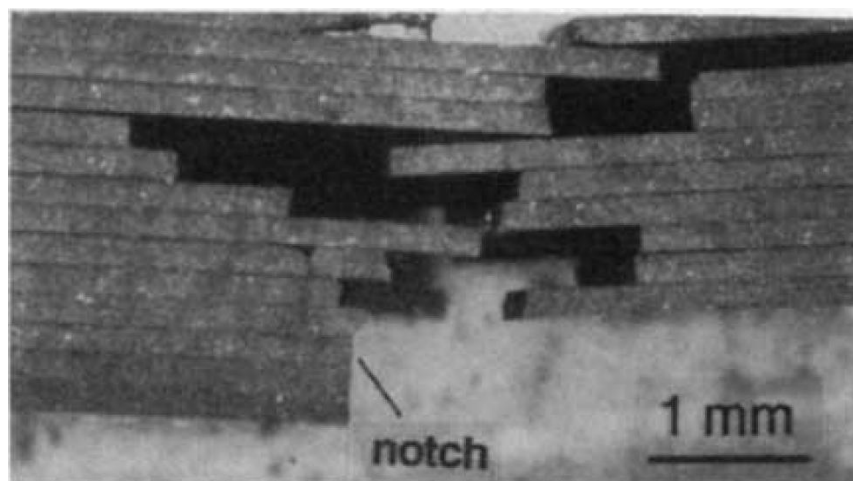


Figura 1: Fratura de um compósito laminado entalhado submetido a teste mecânico de flexão a três pontos ⁽²⁾.

Apesar do aumento considerável de energia de fratura e da tenacidade proporcionado por este método de fabricação de compósitos multicamada, a presença de interfaces fracas pode causar diminuição da resistência à flexão da cerâmica, pois as interfaces fracas podem ser tidas como defeitos ^(3,4).

Esta observação levou ao desenvolvimento de compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fortes. Nestes compósitos, as camadas são fortemente unidas e devem apresentar incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e módulo de elasticidade. Esta incompatibilidade em um compósito simétrico (camadas alternadas e ambas as faces externas idênticas em composição e espessura) produz tensões residuais de compressão (na camada com menor coeficiente de expansão térmica) e de tração (nas camadas com coeficiente de expansão térmica maior). Com a localização de tensões residuais de compressão nas camadas superficiais, ocorre o aumento da resistência à flexão da cerâmica, pois uma tensão de tração maior deve ser imposta para iniciar a fratura do que em um material livre de tensões contendo os mesmos tamanhos de falhas, além de aumentar sua tenacidade à fratura e resistência a danos ⁽⁵⁾.

Independentemente do mecanismo de fratura, os compósitos cerâmicos multicamada, tanto de interfaces fracas como de interfaces fortes, tem por semelhança a alternância de camadas de dois materiais com características distintas, com espessuras diferenciadas entre si, porém constante para as camadas iguais, além de serem simétricos na direção do empilhamento das camadas. São compósitos com propriedades anisotrópicas, o que pode ser interessante em várias aplicações ⁽⁶⁾.

Compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fracas

Como já referido, o primeiro trabalho que se tem nota com o uso de interfaces fracas em compósito multicamada é o trabalho de Clegg et al. ⁽²⁾ com carbetos de silício e carbono. O conceito inserido neste trabalho foi desenvolvido ao longo dos anos e alguns trabalhos importantes com esta linha podem ser citados. Neste tipo de compósito cerâmico multicamada, tensões residuais podem ou não surgir nas camadas. A interface fraca pode causar a deflexão da trinca ao propagar-se perpendicularmente ao plano das camadas repetidamente durante a fratura. Este fenômeno proporciona um extremamente alto valor de trabalho de fratura ⁽⁷⁾.

Wang et al.⁽⁴⁾ produziu um compósito de Si_3N_4 com intercamadas de BN, a partir de um projeto biomimético, tendo como inspiração uma concha natural de molusco. As camadas de Si_3N_4 foram reforçadas com SiC_w (*whiskers* de SiC) para fornecer um segundo mecanismo de tenacificação. Neste trabalho, foi alcançada tenacidade à fratura aparente de $28,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. A adição de SiC_w nas camadas espessas evitou que o compósito tivesse o valor de resistência à flexão reduzido, devido à presença das interfaces fracas. Com ajustes na composição da intercamada BN com Si_3N_4 e Al_2O_3 , conseguiu-se um resultado otimizado de tenacidade e resistência à flexão (615 MPa).

Lugovy et al.⁽⁸⁾ estudaram o efeito de interfaces fracas em compósitos de três camadas à base de carbetto de boro. A intercamada, composta por 70% em peso de nanofibras de carbono e carbetto de boro, apresentou delaminação, isto é, um descolamento da camada na propagação da trinca, causando seu desvio. A Figura 2 representa este fenômeno. Neste compósito, as camadas externas (espessas) tiveram tensão de tração residual de 11,3 MPa, enquanto que a intercamada (fina) teve 455,7 MPa de tensão residual de compressão.

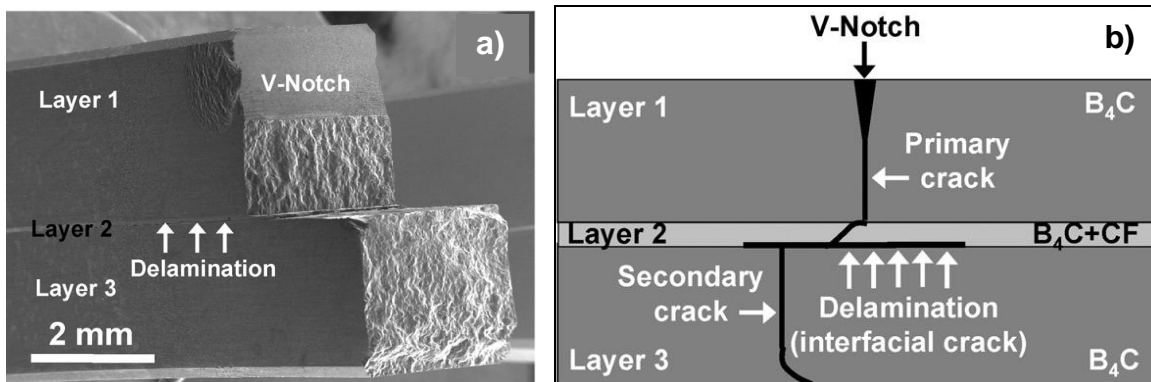


Figura 2: (a) Amostra fraturada no teste de tenacidade, mostrando a delaminação na camada intermediária (interface fraca). (b) representação esquemática da propagação da trinca⁽⁸⁾.

Compósitos multicamada com interfaces fortes

Os compósitos multicamada com interfaces fortes têm como base para o aumento da tenacidade a geração de tensões residuais de compressão e de tração nas camadas alternadas, as quais devem estar fortemente ligadas entre si. As

tensões são originadas no resfriamento após a sinterização do compósito, devido às características incompatíveis de coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade ⁽¹⁾.

Sistemas multicamada a base de alumina e zircônia são amplamente explorados no estudo de compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fortes ⁽⁹⁻¹⁷⁾, utilizando-se tanto de aumento de volume por transformação de fase da zircônia como de diferentes composições nas camadas, como forma de originar tensões residuais através da diferença de coeficiente de expansão térmica. Outros sistemas importantes são compósitos a base de nitreto de silício e nitreto de titânio ⁽¹⁸⁾, carbetos de boro e carbetos de silício ⁽³⁾, diboreto de titânio e carbetos de silício ⁽¹⁹⁾ e diboreto de zircônio e carbetos de silício ⁽¹⁹⁻²¹⁾. Nestes casos, a composição das camadas é o determinante para o surgimento de tensões residuais, bem como as espessuras relativas das camadas alternadas.

Fenômenos como deflexão (Figura 3a) e bifurcação (Figura 3b) de uma trinca em propagação são encontrados na fratura de compósitos cerâmicos multicamada de interfaces fortes. Este modo de fratura pode produzir uma falha em etapas com o perfil de degraus, como mostra a Figura 4, caracterizando falha não catastrófica e com elevada dissipação de energia ^(14,22).

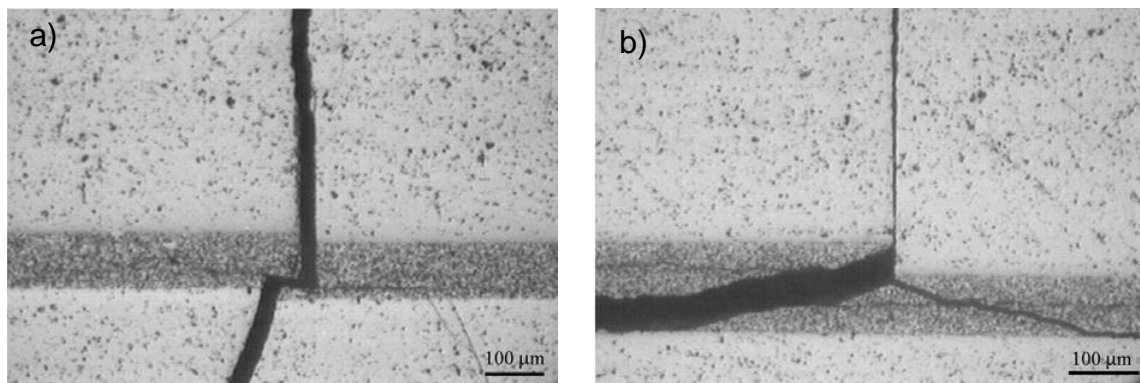


Figura 3: (a) Deflexão e (b) bifurcação de trinca na camada de compressão ⁽²²⁾.



Figura 4: Fratura em degrau de compósito multicamada⁽¹⁴⁾.

Equacionamento

Lugovy et al.⁽²³⁾ e Orlovskaya et al.^(1,3) apresentam um equacionamento para cálculo das tensões residuais para camadas de dois diferentes materiais unidas entre si por uma ligação perfeitamente rígida, isto é, contendo interfaces fortes (ou rígidas). Estas tensões são estabelecidas durante o resfriamento após a sinterização, devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre os materiais que compõem as camadas.

Estes compósitos apresentam número de camadas ímpar, uma vez que as camadas externas (topo e base) devem ser iguais. Assim, as camadas que incluem a parte externa são designadas pelo índice 1 e as camadas internas pelo índice 2, nas equações (A) e (B). De acordo com este equacionamento, as tensões residuais nas camadas de compressão e de tração são representadas por:

$$\sigma_{r1} = \frac{E_1' E_2' f_2 (\alpha_{T2} - \alpha_{T1}) \Delta T}{E_1' f_1 + E_2' f_2} \quad (A)$$

$$\sigma_{r2} = \frac{E_2' E_1' f_1 (\alpha_{T1} - \alpha_{T2}) \Delta T}{E_1' f_1 + E_2' f_2} \quad (B)$$

Onde: $E'_j = E_j / (1 - \nu_j)$, $f_1 = (N+1)l_1/2w$, $f_2 = (N+1)l_2/2w$, E_j é o módulo de elasticidade e ν_j a razão de Poisson do componente j , l_1 e l_2 são as espessuras das camadas do primeiro e segundo componente, α_{T1} e α_{T2} são os coeficientes de expansão térmica do primeiro e segundo componente, respectivamente, ΔT é a diferença entre a temperatura de acoplamento e a temperatura atual, e w é a espessura total do espécime⁽³⁾.

Confiabilidade de compósitos cerâmicos multicamada

De acordo com Rao et al.⁽²⁴⁾, camadas finas compressivas inseridas em um compósito cerâmico laminar possuem a capacidade de deter trincas grandes, tanto superficiais quanto internas. Este fenômeno produz a resistência limiar, tensão abaixo da qual o material não se rompe. Com isso aumenta-se a tolerância ao dano e a confiabilidade do material para componentes estruturais⁽²⁴⁻²⁵⁾.

Lugovy et al.⁽¹⁸⁾ também encontraram um valor de tensão limiar para um compósito laminado a base de nitreto de silício e nitreto de titânio com trincas de determinado comprimento. A resistência limiar e a tolerância ao dano são proporcionais à tensão compressiva nas camadas finas do compósito^(18,24) e está relacionada com a composição e espessura das camadas⁽²⁶⁾. Bermejo et al.⁽²²⁾ observaram a existência de uma tensão limiar em compósitos multicamada do sistema alumina/zircônia adotado em seus diversos trabalhos na área.

O aumento da confiabilidade de cerâmicas através de compósitos laminados é também citado por Lube et al.⁽²⁷⁾ como uma das vantagens deste método, uma vez que a falha do compósito ocorre de forma controlada. Medri et al.⁽²⁸⁾ citam ainda a baixa dispersão de resultados de resistência mecânica à flexão, o que confere confiança nos resultados obtidos.

Principais formas de processamento

Diversas formas de obtenção de compósitos cerâmicos multicamada são possíveis. Uma das formas mais difundidas é o empilhamento de folhas cerâmicas produzidas por laminação de pós^(1,3-4,18,21) ou por tape casting^(6-7,11-13,26-28), com o uso de aditivos orgânicos apropriados. Nestes dois casos, segue-se o empilhamento das folhas, prensagem e sinterização (com ou sem pressão). Outra técnica importante é o

slip casting sequencial ^(10,14-15,19,22), técnica esta que dispensa a etapa de prensagem, pois o compósito é formado já no molde com as camadas predefinidas. Outras técnicas de formação de camadas, como prensagem e centrifugação, são também citadas, porém de forma mais isolada.

A seleção do modo de produção das folhas é um passo importante. As dimensões das tensões residuais estão ligadas diretamente às espessuras das camadas ⁽³⁾. O método de laminação de pós apresenta como principal vantagem o alto controle de espessura das folhas produzidas e baixo consumo de solventes e outros aditivos ⁽³⁾. Em contrapartida, a técnica de *tape casting* é largamente utilizada por sua flexibilidade no que se refere à composição e controle da espessura das camadas ⁽²⁸⁻³⁰⁾, bom acabamento da superfície e custo de produção relativamente baixo ⁽³⁰⁾. A técnica de *slip casting*, por sua vez, permite a formação de peças de compósito cerâmico laminado com geometrias complexas e uniformidade da espessura das camadas ⁽³¹⁾.

CONCLUSÕES

A tenacidade e o trabalho de fratura de materiais cerâmicos podem ser aprimorados pela técnica de formação de compósitos cerâmicos multicamada. Os diversos trabalhos existentes na área demonstram que bons resultados podem ser obtidos, com custo inferior a outros compósitos de matriz cerâmica, como aqueles reforçados por fibras. Isso pode permitir o uso de materiais cerâmicos em áreas que necessitem de suas características inerentes de resistência química, térmica e mecânica, mas que ainda possuem limitação de uso por sua baixa tenacidade e confiabilidade, que conforme demonstrado, podem ser superadas com as configurações de compósitos multicamada.

REFERÊNCIAS

- (1) ORLOVSKAYA, N., et al. Design of Si₃N₄-based ceramic laminates by the residual stresses. **Journal of Materials Science**. 40, p. 5443–5450, 2005.
- (2) CLEGG, W. J., et al. A simply way to make tough ceramics. **Nature**. 347, p. 455–457, 1990.

- (3) ORLOVSKAYA, N., et al. Robust design and manufacturing of ceramic laminates with controlled thermal residual stresses for enhanced toughness. **Journal of Materials Science**. 40, p. 5483–5490, 2005.
- (4) WANG, C. et al. Control of composition and structure in laminated silicon nitride/boron nitride composites. **Journal of the American Ceramic Society**. 85 [10], p. 2457–2461, 2002.
- (5) HOFF, K. et al. SiAlON–SiC sandwich structures with tailored surface compression. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. 9 [1], p. 91–99, 2012.
- (6) LENČEŠ, Z. et al. Multifunctional Si₃N₄/(β-SiAlON+TiN) layered composites. **Journal of the European Ceramic Society**. 20, p. 347–355, 2000.
- (7) TOMASZEWSKI, H. et al. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. **Journal of the European Ceramic Society**. 27, p. 1373–1377, 2007.
- (8) LUGOVY, M. et al. Mechanical behavior and failure mechanisms of boron carbide based three-layered laminates with weak interfaces. **Ceramics International**. 37, p. 2255–2261, 2011.
- (9) CAI, P. Z.; GREEN, D. J.; MESSING, G. L. Mechanical characterization of Al₂O₃/ZrO₂ hybrid laminates. **Journal of the European Ceramic Society**. 18 [14], p. 2025–2034, 1998.
- (10) RAO, M. P., RÖDEL, J., LANGE, F. F. Residual stress induced r-curves in laminar ceramics that exhibit a threshold strength. **Journal of the American Ceramic Society**. 84 [11], p. 2722–2724, 2001.
- (11) KIEFER, T.; MOON, H.; LANGE, F. F.. Compressive surface layer to avoid edge cracking in laminar ceramic composite. **Journal of the American Ceramic Society**. 88 [10], p. 2855–2858, 2005.
- (12) PORTU, G. de et al. Effect of residual stresses on the fracture behaviour of notched laminated composites loaded in flexural geometry. **Composites Science and Technology**. 65, p. 1501–1506, 2005.
- (13) NICOLAIDIS, I. et al. Forming of ceramic laminates comprising thin layers of a few particles. **Journal of the American Ceramic Society**. 91 [7], p. 2124–2129, 2008.
- (14) BERMEJO, R. et al. Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios. **Acta Materialia**. 54, p. 4745–4757, 2006.
- (15) GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C. Alumina–zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes. **Journal of the European Ceramic Society**. 27, p. 1389–1394, 2007.

- (16) CHEN, W. W. et al. Dynamic Fracture of Ceramics in Armor Applications. **Journal of the American Ceramic Society**. 90 [4], p. 1005–1018, 2007.
- (17) PASCUAL, J.; LUBE, T.; DANZER, R.. Fracture statistics of ceramic laminates strengthened by compressive residual stresses. **Journal of the European Ceramic Society**. 28, p. 1551–1556, 2008.
- (19) GRIGORIEV, O.N. et al. Structure, nonlinear stress–strain state and strength of ceramic multilayered composites. **Composites: Part B**. 37, p. 530–541, 2006.
- (18) LUGOVY, M. et al. Apparent fracture toughness of Si_3N_4 -based laminates with residual compressive or tensile stresses in surface layers. **Acta Materialia**. 53, p. 289–296, 2005.
- (19) ZHANG, X. et al. Toughening of laminated ZrB_2 – SiC ceramics with residual surface compression n. **Journal of the European Ceramic Society**. 31, p. 2415–2423, 2011.
- (20) Zhou, P.; et al. Laminated ZrB_2 – SiC ceramic with improved strength and toughness. **Scripta Materialia**. 64, p. 276–279, 2011.
- (21) WANG, H. et al. The fabrication and mechanical properties of SiC/ZrB_2 laminated ceramic composite prepared by spark plasma sintering. **Ceramics International**. 38, p. 5015–5022, 2012.
- (22) BERMEJO, R. et al. Threshold strength evaluation on an Al_2O_3 – ZrO_2 multilayered system. **Journal of the European Ceramic Society**. 27, p. 1443–1448, 2007.
- (23) LUGOVY, M. et al. Microstructural engineering of ceramic-matrix layered composites: effect of grain-size dispersion on single-phase ceramic strength. **Composites Science and Technology**. 59, p. 283–289, 1999.
- (24) RAO, M. P. et al. Laminar ceramics that exhibit a threshold strength. **Science**. 286, p. 102–105, 1999.
- (25) PHILLIPPS, A.J.; CLEGG, W.J.; CLYNE, T.W. The failure of layered ceramics in bending and tension. **Composites**. 25 [7], p. 524–533, 1994.
- (26) SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J.; GURAUSKIS, J.; C. BAUDÍN. Processing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ laminates from water-based cast tapes. **Composites: Part B**. 37, p. 499–508, 2006.
- (27) LUBE, T. et al. Effective fracture toughness in Al_2O_3 – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminates. **Journal of the European Ceramic Society**. 27, p. 1449–1453, 2007.
- (28) MEDRI, V. et al. ZrB_2 -based laminates produced by tape casting. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. 9 [2], p. 349–357, 2012.

- (29) WEI, C. et al. Microstructure and mechanical properties of laminated ZrB₂–SiC ceramics with ZrO₂ interface layers. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 30, p. 173–176, 2012.
- (30) KULAWIK, J. et al. Dielectric and magnetic properties of bulk and layered tape cast CoFe₂O₄–Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ composites. **Composite Structures**. 92, p. 2153–2158, 2010.
- (31) YEH, C.H.; HON, M. H. The Si₃N₄ and SiBN₄/TiC layered composites by slip casting. **Ceramics International**. 23, p. 361-366, 1996.

LAYERED CERAMIC COMPOSITE – REVIEW

ABSTRACT

Fracture toughness enhancement of ceramic materials through multilayered ceramic composites has been developed since 1990. Toughening mechanisms are based mainly on delamination, deflection, bifurcation or crack arrest effect. Delamination and crack deflection occur by means of weak interfaces. Bifurcation (and deflection as well) and crack arrest effects result of residual stresses arising from the thermal expansion coefficient mismatch or phase transformation on alternates layers. The main manufacturing methods of these composites are the slip casting of two different ceramic materials, and stacking and pressing of ceramic tapes obtained by tape casting or rolling technics, followed by suitable sintering process. This review study aims to present general aspects of research performed around the theme so far. It is verified that occurs the enhancement of ceramic toughness and reliability with this technic, so is possible to enlarge its range of application in engineering.

Key-words: composite, ceramic, toughness, reliability.