

RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE À FRATURA DO NITRETO DE SILÍCIO E DE JUNTAS NITRETO DE SILÍCIO / Ag-Cu-Ti¹

Itamar Ferreira²

Resumo

Um dos maiores obstáculos à utilização das cerâmicas e de junções metal/cerâmica estruturais se refere à dificuldade de avaliação da tenacidade à fratura das mesmas, a partir de métodos simples, precisos, reproduzíveis e economicamente viáveis. Este trabalho tem por objetivos caracterizar e analisar a resistência mecânica (módulo de ruptura) de dois nitretos de silício e de junções nitreto de silício/Ag-Cu-Ti/nitreto de silício - obtidas por brasagem com a liga CUSIL ABA (Ag-27,5%Cu-2%Ti) -, propor um método alternativo para se avaliar a tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica e analisar os resultados, do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura, através do modelo probabilístico de Weibull. A tenacidade à fratura será avaliada a partir de ensaios de flexão em quatro pontos com corpos de prova com configuração geométrica definida, com entalhe em V (tipo "chevron"). 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 (θ) e módulo de Weibull (b) foram sensivelmente menores para o nitreto de silício prensado a quente, $\theta=123,6$ MPa e $b=3,5$, quando comparados com o sinterizado, $\theta=463,6$ MPa e $b=12,7$. O módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura foi de 5,2 e 9,2 respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado. A tenacidade à fratura característica foi de $1,6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ e $3,1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado. Com relação às junções 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.

Palavras-Chaves: Tenacidade à fratura; Juntas metal/cerâmica; Juntas brasadas.

¹ Trabalho apresentado no I Seminário de Mecânica da Fratura - Ouro Preto / MG, 01 e 02 de junho de 1995;

² Professor Assistente Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM / UNICAMP.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de obtenção de junções metal/cerâmica 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.

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 [1]. 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, os de tração e os de cisalhamento. 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.

As junções entre cerâmicas e metais possuem tensões residuais na interface devido ao desajuste entre as propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica) e elásticas (módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson) 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 se referem à colocação, na interface metal/cerâmica, de camadas de metais moles, ou camadas conjugadas, ou camadas laminadas ou ainda camadas com trincas finas [2]. Mesmo utilizando esses métodos para compensar o desajuste das propriedades térmicas e elásticas é necessário avaliar a tenacidade à fratura das juntas metal/cerâmica.

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 metal/cerâmica 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, 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 Al_2O_3 /"cement"/ Al_2O_3 [3] e TZP/Pd/TZP [4]; o ensaio "double cantilever beam" para determinar ξ_c de junções entre vidro e cobre [5] e para determinar K_{IC} de várias junções [6, 7]; o ensaio de flexão (3 e 4 pontos) para determinar ξ_c em Al_2O_3/Nb [8] e ξ_c e K_{IC} em $Si_3N_4/Hf/Si_3N_4$ [9].

O procedimento que vem sendo utilizado na avaliação da tenacidade à fratura de juntas metal/cerâmica é bastante complexo, quando comparado ao procedimento utilizado para materiais monolíticos (cerâmicas e metais), e será analisado no próximo item. Apesar de toda a complexidade esse procedimento somente incorpora as diferenças de propriedades elásticas entre os materiais da 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 [2]. 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 [12]. 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 20-25 MPa e junções Si_3N_4 / Kovar a ≈ 60 MPa. [2]. Assim, os níveis de tensões residuais em junções de pequenas dimensões são bastante pequenos.

A resistência mecânica de cerâmicas e de junções metal/cerâmica é uma grandeza estatística, diferentemente dos metais; assim, a utilização de cerâmicas e de junções metal/cerâmica 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, sendo que alguns pesquisadores tem adotado esse modelo, válido para cerâmicas, para a análise da resistência mecânica dessas junções. Apesar da importância desse modelo estatístico, poucos esforços tem sido direcionados no sentido de se verificar a validade do mesmo para o caso da tenacidade à fratura; isso inclusive poderia mostrar a significância de se avaliar a tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica.

Este trabalho tem por objetivos caracterizar e analisar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura de dois tipos diferentes de nitreto de silício e propor um método alternativo para se avaliar a tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica, a partir de corpos de prova de pequenas dimensões. Para isso serão utilizadas junções do tipo Si_3N_4 / Ag-Cu-Ti / Si_3N_4 , a partir de dois nitratos de silício, um obtido por compressão a quente e de baixa resistência mecânica e o outro obtido por sinterização e de alta resistência mecânica, brasados com a liga Cusil ABA (Ag-27,5%Cu-2%Ti), utilizando corpos de prova de $2 \times 4 \times 30 \text{ mm}^3$ com entalhe tipo "chevron" (em V), sem pré-trinca e o ensaio de flexão em quatro pontos. Além disso, será feito uma análise da aplicabilidade do

modelo probabilístico de Weibull aos resultados do módulo de ruptura e da tenacidade à fratura dessas junções.

2. MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE JUNÇÕES METAL/CERÂMICA

A seguir será apresentado o procedimento normalmente usado na caracterização da tenacidade à fratura de junções a partir do ensaio de flexão, com o corpo de prova apoiado em três ou quatro pontos. Supondo que 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 (1) [9].

$$\xi_c = P_{max}^2 \left(\frac{9\pi \cdot e^2}{B^2 \cdot W^3} \right) \frac{Y_G}{E^*} \quad (1)$$

onde P_{max} é a carga máxima (de fratura), e é a metade da diferença entre os espaçamentos superior e inferior do dispositivo de flexão (Figura 1), W e B são respectivamente a largura e a espessura do corpo de prova, E^* é o módulo de elasticidade efetivo (definido na Equação (6)) 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 2. 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 (2).

$$\xi_f = C' \cdot \xi_c \quad (2)$$

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 [10].

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

$$K = \sqrt{K_I^2 + K_{II}^2} \quad (3)$$

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

$$\xi = (1 - \beta^2) \frac{K^2}{E^*} \quad (4)$$

$$\text{ou } K_I = \sqrt{E^* \cdot \xi_c / (1 - \beta^2)} \quad (5)$$

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

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{16} \left[\frac{(1 + \chi_1)}{\mu_1} + \frac{(1 + \chi_2)}{\mu_2} \right] \quad (6)$$

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:

$$\alpha = \frac{k \cdot (\chi_1 + 1) - (\chi_2 + 1)}{k \cdot (\chi_1 + 1) + (\chi_2 + 1)} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{k \cdot (\chi_1 - 1) - (\chi_2 - 1)}{k \cdot (\chi_1 + 1) + (\chi_2 + 1)} \quad (8)$$

onde $k = \mu_2 / \mu_1$.

Nota-se, através das Equações (1) a (8), que a metodologia de obtenção de K_{IC} - Equação (5) - de junções metal/cerâmica é bastante trabalhosa e representa um nível muito maior de dificuldade do que para o caso de cerâmicas monolíticas, pois para materiais monolíticos se aplica a metodologia da mecânica de fratura linear elástica. A função de correção depende do sistema metal/cerâmica [11] e, o que deve ser salientado, o modelo anteriormente apresentado não leva em consideração o desajuste do coeficiente de expansão térmica, o que representa uma séria limitação, pois algumas junções metal/cerâmica apresentam grandes desajustes, como é o caso por exemplo, do nitreto de silício e o aço; o coeficiente de dilatação térmica do nitreto de silício está entre 2 e 3 x 10⁻⁶ K⁻¹ ao passo que para os aços estruturais está acima de 14 x 10⁻⁶ K⁻¹. Para se ter uma noção desse problema, quando o nitreto de silício e o aço são brasados diretamente a 1273 K, o simples resfriamento à temperatura ambiente produz 1% de desajuste nas dimensões, o que é suficiente para causar altos níveis de tensões residuais. A Tabela 1 apresenta alguns dados de tenacidade à fratura para junções entre cerâmicas mostrando a influência da presença da pré-trinca.

A caracterização da tenacidade à fratura de juntas metal/cerâmica, a partir do desenvolvimento apresentado anteriormente, é impraticável na grande maioria das vezes, pois depende de uma série de parâmetros que não são facilmente determináveis. Além do desenvolvimento anteriormente analisado, existem outros modelos que inclusive consideram o fator de intensificação de tensão de junções metal/cerâmica como um número imaginário, o que aumenta ainda mais a complexidade. Assim, este trabalho propõe um método simplificado para a avaliação da tenacidade à fratura de junções metal / cerâmica. Esse método simplificado tem por base corpos de prova de pequenas dimensões, para se minimizar os níveis de tensões residuais, e utilização da metodologia da mecânica

de fratura linear elástica, sendo, nessas condições, o parâmetro de avaliação da tenacidade à fratura chamado de "tenacidade à fratura aparente - $K_{IC/AP}$ ".

3. MATERIAIS E MÉTODOS

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 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.

As condições de brasagem utilizadas foram: 850 °C; 10 minutos; vácuo (10^{-5} torr); pressão entre as partes superior e inferior do nitreto de silício: 680 Pa ($\sim 7 \times 10^{-5}$ kgf/mm²). 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.

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 (K_{IC}) 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 foram $3 \times 3 \times 30 \text{ mm}^3$ para a determinação do MOR e $2 \times 4 \times 30 \text{ mm}^3$ para a determinação de K_{IC} ; a interface metal/cerâmica ficou no centro do corpo de prova, sendo que nos corpos de prova de tenacidade à fratura foi colocado um entalhe em V (tipo chevron), na região central, junto à interface, conforme a Figura 3. A tenacidade à fratura, das cerâmicas monolíticas e das junções metal/cerâmica, foi calculada a partir da equação (9) [12].

$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} \left(3,08 + 5,00\alpha_0 + 8,33\alpha_0^2 \left[\frac{S_1 - S_2}{W} \right] \left[1 + 0,007 \left(\frac{S_1 S_2}{W^2} \right)^{1/2} \right] \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right) \quad (9)$$

onde P_{max} é a carga máxima, B e W são respectivamente a espessura e a largura do corpo de prova (B=2 mm e W=4 mm), $\alpha_0 = a_0 / W$ e $\alpha_1 = a_1 / W$ ($a_0 = 1,5 \text{ mm}$ e $a_1 = 2,5 \text{ mm}$), S_1 e S_2 são os espaçamentos do dispositivo de aplicação da carga ($S_1=24 \text{ mm}$ e $S_2=12 \text{ mm}$).

A distribuição de Weibull, utilizada neste trabalho, é dada pela equação (10).

$$\ln[\ln(1/(1-f))] = b' \cdot \ln(K_{fc}) - b' \cdot \ln(\theta) \quad (10)$$

onde f é a probabilidade de falha (em %), b é o módulo de Weibull e θ é o valor característico; quando associados à tenacidade à fratura esses dois últimos parâmetros são indicados por linha (').

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 e a Figura 4 mostram os resultados do módulo de ruptura (MOR) para as cerâmicas monolíticas. Observa-se que o nitrato 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 - $b=3,5$ -, o que indica que a distribuição dos valores do MOR para esta cerâmica se aproxima da distribuição normal, onde $b=3,6$. Já o nitrato de silício sinterizado, além de possuir níveis mais elevados de resistência mecânica, possui um valor razoavelmente alto do módulo de Weibull - $b=12,7$. Para o nitrato 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 nitrato de silício sinterizado o valor obtido de b está praticamente de acordo com os valores normalmente encontrados, ou seja $b=13$ [14]. Entretanto, para algumas aplicações, como é o caso do rotor de turbinas automotivas, é necessário atingir níveis da ordem de 15 [15], o que significa baixos níveis de dispersão e, obviamente, custos de material/fabricação, desse componente estrutural, mais elevados.

A Tabela 3 mostra os resultados dos ensaios de flexão/quatro pontos para o módulo de ruptura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$. Transportando os valores desta tabela para o papel probabilístico de Weibull obtém-se a Figura 5. Observa-se, nessa figura, que diferentemente da cerâmica monolítica, os resultados do módulo de ruptura, das junções $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (nitrato de silício prensado a quente), não se ajustam muito bem 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 nitrato de silício e a liga Ag-Cu-Ti (CUSIL ABA), durante o processo de brasagem; o que está de acordo com Suganuma [16]. 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 citada.

Observa-se também, na Figura 5, 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 bem 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 também 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 $\mu\text{m}/\text{passe}$ e retífica com avanço 3,8 $\mu\text{m}/\text{passe}$). 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 ainda, por um outro lado, estar associados à formação de produtos de reação na interface metal/cerâmica, pois 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, gerando altos níveis de tensões residuais que fragilizam a junção.

A Tabela 4 e a Figura 6 mostram os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura das cerâmicas monolíticas. Essa figura apresenta algumas tendências importantes, apesar do pequeno número 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 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} , correspondente a 50% de probabilidade de falha, para o nitreto de silício prensado a quente monolítico é da ordem de 1,5 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$; 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 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [17-20]. Para o nitreto de silício sinterizado monolítico o valor de K_{IC} médio é da ordem de 3,0 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$; este valor, apesar de baixo, se enquadra na faixa dos valores acima citados.

Neville [21] 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.

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. 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 [22]. Babini e colaboradores [23] 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 .

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 [24]. Os primeiros estudos de fratura em materiais frágeis foram desenvolvidos por Inglis e por Griffith, 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. Recentemente, a necessidade de caracterização da tenacidade à fratura de junções metal/cerâmica levou a criação da Mecânica de Fratura de Interfaces.

Como visto anteriormente, na introdução, 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, a tenacidade à fratura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti/Si}_3\text{N}_4$ foi avaliada, a partir da Equação (9), 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 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 7.

Nota-se, na Figura 7, que os resultados de $K_{IC/AP}$, das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti/Si}_3\text{N}_4$, não se ajustam muito bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull; o coeficiente de correlação (Tabela 5) é razoavelmente baixo - 0,93 para o nitreto de silício prensado a quente e 0,92 para o sinterizado. Comparando o módulo de Weibull, associado à tenacidade à fratura (b') de corpos de prova com entalhes em V, da cerâmica monolítica (Tabela 4) com a junção metal/cerâmica (Tabela 5) nota-se que houve aumento - de 5,2 para 9,3 - para o nitreto de silício prensado a quente (de baixa resistência mecânica) e diminuição - de 9,2 para 7,5 - 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 [6, 25] determinaram a tenacidade à fratura para várias junções metal/cerâmica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag-Cu-Sn-Ti/Al}_2\text{O}_3$; $\text{SiC/Ag-Cu-Sn-Ti/SiC}$ e $\text{ZrO}_2/\text{Ag-Cu-Sn-Ti/ZrO}_2$), 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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti/Si}_3\text{N}_4$ são da ordem de 30% menores com relação às cerâmicas monolíticas, é de se esperar que esses valores são bastantes próximos dos valores de tenacidade à fratura dessas junções.

5. CONCLUSÕES

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

- a. 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 encontrados foram 123,6 MPa para o nitreto de silício prensado a quente ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$) e 463,6 MPa para o sinterizado ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$); os módulos de Weibull associados ao MOR foram 3,6 para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{BR}$ (prensado a quente) e 12,7 para o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AR}$ (sinterizado);

- b. O método de avaliação da tenacidade à fratura das cerâmicas monolíticas utilizado neste trabalho apresentou resultados que se ajustam bem ao modelo bi-paramétrico de Weibull, para os dois nitretos de silício. O módulo de Weibull associado à tenacidade à fratura encontrado foi 5,2 e 9,2 e a tenacidade à fratura característica $1,6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ e $3,1 \text{ MPa}\sqrt{m}$, 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, levam a valores consistentes de K_{IC} .
- c. 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 são 68,0 e 263,6 MPa e do módulo de Weibull 1,7 e 2,1 respectivamente para os nitretos de silício prensado a quente e sinterizado;
- d. Os resultados da tenacidade à fratura aparente, avaliada 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 5,2 para 9,3 - para o nitreto de silício prensado a quente e diminuiu - de 9,2 para 7,5 - para o nitreto de silício sinterizado e a tenacidade à fratura característica diminuiu de aproximadamente 30% para os dois nitretos de silício.

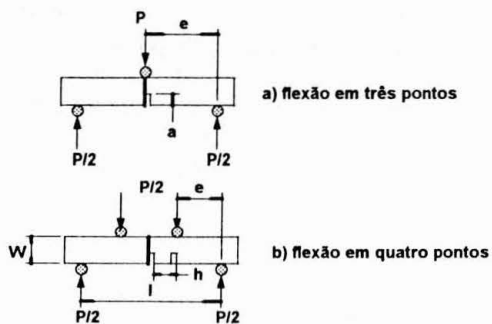


Figura 1. Ensaio de flexão em corpo de prova com uma interface.

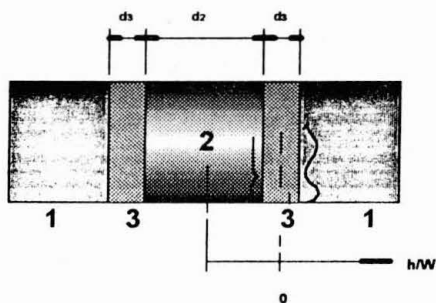


Figura 2. Corpo de prova composto de dois materiais (1 e 2) e com uma camada intermediária (3).

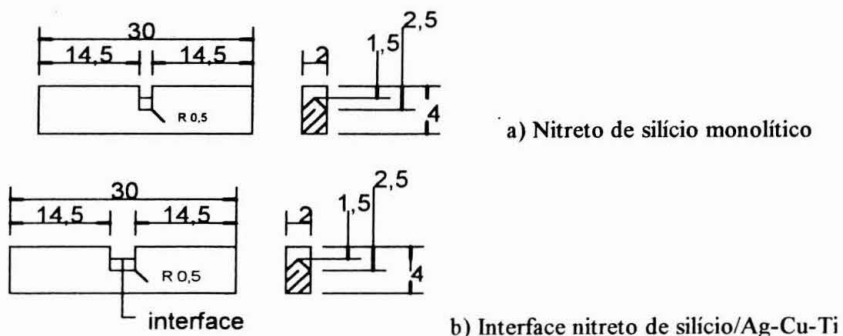


Figura 3. Corpo de prova com entalhe em V ("chevron") para a obtenção da tenacidade à fratura - flexão em quatro pontos - (raio da raiz do entalhe de 0,5 mm).

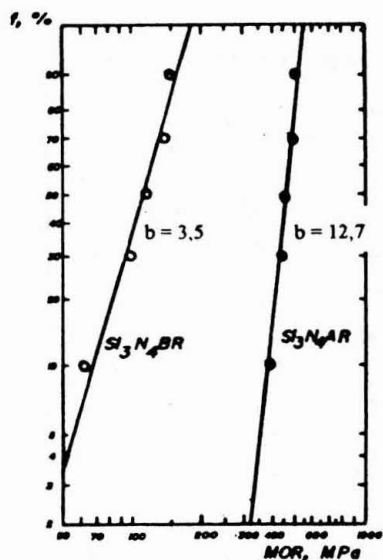


Figura 4. Módulo de ruptura em função da probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para os nitretos de silício monolíticos.

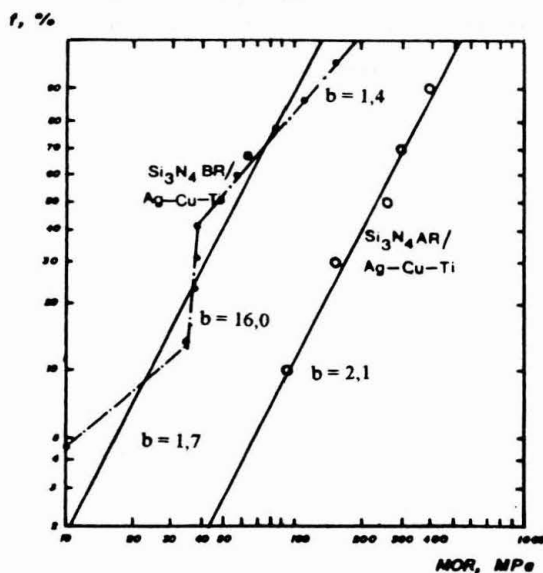


Figura 5. Módulo de ruptura em função da probabilidade de falha (%) / papel probabilístico de Weibull, para as junções $Si_3N_4 / Ag-Cu-Ti / Si_3N_4$

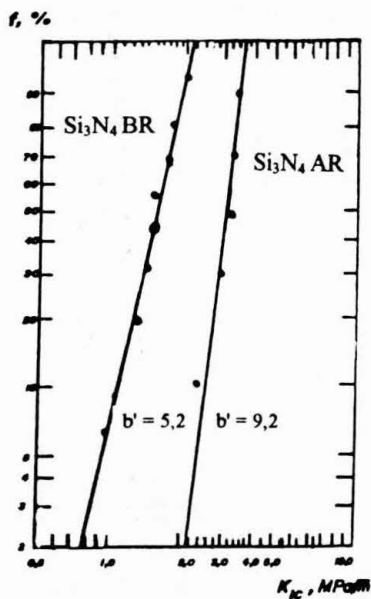


Figura 6. Tenacidade à fratura em função da probabilidade de falha / papel probabilístico de Weibull, para as cerâmicas monolíticas.

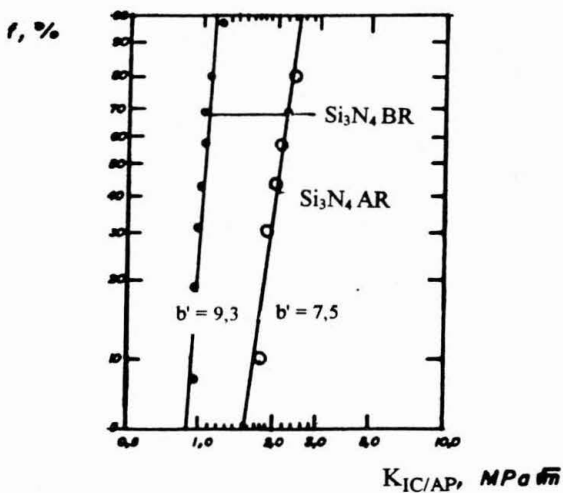


Figura 7. Tenacidade à fratura aparente ($K_{IC/AP}$) em função da probabilidade de falha / papel probabilístico de Weibull, para as junções $Si_3N_4 / Ag-Cu-Ti / Si_3N_4$.

Tabela 1. 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" [6].

<i>Cerâmica</i>	<i>Liga de brasagem</i>	<i>Pré-trinca</i>	K_{IC} (MPa \sqrt{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 com 20%SiC*	-	não	8,5
Al ₂ O ₃ -20%SiC	Cu - 46 Ag - 4 Sn - 1 Ti	não	11,8

* - cerâmica monolítica.

Tabela 2. Módulo de ruptura para os dois nitretos de silício, prensado a quente (BR) e sinterizado (AR), ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

<i>N. de ordem</i>	<i>Grau médio</i>	<i>Módulo de Ruptura (MPa)</i>	
		<i>Si3N4BR</i>	<i>Si3N4AR</i>
1	10	62	383
2	30	98	445
3	50	115	450
4	70	137	472
5	90	141	481
b(1)	-	3,5	12,7
θ(2) (MPa)	-	123,6	463,6
R² (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) R² é o coeficiente de correlação.

Tabela 3. Módulo de ruptura das junções $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 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_3N_4 BR/Ag-Cu-Ti/ Si_3N_4 BR		Si_3N_4 AR/Ag-Cu-Ti/ Si_3N_4 AR	
Grau médio (%)	MOR (MPa)	Grau médio (%)	MOR (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		
$b^{(1)}$	1,7	b	2,1
$\theta^{(2)}$ (MPa)	68,0	θ (MPa)	263,6
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) R^2 é o coeficiente de correlação.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de tenacidade à fratura para os nitretos de silício prensado a quente (BR) e sinterizado (AR), ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{m}$)			
grau médio (%)	Si_3N_4 BR	grau médio (%)	Si_3N_4 AR
6,25	0,94	10	2,39
18,75	1,24	30	2,84
31,25	1,31	50	3,05
43,75	1,40	70	3,20
56,25	1,45	90	3,26
68,75	1,67		
81,25	1,74		
93,75	1,99		
$b'^{(1)}$	5,2	b'	9,2
$\theta'^{(2)}$ ($\text{MPa}\sqrt{m}$)	1,6	θ' ($\text{MPa}\sqrt{m}$)	3,1
R^2 (3)	0,99	R^2	0,97

(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.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de tenacidade à fratura aparente ($K_{IC/AP}$), das junções $Si_3N_4/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4$, para os nitretos de silício prensado a quente (BR) e sinterizado (AR), ordenados com o grau médio $F=(i-0,5)/n$.

<i>Junção</i>	<i>Grau médio (%)</i>	<i>$K_{IC/AP}$ ($MPa\sqrt{m}$)</i>
<i>$Si_3N_4BR/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4BR$</i>	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
	$b'(1)$	9,3
	$\theta'(2)$ ($MPa\sqrt{m}$)	1,1
$R^2(3)$	0,93	
<i>$Si_3N_4AR/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4AR$</i>	10	1,80
	30	1,86
	50	2,05
	70	2,15
	90	2,60
	$b'(1)$	7,5
	$\theta'(2)$ ($MPa\sqrt{m}$)	2,2
	$R^2(3)$	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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM F 19-64 (reapproved 1982). Standard method for tension and vacuum testing metalized ceramic seals.
2. SUGANUMA, K., MIYAMOTO, Y., KOIZUMI, M. Joining of ceramics and metals. *Ann. Rev. Mat. Sci.*, v. 18, p. 47-73, 1988.
3. PARRY, T. V., IGBINEDION, S.J., WRONSKI, A.S. Use of the double torsion technique to evaluate fracture energy of adhesive cements in the temperature range 20-700°C. In *Special Ceramics 8*, British Ceram. Proc., n 37, p. 281-286, 1986.
4. DERBY, B., JAMES, N. Fracture of metal/ceramic interface. University of Oxford, 1990.
5. SUNG OH, T. et alii. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, n. 12, p. C-352, 1987.
6. MOORHEAD, A. J., BECHER, P. F. Adaptation of the DCB test for determining fracture toughness of brased joints in ceramics materials. *J. of Mat. Sci.*, v. 22, p. 3297-3303, 1987.
7. GI DE WITH. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 4, p. 710-712, 1989.
8. EVANS, A. G., RUHLE, M. J. On the mechanics of failure in ceramic/metal bonded systems. *J. Physique, Colloque C4*, v. 46, p. 153-166, 1985.
9. SUGA, T., ELSSNER, G. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 40, p. 203-210, 1985.
10. LIEBOWITZ, H., EFTIS, J. *Eng. Fracture Mech.*, v. 3, p. 267, 1971.
11. HELLEN, T. K. *Int. J. of Fracture*, v. 13, p. 382, 1977.
12. 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, 1988.
13. McLEAN, A.F., HARTSOCK, D.L. Design with structural ceramics. In *Structural ceramics*. Acad. Press, 1989, p. 27-97.
14. McLEAN, A. F. In *Structural ceramics*, Acad. Press, 1989, p. 27-97.
15. HIRAO, S. Japan Fine Ceramic Center - R. & D. Lab., Nov., 1990.
16. SUGANUMA, K. et alii. Acoustic emission from ceramic/metal joints on cooling. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 65, n. 7, p. 1060 -1064, 1986.
17. HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of eng. materials. 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1989, p. 412.
18. MORRELL, R. Handbook of properties of technical & eng. ceramics. Part 1, London, Her Majesty's Stationery Office, 1985, p. 124.
19. TORTI, M. L. The silicon nitride and sialon families of structural ceramics. In *Structural Ceramics*, Acad. Press, 1989, p.161-194.
20. ATKINS, A.G.; MAI, Y.W. Elastic and plastic fracture. Ellis Horwood Series *Eng. Sci.*, Appendix 2.
21. NEVILLE, D. J. *Int. J. of Fracture*, v. 34, p. 309-315, 1987.
22. WEISS, J. Silicon nitride ceramics: composition, fabrication parameters, and properties. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 11, p. 381-399, 1981.
23. BABINI, G. N. et alii. Hardness of hot-pressed silicon nitride based materials. *Special Ceramics*, British Ceramic Proc., n. 37, p. 65-70, 1986.
24. WIEDERORN, S. M. Brittle fracture and toughening mechanisms in ceramics. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 14, p. 373-403, 1984.

25. 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.

STRENGTH AND FRACTURE TOUGHNESS OF THE SILICON NITRIDE AND SILICON NITRIDE / Ag-Cu-Ti JOINTS

Abstract

One of the biggest problem in structural ceramics and joints metal/ceramic applications is the difficulty in fracture toughness evaluation of these materials by using simple, accurate, reproducible, and economical methods. The modulus of rupture (MOR) and fracture toughness (K_{IC}) for two silicon nitride and silicon nitride/Ag-27.5%Cu-2%Ti/silicon nitride brazed joints has been characterized and analysed. The main purpose of this paper is to propose a method for fracture toughness evaluation of metal/ceramic joints, and to analyse the results by using the Weibull model. The four point bend test, by using chevron notched specimen, to evaluate the fracture toughness has been used. 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 123.6 MPa and 3.5 for the hot pressed silicon nitride, and are very low when comparing to the sintered: 463.6 MPa and 12.7. The Weibull modulus associated to the fracture toughness is 5.2 and 9.2, and the characteristic fracture toughness is $1.6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ and $3.1 \text{ MPa}\sqrt{m}$, respectively for the hot pressed and sintered silicon nitride. 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.

Key-Words: Fracture toughness; Metal/ceramic joint; Brazed joint.

