

AValiação DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE SiC+Y₂O₃:Al₂O₃ SUBMETIDO A CHOQUE TÉRMICO.

R.M.Mello, A.H.A.Bressiani
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000
roberta.mello@usp.br

Para avaliação da resistência ao choque térmico é possível utilizar como parâmetro algumas propriedades como elasticidade, resistência mecânica e permeabilidade do material. Assim, o objetivo deste trabalho foi monitorar o comportamento do módulo elástico de SiC+Y₂O₃:Al₂O₃, submetido a até 50 ciclos de variação brusca de temperatura. As amostras foram preparadas com 90% em massa de SiC e 10% dos aditivos Y₂O₃:Al₂O₃, nas proporções molares de 1:3 e 1:4, compactadas e sinterizadas a 1850 °C em forno resistivo de grafite. A densidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes e as fases formadas, por difração de raios X. O ensaio de choque térmico foi realizado com a aplicação de ciclos de aquecimento a 600 °C, resfriamento rápido em água e posterior determinação do módulo elástico por frequência natural de vibração. As amostras sinterizadas apresentaram densidade acima de 95%DT e diminuição do módulo elástico após o primeiro ciclo de choque térmico, com posterior estabilização até o 50º ciclo.

Palavras-chave: carbeto de silício, módulo elástico, choque térmico.

INTRODUÇÃO

O comportamento dos materiais cerâmicos quanto à resistência ao choque térmico é um tema de grande interesse, devido às aplicações onde é necessária confiabilidade frente a variações bruscas de temperatura. Dentre estas aplicações é possível destacar: turbinas a gás, sistemas de propulsão de aviões aeroespacial, refratários e ferramentas de corte¹.

A capacidade de um material cerâmico resistir à variações de temperaturas sem a ocorrência de falha é conhecida como resistência ao choque térmico, representado por²:

$$RCT = \frac{\sigma_f k}{E \alpha} \quad (A)$$

Onde: RCT representa a resistência ao choque térmico, σ_f , a resistência à fratura, E , o módulo de elasticidade, k , a condutividade térmica e α , o coeficiente de expansão térmica.

De acordo com a fórmula apresentada, a resistência ao choque térmico é maior para os materiais cerâmicos que possuem elevadas resistência à fratura e condutividade térmica, e baixos coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade. Este modelo pode ser aplicado quando se avalia a ocorrência inicial de fratura após aplicação de choque térmico.

Uma segunda abordagem para avaliação da resistência ao choque térmico não considera o início do processo de fratura, mas sim, a extensão da propagação de trincas^{3,4}. Podendo ser representado por:

$$R^{IV} = E \gamma_f / \sigma_t (1 - \mu) \quad (B)$$

Onde E representa o módulo de elasticidade, γ_f a energia de superfície de fratura, σ_t representa a tensão térmica e μ , o coeficiente de Poisson.

Considerando o módulo de elasticidade, e sua influência antagônica entre as duas abordagens sobre choque térmico, verifica-se que é impossível maximizar as duas situações, no entanto, em muitas aplicações dos materiais, a iniciação de trincas possui menor impacto do que o grau de degradação causado por vários ciclos de choque térmico. Esta situação ocorre, por exemplo, quando se leva em consideração o tempo de vida útil do material. Além disso, muitos materiais já possuem micro-defeitos que lhes são inerentes, tornando mais importante a determinação da propagação destes defeitos⁵.

Assim, é possível avaliar o grau de degradação causado por variações térmicas com o monitoramento de propriedades como: resistência mecânica, permeabilidade ou módulo elástico do material após aplicação de ciclos de choque térmico. Este monitoramento já é utilizado, por exemplo, para avaliação de desempenho de refratários^{6,7}.

Levando em consideração o parâmetro R^{IV} e o estudo de danos causados no decorrer de vários ciclos de choque térmico, o módulo de elasticidade do material deixa de ter um efeito antagônico, tornando-se mais desejável um valor alto de módulo, sem decréscimo significativo após diversos ciclos de choque térmico, pois um baixo valor do módulo auxiliaria apenas na resistência ao início da trinca e não durante a vida útil ou propagação de defeitos do material^{1,7}.

Os métodos de caracterização dos módulos elásticos são classificados em quase-estáticos e métodos dinâmicos. Os métodos dinâmicos são determinados a partir da frequência de vibração natural (ressonância) do corpo de prova. Estes métodos não são destrutivos, tornando-os vantajosos⁸.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do módulo elástico por frequência de vibração natural de $\text{SiC}+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado via fase líquida, após diversos ciclos de choque térmico por "*quenching tests*", onde o material é previamente aquecido a determinada temperatura e rapidamente resfriado por imersão em água na temperatura ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

As misturas foram preparadas com 90% em massa de SiC (BF17, H.C. Starck com 90% de β -SiC) e 10% dos aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, previamente reagidos, variando a proporção molar entre aditivos em 1:3(FYAG) e 1:4(FY4), sendo Al_2O_3 (CT 3000 SG Almatiss, com pureza de 99,8%) e Y_2O_3 (HC Starck, Grade C, com 99% de pureza).

As misturas foram preparadas em moinho Atritor por 4h, com rotação de 300rpm, tendo álcool isopropílico como meio líquido. As suspensões foram secas em rotoevaporador e, após desaglomeração, os pós foram compactados por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200MPa), em barras com medidas de 60x6x3mm.

Os corpos de prova foram sinterizados a 1850°C em forno de resistência de grafite (Astro 1000, FP20) com cama protetora de pó composta de 90%SiC e 10% $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ na proporção molar 1:1, utilizando taxa de aquecimento de 15°C/min, patamar de 1h e atmosfera dinâmica de argônio. A densidade dos corpos de prova sinterizados foi obtida com base no princípio de Arquimedes, as fases cristalinas formadas determinadas por difração de raios X (Philips X'Pert MD 40, Cu K) e a

caracterização microestrutural realizada em microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

Para a realização do ciclo de choque térmico, cada amostra sinterizada foi aquecida em forno elétrico tubular (EDG 10P-S) a 600°C, por 30 minutos e rapidamente mergulhada em recipiente com água em temperatura ambiente. Após ter sido retirada da água, a amostra foi seca a 100°C, em estufa modelo 315 SE até a obtenção de massa constante. Foram realizados 50 ciclos de choque térmico para cada amostra.

Após a realização de cada ciclo de choque térmico, o módulo elástico foi determinado pelo método não-destrutivo de frequência natural de vibração, utilizando o modo flexional. A medição do módulo de elasticidade foi realizada no equipamento Grindosonic MKS 5, utilizando-se média de 10 determinações de frequência de vibração.

O módulo elástico das amostras foi obtido por meio da fórmula⁹:

$$E = 0,9465 (mf_f^2/b) (L^3/t^3) T_1 \quad (C)$$

Onde, m é a massa do corpo de prova (em g), f_f a frequência de ressonância flexional fundamental (em Hz), t a dimensão da seção transversal paralela à direção de vibração (em mm), L o comprimento da barra (em mm), b é a largura da barra (em mm) e T é o fator de correção para o modo fundamental flexional, determinado pela equação D, sendo que μ representa o coeficiente de Poisson:

$$T_1 = 1 + 6.585 (1 + 0.0752 \mu + 0.8109 \mu^2) (t/L)^2 - 0.868 (t/L)^4 - \left[\frac{8.340 (1 + 0.2023 \mu + 2.173 \mu^2) (t/L)^4}{1.000 + 6.338 (1 + 0.1408 \mu + 1.536 \mu^2) (t/L)^2} \right] \quad (D)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O módulo de elasticidade e a densidade das amostras FY4 e FYAG sinterizadas foram determinados antes da aplicação de ciclos de choque térmico, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 1: Densidade e módulo de elasticidade das amostras sinterizadas

amostra	FYAG	FY4
Densidade relativa (%)	95,8 ± 0,2	96,2 ± 0,4
Módulo de elasticidade (GPa)	351,3 ± 12,0	341,3 ± 8,9

De acordo com os resultados obtidos e, levando-se em consideração o erro associado, é possível verificar que as misturas FYAG e FY4 não apresentam diferenças significativas tanto em relação à densidade, quanto ao módulo de elasticidade inicial, ou seja, a variação na proporção de $Y_3O_3:Al_2O_3$ de 1:3 para 1:4 não é suficiente para alterar estas propriedades de forma expressiva.

A variação na proporção de $Y_3O_3:Al_2O_3$, no entanto, gera diferenças na microestrutura do material, pois a amostra FYAG, com aditivos na proporção de 1:3, apresenta picos mais intensos da fase YAG, quando comparada à FY4, (Figura 1).

A presença da fase YAG também pode ser observada nas micrografias das amostras (Figura 2), uma vez que, é possível verificar maior presença de fase secundária formada por $Y_3O_3:Al_2O_3$ na amostra FYAG (Figuras 2A e 2B), em comparação à FY4 (Figuras 2C e 2D). A alteração na proporção dos aditivos de 1:3 para 1:4, não afeta o crescimento de grão, pois de acordo com as micrografias obtidas (Figuras 3A e 3B), as amostras FYAG e FY4 não apresentam diferenças significativas de tamanho de grão.

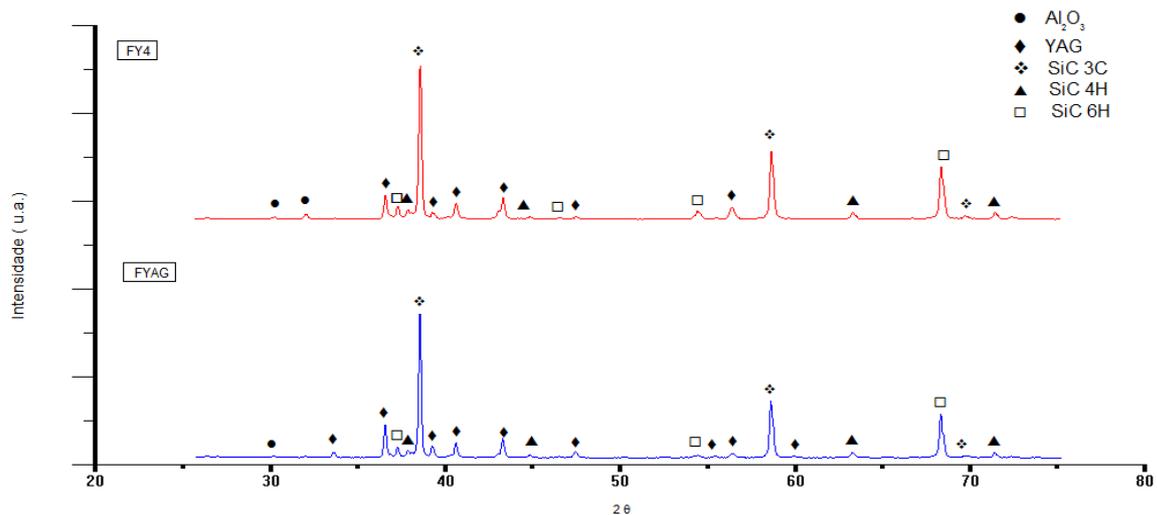


Figura 1: Difratogramas das amostras FY4 e FYAG.

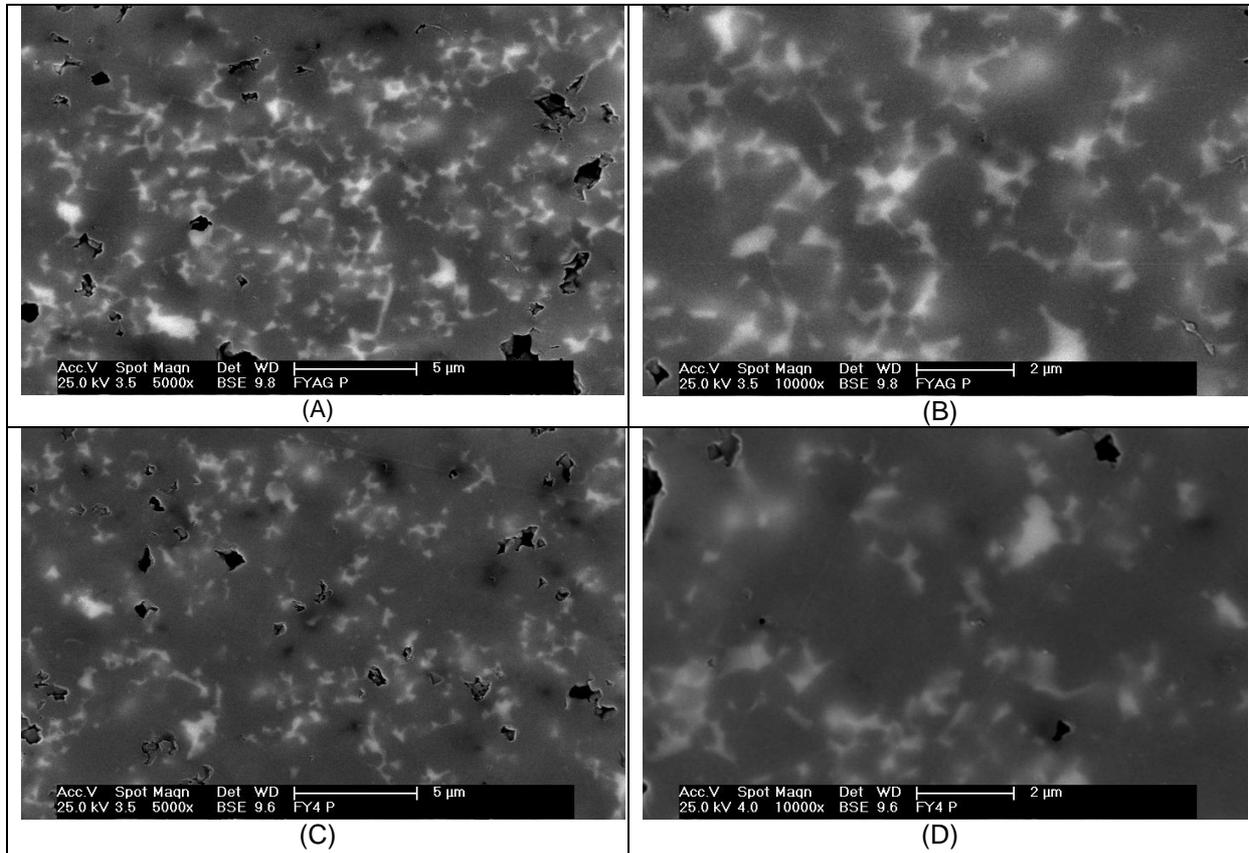


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura das misturas (A e B) amostra FYAG e (C e D) amostra FY4

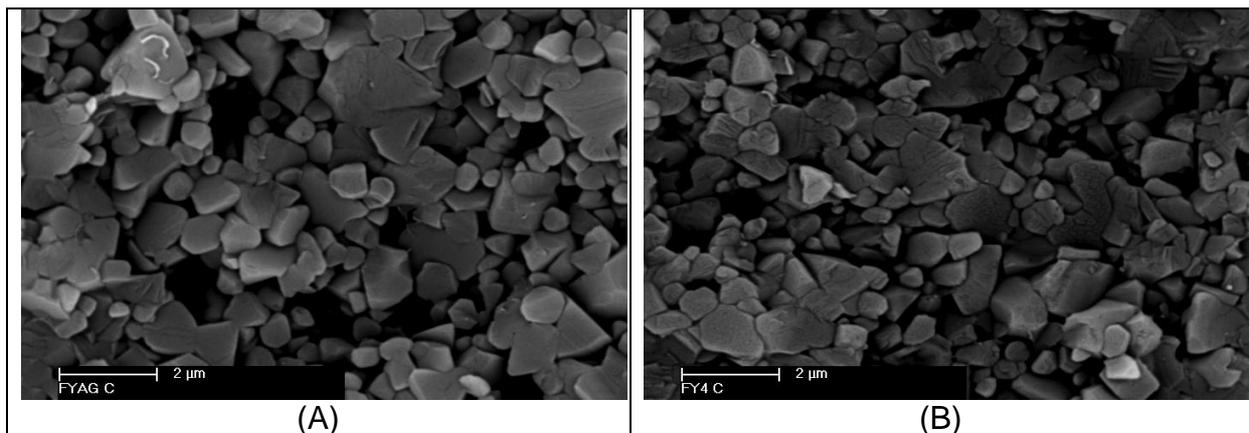


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura das misturas atacadas com Bórax. (A) FYAG e (B) FY4

A determinação e o acompanhamento do módulo de elasticidade das amostras FYAG e FY4 estão representados nas Figuras 4 e 5. O acompanhamento do módulo nos 50 ciclos de choque térmico só foi possível de ser realizado porque o método de frequência natural de vibração é não-destrutivo.

A amostra FYAG apresenta maior decréscimo do módulo de elasticidade já no primeiro ciclo de choque térmico a 600°C, resultando em um dano mais

expressivo quando comparada à amostra FY4 (Figura 6), o que demonstra comportamentos distintos das amostras frente ao choque térmico.

As características singulares de resistência ao choque térmico das duas amostras podem ser atribuídas à diferença de coeficiente de expansão térmica das fases presentes, uma vez que, durante o resfriamento brusco ocorrido no teste de choque térmico, é gerado um gradiente de temperatura entre a superfície e o interior do corpo de prova e, como a fase YAG apresenta um coeficiente de dilatação ($9,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) diferente do SiC ($4,02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), isso pode causar tensão térmica suficiente para formar microtrincas nos elementos microestruturais, como por exemplo, nos contornos de grão^{10,11,12}.

Conforme difratograma e micrografias (Figuras 1 e 2), a amostra FYAG, possui maior formação de fase secundária YAG, o que pode permitir maior formação de microtrincas iniciais, e conseqüentemente um decréscimo mais significativo do módulo de elasticidade após o primeiro ciclo de choque térmico.

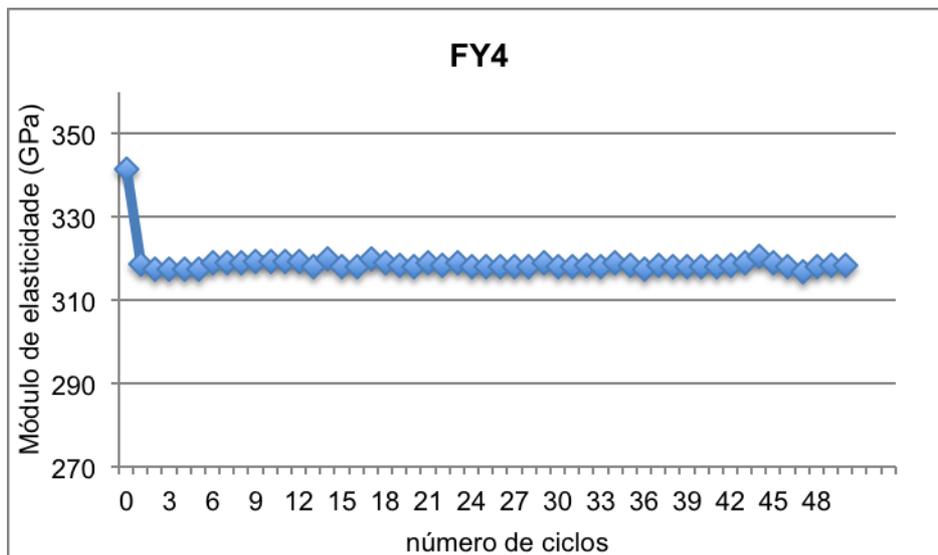


Figura 4: Comportamento elástico da mistura FY4 após aplicação de ciclos de choque térmico.

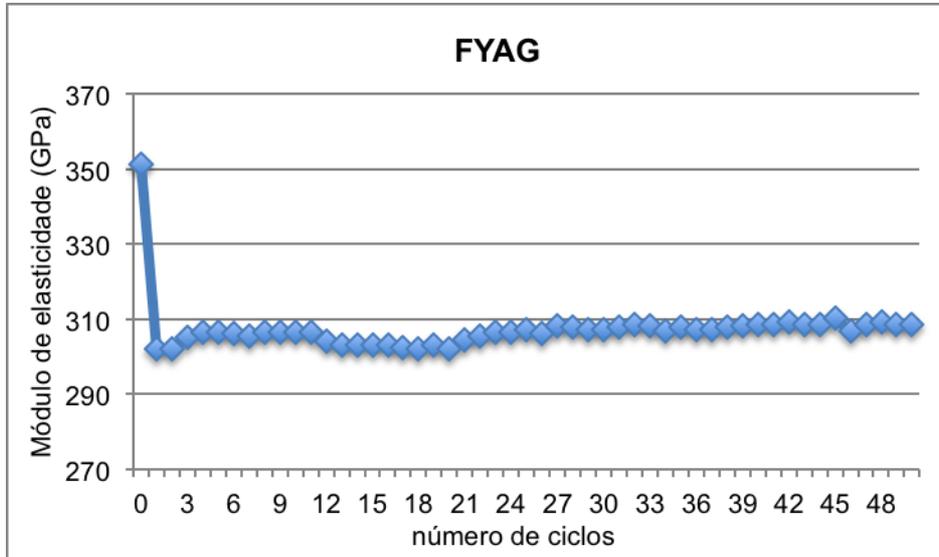


Figura 5: Comportamento elástico da mistura FYAG após aplicação de ciclos de choque térmico.

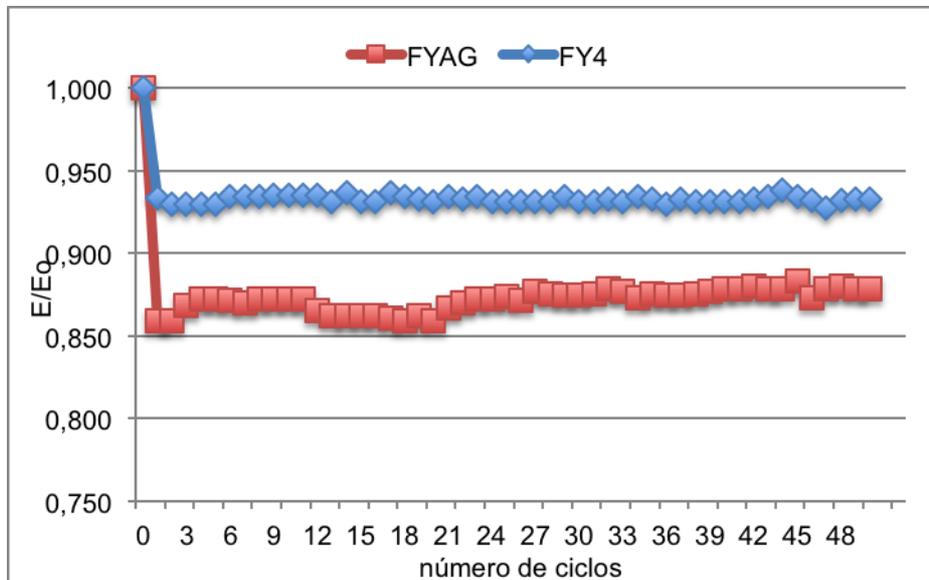


Figura 6: Comparativo de E/E0 em função do número de ciclos de choque térmico das misturas FYAG e FY4.

Após a queda inicial do módulo de elasticidade, as duas composições exibem uma estabilização desta propriedade a partir do segundo ciclo (Figuras 4 e 5), permanecendo até a aplicação de 50 ciclos de choque térmico utilizados neste estudo.

De acordo com Case et al¹³, a característica de estabilização do módulo de elasticidade é determinada pela equação:

$$E(N) = E_0 - A(1 - \exp(-\alpha N)) \quad (E)$$

Onde $E(N)$ é o módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico (N) em uma determinada temperatura (ΔT), E_0 é o módulo de Young livre de microtrincas, A , é a constante de saturação, definida como $E_0 - E_{\text{sat}}$, onde E_{sat} é o estado estacionário do módulo de Young realizado após um número suficiente de ciclos e, α é a constante de velocidade que mede a taxa que a fadiga térmica do material se aproxima da saturação.

Este estado de estabilização ocorre devido à formação de trincas curtas, que é interpretado como fissuras cujo comprimento é comparável ao tamanho dos grãos do material ou de outras características microestruturais. Este tipo de comportamento estacionário também ocorre na avaliação do choque térmico por meio de outros tipos de propriedades mecânicas como: microdureza e resistência à flexão¹³.

No caso de fadiga térmica, o comportamento de estabilização deixa de ocorrer tanto pelo aumento do tamanho da trinca, quanto pelo aumento da temperatura de aquecimento utilizada nos ciclos de choque térmico, uma vez que, as interações microestruturais associadas ao comportamento de fadiga de trincas curtas são superados pelo comportamento de trincas longas. Portanto, este comportamento de estabilização, representado na equação E , ocorre para choque térmico menos graves, já que, casos mais graves geram coalescência de trincas, assim como fraturas mais significativas¹³.

Com isso, é possível constatar que a temperatura de 600°C, utilizada para a caracterização frente ao choque térmico das amostras de $\text{SiC} + \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizadas via fase líquida neste trabalho, não representa as piores condições de choque térmico para o material, pois verifica-se, a estabilização do módulo de elasticidade ao longo dos 50 ciclos de choque térmico, decorrente do fenômeno de trincas curtas (Figuras 4, 5 e 6).

CONCLUSÕES

As diferentes proporções de aditivos $\text{Y}_3\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas nas amostras FY4 e FYAG não geram alterações significativas na densidade, no módulo de elasticidade inicial, bem como no crescimento de grão do material.

A amostra FYAG, com $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ na proporção de 1:3, apresenta maior quantidade da fase secundária YAG, o que, devido à diferença de expansão térmica

entre as fases, pode causar tensão térmica no resfriamento. Isto permite maior formação de microtrincas após aplicação do primeiro ciclo de choque térmico, gerando um decréscimo mais significativo do módulo de elasticidade nesta amostra, quando comparada à FY4.

A temperatura de 600°C utilizada neste estudo não representa as piores condições de choque térmico para o SiC+Y₂O₃:Al₂O₃ sinterizado via fase líquida, pois, conforme os ciclos de choque térmico são aplicados, as composições exibem comportamento de estabilização do módulo de elasticidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Pompe, W.E. Thermal shock behavior of ceramic materials-modelling and measurement In: Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics, 1ª edição, Kluwer Academic Publishers, Alemanha, 1993. p.03-14
- 2 Callister, JR, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução, trad. Sérgio M.S. Soares, 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- 3 Yang, Z.H.; Jia, D.H.; Zhou, Y.; Meng, Q.C.; Shi, P.Y.; Song, C.B. Thermal shock resistance of in situ formed SiC-BN composites. Materials Chemistry and Physics, n.107, p.476-479, 2008
- 4 Zhao, X.J.; Ru, H.Q.; Chen, D.L.; Zhang, N.; Liang, B. Thermal shock behavior of nano-sized SiC particulate reinforced AlON composites. Materials Science and Engineering, n. 177, p. 402-410, 2012
- 5 Esqueviel, J.F.T.; Barros, M.M.S.B; Choque térmico nos revestimentos de argamassa, EPUSP, São Paulo, 2009.
- 6 Rundans, M.; Sperberga, I.; Sedmale, G.; Stinkulis, G. Effect of sintering process and additives on the properties of cordierite based ceramics, Materials Science and Engineering, v.47, p.01-04, 2013.
- 7 Posarac, M.; Dimitrijevic, M. Volkov-Husovic, T.; Devecerski, A.; Matovic, B. Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods. Journal of European Ceramic Society, v.28, p.1275-1278.2008.
- 8 Cossolino, L.C.; Pereira, A.H.A. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. ATCP Engenharia Física, São Paulo, 2010.

9 American Society for testing and materials. ASTM E-1876: Standard test for dynamic Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. 1998.

10 Cao; X.Q.; Vassen, R.; Stoeber, D. Ceramic materials for thermal barrier coating. Journal of the European Ceramic Society, v.24, p. 1-10, 2004.

11 Wang, S.; Xu, C.; Ding, Y.; Zhang, X. Thermal shock behavior of ZrB₂-SiC composite ceramics with added TaSi₂. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 41, p. 507-516, 2013.

12 Konsztowicz, J.K. Acoustic emission amplitude analysis in crack growth studies during thermal shock of ceramics In: Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics, 1ª edição, Kluwer Academic Publishers, Alemanha, 1993. p.429-441.

13 Case, E.D.; Kim, Y.; Lee, W.J. Cyclic thermal shock in SiC whisker reinforced alumina and in other ceramic systems In: Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics, 1ª edição, Kluwer Academic Publishers, Alemanha, 1993.

EVALUATION OF YOUNG'S MODULUS FOR SiC+Y₂O₃:Al₂O₃ SUBMITTED TO THERMAL SHOCK.

ABSTRACT

For the evaluation of thermal shock resistance it is possible to use as parameters some properties such as elasticity, strength and permeability of the material. Thus, the objective of this study was to monitor the behavior of the elastic modulus of SiC+Y₂O₃:Al₂O₃, which was submitted to cycles of sudden temperature changes. Samples were prepared with 90% SiC and 10% of additives Y₂O₃: Al₂O₃ in 1:3 and 1:4 proportions, compacted and sintered at 1850 ° C in a graphite resistive furnace. The density of the samples was determined by Archimedes and phases by X-ray diffraction. Heat shock was performed by applying cycles of heating at 600°C and rapid cooling in water, with subsequent determination of the elastic modulus by

natural vibration frequency. The compositions presented densities above 95% TD and a decrease in elastic modulus value after the first cycle of thermal shock, with subsequent stabilization until the 50 cycle.

Keywords: silicon carbide, elastic modulus, thermal shock