

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO DE SiC SINTERIZADO VIA FASE LÍQUIDA.

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

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. O objetivo deste estudo é avaliar como as proporções dos aditivos utilizados $Y_2O_3:Al_2O_3$ e a temperatura de sinterização podem influenciar na resistência ao choque térmico do carbeto de silício sinterizado via fase líquida. As amostras foram preparadas com 90%SiC+10% $Y_2O_3:Al_2O_3$ em mol, nas proporções 1:3 e 1:4. Após compactação, as amostras foram sinterizadas a 1750°C, 1850°C e 1950°C em forno resistivo de grafite. A resistência ao choque térmico foi avaliada após ciclos de aquecimento e resfriamento brusco em água. Os ciclos térmicos foram realizados a 600°C, 750°C e 900°C. As amostras com diferentes proporções de $Y_2O_3:Al_2O_3$ sinterizadas na mesma temperatura, não apresentam diferenças significativas nos resultados, já o aumento de temperatura de sinterização melhora a resistência ao choque térmico do SiC+ $Y_2O_3:Al_2O_3$.

Palavras-chave: carbeto de silício, via fase líquida, choque térmico.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de silício, como carbeto e nitreto de silício, devido às ligações covalentes, exibem alta resistência mecânica a temperaturas elevadas (até 1000°C), bem como baixo coeficiente de expansão térmica e elevada condutividade térmica, o que, gera uma elevada resistência ao choque térmico^{1,2} no entanto, o grau de danos e/ou degradação da resistência dos materiais submetidos a

alterações significativas de temperatura é um fator essencial para determinar os requisitos exigidos do material cerâmico, assim como, a estimativa do ciclo de vida.

O comportamento do carbetto de silício 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 aeroespaciais, refratários e ferramentas de corte³.

Variações rápidas de temperatura em materiais frágeis provocam tensões térmicas, que não podem ser aliviadas por deformação plástica, gerando a formação e propagação de trincas, causando falhas no material.

Durante a aplicação do choque térmico, as tensões de compressão são originadas no interior dos materiais cerâmicos, uma vez que, ao serem subitamente resfriados, há uma transferência rápida de calor na superfície do corpo de prova reduzindo a sua temperatura com uma velocidade maior, o que gera tensão térmica em relação ao interior, acarretando tensões de tração substanciais e até fratura do material^{4,5}.

Para avaliação dos danos causados ao material submetido a choque térmico são adotados vários parâmetros como: número de ciclos térmicos necessários para ocorrer o início de trincas, variação de massa do material após determinado número de ciclos, variação da porosidade em relação ao número de ciclos, resistência à flexão antes e após choque térmico, propagação de trincas pelo método de indentação, assim como o monitoramento de propriedades como: módulo elástico e permeabilidade^{6,7,8,9}.

Para este estudo de resistência ao choque térmico do SiC sinterizado via fase líquida, o número de ciclos e a temperatura foram previamente determinados e a avaliação foi realizada por meio do acompanhamento do módulo de elasticidade e módulo de ruptura à flexão antes e após os ciclos térmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As misturas foram preparadas com 90% em mol de SiC (BF17, H.C. Starck com 90% de β -SiC) e 10% de aditivos $Y_2O_3:Al_2O_3$, previamente reagidos, variando a proporção molar entre 1:3(FYAG) e 1:4(FY4), sendo Al_2O_3 (CT 3000 SG Almatis, com pureza de 99,8%) e Y_2O_3 (HC Starck, Grade C, com 99% de pureza).

A reação entre $Y_2O_3:Al_2O_3$ foi realizada por meio da mistura dos óxidos em turbula por 2 horas; prensagem de barras 60 x 12 x 5 mm; tratamento térmico a 1100°C por 1 hora; moagem das barras em moinho de bolas por 24 horas, utilizando água como meio dispersor; secagem em estufa a 110°C; desagregação do pó em almofariz e passagem em peneira 100 mesh.

Após reação prévia dos aditivos, as misturas contendo SiC foram preparadas em moinho Atritor por 4h, com rotação de 300 rpm, tendo álcool isopropílico como meio líquido. As suspensões foram secas em rotoevaporador e, após desaglomeração, os pós foram compactados em barras 60 x 6 x 3 mm por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa).

Os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1750°C, 1850°C e 1950°C em forno de resistência de grafite (Astro 1000, FP20) com cama protetora de pó composta de 90%SiC e 10% Y_2O_3/Al_2O_3 na proporção molar 1:1, utilizando taxa de aquecimento de 15°C/min, patamar de 1h e atmosfera dinâmica de argônio. A densidade das amostras sinterizadas foi obtida com base no princípio de Arquimedes e a caracterização microestrutural realizada em microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

Para a realização do ciclo de choque térmico, as amostras foram aquecidas em forno tubular por 30 minutos e rapidamente mergulhadas em recipiente com água em temperatura ambiente. As amostras foram secas em estufa a 100°C, até obtenção de massa constante. Os ciclos de choque térmico foram realizados em três temperaturas: 600°C, 750°C e 900°C. Antes e 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 flexional¹⁰. O módulo de ruptura à flexão em 3 pontos foi determinado antes e após 1, 25 e 50 ciclos térmicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Levando em consideração o erro associado (Tabela 1) verifica-se que a variação de 1:3 para 1:4 na proporção dos aditivos $Y_2O_3:Al_2O_3$ previamente reagidos não é suficiente para alterar a densidade e o módulo de elasticidade de forma expressiva.

Tabela 1: Densidade e módulo de elasticidade das amostras após sinterização.

Temperatura Amostra	Densidade Relativa (%)			Módulo de elasticidade (GPa)		
	1750°C	1850°C	1950°C	1750°C	1850°C	1950°C
FYAG	81,5 _{+2,1}	95,3 _{+1,0}	94,9 _{+0,6}	209,4 _{+14,8}	327,4 _{+9,5}	323,5 _{+11,7}
FY4	82,8 _{+1,8}	95,2 _{+1,0}	95,2 _{+0,5}	227,9 _{+12,7}	325,3 _{+6,9}	320,9 _{+9,3}

As amostras sinterizadas a 1750°C apresentam menor módulo de elasticidade, o que também ocorre com a densidade. É coerente que amostras com menor densidade apresentem menor módulo de elasticidade, já que defeitos pré-existent, como micro-trincas e poros, são responsáveis pela diminuição tanto da densidade, quanto do módulo¹¹. O aumento de temperatura de sinterização de 1850°C para 1950°C, não gera diferença significativa na densidade e no módulo de elasticidade inicial.

O módulo de elasticidade das amostras também foi determinado após cada ciclo de choque térmico realizado a 600°C, 750°C e 950°C sendo adotados 1, 25 e 50 ciclos térmicos para cada amostra. O resultado foi expresso pela perda relativa do módulo após cada ciclo térmico (E/E_0).

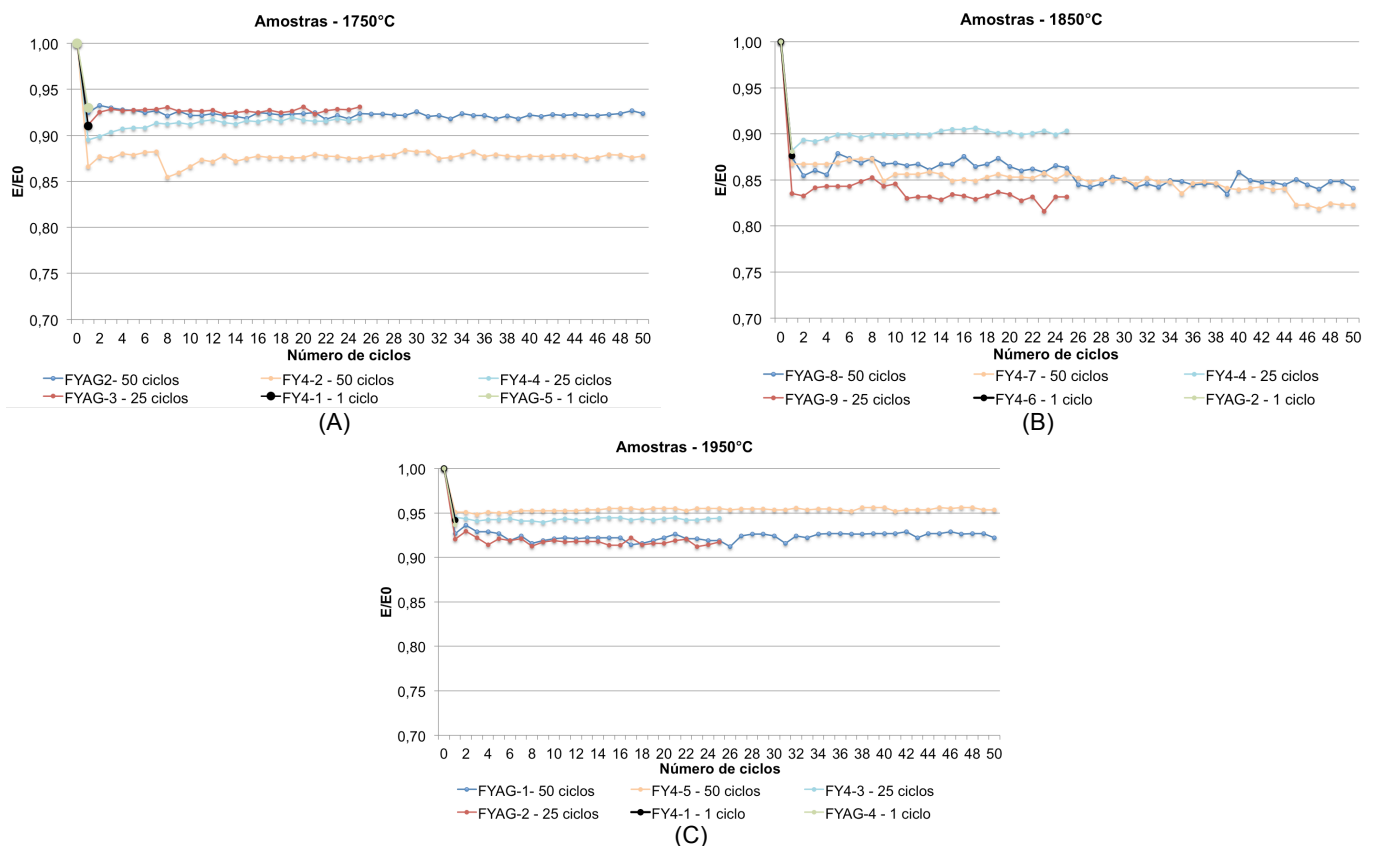


Figura 1: Módulo de elasticidade após ciclos térmicos a 600°C das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

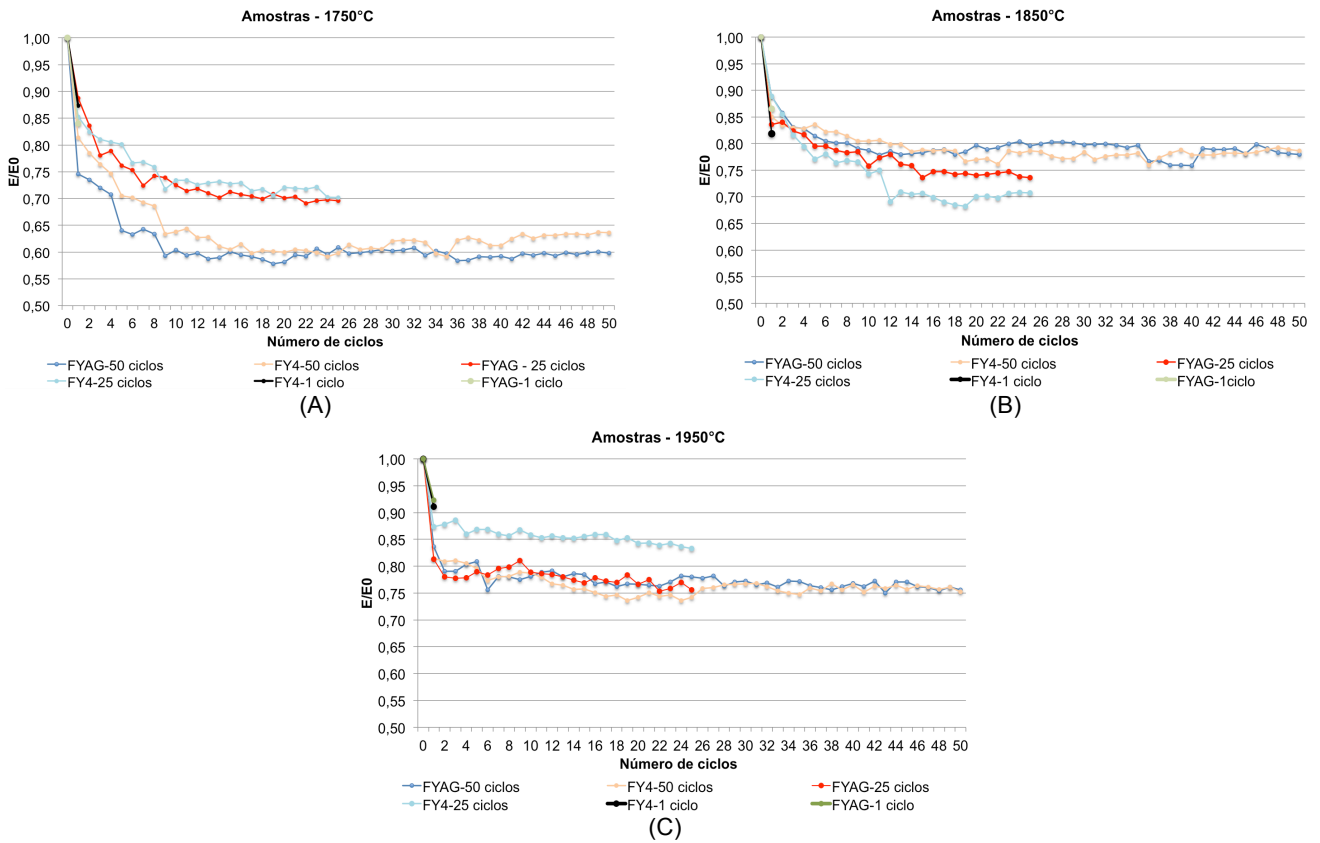


Figura 2: Módulo de elasticidade após ciclos térmicos a 750°C das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

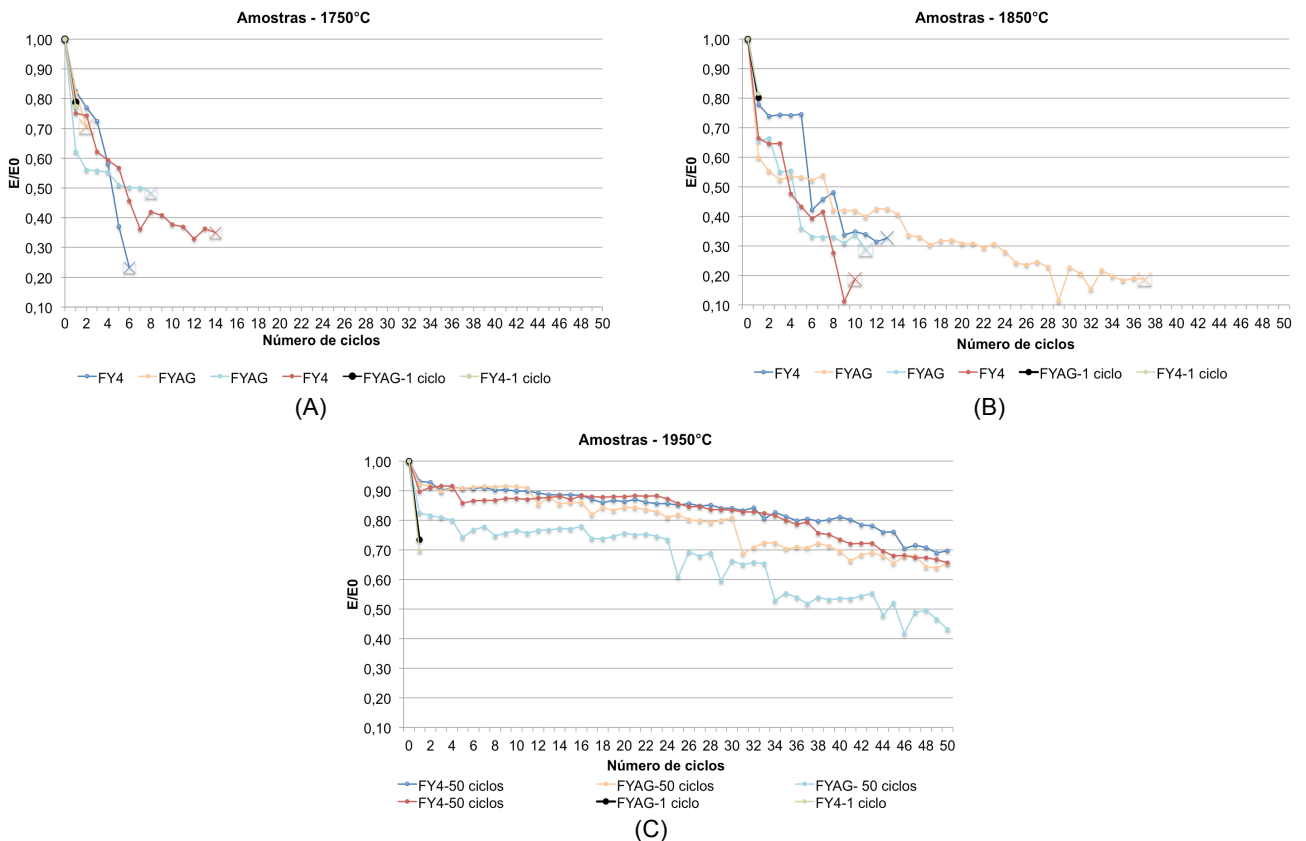


Figura 3: Módulo de elasticidade após ciclos térmicos a 900°C das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

Independente do módulo de elasticidade inicial e da temperatura de sinterização das amostras, para choque térmico na temperatura de 600°C (Figura 1), há uma queda inicial expressiva do módulo de elasticidade após o primeiro ciclo, seguida de estabilização a partir do segundo ciclo e permanecendo até a aplicação de 25 e 50 ciclos de choque térmico. Case et al¹¹. determina que a característica de estabilização do módulo de elasticidade é dada pela equação:

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

Onde $E(N)$ é o módulo de Young em função do número de ciclos de choque térmico (N) em determinada temperatura (ΔT), E_0 é o módulo de Young livre de microtrincas, A , é a constante de saturação, definida como $E_0 - E_{sat}$, 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.

Esta estabilização ocorre devido à formação de trincas curtas no material, que é interpretado como fissuras com comprimento comparável ao tamanho dos grãos do material ou de outras características microestruturais. O comportamento de estabilização, representado pela equação 1, ocorre para choque térmico de menor gravidade, pois casos mais graves geram coalescência de trincas, assim como fraturas mais significativas¹¹. Portanto, devido à ocorrência de estabilização do módulo de elasticidade, verifica-se que a temperatura de 600°C não representa as piores condições de choque térmico para amostras FYAG e FY4.

Os resultados dos ciclos térmicos realizados a 750°C (Figura 2) também demonstram um comportamento de estabilização, no entanto, há uma queda inicial maior para todas as amostras, independente da temperatura de sinterização, indicando maior formação de trincas curtas.

A menor perda do módulo de elasticidade após 50 ciclos térmicos ocorre a 600°C para todas as amostras testadas, independentemente da temperatura de sinterização, pois E/E_0 permanece acima de 0,80 para todas as amostras, enquanto as amostras testadas a 750°C, mesmo apresentando comportamento estacionário, possuem E/E_0 abaixo de 0,80, alcançando valores em torno de 0,60, como é o caso das amostras sinterizadas a 1750°C.

As amostras FYAG e FY4 sinterizadas a 1750°C exibem o pior desempenho para todas as temperatura de ciclos térmicos, sendo que a 900°C (Figura 3) resistem

ao menor número de ciclos, apresentando o menor tempo de vida útil em comparação às outras amostras. Estes resultados estão diretamente relacionados às características iniciais, pois são as que possuem as menores densidades.

Os resultados dos ciclos térmicos a 900°C (Figura 3), apresentam comportamento bem distinto em relação às outras temperaturas utilizadas, pois a característica de estabilização deixa de ocorrer principalmente em relação às amostras sinterizadas a 1750°C e 1850°C, demonstrando uma diminuição significativa do módulo de elasticidade com o aumento dos ciclos térmicos, chegando a ocorrer tanto o rompimento do corpo de prova, quanto a não obtenção de leitura de frequência do módulo de elasticidade, impossibilitando o monitoramento das amostras para 25 e 50 ciclos. Estes resultados evidenciam que 900°C é uma condição de choque térmico onde ocorre fadiga térmica nas amostras.

Quando este fenômeno de fadiga ocorre, o comportamento de estabilização deixa de ocorrer devido ao crescimento instável de trincas no corpo de prova, em decorrência do aumento da temperatura utilizada nos ciclos de choque térmico, já que, as interações microestruturais associadas ao comportamento de fadiga de trincas curtas são superados pelo comportamento de trincas longas^{2,11}. É possível verificar a presença de grandes trincas em amostras que não resistiram aos ciclos de choque térmico a 900°C e romperam-se (Figura 4).

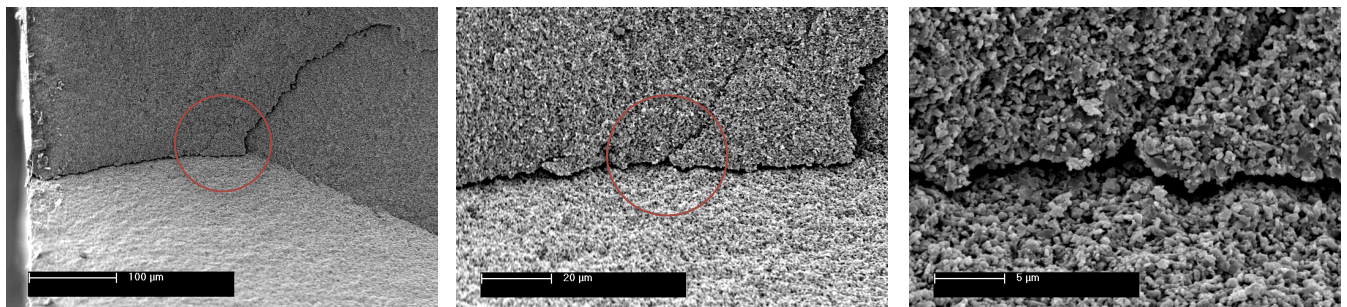


Figura 4: Micrografias da amostra FY4 sinterizada a 1750°C e rompida em ciclos de 900°C em diferentes aumentos.

As amostras sinterizadas a 1950°C são as únicas que resistem a 50 ciclos de choque térmico a 900°C, enquanto as amostras a 1850°C apresentam queda mais significativa do módulo de elasticidade após o primeiro ciclo de choque térmico. Como as amostras sinterizadas a 1850°C e 1950°C possuem comportamento similar quanto à densidade e ao módulo de elasticidade inicial, esta diferença de comportamento frente ao choque térmico pode estar relacionada à microestrutura,

pois as amostras sinterizadas a 1950°C apresentam maior tamanho de grão (Figura 5).

De acordo com Kalantar e Fantozzi¹², grãos maiores e mais alongados podem gerar alguns mecanismos de tenacificação causados por deflexão de trinca ou por ponteamento (crack bridging). Nestes mecanismos, uma grande quantidade de energia é consumida para a propagação da trinca, diminuindo o caminho percorrido pela mesma e, conseqüentemente, o dano causado pelo choque térmico, gerando maior resistência às amostras sinterizadas a 1950°C.

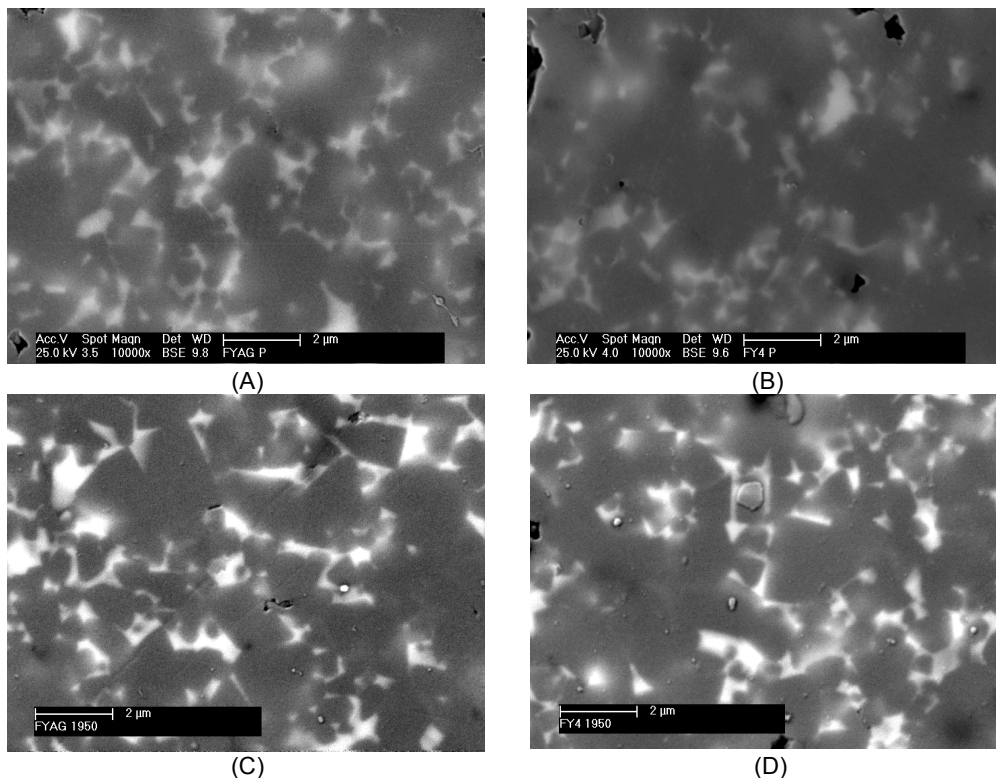


Figura 5: Micrografia das amostras sinterizadas (A) FYAG sinterizada a 1850°C e (B) FY4 a 1850°C; (C) FYAG a 1950°C; (D) FY4 a 1950°C.

O módulo de ruptura à flexão em 3 pontos foram determinados antes e após ciclos de choque térmico (1, 25 e 50 ciclos), conforme Tabela 2 a 4. Considerando o número significativo de amostras que se romperam ao longo dos ciclos efetuados a 900°C, o módulo foi determinado apenas com 1 ciclo nas amostras sinterizadas a 1750°C e 1850°C e com 1 e 50 ciclos nas amostras sinterizadas a 1950°C.

Tabela 2: Módulo de ruptura à flexão após ciclos de choque térmico realizados a 600°C.

Amostra	Temperatura (°C)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)			
		Antes dos ciclos	Após ciclo 1	Após ciclo 25	Após ciclo 50
FYAG	1750	134,2	34,6	34,1	26,2
FY4		145,0	41,2	33,8	30,9
FYAG	1850	275,5	44,0	30,4	31,4
FY4		283,2	47,5	46,1	50,6
FYAG	1950	263,7	79,3	69,0	69,8
FY4		267,7	75,3	78,3	70,7

Tabela 3: Módulo de ruptura à flexão após ciclos de choque térmico realizados a 750°C.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)			
		Antes dos ciclos	Após ciclo 1	Após ciclo 25	Após ciclo 50
FYAG	1750	134,2	32,5	25,3	26,6
FY4		145,0	44,5	24,6	26,4
FYAG	1850	275,5	45,7	26,7	20,9
FY4		283,2	49,3	27,7	26,7
FYAG	1950	263,7	69,0	27,5	23,8
FY4		267,7	71,2	29,7	21,5

Tabela 4: Módulo de ruptura à flexão após 1 e 50 ciclos de choque térmico a 600°C, 750°C e 900°C.

Amostra	Temperatura (°C)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)						
		Antes dos ciclos	Após 1 ciclo			Após 50 ciclos		
			600°C	750°C	900°C	600°C	750°C	900°C
FYAG	1750	134,2	34,6	32,5	33,19	26,2	26,6	**
FY4		145,0	41,2	44,5	38,1	30,9	26,4	**
FYAG	1850	275,5	44,0	45,7	43,6	31,4	20,9	**
FY4		283,2	47,5	49,3	37,0	50,6	26,7	**
FYAG	1950	263,7	89,3	69,0	70,4	69,8	23,8	20,1
FY4		267,7	85,3	71,2	84,6	70,7	21,5	24,3

Com ciclos de choque térmico a 600°C, o módulo de ruptura à flexão, apresenta comportamento semelhante ao módulo de elasticidade, uma vez que, a queda mais significativa dos valores ocorre com um ciclo de choque térmico, e, para os demais ciclos, independente da temperatura de sinterização, não há diminuição significativa do módulo (Tabela 2). Além disso, é possível observar que, as amostras sinterizadas a 1850°C, assim como no módulo de elasticidade, apresentam maior declínio da resistência à ruptura em relação às amostras sinterizadas a 1950°C com um ciclo de choque térmico.

As amostras submetidas a choque térmico a 750°C (Tabela 3), sofrem queda do módulo de ruptura no primeiro ciclo, ocorrendo também entre os ciclos 1 e 25. Quando se realiza a análise dos danos causados por choque térmico apenas pelo módulo de ruptura, fica mais difícil visualizar em que ciclo a estabilização tem início, conforme ocorre por meio do monitoramento do módulo de elasticidade.

Com temperatura de ciclo térmico a 900°C, há uma diminuição mais significativa do módulo de ruptura entre os ciclos 1 e 50 quando se trata das amostras sinterizadas a 1950°C (Tabela 4). Este comportamento é análogo ao módulo de elasticidade, demonstrando que, a temperatura de 900°C gera fadiga térmica às amostras.

Independente da temperatura de ciclo de choque térmico, a queda mais expressiva do módulo de ruptura ocorre já no primeiro ciclo, diminuindo mais de 50%, o que é consideravelmente maior quando comparada à diminuição do módulo de elasticidade, demonstrando que o surgimento das primeiras microtrincas afetam mais significativamente o módulo de ruptura.

De acordo com os resultados obtidos, é possível verificar que, o aumento da temperatura de choque térmico, gera um crescimento instável de trincas que, aumenta até causar falha do material, o que está de acordo com resultados obtidos em outros trabalhos^{7,13}.

CONCLUSÕES

As amostras à base de SiC contendo 10% em mol de aditivos $Y_2O_3:Al_2O_3$ nas proporções 1:3 e 1:4 pré-reagidos, não possuem diferenças significativas no desempenho frente a choque térmico quando sinterizadas na mesma temperatura.

As temperaturas de 600°C e 750°C não representam as piores condições de choque térmico para as amostras de $SiC+Y_2O_3:Al_2O_3$, mas os ciclos de choque térmico realizados a 750°C, apesar do comportamento de estabilização, apresentam maior queda inicial dos módulos de elasticidade e de ruptura em relação à temperatura de 600°C para todas as amostras, independente da temperatura de sinterização.

Com os ciclos de choque térmico a 900°C, o comportamento de estabilização deixa de ocorrer, evidenciando piores condições de choque térmico para as

amostras. Com o aumento da temperatura de choque térmico, há um crescimento instável de trincas que, aumenta até causar falha do material.

As amostras FYAG e FY4, quando sinterizadas à 1950°C, demonstram o melhor desempenho frente ao choque térmico, independente da temperatura do ciclo. Estas amostras apresentam maior tamanho de grão, o que pode gerar alguns mecanismos de tenacificação causado por deflexão de trinca ou por ponteamto, onde a energia de propagação da trinca é consumida, diminuindo o caminho percorrido pela mesma e, conseqüentemente, o dano causado por choque térmico. Assim a temperatura de 1950°C é a mais indicada para ser utilizada na sinterização de peças de SiC+Y₂O₃:Al₂O₃ que sofrerão choque térmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KOVALCIKOVÁ, A.; DUSZA, J.;SAJGALIK, P. Thermal shock resistance fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics. Journal of the European Ceramic Society, n.29, p.2387-2394, 2009.
- 2 KOVALCIKOVÁ, A.; DUSZA. Characteristics of fracture origins in SiC based Ceramics. Acta Metallurgica Slovaca, vol.3, p.264-269, 2013.
- 3 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, p.03-14,1993.
- 4 QUINN, G.D. Fractography of Ceramics and Glasses. Special Publication 960-17. NIST, Washington, U.S., 2007.
- 5 CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W.D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1997
- 6 MENG, S.; QI, F.; CHEN, H.; WANG, Z.; BAI, G. The repeated thermal shock behaviors of a ZrB₂-SiC composite heated by electric resistance method. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, n.29, p. 44-48, 2011
- 7 LIANG, J.; WANG, Y.; FANG, G.; HAN, J. Research on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method. Journal of Alloys and Compounds, n. 493, p. 695-698, 2010.
- 8 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.
- 9 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.

10 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

11 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.

12 KALANTAR, M.; FANTOZZI, G. Thermo-mechanical properties of ceramics: resistance to initiation and propagation of crack in high temperature. Materials Science Engineering, v.472, p. 237-280, 2008.

13 LEE, S.K.; MORETTI, J.D.; READEY, M.J.; LAWN, B.R. Thermal Shock Resistance of Silicon Nitrides Using an Indentation-Quench Test. Journal of American Ceramic Society, n.85, p. 279-281, 2002.

EVALUATION OF THERMAL SHOCK RESISTANCE OF LIQUID PHASE SINTERED SiC.

ABSTRACT

The behavior of ceramic materials regarding the resistance to thermal shock is a topic of great interest due to applications where reliability is required to meet the sudden temperature variations. The objective of this study is to evaluate how the proportions of additives used $Y_2O_3: Al_2O_3$ and sintering temperature can influence the thermal shock resistance of sintered silicon carbide via liquid phase. Samples were prepared with 90% (mole) SiC + 10% $Y_2O_3: Al_2O_3$ in the proportions 1:3 and 1:4. After compaction, the samples were sintered at 1750°C, 1850°C and 1950°C in a graphite resistive furnace. The thermal shock resistance was evaluated after heating and rapid cooling cycles in water. The thermal cycles were performed at 600°C and 750°C and 900°C. Different proportions of $Y_2O_3: Al_2O_3$ samples when sintered at the same temperature caused no significant changes in the results, while rising of the sintering temperature increases the thermal shock resistance of SiC + $Y_2O_3: Al_2O_3$.

Keywords: silicon carbide, liquid phase, thermal shock.