

## INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO DO SiC

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  
betamp@yahoo.com.br

*O objetivo deste estudo é analisar a influência da microestrutura na resistência ao choque térmico de SiC sinterizado via fase líquida, pois esta é uma propriedade muito requerida em diversas aplicações tecnológicas. A microestrutura pode influenciar a resistência ao choque térmico, pois o crescimento de grãos, assim como a quantidade de fases secundárias alteram significativamente as propriedades termomecânicas do material. Para realização do estudo, as amostras com 90%SiC+10%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), estando os aditivos nas proporções 1:3 e 1:4 em mol, foram compactadas e sinterizadas a 1750°C, 1850°C e 1950°C. O choque térmico foi realizado por aquecimento das amostras em forno tubular e resfriamento brusco em água. Os danos causados por choque térmico foram avaliados por monitoramento do módulo de elasticidade. A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e a distribuição de tamanho de grãos, pelo software Quantikov. As amostras sinterizadas a 1950°C apresentaram maior resistência ao choque térmico.*

*Palavras-chave: carбето de silício, choque térmico, microestrutura.*

### INTRODUÇÃO

Variações rápidas de temperatura em materiais frágeis provocam tensões térmicas que não podem ser aliviadas por deformação plástica, ocasionando a formação e propagação de trincas e, conseqüentemente, falhas no material<sup>(1)</sup>. Por isso é fundamental o conhecimento das propriedades termomecânicas, visando prever o seu comportamento de acordo com a aplicação. Para a determinação dos requisitos exigidos do material cerâmico, assim como a estimativa do seu ciclo de

vida é fundamental a compreensão do grau de dano gerado quando submetido ao choque térmico.

Para simulação do choque térmico, visando a análise do desempenho do material cerâmico, alguns métodos são adotados, sendo que o mais utilizado, devido à sua simplicidade, é o de aquecimento em forno em temperaturas previamente estabelecidas e, após estabilização, resfriamento rápido em água com temperatura controlada (usualmente temperatura ambiente)<sup>(2)</sup>. A temperatura de aquecimento varia de acordo com o material e a aplicação requerida.

Os resultados deste tipo de teste estão esquematizados na Figura 1, onde a ocorre uma diminuição brusca da resistência em uma diferença de temperatura denominada diferença de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ). A medida que a temperatura de aquecimento aumenta acima de  $\Delta T_c$ , a resistência diminui, porém de forma mais gradual.

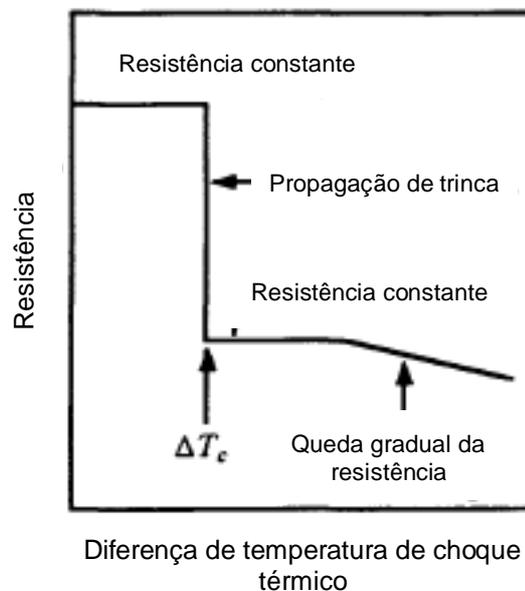


Figura 1: Esquema do comportamento da resistência em função da temperatura crítica ( $\Delta T_c$ )<sup>2</sup>.

A resistência ao choque térmico especificamente do carbeto de silício é um tema de grande interesse, devido às aplicações nas quais a confiabilidade é fundamental diante de variações bruscas de temperatura. Dentre estas, é possível destacar: turbinas a gás, ferramentas de corte, elementos de aquecimento elétrico, sensores de motores e refratários; sendo que, nestes casos, a temperatura de aplicação varia entre 600 e 2000 °C<sup>(3,4)</sup>.

A microestrutura pode influenciar nas propriedades termomecânicas do SiC sinterizado via fase líquida. Grãos menores e mais equiaxiais, muitas vezes provenientes do  $\alpha$ -SiC como pó de partida, de maneira geral, favorecem o aumento da resistência à flexão. Já grãos maiores e/ou mais alongados tendem a aumentar a tenacidade à fratura, pois podem gerar mecanismos de tenacificação por deflexão de trinca ou ponteamto, nos quais é consumida maior energia para a propagação de trinca, diminuindo o caminho percorrido pela mesma e conseqüentemente, o dano causado pelo choque térmico<sup>(5)</sup>.

Desta forma, neste estudo, é realizada a análise da influência da microestrutura na resistência ao choque térmico de SiC sinterizado via fase líquida, tendo como variáveis a composição de aditivos e a temperatura de sinterização.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para preparação das amostras, misturas foram preparadas com 90% em mol de SiC (BF17, H.C. Starck com 90% de  $\beta$ -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), utilizando  $Al_2O_3$  (CT 3000 SG Almatís, com pureza de 99,8%) e  $Y_2O_3$  (HC Starck, Grade C, com 99% de pureza). A reação prévia entre  $Y_2O_3:Al_2O_3$  foi efetuada por mistura dos óxidos em misturador tipo turbula por 2 horas; prensagem de barras 60x12x5 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 e passagem em peneira 100 mesh.

Após reação dos óxidos, as misturas contendo SiC e aditivos foram preparadas por meio de moagem em moinho Atritor por 4 horas, com rotação de 300 rpm, tendo álcool isopropílico como meio dispersor. As suspensões foram secas em rotoevaporador e, após desaglomeração, os pós foram compactados por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa) em barras de 60x6x3 mm.

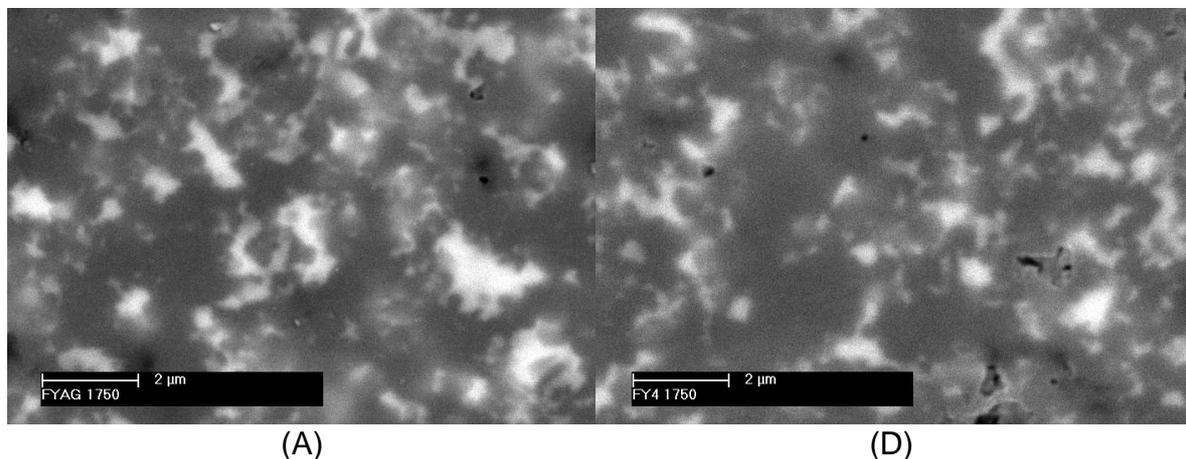
Os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1750°C, 1850°C e 1950°C em forno de resistência de grafite (Astro 1000, FP20) utilizando cama protetora, taxa de aquecimento de 15°C/min, patamar de 1h e atmosfera dinâmica de argônio. A caracterização microestrutural foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL 30 e a determinação da distribuição de tamanho de grão, por meio do software Quantikov versão 2013/11<sup>(6)</sup>.

Para realização do teste de resistência ao choque térmico, as amostras foram aquecidas em forno tubular por 30 minutos e rapidamente mergulhadas em recipiente com água em temperatura ambiente ( $\approx 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). As amostras foram secas em estufa a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até obtenção de massa constante. Os ciclos térmicos foram realizados em três temperaturas de aquecimento:  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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 flexional<sup>(7)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microestruturas das amostras FYAG e FY4 foram observadas em todas as temperaturas de sinterização (Figura 2). As regiões mais claras ao redor dos grãos de SiC (regiões mais escuras) representam as fases secundárias, contendo ítrio. É possível verificar a semelhança de tamanho de grão de SiC das amostras FYAG e FY4, quando sinterizadas na mesma temperatura.

A transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  SiC (cúbica para hexagonal e/ou romboédrica) é, em geral, acompanhada por um crescimento preferencial dos grãos, ao longo das direções equivalentes [0001] da estrutura hexagonal e [111] da cúbica. A diferença entre as diversas estruturas cristalinas é o empacotamento das camadas (111) da estrutura cúbica, estabelecendo uma certa periodicidade, permitindo coexistir diferentes politipos em um mesmo grão<sup>(8)</sup>. O crescimento dos grãos é observado com o aumento da temperatura de sinterização e, provavelmente, proveniente do crescimento que ocorre na transformação do SiC ( $\beta \rightarrow \alpha$ ).



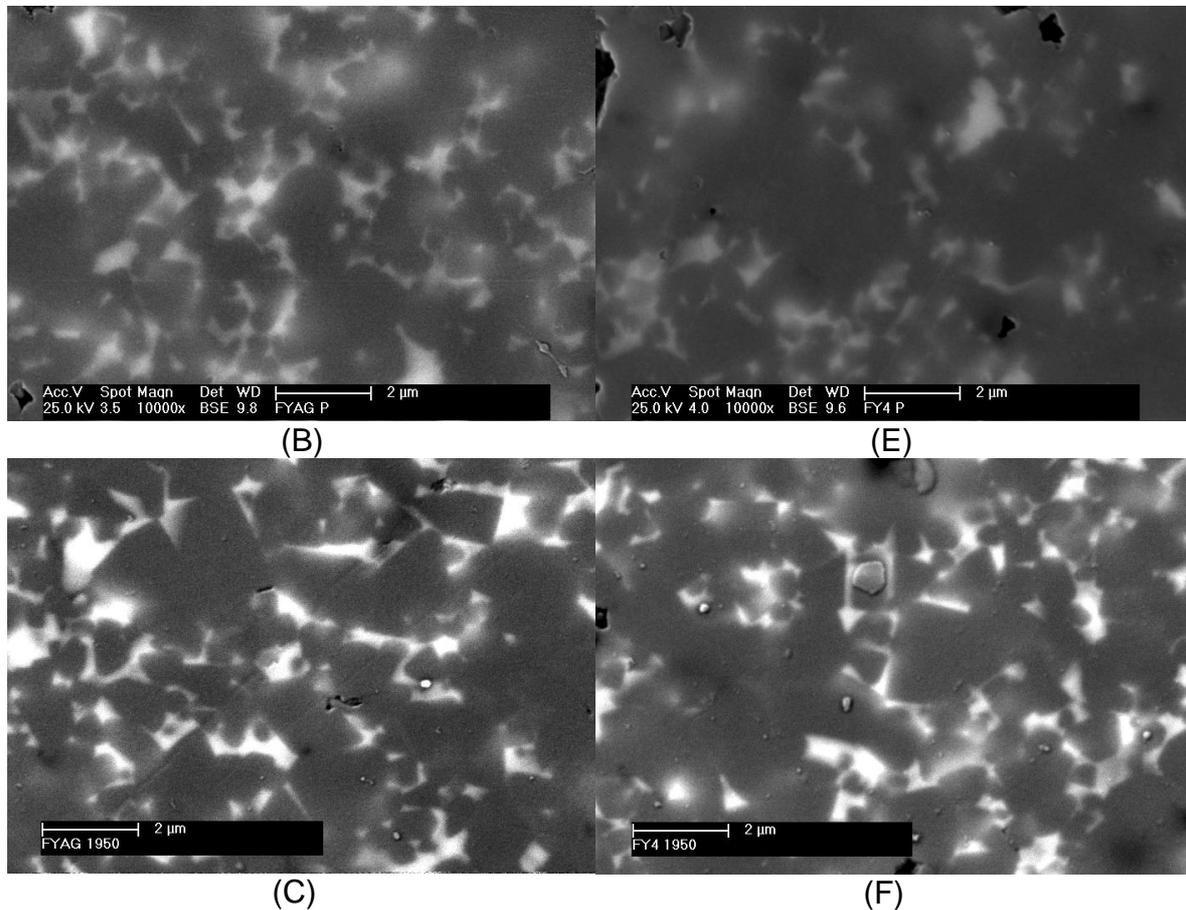


Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas e polidas: FYAG (A)1750 °C; (B)1850 °C; (C)1950 °C; FY4 (D)1750 °C; (E)1850 °C; (F)1950 °C

A análise da distribuição do diâmetro e do comprimento de grãos foi realizada utilizando o software Quantikov. Observa-se que a alteração na proporção dos aditivos  $Y_2O_3:Al_2O_3$  de 1:3 para 1:4 não é suficiente para alterar significativamente o comportamento em relação ao crescimento de grãos, uma vez que, as amostras FYAG e FY4 apresentam distribuição de tamanho muito semelhante quando sinterizadas na mesma temperatura (Figura 3).

Neste estudo, além do aumento da temperatura, outros dois fatores contribuem para o aumento do tamanho de grão: o uso de  $\beta$ -SiC como material de partida e a utilização da atmosfera de argônio. A atmosfera de sinterização altera o tamanho de grão devido às características da fase líquida, pois quando a atmosfera de nitrogênio é utilizada, átomos deste gás são incorporados ao líquido formado, aumentando a sua viscosidade, o que conseqüentemente, diminui o processo de molhamento e dificulta a solubilidade do sólido. Estas características inibem o crescimento de grãos em comparação a atmosfera de argônio<sup>(9)</sup>.

Já o  $\beta$ -SiC em comparação ao  $\alpha$ -SiC, gera grãos de alta razão de aspecto, cujo crescimento anisotrópico adicional é induzido pela transformação polimórfica  $\beta \rightarrow \alpha$  na sinterização<sup>(10)</sup>. Os resultados de esfericidade (Figura 4) demonstram este tipo de crescimento, pois é possível verificar que, para todas as temperaturas de sinterização, os grãos apresentam-se mais alongados do que esféricos, uma vez que, os valores do fator de esfericidade estão entre 0,5 e 0,6 e, para serem considerados esféricos devem possuir um fator acima de 0,80<sup>(6)</sup>.

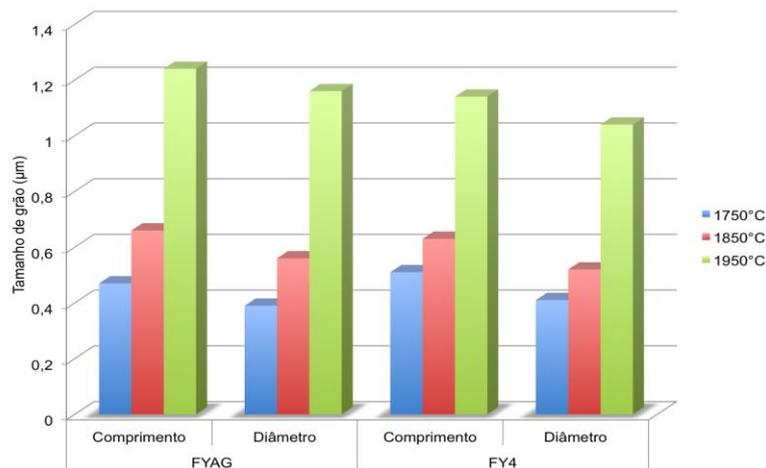


Figura 3: Tamanho médio dos grãos (comprimento e diâmetro) de SiC nas amostras FYAG e FY4 em função da temperatura de sinterização.

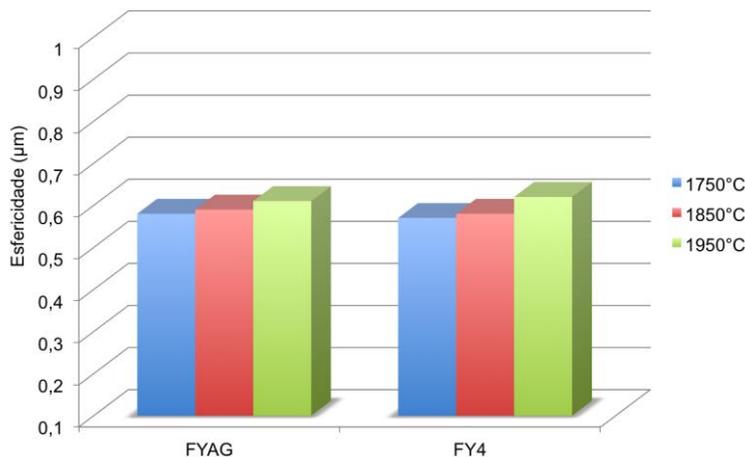


Figura 4: Análise do fator de forma dos grãos de SiC das amostras FYAG e FY4 em função do aumento da temperatura.

Apesar de os grãos já se apresentarem de forma mais alongada a partir de 1750 °C, o aumento da temperatura de sinterização de 1750 °C para 1950 °C, assim como a variação na proporção dos aditivos, não influenciam significativamente o alongamento dos grãos sob as condições adotadas neste estudo, pois os valores de

esfericidade não apresentam diferença expressiva, com a modificação destas variáveis.

O módulo de elasticidade das amostras foi determinado antes e após cada ciclo de choque térmico. O resultado foi expresso pela variação do módulo após cada ciclo térmico ( $E/E_0$ ), tendo  $E$  como o módulo de elasticidade após choque térmico e  $E_0$ , o módulo de elasticidade inicial da amostra após sinterização (Figura 5 a 7).

Independente do módulo de elasticidade inicial e da temperatura de sinterização das amostras, com choque térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta T=576\text{ }^\circ\text{C}$ ), ocorre uma queda inicial do módulo já no primeiro ciclo, seguida de estabilização a partir do segundo, permanecendo até a aplicação dos 50 ciclos de choque térmico (Figura 5).

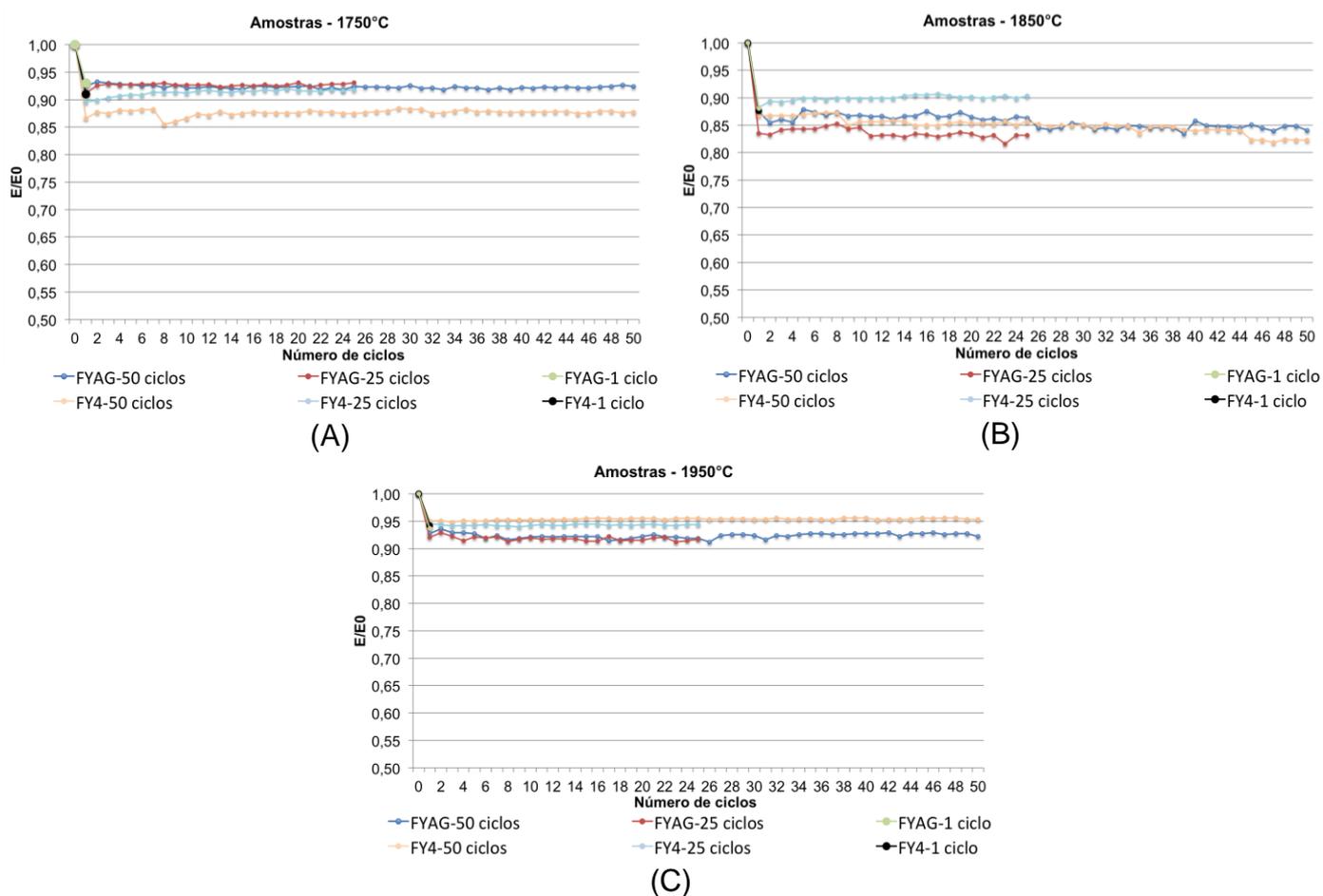


Figura 5: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T=576\text{ }^\circ\text{C}$  das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

A estabilização ocorre devido à formação de trincas curtas no material, interpretadas como fissuras, cujo comprimento é comparável ao tamanho dos grãos do material, ou de outras características microestruturais. O comportamento de

estabilização, ocorre para choque térmico de pequena gravidade, pois quando há coalescência de trincas, ocorrem danos mais significativos ao material<sup>(11)</sup>.

Com relação à caracterização frente ao choque térmico das amostras FYAG e FY4, a temperatura de aquecimento de 600 °C ( $\Delta T=576$  °C), não representa condições severas de choque térmico, o que é coerente, já que  $\Delta T = 576$  °C está entre os valores  $\Delta T_c$  encontrados para o SiC (de 300<sup>(2)</sup> a 760 °C<sup>(5)</sup>).

Apesar de todas as amostras apresentarem queda no primeiro ciclo, com  $\Delta T=576$  °C as amostras sinterizadas a 1850 °C apresentam uma queda mais significativa em comparação às amostras a 1750 °C. Isso pode ser relacionado a menor densidade inicial das amostras sinterizadas a 1750 °C (Tabela 1), pois os poros tendem a inibir a formação de microtrincas, diminuindo a queda do módulo de elasticidade.

Tabela 1: Densidade das amostras após sinterização.

Densidade Relativa (%)			
Temperatura Amostra	1750°C	1850°C	1950°C
FYAG	81,5±2,1	95,3±1,0	94,9±0,6
FY4	82,8±1,8	95,2±1,0	95,2±0,5

Os resultados dos testes de choque térmico realizados a 750 °C ( $\Delta T=726$  °C) demonstram que ocorre um comportamento de estabilização (Figura 6), independentemente da temperatura de sinterização do material, todavia, isso não acontece logo no primeiro ciclo conforme ocorre com  $\Delta T=576$  °C, indicando que com  $\Delta T= 726$  °C, há fadiga térmica do material antes deste apresentar comportamento de estabilização.

As amostras sinterizadas a 1950°C apresentam a menor diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do número de ciclos, mesmo possuindo valores de densidade e módulo de elasticidade iniciais semelhantes às amostras sinterizadas a 1850°C. A menor queda do módulo de elasticidade está relacionada com a microestrutura, já que as sinterizadas a 1950°C possuem maior tamanho de grãos.

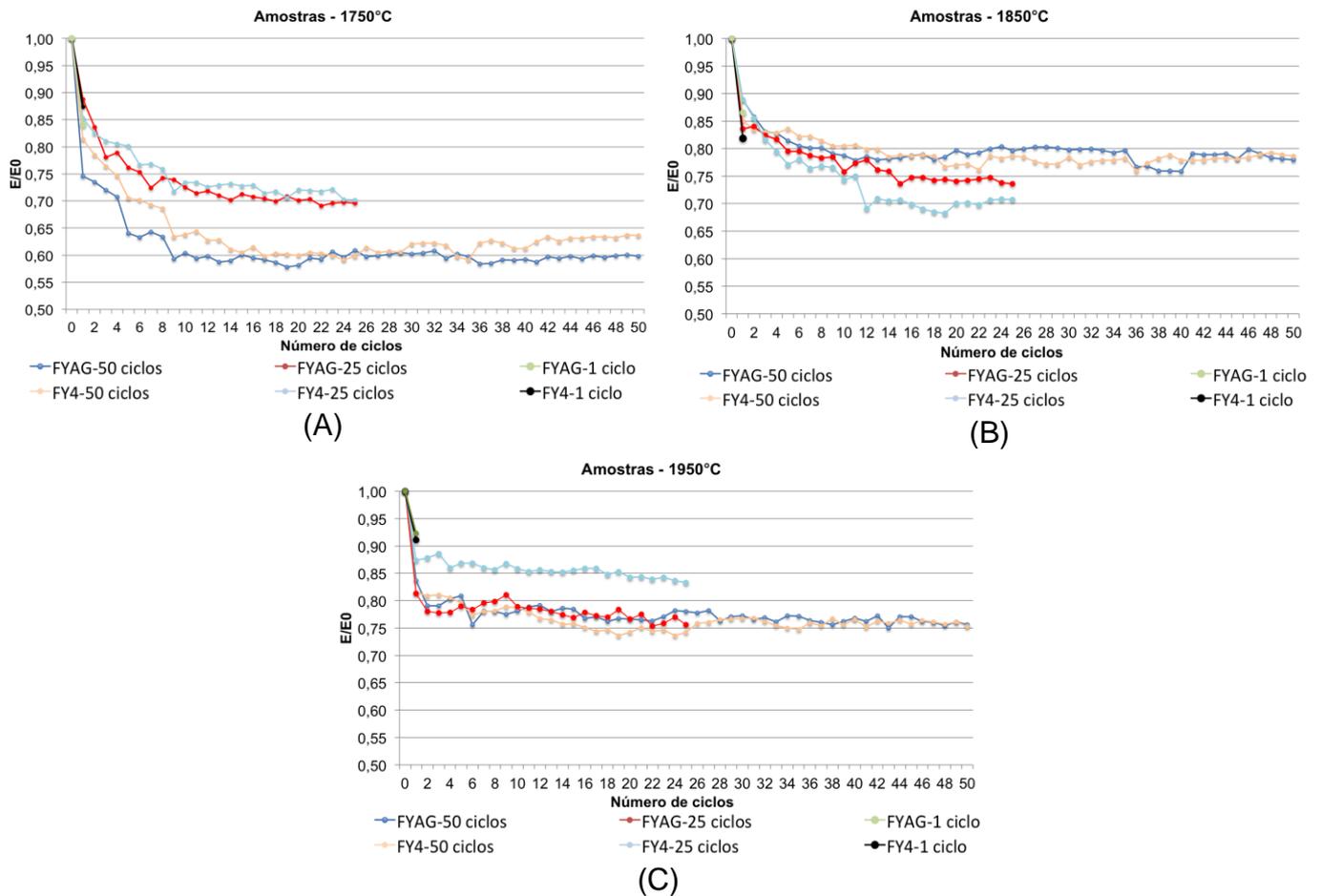


Figura 6: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 726^\circ\text{C}$  das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

Os resultados de variação de módulo elástico após ciclos térmicos a  $900^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 876^\circ\text{C}$ ) apresentam comportamento distinto das temperaturas anteriormente analisadas, pois a característica de estabilização deixa de ocorrer (Figura 7). As amostras sinterizadas a  $1750^\circ\text{C}$  e  $1850^\circ\text{C}$  apresentam uma diminuição significativa do módulo de elasticidade em função do aumento de ciclos térmicos, resultando no rompimento do corpo de prova e/ou a impossibilidade de leitura de frequência do módulo elástico, não sendo possível, concluir o monitoramento de 25 e 50 ciclos.

O comportamento das amostras, independente da temperatura de sinterização, evidencia que a realização de ciclos com temperatura de aquecimento a  $900^\circ\text{C}$  é uma condição de choque térmico bastante severa, em que ocorre, em alguns casos, a fratura das amostras por fadiga térmica. Quando o comportamento de estabilização deixa de ocorrer, o fenômeno de fadiga acontece, devido ao crescimento instável de trinca no corpo de prova, causando a ruptura do componente<sup>(11)</sup>.

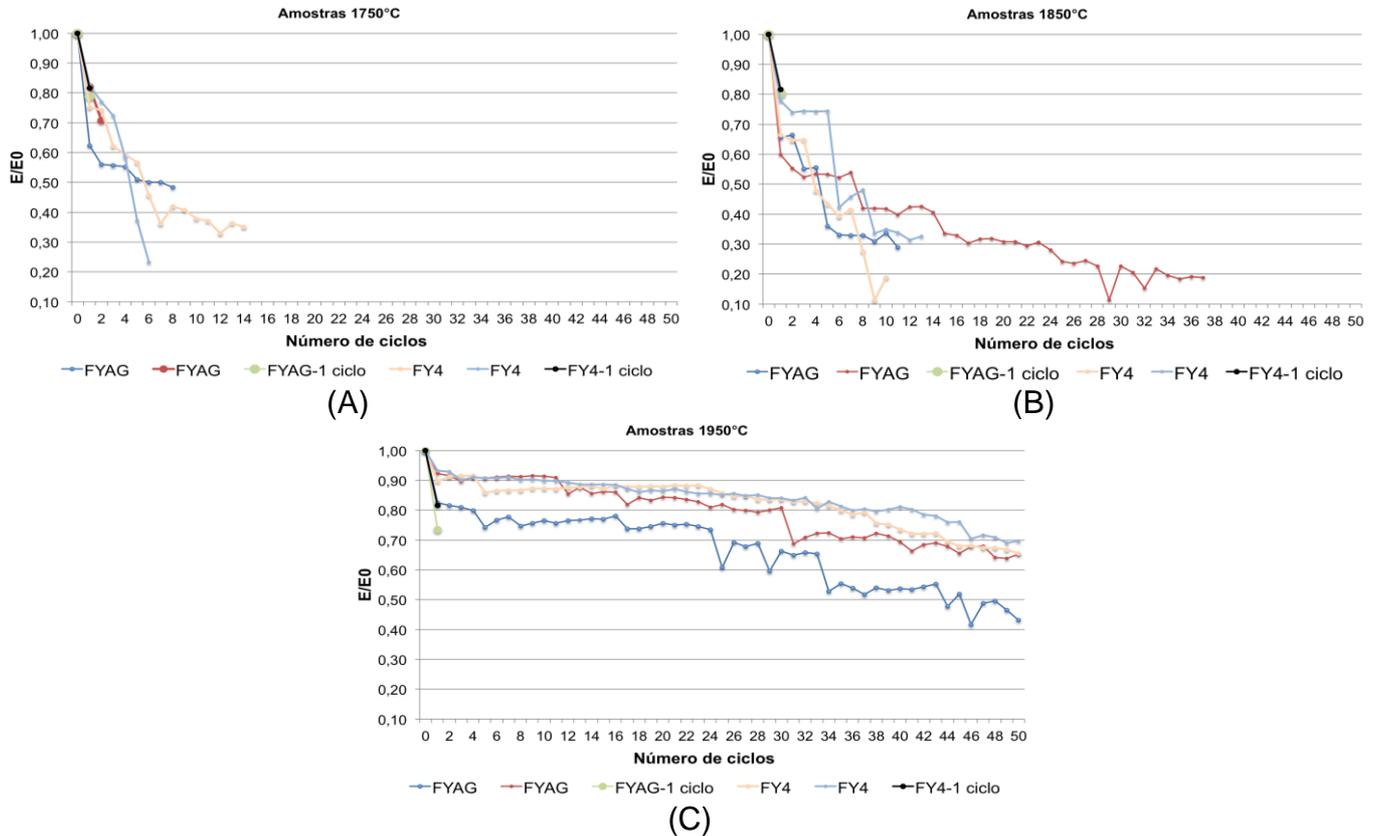


Figura 7: Evolução do módulo de elasticidade após ciclos térmicos com  $\Delta T = 876^\circ\text{C}$  das amostras sinterizadas (A)1750°C; (B)1850°C; (C)1950°C.

Apesar de apresentarem queda do módulo com o aumento do número de ciclos, as amostras sinterizadas a 1950 °C são as únicas que resistem a 50 ciclos térmicos a 900 °C. Isto indica que com  $\Delta T = 876^\circ\text{C}$  há maior crescimento de trincas, e conseqüentemente danos severos causados ao material.

De acordo com a análise de distribuição de tamanho de grãos, as amostras sinterizadas a 1950 °C, apresentam grãos maiores em relação às sinterizadas a 1850 °C, gerando uma diferença de comportamento após ciclos de choque térmico. Grãos maiores podem gerar mecanismos de tenacificação, diminuindo o dano causado pelo choque térmico (12). Assim, considerando os resultados de acompanhamento do módulo de elasticidade, de densidade e de distribuição de tamanho de grãos, a microestrutura é um fator de grande influência tendo em vista a maior resistência ao choque térmico apresentada pelas amostras FYAG e FY4 sinterizadas a 1950 °C.

## CONCLUSÕES

Utilizando-se a mesma temperatura de sinterização, a alteração na proporção  $Y_2O_3:Al_2O_3$  pré-reagidos de 1:3 para 1:4 não gera diferença significativa entre as amostras em relação a densidade, microestrutura e resistência ao choque térmico.

A microestrutura tem grande influência em relação à resistência ao choque térmico, pois o aumento da temperatura de sinterização favorece o aumento de tamanho de grãos das amostras FYAG e FY4 sinterizadas à 1950 °C em comparação às demais temperaturas de sinterização, favorecendo os mecanismos de tenacificação e conseqüentemente, o melhor desempenho em relação ao choque térmico.

## REFERÊNCIAS

- 
- 1 HAN, J.C.; WANG, B.L. Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature. *Acta Mat.*, n.59, p.1373-1382, 2011.
  - 2 BARSOUM, M.W. *Fundamentals of ceramics*. London: IOP Publishing Ltda, 2003.
  - 3 FRAGA, M.A.; PESSOA, R.S.; MASSI, M.; MACIEL, H.S. Carbetto de silício como material base para sensores MEMS de uso aeroespacial: uma visão geral. *Rev. Mat.*, v. 9, n.3, p.274-290, 2014.
  - 4 HERRING, D.H. Elementos de aquecimento elétrico - Parte I: carbetto de silício. *Industrial Heating*. Maio, 2015. Disponível em: <http://www.revistaih.com.br/coluna-htd/elementos-de-aquecimento-eletrico-parte-i-carbetto-de-silicio/2724>. Acesso em: 10 de julho de 2015.
  - 5 KOVALCIKOVÁ, A.; DUSZA, J.; SAJGALIK, P. Thermal shock resistance fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.*, n.29, p.2387-2394, 2009.
  - 6 PINTO, L.C.M. *Quanyikov: Um analisador microestrutural para o ambiente Windows*. 1996. 159p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEM/SP, São Paulo.
  - 7 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.
  - 8 IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Review article: silicon carbide. structure, properties and processing. *Cer.*, v.46, n.297, p.1-29, 2000.
  - 9 MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Densification studies of silicon carbide-based ceramics with yttria, silica and alumina as sintering additives. *Mat. Res.*, v.4, n.4, p.231-236, 2001.
  - 10 KUECK, A.M.; DE JONGHE, L.C. Two-stages sintering inhibits abnormal grain growth during  $\beta$  to  $\alpha$  transformation in SiC. *Eur. Cer. Soc.*, n.28, p.2259-2264, 2008.

---

11 CASE, E.D.; KIM, Y.; LEE, W.J. Cyclic thermal shock in SiC whisker reinforced alumina and in other ceramic systems measurement. In: SCHNEIDER, G.; PETZOW, G. (Ed.) Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics. 1. ed. Alemanha: Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 393-406.

12 KALANTAR, M.; FANTOZZI, G. Thermo-mechanical properties of ceramics: resistance to initiation and propagation of crack in high temperatura. Mat. Sci. Eng., v.472, p.237-280, 2008

## **INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON RESISTANCE TO THERMAL SHOCK OF SiC**

### **ABSTRACT**

*The aim of this study is to analyze the influence of microstructure on thermal shock resistance of liquid phase sintered SiC, as this is a very required property in various technological applications. The microstructure can influence the thermal shock resistance because large grains tend to generate toughening mechanisms, reducing damage to the material. For this analysis, samples with 90 % SiC 10 % + (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the proportions 1: 3 and 1: 4 mole, were compacted and sintered at 1750 ° C , 1850 ° C and 1950 ° C. The thermal shock was performed by heating the sample in a tubular furnace and quenched in water. Damages caused by thermal shock were evaluated by monitoring the elastic modulus of samples. Micrographs were done by electron microscope and grain size distribution at Quantikov software. The samples sintered at 1950 °C have greater grain size and, consequently, greater thermal shock resistance.*

*Key-words: silicon carbide, thermal shock, microstructure.*