

ANÁLISE DE TRINCAS CAUSADAS POR CHOQUE TÉRMICO EM CARBETO DE SILÍCIO

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 formação e propagação de trincas, assim como a ocorrência de fadiga térmica, em SiC submetido a ciclos de choque térmico. As amostras foram preparadas com 90%SiC+10%(Y₂O₃:Al₂O₃) em mol, nas proporções 1:3 e 1:4 de aditivos. As amostras compactadas foram sinterizadas a 1750 °C, 1850 °C e 1950 °C em forno resistivo de grafite. Os ciclos térmicos foram feitos por aquecimento (600 °C e 900 °C) em forno tubular, e resfriamento brusco em água. A análise de trincas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura nas amostras rompidas no ensaio de resistência à flexão, após 1 e 50 ciclos térmicos, ou após fadiga térmica. A temperatura de sinterização e de ciclo térmico exercem grande influência na formação e propagação de trincas. As amostras sinterizadas a 1950 °C, apesar de apresentarem um número significativo de trincas, são as únicas que não apresentam fratura por fadiga térmica a 900 °C, nas condições do ensaio.

Palavras-chave: carбето de silício, choque térmico, trincas.

INTRODUÇÃO

A fadiga é um processo de degradação das propriedades mecânicas de um material que se caracteriza pelo crescimento lento de uma ou mais trincas sob a ação de tensões dinâmicas e oscilantes, ocorrendo, normalmente, após um período de tensões repetidas ou ciclos de deformação¹.

Na fadiga térmica as tensões são normalmente induzidas pelo uso de elevadas temperaturas e por tensões térmicas variáveis. Neste caso, tensões de origem mecânica de uma fonte externa não precisam estar presentes. As tensões térmicas

ocorrem porque a superfície do material submetida ao resfriamento brusco resfria de maneira mais rápida gerando tensões em relação ao interior deste material⁽¹⁾.

Grande parte da vida de fadiga é consumida na etapa de crescimento da trinca. Dependendo do nível de solicitação de fadiga, a trinca pode se propagar ao encontro de algum obstáculo, como um contorno de grão, caracterizando os mecanismos de tenacificação. No entanto, estes mecanismos podem não estar presentes, facilitando a propagação da trinca, sendo possível ocasionar ruptura da peça em um curto período de utilização⁽²⁾.

Dentre os mecanismos de tenacificação de um material estão: deflexão de trinca, ponteamento da trinca ("crack bridging") e geração de microtrincas. No caso da deflexão, ocorre uma mudança de plano na propagação, diminuindo a intensidade de tensão na ponta da trinca. São exemplos de deflexão de trincas: quando a trinca propaga pelos contornos de grãos (fratura intergranular) e quando a trinca encontra algum obstáculo, como por exemplo uma segunda fase, e sofre desvio⁽³⁾.

No comportamento do material frente ao choque térmico, a variação térmica (ΔT) é responsável pelas tensões criadas e, conseqüentemente, pela nucleação e crescimento de trincas. Em estudos sobre análise de trincas em materiais submetidos a choque térmico observa-se que quanto maior ΔT , maior a propagação de trincas e menor a vida útil do material^(4,11).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo, misturas com 90% em mol de SiC e 10% de aditivos $Y_2O_3:Al_2O_3$ previamente reagidos foram preparadas, sendo SiC BF17, H.C. Starck com 90% de β -SiC, Al_2O_3 CT 3000 SG Almatis, com pureza de 99,8% e Y_2O_3 HC Starck, Grade C, com 99% de pureza. As proporções molares utilizadas entre os aditivos foram de 1:3(FYAG) e 1:4(FY4). A reação prévia entre $Y_2O_3:Al_2O_3$ foi feita por tratamento térmico a 1100 °C durante 1 h; moagem em moinho de bolas; secagem a 110 °C; desagregação do pó e passagem em peneira 100 mesh.

As misturas SiC+ $Y_2O_3:Al_2O_3$ foram preparadas por moagem durante 4 h em moinho Atritor, 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.

As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1750°C, 1850°C e 1950°C em forno de resistência de grafite (Astro 1000, FP20), utilizando cama protetora de pó com composição próxima às das amostras, taxa de aquecimento de 15°C/min, patamar de 1h e atmosfera dinâmica de argônio.

Para realização do choque térmico, as amostras foram aquecidas em forno tubular por 30 min nas temperaturas de 600°C e 900°C e rapidamente resfriadas em água em temperatura ambiente (≈ 24 °C). As amostras foram secas em estufa a 100 °C, até obtenção de massa constante.

Antes e após a realização de 1, 25 e 50 ciclos térmicos, o módulo elástico e a resistência de ruptura foram avaliados. O módulo elástico foi determinado pelo método de frequência natural de vibração, utilizando o modo flexional⁽⁵⁾ e a resistência à flexão foi determinada em ensaio de três pontos. A análise de trincas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, nas superfícies de fratura após ensaio de resistência à flexão das amostras submetidas a 1 e 50 ciclos de choque térmico ou após ruptura por fadiga térmica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos testes de choque térmico a 600 °C ($\Delta T=576$ °C), ocorre uma queda do módulo já no primeiro ciclo, permanecendo estável até a aplicação de 50 ciclos de choque térmico, independentemente do módulo de elasticidade inicial e da temperatura de sinterização das amostras(Tabela 1).

Tabela 1: Módulo de elasticidade das amostras antes e após ciclos térmicos

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Módulo de elasticidade inicial (GPa)	Módulo de elasticidade após o primeiro ciclo de choque térmico (E/E0) (%)					
			600 °C ($\Delta T = 576$ °C)			900 °C ($\Delta T = 876$ °C)		
			1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos	1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos
FYAG	1750	209 ± 15	92,8	92,8	92,7	82,0	**	**
FY4		228 ± 12	91,3	91,8	89,9	80,1	**	**
FYAG	1850	327 ± 9	88,3	87,4	87,9	74,4	**	**
FY4		325 ± 7	88,3	88,9	88,7	75,2	**	**
FYAG	1950	324 ± 12	92,8	91,7	92,0	90,2	81,8	65,2
FY4		321 ± 9	94,6	94,4	94,3	89,4	85,1	65,6

** amostras rompidas ou sem obtenção de leitura de frequência

A estabilização ocorre devido à formação de trincas curtas no material, que é interpretado 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 danos maiores ocorrem, há coalescência de trincas e conseqüentemente, danos mais significativos ao material⁽⁶⁾.

A resistência à flexão das amostras submetidas a choque térmico a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C), assim como o módulo de elasticidade, apresenta queda dos valores já com 1 ciclo de choque térmico, e, para os demais ciclos, independentemente da temperatura de sinterização, não há diminuição tão expressiva (Tabela 2).

Já os resultados de variação de módulo elástico após ciclos térmicos a 900°C ($\Delta T=876$ °C) apresentam-se de forma diferente, pois a característica de estabilização deixa de ocorrer. As amostras sinterizadas a 1750 °C e 1850 °C apresentam uma diminuição significativa do módulo de elasticidade em função do aumento do número de ciclos térmicos, resultando no rompimento da amostra e/ou na impossibilidade de leitura de frequência do módulo, não sendo possível, concluir a avaliação de 25 e 50 ciclos.

Tabela 2: Resistência à flexão das amostras antes e após ciclos térmicos.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Resistência de ruptura à flexão (MPa)					
		Inicial	600 °C ($\Delta T = 576$ °C)			900 °C ($\Delta T = 876$ °C)	
			1 ciclo	25 ciclos	50 ciclos	1 ciclo	50 ciclos
FYAG	1750	134,2	34,6	34,1	26,2	33,19	**
FY4		145,0	41,2	33,8	30,9	38,1	**
FYAG	1850	275,5	44,0	30,4	31,4	43,6	**
FY4		283,2	47,5	46,1	50,6	37,0	**
FYAG	1950	263,7	79,3	69,0	69,8	70,4	20,1
FY4		267,7	75,3	78,3	70,7	84,6	24,3

** amostras rompidas ou sem obtenção de leitura de frequência

As amostras sinterizadas a 1950 °C são as únicas que não se rompem por fadiga térmica antes do término dos 50 ciclos a 900 °C ($\Delta T=876$ °C). Neste caso, percebe-se uma diminuição mais significativa da resistência à flexão em comparação aos ciclos realizados em temperaturas mais baixas. Independentemente da temperatura de choque térmico, a maior queda da resistência à fratura ocorre já no primeiro ciclo, diminuindo mais de 50%, o que é consideravelmente maior em comparação ao módulo de elasticidade, demonstrando que a presença de trincas e microtrincas compromete mais significativamente a resistência à flexão.

A observação de trincas nas amostras sinterizadas a 1750 °C é mais difícil devido à maior porosidade das mesmas, principalmente após ciclos térmicos a 600°C, pois é a temperatura em que os danos causados nas amostras são menores (Figura 1).

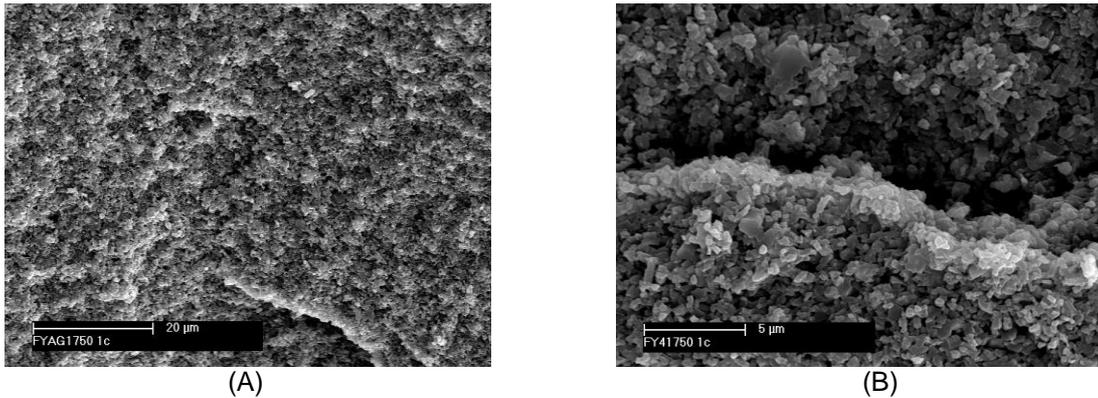


Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C). (A) FYAG e (B) FY4.

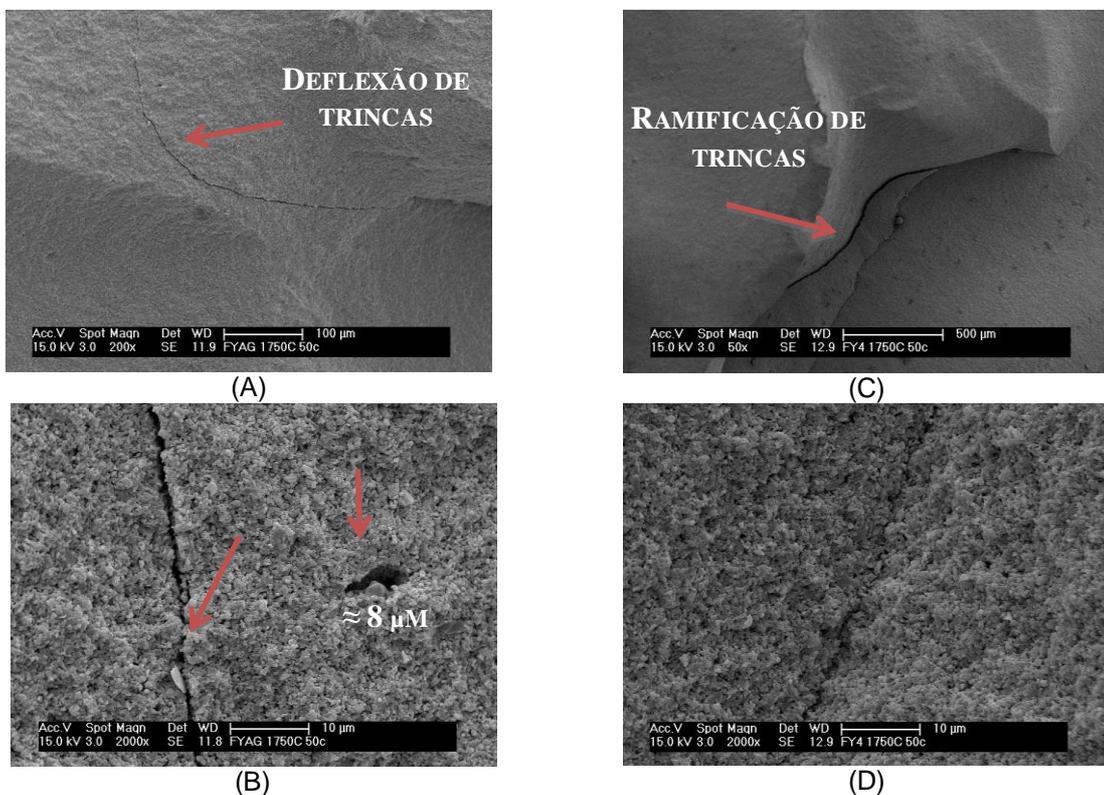


Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.

Verifica-se trincas provenientes de aplicações de 50 ciclos térmicos, sendo que algumas são pequenas ($\approx 8 \mu\text{m}$) (Figura 2B). Também são identificados mecanismos de tenacificação, como por exemplo deflexão de trincas (fratura intergranular), assim como o mecanismo de ramificação de trincas ou formação de trincas menores ao

redor da trinca principal, onde ocorre a redução da intensidade de tensão na ponta do defeito maior. Estes mecanismos também podem ser observados no estudo de choque térmico de SiC aditivado com AlON⁷.

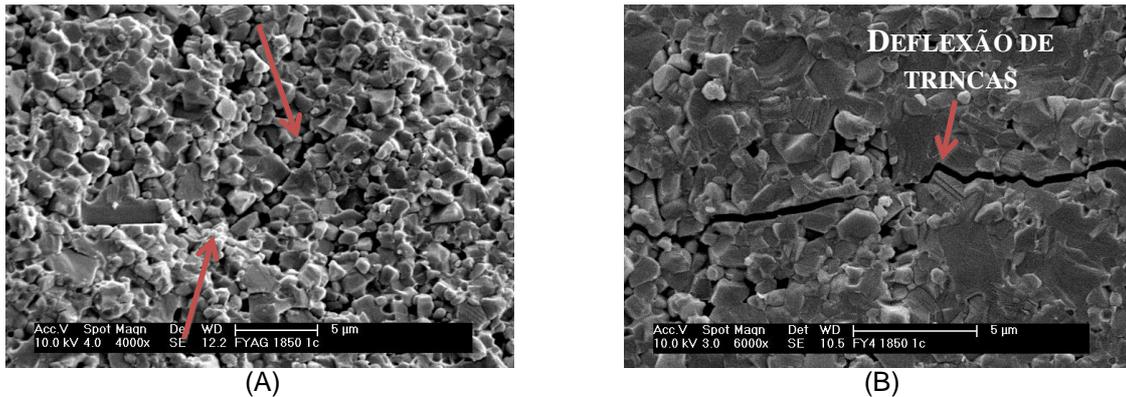


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C) (A) FYAG e (B) FY4.

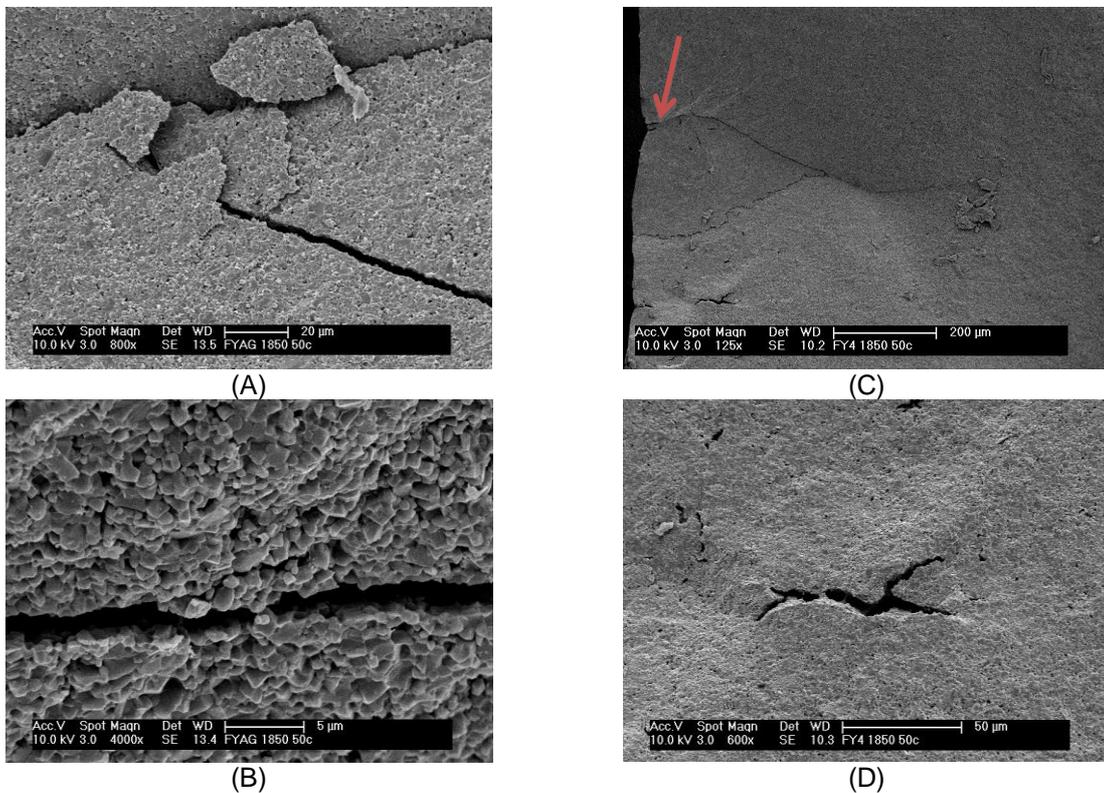


Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.

As pequenas trincas ocorridas em amostras mais densas, como as sinterizadas a 1850 °C, são visualizadas mais facilmente, quando comparadas com as amostras a 1750 °C. Nas amostras sinterizadas a 1850 °C são observadas trincas longas, provenientes da superfície, após 50 ciclos térmicos a 600 °C (Figura 4).

Pequenas trincas são identificadas nas amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 e 50 ciclos térmicos na temperatura de 600 °C (Figuras 5 e 6). Apesar de a propagação estável de trincas ser proveniente de microtrincas, estas podem ser consideradas benéficas, pois aumentam a energia de fratura dos materiais dificultando a propagação de trincas e reduzindo o dano sofrido por choque térmico⁸.

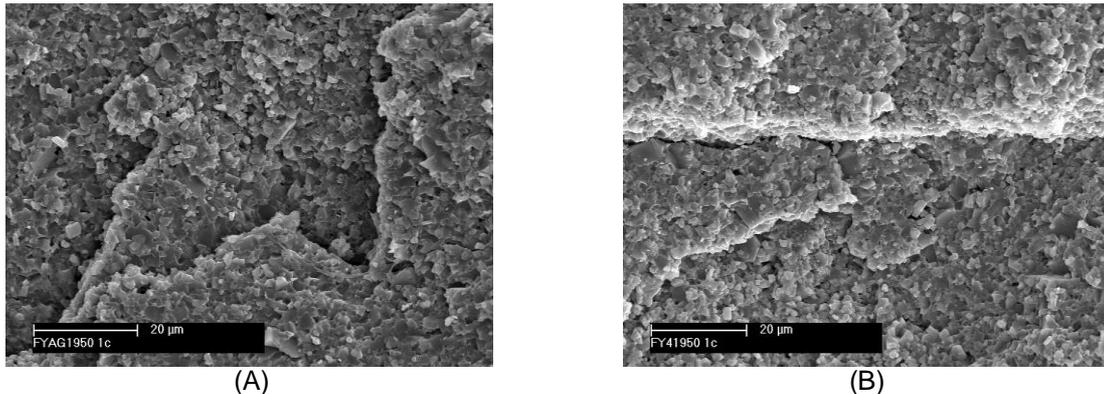


Figura 5: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 600 °C ($\Delta T = 576$ °C). (A) FYAG e (B) FY4.

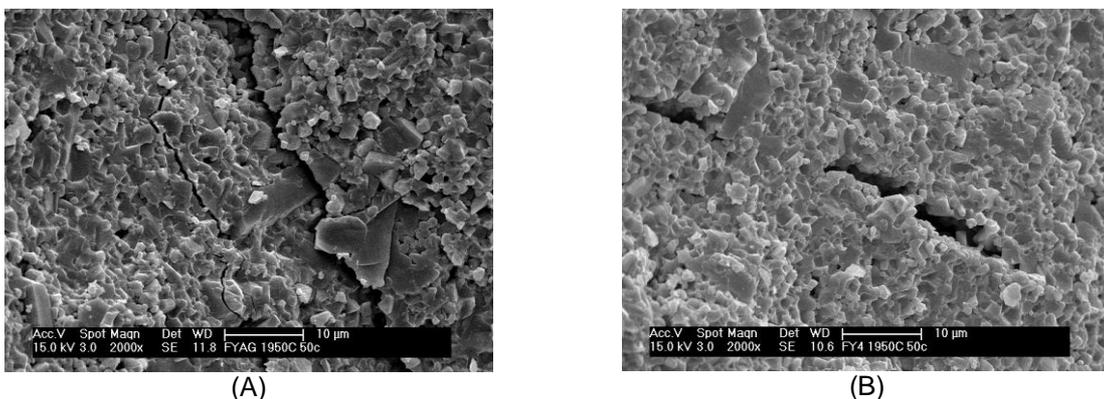


Figura 6: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 600 °C (A) FYAG e (B) FY4.

A presença de trincas, mesmo com a aplicação de apenas 1 choque térmico a 600 °C (menor temperatura de choque térmico), justifica a redução tanto do módulo de elasticidade, quanto da resistência à flexão já no primeiro ciclo. As características das trincas, assim como a presença de mecanismos de tenacificação, como deflexão de trincas, apresentam-se semelhantes no estudo de Kovalcinová⁹, onde foram utilizadas temperaturas de choque térmico entre 200 e 750 °C.

A temperatura de aquecimento de 600 °C ($\Delta T=576$ °C) para a caracterização frente ao choque térmico das amostras FYAG e FY4 não representa condições severas de choque térmico para este material, o que é coerente, já que $\Delta T=576$ °C

está entre os valores de ΔT_c encontrados na literatura para o SiC (de 300⁽¹⁰⁾ a 760 °C⁽⁹⁾).

Nas amostras submetidas a choque térmico na temperatura de 900 °C, torna-se mais evidente a presença de trincas, os danos causados por choque térmico nas amostras são maiores. A maior presença de trincas é coerente com a diminuição significativa do módulo de elasticidade e da resistência à flexão. O número e o comprimento das trincas são mais significativos com apenas 1 ciclo a 900 °C (Figura 7), em comparação às amostras submetidas a 600 °C.

Trincas longas também são encontradas após ciclos térmicos a 900 °C ($\Delta T=876$ °C), assim como trincas menores (Figura 7 a 12). Tanto as trincas longas quanto as mais curtas são observadas em outros estudos^(11,12).

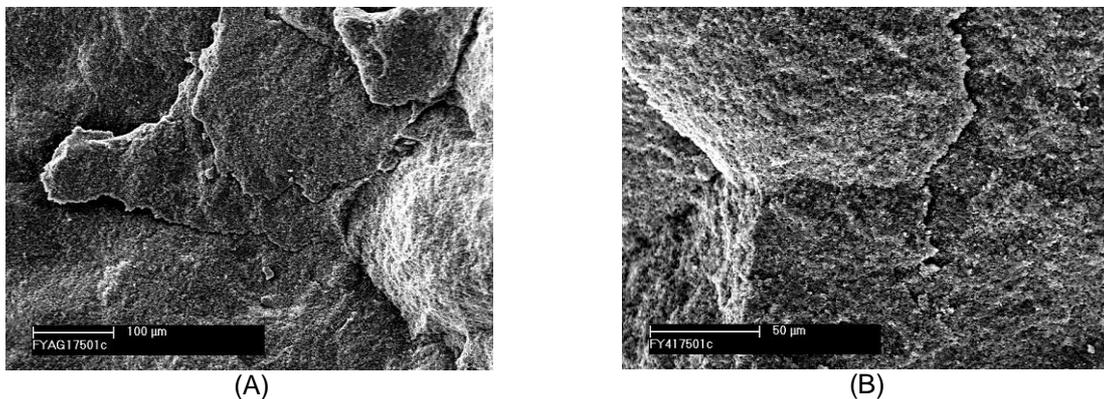


Figura 7: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1750 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ($\Delta T = 876$ °C) (A) e (B) FY4.

Como as amostras sinterizadas a 1750 °C não resistem a 50 ciclos a 900 °C, a análise de trincas foi realizada na amostra FY4 rompida após 14 ciclos. A formação de trinca tem início na superfície do material indo em direção ao centro da amostra, propagando-se de forma intergranular (Figura 8).

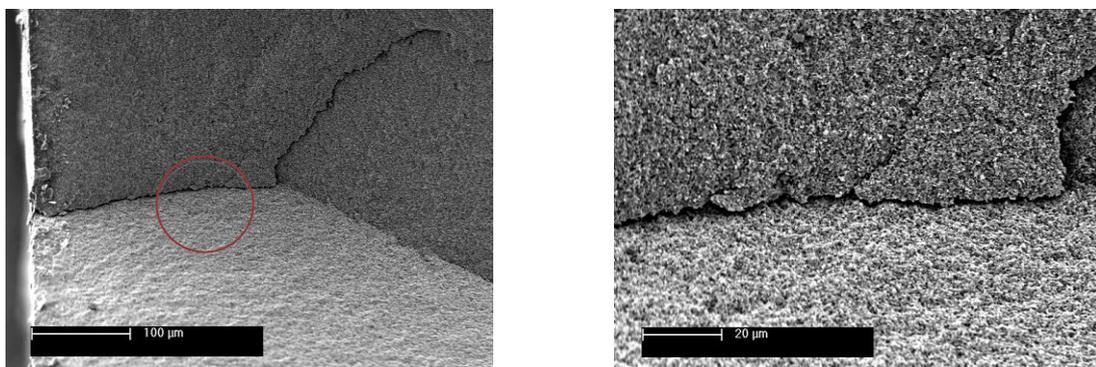


Figura 8 Micrografias eletrônicas de varredura da amostra FY4 sinterizada a 1750 °C e rompida com 14 ciclos de 900 °C ($\Delta T = 876$ °C) em dois aumentos.

As amostras sinterizadas a 1850 °C também não resistem a 50 ciclos de choque térmico a 900 °C (Figura 10). Há ocorrência de trincas longas, pois se trata de amostra rompida pelo crescimento instável de trincas. A fratura ocorre de forma intergranular, demonstrando que as amostras sinterizadas a 1850 °C também exibem mecanismos de tenacificação, mesmo apresentando menor resistência ao choque térmico, quando comparadas com as sinterizadas a 1950 °C.

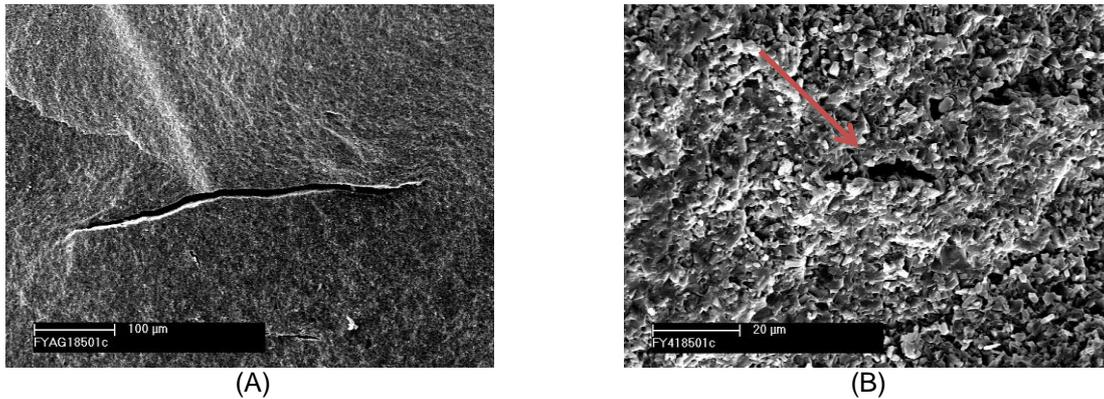


Figura 9: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1850 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ($\Delta T = 876$ °C) (A) e (B) FY4.

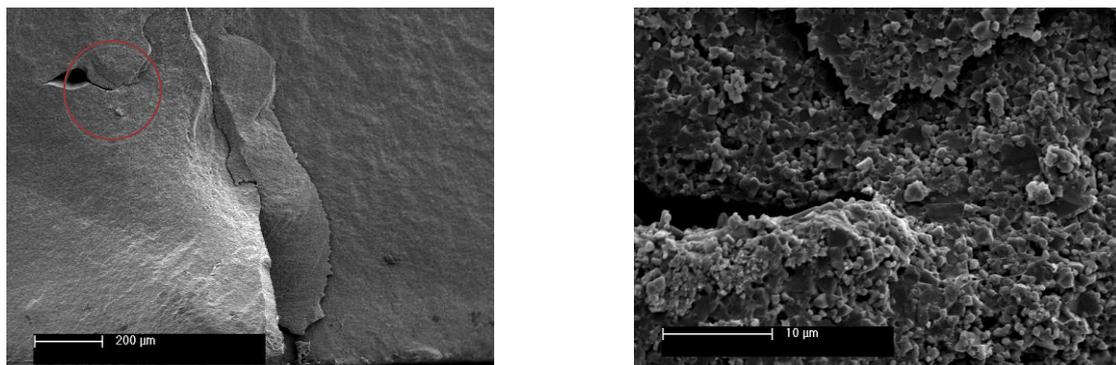


Figura 10: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra FYAG sinterizada a 1850 °C e rompida com 13 ciclos de 900 °C ($\Delta T = 876$ °C) em dois aumentos.

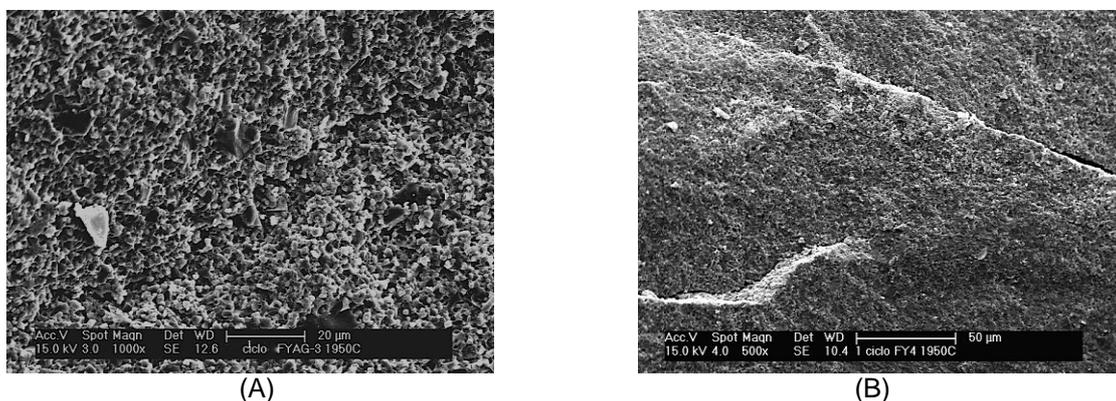


Figura 11: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 1 ciclo térmico a 900 °C ($\Delta T = 876$ °C). (A) FYAG e (B) FY4.

Embora as amostras sinterizadas a 1950 °C sejam as únicas a resistirem a 50 ciclos térmicos a 900 °C, observa-se (Figura 12) que os danos causados por choque térmico são grandes, pois há um grande número de trincas longas nas amostras, justificando a diminuição expressiva do módulo de elasticidade, assim como da resistência à flexão em função do número de ciclos. Isto indica que com $\Delta T=876$ °C há maior crescimento de trincas, e conseqüentemente danos severos causados ao material.

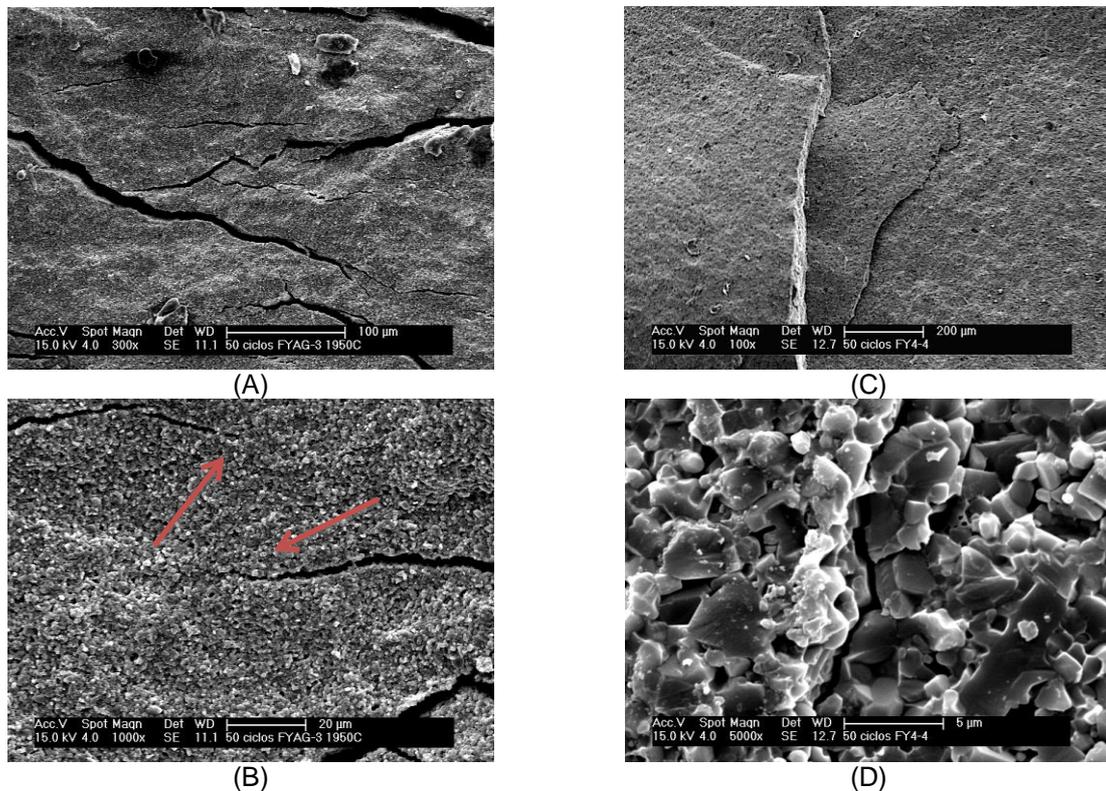


Figura 12: Micrografias eletrônicas de varredura de amostras sinterizadas a 1950 °C após 50 ciclos térmicos a 900 °C ($\Delta T = 876$ °C) (A) e (B) FYAG; (C) e (D) FY4.

A deflexão e a ramificação de trincas também são identificadas, evidenciando a ocorrência de mecanismos de tenacificação. Na amostra FYAG, após 50 ciclos térmicos a 900 °C, verifica-se que as trincas se estreitam (Figura 12 B), demonstrando assim, a resistência desta ao crescimento, já que, conforme a frente da trinca penetra dentro do material vai encontrando obstáculos, como poros e fases secundárias, diminuindo a velocidade de propagação¹³.

As amostras FYAG e FY4, sob as mesmas condições de sinterização e de ciclo térmico, apresentam comportamentos similares em relação à presença de trincas, o que está em concordância com os resultados de resistência à flexão e módulo de

elasticidade, demonstrando que a variação na proporção entre 1:3 e 1:4 de $Y_2O_3:Al_2O_3$ não altera significativamente estas propriedades. Já no caso da temperatura de sinterização, verifica-se que esta tem grande influência na resistência ao choque térmico do material, sendo que as amostras sinterizadas a 1950 °C são as que apresentam melhor desempenho em relação à esta propriedade.

CONCLUSÕES

Utilizando-se a mesma temperatura de sinterização, a alteração na proporção dos aditivos $Y_2O_3:Al_2O_3$ pré-reagidos de 1:3 para 1:4 não gera diferença significativa nas amostras em relação à resistência à flexão, ao módulo de elasticidade e à formação e propagação de trincas.

Mecanismos de tenacificação são identificados na análise de trincas como, por exemplo, a deflexão e a ramificação de trincas. As amostras sinterizadas a 1950 °C são as únicas que resistem a 50 ciclos térmicos a 900 °C ($\Delta T=876$ °C), porém evidencia-se que há maior crescimento de trincas, e conseqüentemente danos severos causados por choque térmico ao material. Assim, quanto maior ΔT , maior formação e propagação de trincas.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JR, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 2 CUNHA, F.N.; BRADT, R.C. Fratura de refratários. Cer., n.49, p.199-215, 2003.
- 3 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.
- 4 WU, X.; JIANG, C.; SONG, F.; LI, J.; SHAO, Y; XU, X.; YAN, P. Size effect thermal shock crack patterns in cramics and numerical predictions. J. Eur. Cer. Soc., n. 35, p.1263-1271, 2015.
- 5 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.
- 6 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. Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics. Alemanha: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- 7 ZHAO, X.J.; RU, H.Q.; CHEN, D.L.; ZHANG, N.; LIANG, B. Thermal shock behavior of nano-sized SiC particulate reinforced AlON composites. Mat. Sci. Eng., n.177, p.402-410, 2012.

-
- 8 CINTRA, G.B.; BRAULIO; M.A.L.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos espinelizados in-situ. Cer., n.54, p.427-434, 2008.
- 9 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.
- 10 BARSOUM, M.W. Fundamentals of ceramics. London: IOP Publishing Ltda, 2003.
- 11 WANG, R.; LI, W.; LI, D.; SHEN, X.; ZHANG, X.; LI, B.; YAO, J.; WU, X.; FANG, D. Thermal shock study of ceramic materials subjected to heating using a simple developed test method. J. Al. Comp., n.626, p.56-59, 2015.
- 12 ACIKBAS, N.C.; TEGMEN, S.; OZCAN, S.; ACIKBAS, G. Thermal shock behaviour of α : β -SiAlON-TiN composites. Cer. Inter., n.40, p.3611-3618, 2014.
- 13 SCHÖN, C.G. Mecânica dos Materiais - Fundamentos e tecnologia do comportamento mecânico, Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2013.

ANALYSIS OF CRACKS CAUSED BY THERMAL SHOCK IN CARBIDE SILICON

ABSTRACT

The aim of this study is to analyze the formation and propagation of cracks, as well as the occurrence of thermal fatigue in SiC subjected to thermal shock. Samples were prepared with 90%SiC+10%(Y₂O₃:Al₂O₃) mole, in the proportions 1:3 and 1:4 of additives. The compacted samples were sintered at 1750 °C, 1850 °C and 1950 °C in graphite resistive furnace. The thermal cycles were performed by heating at two different temperatures (600 °C and 900 °C) in a tubular furnace, and quenched in water. Analysis of cracks was performed by scanning electron microscopy on samples from flexural strength test after 1 and 50 thermal cycles, or after thermal fatigue. The sintering temperature and thermal cycle have a great influence on the formation and propagation of cracks. The samples sintered at 1950 °C, despite having a significant number of cracks, are the only ones not introduce thermal fatigue to 900°C.

Key-words: silicon carbide, thermal shock, cracks.