

Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução

EDGAR DUTRA ZANOTTO
ANGELO RUBENS MIGLIORE JR.
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos

ABSTRACT

Mechanical properties of ceramic materials: An introduction

A review on mechanical properties of ceramic materials is given. Basic concepts on elasticity, the theories of Griffith and Irwin, fracture mechanics, Weibull statistics and slow crack growth are discussed. The effects of the microstructure, of both transformation and microcracking toughening as well as of thermal tempering on the fracture strength and toughness are critically presented. It is concluded that the mechanical behavior of ceramics and glasses will be a subject of intense scientific and technological interest in the years to come.

INTRODUÇÃO

A presente revisão é baseada numa parcela da disciplina "Propriedades e Produtos Cerâmicos" oferecida a alunos de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Os autores enfatizam que o nível do artigo é apenas introdutório mas, devido à inexistência de um texto em português, esperam que o mesmo auxilie o estudante ou profissional de indústria a compreender as características mecânicas dos materiais cerâmicos. Um entendimento mais detalhado sobre as deduções e as particularidades relacionadas aos distintos grupos de materiais cerâmicos pode ser obtido na literatura citada.

Embora o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos seja, em diversos aspectos, superior ao de outros materiais, algumas características são negativas. Uma das razões porque os materiais cerâmicos não são empregados mais amplamente em engenharia com fins estruturais é a fratura frágil. Estes materiais normalmente não apresentam deformação plástica apreciável e sua resistência ao impacto é reduzida, isto é, eles apresentam baixa tenacidade. Além disso, é comum encontrar grandes variações da resistência à fratura entre corpos-de-prova ou peças de um mesmo lote, podendo ocorrer que a resistência máxima seja o dobro da mínima. Finalmente, os materiais cerâmicos sofrem o fenômeno conhecido como fadiga estática, que leva à diminuição de sua resistência à fratura com o tempo sob aplicação de carga.

Apesar dessas desvantagens, a alta resistência à abrasão, a inércia química e resistência a altas temperaturas (refratariedade) tornam os materiais cerâmicos excelentes candidatos a aplicações futurísticas tais como os motores cerâmicos, implantes ortopédicos e ferramentas de corte.

A minimização dos problemas mencionados acima, isto é, o aumento da tenacidade e a minimização da variação estatística da resistência mecânica e da fadiga estática, são problemas formidáveis tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico. Ao mesmo tempo, a diferença entre os valores de resistência à ruptura obtidos experimentalmente e a altíssima resistência teórica, que tem sido demonstra-

da em vários casos, torna esta área extremamente atrativa para futuros desenvolvimentos. Uma visão sobre a complexidade do estudo e melhoria da resistência de materiais cerâmicos pode ser obtida na Tabela 1.

TABELA 1 — Alguns parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos

Parâmetros do material	Meio ambiente
Composição	Temperatura
Estrutura cristalina	Atmosfera
Microestrutura	Taxa de deformação
Defeitos / Falhas	Fadiga estática ou cíclica
Condições superficiais	Estado de tensão,
Tensões internas	isto é, uniaxial ou
Tamanho e geometria da amostra	multiaxial

A seguir serão apresentados, a nível introdutório, alguns conceitos sobre a elasticidade, resistência à fratura e mecanismos de reforço de materiais cerâmicos.

RESISTÊNCIA MECÂNICA

Elasticidade — A maioria dos materiais cerâmicos sofre ruptura de maneira frágil, com pouca ou sem deformação plástica. Materiais não cristalinos, tais como a fase vítrea componente da maioria das cerâmicas, são frágeis abaixo da temperatura de amolecimento e a aparência da superfície de fratura é chamada concoidal. À temperatura ambiente, a fratura frágil tende a ocorrer por clivagem sobre planos cristalográficos particulares, isto é, fratura intragranular. Em altas temperaturas, as cerâmicas tendem a se fraturar de forma intergranular. De maneira geral, a fratura ocorre de forma intra e intergranular simultaneamente.

A Figura 1 ilustra os comportamentos dúctil e frágil. A área sob a curva tensão versus deformação fornece uma medida da tenacidade do material. Até um determinado limite de proporcionalidade, a deformação, ϵ , é diretamente proporcional à tensão aplicada σ (Lei de Hooke).

$$\sigma = E \epsilon \quad (1)$$

onde E é o módulo de elasticidade longitudinal ou módulo de Young. Similarmente, a tensão de cisalhamento τ é diretamente proporcional à deformação de cisalhamento γ' .

$$\tau = G \gamma' \quad (2)$$

onde G é o módulo de rigidez ou de elasticidade no cisalhamento.

Quando uma amostra é tracionada, há um decréscimo proporcional na espessura; a razão entre a variação na espessura e no comprimento é o coeficiente de Poisson:

$$\nu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (3)$$

Para fluxo viscoso e fluência, o volume permanece constante e $\nu = 0,5$. Para deformação elástica tem-se $0,2 < \nu < 0,3$. O coeficiente de Poisson relaciona-se com os módulos elásticos através da seguinte expressão:

$$E = 2 G (1 + \nu) \quad (4)$$

Esta equação é válida para corpos isotrópicos, tais como vidros e cerâmicas policristalinas.

A deformação elástica de um corpo corresponde a aumentar uniformemente a separação entre planos atômicos, o que é diretamente relacionado às forças interatômicas.

Em sistemas bifásicos o módulo elástico depende das propriedades das fases individuais. Hashin e Shtrikman (1) determinaram limi-

tes superiores e inferiores para os módulos de cisalhamento (G) e de volume (K = bulk modulus). Os limites inferiores são dados por:

$$K_L = K_1 + \frac{V_2}{1/(K_2 - K_1) + 3(1 - V_2)/(3K_1 + 4G_1)} \quad (5)$$

$$G_L = G_1 + \frac{V_2}{1/(G_2 - G_1) + [6(K_1 + 2G_1)(1 - V_2)]/[5G_1(3K_1 + G_1)]} \quad (6)$$

onde $K = E/3(1 - 2\nu)$ e V_2 é a fração volumétrica da fase 2. Os índices 1 e 2 referem às constantes elásticas das fases 1 e 2, respectivamente.

O valor do limite inferior do módulo de elasticidade longitudinal pode ser avaliado a partir dos valores calculados de K_L e G_L usando a relação:

$$E = \frac{9K_G}{3K + G} \quad (7)$$

Expressões similares a (5) e (6) permitem calcular os limites superiores de K, G e E.

Conforme a temperatura é elevada, a separação atômica aumenta, diminuindo a força para separações posteriores e portanto diminuindo E. O efeito da porosidade no módulo elástico será discutido no item **Mecanismos de Reforço — Efeitos da microestrutura**. A Tabela 2 caracteriza valores típicos para o módulo de elasticidade E e o módulo de ruptura σ_f de materiais cerâmicos.

A unidade internacional para módulo de elasticidade e módulo de ruptura é N/m² ou Pa e seus múltiplos MPa e GPa. 1 MPa \cong 10,197 Kgf/cm² \cong 145 psi.

Resistência teórica — A resistência teórica, σ_t , de um corpo é a tensão necessária para separá-lo em duas partes.

Considerando um corpo de área transversal unitária, a força de coesão entre dois planos varia com a distância interatômica, conforme mostra a Figura 2. Parte desta curva pode ser aproximada pela relação:

$$\sigma = \sigma_t \text{sen} \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] \quad (8)$$

Desprezando as energias térmica e acústica dissipadas, o trabalho por unidade de área para separar os dois planos atômicos é:

$$\int_{a_0}^{a_0 + \lambda/2} \sigma_t \text{sen} \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] da = \frac{\lambda \sigma_t}{\pi} \quad (9)$$

Este trabalho é igual a energia superficial 2γ das duas novas superfícies, portanto:

$$\sigma_t = 2\pi\gamma/\lambda \quad (10)$$

Na parte inicial da curva a Lei de Hooke pode ser expressa por:

$$\sigma = E \frac{a - a_0}{a_0}$$

e, portanto:

$$\frac{d\sigma}{da} = \frac{E}{a_0} \quad (11)$$

Por outro lado, para pequenos valores de $a - a_0$ obtém-se da equação (8):

$$\frac{d\sigma}{da} = \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \cos \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] \approx \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \quad (12)$$

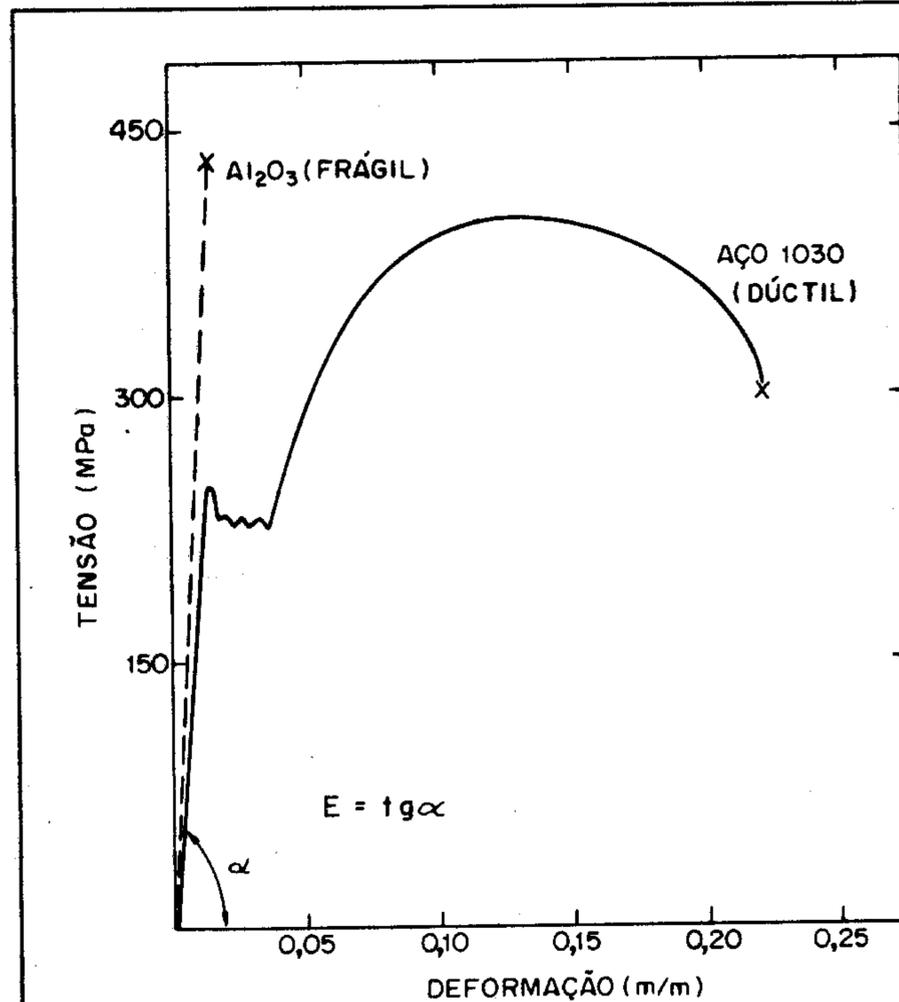


Figura 1 — Curvas de tensão versus deformação para um material frágil e um dúctil.

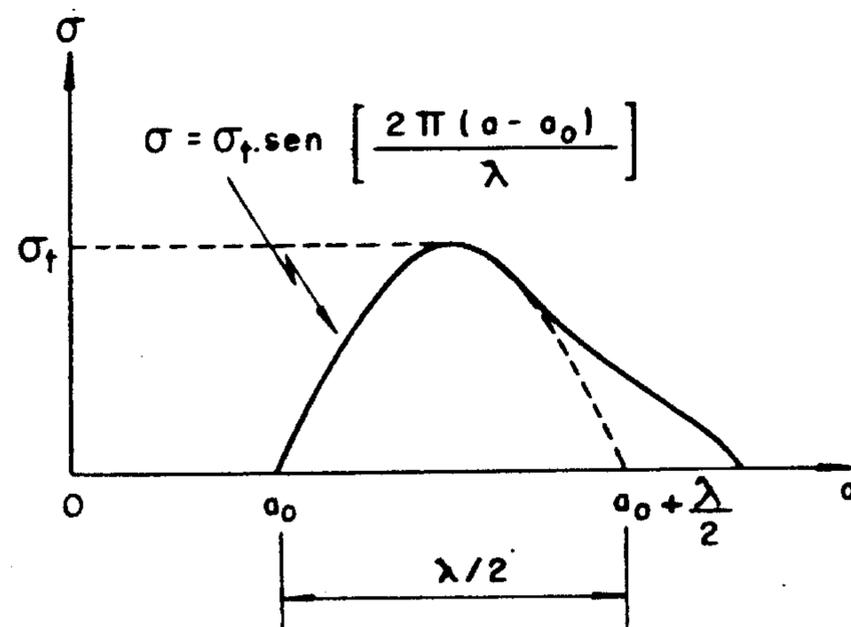


Figura 2 — Relação entre força e separação.

Igualando este resultado com o obtido na equação (11):

$$\frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} = \frac{E}{a_0} \quad (13)$$

e substituindo na equação (10), obtém-se:

$$\sigma_t = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Para valores típicos de E, γ e a_0 a resistência teórica é $5 < \sigma_t < 10$ GPa.

Alternativamente, assumindo que λ é da ordem de grandeza de a_0 na equação (13):

$$\frac{E}{10} < \sigma_t < \frac{E}{5}$$

Resistências dessa ordem foram obtidas em fibras virgens de sílica vítrea e monocristais de safira com superfícies polidas a fogo. Para a maioria dos produtos comerciais, são típicas resistências mecânicas na faixa de $E/100$ a $E/1000$.

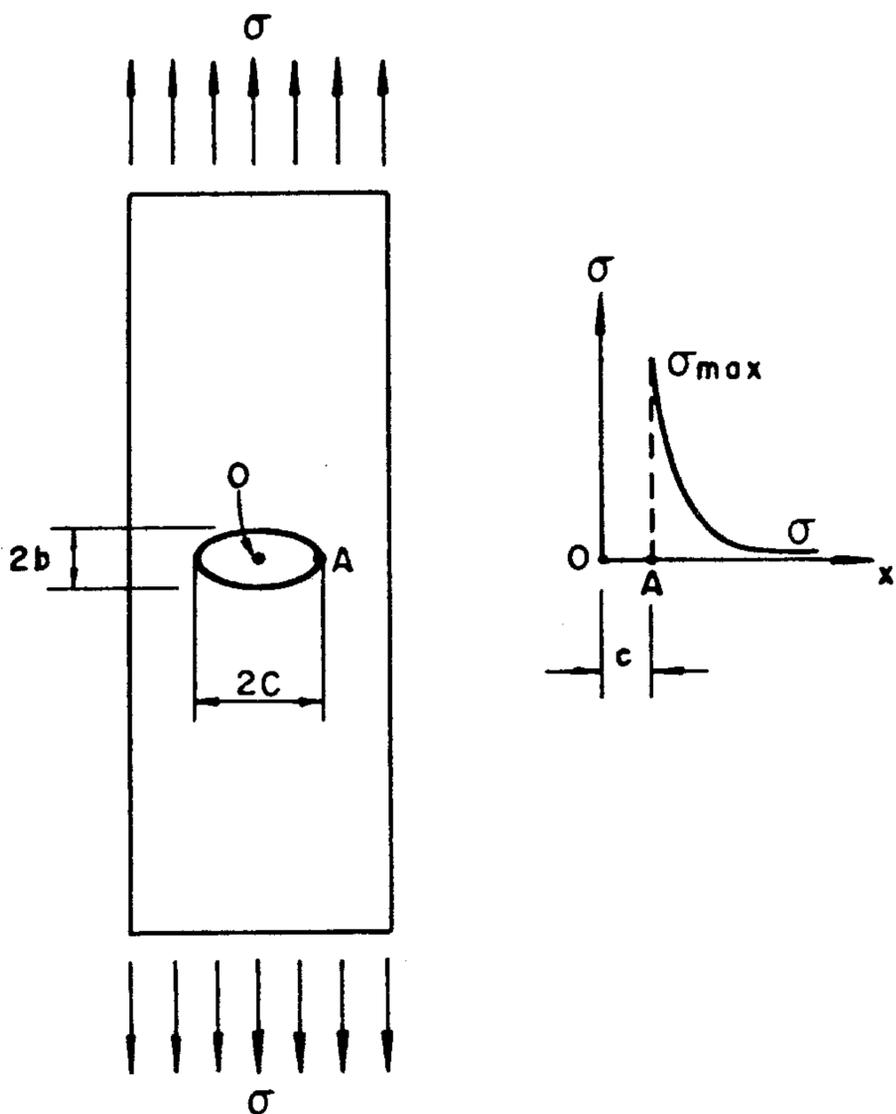


Figura 3 — Tensões numa trinca elíptica.

TABELA 2 — Módulos de ruptura e de elasticidade de alguns materiais cerâmicos

Material	Porosidade (%)	σ_f (MPa)	E (GPa)
SiC	5	500	470
Al ₂ O ₃	5	350	370
ZrO ₂ -cub	5	80	150
BN — HP	5	400	80
Pyrex	0	60	60
Steatita	0	130	60
Tijolo magnesita	—	30	20
Tijolo fire-clay	—	5	10

Teorias de Inglis, Griffith e Irwin — Para explicar essa marcante discrepância entre a resistência teórica e a resistência mecânica real dos materiais frágeis, sugeriu-se que falhas internas ou superficiais atuam como amplificadores de tensão e que a separação das superfícies ocorre seqüencialmente ao invés de simultaneamente.

A magnitude das tensões concentradas em microtrincas (ou defeitos) pôde ser estimada através do trabalho de Inglis(2). Um furo de forma elíptica numa placa fina submetida a tração uniaxial é mostrado na Figura 3. A tensão máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a tensão de tração no ponto A, com direção paralela à tensão aplicada σ , e é dada por:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \sigma \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \right] = \sigma \left[1 + 2 \frac{c}{b} \right] \quad (15)$$

onde c e b são os semi-eixos da elipse (Figura 3) e $\rho = \frac{b^2}{c}$ é o raio de curvatura na extremidade A. Quando a elipse é muito estreita, pode ser considerado como uma boa aproximação de uma trinca e, nesse caso, se $\rho \ll c$ a equação (15) fica:

$$\sigma_{m\acute{a}x} \approx 2 \sigma \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (16)$$

Para uma trinca de dimensões finitas, tais como, por exemplo $c = 10b$, a tensão máxima pode ser avaliada como: $\sigma_{m\acute{a}x} = 21 \sigma$.

Griffith(3) sugeriu que uma trinca se propaga quando o decréscimo na energia elástica excede o aumento de energia superficial associado à formação de novas superfícies. Para falhas elípticas de eixo maior $2c$ numa placa fina (Figura 3), esta condição pode ser expressa por:

$$\frac{d}{dc} \left(\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \right) = \frac{d}{dc} (4 \gamma c) \quad (17)$$

ou

$$\sigma_f = \left(\frac{2 E \gamma}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (18)$$

A equação (18) apresenta o critério de Griffith para a determinação da tensão necessária para propagar uma trinca. Outro critério pode ser postulado considerando que a ruptura ocorre quando $\sigma_{m\acute{a}x}$ da equação (16) for igual à tensão teórica da equação (14), portanto:

$$\left(\frac{E \gamma}{a_0} \right)^{1/2} = 2 \sigma \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (19)$$

ou

$$\sigma_f = \left(\frac{E \gamma \rho}{4 a_0 c} \right)^{1/2} \quad (20)$$

chamado critério de Irwin.

A Figura 4 delimita as regiões de validade das equações de Griffith (18) e de Irwin (20). Note que o critério de Griffith só pode ser aplicado a falhas muito estreitas, de curvatura máxima na extremidade da falha igual a 2,5 vezes a distância interatômica a_0 .

Mecânica de fratura — Mecânica de fratura é o estudo de tensões e deformações em trincas estacionárias ou dinâmicas. A previsão da velocidade de propagação de trincas e da variação da resistência mecânica com o tempo é o objetivo da mecânica de fratura que, basicamente, provê formas de separar as propriedades intrínsecas do material da distribuição de falhas na estrutura.

A energia elástica liberada na fratura pode ser parcialmente convertida em deformação plástica, som e calor e, portanto, γ (equação 14) deve ser associada à energia efetiva para iniciar a fratura, γ_i , e não apenas à energia superficial termodinâmica. Esta grandeza γ_i pode ser relacionada ao chamado "fator crítico de intensidade de tensão", K_c , através da relação:

$$K_c = (2 E \gamma_i)^{1/2} \quad (21)$$

Para trincas se abrindo sob a influência de tensões de tração perpendiculares ao seu comprimento (modo I de abertura de trincas) K_c é simbolizado por K_{IC} dado por:

$$K_{IC} = \frac{Y}{Z} \sigma_f c^{1/2} \quad (22)$$

onde Y é um fator dependente dos tamanhos relativos da falha e da amostra, Z depende da forma da falha e c representa o semi-comprimento da falha crítica. K_{IC} é a resistência intrínseca do material à propagação de trincas, ou tenacidade à fratura.

O produto $\sigma c^{1/2}$ é definido como fator de intensidade de tensão e é uma medida de amplificação da tensão aplicada devido à presença de um defeito. Formulações típicas para o fator de intensidade de tensão são dadas na Tabela 3.

Conforme pode ser visto pelas equações (18) e (22), a resistência à fratura é determinada por dois parâmetros: (i) a energia específica de fratura, γ_i , que é uma propriedade do material sem defeitos e depende levemente de parâmetros microestruturais (tamanho de grão, etc.); (ii) o tamanho do defeito crítico, que é uma característica microestrutural relacionada ao processamento do material.

Sob uma tensão aplicada σ , um fator de intensidade de tensão K_{II} atua nas extremidades de cada microdefeito, dado por:

$$K_{II} = \frac{Y}{Z} \sigma c_i^{1/2} \quad (23)$$

onde c_i é o tamanho de defeito em questão. Uma carga crescente aumenta os valores locais de K_{II} , até que um deles atinja o valor crítico K_{Ic} do material e a peça se rompa catastróficamente.

Quando a energia superficial na equação de Griffith (equação 18) é avaliada de estudos de fratura com materiais de defeitos ou trincas de tamanho conhecido, introduzidos intencionalmente, resultados diferentes da expectativa são observados. O trabalho necessário para formar novas superfícies, γ_f , durante a fratura pode ser medido por vários métodos e freqüentemente é uma ordem de magnitude maior que a energia efetiva para iniciar a fratura γ_i .

O tamanho da "zona de processo" ao redor da ponta da trinca, onde ocorre deformação plástica, escorregamento de grãos e dissipação de calor, pode ser estimado pela seguinte expressão (4):

$$R_z \approx \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_f} \right)^2 \quad (24)$$

Para espinélio, por exemplo, $K_{Ic} = 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $\sigma_f = 180 \text{ MPa}$. Portanto, $R_z \approx 5 \mu\text{m}$.

A Tabela 4 mostra valores típicos de K_{Ic} e σ_f de materiais densos à temperatura ambiente.

Microdefeitos — Estatística de Weibull — Conforme discutido anteriormente, os materiais cerâmicos são frágeis e espécimes nominalmente idênticos podem exibir grandes variações de resistência à ruptura, especialmente se as dimensões das amostras forem pequenas. Quando esses materiais são empregados em situações de solitação mecânica, o projetista deve assegurar que a probabilidade de ruptura seja aceitavelmente baixa. Tipicamente, baseado em dados de laboratório obtidos com um número limitado de corpos-de-prova, carregados sob flexão, o projetista deve calcular a probabilidade de fratura para componentes estruturais de diferentes tamanhos e geometrias submetidos a situações de carregamento complexas. A ferramenta para efetivar essa meta é a estatística de fratura.

A primeira contribuição importante ao assunto foi feita por Weibull (5) que explorou a analogia entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é excedida. A fratura de uma fibra ou o crescimento de uma trinca isolada num corpo elástico, quando carregada na direção normal ao seu plano, são similares à ruptura de uma corrente. Em outras situações, por exemplo em compressão pura, uma trinca pode crescer numa direção que resulta em breque (*crack arrest*). Neste caso, a ruptura é devida ao dano progressivo e a teoria do elo mais fraco não se aplica.

Idealmente, a estatística de fratura deveria ser baseada em três elementos: estatística de valores extremos, mecânica de fratura e microestrutura. A teoria de Weibull é baseada somente no primeiro elemento.

Assumindo que um corpo tracionado pode se romper devido a um entre vários mecanismos independentes, cada um envolvendo uma probabilidade infinitesimal de fratura $(\Delta P_f)_i$, a probabilidade que o mecanismo i -ésimo não provoque fratura é $(P_s)_i = 1 - (\Delta P_f)_i$. A probabilidade total de sobrevivência é:

$$P_s = \prod_i (P_s)_i = \prod_i (1 - (\Delta P_f)_i) \quad (25)$$

$$P_s \approx \prod_i \exp(-(\Delta P_f)_i) = \exp(-\sum_i (\Delta P_f)_i) \quad (26)$$

A soma que aparece na igualdade final é o risco de ruptura. A probabilidade de fratura do i -ésimo elemento de volume ΔV_i sob tração simples σ é:

$$(\Delta P_f)_i = n(\sigma) \Delta V_i \quad (27)$$

onde $n(\sigma)$ é o número de falhas por unidade de volume com uma resistência menor que σ . Se $n(\sigma)$ for menor que um, $n(\sigma)$ pode ser entendido como a probabilidade que tal falha ocorra num volume unitário. Então, a probabilidade de fratura é

$$P_f = 1 - P_s = 1 - \exp\left(-\int_V n(\sigma) dV\right) \quad (28)$$

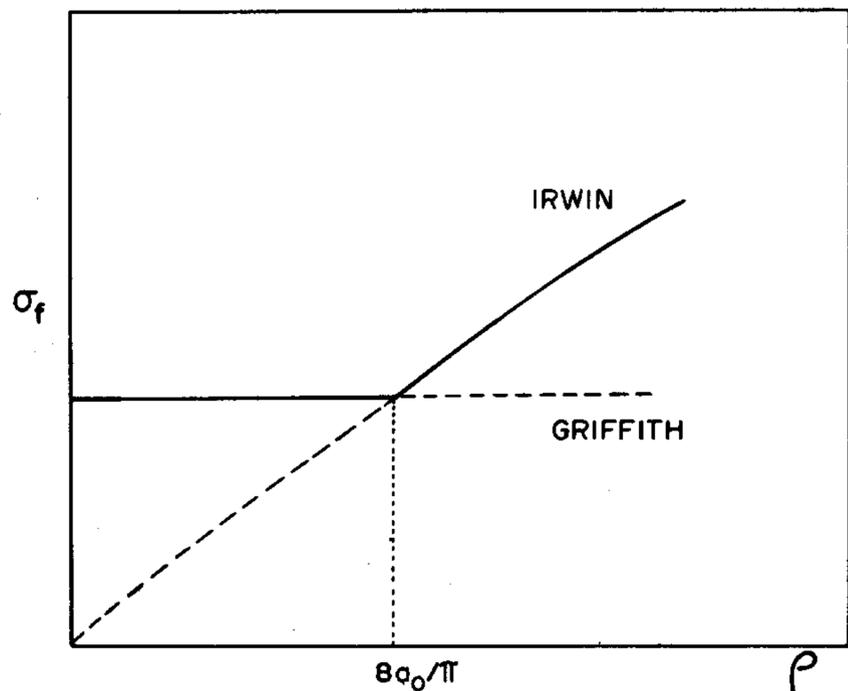


Figura 4 — Representação esquemática dos critérios de Irwin e Griffith. Tensão de ruptura em função do raio de curvatura na extremidade da falha crítica.

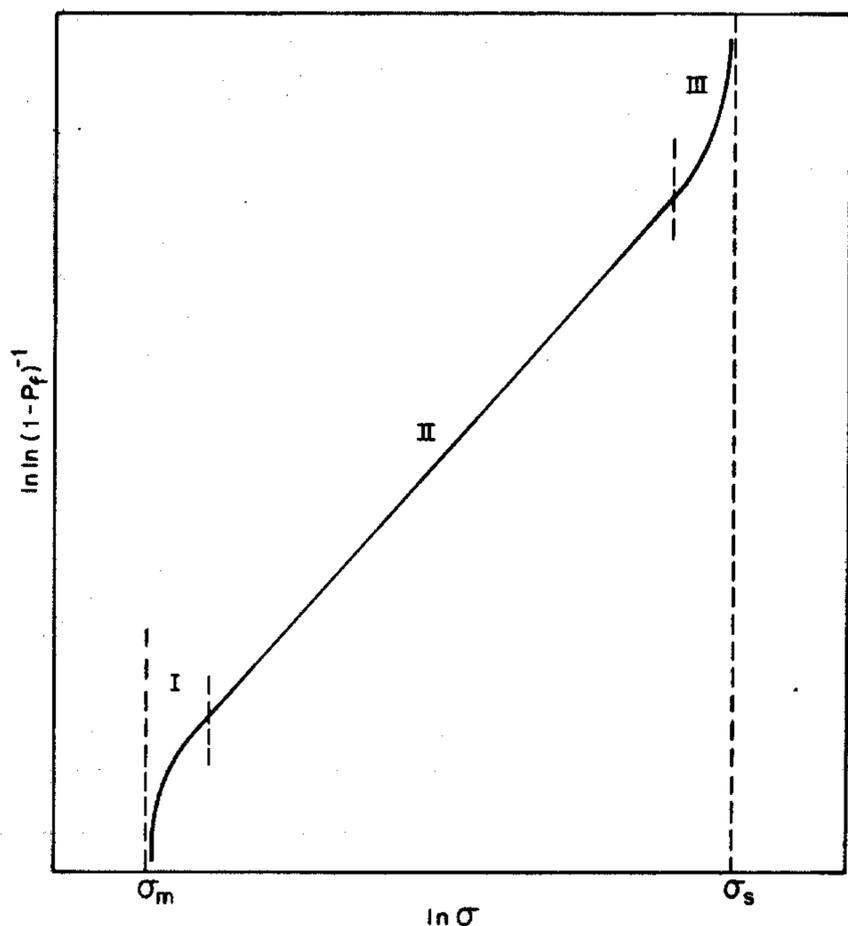


Figura 5 — Diagrama de Weibull.

Weibull (5) propôs a seguinte expressão para $n(\sigma)$:

$$n(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_0} \right)^m & \text{se } \sigma > \sigma_m \\ 0 & \text{se } \sigma < \sigma_m \end{cases} \quad (29)$$

onde σ_m é a tensão abaixo da qual não se constata ruptura, m é uma medida da forma da curva (parâmetro de Weibull) e σ_0 uma constante de adaptação escalar.

Kies (6) propôs outra expressão para eliminar o paradoxo na equação de Weibull, que admite a existência de peças que somente se rompem a uma tensão infinita

TABELA 3 — K_I para diferentes geometrias de trincas em placas finas

Trinca central em placa infinita:	$K_I = \sigma (\pi c)^{1/2}$
Trinca superficial elíptica em placa semi-infinita:	$K_I = 1,12 \sigma (\pi c)^{1/2}$

TABELA 4 — K_{IC} e σ_f de materiais densos (0% porosidade)

Material	σ_f (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Si ₃ N ₄	600	5,0
Al ₂ O ₃	500	4,0
ZrO ₂ -cub	180	2,4
MgO.Al ₂ O ₃	180	2,0
Mulita	150	1,8
Cordierita	120	1,4
Al ₂ TiO ₅	40	0,8
Aço de Reatores	—	200,0
PMMA (perspex)	—	1,7

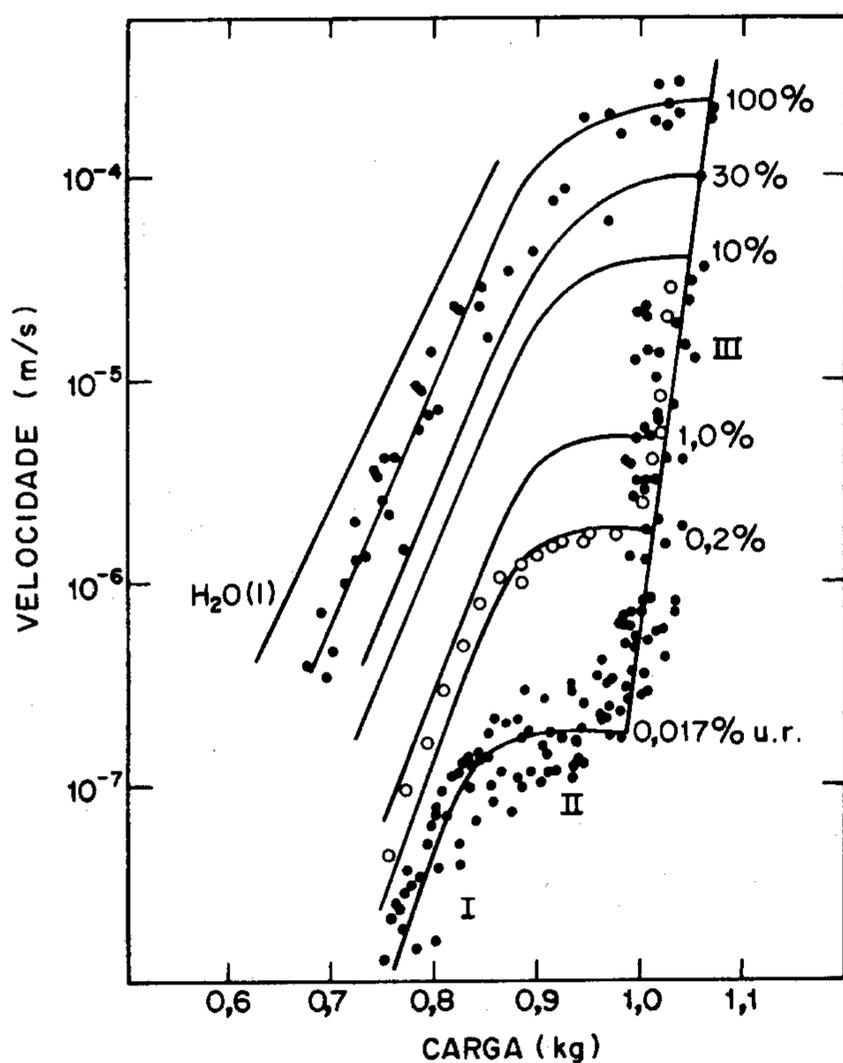


Figura 6 — Dependência da velocidade das trincas em função da carga aplicada para vidro soda-cal-silica (10)

$$n(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_s - \sigma}\right)^m & \text{se } \sigma_m < \sigma < \sigma_s \\ 0 & \text{se } \sigma < \sigma_m \\ \infty & \text{se } \sigma > \sigma_s \end{cases} \quad (30)$$

onde σ_s é a tensão máxima suportável pelos corpos-de-prova. Logo, para corpos-de-prova submetidos à tração simples ($\sigma = cte$).

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (31)$$

ou

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_s - \sigma} \right)^m \right] \quad (32)$$

Se considerarmos $\sigma_m = 0$ e $\sigma_s = \infty$, as equações são reduzidas a

$$P_f = 1 - \exp \left[-V (\sigma/\sigma_0)^m \right] \quad (33)$$

Esta equação é mais difundida devido à simplicidade em se traçar $\ln \ln (1 - P_f)^{-1}$ versus $\ln \sigma$, podendo-se estimar por mínimos quadrados os parâmetros m e σ_0 , pois

$$\ln \ln (1 - P_f)^{-1} = \ln V - m \ln \sigma_0 + m \ln \sigma \quad (34)$$

A figura 5 apresenta um comportamento esperado de ensaio de corpos de prova a tração. Na primeira região, temos um comportamento assintótico em relação a σ_m . Na segunda percebemos um comportamento linear (daí a aplicação da equação (34), onde m representa a declividade da reta) e na terceira região surge novamente um comportamento assintótico, agora em relação a σ_s .

A conclusão é que a forma da curva da Figura 5 depende da qualidade do material ensaiado. Se o mesmo for de alta qualidade em relação a defeitos internos ou superficiais, as tensões de ruptura se localizarão na parte direita, havendo possibilidades de se estimar σ_s . Por outro lado, materiais cerâmicos ou vidros processados e manuseados sem cuidados especiais, provavelmente apresentarão tensões de ruptura do lado esquerdo do diagrama, favorecendo a estimativa de σ_m .

A função $P_f(\sigma)$ é convencionalmente determinada conduzindo-se N testes e numerando os valores observados de tensões de ruptura ($\sigma_1 \dots \sigma_N$) em ordem crescente. É então usualmente assumido que

$$P_f(\sigma_i) = \frac{i}{N + 1} \quad (35)$$

Um tratamento estatístico mais sofisticado (7) indica que, para o tamanho amostral comumente utilizado ($N = 30$), é melhor a seguinte função da distribuição de posições:

$$P_f(\sigma_i) = \frac{i - 0,5}{N} \quad (36)$$

Além do método de mínimos quadrados, outros métodos estatísticos têm sido aplicados na determinação dos parâmetros m e σ_0 . Os mais conhecidos são: o método de máxima verossimilhança, o método de momentos e quadrados mínimos não lineares.

O efeito do tamanho da amostra na resistência é devido à variação do tamanho do defeito mais severo quando as dimensões da amostra são aumentadas, isto é, quando o número de defeitos "testados" em um ensaio individual de resistência é aumentado. Conforme demonstrado anteriormente (equação 33), a dimensão da amostra entra na equação de Weibull. Para uma probabilidade de fratura constante, por exemplo 0,5, a relação entre tamanho e tensão média de ruptura na tração simples é

$$\sigma_1/\sigma_2 = (L_2/L_1)^{1/m} \quad (37)$$

onde L_1 e L_2 representam comprimento ou área ou volume.

Os valores observados de parâmetros de Weibull, m , para uma vasta gama de materiais cerâmicos, incluindo vidros, dependem fortemente do processamento, inclusões e do grau de acabamento superficial. Tipicamente, $3 < m < 15$, e isto significa que um material com $m = 15$ apresenta espalhamento de valores de resistência muito menor que um material com $m = 3$.

Valores surpreendentemente altos, $26 < m < 34$, foram quotados por Bansal e Duckworth (8) para amostras de alumina sinterizada (3M — Alsimag 614). Antes dos ensaios mecânicos as amostras tiveram suas faces desbastadas com um disco diamantado # 320 numa direção paralela à direção de tração, e as arestas arredondadas com pasta de diamante de 1 μ m. Amostras de outra alumina e nitreto de silício, prensadas a quente e submetidas ao mesmo desbaste mecânico, apresentaram valores de m entre 6 e 17. Detalhes sobre o processamento da alumina de alto m não foram fornecidos.

Crescimento subcrítico de trincas — O crescimento subcrítico de trincas em materiais cerâmicos, ou fadiga estática, era suspeitado desde o início do século quando se observou a dependência da resistência à

fratura de vidros com a taxa de aplicação de carga ou com o período de tempo em que a peça ficava carregada; a resistência decrescendo com o aumento do tempo.

Somente nos anos 60 é que as razões para esse comportamento puderam ser parcialmente entendidas através da teoria de Charles e Hillig (9). Estes autores propuseram que a fadiga estática resulta de uma reação química, dependente do nível de tensão, entre o vapor de água e a superfície do vidro. Como o nível de tensão é maior na ponta de pequenas falhas superficiais, a reação procede com maior velocidade nessas pontas. Portanto, o tempo para fratura em um experimento de fadiga estática é o tempo requerido para a trinca crescer de subcrítica até o tamanho crítico de Griffith.

Os primeiros estudos quantitativos de crescimento subcrítico de trincas foram efetuados por Wiederhorn (10) em lâminas de microscópio de vidro tipo sílica-cal-soda. Uma força constante era aplicada nas arestas das lâminas, que continham trincas de tamanho pré-determinado, e as velocidades de propagação das trincas eram obtidas com um microscópio ótico em função da carga aplicada. A atmosfera era de nitrogênio com umidades relativas de 0,017% até 100%. A Figura 6 mostra os resultados para 1.000 dados experimentais.

As curvas da Figura 6 mostram três regiões distintas: a região I onde a velocidade de propagação de trincas depende fortemente da carga aplicada e do teor de umidade, sendo limitada pela cinética de reação química das moléculas de água com os íons na fronteira das trincas; a região II onde a velocidade de propagação de trincas depende somente do nível de umidade, e é determinada pela taxa de transporte de moléculas aquosas até a fronteira da trinca e a região III, onde v depende essencialmente da carga aplicada.

De 1967 até hoje uma vasta série de materiais cerâmicos foram estudados incluindo outros tipos de vidros, porcelanas, Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , cimentos, carbono vítreo, PZT, etc. A grande maioria dos dados foi coletada para vidros devido à sua transparência e homogeneidade e, portanto, fácil determinação visual do crescimento da trinca. A velocidade de propagação de trincas na região I depende do meio e da temperatura, aumentando conforme esta aumenta. De maneira geral, os dados experimentais são bem descritos pela expressão

$$v = A \cdot K_I^n \quad (38)$$

onde A e n (coeficiente de corrosão sob tensão) são constantes empíricas do material, que em alguns casos dependem do meio. K_I é o fator de intensidade de tensão descrito anteriormente.

O crescimento de trincas na região I depende também do pH da solução onde é efetuado o ensaio, sendo que o expoente n decresce e A aumenta conforme o pH aumenta.

Estudos de propagação de trincas efetuados em vácuo, na região III, para vidros alumino-silicatos, vidros com alto teor de chumbo e vidro cal-soda-sílica demonstraram a possibilidade de ocorrência de fadiga estática mesmo na ausência de meio corrosivo, dependendo fortemente da composição do vidro e da temperatura, com energia de ativação entre 70 e 200 Kcal/mol. Vidros com propriedades elásticas anômalas (vycor, sílica e pyrex) se fraturam instantaneamente quando o valor crítico de K_I é atingido, e não apresentam crescimento subcrítico de trincas na região III. Neste caso, crescimento ativado da trinca é mais provável que devido a ataque químico.

Comportamento similar ao dos vidros foi observado para uma vasta gama de materiais cerâmicos incluindo Si_3N_4 e monocristais de safira que não apresentam fase vítrea.

A Tabela 5 mostra a enorme variação nos valores de A e n entre diversos materiais cerâmicos, isto é, $2 < n < 190$ e $-105 < \log A < +20$; e, mais importante, a forte dependência desses parâmetros com o meio ambiente para um mesmo material. Esta observação é extremamente importante para o projeto (*design*) de materiais cerâmicos estruturais, cujo tempo de vida útil sob condições de carregamento mecânico depende da velocidade de propagação de trincas no meio ambiente (e da temperatura) em que está inserido.

MECANISMOS DE REFORÇO

Efeitos da microestrutura — É fato conhecido que as propriedades dos materiais dependem não somente da composição química e estrutura de suas fases mas também do arranjo das mesmas. O arranjo ou microestrutura depende fortemente do processamento, matérias-pri-

TABELA 5 — Valores selecionados das constantes da mecânica de fratura (n , A e K_{IC}) para diversos materiais cerâmicos.

Material	Condições experimentais			n	$\log A^*$	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
	temperatura	meio				
Vidro Cal-Soda	ambiente	H ₂ O		16	+3,7	0,75
		50% u.r.		18	+2,7	
		Vácuo		72	+6,0	
Borosilicato	ambiente	H ₂ O		33	+9,3	0,76
Sílica	ambiente	H ₂ O		53	+12,6	0,80
Al_2O_3	ambiente	H ₂ O dest.		42	-21	3,84
		50% u.r.		24	-14	5,30
		25°C Tolueno		25	-25	
Si_3N_4	27°C	H ₂ O		59	-7	1,76
		Ar		57	-10	
		Prensado a quente		114	-64	
	1.400°C	—		5		12,00
SiC	Prensado a quente	27°C	H ₂ O	118	-70	4,10
		25°C	H ₂ O	80	-42	3,90
		25°C	Tolueno	187	-105	3,90
		1.400°C	Ar	2	-8	3,10
Porcelana	ambiente	H ₂ O		30	+9	1,28
Cimento Portland	ambiente	H ₂ O		36	+19	0,29

* Se K_I for medido em (MPa.m^{1/2}) e v em (mm.s⁻¹).

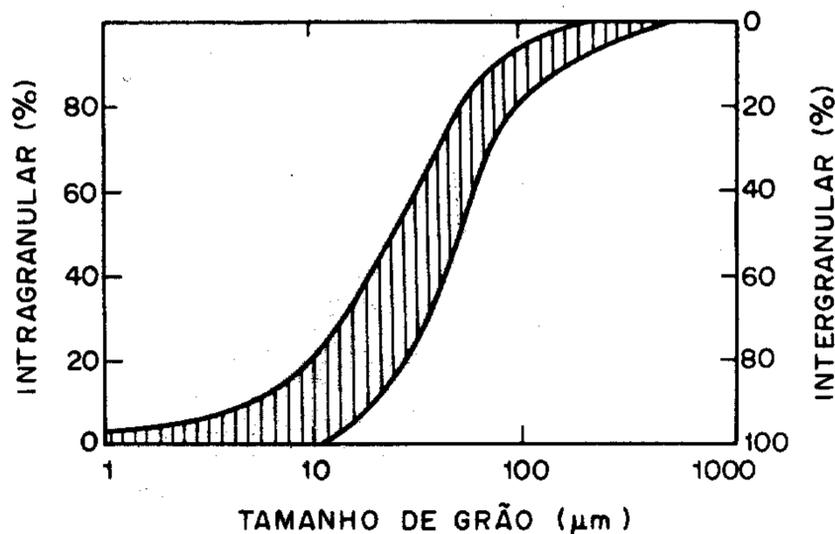


Figura 7 — Modo de fratura do MgO em função do tamanho de grão.

mas utilizadas, relações de equilíbrio, cinética, etc. A microestrutura pode ser descrita por: número e tipo de fases, incluindo porosidade, distribuição de tamanhos, forma e orientação das fases, e quantidades relativas das fases.

Além da microestrutura deve-se enfatizar que as condições ambientais afetam as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos e devem ser mantidas constantes quando se efetua comparações gerais. A Tabela 1 lista os diversos parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas. Nesta seção será dada atenção especial à resistência à fratura (σ_f).

Conforme mostramos anteriormente (equações 21 e 22)

$$\sigma_f = \frac{Z}{Y} \left(\frac{2E\gamma_i}{c} \right)^{1/2} \quad (39)$$

e, portanto, devemos analisar os efeitos dos parâmetros microestruturais sobre os termos E , γ_i e c que definem a resistência à fratura.

Nos anos 50 muita ênfase foi dada às relações empíricas entre resistência à fratura e tamanho médio de grão ou porosidade. No início dos anos 60, o estudo de monocristais teve papel relevante no desen-

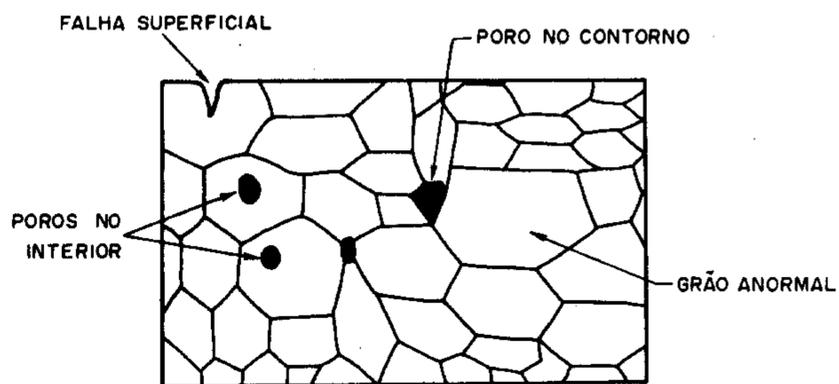


Figura 8 — Microestrutura esquemática com vários tipos de defeitos.

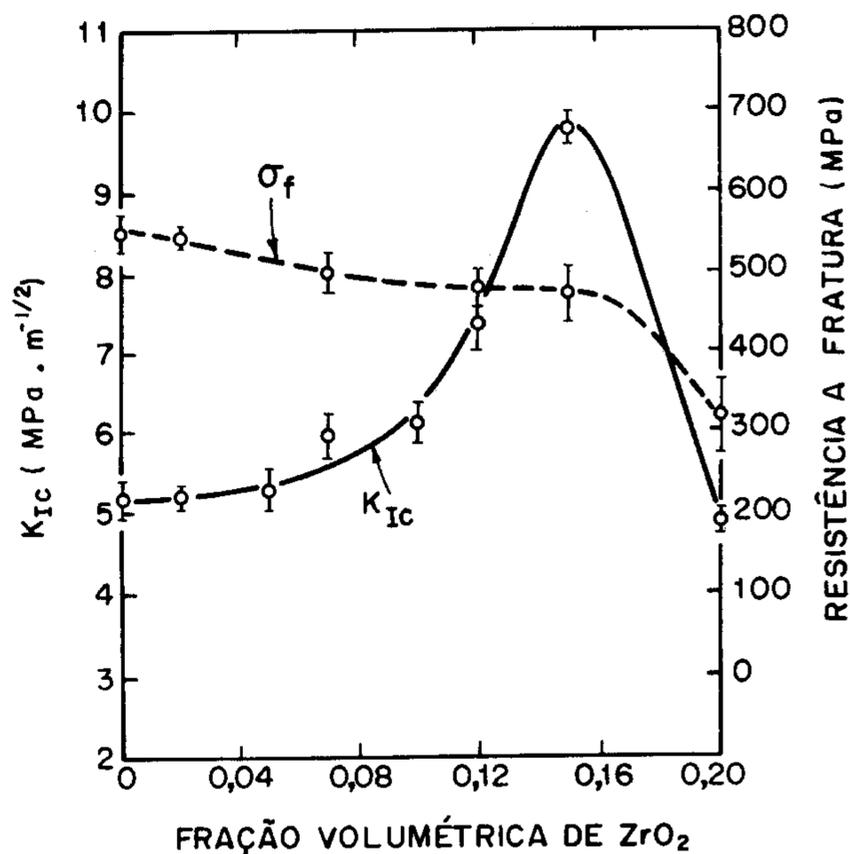


Figura 9 — Tenacidade à fratura e resistência à fratura versus fração volumétrica de ZrO₂.

volvimento da mecânica de fratura e no entendimento da energia de fratura.

Energia de fratura (γ)

i) Dependência com tamanho de grão: determinações experimentais do trabalho de fratura de 20 aluminas policristalinas (11) não levaram a correlações óbvias entre γ e uma série de parâmetros microestruturais. A Figura 7 mostra como o modo de fratura do MgO muda de predominantemente intergranular para transgranular (clivagem) com o aumento do tamanho do grão (d).

Isso deveria provocar um aumento em γ com o aumento do tamanho de grão, conforme foi observado para alumina Lucalox. Entretanto, para outros dois tipos de alumina 95%, com tamanhos crescentes de grão, observou-se aumento em γ para um material e diminuição para outro. Para MgO a dependência de γ com d é muito fraca (11). Simpson (12) estudando um tipo de alumina com uma ampla faixa de porosidade e tamanho de grão, cuja fratura (fortuitamente) era predominantemente intergranular, demonstrou que γ decresce marcantemente com o aumento da porosidade e do tamanho do grão. Simpson sugeriu que isso se deve à maior energia de deformação (*strain energy*)

residual para o material com maior tamanho de grão devido às contrações térmicas anisotrópicas durante o resfriamento.

Portanto, no atual estágio de conhecimento não é possível tirar conclusões gerais sobre a dependência de γ com o tamanho de grão. Esta dependência deve ser determinada experimentalmente para cada tipo de material cerâmico.

ii) Dependência com a forma e distribuição das fases: valores de trabalho de fratura γ_f (que é relacionado com γ_i , mas geralmente maior, conforme discutido na seção Mecânica da Fratura) típicos para materiais cerâmicos variam entre 1 e 100 Jm⁻². Para conjugados cerâmicos, especialmente aqueles reforçados com fibras, o trabalho de fratura pode chegar até a 7.000 Jm⁻². Portanto, há muita esperança nos meios científicos que seja possível obter valores elevados de γ e σ_f , isto é alta tenacidade e resistência mecânica, com conjugados cerâmicos.

A Tabela 6, ilustra o aumento marcante no módulo de elasticidade (*stiffness*), resistência à flexão e trabalho de fratura, que resulta da incorporação de fibras de carbono em vidros e cimento.

Tensão de ruptura (σ_f)

i) Tamanho do defeito ou falha crítica (c): as características microestruturais importantes em relação ao tamanho dos defeitos são o tamanho de grão e dos poros. Uma microestrutura idealizada é mostrada na Figura 8.

A conclusão generalizada é que o tamanho da falha crítica se aproxima do maior poro ou do maior grão. Os defeitos superficiais são particularmente críticos, pois nos ensaios mecânicos convencionais as máximas tensões de tração são concentradas nas regiões superficiais. Assim, a relação empírica do tipo $\sigma_f = Kd^{-1/2}$, deve ser válida quando γ_i é independente do tamanho de grão e d é o diâmetro do maior grão do material policristalino denso.

ii) Materiais polifásicos: materiais cerâmicos de significância comercial incluem uma variedade de corpos de louça que, após queima, geralmente contém fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. Um caso clássico é porcelana elétrica que contém partículas de quartzo. Quando estas são maiores que um determinado tamanho aparecem trincas circulares ao redor das partículas, pois as partículas se contraem mais que a matriz durante o resfriamento. Uma revisão sobre este assunto é apresentada por Lange (13).

Uma partícula esférica em uma matriz infinita é submetida a uma pressão T dada por:

$$T = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{(1 + \nu_m) / 2E_m + (1 - 2\nu_p) / E_p} \quad (40)$$

onde $\Delta\alpha$ é a diferença nos coeficientes de expansão das fases na faixa de resfriamento onde a plasticidade da matriz é negligível. Os índices m e p se referem às constantes elásticas da matriz e partícula, respectivamente.

Quando $\alpha_p > \alpha_m$, a matriz é colocada em compressão aumentando a resistência. Neste caso, trincas circunferenciais tendem a se formar ao redor das partículas. Quando $\alpha_p < \alpha_m$, trincas tendem a ser geradas radiando das partículas e formando uma "rede" trincada na matriz, diminuindo drasticamente a resistência mecânica.

A energia de deformação (*strain energy*) por partícula é proporcional ao cubo do diâmetro da partícula, enquanto que a energia para formar as trincas hemisféricas é proporcional ao quadrado do diâmetro. Davidge (11) demonstrou que trincas devem se formar para partículas de raio maior que um determinado raio crítico R_c dado por

$$R_c = \frac{8\gamma_i}{T^2[(1 + \nu_m) / E_m + 2(1 - 2\nu_p) / E_p]} \quad (41)$$

Tipicamente $\nu_m = \nu_p \approx 0,2$. Então:

$$R_c = \frac{6,7\gamma_i E_m E_p}{T^2(E_m + E_p)} \quad (42)$$

Tummala e Friedberg (14) estudaram amostras de vidros com partículas esféricas e não-esféricas de ZrO₂ — cúbica dispersas, a fração volumétrica variando entre 0 e 40%. Os autores observaram que para partículas irregulares o módulo de ruptura decrescia progressivamente com o aumento da fração volumétrica em ambas as situações, isto é, $\alpha_p > \alpha_m$ e $\alpha_p < \alpha_m$. Para partículas esféricas, houve um aumento progressivo do módulo de ruptura para $\alpha_p > \alpha_m$, e uma diminuição

TABELA 6 — Propriedades mecânicas de alguns materiais cerâmicos

Material	E (GPa)	σ_f (MPa)	γ_f (J.m ⁻²)
Pyrex	60	100	4
Pyrex conjugado (50% fibras C)	193	700	5.000
Cimento	13	10	20
Cimento conjugado (9% fibras C)	34	170	7.500

TABELA 7 — Resumo de critérios para aumento da tenacidade por transformação de fase

	Transformação induzida por tensão	Nucleação de microtrincas
Tamanho de partícula	$d < d_c$	$d_c < d < D_c$
Geometria de partícula	esférica	irregular
Distribuição de tamanhos	estreita	estreita
Tamanho dos grãos da matriz	—	≈ iguais a d
Diferenças entre coeficientes de expansão	minimizar	minimizar
Tenacidade e E da matriz	maximizar	maximizar
Concentração de CaO, MgO, Y ₂ O ₃	minimizar	—
Concentração de HfO ₂	maximizar	—
Fração volumétrica de ZrO ₂	maximizar	otimizar

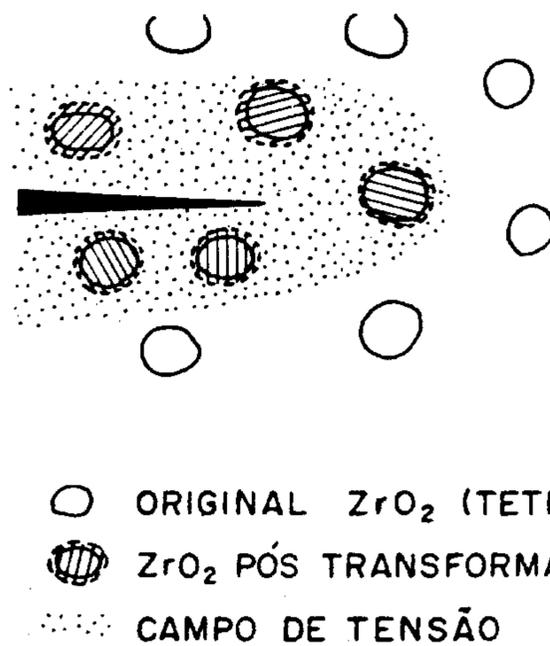


Figura 10 — Transformações de partículas de ZrO₂ induzidas por tensão.

TABELA 8 — Diâmetros críticos e frações volumétricas ótimas para reforço

	Al ₂ O ₃	Mulita	Espinélio	Si ₃ N ₄	ZrO ₂ (Y-PSZ)
d_c (μm)	0,3-0,5	1	0,8-1,0	< 0,1	0,3
ZrO ₂ (vol%)	15-16	22	17,5	15	≈ 2 mol% Y ₂ O ₃

do módulo para $\alpha_p < \alpha_m$. Estes resultados indicam qualitativamente o efeito da geometria das partículas na resistência de materiais polifásicos.

De qualquer forma, mesmo com modelos simples de materiais polifásicos, há pouco entendimento quantitativo sobre os efeitos microestruturais. Dados sobre sistemas mais complexos de interesse comercial ainda são interpretados empiricamente.

Efeitos da porosidade

Duas relações empíricas muito divulgadas estabelecem o efeito da fração volumétrica de poros fechados, P, no módulo de elasticidade e na resistência à fratura. A primeira relação, válida para $\nu = 0,3$ e até 50% de porosidade é (15)

$$E = E_0 (1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (43)$$

onde E_0 , é o módulo de elasticidade para o material sem poros. Quando os poros são interligados o efeito da porosidade é mais acentuado.

A segunda relação, deduzida por Ryskewitsch (16) é

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-N \cdot P) \quad (44)$$

onde σ_0 é o módulo de ruptura do material sem poros e N uma constante empírica; $3 < N < 7$ dependendo da localização, distribuição de tamanhos e da geometria dos poros.

Essas duas relações não levam em conta o tamanho dos poros e devem valer para poros pequenos, isto é, casos em que os defeitos críticos são bem maiores que os poros. A diminuição de E e σ_f então, é provocada pela diminuição da área seccional efetiva de aplicação de carga e pela diminuição da energia efetiva de fratura, γ_f . A dependência exponencial da equação (44) também foi aplicada com sucesso na descrição de resultados experimentais para módulo de elasticidade e energia de fratura de Al₂O₃ com porosidade entre 0 e 40%. Os valores de N se situam entre 3 e 4 para os três casos, isto é, para σ_f , γ e E.

Reforço de materiais cerâmicos por transformações de fase — A zircônia (ZrO₂) apresenta três formas cristalográficas bem definidas: monoclinica até 1.170°C, tetragonal até 2.370°C e cúbica (até o ponto de fusão, 2.680°C). A transformação tetragonal → monoclinica, que ocorre no resfriamento, é de grande importância tecnológica, visto que o aumento de volume de 3 a 5% provoca o trincamento das parti-

culas individuais e impossibilita a fabricação de produtos sinterizados de ZrO₂. Entretanto, em 1975 Garvie (17) demonstrou a possibilidade de se utilizar essa expansão para melhorar a resistência à fratura e a tenacidade de certos materiais cerâmicos. Generalizando, há dois mecanismos principais associados a essa melhoria: microtrincamento e transformação por tensão.

Mecanismos

a) Microtrincamento: o aparecimento de microtrincas pode ser induzido pela incorporação de partículas de ZrO₂, numa matriz cerâmica. Durante o resfriamento, a expansão volumétrica provoca pequenas trincas radiais na matriz. Estas podem desviar uma trinca crítica que se propaga quando o corpo cerâmico é submetido a uma carga, dissipando a energia da trinca e então, aumentando a tenacidade do material. As condições ótimas são atingidas quando as partículas são suficientemente grandes para se transformar, mas suficientemente pequenas para causar um trincamento limitado. A fração volumétrica de ZrO₂ deve ser maximizada até o ponto em que as microtrincas geradas pela transformação interagem. A Figura 9 exemplifica estas observações para uma matriz de Al₂O₃ com partículas de ZrO₂ dispersas.

Tais microestruturas são muito efetivas para aumentar a resistência ao choque térmico pois levam a um aumento de tenacidade e energia de fratura, e à diminuição simultânea do coeficiente de expansão térmica e do módulo de elasticidade.

b) Transformações induzidas por tensão: no resfriamento de 1.300°C até temperatura ambiente, a transformação tetragonal → monoclinica deve ocorrer. Se, entretanto, o ZrO₂ for finamente dividido ou uma pressão for exercida pela matriz, as partículas de ZrO₂ podem ser retidas metaestavelmente na forma tetragonal.

O mecanismo de aumento de tenacidade é devido à transformação tetragonal → monoclinica induzida por tensão. Se uma trinca crítica se propaga sob uma tensão externa, altos níveis de tensões de tração são geradas ao redor da ponta da trinca. Estas tensões aliviam a pressão da matriz sobre as partículas de ZrO₂ que podem agora se transformar para a simetria monoclinica com uma deformação compressiva sendo induzida na matriz. Trabalho extra será necessário para mover a trinca, resultando num aumento de tenacidade e resistência. A Figura 10 esquematiza o processo acima descrito.

Uma faixa crítica de tamanhos existe para a qual partículas tetra-

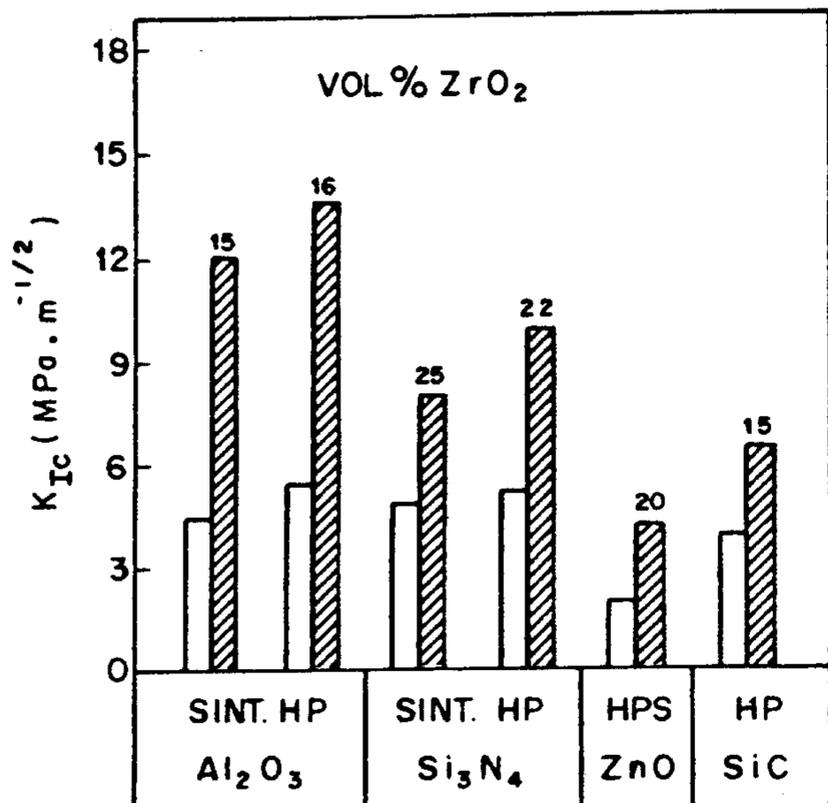


Figura 11 — Tenacidade à fratura de matrizes cerâmicas com inclusões de ZrO₂.

TABELA 9 — Resistência a flexão de Al₂O₃

Meio de têmpera	T (°C)*	σ _f (MPa)
Peças controle	—	320
Peças controle aquecidas a 1.500°C	—	410
Silicone (5 cst)	1.550	705
Silicone (100 cst)	1.550	725
Silicone (100 cst)	1.600	725
Silicone (12.500 cst)	1.550	595
Óleo SAE 30	1.600	705
Querosene	1.600	600
Etileno Glicol	1.500	120
Água	1.600	36
Ar forçado	1.500	535

* Temperatura de resfriamento.

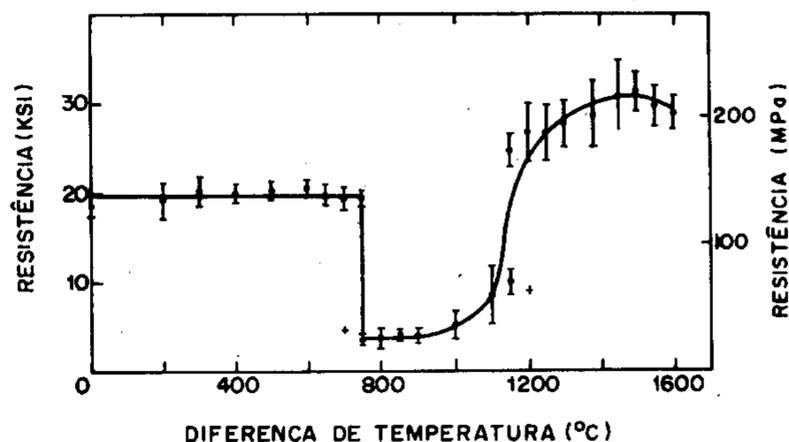


Figura 12 — Resistência à flexão de um material sílico-aluminoso.

gonais podem ser transformadas por tensão. Se as partículas forem menores que um certo tamanho crítico elas não se transformam; se forem maiores elas se transformam espontaneamente. Este limite crítico depende da matriz e da composição da zircônia. Alguns critérios para otimizar a tenacidade são resumidos na Tabela 7.

c) Transformação superficial: a resistência de materiais cerâmicos pode ser aumentada pela introdução de tensões compressivas superficiais. Exemplos típicos são os vidrados cerâmicos e os vidros temperados. Em cerâmicas contendo ZrO₂ tetragonal, estas tensões são produzidas pela transformação das partículas próximas à superfície da peça para a simetria monoclinica. Esta expansão volumétrica localizada pode ser induzida por tensão, isto é, por desgaste. O aumento da resistência é dependente da severidade do desgaste, e a espessura da camada superficial transformada deve ser maior que a falha crítica, mas pequena se comparada com a seção transversal do corpo cerâmico.

Evidências experimentais do aumento de resistência e de tenacidade

a) Zircônia parcialmente estabilizada: vários óxidos formam soluções sólidas com a zircônia e estabilizam a forma cúbica. MgO, CaO e Y₂O₃, são usados comumente com essa finalidade.

A zircônia parcialmente estabilizada é uma mistura de fases cúbica e tetragonal e/ou monoclinica, que pode ser produzida nas seguintes condições: (i) o óxido dopante é presente numa concentração menor que a necessária para completa estabilização da fase cúbica; (ii) a fase cúbica é tratada termicamente para desenvolver uma cerâmica bifásica.

Por exemplo, uma composição na região de ZrO₂ — 3% MgO permite a obtenção de ZrO₂ cúbica em temperaturas acima de 1.750°C. O resfriamento rápido, seguido por tratamento a ≈ 1.400°C resulta no aparecimento de pequenas partículas tetragonais (< 1 μm), na forma de lentilhas, na matriz cúbica de grãos grandes (50-100 μm). Materiais comercialmente disponíveis, consistindo quase que exclusivamente de ZrO₂-Y₂O₃ tetragonal apresentam resistências a fratura extremamente altas (≈ 1.300 MPa) e boa tenacidade (K_{IC} ≈ 9,4 MPa.m^{1/2}). Esses materiais apresentam densidades próximas à teórica e uma microestrutura fina (< 1 μm) e uniforme (18).

As cerâmicas resistentes e tenazes, fabricadas com zircônia parcialmente estabilizada, estão sendo testadas em diversas aplicações em

engenharia, tais como na manufatura de guias fios, boquilhas de extrusão e de estiramento e cabeças para ciclones separadores de minérios.

b) Zircônia dispersa em sistemas cerâmicos: partículas de zircônia têm sido dispersas numa variedade de matrizes cerâmicas incluindo: ZrO₂-c, Al₂O₃, mulita, espinélio, SiC, Si₃N₄ e ZnO. Condições para otimizar o reforço são sumarizadas na Tabela 8 (19).

A Figura 11 exemplifica valores de tenacidade à fratura para matrizes cerâmicas de Al₂O₃, Si₃N₄, ZnO e SiC com partículas de ZrO₂ dispersas (20).

Aplicações comerciais desses materiais incluem as ferramentas de corte de Al₂O₃-ZrO₂. Programas experimentais avançados testam partes de motores a combustão e turbinas. Usos típicos envolveriam guias e assentos de válvulas e coroas de pistões. Tesouras e facas de cerâmicas já são comercializadas no Japão. Válvulas gaveta e outras peças para fundição contínua, manufaturadas com Al₂O₃-ZrO₂, estão sendo empregados devido ao efeito combinado de alta resistência a erosão e a choque térmico. Materiais isolantes de ZrO-cúbica na forma de fibras, papel ou artigos moldados já são disponíveis para uso até 2.100°C.

Recentemente, foram desenvolvidos no DEMA-UFSCar cadinhos de mulita-zircônia com excelente resistência a choque térmico e à corrosão por vidros fundidos (21).

Reforço através de têmpera — Vários mecanismos podem ser utilizados para aumentar a resistência dos materiais cerâmicos, incluindo tensões superficiais compressivas, reforço por fases dispersas e fibras, minimização do tamanho de grão e de porosidade e outros. As técnicas para induzir tensões compressivas superficiais são: resfriamento rápido ou têmpera; vidrados; troca iônica superficial; sanduíches de materiais com diferentes expansões térmicas e formação de camadas superficiais por reações ou transformações de fases com aumento de volume.

O principal critério para seleção de corpos cerâmicos para esse tipo de reforço é que a fratura se origine nas falhas superficiais.

Nesta seção será dada especial ênfase à têmpera por ser esse um método pouco difundido em relação aos materiais cerâmicos (com exceção dos vidros) e por apresentar considerável perspectiva tecnológica para os próximos anos.

De 1951 a 1964 várias cerâmicas foram reforçadas através de um resfriamento por jatos de ar. Aumentos de resistência de 110% foram reportados, mas como os materiais utilizados eram de baixa resistência, os valores resultantes ainda ficavam abaixo dos observados para as cerâmicas mais resistentes da época (22).

A partir de 1970 esse método passou a ser aplicado a produtos com 96% Al_2O_3 , com têmpera a partir de regiões onde os corpos eram ligeiramente plásticos e com meios gasosos e líquidos mais efetivos que o ar. Inesperadamente, vários corpos sobreviveram a resfriamentos extremamente severos.

Os valores de resistência à flexão em 4 pontos são dados na Tabela 9, e os resultados demonstram que aumentos até de 120% podem ser alcançados por têmpera em óleos de baixa viscosidade. Água e etileno glicol provocam degradação (22).

Efeito da temperatura na resistência à fratura

A lógica convencional sugere que as tensões superficiais compressivas deveriam aumentar com o aumento da temperatura até o ponto em que ocorresse dano por choque térmico. Essa possibilidade foi investigada por alguns autores (22) para um material silico-aluminoso. Eles encontraram uma região de temperaturas intermediárias na qual o material estava sujeito a dano. Em temperaturas mais altas, um reforço foi observado (Figura 12).

Conforme mostra a Tabela 9, a resistência da Al_2O_3 (96%) é aumentada pelo simples reaquecimento a $1.500^\circ C$, o que pode ser explicado por relaxação de tensões residuais localizadas, arredondamento das pontas das falhas ou "cicatrização" de falhas. O aumento observado, entretanto, chega apenas a 28% e não pode explicar aumentos de 120% observados através da têmpera.

Outros efeitos da têmpera

Os módulos de Weibull de amostras de controle e amostras temperadas são similares, em contraste ao de amostras reaquecidas a $1.500^\circ C$ que diminui (22).

Além de aumentar a resistência à flexão, o tratamento de têmpera leva a aumentos na resistência em altas temperaturas, impacto, choque térmico, fadiga estática e resistência a dano superficial.

Comportamentos similares foram observados para Al_2O_3 prensada a quente, TiO_2 , $MgAl_2O_4$, $MgSiO_3$, porcelana de zirconita, mulita, porcelana elétrica, SiC , Si_3N_4 , e safira monocristalina.

A presença de tensões superficiais compressivas foi demonstrada

por testes de anéis e cilindros e medidas de deformações elásticas por raios-X.

As origens de fraturas mudam da superfície para o interior quando tensões compressivas são induzidas por têmpera. Se essa mudança impedirá melhorias substanciais na resistência mecânica, depende basicamente da severidade relativa das falhas nos dois tipos de sítios. Conforme a qualidade dos corpos cerâmicos aumenta, falhas internas tendem a se tornar menos importantes, enquanto que falhas superficiais continuam a ser críticas devido a danos da superfície durante o uso. Então, a utilização de tensões superficiais compressivas deve aumentar nos próximos anos.

CONCLUSÕES

Neste artigo foram demonstrados: i) o comportamento frágil, isto é, a ausência de deformação plástica e a conseqüente baixa resistência ao impacto dos materiais cerâmicos; ii) o grande espalhamento estatístico dos valores de resistência, isto é, o baixo valor do módulo de Weibull, m ; iii) a fadiga estática ou perda de resistência mecânica com o tempo sob aplicação de carga, devido ao crescimento sub-crítico das trincas e, portanto, iv) a pequena confiabilidade mecânica dos componentes cerâmicos.

Por outro lado, a disponibilidade de matérias-primas cerâmicas (quando comparadas aos metais mais nobres e aos derivados de petróleo) a inércia química, a refratariedade, a alta dureza e a elevada resistência teórica, são motivos suficientemente fortes para explicar o enorme esforço internacional para se otimizar o desempenho mecânico dos materiais cerâmicos. Nesse aspecto, as esperanças residem nos **novos processos de fabricação cerâmica** (pós ultra puros, métodos coloidais, prensagem isostática, prensagem isostática a quente, etc.) e nos **conjugados cerâmicos** particulados e com fibras. Tratamentos térmicos e superficiais também podem contribuir positivamente.

Finalmente, o emprego de métodos de ensaios não destrutivos (NDE), associados a testes de comprovação (*proof tests*) e a técnicas de projeto (*design*) de peças estruturais, devem levar, no mínimo, aos motores cerâmicos antes do final deste século.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Tessaleno Devezas pela leitura crítica e sugestões na preparação do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- (1) HASHIN, Z. & SHTRIKMAN, S. — Variational approach to theory of elastic behavior of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 11 (2): 127-40, 1963.
- (2) INGLIS, C.E. — Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Trans. Inst. Nav. Archit.*, 55: 219, 1913.
- (3) GRIFFITH, A.A. — The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 221: 163-98, 1920.
- (4) KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K. & UHLMANN, D.R. — *Introduction to Ceramics*. 2nd ed., Wiley & Sons, New York, 1975.
- (5) WEILBULL, W.A. — A statistical theory of the strength of materials. *Ingeniörsvetenskapsad., Handlingar*, n. 151, 1939.
- (6) KIES, J.A. — *NRL Report 5093*, Naval Research Lab., Washington DC, 1958.
- (7) BERGMAN, B. — On the estimation of Weibull modulus. *J. Mat. Sci. Letters*, 3 (8): 689-92, 1984.
- (8) BANSAL, G.K. & DUCKWORTH, W.D. — Effects of specimen size on ceramic strengths. In: *Fracture Mechanics of Ceramics*. Plenum Press, New York, 1978. vol. 3, p. 189-204.
- (9) CHARLES, R.J. & HILLIG, W.B. — The kinetics of glass failure by stress corrosion. In: *Symp. Mech. Strength and Ways of Improving it*. p. 511. Union Scientifique Continentale du Verre, Charleroi, Belgium, 1962.
- (10) WIEDERHORN, S.M. — Influence of water vapour on crack propagation in soda-lime glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (8): 407-14, 1967.
- (11) DAVIDGE, R.W. — Effects of microstructure on the mechanical properties of ceramics. In: *Fracture Mechanics of Ceramics*. Plenum Press, New York, 1978. vol. 2, p. 447-68.
- (12) SIMPSON, L.A. — Effect of microstructure on measurements of fracture energy of Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 (1): 7-11, 1973.
- (13) LANGE, F.F. — Fracture of brittle matrix, particulate composites. In: *Composite Materials — vol. 5 — Fracture and Fatigue*, p. 2-45. Ed. by L.J. Broutman, Academic Press, New York, 1974.
- (14) TUMMALA, R.R. & FRIEDBERG, A.L. — Strength of glass — crystal composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (4): 228-9, 1969.
- (15) MACKENZIE, J.K. — The elastic constants of a solid containing spherical holes. *Proc. Phys. Soc.*, B63, 2, 1950.
- (16) RYSKEWITSCH, E. — Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 36 (2): 65-8, 1953.
- (17) GARVIE, R.C., HANNINK, R.H. & PASCOE, R.T. — Ceramic steel? *Nature, London*, 258 (5537): 703-4, 1975.
- (18) TSK CERAMICS — *Technical Bulletin TZ3Y Ceramics*, Tokio, TSK, 1985.
- (19) CLAUSSEN, N. & RÜHLE, M. — Design of transformation — toughened ceramics. In: *Advances in Ceramics*, vol. 3 — Science and Technology of Zirconia. Ed. by A.H. Hewer & L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981 p. 137-63.
- (20) STEVENS, R. — *Introduction of Zirconia Magnesium Elektron Pub.*, UK, 1986. 56p.
- (21) JOANNI, E.; MELO, F.C.L. & ZANOTTO, E.D. — Cadinhos de mulita-zircônia para fusão de vidro. In *30º Congr. Bras. Cerâmica*, Rio de Janeiro, 1986. (somente resumo)
- (22) KIRCHNER, H.P. — *Strengthening of ceramics — Treatment, tests and design applications*, Marcel Dekker, New York, 1979.

Registro na ABC: Trabalho nº 576