

Propriedades Térmicas de Materiais Cerâmicos

prof. Vera Lúcia Arantes

2019

- Expansão térmica
- Calor específico e capacidade calorífica
- Condutividade térmica
- Choque térmico

“São as propriedades relacionadas à
resposta dos materiais à uma
mudança de temperatura”

- Mudança de temperatura?
Transferência de energia (cinética e potencial) entre dois pontos

1. O que acontece quando um material é aquecido?

- Primeira pergunta a ser feita: *Que tipo de material é esse?*

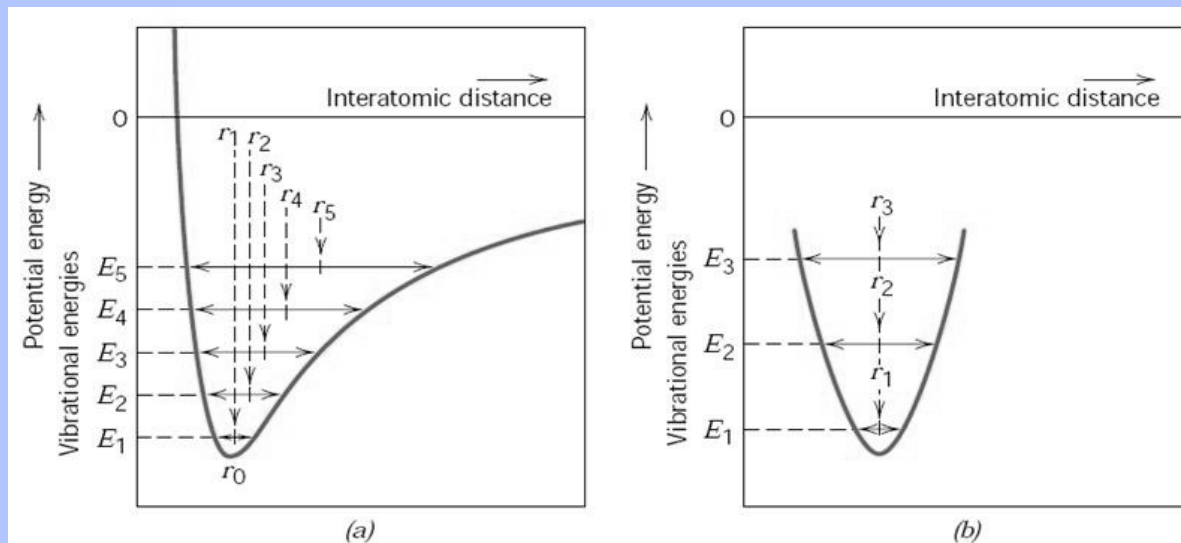


FIGURE 17.3 (a) Plot of potential energy versus interatomic distance, demonstrating the increase in interatomic separation with rising temperature. With heating, the interatomic separation increases from r_0 to r_1 to r_2 , and so on. (b) For a symmetric potential energy-versus-interatomic distance curve, there is no increase in interatomic separation with rising temperature (i.e., $r_1 = r_2 = r_3$). (Adapted from R. M. Rose, L. A. Shepard, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Mudança na frequência e amplitude das vibrações na posição de equilíbrio

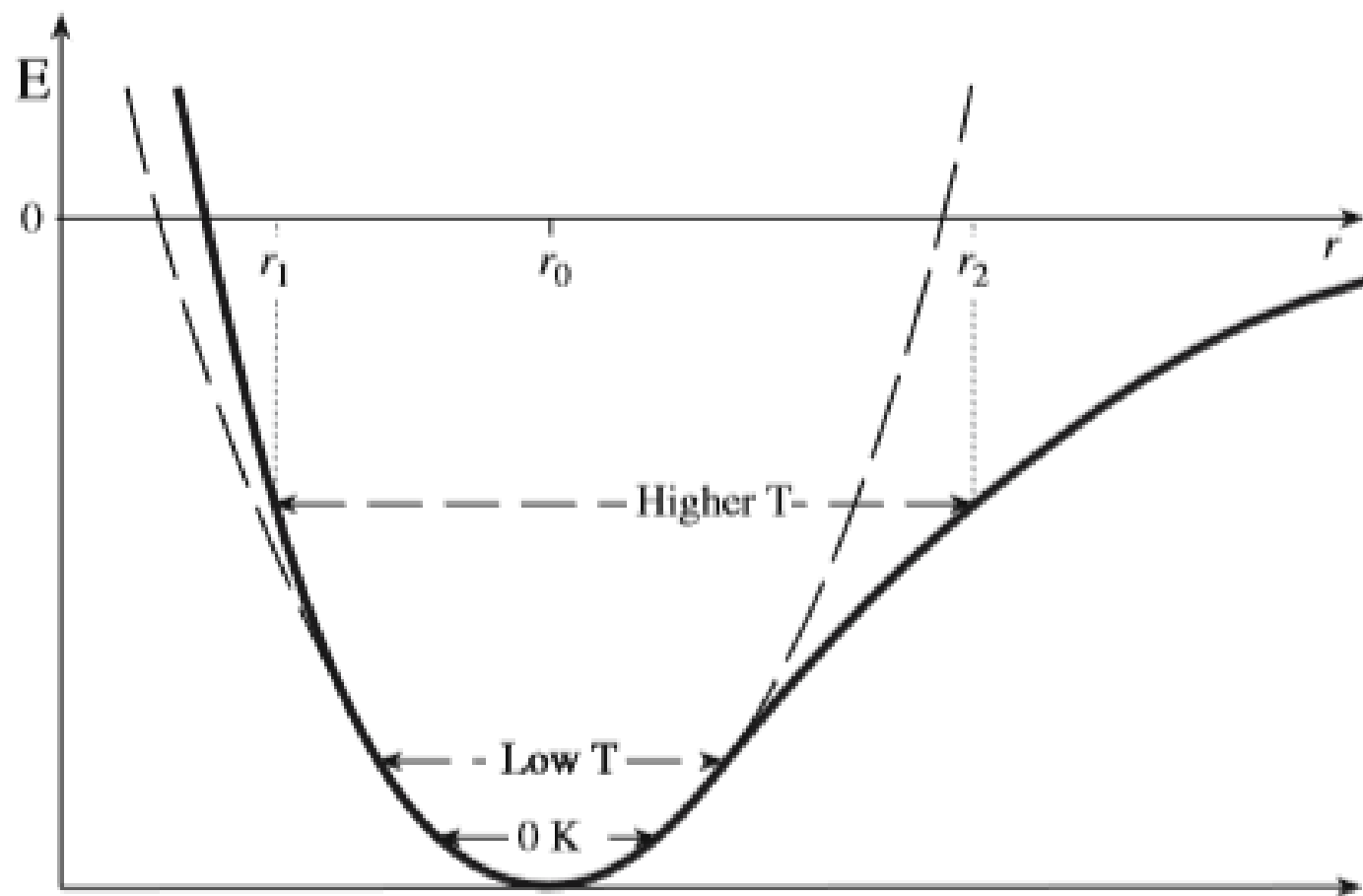
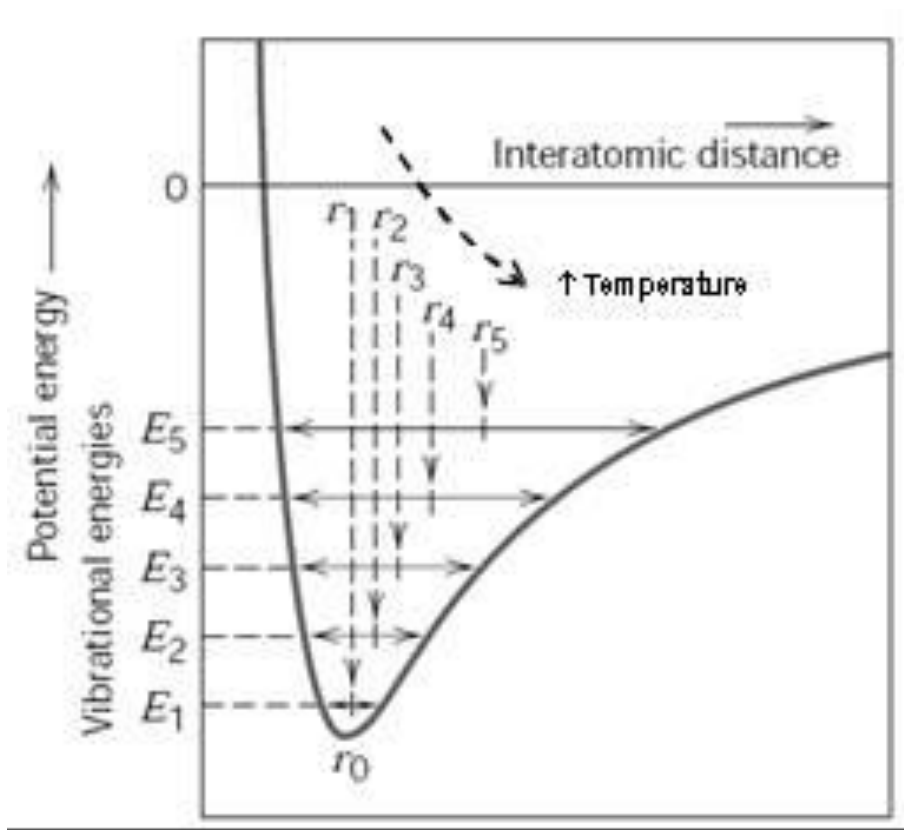


FIGURE 34.10 A typical bond-energy curve.



$T_1 \rightarrow E_1 \rightarrow r_1$

$T_1 < T_2 \rightarrow E_2 \rightarrow r_2$

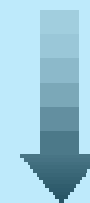
$T_2 < T_3 \rightarrow E_3 \rightarrow r_3$

$T_3 < T_4 \rightarrow E_4 \rightarrow r_4$

$T_4 < T_5 \rightarrow E_5 \rightarrow r_5$

Com $\uparrow$ temperatura:

- $\uparrow$ Efeito da assimetria
- $\uparrow \neq$ em relação ao valor médio da r



$\uparrow$ distância inter-atômica

Relação entre o coeficiente de expansão térmica linear e ponto de fusão para cerâmicas

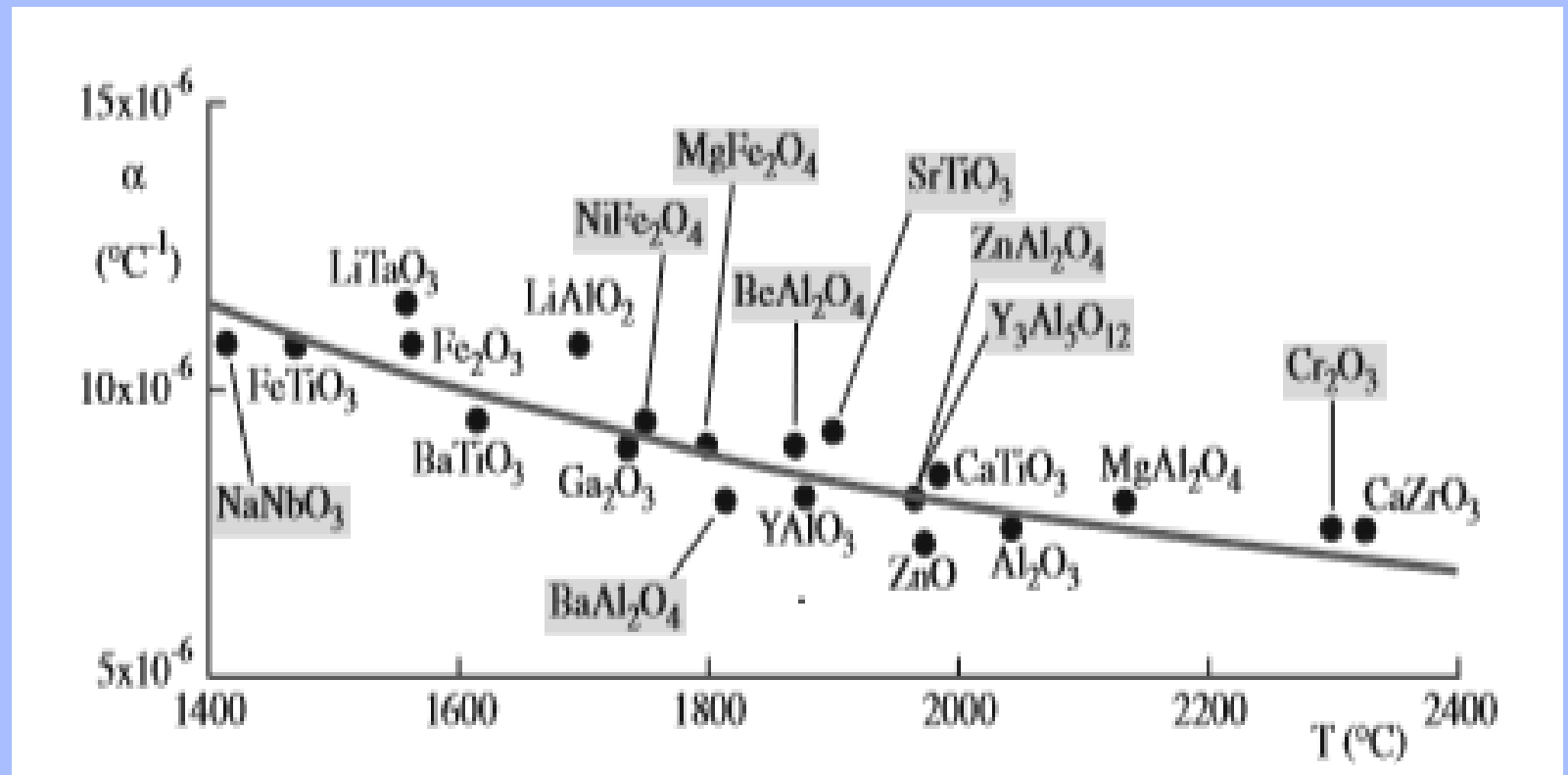


TABLE 34.9 Mean Thermal Expansion Coefficients of Various Ceramics

<i>Ceramic</i>	α (ppm/°C)	<i>Ceramic</i>	α (ppm/°C)
Binary oxides			
α -Al ₂ O ₃	7.2–8.8	ThO ₂	9.2
BaO	17.8	TiO ₂	8.5
BeO	8.5–9.0 (25–1000)	UO ₂	10.0
Bi ₂ O ₃ (α)	14.0 (RT–730°C)	WO ₂	9.3 (25–1000)
Bi ₂ O ₃ (δ)	24.0 (650–825°C)	Y ₂ O ₃	8.0 (<i>c</i> axis)
Dy ₂ O ₃	8.5	ZnO	4.0 (<i>a</i> axis)
Gd ₂ O ₃	10.5	ZrO ₂ (monoclinic)	7.0
HfO ₂	9.4–12.5	ZrO ₂ (tetragonal)	12.0
MgO	13.5		
Mixed oxides			
Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	9.7 (average)	Cordierite	2.1
Al ₂ O ₃ ·MgO	7.6	MgO·SiO ₂	10.8 (25–1000)
5Al ₂ O ₃ ·3Y ₂ O ₃	8.0 (25–1400)	2MgO·SiO ₂	11.0 (25–1000)
BaO·ZrO ₂	8.5 (25–1000)	MgO·TiO ₂	7.9 (25–1000)
BeO·Al ₂ O ₃	6.2–6.7	MgO·ZrO ₂	12.0 (25–1000)
CaO·HfO ₂	3.3 (25–1000)	2SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ (mullite)	5.1 (25–1000)
CaO·SiO ₂ (β)	5.9 (25–700)	SiO ₂ ·ZrO ₂ (zircon)	4.5 (25–1000)
CaO·SiO ₂ (α)	11.2 (25–700)	SrO·TiO ₂	9.4 (25–1000)
CaO·TiO ₂	14.1	SrO·ZrO ₂	9.6
CaO·ZrO ₂	10.5	TiO ₂ ·ZrO ₂	7.9 (25–1000)
2CaO·SiO ₂ (β)	14.4 (25–1000)		

<i>Ceramic</i>	α (ppm/°C)	<i>Ceramic</i>	α (ppm/°C)
Borides, nitrides, carbides, and silicides			
AlN	5.6 (25–1000)	SiC	4.3–4.8
B ₄ C	5.5	TaC	6.3
BN	4.4	TiB ₂	7.8
Cr ₃ C ₂	10.3	TiC	7.7–9.5
HfB ₂	5.0	TiN	9.4
HfC	6.6	TiSi ₂	10.5
MoSi ₂	8.5	ZrB ₂	5.7–7.0
β-Mo ₂ C	7.8	ZrC	6.9 (25–1000)
NbC	6.6	ZrSi ₂	7.6 (25–2700)
Si ₃ N ₄	3.1–3.7	ZrN	7.2
Halides			
CaF ₂	24.0	LiCl	12.2
LiF	9.2	LiI	16.7
LiBr	14.0	MgF ₂	16.0
		NaCl	11.0
Glasses			
Soda-lime glass	9.0	Fused silica	0.55
Pyrex	3.2		

Influência da estrutura cristalina

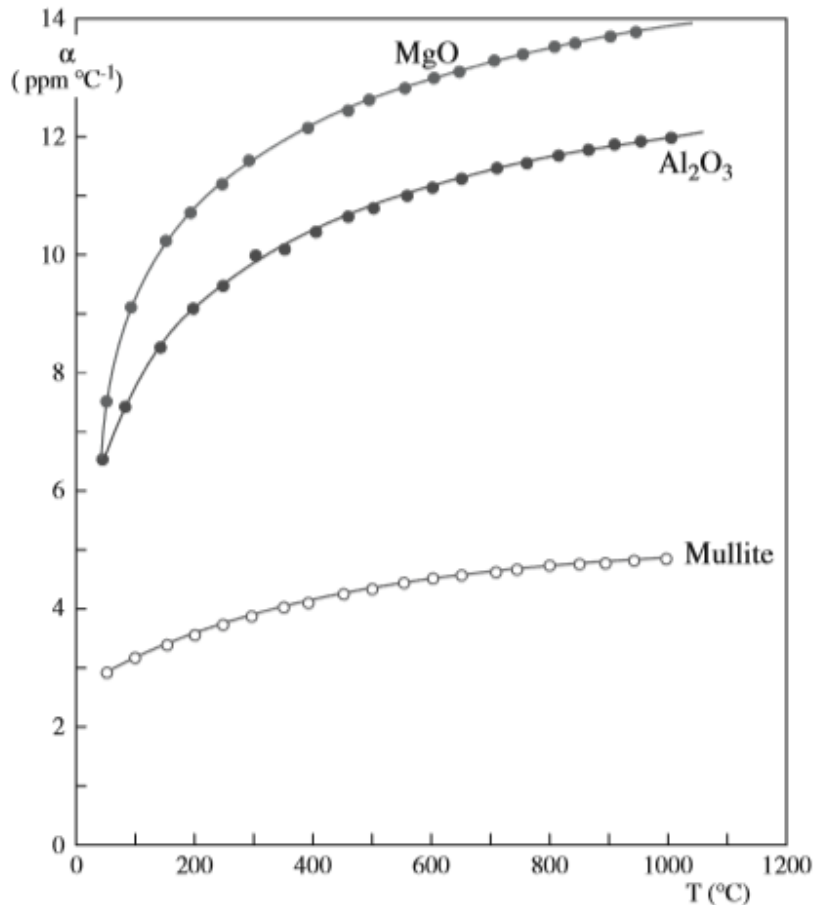


FIGURE 34.12 Thermal expansion coefficients versus temperature for some ceramic oxides.

TABLE 34.10 Thermal Expansion Coefficients for Some Anisotropic Crystals ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)

Crystal	Normal to <i>c</i> axis	Parallel to <i>c</i> axis
Al_2O_3	8.3	9.0
Al_2TiO_5	-2.6	+11.5
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
ZrSiO_4	3.7	6.2
CaCO_3	-6	25
SiO_2 (quartz)	14	9
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)	4	13
C (graphite)	1	27

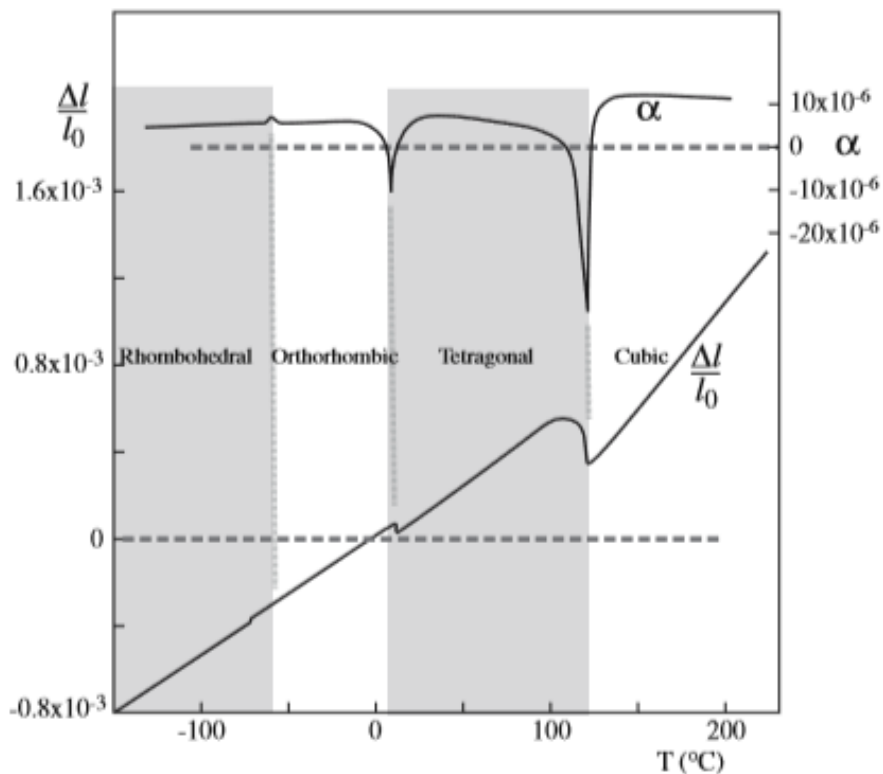


FIGURE 34.13 The coefficient of thermal expansion of BaTiO_3 as a function of temperature.

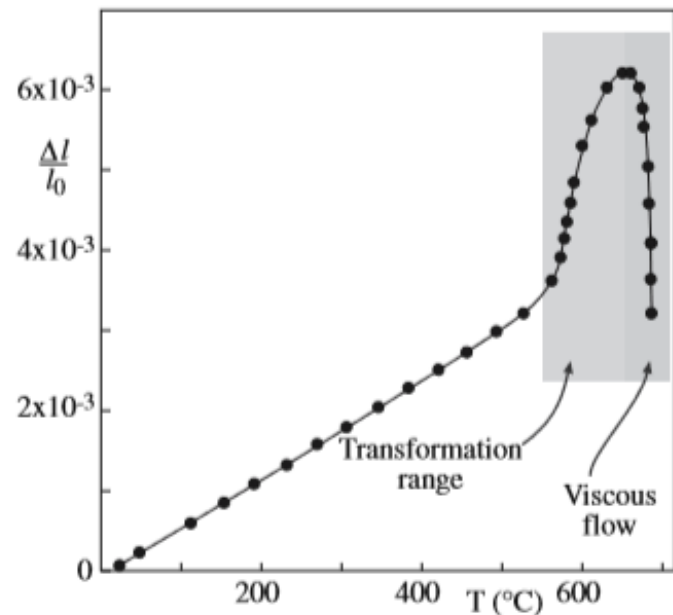


FIGURE 34.16 Typical data for thermal expansion of a commercial silicate glass.

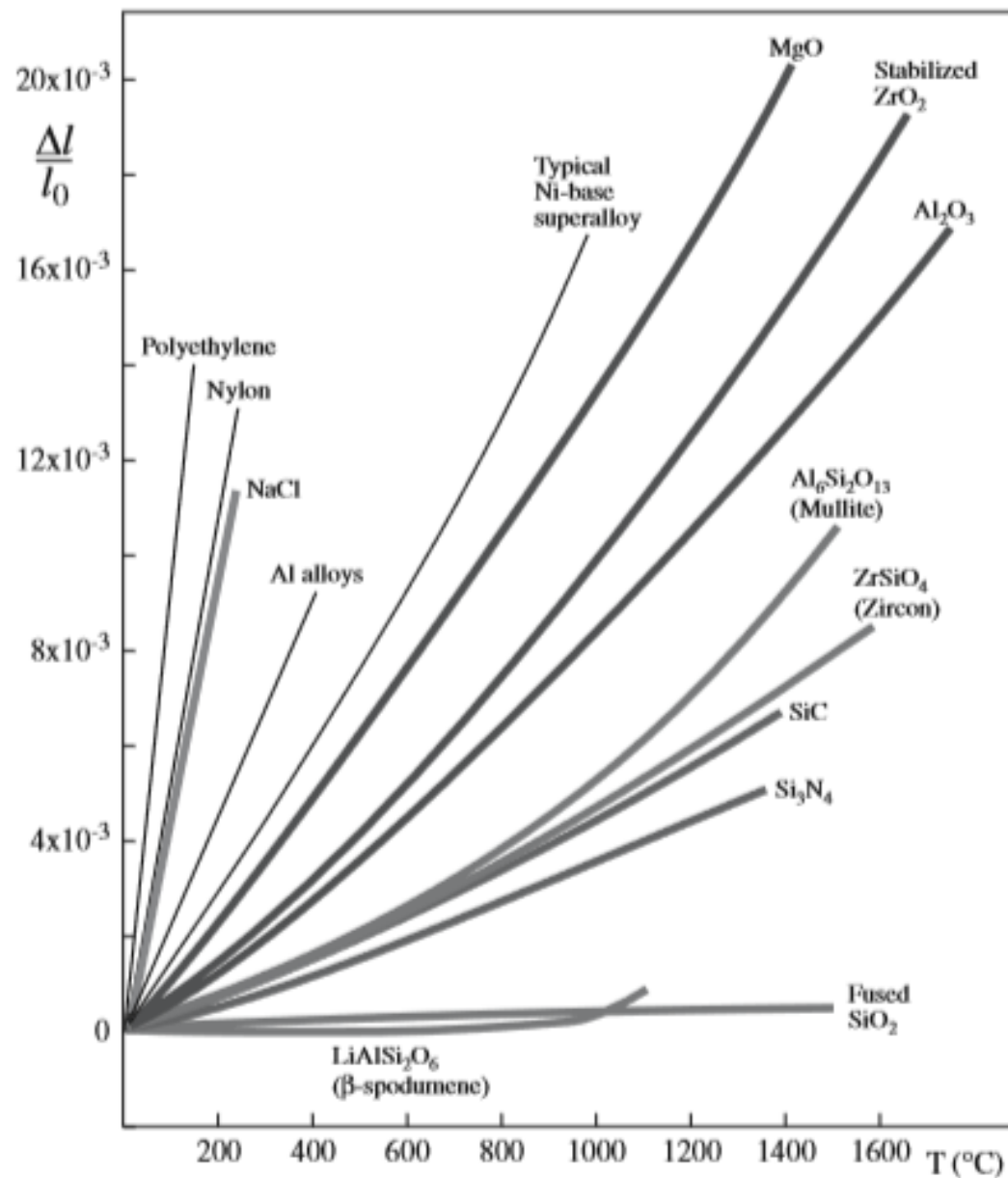
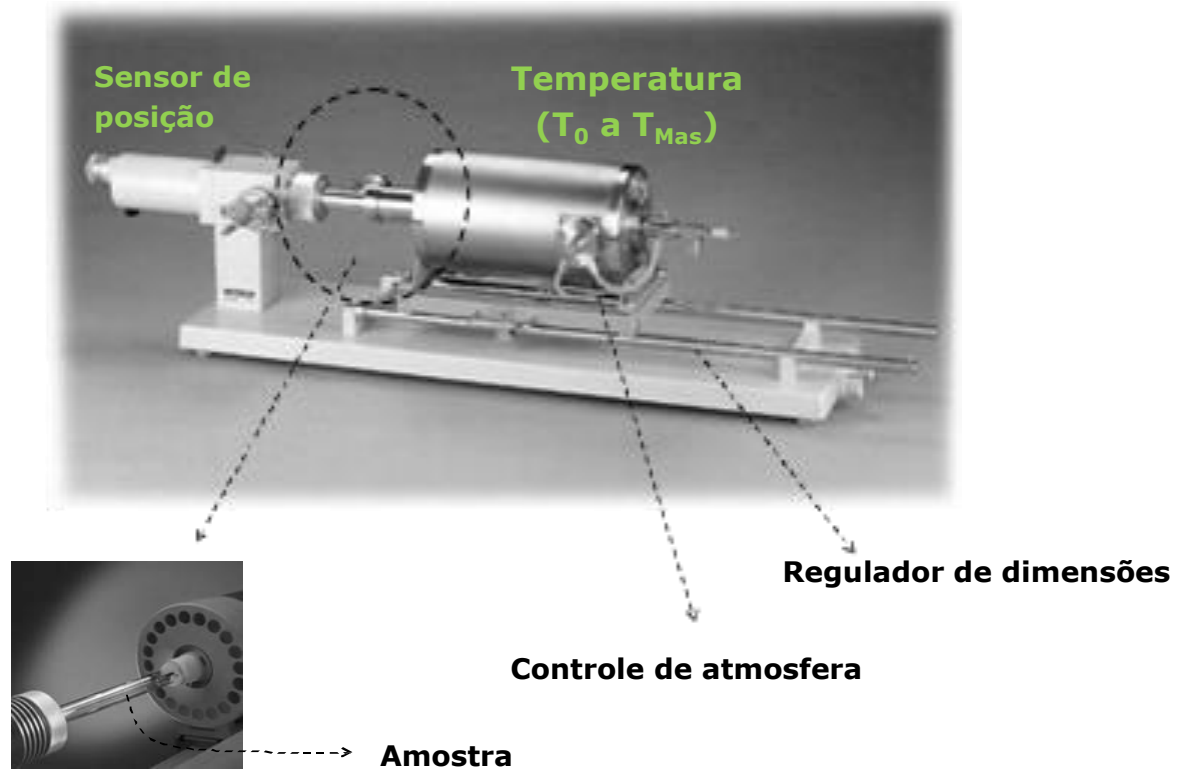


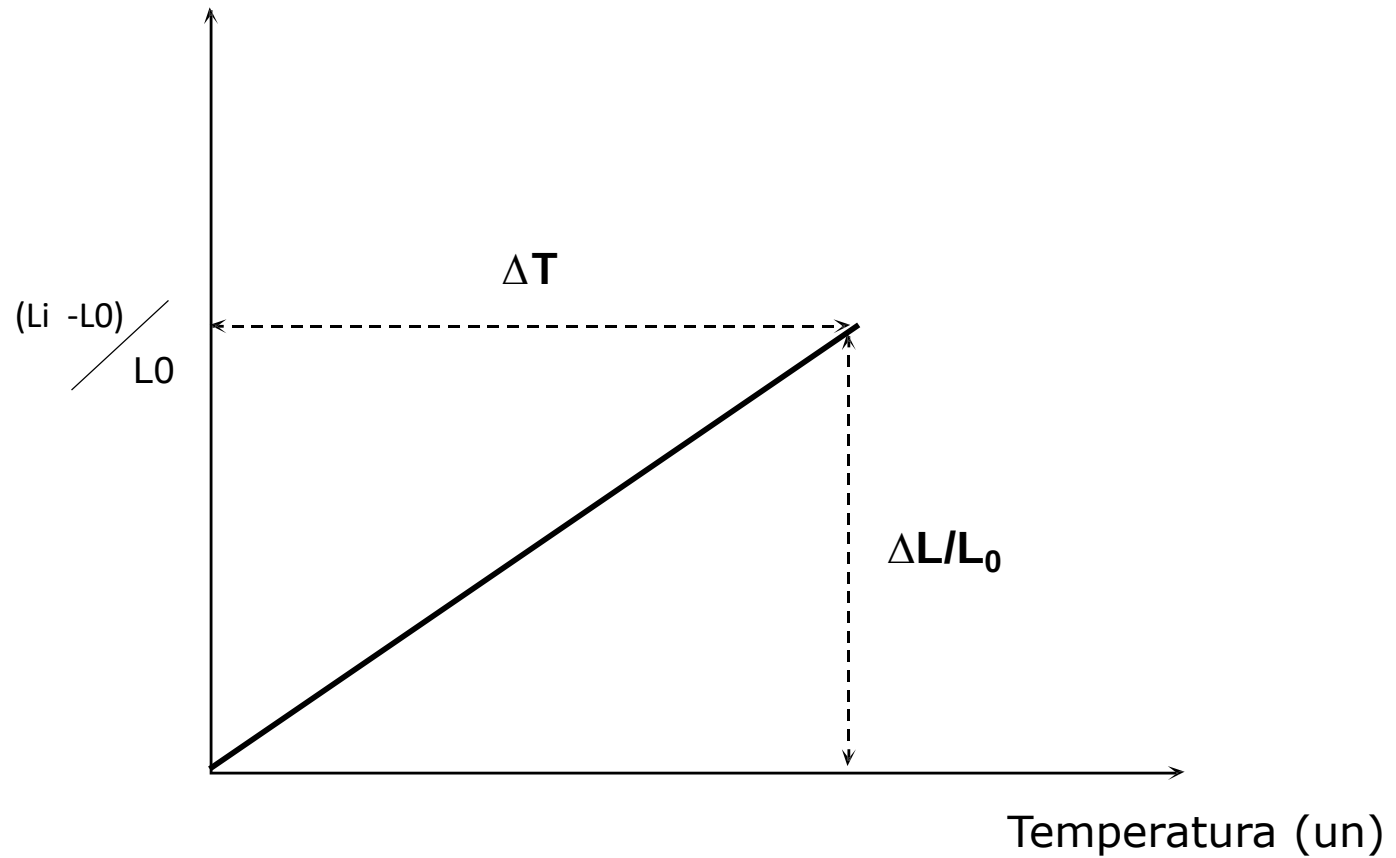
FIGURE 34.15 Thermal expansion characteristics of several polycrystalline ceramics.

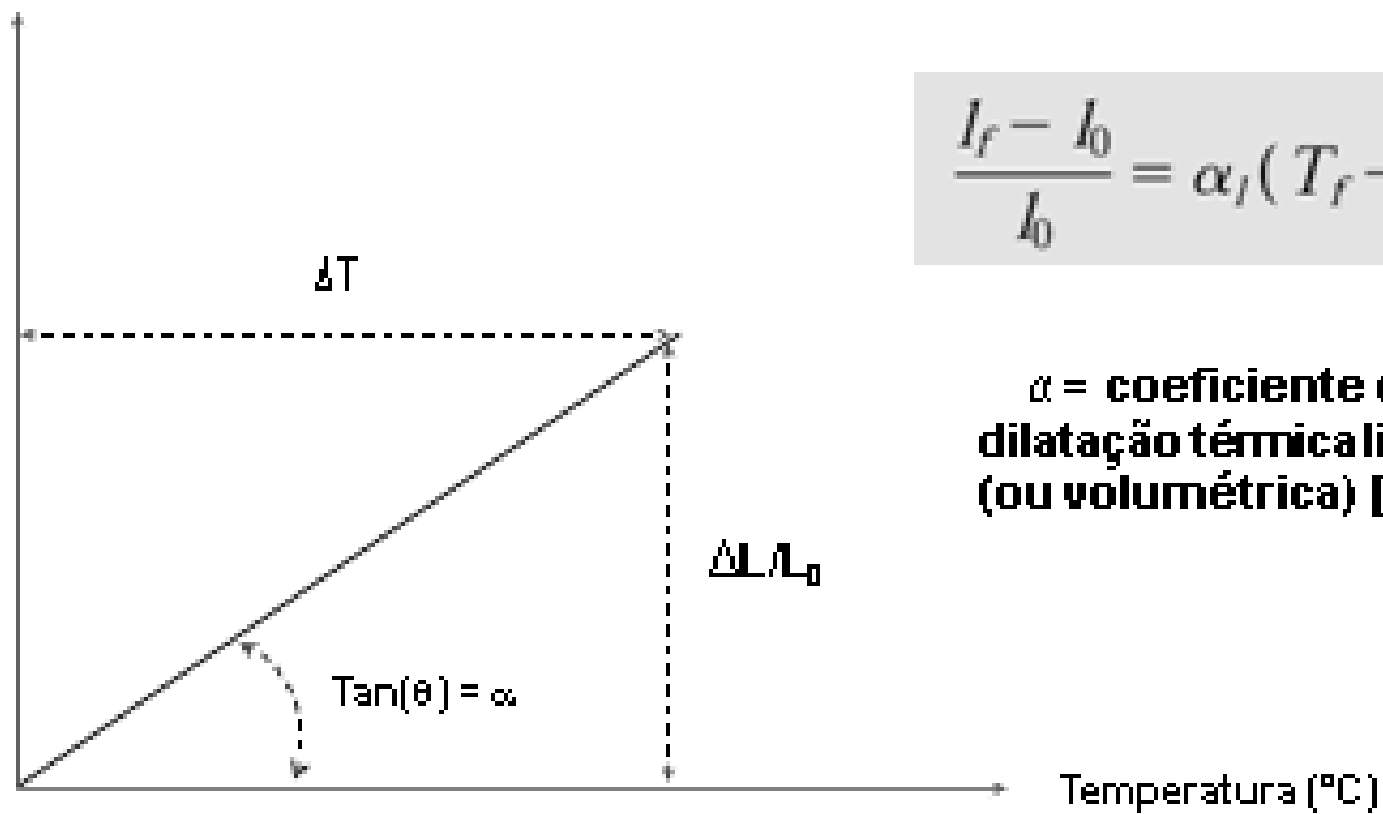
Dilatômetro moderno instrumentado



Dimensão normalizada

([Instantâneo – Inicial]/Inicial, $((L - L_0)/L_0$, adimensional)





$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

α = coeficiente de dilatação térmica linear (ou volumétrica) [°C⁻¹]

Utilizando-se a variação volumétrica:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

2. O que acontece quando um material é submetido a variação de temperature?

- ❖ **Coeficiente de expansão térmica linear** – é uma medida da variação dimensional sofrida por um material quando o mesmo é submetido a uma variação unitária de temperatura, ou seja, quando a temperatura do material é elevada em 1 K.

$$\Delta l / l_0 = \alpha_L \Delta T$$

Peças em contato que possuem movimento relativo entre si:

Durante o serviço (em funcionamento!) ocorre aquecimento devido ao atrito, ocasionando variações dimensionais nos componentes; um coeficiente de dilatação térmica distinto nas peças em contato acarreta desajuste dimensional.

Resultado: engripamento, vibrações e ruído; desgaste acelerado em pontos específicos.

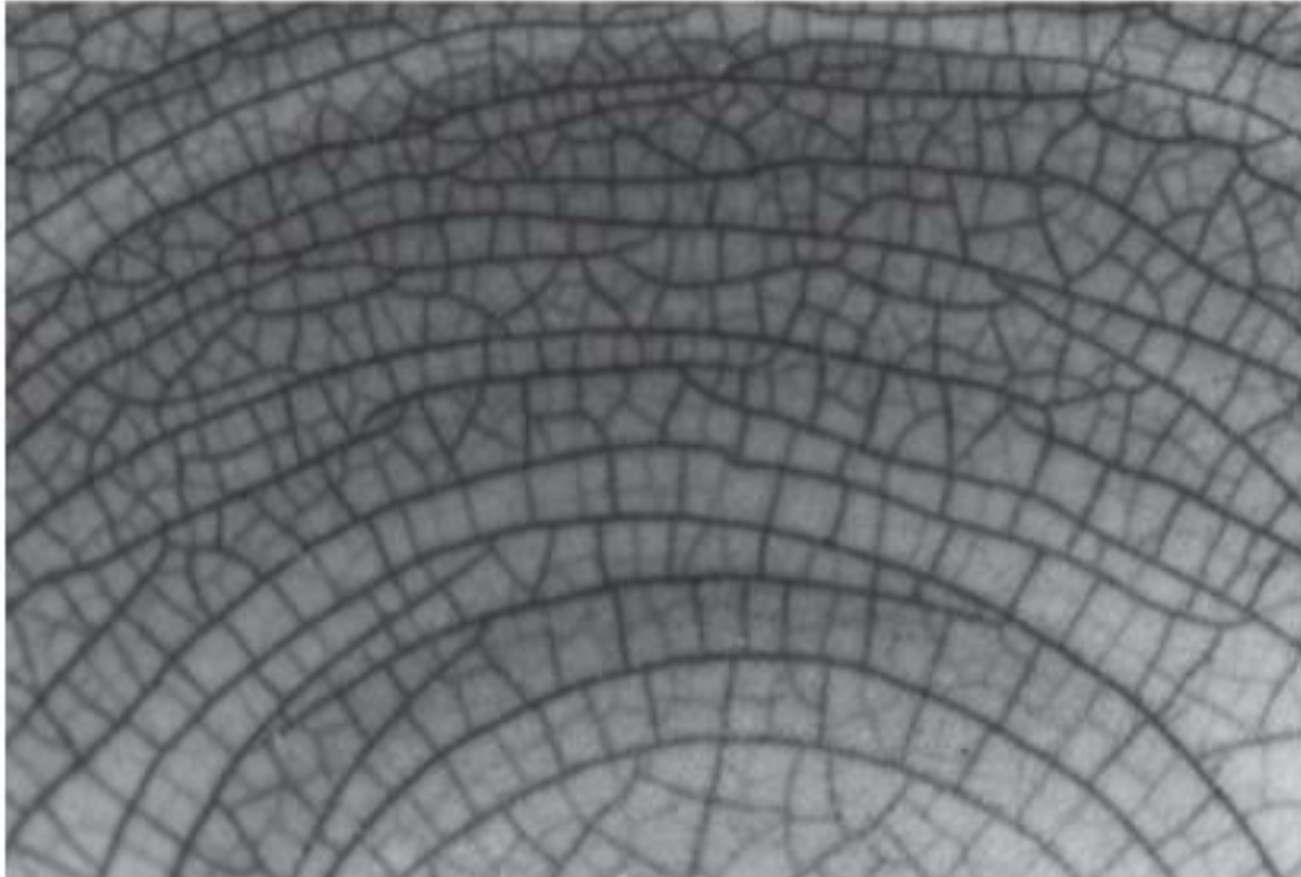
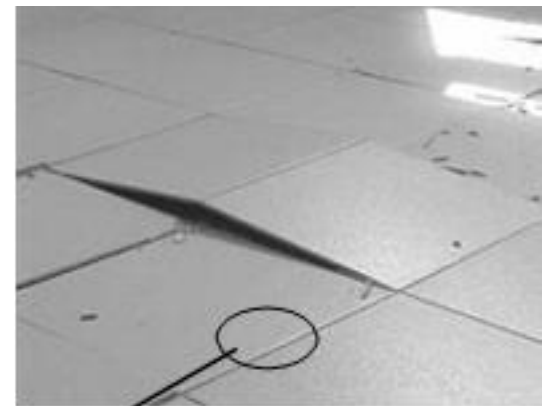
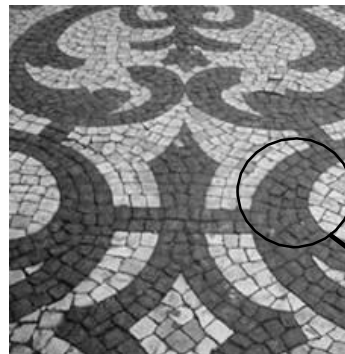


FIGURE 34.18 Artistic cracking in a glaze as a result of stresses generated due to differences in α .

Materiais cerâmicos também se dilatam/contraem

<i>Material</i>	α_l [$(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}$] ^b
<i>Ceramics</i>	
Alumina (Al_2O_3)	7.6
Magnesia (MgO)	13.5 ^d
Spinel (MgAl_2O_4)	7.6 ^d
Fused silica (SiO_2)	0.4
Soda-lime glass	9.0
Borosilicate (Pyrex) glass	3.3

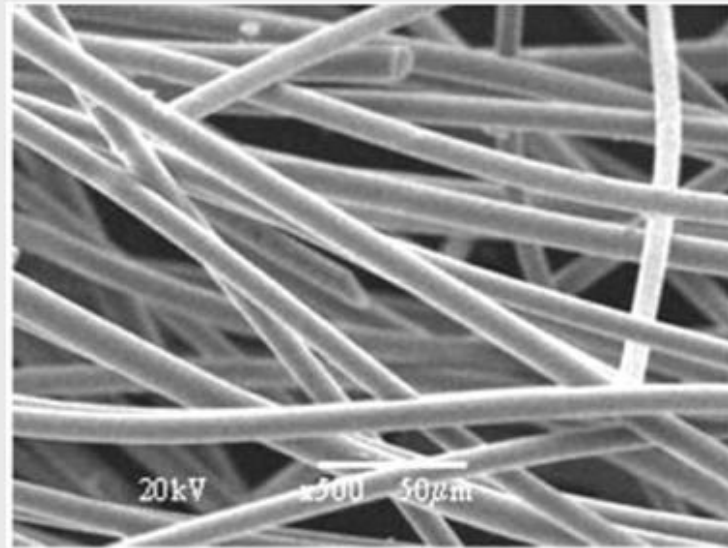


**Juntas de
expansão**



Cerâmicas refratárias isolantes à base de fibras de Al_2O_3 ou lã de rocha

Material	α_l [$(^\circ\text{C})^{-1} \times 10^{-6}$] ^b
<i>Ceramics</i>	
Alumina (Al_2O_3)	7.6
Magnesia (MgO)	13.5 ^d
Spinel (MgAl_2O_4)	7.6 ^d
Fused silica (SiO_2)	0.4
Soda-lime glass	9.0
Borosilicate (Pyrex) glass	3.3

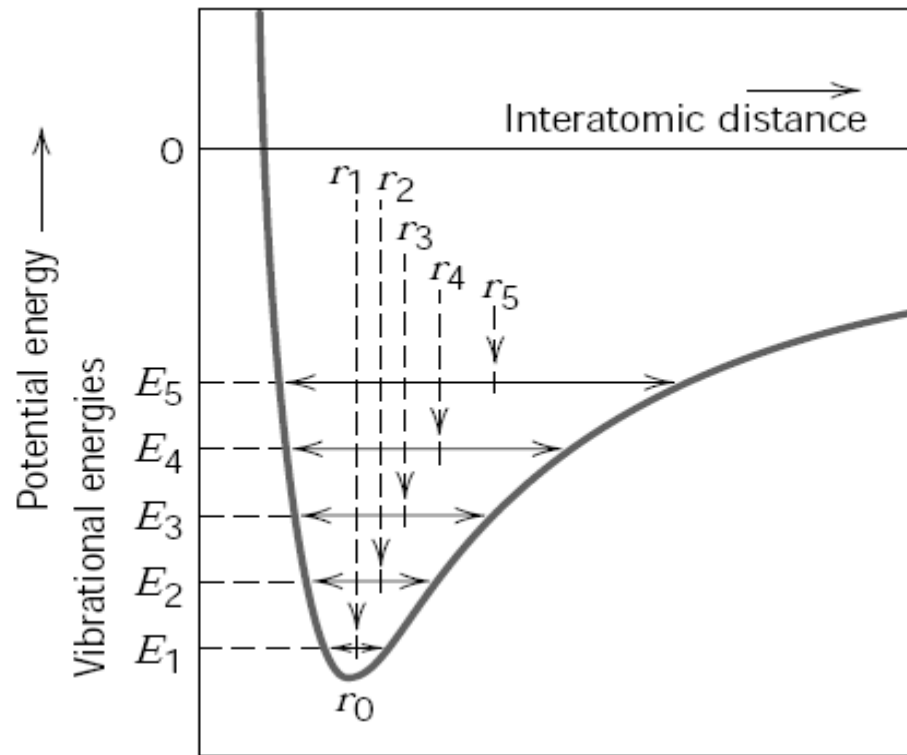


- Al_2O_3 : elevado α na direção da fibra
- Fibras randomicamente dispersas



- ↓
- α Médio quase nulo (~ 0)
 - Baixa condutividade térmica

3. Quanto calor um material é capaz de absorver (e em que taxa?)



Sólido sendo aquecido → absorção de energia térmica

Capacidade calorífica

$$C = \delta Q / \delta T \text{ (J/kg.K)}$$

Como os materiais absorvem calor?

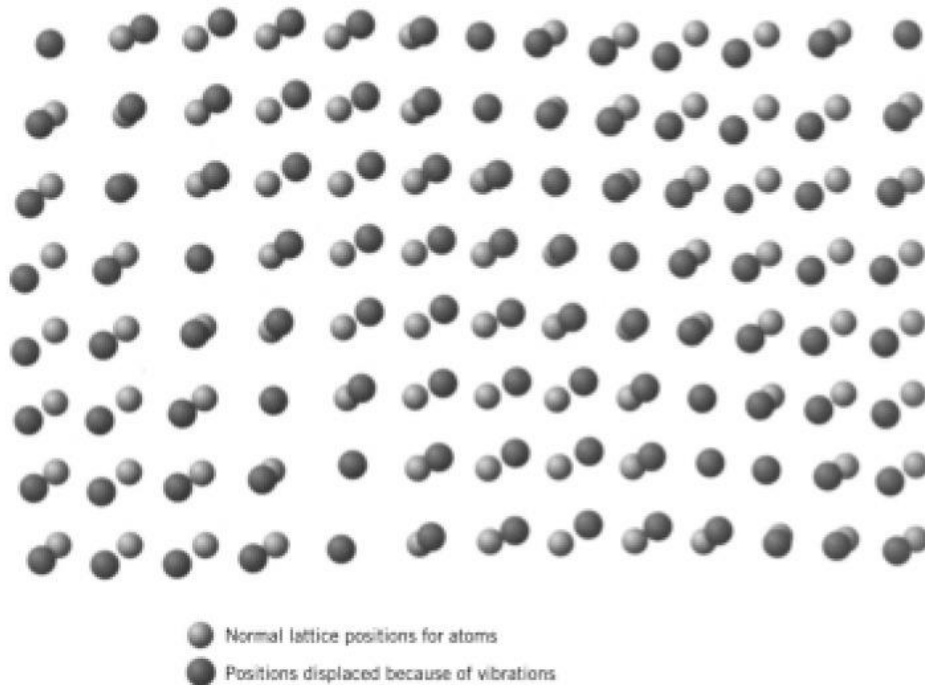


FIGURE 17.1 Schematic representation of the generation of lattice waves in a crystal by means of atomic vibrations. (Adapted from "The Thermal Properties of Materials" by J. Ziman. Copyright © 1967 by Scientific American, Inc. All rights reserved.)

Fónon - "pacote" de ondas elásticas.

Caracteriza-se por sua energia, comprimento de onda ou frequência, capaz de transferir energia pelo material..

- **Fónon**- “pacote” de ondas elásticas.
Caracteriza-se por sua energia, comprimento de onda ou frequência, capaz de transferir energia pelo material..
- **Calor específico** – quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de um material de 1K, por unidade de massa.
(specific heat capacity)

***unidades**

Influência da temperatura

$C_v = AT^3$, onde T é a temperatura absoluta.

➡ Temperatura de Debye
 θ_D : temperatura acima da qual o valor de C_v se estabiliza e se iguala a $3 R$.

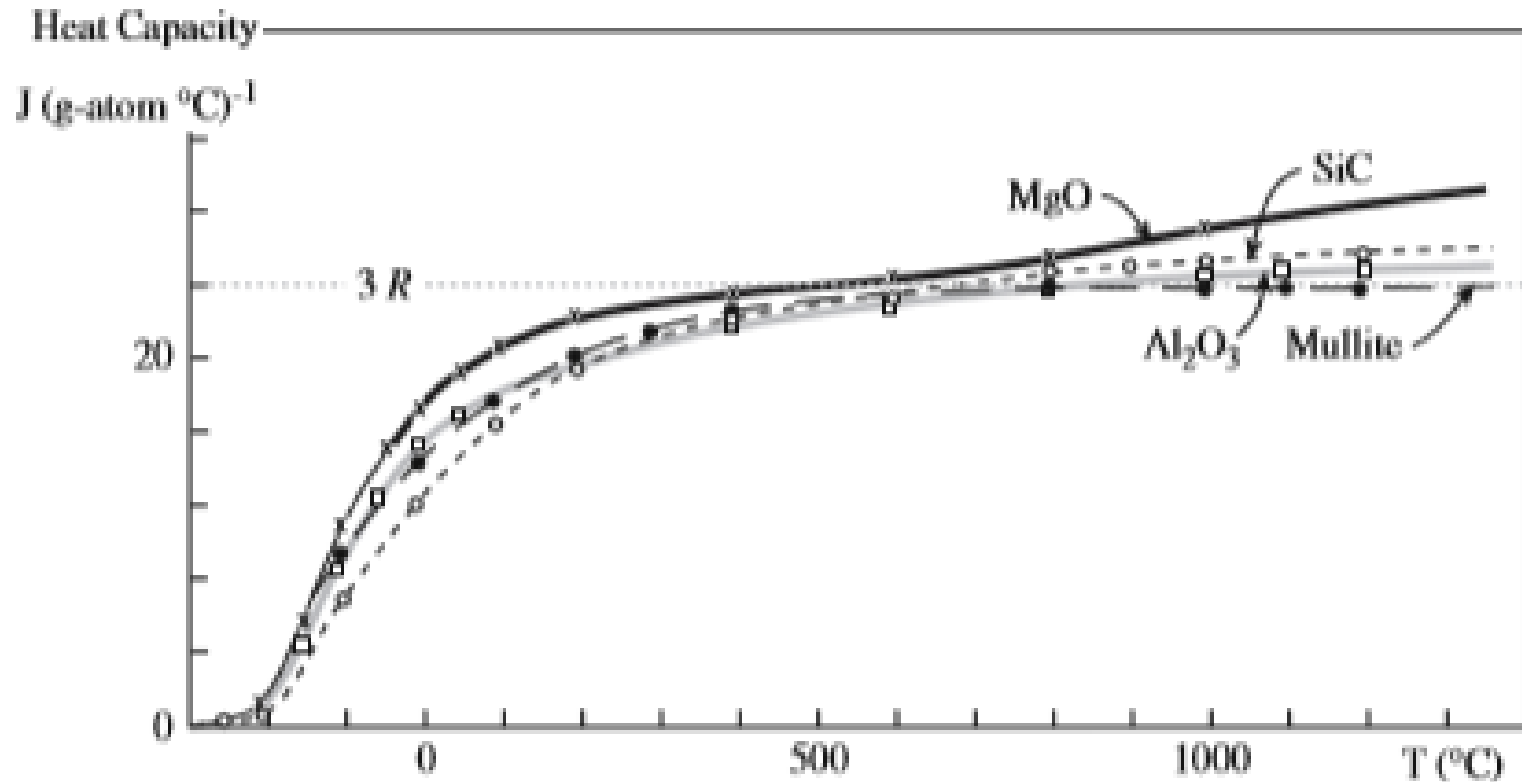


FIGURE 34.1 Heat capacity of some ceramics as a function of temperature.

Calor específico de algumas e cerâmicas em função da temperatura

TABLE 21-1 ■ The specific heat of selected materials at 27°C

Material	Specific Heat $\left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}\right)$	Material	Specific Heat $\left(\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}\right)$
Metals:		Ceramics:	
Al	0.215	Al ₂ O ₃	0.200
Cu	0.092	Diamond	0.124
B	0.245	SiC	0.250
Fe	0.106	Si ₃ N ₄	0.170
Pb	0.038	SiO ₂ (silica)	0.265
Mg	0.243	Polymers:	
Ni	0.106	High-density polyethylene	0.440
Si	0.168	Low-density polyethylene	0.550
Ti	0.125	6,6-nylon	0.400
W	0.032	Polystyrene	0.280
Zn	0.093	Other:	
		Water	1.000
		Nitrogen	0.249

Note: $1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 4184 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

EXEMPLOS

Apagando incêndio

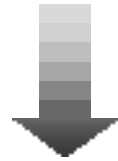
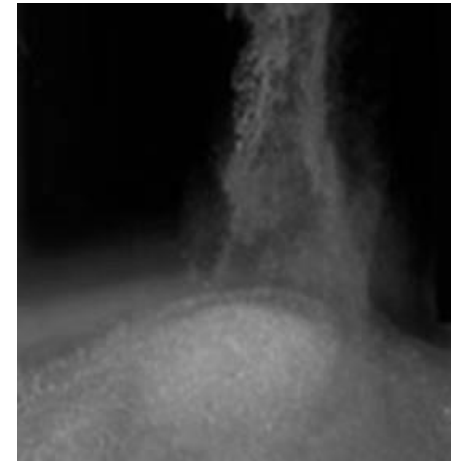
C_p Água ~ 4000 J/Kg.K

C_p Cobre = 386 J/Kg.K



Para apagar um incêndio:

- Tira O_2 (comburente) e/ou
- Tira combustível e/ou
- Tira calor do sistema



Cobre tem baixo C_p e muda de temperatura consumindo pouca energia

Resultado: não tiraria calor do combustível

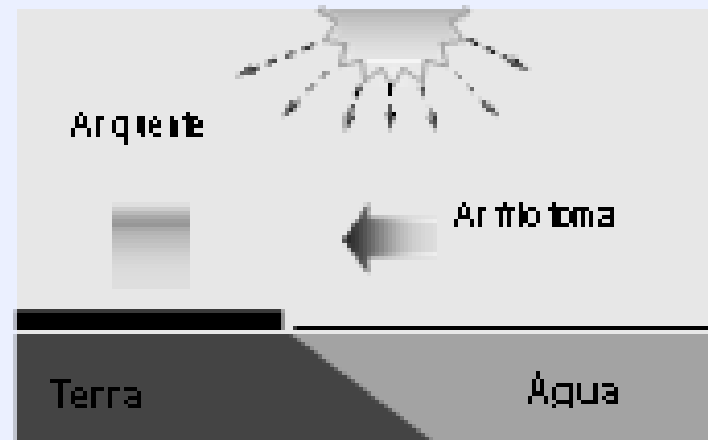
No litoral, de dia o vento sopra em direção ao mar; à noite, em direção à terra.

✓ Vento = ar quente sobe, ar frio toma seu lugar (convecção)

C_p Sílica = 740 J/Kg.K C_p Água ~ 4000 J/Kg.K

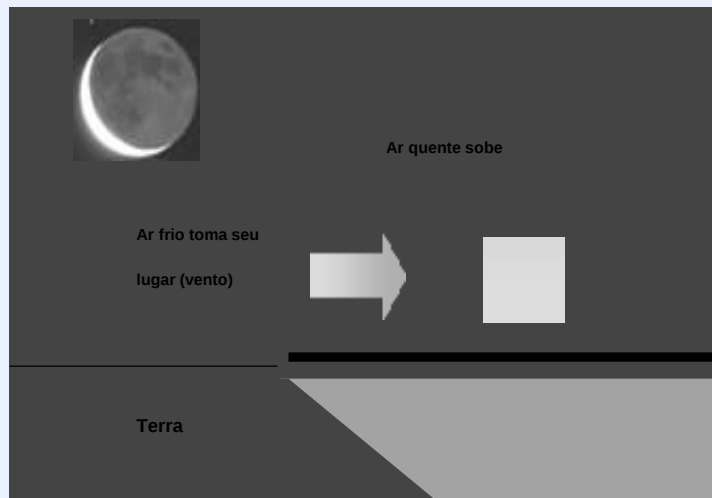
Dia: sol fornece energia para a terra e a água do mar

- Terra tem menor CP e se aquece mais rapidamente
- Água tem maior CP e demora a se aquecer
- Terra aquece o ar sobre ela, gerando vento vindo do mar (+ frio)



Noite: a terra e a água do mar dissipam calor para o ar

- Terra tem menor CP e se resfria mais rapidamente
- Água tem maior CP e demora a se resfriar
- O mar mantém o ar aquecido gerando vento vindo da terra (+ fria)



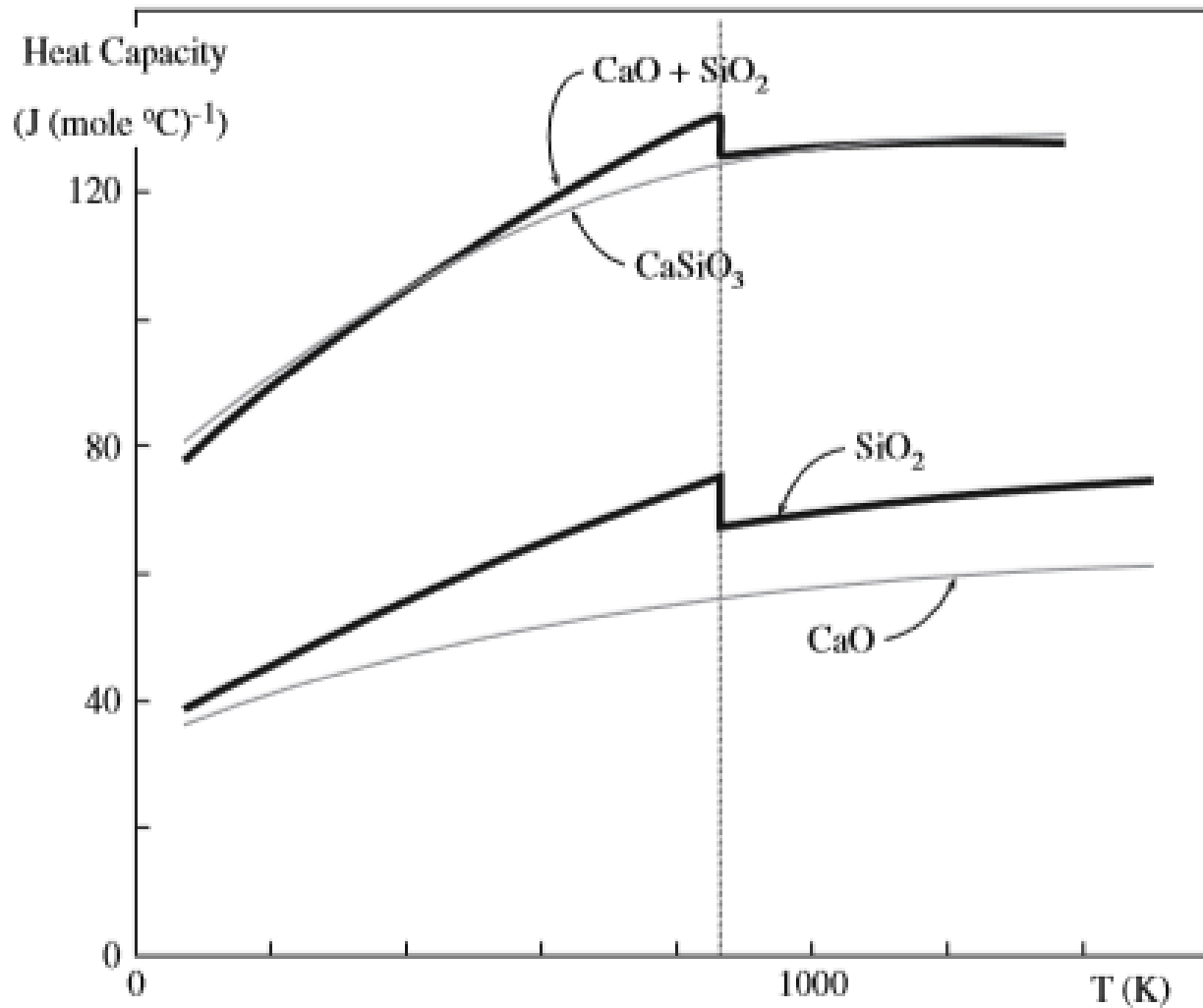
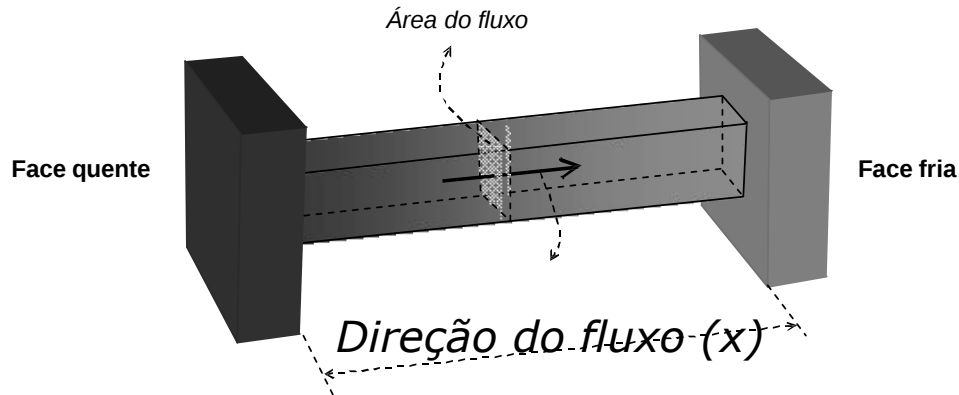


FIGURE 34.2 Heat capacity of SiO₂ as a function of temperature.

3. Como os materiais conduzem calor?

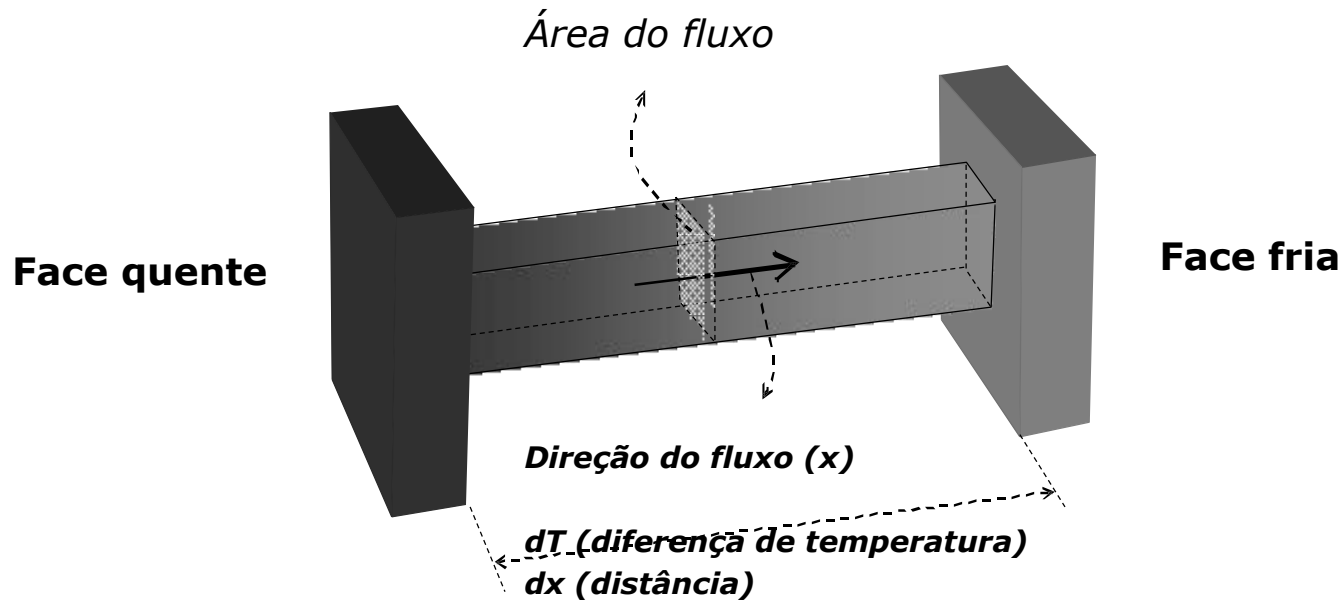


Como calor pode ser propagar de um ponto quente a um outro ponto frio? (= reduzir ΔT)

→ **Convecção**: movimento de um fluido (ar, água)
Ex.: Vento

→ **Condução** *através do sólido*
Ex.: trocadores de calor

→ **Irradiação**: emissão de radiação infravermelha **Ex.: calor do sol**



$$q = -k \frac{dT}{dx}$$

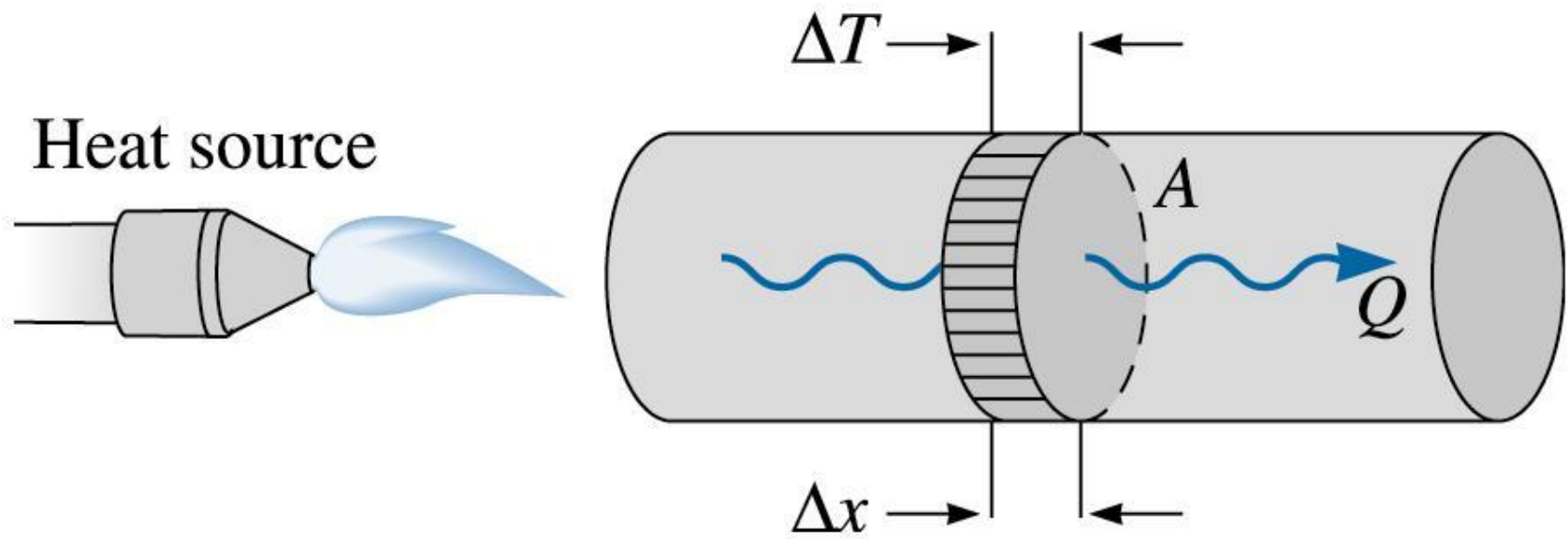
q = fluxo de calor por área = Q/A

k = condutividade térmica

dT/dx = gradiente de temperatura

(em estado estacionário = não depende do tempo)

Condutividade térmica é uma medida da dificuldade que um material impõe à passagem de um fluxo de calor por sua estrutura



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

$$\frac{Q}{A} = K \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Componentes da condução térmica:

$$k_{\text{Fônons}} + k_{\text{elétrons}}$$

Vibrações elásticas da rede cristalina

- Pouco eficientes, mas abundantes
 - Espalhamento dificulta condução:
- *Defeitos cristalinos (contornos de grão, trincas, discordâncias...)*
 - *Outras ondas (T)*

Elétrons móveis

Altamente eficaz, mas presente apenas nos metais)

Também podem ser espalhados:

- *Defeitos, átomos estranhos...*
- *Outros elétrons (T)*

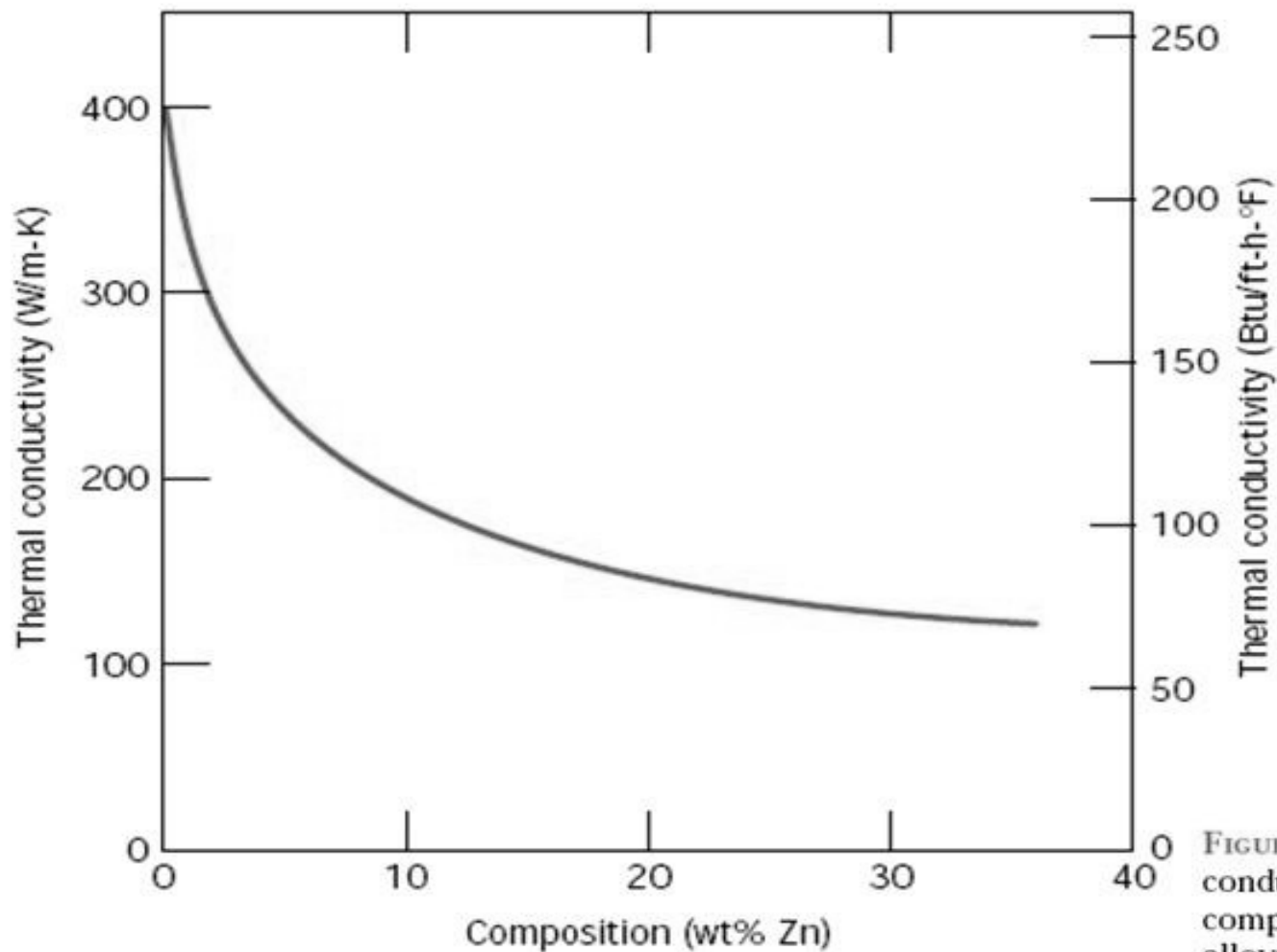
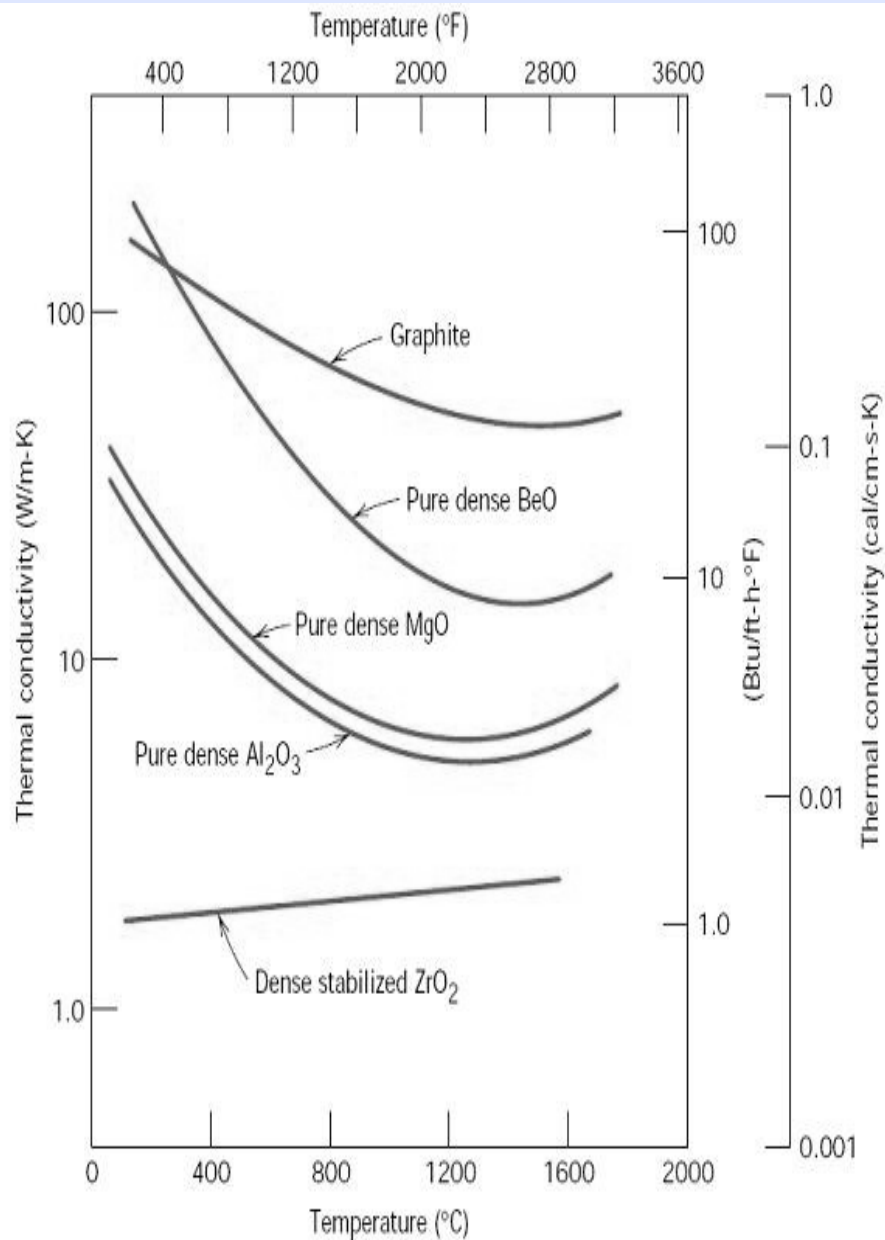


FIGURE 17.4 Thermal conductivity versus composition for copper-zinc alloys. (Adapted from *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9th edition, H. Baker, Managing Editor, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

•Aumento da [elementos de liga em metais]:
maior espalhamento dos elétrons, menor condutividade térmica

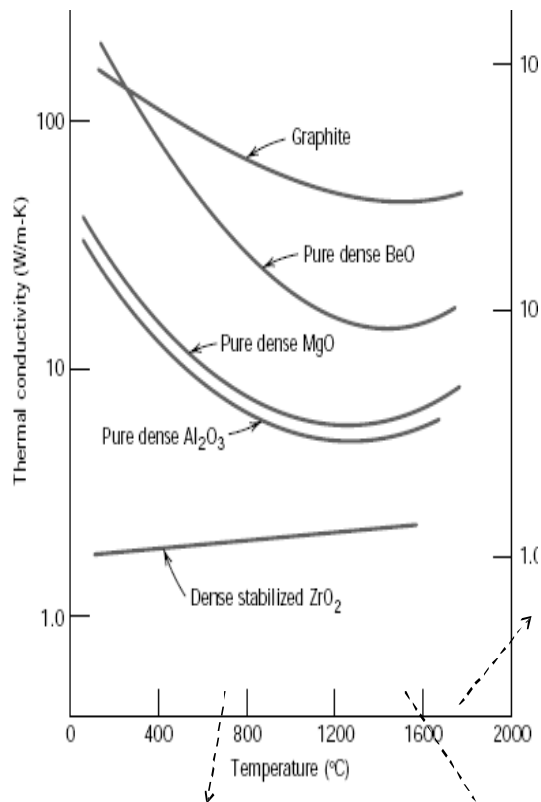


O aumento na quantidade de fônons com a temperatura dificulta a condução

➤ ***Então k não deveria sempre cair com temperatura?***

FIGURE 17.5
Dependence of thermal conductivity on temperature for several ceramic materials. (Adapted from W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Condutividade térmica: fônons em cerâmicas



Cerâmicas cristalinas (óxidos, principalmente)

Por que k diminui e depois cresce com o aumento da temperatura?

R: Diferentes mecanismos de condução de calor



Acima de 1000°C: emissão de grande quantidade de radiação infravermelha = condução por **irradiação**



Condução por fônons deixa de ser a mais importante

- **Condutividade térmica é uma propriedade altamente anisotrópica (depende da direção analisada)**

Table 4.9 Thermal Conductivity of Quartz

Temperature (°C)	Thermal Conductivity (W/m·K)		
	Normal to <i>c</i> -Axis	Parallel to <i>c</i> -Axis	Ratio
0	0.67	1.13	1.69
100	0.50	0.79	1.58
200	0.42	0.63	1.50
300	0.35	0.50	1.43
400	0.31	0.42	1.35

Fônons se propagam mais rapidamente nas direções mais densas do material (densidade linear e densidade planar)

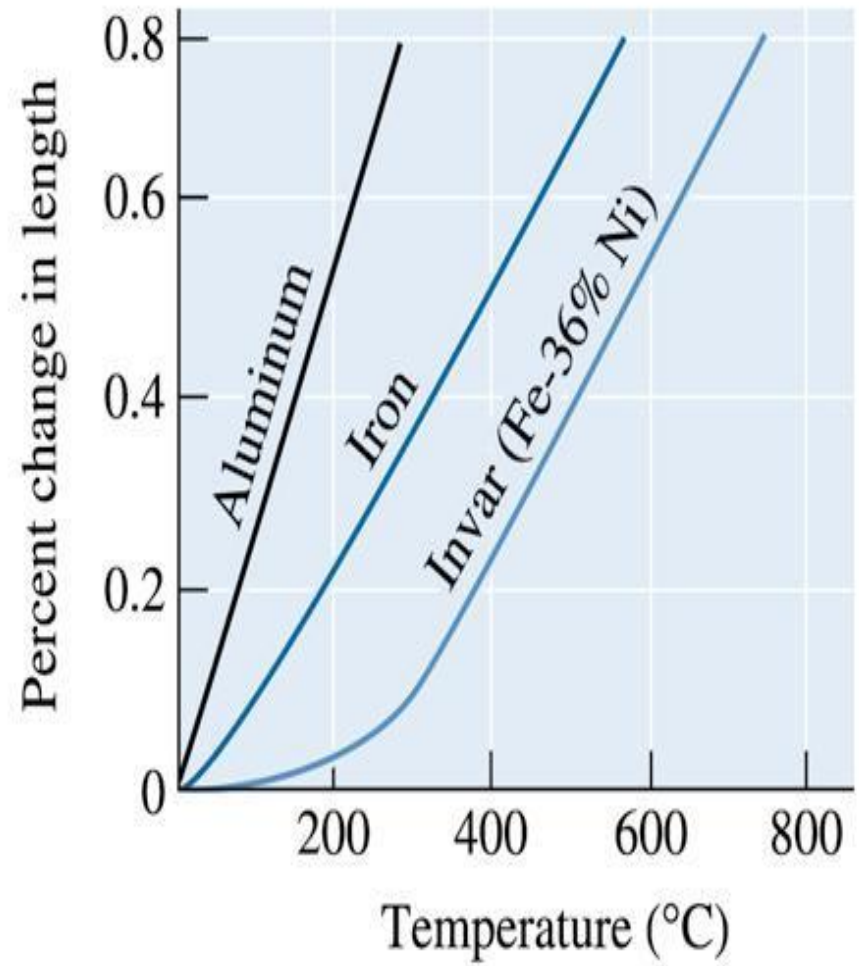
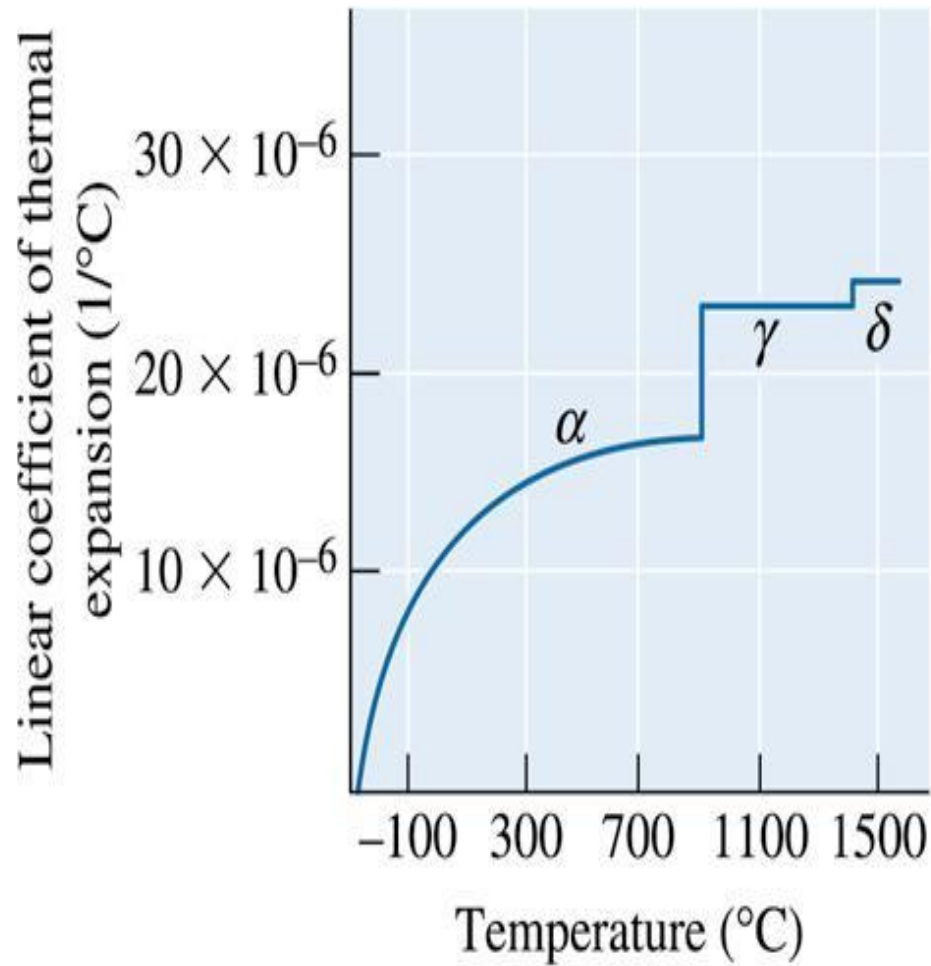


TABLE 21-3 ■ *Typical values of room temperature thermal conductivity of selected materials*

Material	Thermal Conductivity (W · m⁻¹ · K⁻¹)	Material	Thermal Conductivity (W · m⁻¹ · K⁻¹)
Pure Metals:		Ceramics:	
Ag	430	Al ₂ O ₃	16–40
Al	238	Carbon (diamond)	2000
Cu	400	Carbon (graphite)	335
Fe	79	Fireclay	0.26
Mg	100		
Ni	90	Silicon carbide	up to 270
Pb	35	AlN	up to 270
Si	150	Si ₃ N ₄	up to 150
Ti	22	Soda-lime glass	0.96–1.7
W	171	Vitreous silica	1.4
Zn	117	Vycor™ glass	12.5
Zr	23	ZrO ₂	4.2
Alloys:		Polymers:	
1020 steel	100	6,6-nylon	0.25
3003 aluminum alloy	280	Polyethylene	0.33
304 stainless steel	30	Polyimide	0.21
Cementite	50	Polystyrene	0.13
		Polystyrene foam	0.029
Cu-30% Ni	50	Teflon	0.25
Ferrite	75		
Gray iron	79.5		
Yellow brass	221		

Note: 1 cal/cm · s · K = 418.4 W · m⁻¹ · K⁻¹

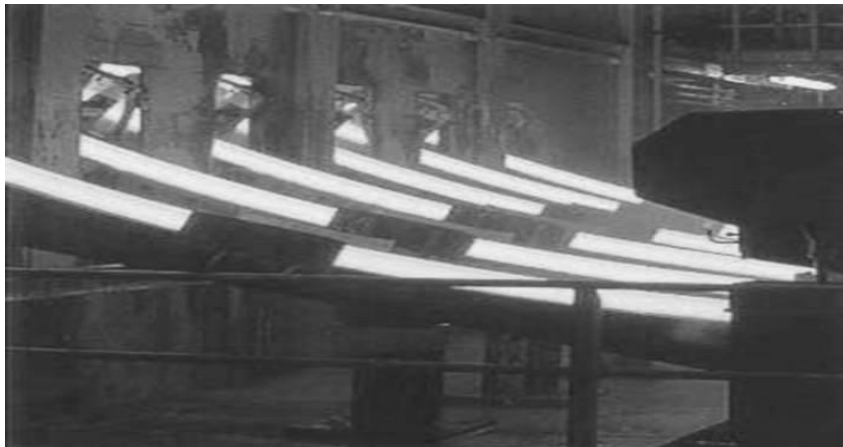
Condutividade térmica de cerâmicas

<i>Material</i>	k $(W/m-K)^e$
Alumina (Al_2O_3)	39
Magnesia (MgO)	37.7
Spinel ($MgAl_2O_4$)	15.0 ^e
Fused silica (SiO_2)	1.4
Soda-lime glass	1.7
Borosilicate (Pyrex) glass	1.4

Refratários Isolantes

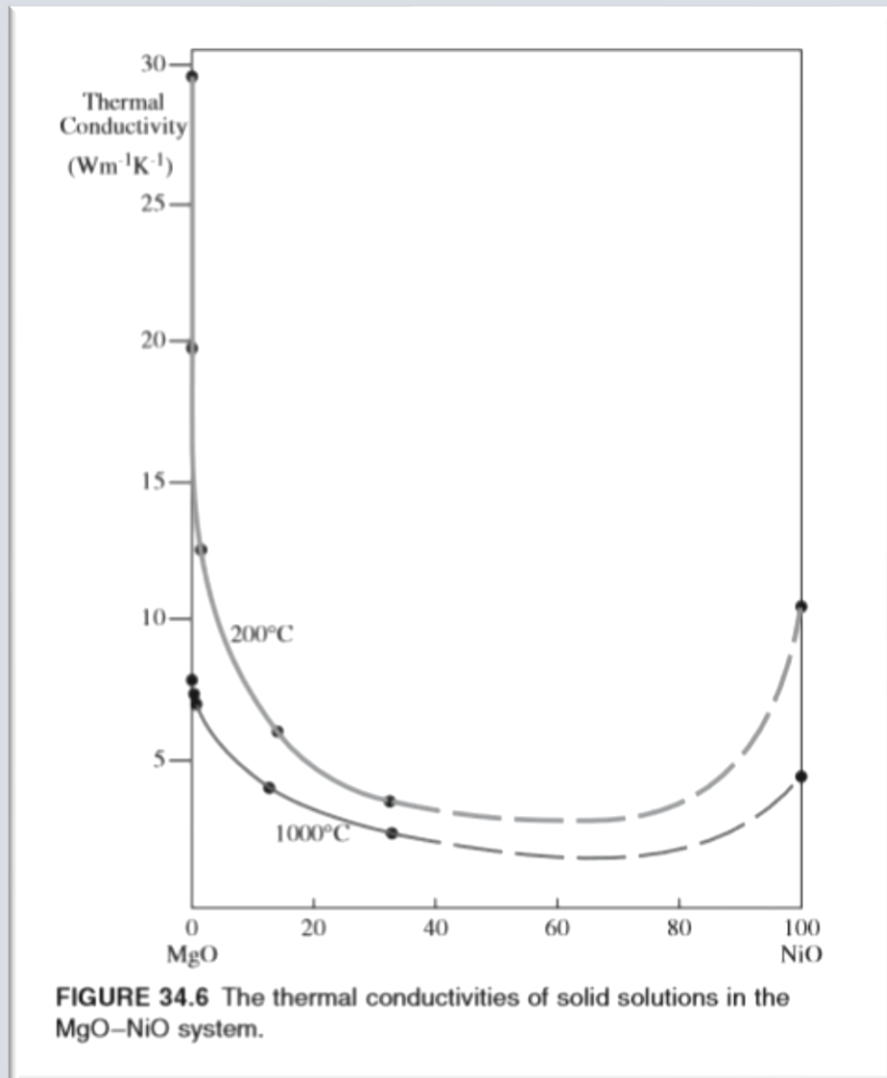


Reduzem consumo de energia



Influence da microestrutura

❖ Impurezas



Variações no
arranjo
atômico local

❖ Porosidade

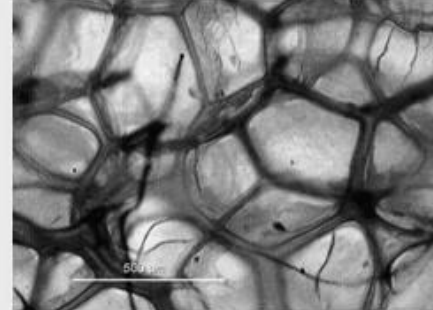
. *Isolante térmicos*)

Presença de vazios *fechados* (não conectados):

- a) Ajudam a espalhar fônons
- b) Porção de material com k baixíssimo
- c) Não contribuem com condução por convecção

Valores de k muito, muito baixos

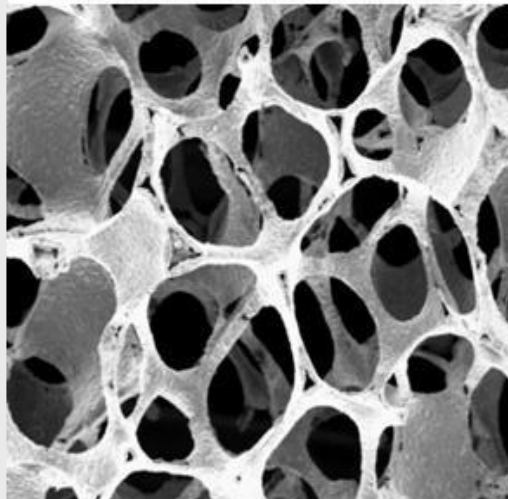
$$k_{\text{ar}} = 0.026 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



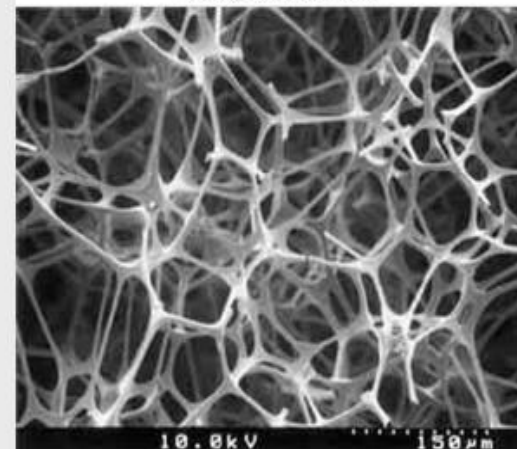
Espuma cerâmica com célula aberta:
filtração de metal líquido



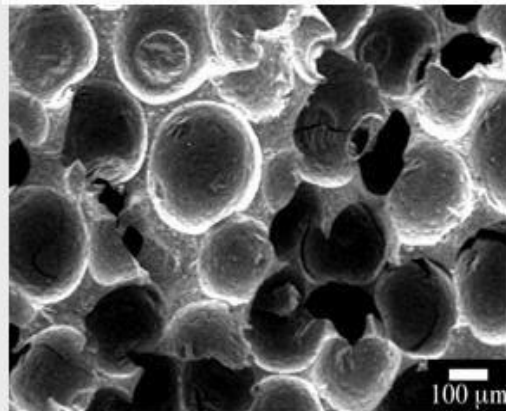
Espuma metálica (isolamento acústico)



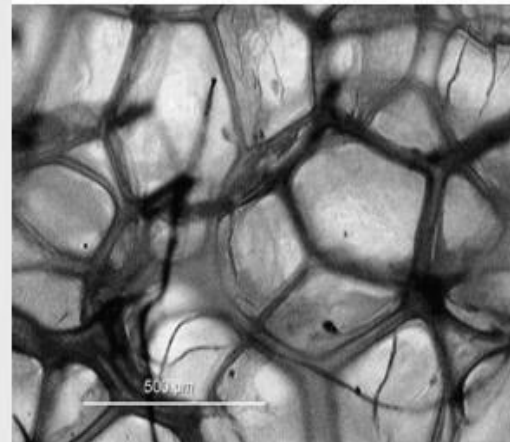
Espuma polimérica com célula aberta:
filtração, esponjas



Espuma cerâmica com célula fechada:
isolamento térmico (~ 1800°C)



Espuma polimérica com célula fechada:
isolamento térmico e acústico (isopor)



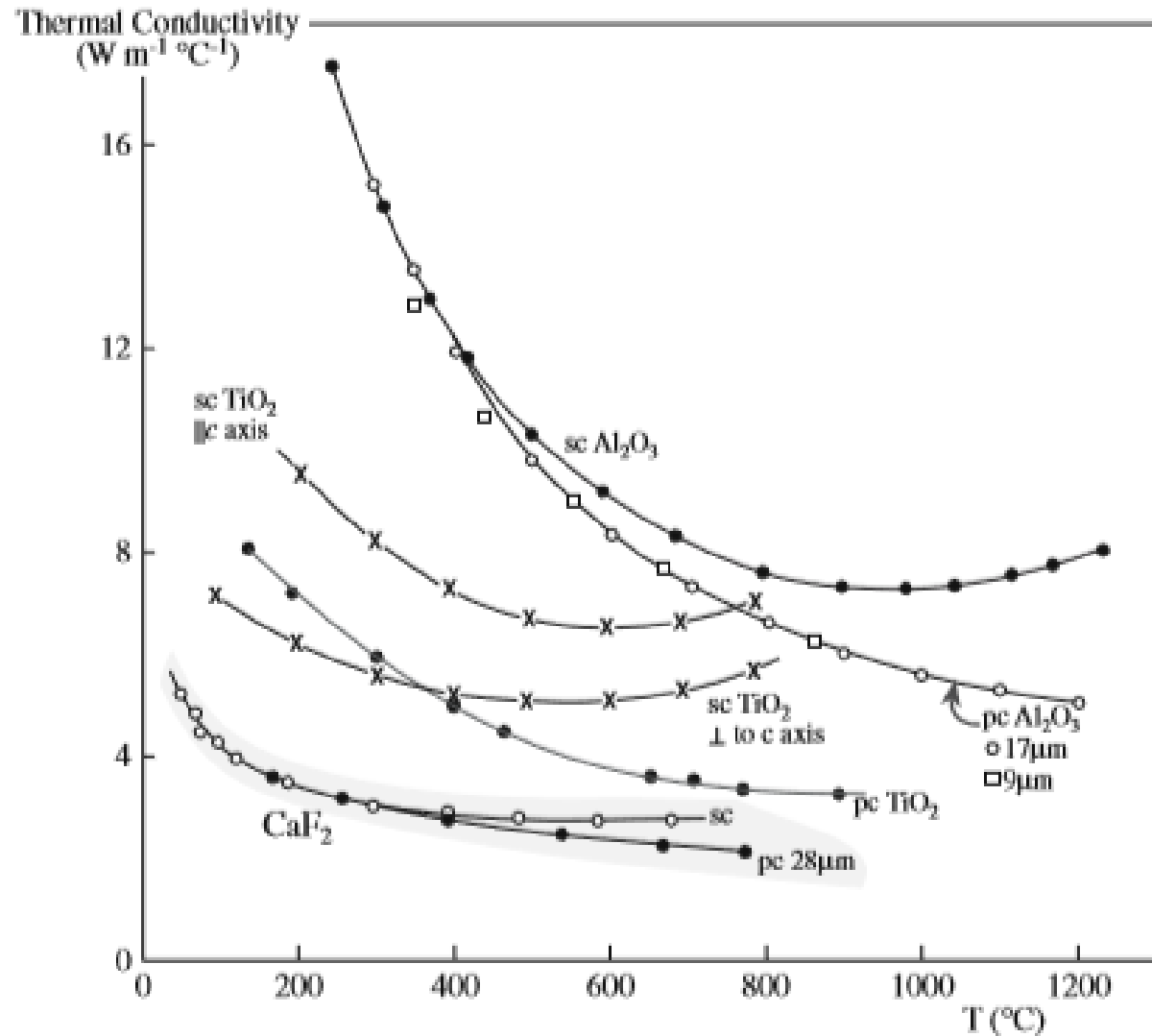


FIGURE 34.7 Comparison of the thermal conductivity of single crystal (sc) and polycrystalline (pc) ceramics.

4. Como os materiais se comportam frente a variações de temperatura?

Tensões térmicas

Tensões térmicas – tensões residuais introduzidas devido a diferenças de expansão e contração que ocorrem em um material devido à variações de temperatura.

$$\sigma = E \cdot \alpha_L \cdot \Delta T$$



$$\alpha_1 > \alpha_2$$



FIGURE 34.17 Stresses generated in a layered structure due to differences in α .

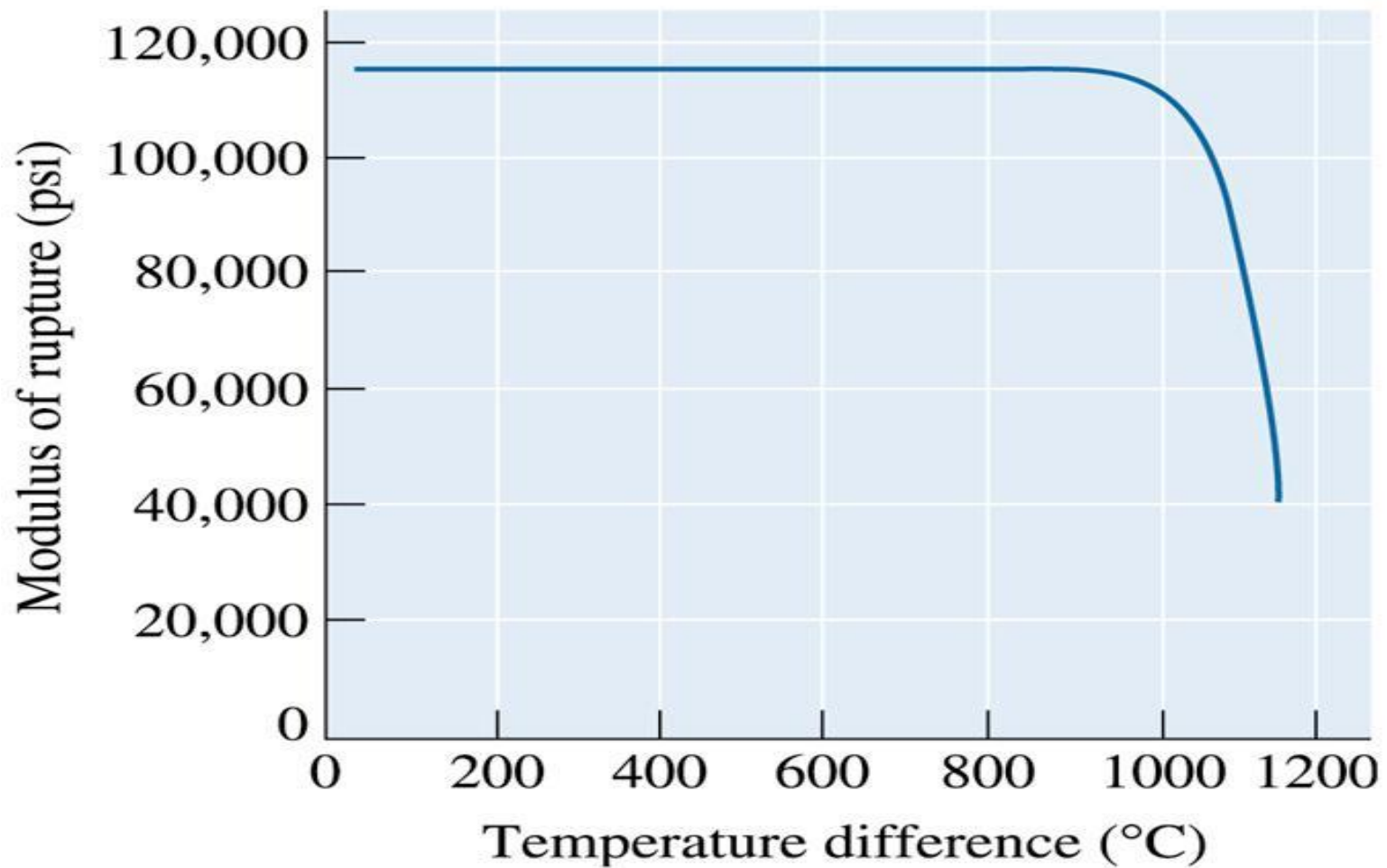
Choque térmico

Propriedade termo-mecânica

- Resistência ao choque térmico – medida da resistência do material à fratura causada pela exposição a uma variação de temperatura

Para cerâmicas:

$$RCT = \sigma_f \cdot k / E \cdot \alpha_L$$



Efeito do choque térmico no módulo de ruptura do sialon