

Propriedades Térmicas de
Materiais Cerâmicos
Microtrincamento Espontâneo

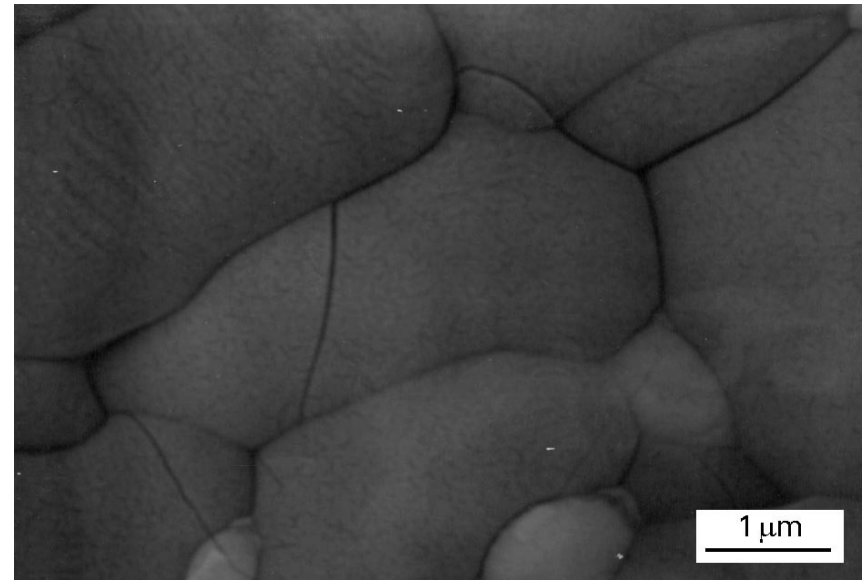
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
Departamento de Engenharia de
Materiais – EESC/USP

- Vimos que a **fratura em materiais cerâmicos** pode ser causada por **tensões térmicas em microestruturas com diferentes fases, com diferentes propriedades térmicas e elásticas** (inclusão em uma matriz, por exemplo, e por **choque-térmico pela mudança abrupta da temperatura**.
- Veremos agora que **trincas também podem surgir espontaneamente na microestrutura de cerâmicas monofásicas e multifásicas**.

- **Choque-térmico pode ser evitado pelo resfriamento lento no material** (durante a fabricação ou uso).
- Por outro lado, **o microtrincamento espontâneo da matriz não pode ser evitado pelo controle da taxa de resfriamento!**

Microtrincamento espontâneo

- Surge devido a tensões residuais (aquelas que permanecem no material mesmo sem a aplicação de nenhuma carga externa), por vários motivos (isolados ou simultâneos):
 1. **Anisotropia de expansão térmica em materiais monofásicos** (em diferentes direções cristalográficas)
 2. **Diferença de expansão térmica em materiais multifásicos**
 3. **Transformações de fase com variação volumétrica** em materiais monofásicos e multifásicos.



JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 33 (1998) 3037-3045

1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- Fases cerâmicas com estrutura atômica **não-cúbica** e **grande anisotropia de expansão térmica**.
- O coeficiente de expansão térmico de materiais cúbicos é isotrópico (não depende da direção) e este microtrincamento portanto não ocorre.
- Ocorre no **resfriamento**, após a sinterização e formação da microestrutura em altas temperaturas.
- Ocorre **ao longo dos contornos de grãos**.
- É **progressivamente menos severo** à medida que o **tamanho de grãos diminui**.
- **Abaixo de um tamanho crítico o microtrincamento deixa de ocorrer**.

1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- Já foi observado em cerâmicas a base de Al_2O_3 , grafite, Nb_2O_5 , e muitas cerâmicas contendo titânia: TiO_2 , Al_2TiO_5 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), Mg_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), etc.

Table 13.2 Thermal expansion coefficients for some ceramic crystals with anisotropic thermal expansion behavior

Material	Normal to c axis	Parallel to c axis
Al_2O_3	8.3	9.0
Al_2TiO_5	-2.6	11.5
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite)	4.5	5.7
CaCO_3	-6.0	25.0
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -spodumene)	6.5	-2.0
LiAlSiO_4 (β -eucryptite)	8.2	-17.6
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)	4.0	13.0
SiO_2 (quartz)	14.0	9.0
TiO_2	6.8	8.3
ZrSiO_4	3.7	6.2

Cuidado com escala e unidade; provavelmente deve ser $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- Novamente é importante compreender a física do fenômeno (isso permite **listar as variáveis que afetam o comportamento do material, e como essas variáveis se relacionam**).
- **Suposições:**
 - grãos cúbicos (seu formato, e não a estrutura cristalina!) de forma que grãos adjacentes, com diferentes coeficientes de expansão térmica α_1 e α_2 ao longo dos eixos x e y , são **arranjados de acordo com a figura (a) ao lado**.
 - $\alpha_1 < \alpha_2$
 - $\alpha_1 = 0$
 - **No resfriamento, se os grãos não estivessem unidos, alcançariam a geometria da figura (b) ao lado.**

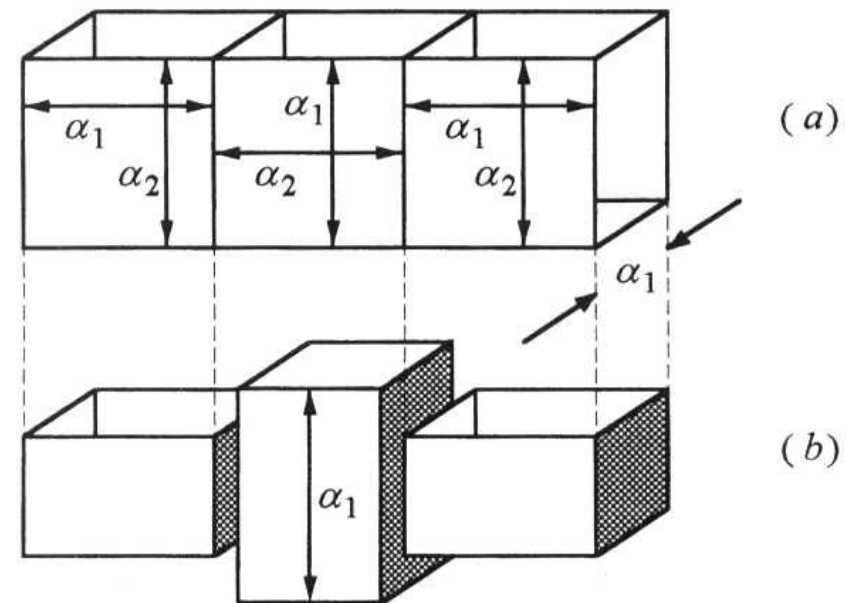


Figura 13.4 Esquema de como a anisotropia da expansão térmica pode levar ao desenvolvimento de tensões térmicas após o resfriamento de um sólido policristalino;

- (a) O arranjo dos grãos antes do resfriamento mostra a relação entre os coeficientes de expansão térmica e os eixos dos grãos.
- (b) Contração dos grãos sem restrição, assumindo que $\alpha_1 = 0$.

1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- No entanto, no resfriamento, **os grãos não contraem sem restrição, pois estão conectados** uns aos outros, acarretando o surgimento de **tensões residuais ao longo dos contornos de grãos**.
- Essa é a tensão que **no limite causa a fratura** (microtrincamento).
- Novamente, fazemos um **balanço de energia**:
- Assumindo **grãos cúbicos** com aresta d , a energia total do sistema é

$$U_{tot} = U_0 - NU_g d^3 + 6Nd^2 G_{c,gb}$$

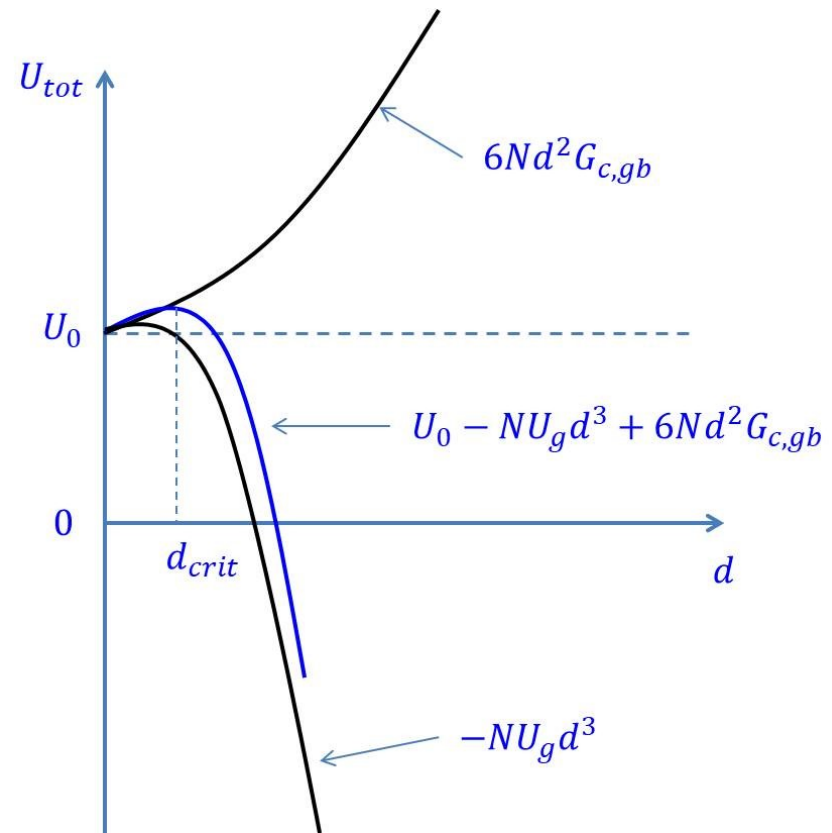
- U_0 = energia do sólido sem microtrincas (no Barsoum está U_s)
- N é o número de grãos aliviando tensões
- U_g = energia elástica armazenada por unidade de volume nos grãos
- $G_{c,gb}$ = tenacidade dos contornos de grãos ($G_{c,gb} = 2\gamma_{gb}$)

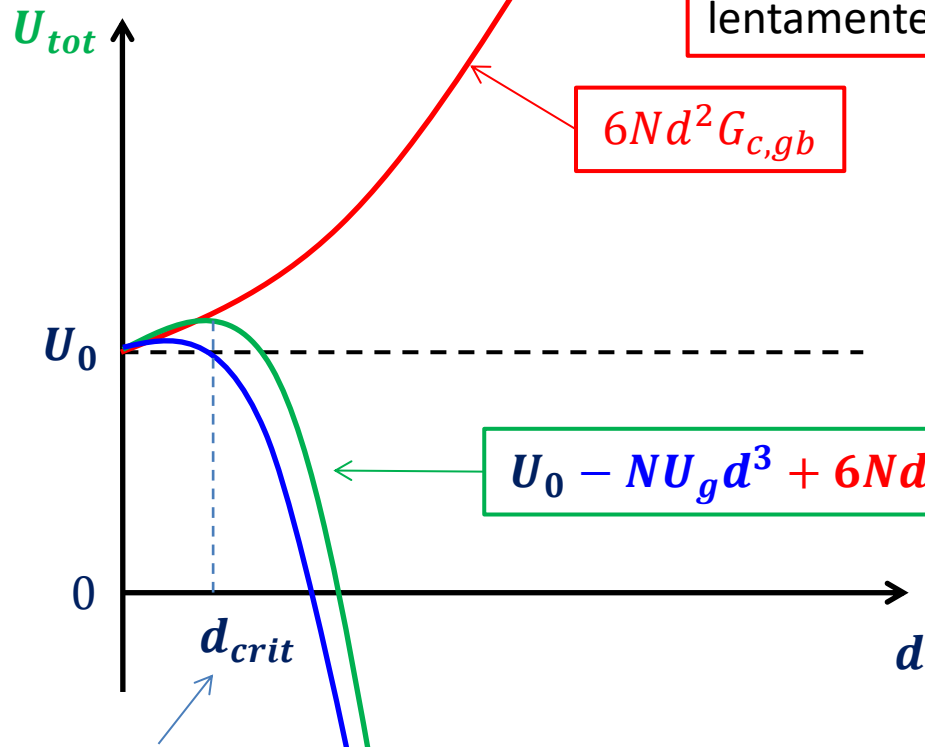
1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- Diferenciamos a expressão anterior em relação a d e igualamos o resultado a zero para encontrar o tamanho máximo de grão que faz os defeitos propagarem:

$$\frac{dU_{tot}}{d(d)} = -N3d^2U_g + 12NdG_{c,gb} = 0$$

$$d_{crit} = \frac{4G_{c,gb}}{U_g}$$





Termo superficial, cresce mais lentamente, variando com d^2

$$6Nd^2 G_{c,gb}$$

$$U_0 - NU_g d^3 + 6Nd^2 G_{c,gb}$$

Energia total, soma de todos os efeitos: no início o termo superficial domina mas depois o efeito volumétrico passa a ser mais importante, a resultante passa por um máximo.

$$-NU_g d^3$$

Termo volumétrico, diminui mais rapidamente, variando com d^3

Derivando U_{tot} , igualando o resultado a zero e resolvendo para d , encontramos d_{crit} , o valor do tamanho de grão abaixo do qual não surgem trincas na microestrutura.

1. Microtrincamento espontâneo por anisotropia de expansão térmica

- Estendendo o argumento para uma inclusão em forma de disco totalmente restrita em uma matriz rígida, Eq. (13.7) do Barsoum, para o caso de dois grãos adjacentes, ou seja, um deles é rígido, obtém-se que aproximadamente:

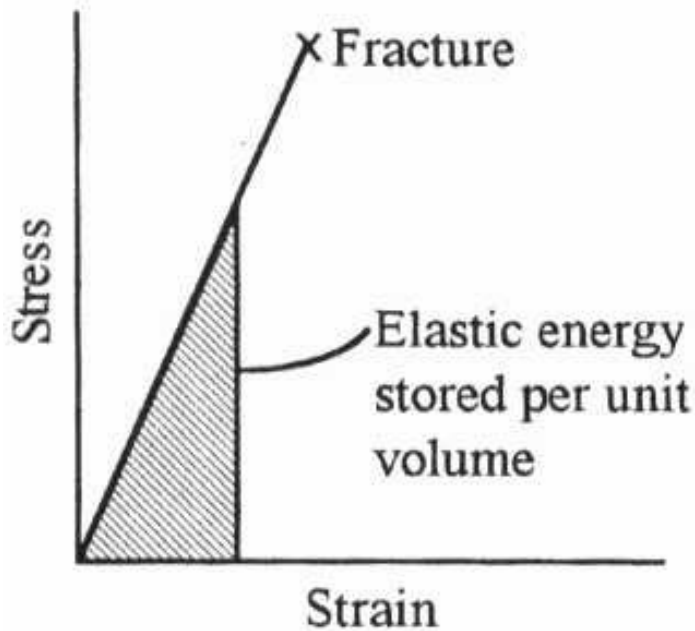
$$\sigma_{th} = \frac{1}{2} Y \Delta\alpha_{max} \Delta T$$

onde $\Delta\alpha_{max}$ é a anisotropia máxima de expansão térmica entre duas direções cristalográficas.

- Substituindo na expressão $U_g = \frac{1}{2} \epsilon \sigma_{th} = \frac{\sigma_{th}^2}{2Y}$
- E na expressão para d_{crit} :

$$d_{crit} = \frac{32G_{c,gb}}{Y\Delta\alpha_{max}^2 \Delta T^2} = cte. \frac{G_{c,gb}}{Y\Delta\alpha_{max}^2 \Delta T^2}$$

Lembrando: como encontrar a energia elástica armazenada



(a)

- Lei de Hooke
$$\sigma = Y\varepsilon$$
- A energia armazenada no regime elástico é a área embaixo da curva tensão vs deformação. No caso, a deformação elástica é causada pela variação abrupta da temperatura, e as tensões geradas são tensões térmicas

- $$U_{elas} = \frac{1}{2} \varepsilon \sigma_{ther} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{ther}^2}{Y}$$

2. Microtrincamento espontâneo devido à **diferença de expansão térmica em materiais multifásicos**

- A derivação da expressão é semelhante à anterior, mas a diferença de expansão térmica é relativa às duas fases presentes:

$$d_{crit} = cte. \frac{G_{c,gb}}{Y \Delta\alpha_{max}^2 \Delta T^2}$$

- **Vejam o arquivo Ohya, Nakagawa & Hamano, J. Amer. Cer. Soc., 70, C184-186 (1987) no Moodle.**
- **E o Ex. 13.8 do Barsoum.**

3. Microtrincamento espontâneo devido à transformação de fase com variação volumétrica em materiais monofásicos e multifásicos

- A tensão residual se deve à variação volumétrica, ou seja, ao invés de $\Delta\alpha_{max}$, a tensão varia com $\frac{\Delta V}{V_0}$
- E a tensão para a qual a energia elástica armazenada é aliviada é aproximadamente:

$$\sigma \approx \frac{Y}{3(1 - 2\nu)} \frac{\Delta V}{V_0}$$