

DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS CERÂMICAS MULTICAMADAS DE ELEVADO DESEMPENHO MECÂNICO – ESTUDO PRELIMINAR

B. R. Pereira, A. L. Luza, D. C. N. Fabris, E. S. Gislon, M. de M. Machado, P. C. Milak, O. R. K. Montedo*

Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

* Av. Universitária, 1105, 88806-000, Criciúma (SC), Brasil
oscar.rkm@gmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados relativos à obtenção de estruturas multicamadas com propriedades mecânicas melhoradas. Para isto, foram empregadas uma composição cerâmica (camada externa) e uma composição vitrocerâmica (camada interna). Todo o conjunto foi conformado por prensagem uniaxial, entretanto a camada intermediária (vitrocerâmicos) foi aplicada por dois métodos: na forma de uma suspensão e na forma de pó. Duas composições cerâmicas com diferentes coeficientes de expansão térmica foram empregadas para gerar tensões residuais após a queima. Estas composições foram preparadas, conformadas, tratadas termicamente e caracterizadas quanto à resistência à flexão a três pontos. O aumento da resistência à flexão foi relacionado ao desenvolvimento de tensões residuais de compressão geradas na interface das camadas. Houve um aumento de resistência mecânica para o material multicamada (43,2 MPa) em relação ao respectivo monolito (35,4 MPa).

Palavras-chave: materiais cerâmicos, estruturas multicamadas, tensões residuais, propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos apresentam defeitos volumétricos ou superficiais resultantes do processamento ou de procedimentos de usinagem, devido à concentração de tensões geradas durante estes processos. Esta concentração de tensões depende da geometria da trinca, de tal forma que a resistência mecânica do material dependerá diretamente do tamanho e do tipo desses defeitos, limitando o uso de cerâmica estrutural em várias aplicações (1).

Recentemente, importantes avanços têm sido obtidos no sentido de se melhorar a tenacidade de cerâmicas estruturais, podendo-se citar a dopagem, o

emprego de fibras e/ou partículas de reforço e, mais recentemente, o projeto arquitetônico de estruturas em camadas (2-12).

Laminados com interfaces fortes, combinadas com excelente resistência à fratura e à tolerância a falhas, podem potencialmente gerar materiais cerâmicos de elevado desempenho. Isto pode ser alcançado por intermédio do controle do nível de tensões residuais nas camadas individuais (2).

Particularmente, compósitos cerâmicos a base de alumina-zircônia e alumina-mulita com uma estrutura em camadas apresentaram, entre outros aspectos, aumento da tenacidade à fratura aparente e absorção de energia, bem como comportamento de falha não catastrófica (7,9-11). Por outro lado, materiais vitrocerâmicos apresentam-se como sérios candidatos no emprego de materiais multicamadas, devido às propriedades mecânicas provenientes de sua microestrutura formada por cristais de tamanho micrométrico dispersos homogeneamente por todo o volume do material.

Dentro deste quadro, têm sido desenvolvidos materiais que exibem uma resistência limite, ou seja, uma tensão abaixo da qual a falha não ocorreria apesar da presença de rachaduras relativamente grandes (9).

Nesta perspectiva, um grande esforço tem sido dispensado na fabricação de laminados com um perfil de tensão residual causado pela incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica (CET) entre as camadas, a transformação fase seletiva e/ou reações químicas (4-9).

De fato, isto pode ser conseguido escolhendo-se as composições das camadas de tal forma que o CTE nas camadas mais internas seja menor do que o das camadas mais externas. Isto gera tensões de compressão e de tração nestas camadas, que dependem da incompatibilidade do CTE, do módulo de Young e da relação de espessuras das camadas (2,3).

Em cada camada, no resfriamento, a deformação total após a sinterização é a soma de um elemento elástico e de um componente térmico. As tensões residuais no caso de uma ligação perfeitamente rígida entre as camadas de um material bicomponente são (5):

$$\sigma_{r1} = \frac{E'_1 E'_2 f_2 (\alpha_{T2} - \alpha_{T1}) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2} \quad (A)$$

e

$$\sigma_{r2} = \frac{E'_2 E'_1 f_1 (\alpha_{T1} - \alpha_{T2}) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2} \quad (B)$$

onde $E_j = E_j/(1 - \nu_j)$, $f_1 = (N - 1) l_1/2w$, $f_2 = (N - 1) l_2/2w$, E_j e ν_j são o módulo elástico e a razão de Poisson dos j -ésimos componentes, respectivamente, l_1 e l_2 são as espessuras das camadas do primeiro e segundo componentes, α_{T1} e α_{T2} são os coeficientes de expansão térmica (CET) do primeiro e segundo componentes, respectivamente, ΔT é a diferença de temperatura entre a temperatura de acoplamento e a temperatura corrente e w é a espessura total da amostra.

Sob certas condições, estas tensões compressivas podem agir como uma barreira à propagação de trincas. Em outros casos, o desvio da trinca na interface de materiais dissimilares e/ou bifurcação da trinca devido às altas tensões de compressão nas camadas internas do compósito resultam em um aumento da tenacidade à fratura e na capacidade de absorção de energia.

Este trabalho preliminar tem como objetivo investigar estruturas cerâmicas multicamadas para obtenção de placas de elevada tenacidade para diversas aplicações, como para a proteção balística e microeletrônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram selecionados uma composição vitrocerâmica do sistema LZSA (A4) reforçada com partículas de alumina (Al_2O_3) para a camada interna (CI), contendo respectivamente 90% e 10% em peso, e uma composição contendo (% em peso) 15% de caulim, 30% de argila plástica, 45% de feldspato e 10% de quartzo para a camada externa (CE). A composição química da frita empregada neste trabalho, obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (modelo Philips PW 2400, Eindhoven, Holanda) e por espectrometria de absorção atômica em chama UNICAM (Solaar 969, Cambridge, Reino Unido), é apresentada na Tabela 1. Para estas composições foram determinados o CTE (dilatômetro modelo DIL 402C, Netzsch, Bayern, Alemanha; 25 a 325 °C, em ar a 20 °C.min⁻¹) a 900 °C e o módulo elástico (E) (Sonelastic®, ATCP – Engenharia Física, São Carlos, Brasil) a 1200 °C.

Tabela 1. Composição química (% em peso) das composições empregadas.

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	ZnO
CE	68,99	23,86	0,00	0,00	5,09	1,6	0,21	0,07	0,16	0,01	0,00	0,00	0,00
CI	59,28	21,03	11,24	5,90	0,55	0,26	0,45	0,15	0,26	0,06	0,66	0,03	0,10

Inicialmente, quantidades apropriadas da composição CE e do compósito vitrocerâmico CI foram preparadas e moídas a úmido em moinho rápido de laboratório (Servitech CT-242, Tubarão, Brasil) por 10 min. Em seguida, cada composição foi secada em estufa de laboratório por 24 h. Após, os pós foram peneirados em peneira de malha 35 mesh e umidificados a 10% em peso. Os pós da composição CE foram, então, rigorosamente pesados (20 g ± 0,01 g) em balança de laboratório e prensados em prensa hidráulica de laboratório a pressão de 300 bar, para obter-se monólitos (5 mm x 20 mm x 120 mm) de referência. Para a obtenção das estruturas multicamadas, dois métodos foram empregados para a aplicação do compósito vitrocerâmico (CI): na forma de pó, empregando-se uma peneira malha 10 mesh para a distribuição homogênea do pó sobre a superfície interna da camada externa (CE, primeira camada prensada) e designado apenas por Tela, e na forma de uma suspensão viscosa aplicada com auxílio de uma esponja, designado por Esponja. A suspensão (método Esponja) foi preparada com a seguinte composição em peso: 20% de plastificante Resicel V/7, 60% do compósito vitrocerâmico e 20% de água. O intuito destes dois métodos era a obtenção de uma camada interna muito fina, porém homogênea. As estruturas multicamadas foram obtidas por prensagem em prensa hidráulica de laboratório a pressão de 300 bar. Apesar dos corpos-de-prova prensados apresentarem a mesma configuração (três camadas), sendo duas externas com a composição CE e uma interna com o compósito vitrocerâmico (CI), três espessuras das camadas externas foram obtidas a partir das seguintes massas: 16 g ± 0,01 g, 20 g ± 0,01 g e 24 g ± 0,01 g. O objetivo era criar diferentes estados de tensões entre as camadas pela variação relativa entre as espessuras das camadas das estruturas multicamadas. Primeiramente, o molde da prensa era preenchido com o pó da composição CE (8, 10 ou 12 g). A seguir, esta camada era compactada a 50 bar. Então, o compósito vitrocerâmico (CI) era

aplicado por um dos dois métodos citados (Tela ou Esponja), com massa de $2,4 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$. Em seguida, a segunda camada externa do pó da composição CE foi aplicada para preencher a cavidade do molde da prensa, respectivamente às massas de 8, 10 ou 12 g. Por fim, os corpos-de-prova (5) de cada configuração foram obtidos por prensagem em prensa hidráulica de laboratório a pressão de 300 bar. Os corpos-de-prova foram, então, secados em estufa de laboratório a $100 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ e sinterizados em forno tipo “*Bottom loading*” (modelo LF0916, Jung, Blumenau, Brasil; $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a $1185 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Após resfriamento, os corpos-de-prova foram caracterizados com relação à resistência à flexão a três pontos (MRF) em uma máquina universal de ensaios mecânicos (modelo DL 10000, EMIC, São José dos Pinhais, Brasil).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições CE e CI foram escolhidas por apresentarem valores de CTE e módulo elástico (E) adequados para este estudo, conforme mostrado na Tabela 2. Para a camada externa (CE) foi escolhida uma composição porcelânica de elevados E e CET, enquanto que para a camada interna (CI) foi escolhido um compósito de baixos E e CET, já investigado anteriormente. A Tabela 2 apresenta os valores das tensões residuais previstas a partir das equações A e B. Observa-se nesta tabela que CE estaria em baixa tensão de tração, enquanto que CI estaria em forte tensão de compressão. Para isto, a temperatura de acoplamento (ΔT) foi encontrada ser $650 \text{ }^\circ\text{C}$, o coeficiente de Poisson igual a 0,22 e o número de camadas (n) igual a 3.

Tabela 2. Tensões residuais entre as composições investigadas estimadas pelas equações A e B.

Composições	α ($\times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	E (GPa)	t (m)	σ
CE	74	66,5	0,003	9
CI	22	25,2	0,0004	-106

As estimativas de tensão residual apresentadas na Tabela 2 foram confirmadas pelos valores de resistência à flexão a três pontos (MRF), Figura 1. A Figura 1 mostra os resultados de MRF para as configurações estudadas.

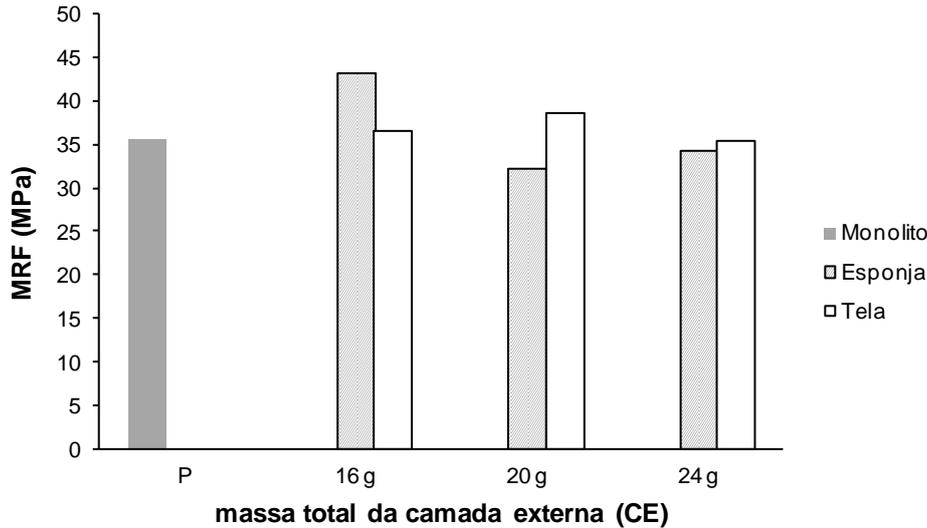


Figura 1. Resistência mecânica a flexão (MRF) para o monólito (P) e para as configurações multicamadas estudadas.

A Figura 1 mostra que os valores de MRF dos corpos de prova, cuja camada interna foi aplicada pelo método da tela, foram de mesma ordem de grandeza do monólito, para as três massas empregadas para obtenção de CE. Apesar do cuidado empregado na aplicação de CI em relação à homogeneidade, é provável que micro-heterogeneidades tenham ocorrido.

Por outro lado, para a técnica da esponja, a massa total de 16 g para CE apresentou uma elevação considerável do MRF (43,2 MPa) em relação ao valor do monólito (35,4 MPa). Este aumento observado, superior a 20%, está relacionado à presença da camada interna e das tensões intercamadas previstas pelas equações A e B.

CONCLUSÃO

Um estudo preliminar para se avaliar o aumento na resistência à flexão de um material multicamada em relação ao respectivo monólito foi realizado. Uma composição porcelânica e um compósito vitrocerâmico com valores de coeficiente de expansão térmica e de módulo de elasticidade foram escolhidas para compor as camadas externa e interna, respectivamente. As composições foram preparadas e prensadas, intercalando-se as composições para se obter as estruturas multicamadas e, por fim, tratadas termicamente, obtendo-se corpos cerâmicos que foram caracterizados posteriormente. Os resultados obtidos mostraram que a

estrutura multicamada formada pelo compósito contendo 15% de caulim, 30% de argila plástica, 45% de feldspato e 10% de quartzo, na camada externa, elevou a resistência à flexão de 35,4 (monolito) para 43,2 MPa com o material multicamada (aumento de 21,9%), demonstrando potencial para diversas aplicações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) CHAN, H. M. Layered Ceramics: Processing and Mechanical Behavior. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.27, p.249-82, 1997.
- (2) LUGOVY, M.; SLYUNYAYEV, V.; ORLOVSKAYA, N.; BLUGAN, G.; KUEBLER, J.; LEWIS, M. Apparent fracture toughness of Si₃N₄-based laminates with residual compressive or tensile stresses in surface layers. *Acta Mater.*, v.53, p.289-296, 2005.
- (3) RAO, M. P.; RÖDEL, J.; LANGE, F. F. Residual Stress Induced R-Curves in Laminar Ceramics That Exhibit a Threshold Strength. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.11, p.2722-24, 2001.
- (4) ORLOVSKAYA, N.; KUEBLER, J.; SUBBOTIN, V.; LUGOVY, M. Design of Si₃N₄-based ceramic laminates by the residual stresses. *J. of Mater. Sci.*, n.40, p.5443-5450, 2005.
- (5) ORLOVSKAYA, N.; LUGOVY, M.; SUBBOTIN, V.; RADCHENKO, O.; ADAMS, J.; CHHEDA, M.; SHIH, J.; SANKAR, J.; YARMOLENKO, S. Robust design and manufacturing of ceramic laminates with controlled thermal residual stresses for enhanced toughness. *J. of Mater. Sci.*, n.40, p.5483-5490, 2005.
- (6) KIEFER, T.; MOON, H.; LANGE, F. F. Compressive Surface Layer to Avoid Edge Cracking in Laminar Ceramic Composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.88, n.10, p.2855-2858, 2005.
- (7) BERMEJO, R.; TORRES, Y.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios. *Acta Mater.*, n.54, p.4745-4757, 2006.
- (8) SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; GURAUSKIS, J.; BAUDÍN, C. Processing of Al₂O₃/Y-TZP laminates from water-based cast tapes. *Composites: Part B*, n.37, p.499-508, 2006.

(9) BERMEJO, R.; TORRES, Y.; BAUDÍN, C.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; PASCUAL, J.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Threshold strength evaluation on an Al₂O₃–ZrO₂ multilayered system. J. of the Eur. Ceram. Soc., n.27, p.1443-1448, 2007.

(10) BERMEJO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; LLANES, L.; BAUDÍN, C. High-temperature mechanical behaviour of flaw tolerant alumina–zirconia multilayered ceramics. Acta Mater., n.55, p.4891-4901, 2007.

(11) BERMEJO, R.; TORRES, Y.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Fatigue Behavior of Alumina–Zirconia Multilayered Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v.91, n.5, p.1618-1625, 2008.

(12) NICOLAIDIS, I.; GURAUSKIS, J.; BAUDÍN, C.; MORENO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. Forming of Ceramic Laminates Comprising Thin Layers of a Few Particles. J. Am. Ceram. Soc., v.91, n.7, p.2124-2129, 2008.

DEVELOPMENT OF MULTILAYER CERAMIC STRUCTURES OF HIGH MECHANICAL PERFORMANCE – A PRELIMINAR STUDY

ABSTRACT

This work presents results related to the obtainment of multilayer structures with improved mechanical properties. For this, it was used a ceramic composition (external layer) and a glass ceramic (internal layer). The entire assembly was compacted by uniaxial pressing, however the intermediate layer (glass ceramic) was applied by means of two methods: in the form of a suspension and in powder form. Two ceramic compositions with different coefficients of thermal expansion were used to generate residual stresses after firing. These compositions were prepared, shaped, heat treated, and characterized by three point flexural strength. The increase in flexural strength was related to the development of compressive residual stresses generated at the interface of the layers. There was an increase in mechanical strength for the multilayer structure (43.2 MPa) compared to the respective monolith (35.4 MPa).

Key-words: ceramics, multilayer structures, residual stresses, mechanical properties.