

MATERIAIS DE ENGENHARIA - (SEM 5908) -

Aula 10 – Manufatura de Materiais Cerâmicos

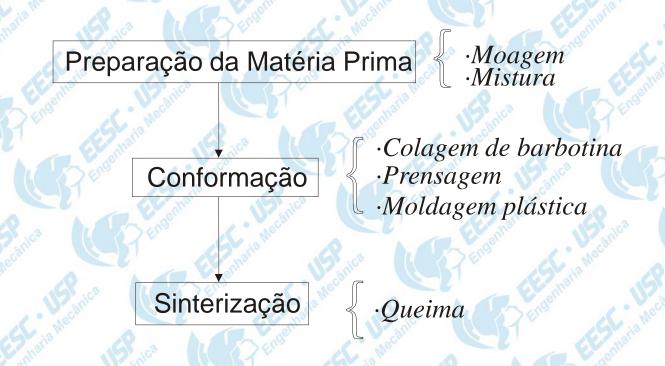
Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan





Processamento

Devido ao alto ponto de fusão e elevada fragilidade dos materiais cerâmicos, o processo de moldagem muitas vezes é inviável. Utiliza-se então o processo de sinterização







Cerâmica - formulação

Em geral produtos cerâmicos são obtidos à partir de uma composição de matérias primas cerâmicas.

Objetivos: Conferir propriedades desejadas Diminuir custos de processamento

MATERIAS PRIMAS

- -Sílica: (quartzo, tridimita, cristobalita e vidro de sílica).
- -Argilos Minerais: (caulim, argila, montimorilonita).
- ·Mulita: 3Al₂O₃.2SiO₂.
- -Alumina: Al_2O_3 - α (Corundum).
- -Carbeto de Silício: SiC (Carborundum).
- ·Zircônia: ZrO₂.
- -Magnésia: MgO.
- -Feldspato.





Formulação de massas cerâmicas

A composição química de uma mistura de matérias primas pode ser obtida pela média ponderada do teor de cada óxido presente em cada matéria prima

A B C

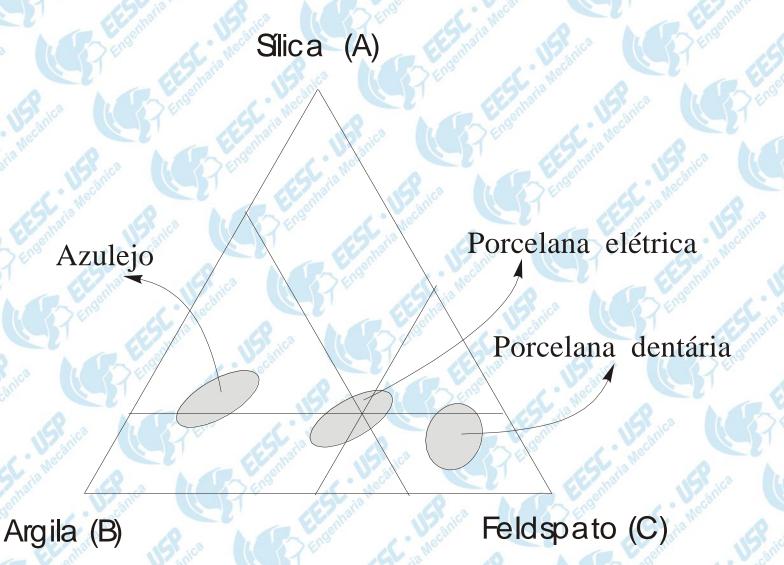
$$%SiO_2$$
 = 99,2 x 0,2 + 67,0 x 0,3 + 65,0x0,5 = 72,44
 $%AI_2O_3$ = 0,0 x 0,2 + 19,5 x 0,3 + 34,5x0,5 = 23,10
 $%Na_2O \in K_2O$ = 0,8 x 0,2 + 13,5 x 0,3 + 0,5x0,5 = 4,46

A= sílica B= feldspato C= argila





Diagrama triaxial







Transformações térmicas

Estado de Equilíbrio: é o estado de menor energia livre. Qualquer sistema tende a buscar o equilíbrio.

Reações Químicas Equilíbrio Físicas

Reações Químicas -> Forma um novo composto com diferente composição.

São influenciadas pela pressão, ambiente.

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$$

Reações Físicas -> mudanças de fases, volume, forma, propriedades. São influenciadas pelo contato (liberdade de movimentos (gases), área superficial, tamanho de partículas)



Reações químicas

- a) Sólido-Sólido \rightarrow MgO + Al₂O₃ \rightarrow espinélio 2CaO + SiO₂ \rightarrow 2CaO.SiO₂
- b) Sólido-Líquido → formação de eutético
- c) Sólido-Gás -> reação com o gás do ambiente ou dissociado
- d) Líquido-Líquido → formação de vidro
- e) Líquido-Gás -> vidros com componentes voláteis





Reações Químicas - tipos

a) Combinação direta: 2 ou mais substâncias reagem formando
 1 componente

Mg +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂ \rightarrow MgO
2CaO + SiO₂ \rightarrow 2CaO.SiO₂

- b) Reações por deslocamento: Mg + 2HCl → MgCl₂ + H₂
- c) Troca mútua: $CaSO_4 + Na_2CO_3 \leftrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$
- d) Rearranjo: (incomum) formação de uréia a partir de cianato de amônio (CN)O(NH)₃ → N₂H₄(CO)
- e) Dissociação: qualquer material que tenha água estrutural. (caulim, argila, bauxita, carbonatos)





Reações Químicas – fatores que influenciam

- a) Composição: a unidade ou reatividade depende da composição (eximpurezas)
- b) Tamanho de partículas: contato (superfície específica)
- c) Temperatura
- d) Tempo
- e) Pressão mecânica
- f) Atmosfera
- g) Pressão de vapor
- h) Superfície
- i) Tensão superficial: alta tensão → minimiza a região de contato baixa tensão → molha o sólido





Reações Químicas – fatores que influenciam

- j) Estrutura e propriedades cristalográficas: em reações no estado sólido as principais reações ocorrem por difusão
- k) Viscosidade
- I) Solubilidade: > solubilidade → > reação
- m) Ação seletiva: em vários materiais algumas reações são maios propensas (afinidade, composto insolúvel)
- n) Catalizadores: facilitam as reações (físico-químicas) mas não fazem parte do processo. (normalmente < 1%)
- o) Condutividade térmica
- p) Luz
- q) Mudanças de estado: eutético
- r) Quantidade relativas dos reagentes





Diagramas de fase

São representações gráficas no qual fases em equilíbrio estão presentes no material em várias temperaturas, composições e pressões.

Diagramas de fases são Diagramas de Equilíbrio

A *fase* é definida como a região em um sistema no qual as propriedades e composição são espacialmente uniformes.

Tipicamente um diagrama de fase mostra:

- As fases presentes no equilíbrio;
- A composição das fases presente em um determinado tempo durante o aquecimento e resfriamento;
- A fração de cada fase presente;
- A faixa de solubilidade de um elemento ou componente em



Definições e conceitos básicos

- Componente: espécies quimicamente reconhecidas (ex: Fe e C no aço carbono, H₂O e NaCl na água salgada);
- Fase: porção quimicamente homogenia de uma microestrutura; região de composição uniforme e estrutura cristalina;
 - -Não confunda fase com grão. Uma simples fase no material pode conter muitos grãos, contudo, um simples grão consiste de uma única fase.
 - Uma fase pode conter um ou mais componentes.
- Sistema: uma série de possíveis ligas, compostos e misturas;
- Solvente: principal componente em uma solução;
- Soluto: componente minoritário.





Which of the following is/are components of a phase?

- a) Brass, Copper, Zinc;
- b) Copper only;
- c) Zinc only;
- d) Both Copper and Zinc;





Regras de fase

Para a condição de equilíbrio são apresentadas restrições de graus de liberdade F que um sistema pode possuir.

Regra de fase

$$F = C + 2 - P$$

J.W.Gibbs

onde:

F = graus de liberdade;

 $C = n^0$ de componentes;

P = número de fases presentes.

O número de fase P é o número de fases fisicamente distintas, em princípio, porções mecanicamente separadas do sistema.

Difração de Raio X – método mais apropriado para identificação.





Sistemas de um Único Componente

$$F = C + 2 - P$$

$$C=1 \Rightarrow F=2$$

Para definir completamente o sistema, ambas: pressão e temperatura devem ser especificadas.

Se duas fases estão presentes ⇒ F=1, pressão ou temperatura precisam ser especificadas, mas não ambas.

Exemplo:

- ✓ A água, na pressão de 1 atm água (liq) e gelo podem existir em uma única temperatura (O°C)
- ✓ No ponto tríplice, três fases coexistem, e não há graus de liberdade, ou seja ocorrem em uma única pressão e temperatura.



Uma substância de simples fase quando aquecida ou resfriada pode apresentar um número de transformações polimórficas.

Polimorfismo: são diferentes modificações cristalinas de uma mesma substância química

Zircônia (ZrO₂)

Sobre pressão de 1 atm

Monoclínica \rightarrow tetragonal \rightarrow cúbica \rightarrow líquida 1170°C 2370°C 2680°C

Titanato de Bário (BaTiO₃)

romboédrico → ortorrômbico → tetragonal → cúbico

-90°C 130°C





Sistemas Binários

São sistemas constituídos de dois corpos e são identificados três variáveis: temperatura, pressão e composição.

- ✓ mútua solubilidade e formação de solução sólida;
- ✓ solubilidade sólida parcial sem formação de fase intermediária;
- ✓ solubilidade sólida parcial com formação de fase intermediária.





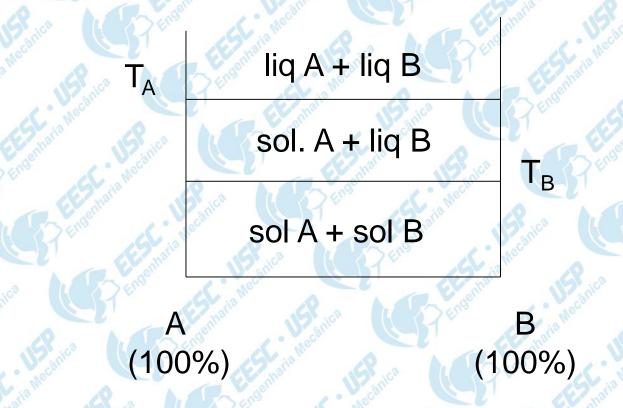
At certain temperature the maximum concentration of solute atoms that dissolve in solvent to form solid solution, this condition is called:

- a) Solubility;
- b) Formation of phase;
- c) Solubility limit;
- d) Formation of super saturated solution;





Situação 01 – Componentes imiscíveis nos estados líquido e sólido

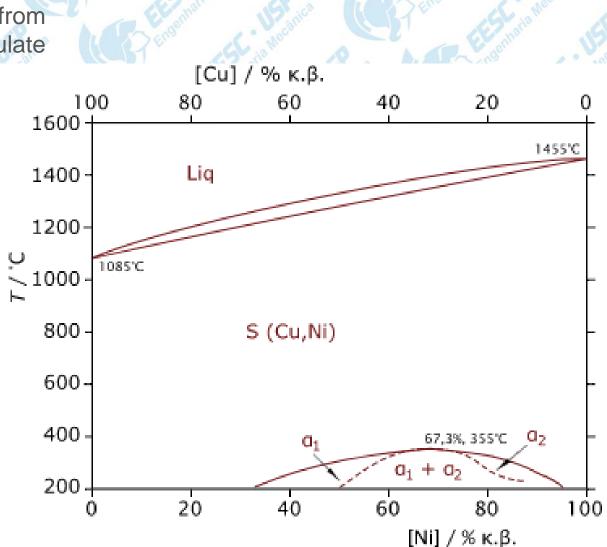




A 53% Ni Cu-Ni alloy is cooled from liquid state to 1300°C. Calculate the % of liquid and solid at 1300



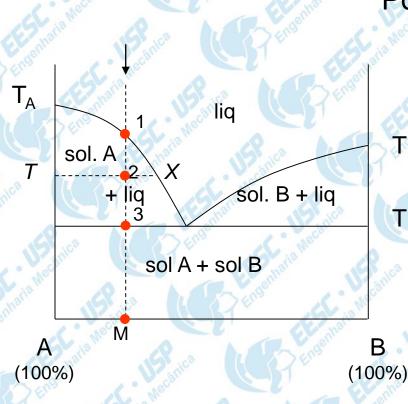
- b) 38, 62
- c) 35, 65
- d) 65, 35







Situação 02 - Componentes miscíveis nos estados líquido mas imiscíveis no estado sólido



Ponto 1: cristalização de A

2: crist. A (liq rico em B)

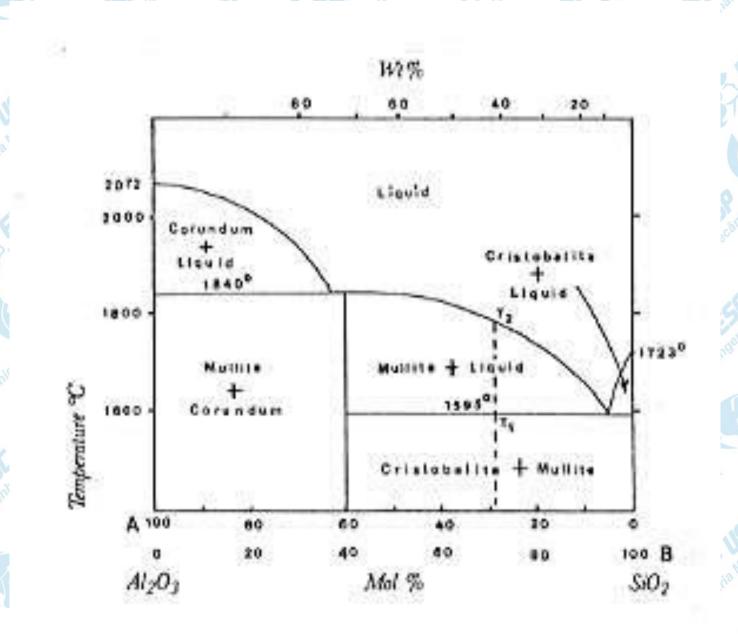
3: <T_F início e fim da cristalização de B, termina a cristalização de A.

 T_{F}

 $\% \ liq = \frac{2T}{\overline{XT}}$ Ponto 2:

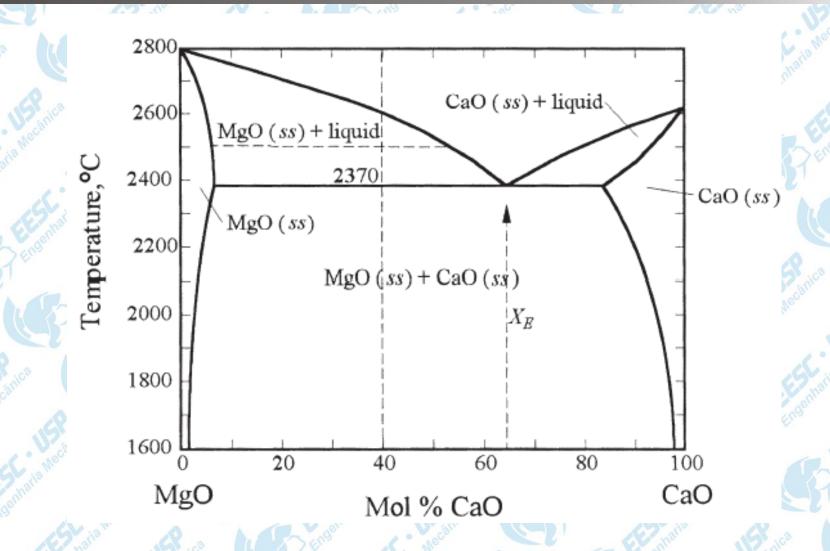
% sol
$$A = \frac{\overline{2X}}{\overline{XT}}$$









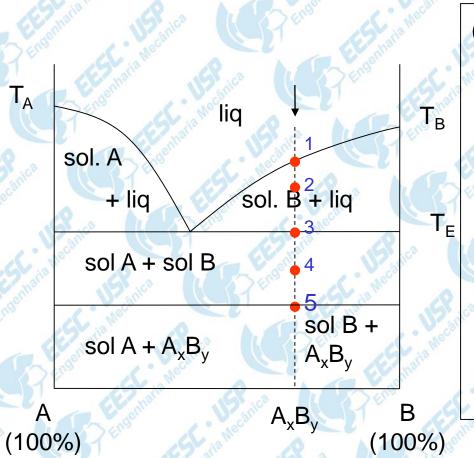


 A temperatura de eutético refere-se ao ponto de intersecção que representa a menor temperatura no qual um líquido pode existir.



Situação 03 – Formação de Composto

a) Composto se decompõe abaixo de T_E (T<T_E)



Caminho da cristalização

Pto 1: início da cristalização de B

Pto 2: crist. de B

Pto 3: fim de liq., final da crist. B e início e fim da crist. A.

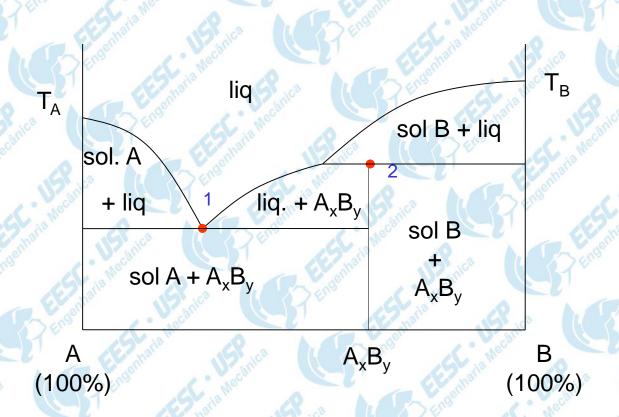
Pto 4: não ocorre cristalização, zona de interação de sólidos

Pto 5: reação de A+B para a formação do composto AxBy



Situação 04 - Formação de Composto

a) Composto se decompõe a (T>T_E)



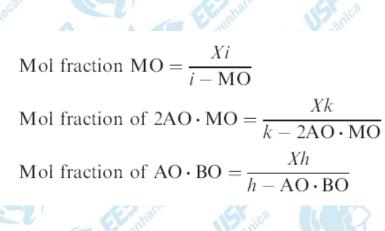
Pto 1: Liq \rightarrow sol. + sol.

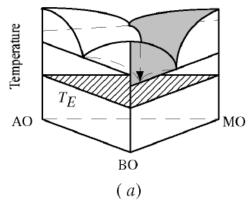
Pto 2: Liq → sol. + liq

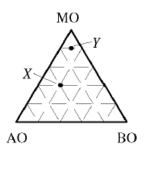


Diagramas ternários

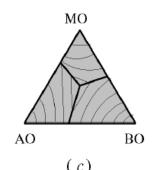
Diagramas ternários relatam as fases e as temperaturas em sistemas de três componentes, e as 4 variáveis consideradas são: temperatura, pressão e concentração de dois componentes (a concentração do terceiro é resultante das duas já fixadas)

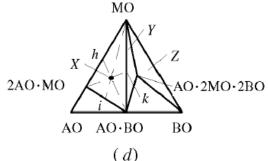






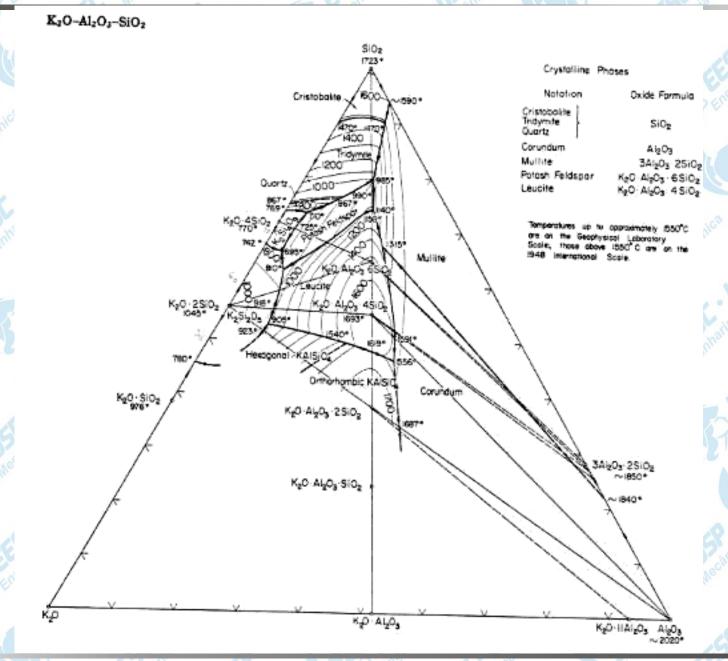
(b)













Moagem e mistura cerâmica

Moagem pode ser entendida como o processo de redução do tamanho de partículas por meio de forças mecânicas. Tem um papel importante no processamento de pós finos e quimicamente homogêneos, pois é através desse processo que se torna possível a obtenção de novos materiais com propriedades melhoradas.





Moagem - tipos de moinho

Dentre as técnicas mais usuais encontram-se a do moinho de bolas, o moinho vibratório, o moinho de atrito, o método de classificação a ar, o método da precipitação, o método à laser e o método à plasma

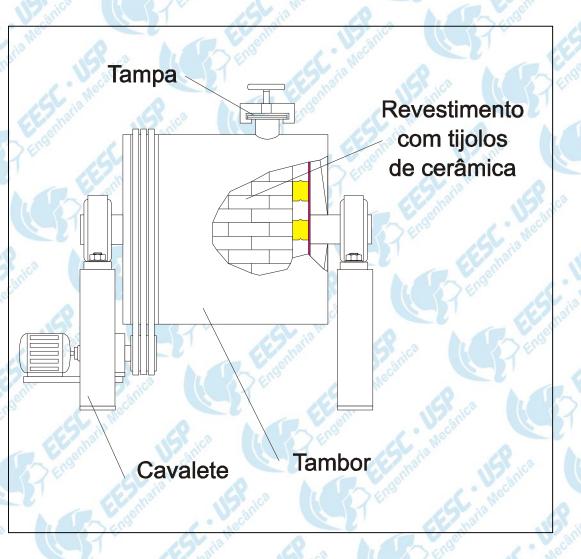
Basicamente o processo de moagem consiste dos seguintes estágios:

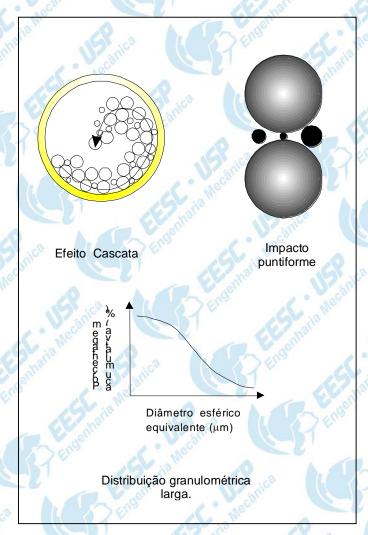
- a) redução do tamanho de agregados por moagem;
- b) fratura de partículas individuais, formação de defeitos e mudanças internas nas partículas durante moagens longas;
- c) reaglomeração durante períodos muito longos de moagem.





Moinho de bolas

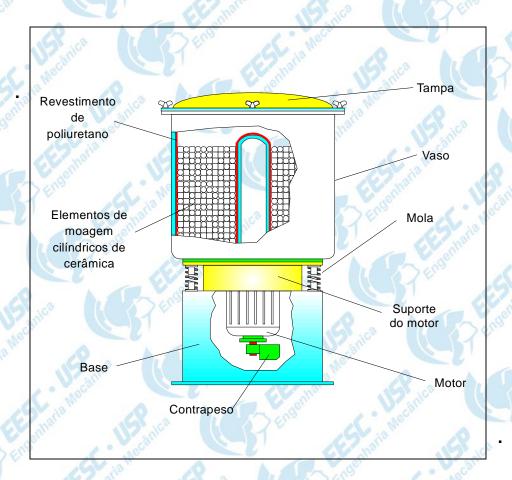


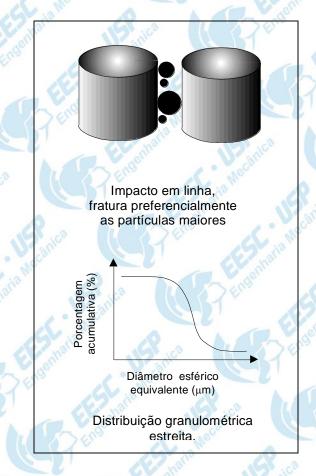






Moinho vibratório









Barbotina: Suspensão coloidal que descreve movimento Browniano

Colóide: um sistema microscopicamente heterogêneo onde um componente tem dimensões entre as das moléculas e da areia

Tamanho típico: 1nm a 1 mm

Em suspensão as partículas coloidal descrevem o movimento Browniano

Quando elas se encontram umas as outras, o balaço de forças atrativas e repulsivas determinam a estabilidade das suspensões. Se forças repulsivas forem suficientes para balancear as forças atrativas e as interações de Van der Waals, a suspensão coloidal é dita como estável.

Floculação: agregação reversível

Coagulação: agregação irreversível





Defloculação

Pós em suspensão em um líquido se aglomeram espontaneamente, a menos que sejam utilizados de defloculantes que criam cargas repelentes em duplas camadas ou por impedimento físico.

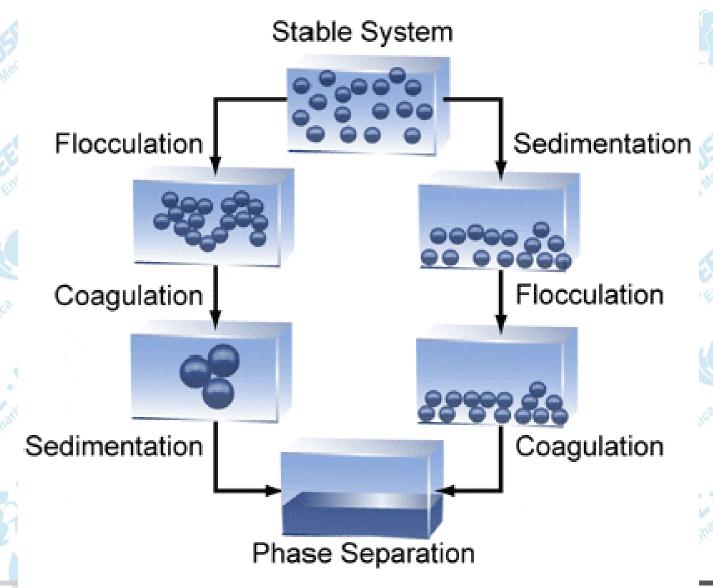
O governo das suspensões é definido por três forças:

- ·Sedimentação: gravidade (massa e tamanho da partícula);
- •Repulsão Eletrostática: carga superficial;
- Atração de Van der Waals.

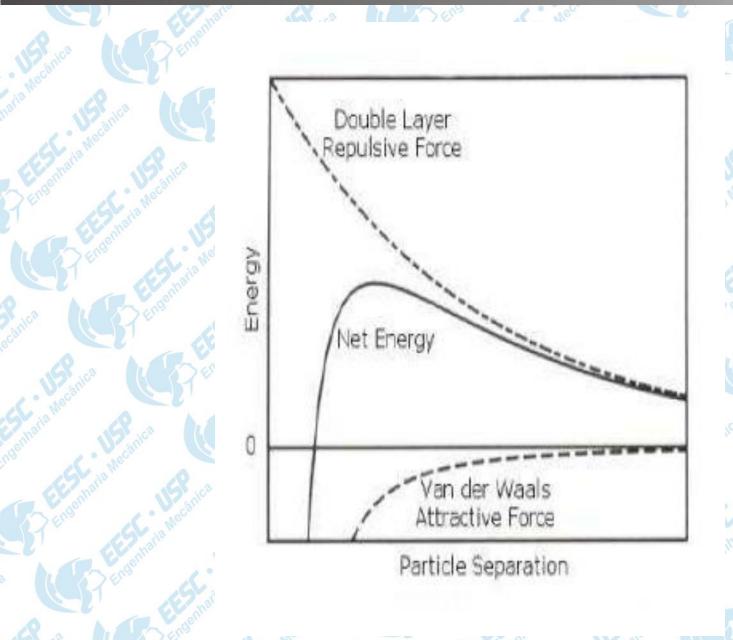




Estabilidade dos suspensões







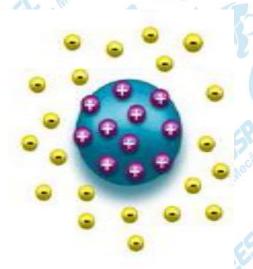




Estabilização

Repulsão estérica - Envolve a adição de polímeros na superfície das partículas prevenindo o contato entre elas. Se adsorver polímero suficiente uma superfície de revestimento manterá as partículas separadas por repulsão estérica.

Estabilização de carga ou Eletrostática - isto é o efeito da interação de partículas devido a distribuição de espécies carregadas no sistema.



Electrostatic stabilization







Estabilização estérica

A estabilização estérica é obtida pelo anexação de longas cadeias poliméricas nas partículas coloidais. Então, quando as partículas se aproximarem uma das outras (por exemplo devido ao movimento Browniano), a interpenetração é limitada pela cadeia polimérica ocasionando em uma repulsão efetiva.

Vantagens:

- a) A repulsão inter-partícula não depende da concentração de eletrólito;
- b) Efetivo em ambos meio aquoso e não-aquoso;
- c) Efetivo sobre uma larga faixa de concentração coloidal, contudo é mais efetiva em baixas concentrações.



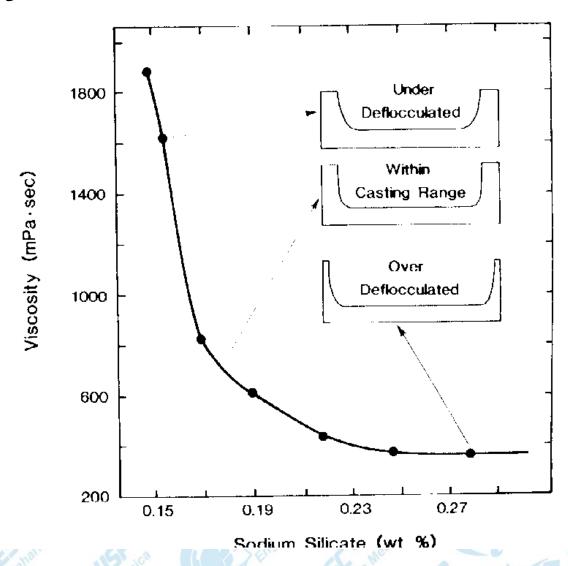


Defloculantes

Poly-eletrólitos: poliacrilato de amônio



Defloculação



Reed, 1995





Ligantes

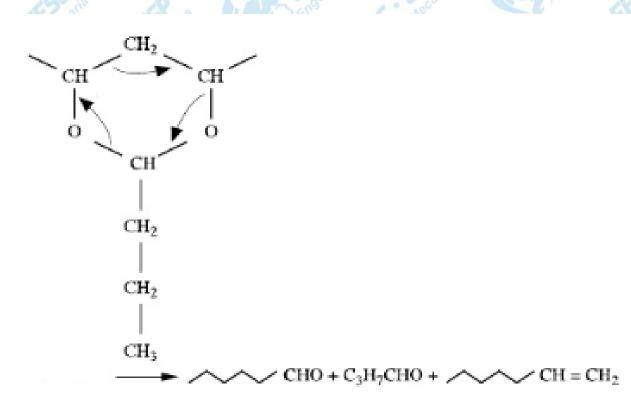


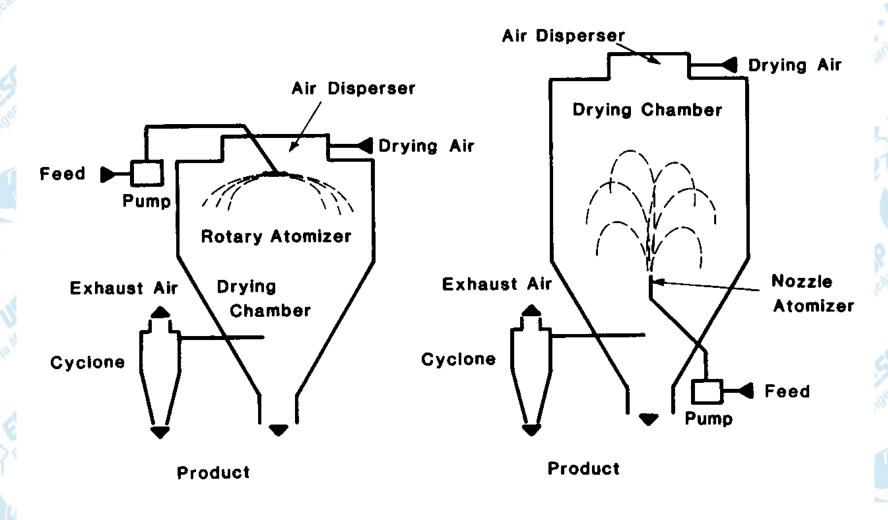
Figure 5.39. Example of the rupture of vinyl polyvinyl butyral chains (PVB) during debinding [BAK 83]







Secagem e aglomeração

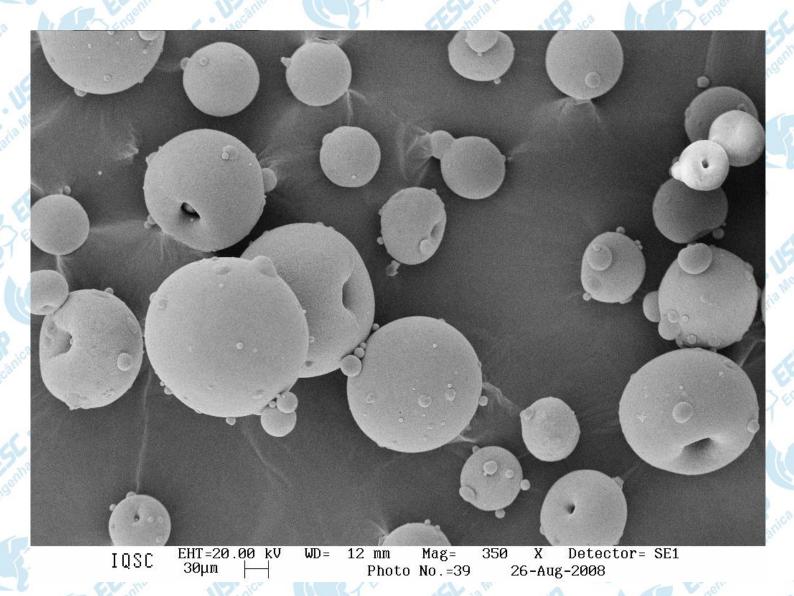


Co-current

Mixed Flow



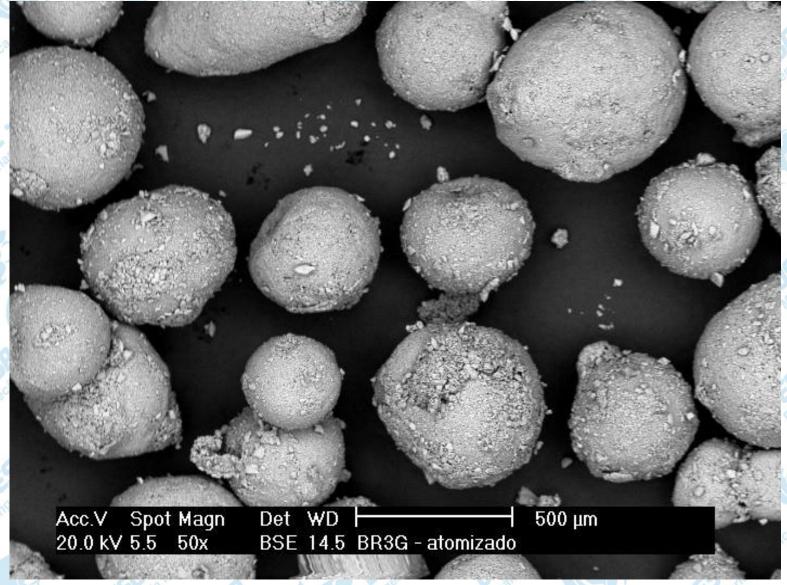




Grânulos no Spray Drier de pó de Alumina 0,5μm (autor)



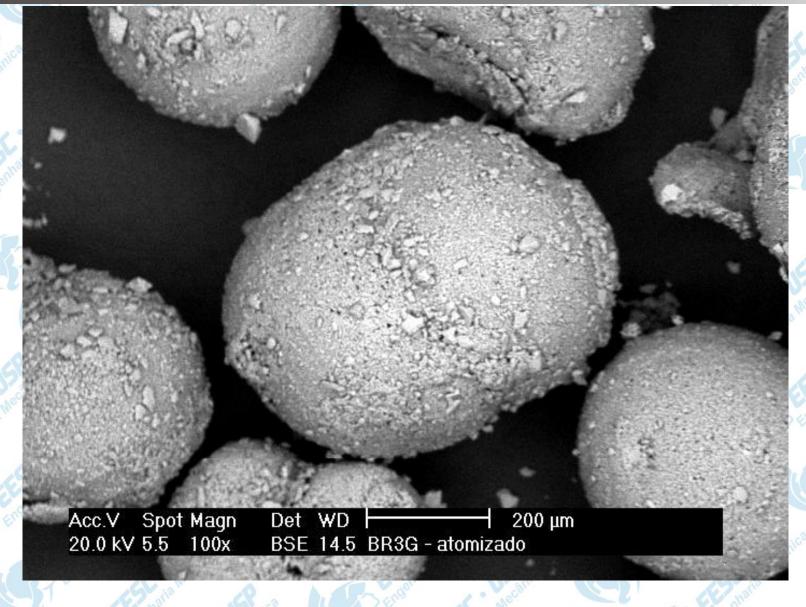




Pó spray – Vidro BR3G

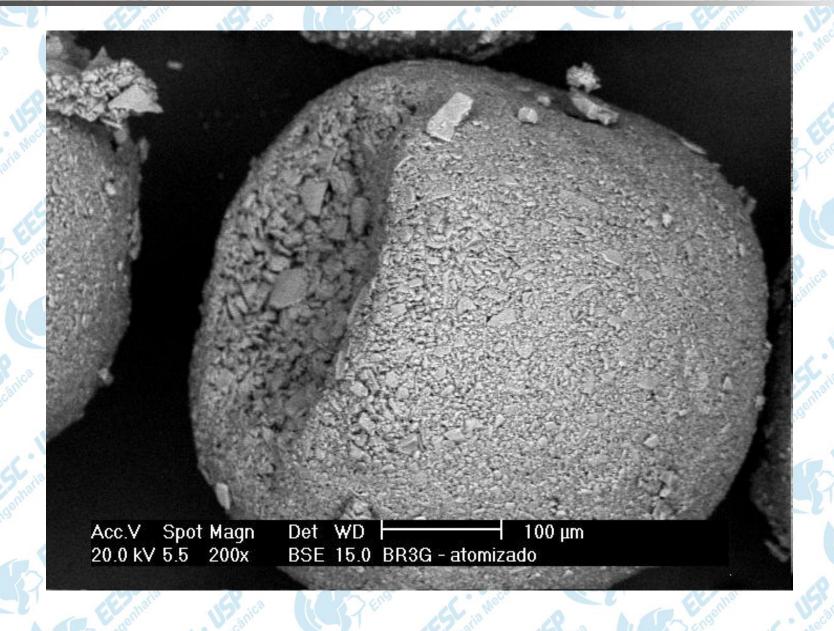
















Conformação

- ✓ conformação coloidal;
- ✓ prensagem;
- ✓ moldagem plástica.





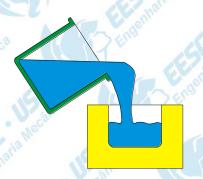
Conformação coloidal

- ✓ colagem de barbotina
 - drain casting,
 - solid casting,
 - vacuum casting,
 - pressure casting,
 - ·centrifugal casting,
 - •fugitive-mold casting,
 - gel casting,
 - •electrephoretic deposition,...
- √tape casting
 - · doctor blade;
 - waterfall





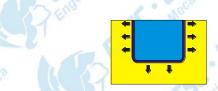
Colagem de barbotina



a) Preenchimento do molde com a barbotina.



c) Drenagem do excesso de barbotina



b) Molde absorvendo a fase líquida, formando o compacto



d) Remoção da peça após secagem parcial.





Colagem de barbotina

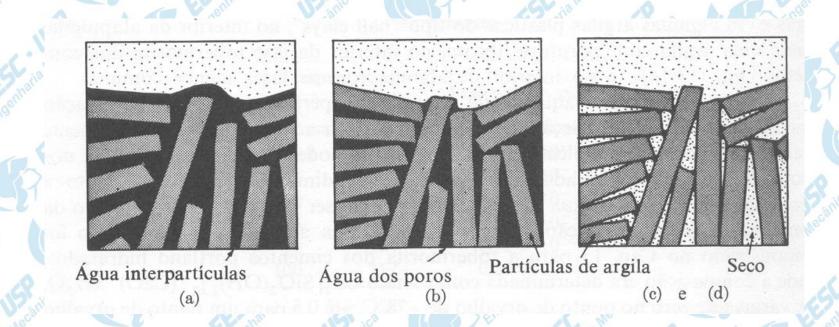








Secagem e aglomeração

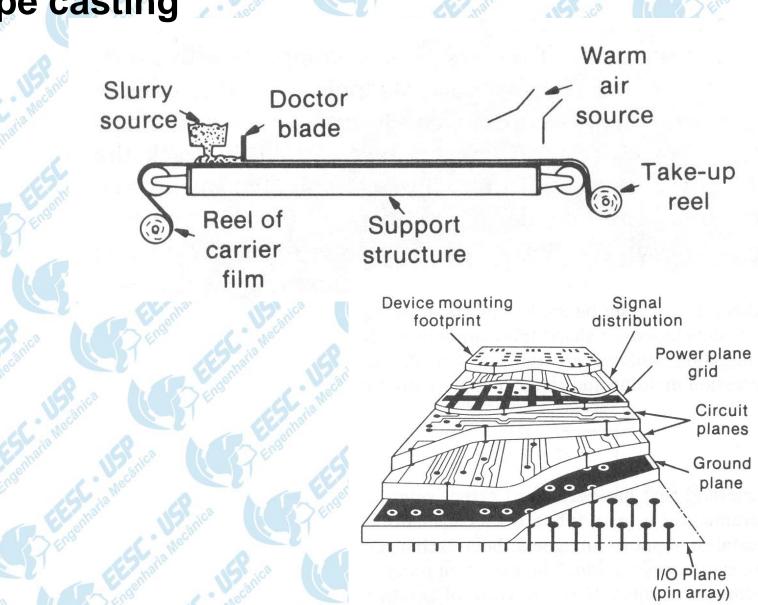


- ✓ Retração de secagem
 - deformações;
 - gradiente de tensões





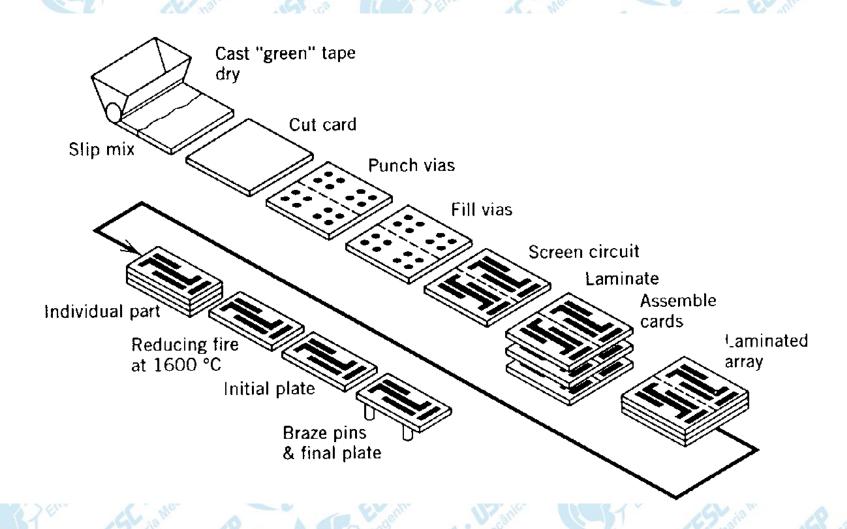
Tape casting

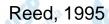






Multilayers









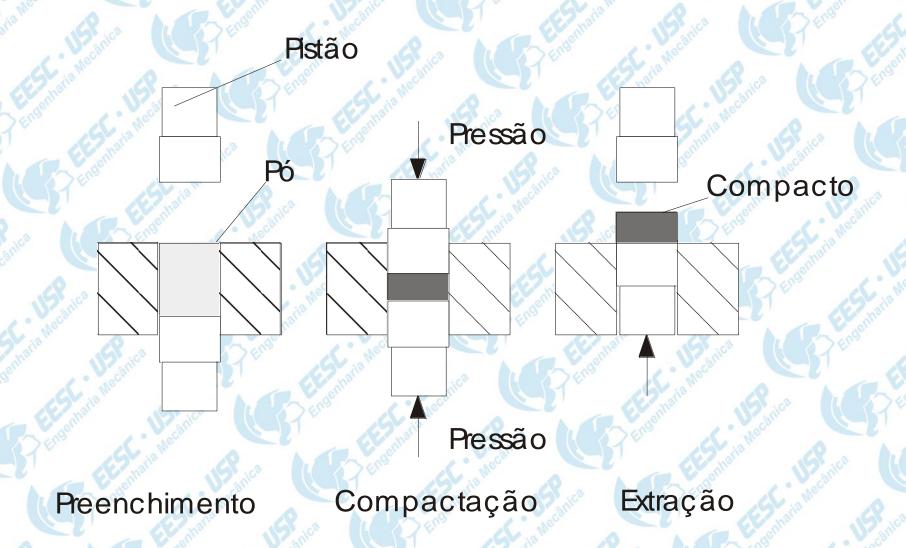
Prensagem

- ✓Prensagem uniaxial;
 - Dupla ação;
 - Simples ação;
 - Prensagem a quente;
- ✓ Prensagem isostática;
 - Wet bag;
 - Dry bag
- ✓ Prensagem isostática a quente





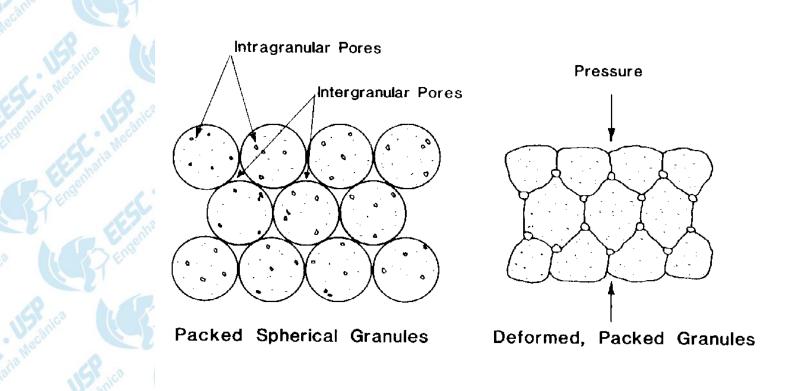
Prensagem uniaxial

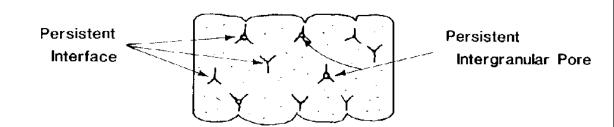






Prensagem e porosidade: esquema





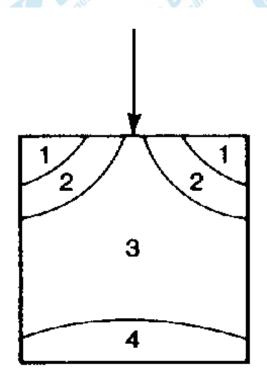
[Reed, 1995:428]

Pressed Piece

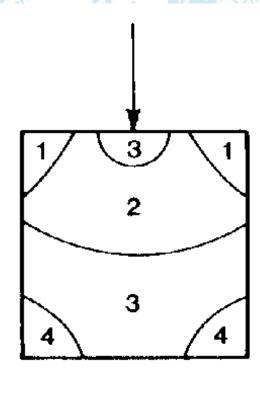




Perfis de pressão e densidade



Begin Stage II

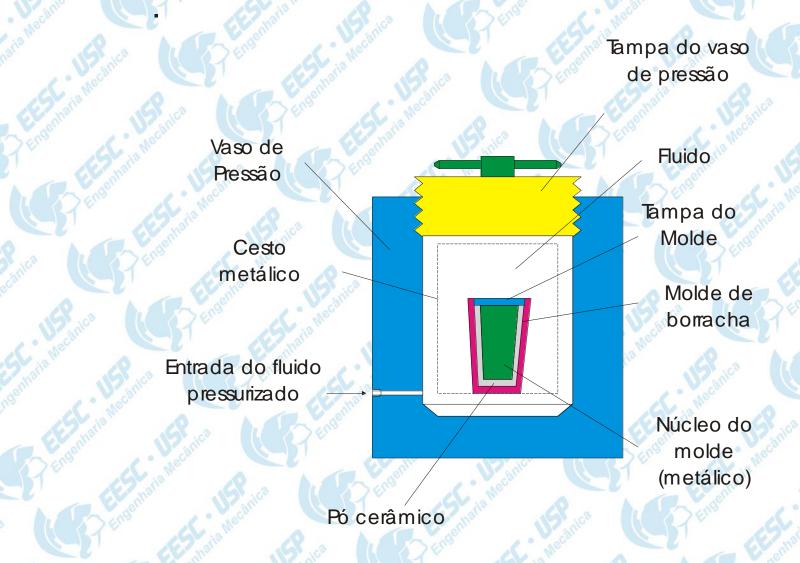


End Stage II





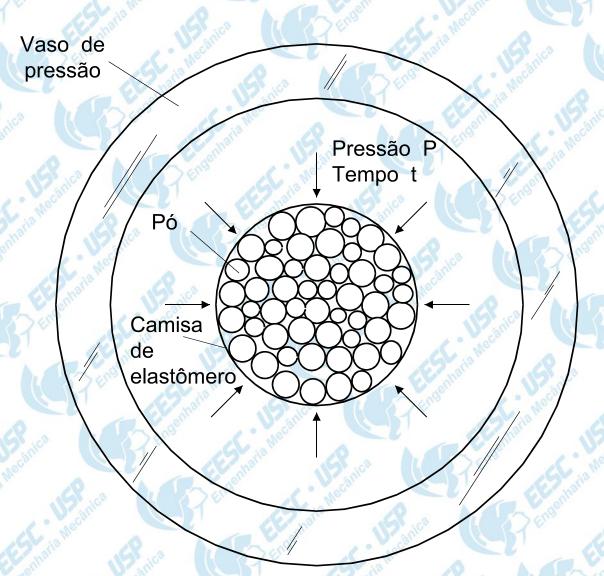
Prensagem isostática – wet bag







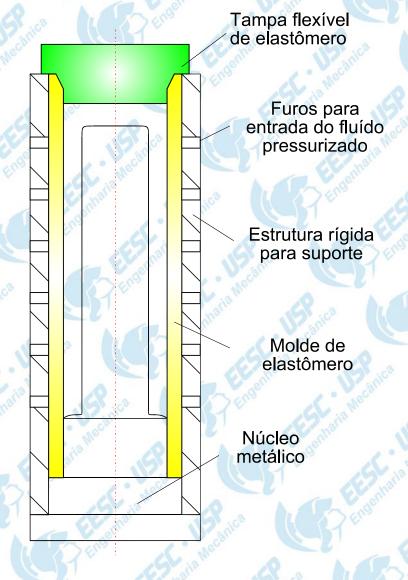
Prensagem isostática







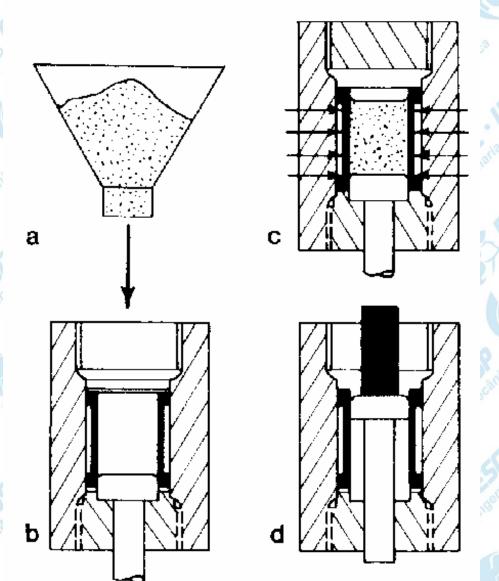
Molde isostático de tubo







Prensagem Isostática: DRY BAG







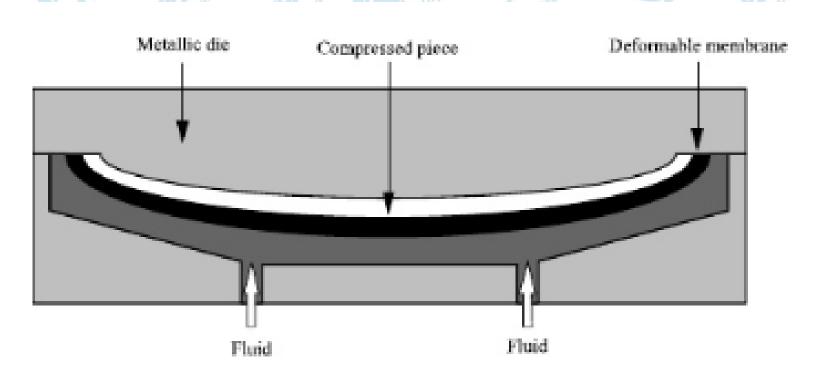


Figure 5.29. Principle of semi-isostatic pressing







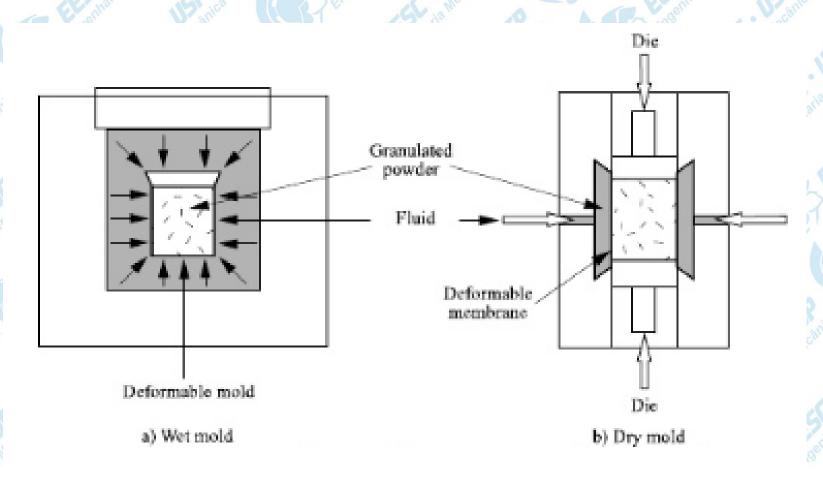


Figure 5.28. Principles of isostatic pressing: a) wet mold, b) dry mold





Moldagem plástica

Este processo inclui a extrusão, a injeção e a compressão.

Neles é necessária uma quantidade de veículo orgânico na ordem de 25 a 50% para a obtenção de plasticidade. Em alguns casos pode-se aplicar calor simultaneamente com a pressão.

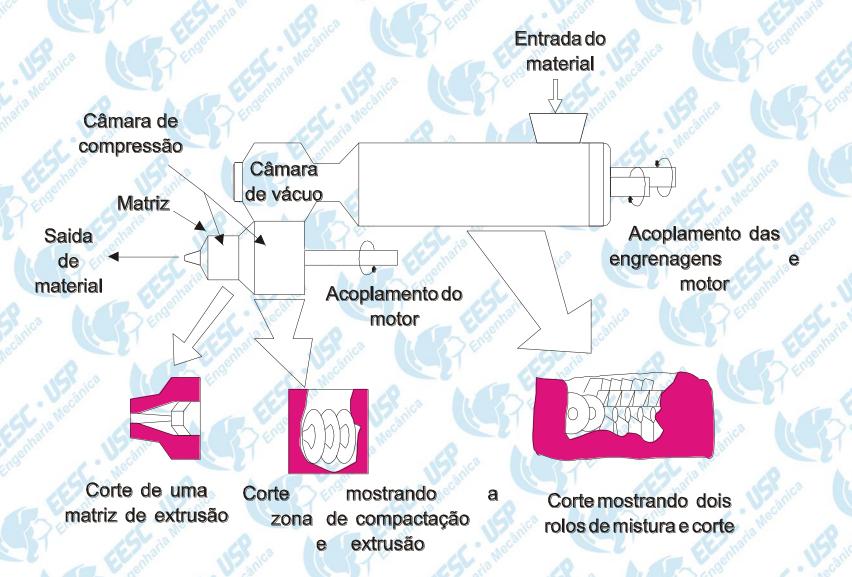
A maior dificuldade no processo de moldagem plástica é a remoção do material orgânico antes da queima.

O processo de extrusão é muito aplicado para fabricação de tijolos, tubos, tubos pirométricos, isoladores e outras formas alongadas com sessão constante.





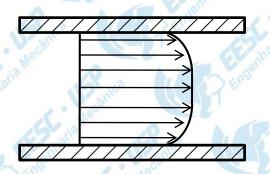
Extrusão



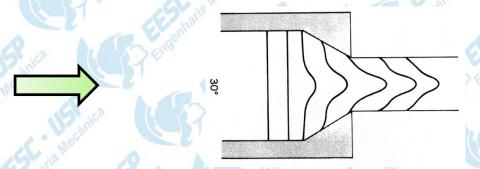




Características



Diferencial de fluxo

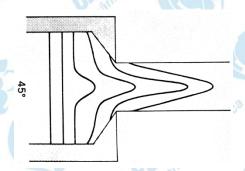


Perfil de velocidade





Spider - torpedo



Ângulos de Matriz

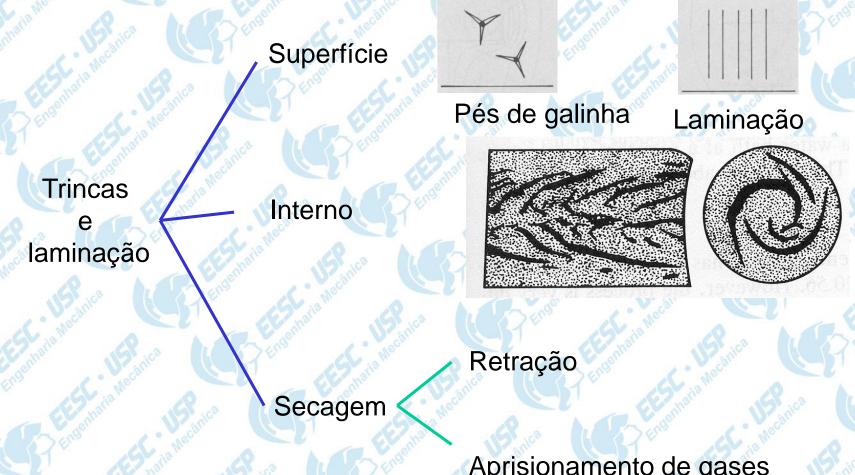
[Reed, 1995:462; 463]





Defeitos

Resistência e Rigidez insuficiente > rupturas e deformações

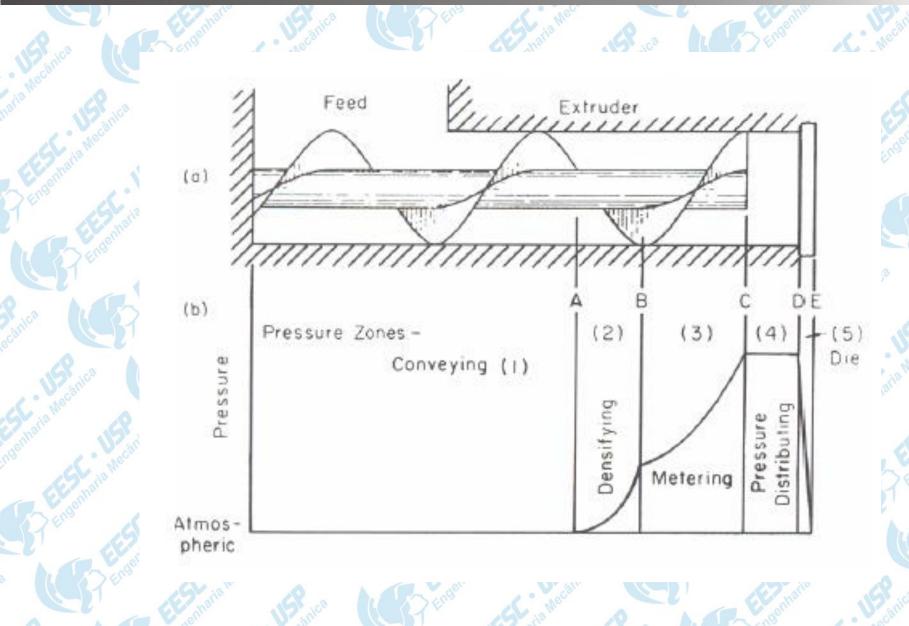


Aprisionamento de gases

[Richerson, 1992: 487] [Reed, 1995:467]

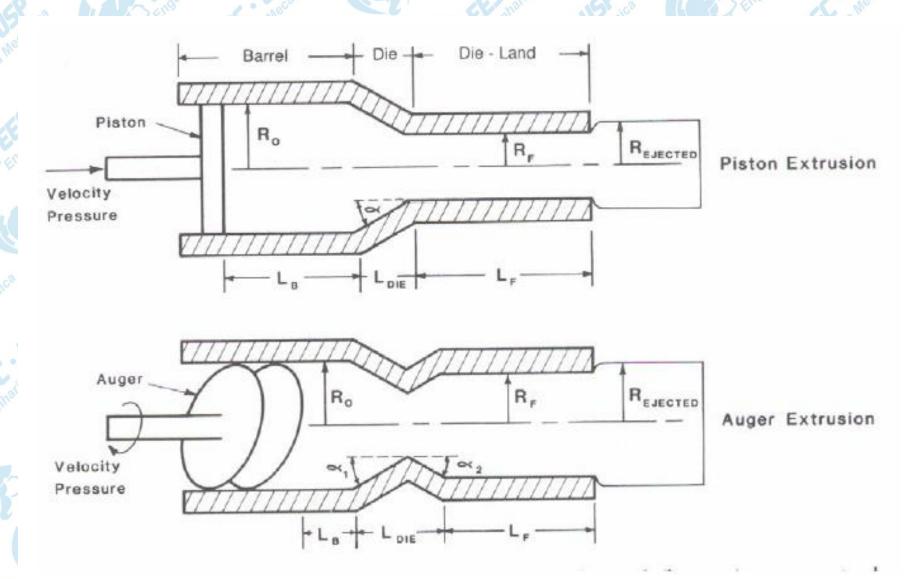






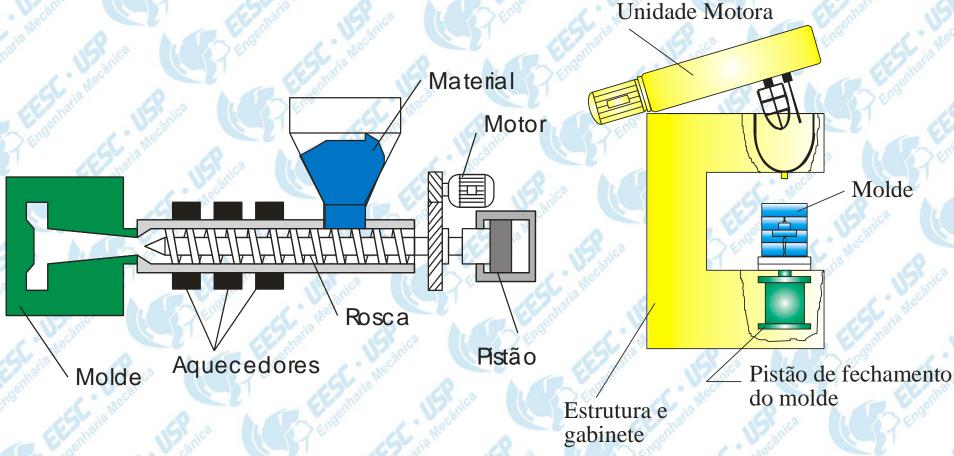








Injeção cerâmica



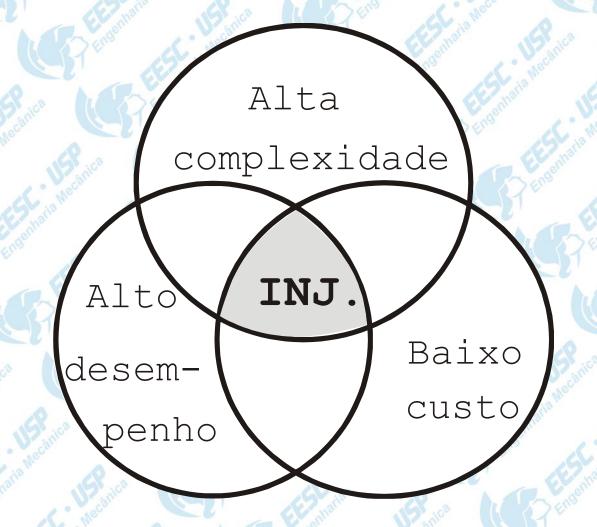
Alta pressão ~ 70MPa

Baixa pressão ~ 0,7MPa



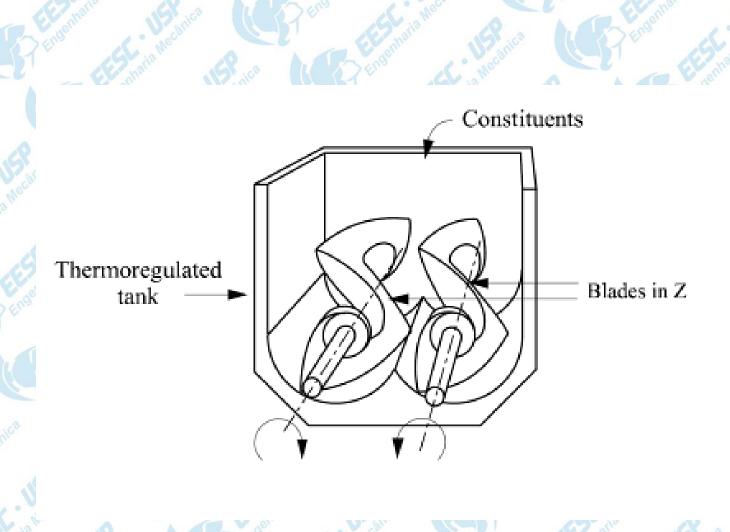


Injeção cerâmica - compromisso







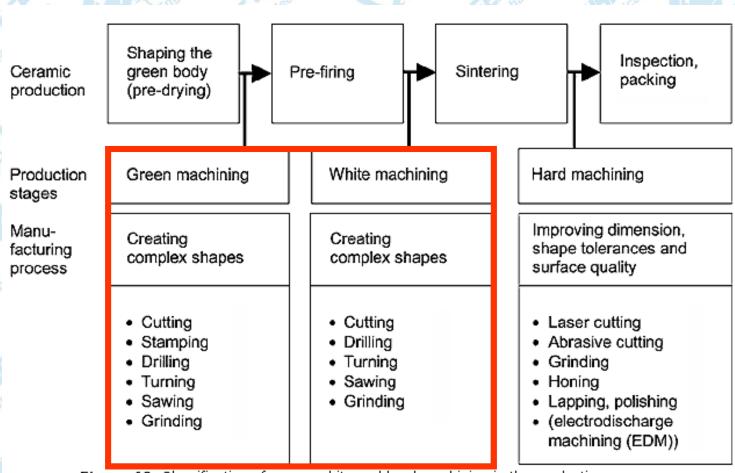


Boch, et all 2007, 66 175





Usinagem a verde







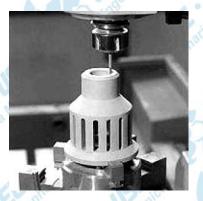


Usinagem a verde









http://www.keramverband.de/brevier_engl/4/1/4_1_6.htm









Sinterização (queima)







Cerâmica - sinterização

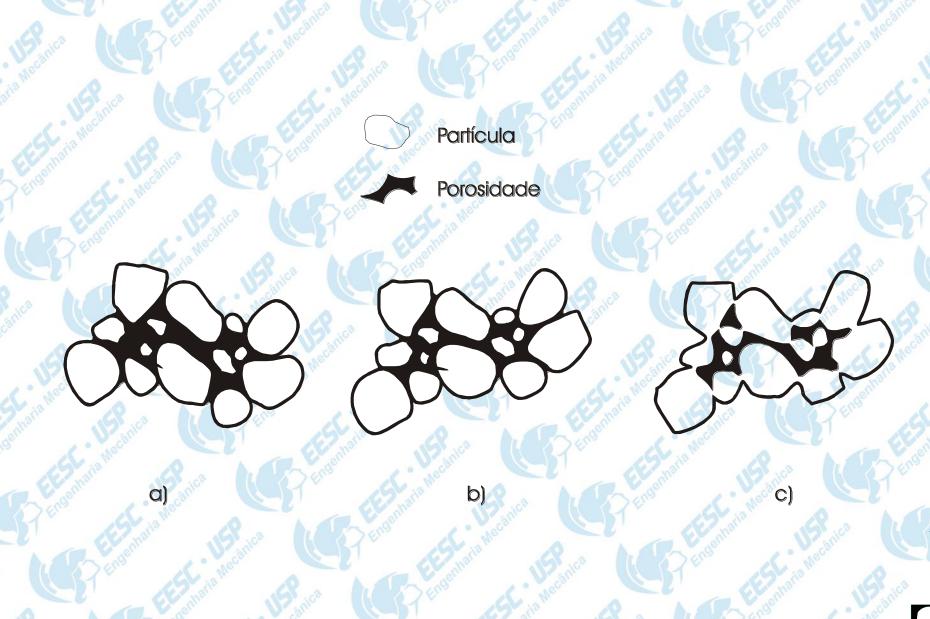


Mecanismos

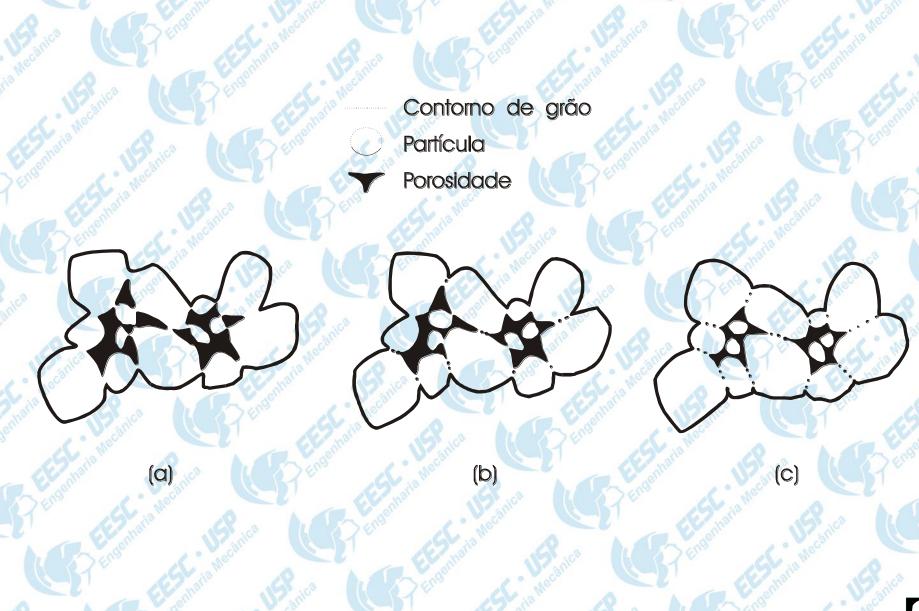
Fase-Vapor Estado Sólido Fase-Líquida Líquido-Reativo



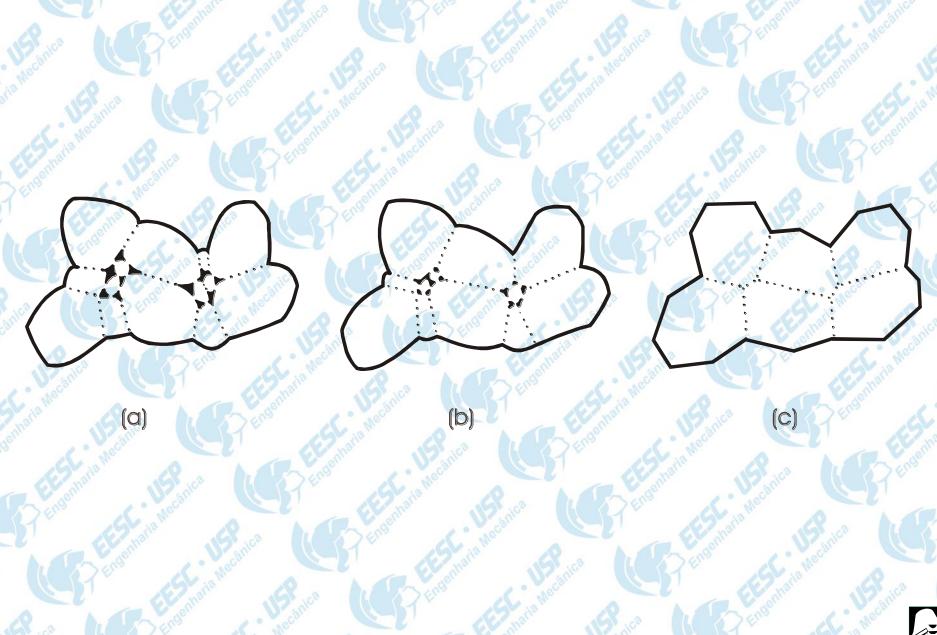






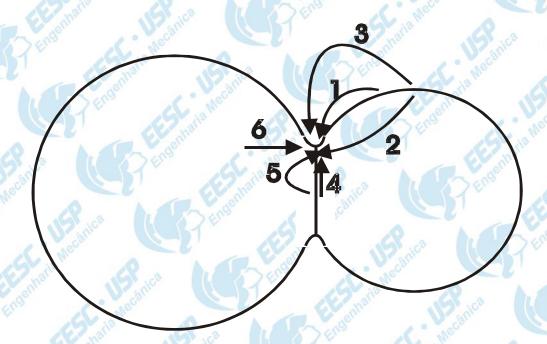








Sinterização por fase sólida

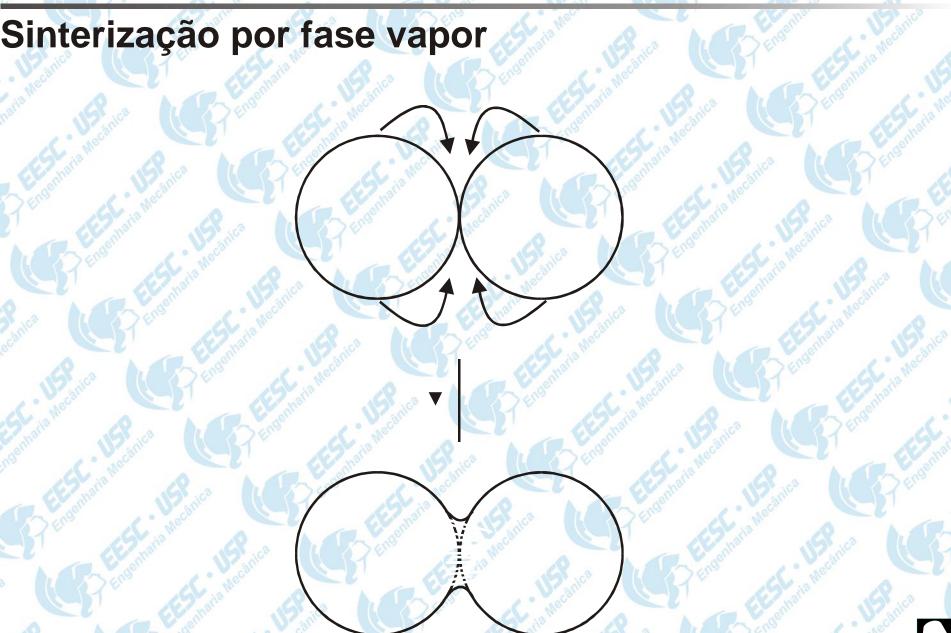


Caminhos

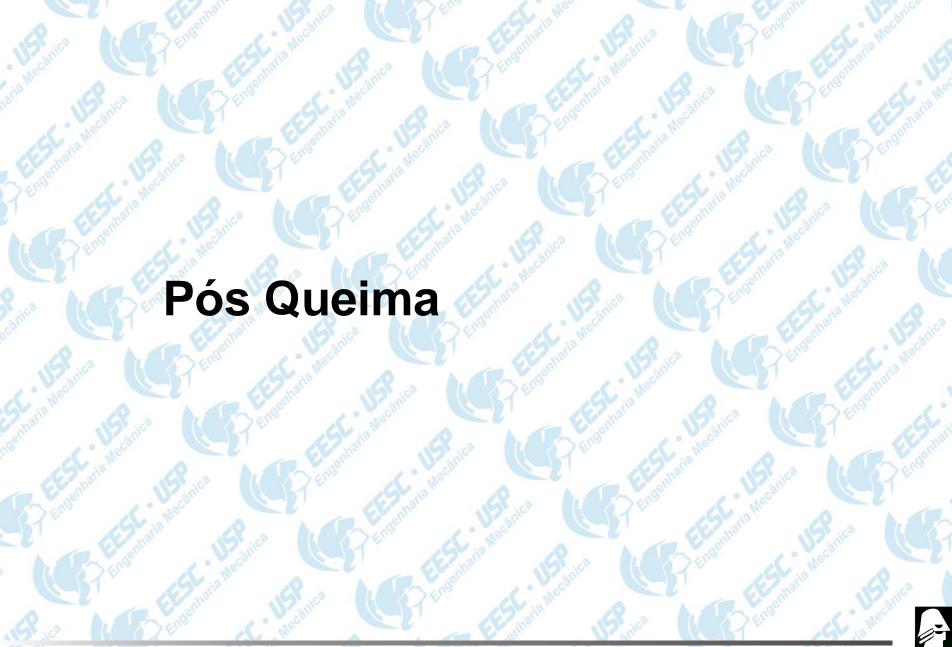
- 1 Difusão Superficial
- 2 Difusão na rede
- 3 Vapor
- 4 Difusão no contorno
- 5 Difusão na rede
- 6 Difusão na rede







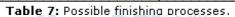






Acabamento

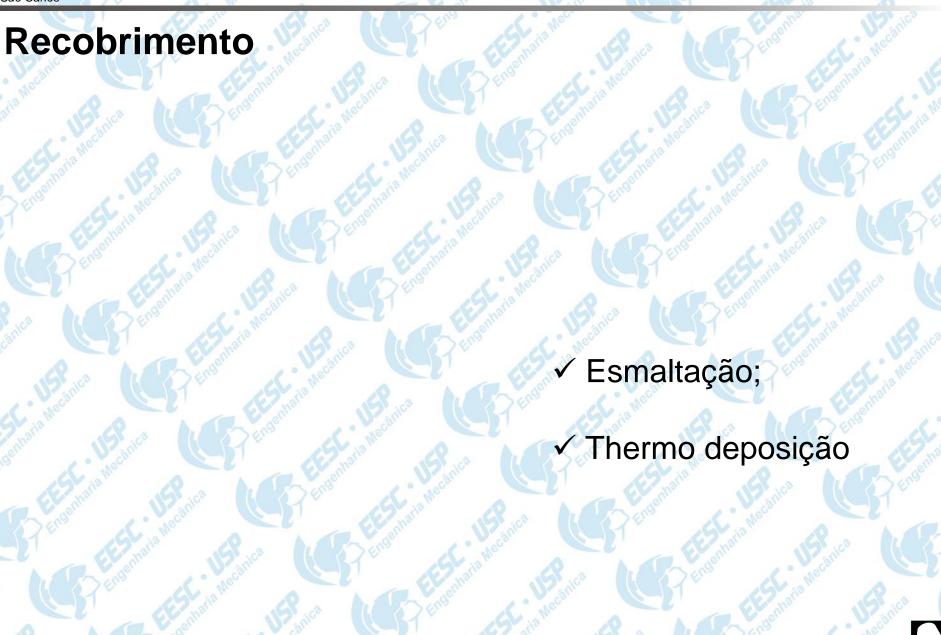
| | -GV :0" | 100 |
|-----------------------|--|--|
| Methods | Tool material | Goal |
| Grinding | Mechanically bonded grit, wet; diamond grinding wheel | Coarse or fine machining (e.g., profiles and bearing surfaces), Manufacture of functional surfaces while complying with the required tolerances and surface qualities. |
| Cutting | Mechanically bonded grit, wet; diamond cutting wheel Diamond grinding wheel | Separation of blanks |
| Honing | Mechanically loose grit, wet Diamond honing bar | Improving the dimensional precision and surface quality (e.g., sliding surfaces) |
| Lapping, polishing | Mechanically loose grit, wet Diamond lapping mixture | Improving the dimensional precision and surface quality (e.g., section preparation, sealing surfaces) |
| Ultrasonic Iapping | Mechanically loose grit, wet; diamond lapping mixture. | Drilling, engraving |
| Water jet cutting | Mechanically loose grit, wet | Cutting |
| Sandblasting | Mechanically loose grit, dry | Removal of softer areas on the surface; surface roughing |
| EDM | Electric; copper, tungsten or graphite electrode | Complex shapes, almost only with SISIC |
| Laser processing | Thermal; CO ₂ laser | Drilling, separating, cutting |



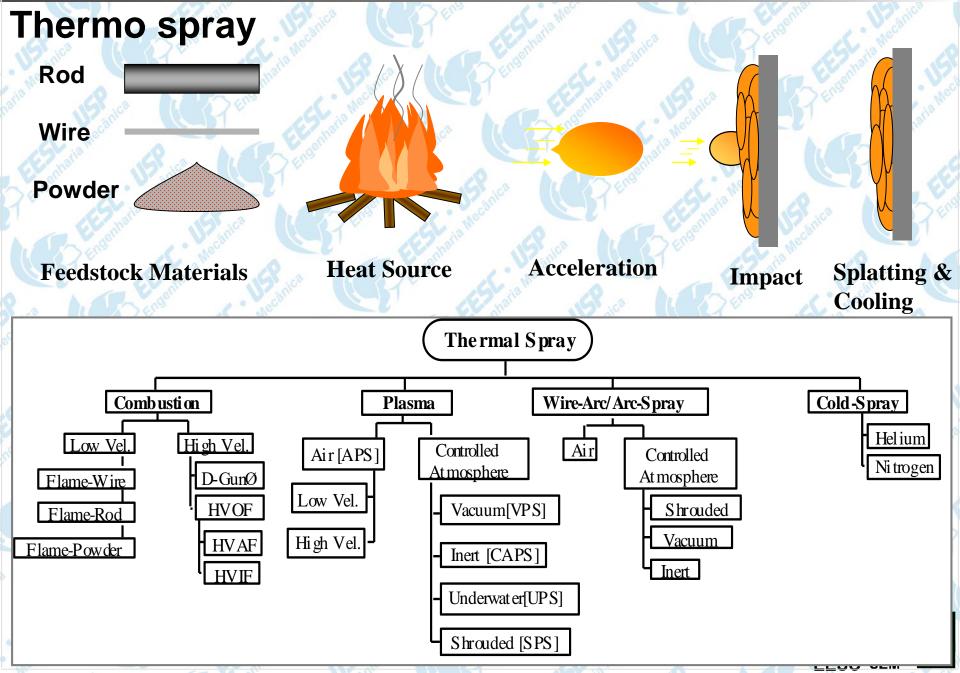






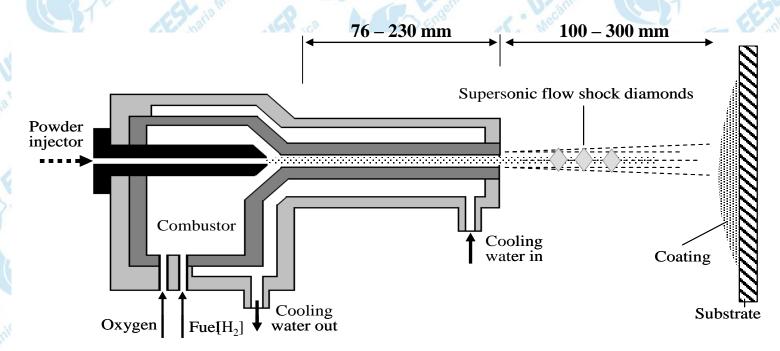








HVOF Combustion **Spray**

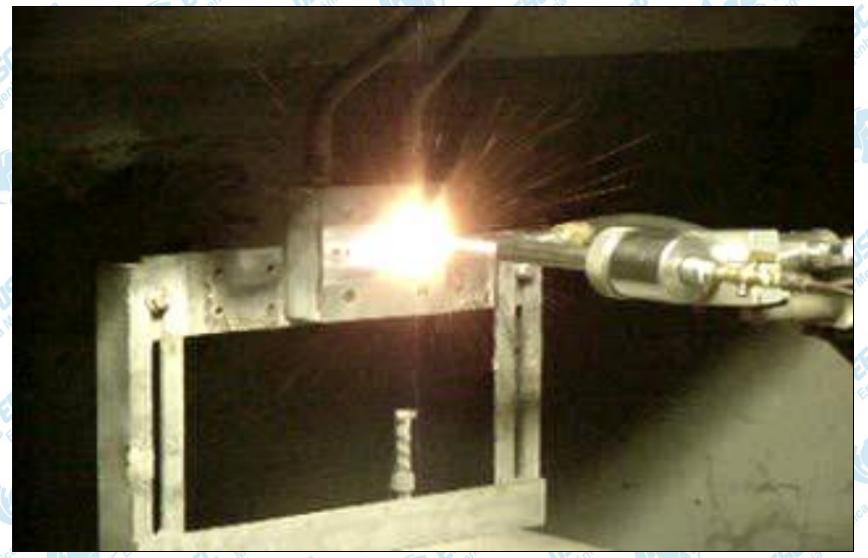


| Process Characteristics | | | | | | | |
|-------------------------|----------------------|--|--|--|--|--|--|
| Jet Temperature | Generally >2,500 °C | | | | | | |
| Jet Speed | Typically >1,000 m/s | | | | | | |
| Gas Flow Rate | 400-1,100 slm | | | | | | |
| Particle Speed | 200-1,000 m/s | | | | | | |
| Powder Feed Rate | 2-50 g/min | | | | | | |





HVOF Spraying System... em operação





High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spraying System







Bibliografia

Ceramic materials: processes, properties and applications. Philippe Boch, Jean-Claude Nièpce, Philippe Boch - 2007 - 573 p.

Reed JS (1995) Principles of Ceramics Processing. 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, pp 628-633

Richerson, 1992: 487





Prática: formular 1,5kg de Alumina 96%, moer em moinho de bolas por 1 semana, colar cadinhos e navícula

ARGILA SÃO SIMÃO

| SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O | CaO ppm | MgO % | Na ₂ O ppm | K ₂ O % | TiO ₂ | P ₂ O ₅ % | Mn O % | PF-% 900°C |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------|------------|----------|--------------------------|-----------------------|------------------|---------------------------------|-----------|---------------|
| 49,5 | 28,5 | 1,08 | 730 | 0,16 | 750 | 0,46 | 0,8 | 0,05 | 0,01 | 18,81 |
| 61,33 | 35,31 | 1,34 | 0,09 | 0,20 | 0,09 | 0,57 | 0,99 | 0,06 | 0,01 | ** /// |

^{**} Multiplicar por 1,23 o total na formulação para compensar a perda ao fogo.

FELDSPATO POTÁSSICO (Ortoclásio) K(AlSi₃0₈)

| SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O % | K ₂ O % | PF-% 900°C |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|---------------------|-----------------------|---------------|
| 65,70 | 18,7 | 0,03 | traços | traços | 750 | 13,36 | 0,86 |

Multiplicar por 1,01 no total da formulação para compensar a perda ao fogo.

ALUMINA CALCINADA 5S-G

| 1 | Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ % | Na ₂ O % | CaO % | L.O.I % 110-1100°C | Um-% 110°C |
|---|----------------------------------|------------------|----------------------------------|---------------------|-------|-----------------------|---------------|
| 1 | 99,70 | 0,03 | 0,03 | 0,07 | 0,07 | 0,10 | 0,06 |





CAULIM BRANCO COLOIDAL

Granulometria: #325 mesh Procedência: MINASOLO Densidade Real: 2,60 g/cm³ Densidade Aparente: 2,50 g/cm³

PH: 4,5-5,5 Lote: MCP-325 Data (USP) 12/93

Preço em 02/12/93: CR\$ 112,00 o Kg

Quantidade: 50Kg Análise Química

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | Na ₂ O % | K ₂ O % | TiO ₂ % | PF-% 900°C |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| 45,18 46,00 | 38,76 39,60 | 0,08 0,45 | 0,05 0,20 | 0,19 0,29 | traços | 13,60 14,00 |
| 45,59 | 39,18 | 0,27 | 0,13 | 0,24 | - Anaria | 14,80 |
| 53,38 | 45,87 | 0,32 | 0,15 | 0,28 | "deu. | ** |

^{**} Multiplicar por 1,17 o total na formulação para compensar a perda ao fogo.





CAULIM BRANCO COLOIDAL

Granulometria: #325 mesh Procedência: MINASOLO Densidade Real: 2,60 g/cm³ Densidade Aparente: 2,50 g/cm³

PH: 4,5-5,5 Lote: MCP-325 Data (USP) 12/93

Preço em 02/12/93: CR\$ 112,00 o Kg

Quantidae: 50Kg Análise Química

| SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | Na ₂ O % | K ₂ O % | TiO ₂ % | PF-% 900°C |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| 45,18 46,00 | 38,76 39,60 | 0,08 0,45 | 0,05 0,20 | 0,19 0,29 | traços | 13,60 14,00 |
| 45,59 | 39,18 | 0,27 | 0,13 | 0,24 | arr. 11 | 14,80 |
| 53,38 | 45,87 | 0,32 | 0,15 | 0,28 | | ** |

** Multiplicar por 1,17 o total na formulação para compensar a perda ao fogo.

