



Unidade 14

Estrutura e Propriedades dos Materiais Cerâmicos

*PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
1º semestre de 2017*

Definições de Cerâmica



- Rigid material that consists of an infinite three-dimensional network of sintered crystalline grains comprising metals bonded to carbon, nitrogen or oxygen.

Note: *The term ceramic generally applies to **any class of inorganic, non-metallic product subjected to high temperature** during manufacture or use.*



In the most simple of terms, ceramics are inorganic, nonmetallic materials. They are typically crystalline in nature (have an ordered structure) and are compounds formed between metallic and nonmetallic elements such as aluminum and oxygen (alumina, Al_2O_3), calcium and oxygen (CaO), and silicon and nitrogen (silicon nitride, Si_3N_4). In broader terms, ceramics also include glass (which has a non-crystalline or amorphous random structure), enamel (a type of glassy coating), glass-ceramics (a glass containing ceramic crystals), and inorganic cement-type materials (cement, plaster and lime). However, as ceramic technology has developed over time, the definition has expanded to include a much wider range of other compositions used in a variety of applications.



ADVANCING THE STUDY, UNDERSTANDING AND
USE OF CERAMIC AND GLASS MATERIALS FOR
THE BENEFIT OF OUR MEMBERS AND SOCIETY

Ceramic Science and Engineering

When you hear the word “ceramics,” people usually think of an image of pottery or space shuttle tiles. What many people don’t realize is that ceramics and ceramic engineering play an important role almost everywhere you look and sometimes where you can’t look. Besides everyday objects, ceramics are helping computers and other electronic devices operate, improving people’s health in various ways, providing global telecommunications, and protecting soldiers during combat.





In the most simple of terms, ceramics are inorganic, nonmetallic materials. They are typically crystalline in nature (have an ordered structure) and are compounds formed between metallic and nonmetallic elements such as aluminum and oxygen (alumina, Al_2O_3), calcium and oxygen (CaO), and silicon and nitrogen (silicon nitride, Si_3N_4). In broader terms, ceramics also include glass (which has a non-crystalline or amorphous random structure), enamel (a type of glassy coating), glass-ceramics (a glass containing ceramic crystals), and inorganic cement-type materials (cement, plaster and lime). However, as ceramic technology has developed over time, the definition has expanded to include a much wider range of other compositions used in a variety of applications.





The word “ceramic” is traced back to the Greek term *keramos*, meaning potter’s clay or pottery. *Keramos*, in turn, is related to an older Sanskrit root, meaning “to burn.” *Ceramus* or *Keramos* was also an ancient city on the north coast of the Aegean Sea in what is present-day Turkey.



Timeline of Selected Ceramic and Glass Developments

Year	Development
24,000 B.C.	Ceramic figurines used for ceremonial purposes
14,000 B.C.	First tiles made in Mesopotamia and India
9000-10,000 B.C.	Pottery making begins
5000-8000 B.C.	Glazes discovered in Egypt
1500 B.C.	Glass objects first made
1550 A.D.	Synthetic refractories (temperature resistant) for furnaces used to make steel, glass, ceramics, cement
Mid 1800's	Porcelain electrical insulation Incandescent light bulb
1920's	High-strength quartz-enriched porcelain for insulators Alumina spark plugs Glass windows for automobiles
1940's	Capacitors and magnetic ferrites
1960's	Alumina insulators for voltages over 220 kV Application of carbides and nitrides
1970's	Introduction of high-performance cellular ceramic substrates for catalytic converters and particulate filters for diesel engines
1980's	High temperature superconductors

Greatest Engineering Achievements of the 20th Century

Achievement	How Ceramics Contribute:
1. Electrification	 <p>Electrical insulators for power lines, insulators for industrial/household applications, glass light bulbs</p>
2. Automobile	<p>Engine sensors, catalytic converters, spark plugs, windows, engine components, electrical devices</p>
3. Airplane	 <p>Anti-fogging/freezing glass windows, jet engine components, electronic components</p>
4. Safe water supply and treatment	<p>Filters/membranes</p>
5. Electronics	 <p>Substrates and IC packages, capacitors, piezoelectrics, insulators, magnets, superconductors</p>
6. Radio and television	 <p>Glass tubes (CRTs), glass faceplate, phosphor coatings, electrical components, magnets</p>

7. Agricultural mechanization	Refractories for melting and forming of ferrous and non-ferrous metal components
8. Computers	 <p>Electrical components, magnetic storage, glass for computer monitors</p>
9. Telephone	Electrical components, glass optical fibers
10. Air conditioning and refrigeration	 <p>Glass fiber insulation, ceramic magnets</p>
11. Interstate highways	Cement for roads and bridges, glass microspheres used to produce reflective paints for signs and road lines.
12. Space exploration	 <p>Space shuttle tile, high-temperature resistant components, ceramic ablation materials, electromagnetic and transparent windows, electrical components, telescope lenses</p>
13. Internet	Electronic components, magnetic storage, computer monitor glass
14. Imaging: X-rays to film	 <p>Piezoceramic transducers for ultrasound diagnostics, sonar detection, ocean floor mapping and more, ceramic scintillator for X-ray computed tomography (CT scans), telescope lenses, glass monitors, phosphor coatings for radar and sonar screens</p>

15. Household appliances	Porcelain enamel coatings for major appliances, glass fiber insulation for stoves and refrigerators, electrical components, glass-ceramic stove tops, spiral resistance heaters for toasters, ovens and ranges
16. Health technologies	 <p>Replacement joints, heart valves, bone substitutes, hearing aids, pacemakers, teeth replacements/braces, transducers for ultrasound diagnostics, scintillators for X-ray computed tomography (CT scans), cancer treatments</p>
17. Petroleum and natural gas technologies	Ceramic catalysts, refractories, packing media for petroleum and gas refinement, cement and drill bits for well drilling
18. Lasers and fiber optics	Glass optical fibers, fiber amplifiers, laser materials, electronic components
19. Nuclear technologies	 <p>Fuel pellets, control rods, high-reliability seats and valves, nuclear waste containment</p>
20. High-performance materials	Including advanced ceramics for their excellent wear, corrosion and high temperature resistance; high stiffness; high melting point; high compressive strength and hardness; and wide range of electrical, magnetic, and optical properties

Materiais Cerâmicos

- **Composição** : combinação de elementos metálicos e não-metálicos (óxidos, carbetos e nitretos), incluindo Si e Ge, semicondutores.
- Tipos de **Ligação Química**
 - Caráter misto, iônico-covalente
- Exemplos de **Produtos**
 - Cerâmicas tradicionais
 - Cerâmicas de alto desempenho
 - Vidros e Vitrocerâmicas
 - Cimentos

IA																	O	
1 H	IIA												III A	IVA	V A	VIA	VIIA	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	V I B	VII B	VIII			I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw



Materiais Cerâmicos

- A característica comum a estes materiais é serem constituídos de **elementos metálicos** e **não-metálicos**, ligados por **ligações** de caráter misto, **iônico-covalente** → ligações **direcionais** e **fortes**.
- Não existem elétrons livres.
- Devido ao caráter de suas ligações, os materiais cerâmicos apresentam as seguintes características gerais :
 - Os materiais cerâmicos são materiais que resistem a elevadas temperaturas → apresentam **alto ponto de fusão** → são materiais **isolantes térmicos** e **refratários**.
 - São **geralmente isolantes elétricos**, embora possam existir materiais cerâmicos semicondutores, condutores e até mesmo supercondutores (estes dois últimos, em faixas específicas de temperatura).
 - São **quimicamente estáveis** sob condições ambientais severas → **inércia química**.
 - Os materiais cerâmicos são geralmente **duros e frágeis**.
 - Apresentam normalmente **elevado módulo de elasticidade**.

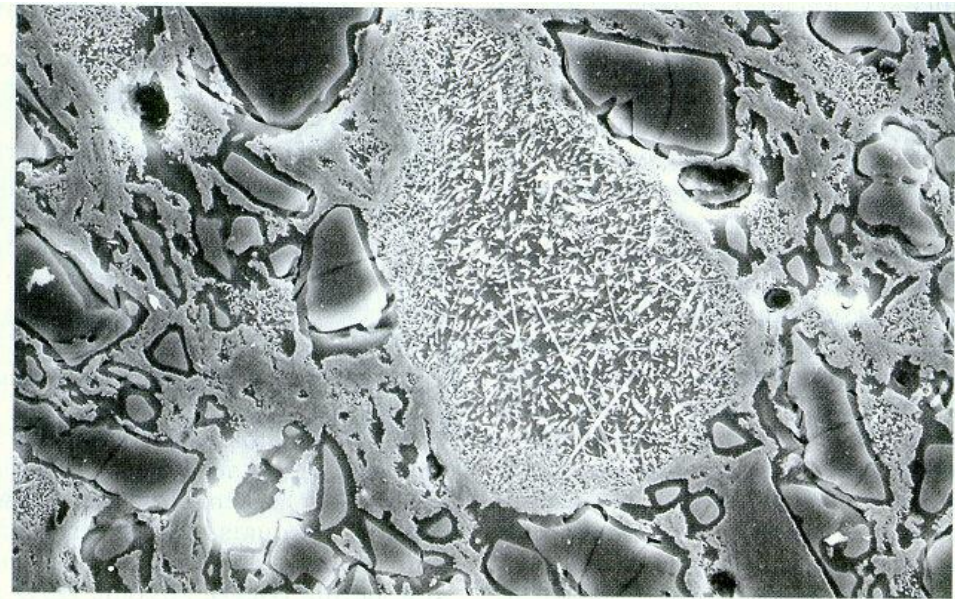
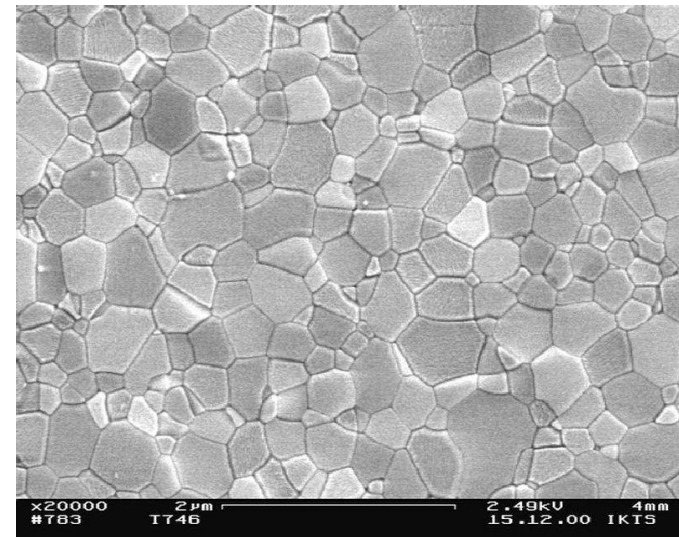


Imagem de MEV (micrografia eletrônica de varredura) de uma porcelana atacada por HF a 5°C durante 15s



Highly pure microstructure of sintered α -Al₂O₃ grinding balls.
Average grain size 0.41 μ m at relative density > 99.9 %

Because ceramics are composed of at least two elements, and often more, their crystal structures are generally more complex than those for metals. The atomic bonding in these materials ranges from purely ionic to totally covalent; many ceramics exhibit a combination of these two bonding types, the degree of ionic character being dependent on the electronegativities of the atoms. Table 12.1 presents the percent ionic character for several common ceramic materials; these values were determined using Equation 2.10 and the electronegativities in Figure 2.7.

Table 12.1 For Several Ceramic Materials, Percent Ionic Character of the Interatomic Bonds

Material	Percent Ionic Character
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12













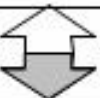

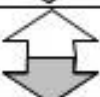








$$\% \text{ ionic character} = \{1 - \exp[-(0.25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100 \quad (2.10)$$

where X_A and X_B are the electronegativities for the respective elements.

Electronegativity values for elements																																																																
IA	IIA		VIII										0																																																			
1 H 2.1	3 Li 1.0	4 Be 1.5	11 Na 0.9	12 Mg 1.2	13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -	19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -	37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -	55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7																10 He -	10 Ne -	18 Ar -	36 Kr -	54 Xe -	86 Rn -																																									

Figure 2.7 The electronegativity values for the elements. (Adapted from Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition. Copyright 1939 and 1940, 3rd edition copyright © 1960, by Cornell University. Used by permission of the publisher, Cornell University Press.)

Comparação entre algumas Propriedades – Cerâmicas x Metais

	Cerâmicas	Metais	
Ponto de Fusão			 valor alto
Expansão Térmica			 valor baixo
Condutividade Térmica			 tanto pode ser alto, quanto baixo
Resistência a Choque Térmico			
Dureza			
Ductilidade			
Resistência à Abrasão			
Resistência à Corrosão			
Condutividade Elétrica			
Densidade			

As cerâmicas tradicionais são isolantes, mas existem cerâmicas **semicondutoras** e **supercondutoras**...

Algumas Propriedades – Materiais Cerâmicos

TABLE 15-2 ■ *Properties of commonly encountered polycrystalline ceramics*

Material	Melting Point (°C)	Thermal Expansion Coefficient ($\times 10^{-6}$ cm/cm)/°C	Knoop Hardness (HK) (100 g)
Al ₂ O ₃	2000	~6.8	2100
BN	2732	0.57 ^a , -0.46 ^b	5000
SiC	2700	~3.7	2500
Diamond		1.02	7000
Mullite	1810	4.5	—
TiO ₂	1840	8.8	—
Cubic ZrO ₂	2700	10.5	—

^aPerpendicular to pressing direction.

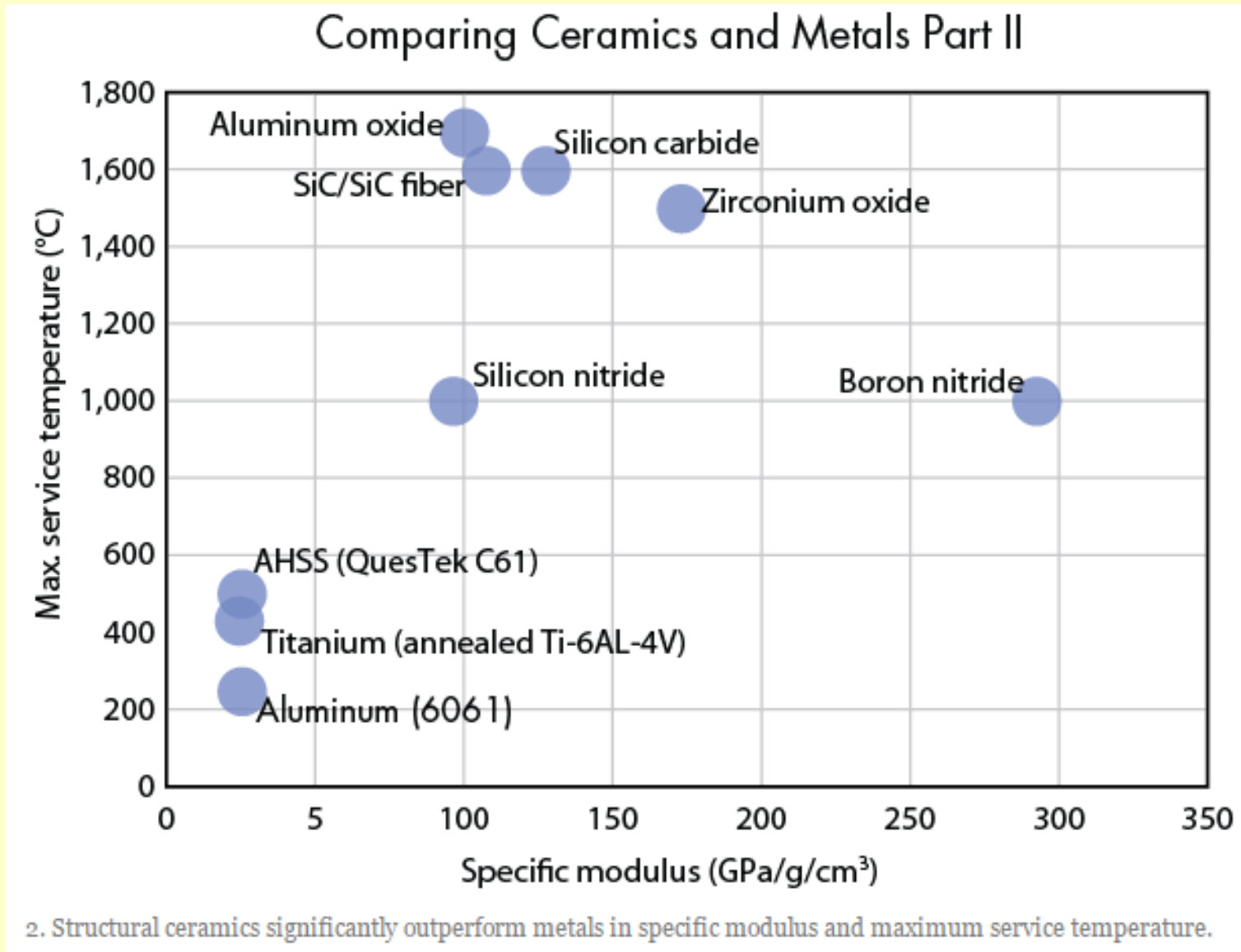
^bParallel to pressing direction.

Algumas Propriedades – Materiais Cerâmicos

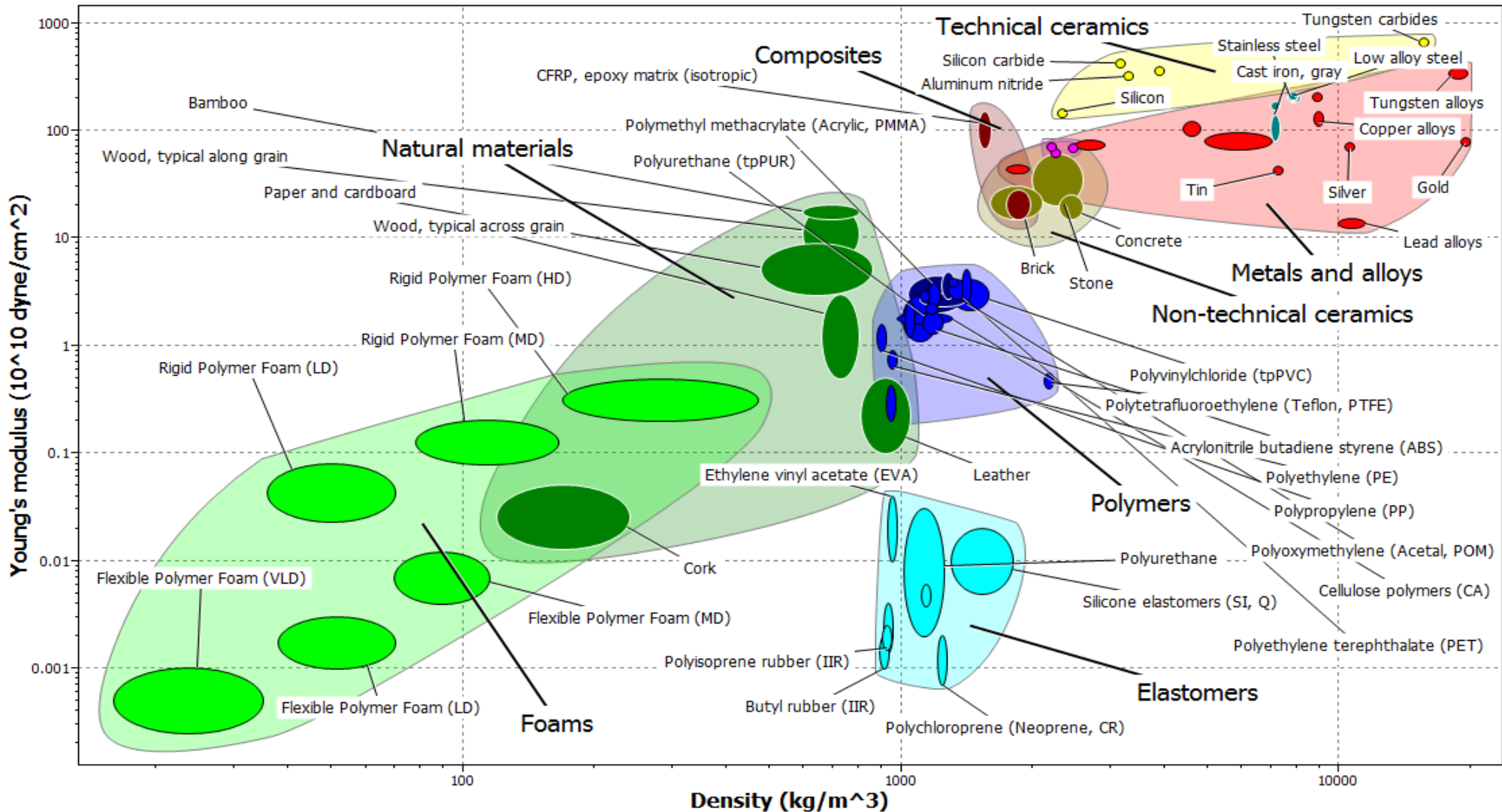
COMPARING CERAMICS AND METALS PART I					
Property	Density (g/cm ²)	Elastic modulus (GPa)	Flexural strength (GPa)	Fracture toughness (MPa*m ²)	Max. service temperature (°C)
Aluminum oxide (sintered)	3.9	395	300	38	1,700
Zirconium oxide (sintered)	6.1	210	1,050	7	1,500
Silicon carbide (hot press)	3.1	400	380	3	1,600
Silicon nitride (Reaction bonded and sintered)	3.2	310	600	6	1,000
Boron nitride (hot press)	2.3	675	51	2.6	1,000
Silicon carbide (including fiber composite)	2.5	270	360	39	1,600
Advanced high-strength steel (QuesTek C61)	7.9	200	1,650	140	430

1. This table shows that the mechanical properties of structural ceramics stack up favorably to those of metals, with the exception of fracture toughness where ceramics are not up to par with metals.

Materials Cerâmicos x Materiais Metálicos

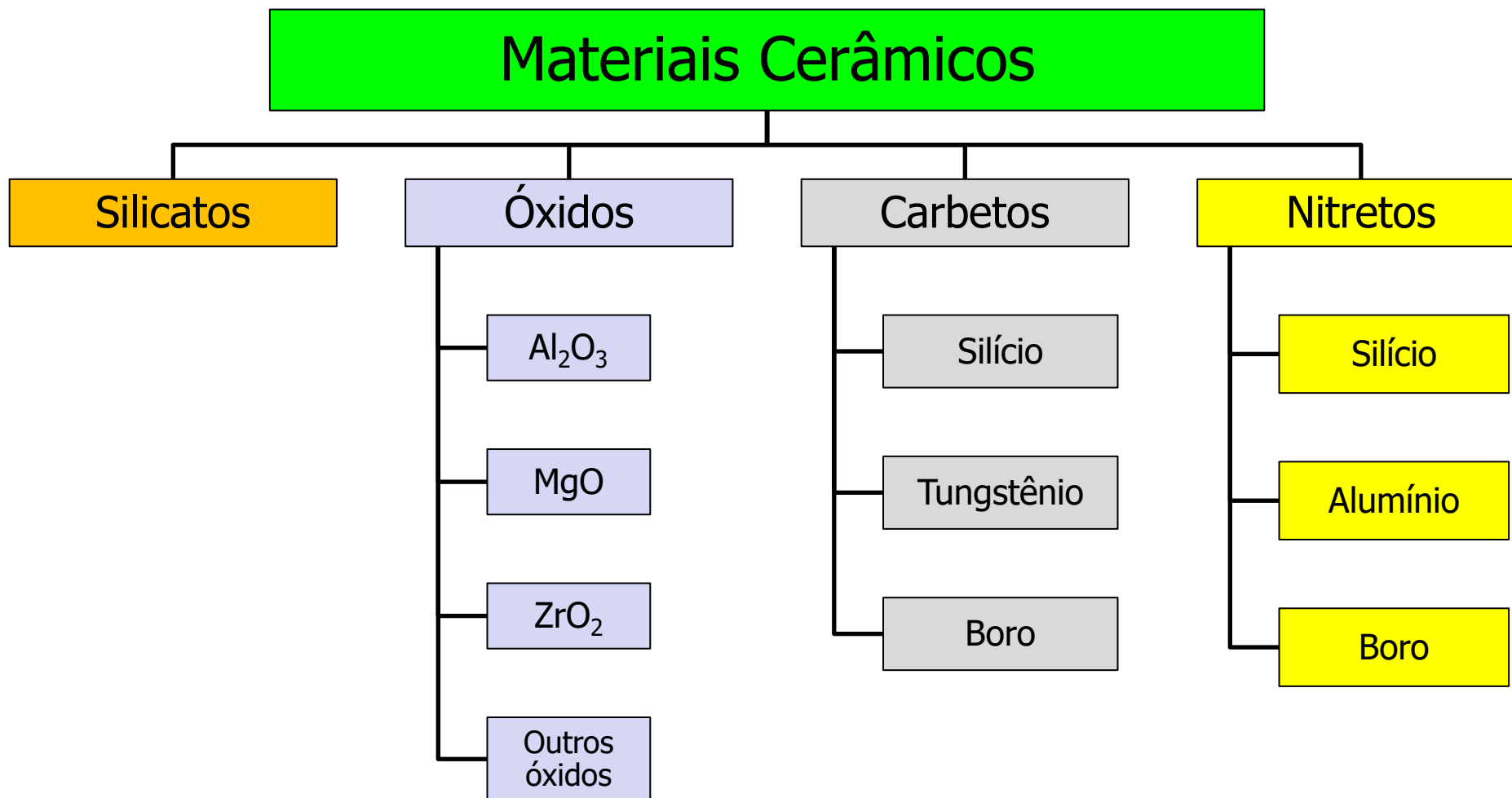


Exemplo de informações disponíveis em bases de dados atuais
 Módulo de Elasticidade (Young Modulus) x Densidade

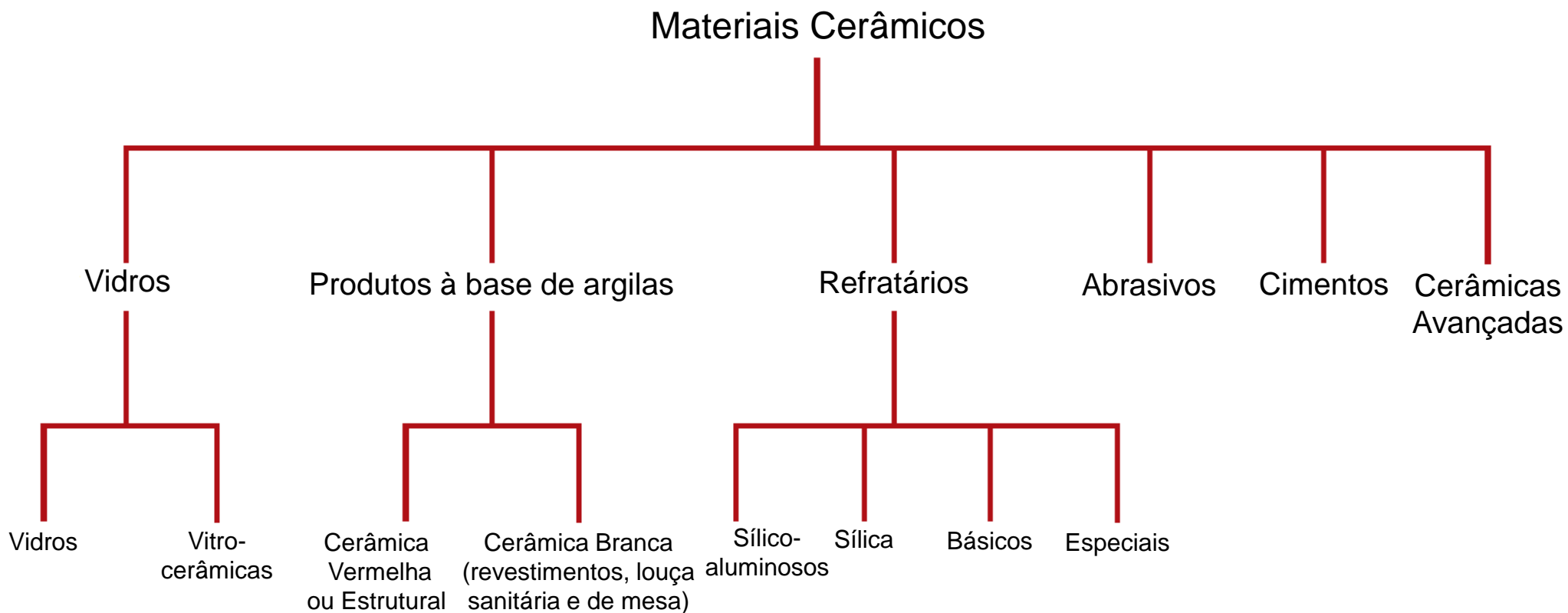


*Polymers: Thermoplastics and thermosets

Uma Classificação dos Materiais Cerâmicos segundo a COMPOSIÇÃO



Uma Classificação dos Materiais Cerâmicos segundo TIPOS de produto



Uma Classificação FUNCIONAL dos Materiais Cerâmicos (1)

TABLE 15-1 ■ *Functional classification of ceramics**

Function	Application	Examples of Ceramics
Electrical	Capacitor dielectrics	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₅
	Microwave dielectrics	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ BaTi ₄ O ₉ , Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ , Zr _x Sn _{1-x} TiO ₄ , Al ₂ O ₃
	Conductive oxides	In-doped SnO ₂ (<i>ITO</i>)
	Superconductors	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} (<i>YBCO</i>)
	Electronic packaging	Al ₂ O ₃
	Insulators	Porcelain
	Solid-oxide fuel cells	ZrO ₂ , LaCrO ₃
	Piezoelectric	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (<i>PZT</i>), Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
	Electro-optical	<i>PLZT</i> , LiNbO ₃
	Magnetic	Recording media
Ferrofluids, credit cards		Fe ₃ O ₄
Circulators, isolators		Nickel zinc ferrite
Inductors, magnets		Manganese zinc ferrite
Optical	Fiber optics	Doped SiO ₂
	Glasses	SiO ₂ based
	Lasers	Al ₂ O ₃ , yttrium aluminum garnate (<i>YAG</i>)
	Lighting	Al ₂ O ₃ , glasses

Uma Classificação FUNCIONAL dos Materiais Cerâmicos (2)

TABLE 15-1 ■ *Functional classification of ceramics**

Function	Application	Examples of Ceramics
Automotive	Oxygen sensors, fuel cells	ZrO ₂
	Catalyst support	Cordierite
	Spark plugs	Al ₂ O ₃
	Tires	SiO ₂
	Windshields/windows	SiO ₂ based glasses
Mechanical/Structural	Cutting tools	WC-Co cermets Silicon-aluminum-oxynitride (<i>Sialon</i>) Al ₂ O ₃
	Composites	SiC, Al ₂ O ₃ , silica glass fibers
	Abrasives	SiC, Al ₂ O ₃ , diamond, BN, ZrSiO ₄
	Implants	Hydroxyapatite
Biomedical	Dentistry	Porcelain, Al ₂ O ₃
	Ultrasound imaging	<i>PZT</i>
Construction	Buildings	Concrete
		Glass
		Sanitaryware

Uma Classificação FUNCIONAL dos Materiais Cerâmicos (3)

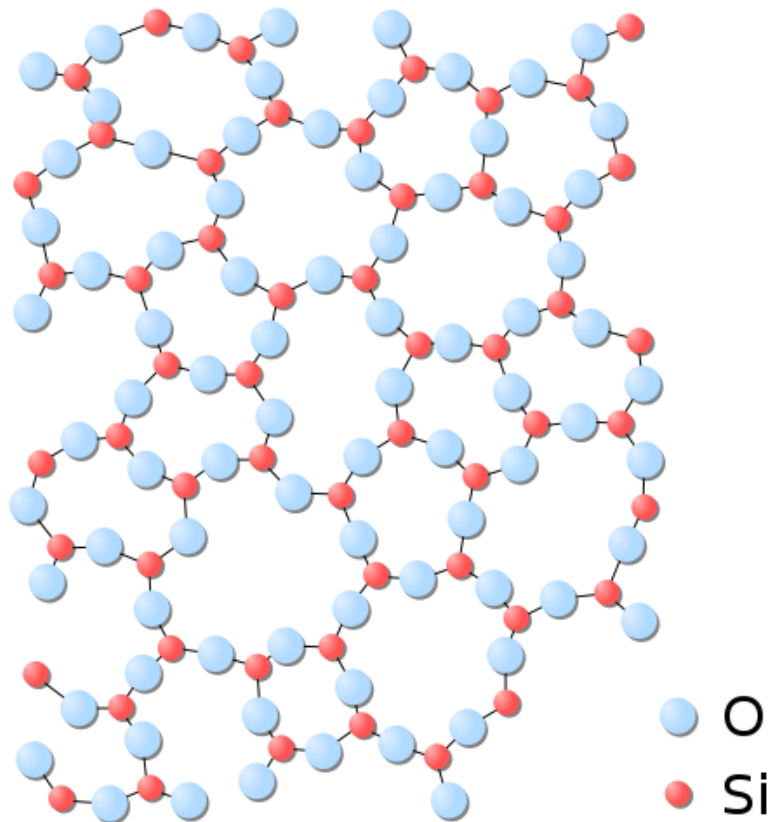
TABLE 15-1 ■ *Functional classification of ceramics**

Function	Application	Examples of Ceramics
Others	Defense applications	<i>PZT</i> , B_4C
	Armor materials	
	Sensors	SnO_2
	Nuclear	UO_2
Chemical	Metals processing	Glasses for waste disposal Alumina and silica-based refractories, oxygen sensors, casting molds, etc.
	Catalysis	Various oxides (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2)
	Air, liquid filtration	
	Sensors	
Domestic	Paints, rubber	
	Tiles, sanitaryware, whiteware, kitchenware, pottery, art, jewelry	Clay, alumina, and silica-based ceramics, glass-ceramics, diamond, ruby, cubic zirconia, and other crystals

*Acronyms are indicated in italics.

Estrutura dos Materiais Cerâmicos

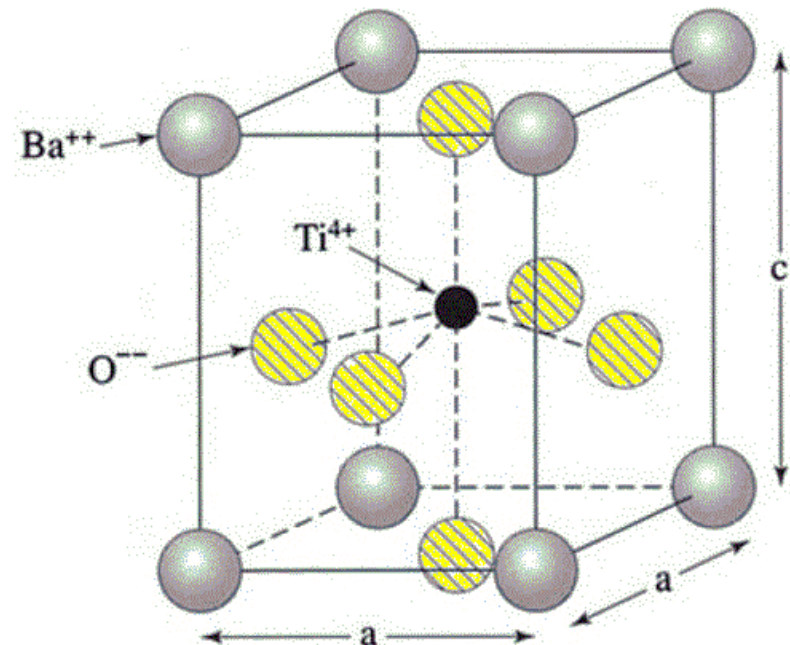
Vidros (Cerâmicas Não-Cristalinas)



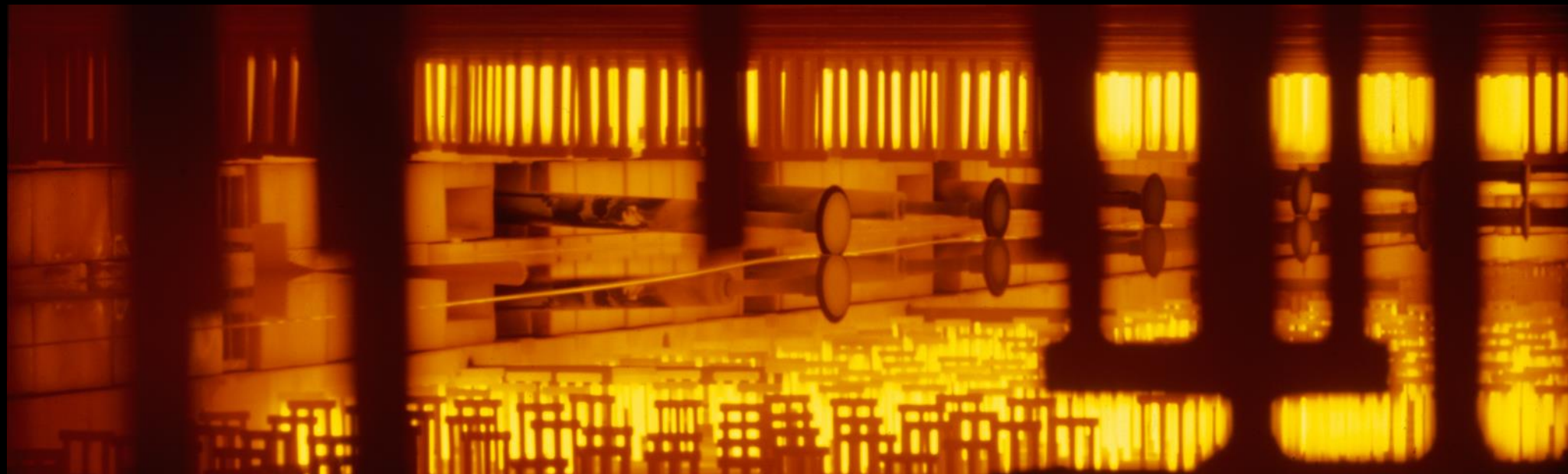
Estrutura do vidro de sílica
Encadeamento não regular de tetraedros de silício e oxigênio (vista no plano)

Cerâmicas Cristalinas

- Em geral, a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais complexa que a dos metais, uma vez que eles são normalmente compostos por pelo menos dois elementos químicos diferentes (...às vezes mais...).



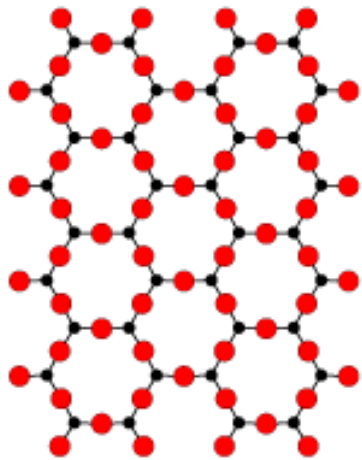
Vidros



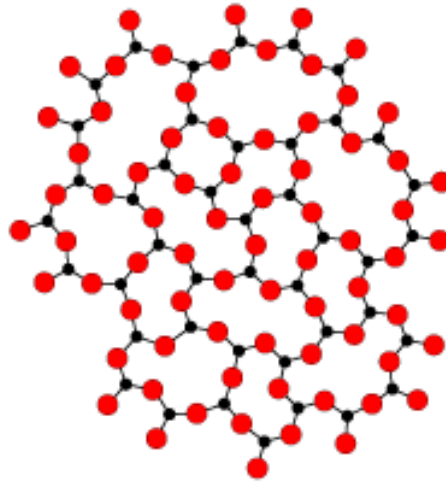
- Principal tipo de vidro, em termos de volume e valor total de produção :
vidro de sílica
 - Sólido não cristalino que apresenta apenas ordenação atômica quando observado em pequenas distâncias atômica (em curto alcance).
- Composição Química
 - Principal óxido: SiO_2 ; outros óxidos: CaO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ...
- Material muito comum na vida cotidiana
 - Exemplos: embalagens, janelas, lentes, fibra de vidro.
- *A primeira etapa para a produção de produtos de vidros é a "fusão" das matérias-primas → reação no estado sólido das matérias-primas, formando um material viscoso em altas temperaturas.*
- Os produtos de vidro são conformados (moldados) a quente, quando o material está "fundido" → apresentando-se como um material de elevada viscosidade, que pode ser deformado plasticamente sem se romper.

Vidros

The Continuous Random Network
after Zachariasen and Warren (1930's)

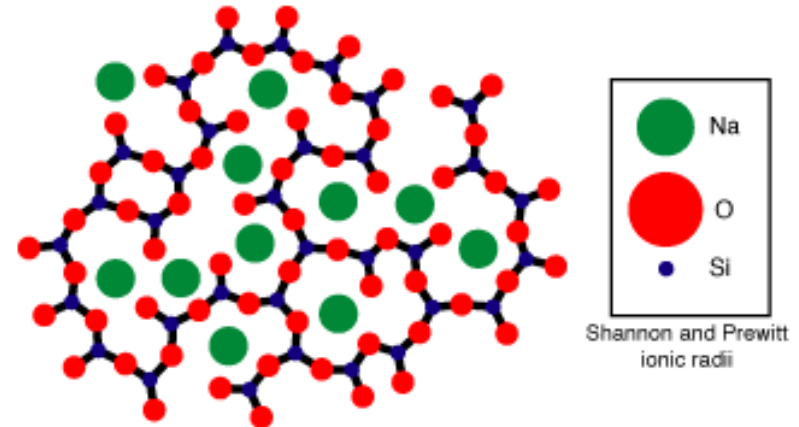


Crystalline Al_2O_3



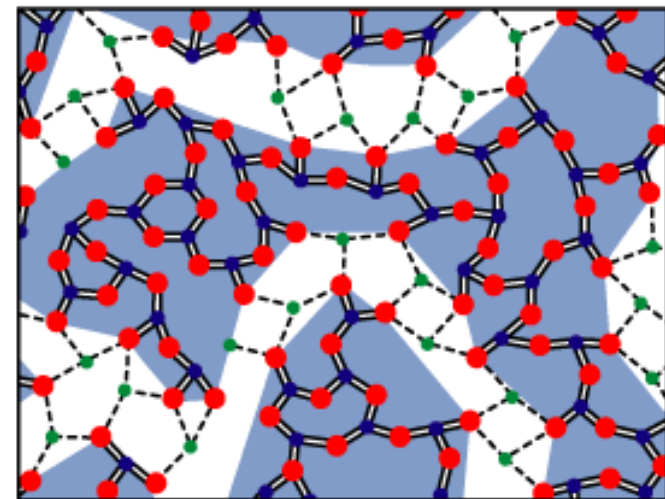
Glassy Al_2O_3

Proposed Structure of Sodium Silicate Glass
after Warren and Bischof (1930's)



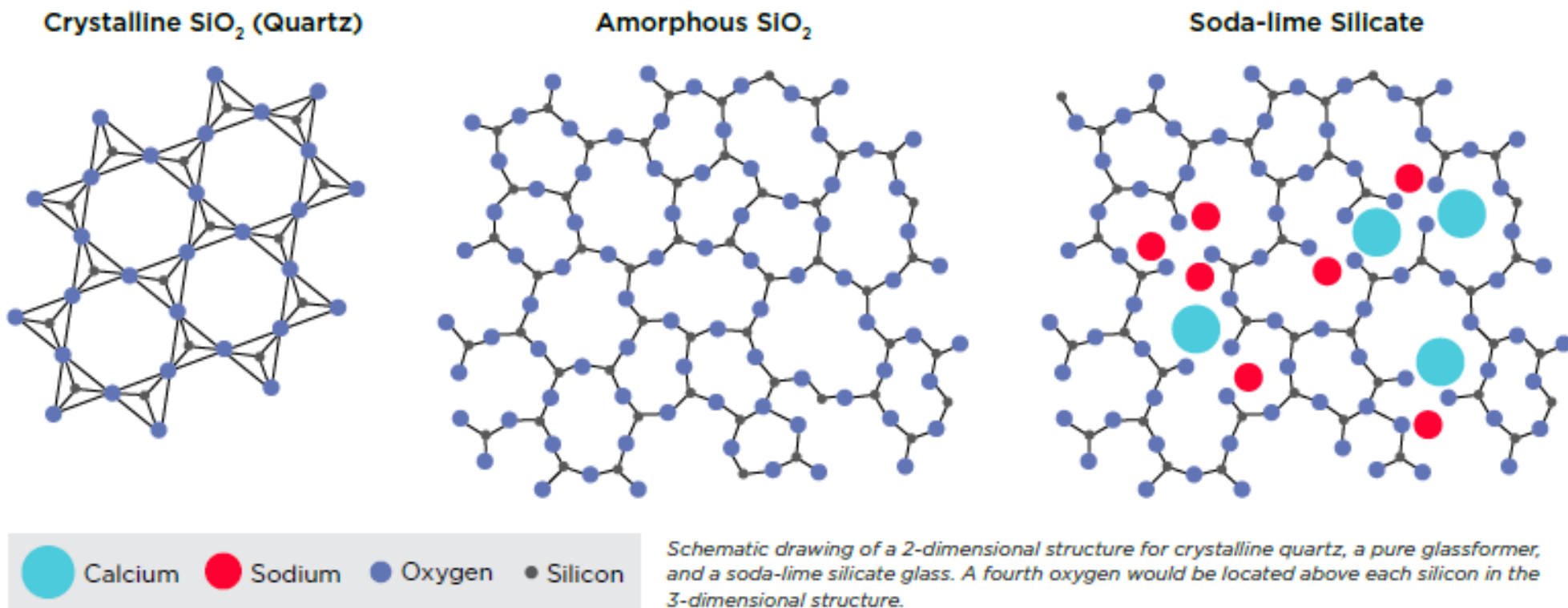
Modified Random Network
after Greaves

J. Non-Cryst. Solids, 71, 203(1985)

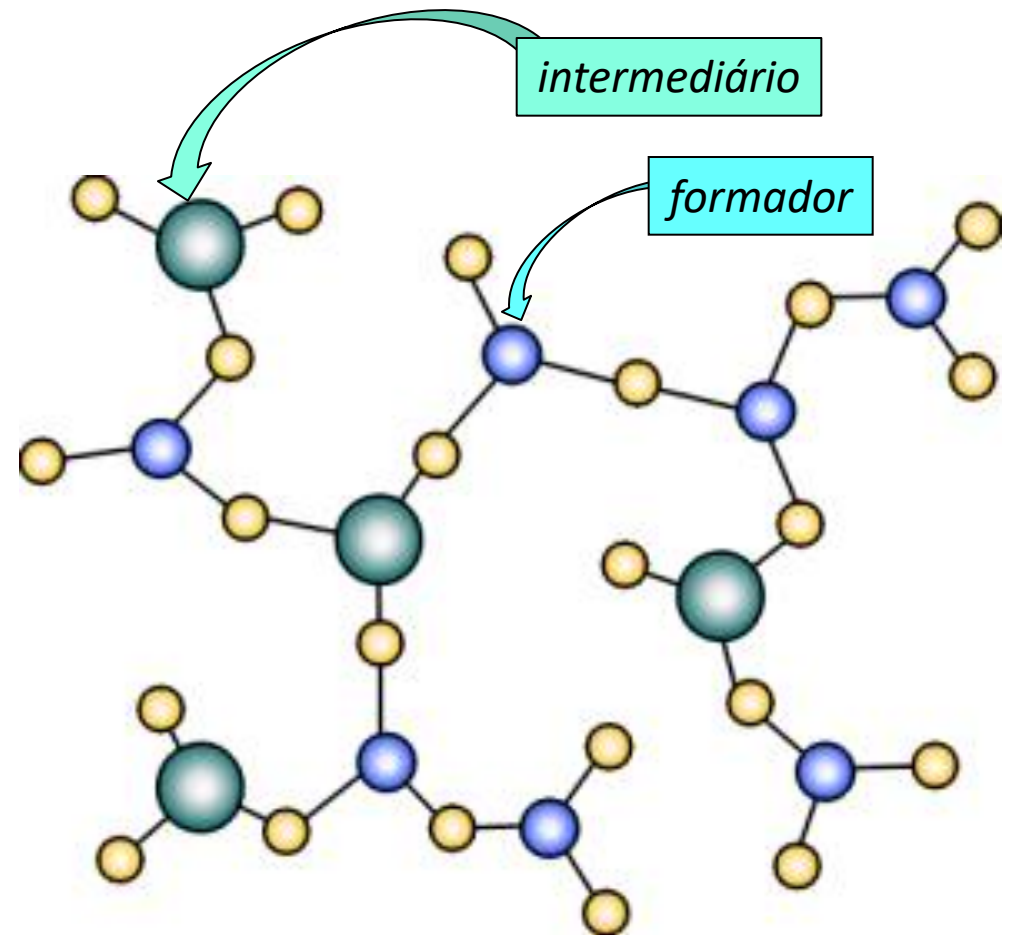
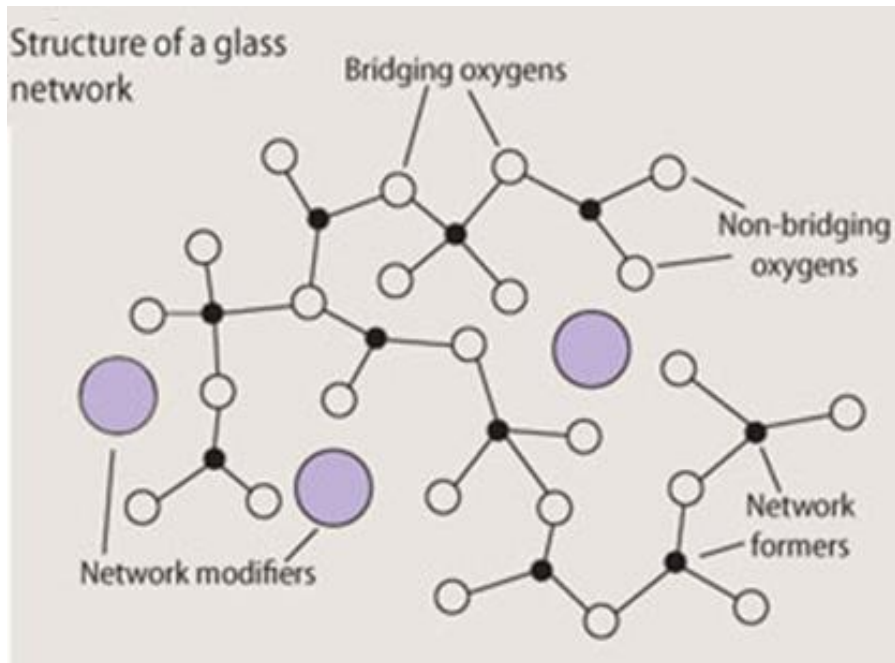


...a estrutura dos vidros ainda é
objeto de estudos...

- ✓ Óxidos tais como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 e P_2O_5 são capazes de **formar vidros** e são chamados de **formadores de redes** (“*network formers*”).
 - ✓ A sílica pode existir na forma não-cristalina ou vítrea → é a chamada sílica vítrea ou vidro de sílica, que funde em temperatura mais elevada do que a do vidro comercial comum.
- ✓ Outros óxidos são adicionados à composição do vidro com a função de **modificar a rede** → **baixar o ponto de fusão** → **modificadores** (“*network modifiers*”).



- ✓ Outros óxidos são adicionados à composição do vidro com a função de **modificar a rede** → **baixar o ponto de fusão** → **modificadores**.
- ✓ Existem elementos cujos óxidos que não são capazes de formar redes, mas podem ser adicionados como **substitutos** do cátion do óxido formador → **intermediários** (*"intermediates"*) → exemplos: Al_2O_3 e TiO_2 .



Silica Glasses

Silica can also be made to exist as a noncrystalline solid or glass having a high degree of atomic randomness, which is characteristic of the liquid; such a material is called *fused silica*, or *vitreous silica*. As with crystalline silica, the SiO_4^{4-} tetrahedron is the basic unit; beyond this structure, considerable disorder exists.

Other oxides (e.g., B_2O_3 and GeO_2) may also form glassy structures; these materials, as well as SiO_2 , are termed *network formers*.

The common inorganic glasses that are used for containers, windows, and so on are silica glasses to which have been added other oxides such as CaO and Na_2O . These oxides do not form polyhedral networks. Rather, their cations are incorporated within and modify the SiO_4^{4-} network; for this reason, these oxide additives are termed *network modifiers*.

Still other oxides, such as TiO_2 and Al_2O_3 , though not network formers, substitute for silicon and become part of and stabilize the network; these are called *intermediates*. From a practical perspective, the addition of these modifiers and intermediates lowers the melting point and viscosity of a glass and makes it easier to form at lower temperatures

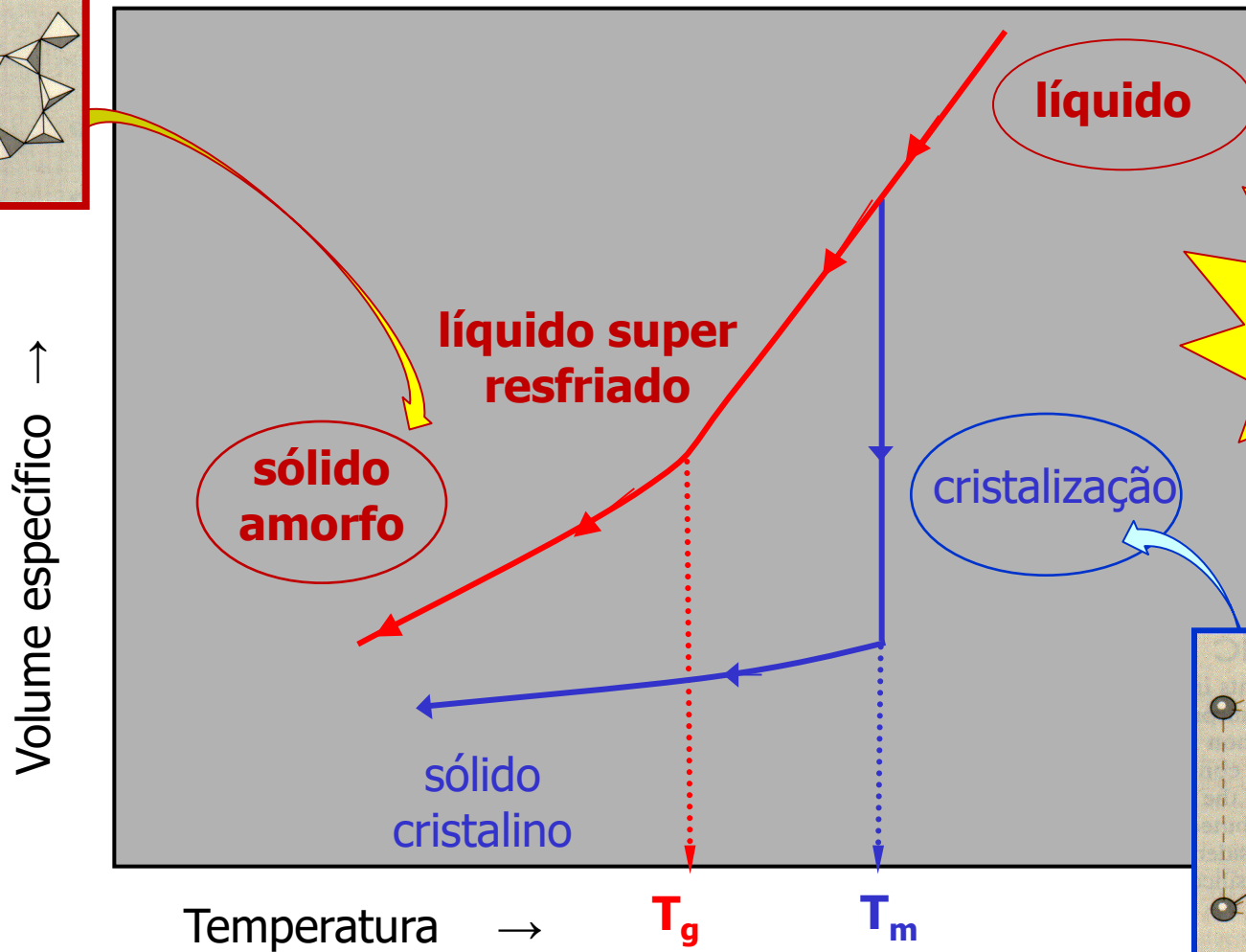
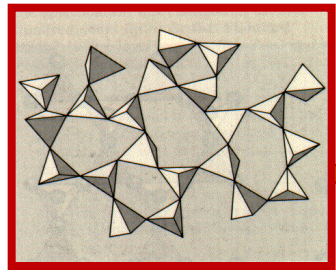
Propriedades dos Vidros

- Matérias-primas são **aquecidas** a altas temperaturas, resultando em um material viscoso (“fundido”).
- **Não ocorre cristalização** (ordenação dos íons em uma estrutura cristalina) durante o resfriamento.
- Quando o material é **resfriado**, aumenta a sua viscosidade (e diminui o seu volume), até que a **viscosidade aumente tanto** que o material comece a apresentar o **comportamento mecânico de um sólido**.
- **Não existe uma temperatura de fusão cristalina**, mas uma **temperatura de transição vítrea (T_g)**.
- Nos vidros inorgânicos, a viscosidade η varia com a temperatura de acordo com a equação:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}$$

onde η_0 e E_η são constantes e dependem da composição do vidro. R é a constante dos gases e T é a temperatura em graus Kelvin.

Volume Específico em Função da Temperatura



Vidros só apresentam T_g !!

T_g \Rightarrow temperatura de transição vítrea (*depende da velocidade de resfriamento*)

T_m \Rightarrow temperatura de fusão cristalina

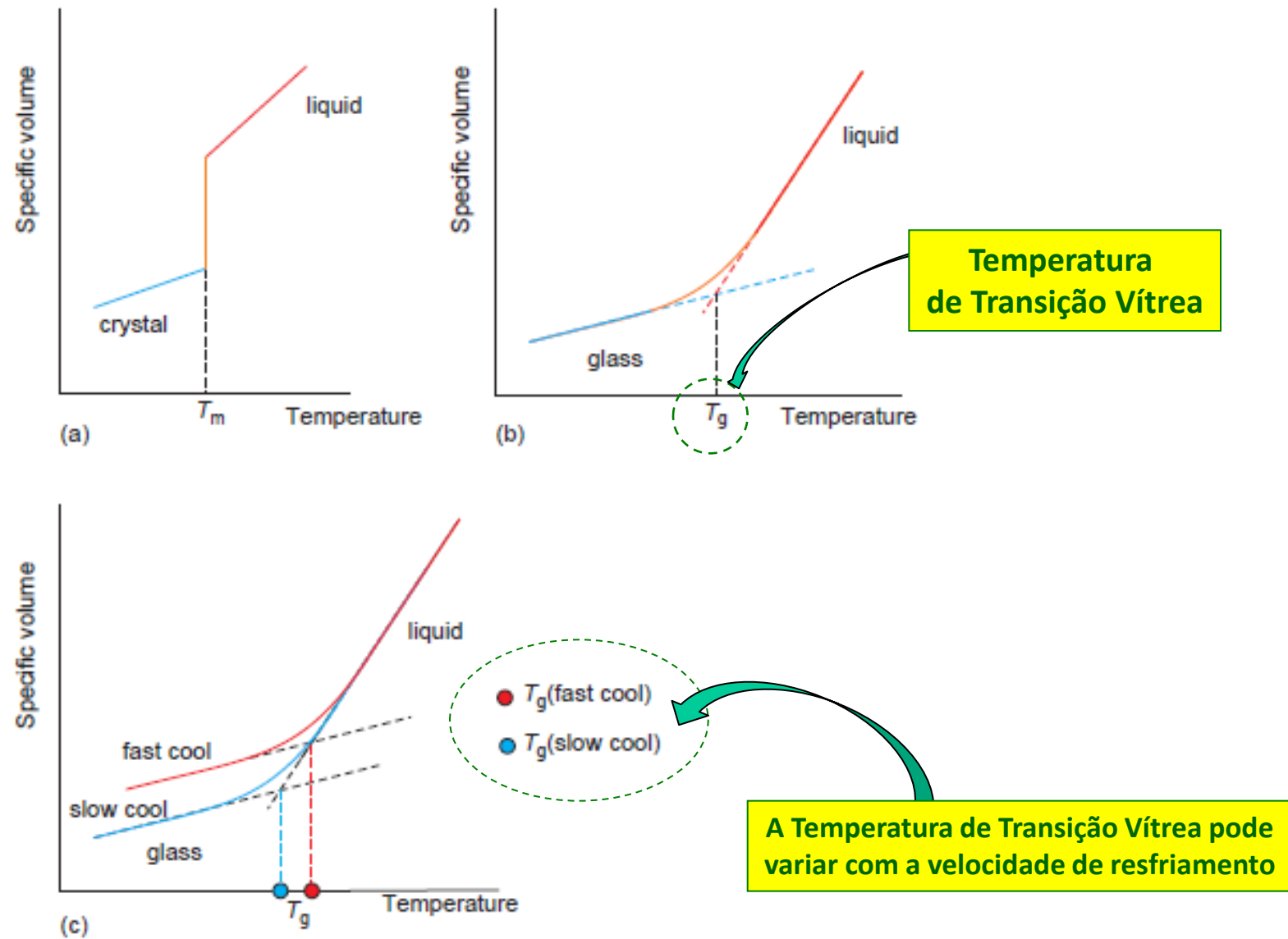
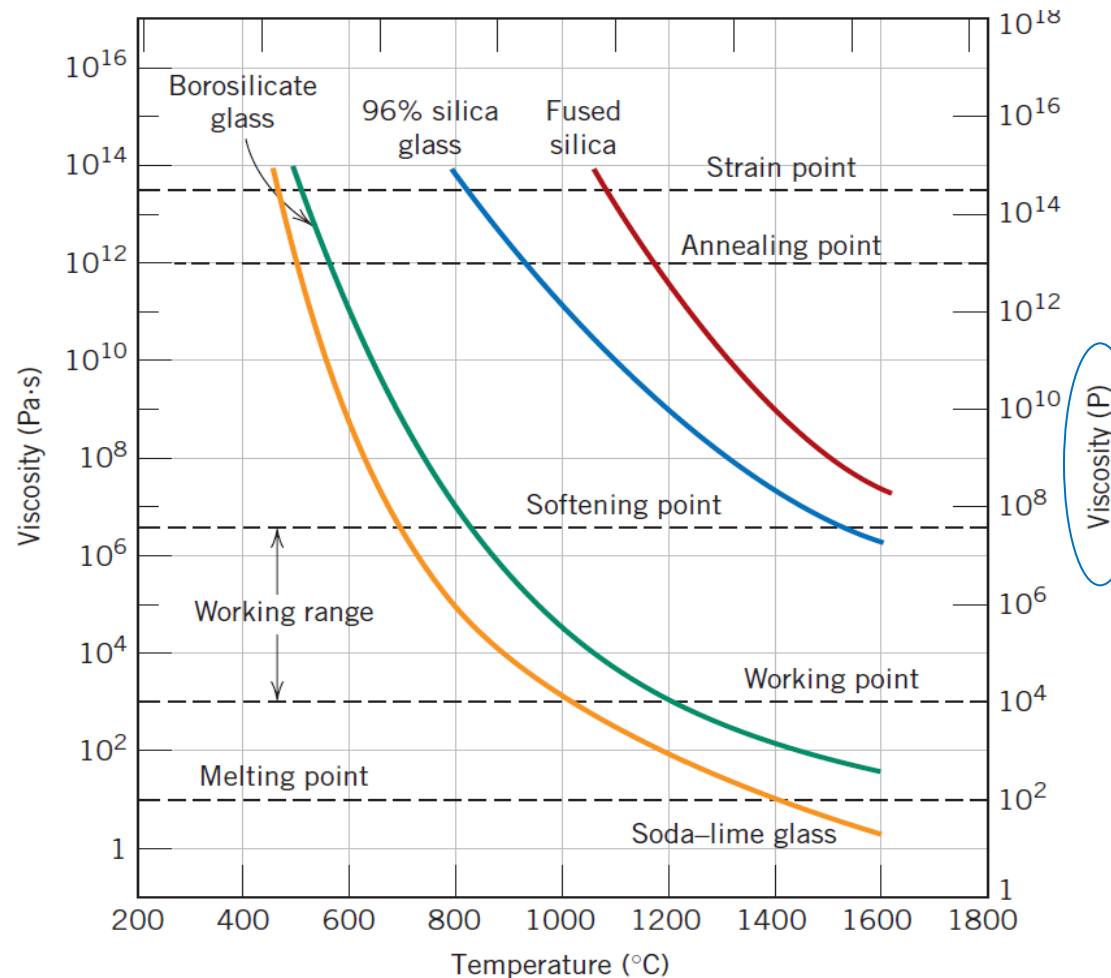


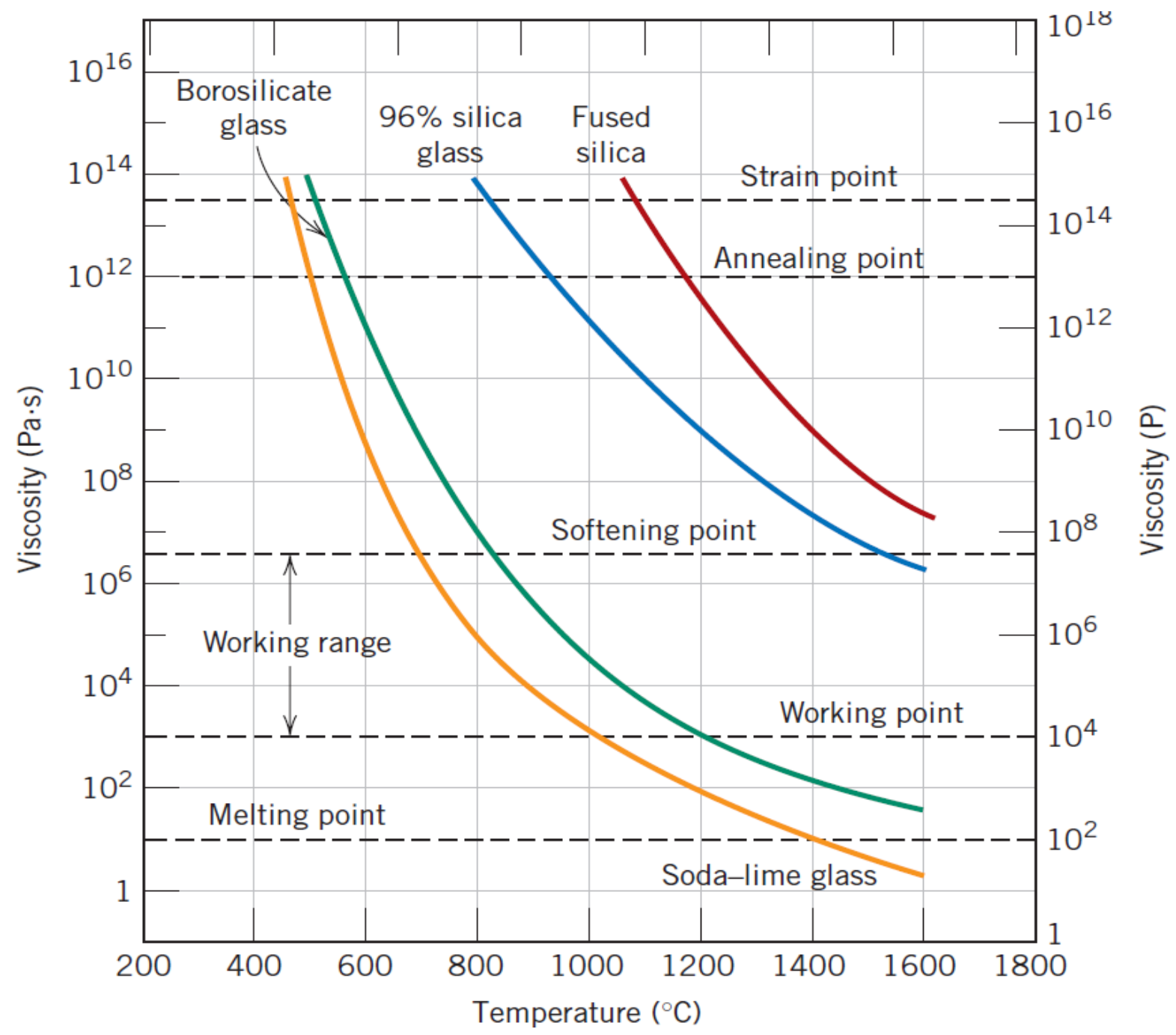
Figure 6.15 Specific volume versus temperature curves: (a) a crystalline solid, with melting point T_m ; (b) a glass, with glass transition temperature T_g ; (c) the effects of cooling rate on glass transition temperature.

- **Ponto de deformação (Strain Point)**
 - abaixo desta temperatura o vidro fica frágil: viscosidade $\approx 3 \times 10^{14}$ P.
- **Ponto de recozimento (Annealing Point)**
 - as tensões residuais podem ser eliminadas em até 15 min: viscosidade $\approx 10^{13}$ P.
- **Ponto de amolecimento (Softening Point)**
 - Máxima temperatura para evitar alterações dimensionais significativas: viscosidade $\approx 4 \times 10^7$ P.
- **Ponto de trabalho (Working Point)**
 - O vidro pode ser facilmente deformado: viscosidade $\approx 10^4$ P.
- **Abaixo de uma viscosidade de ≈ 100 P**
 - O vidro pode ser considerado (e se comporta como) um líquido.



Viscosidade em função da temperatura para diferentes tipos de vidro.

P = poise = unidade de viscosidade dinâmica no sistema CGS; no SI, a unidade é Pa.s



Exemplos de Tipos de Vidros

Tipo de vidro	composição (% em massa)						Características e Aplicações
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	outros	
Sílica Fundida	> 99,5						alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica (resistente ao choque térmico); alta transmissão luminosa; elevada estabilidade química; custo elevado de fabricação
Vycor [®]	96				4		propriedades um pouco inferiores às do vidro de sílica fundida, mas com menor custo de fabricação; resistente ao choque térmico e ao ataque químico (uso em material de laboratório)
Borossilicato (Pyrex [®])	81	3,5		2,5	13		expansão térmica intermediária (resistência razoável ao choque térmico); resistência ao ataque químico; usado na fabricação de vidraria de laboratório e utensílios de cozinha;
Vidro soda-cal	74	16	5	1		4 (MgO)	tipo de vidro mais comum (> 85% de toda a produção de vidro); baixo ponto de fusão; facilmente moldado; durável; elevada expansão térmica; baixo custo de fabricação (uso em embalagens, vidros planos, ...)
Fibra de Vidro tipo "E"	55		19	15	7	4 (MgO)	facilmente transformado em fibras (uso em compósitos de matriz polimérica); baixíssima condutividade elétrica (isento de sódio); boa estabilidade química
Vidro Óptico ("flint")	54	1				37 (PbO) - 8 K ₂ O	alta densidade e alto índice de refração (usado na fabricação de lentes) e em peças de "cristal"
Vitrocerâmica	43,5	14		30	5,5	6,5 TiO ₂ - 0,5 As ₂ O ₃	facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos (usado em vidrarias para fornos)

Porque o vidro quebra ?

Glass breaks because of two things:

Surface Flaws and Stress.

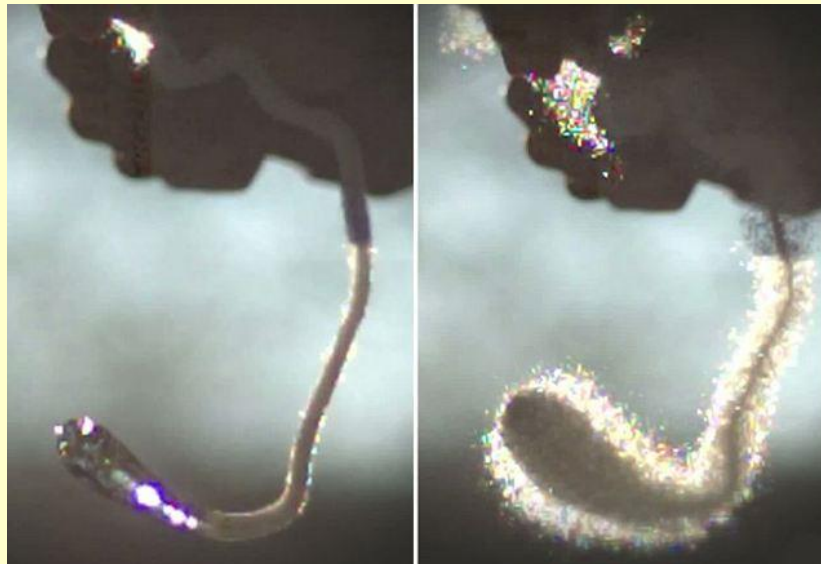
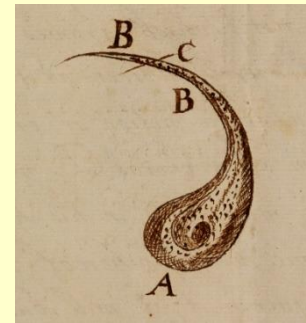
All breakage occurs when sufficient tensile stress is applied to a flaw such as a scratch or a chip in the surface.

Estratégias para aumentar resistência

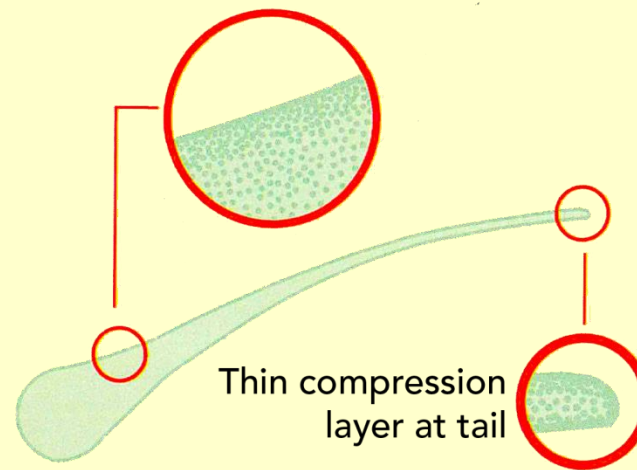
- Têmpera Térmica
- Têmpera Química

Vidro Temperado – Um pouco de História...

Apesar do mecanismo envolvido no processo de endurecimento por têmpera não fosse conhecido na época, os efeitos de "temperar" vidro já eram conhecidos ao menos desde o século XVII. Em torno de 1660, o príncipe Rupert do Reno apresentou na corte do rei Carlos II a descoberta do que agora são conhecidos como "gotas do príncipe Rupert → pedaços de vidro em forma de lágrima que são produzidos vertendo uma gota de vidro derretido em balde de água, o que causa o seu resfriamento de forma extremamente rápida. Essas gotas podem suportar um golpe de um martelo na extremidade bulbosa sem quebrar, mas as gotas se desintegram explosivamente em pó se o final da cauda é apenas ligeiramente danificado.

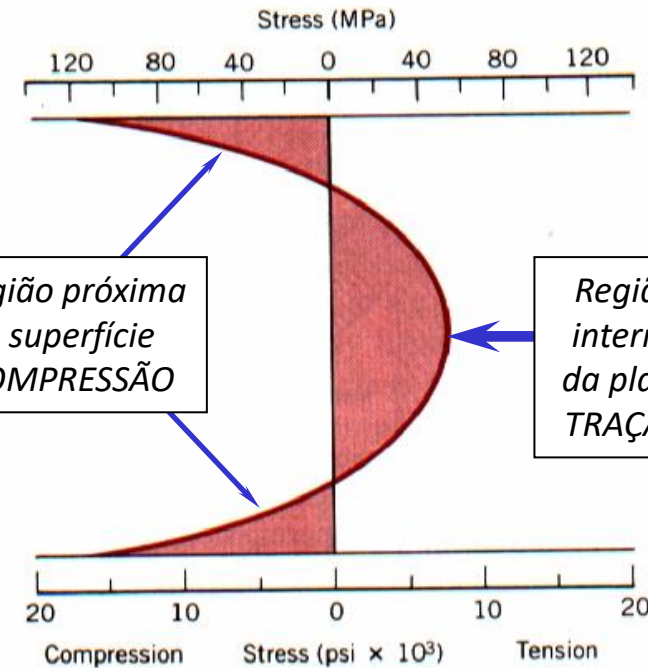


Deep compression layer at head

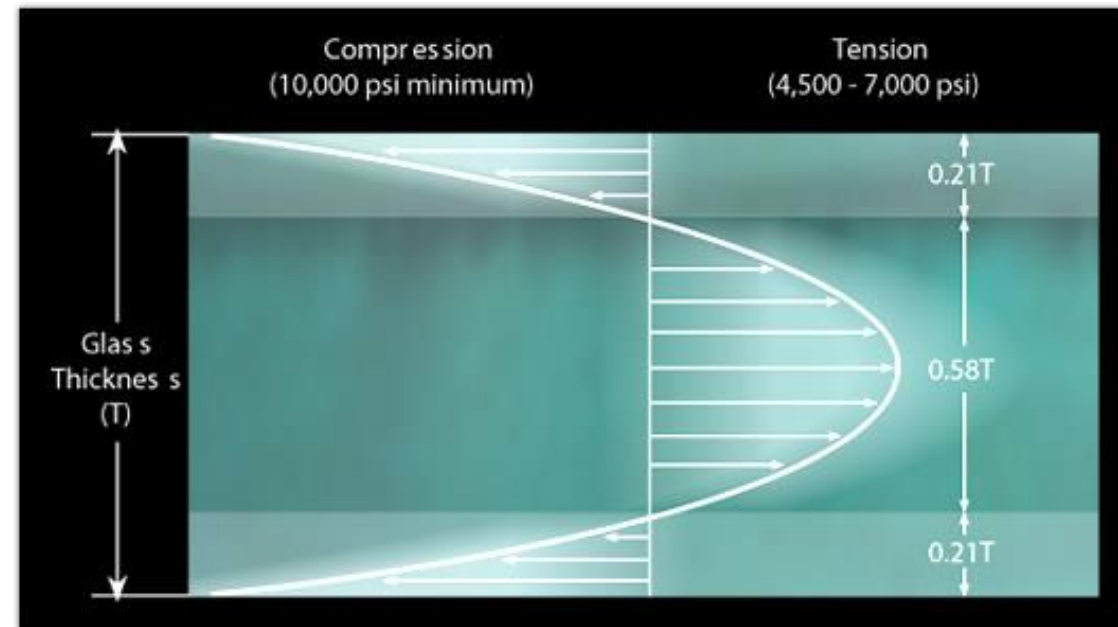
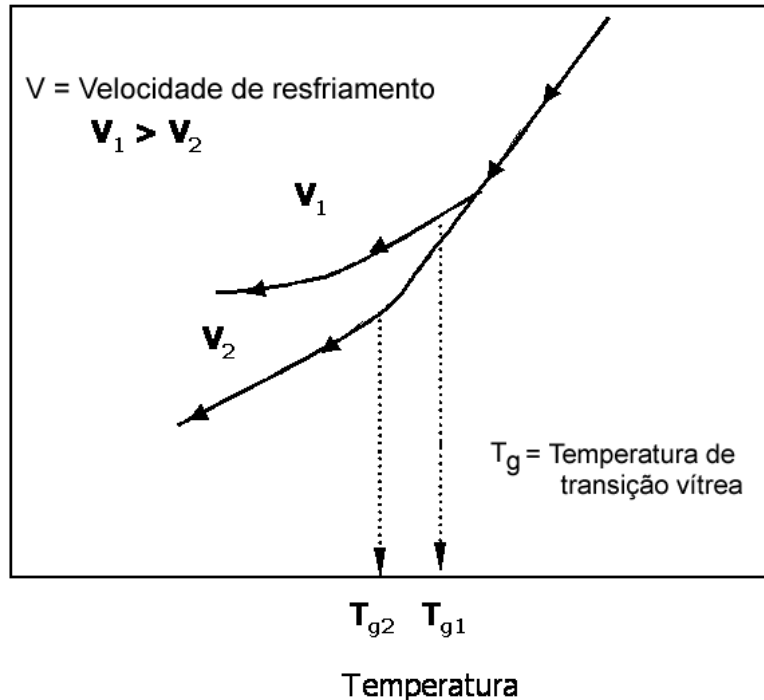


Endurecimento Superficial de Vidros – TÊMPERA TÉRMICA

- Aquecimento em torno do ponto de amolecimento (“softening point”) seguido de resfriamento rápido .
- O resfriamento rápido cria um perfil de tensões de compressão na superfície e de tração no interior das peças tratadas.

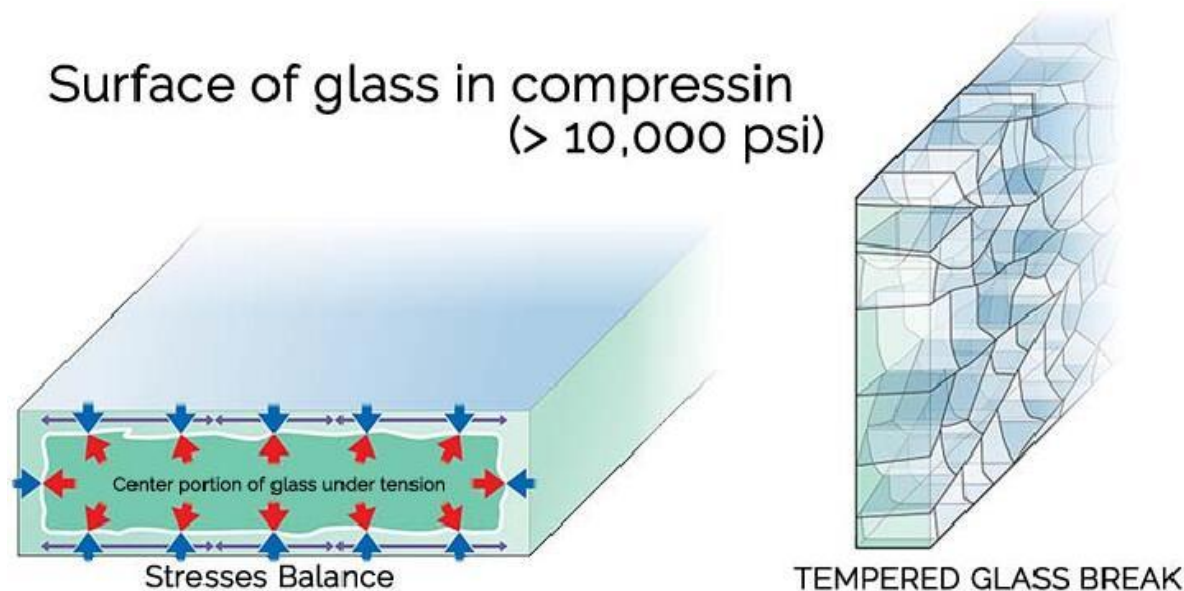


Volume específico

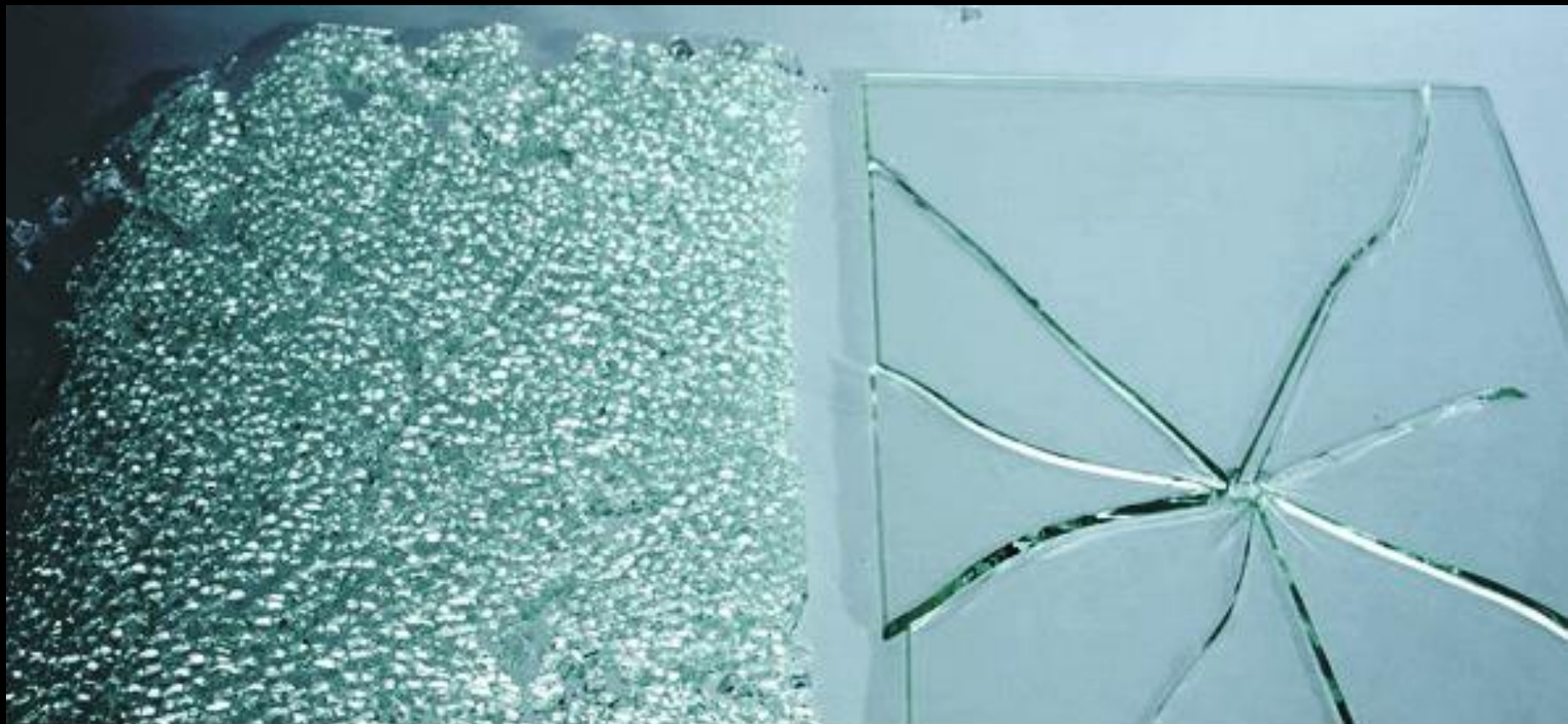


Endurecimento Superficial de Vidros – TÊMPERA TÉRMICA

- Para causar a fratura de uma peça de vidro temperado, uma tensão de tração externa deverá ser capaz de ser suficientemente grande para superar a tensão residual de natureza compressiva da superfície, e além disso tensionar adicionalmente a superfície o suficiente para criar uma trinca.
- Essa trinca, para se propagar, deverá conseguir superar as tensões de compressão que existem na camada superficial da peça.
- Se uma trinca conseguir atingir a região interna, que está submetida a tensões de tração, ela se propagará de forma catastrófica pela grande liberação das tensões existentes nessa → a peça quebrará de forma praticamente instantânea, em cacos pequenos e arredondados.



Obs.: 10.000 psi ≈ 69 MPa



Tempered Glass

Non Tempered (Annealed)

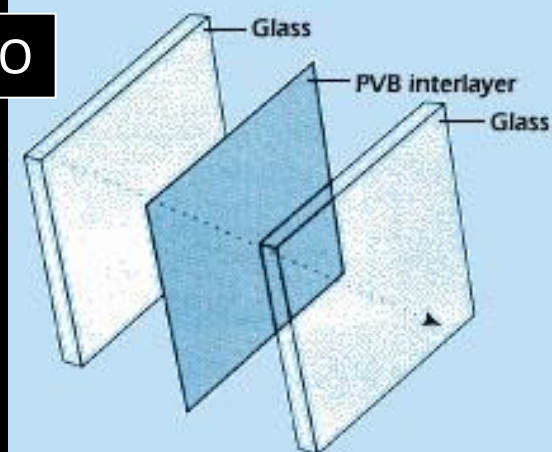
VIDRO TEMPERADO x VIDRO LAMINADO

VIDRO TEMPERADO



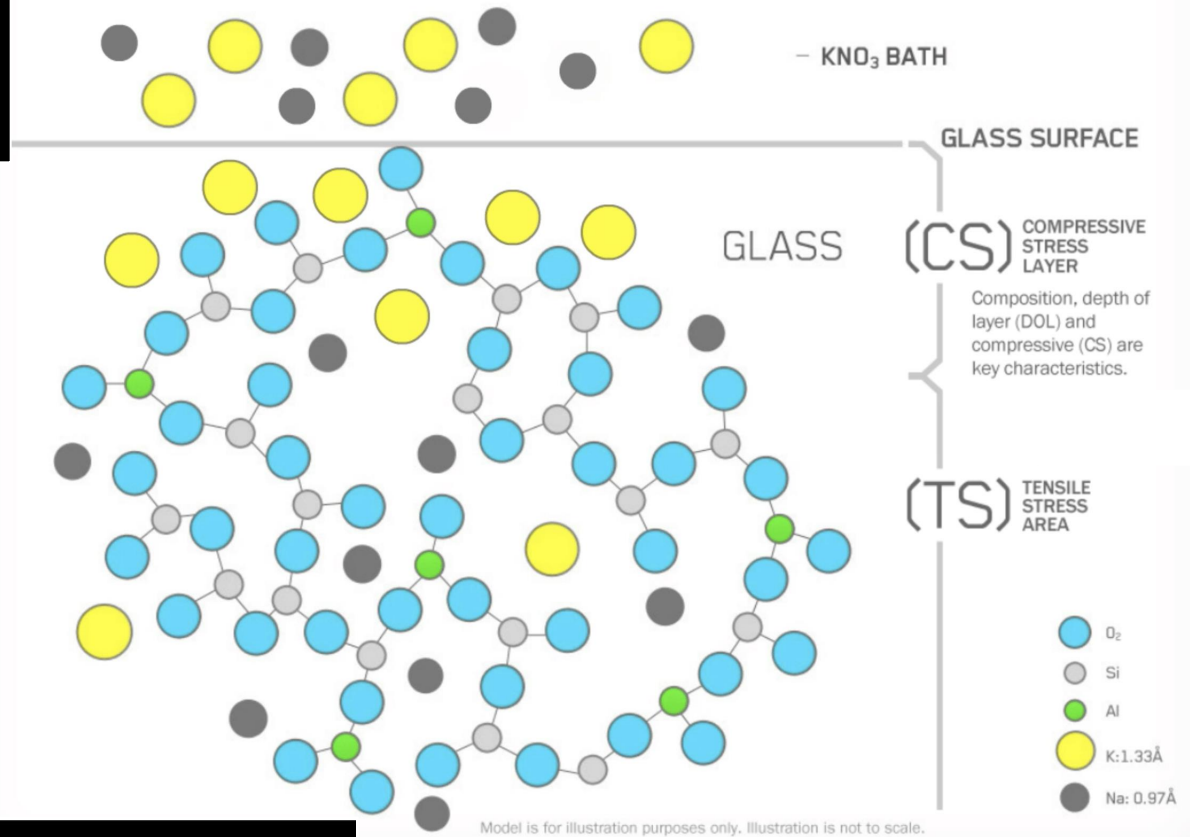
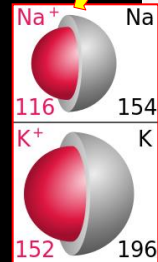
VIDRO LAMINADO

Laminated glass construction



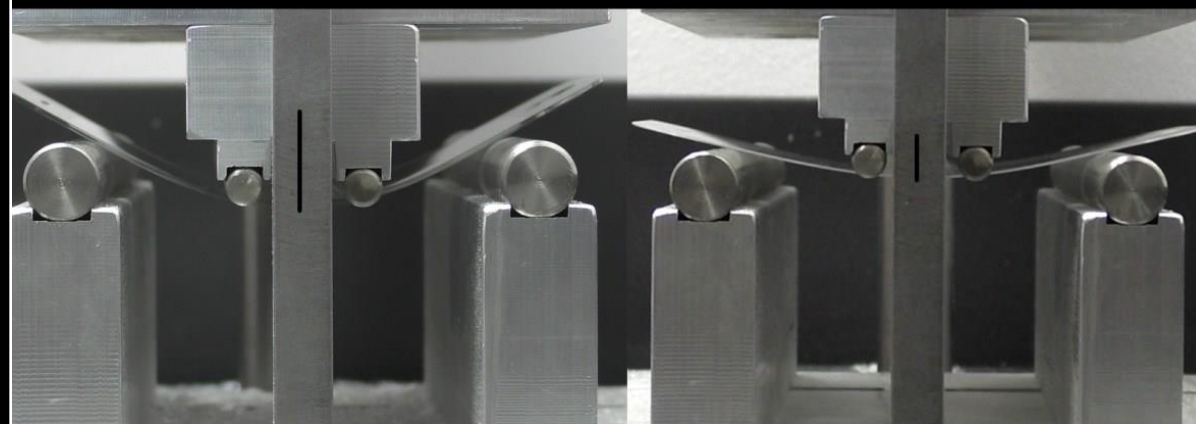
Endurecimento Superficial de Vidros – TÊMPERA QUÍMICA

- Imersão da peça de vidro a ser tratada em um banho contendo íons MAIORES do que o do modificador presente → por exemplo, potássio → raio iônico $K^+ >$ raio iônico do Na^+).
- A entrada de íons como o K^+ na estrutura do vidro leva ao estabelecimento de **tensões de compressão** na sua superfície.

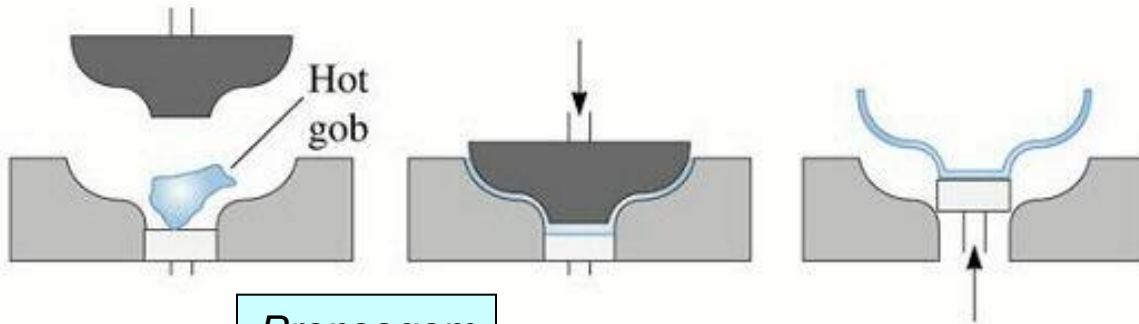


GLASS

TEMPERED

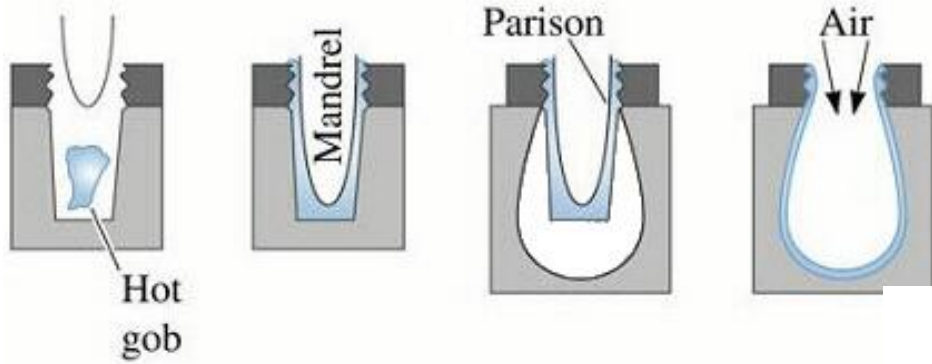


- Essas tensões se contrapõem às trincas → para se propagarem, as trincas precisam vencer as tensões de compressão induzidas na superfície.
- Resultado → **AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA e DA DUREZA.**

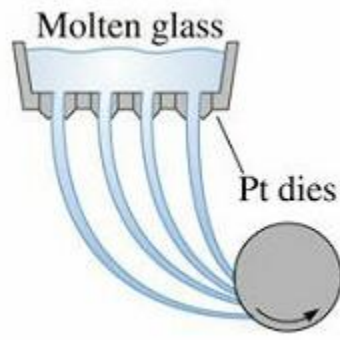


Prensagem

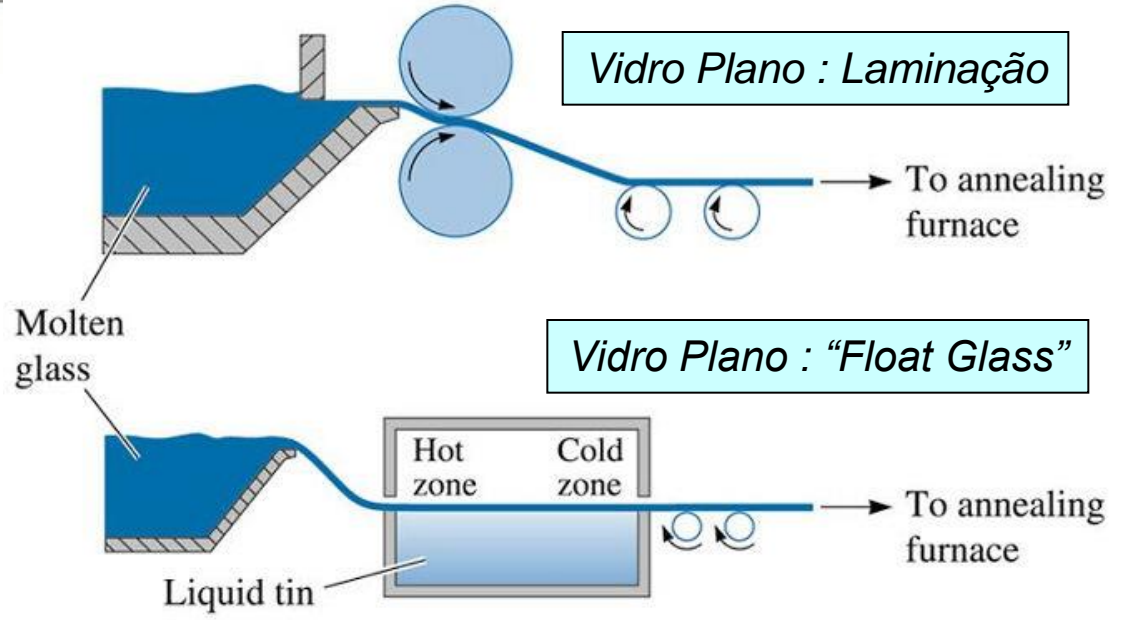
Conformação de Produtos de Vidro



Prensagem + Sopros



Fibras de Vidro



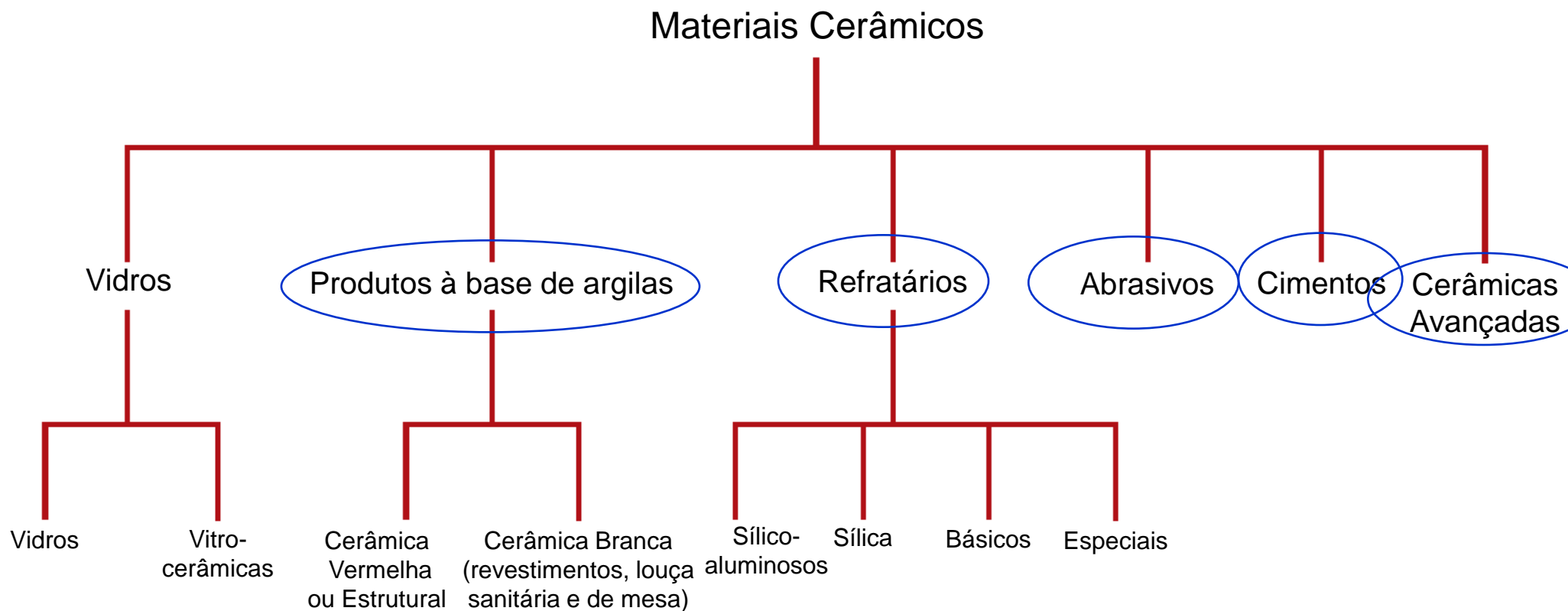
Vidro Plano : Laminação

Vidro Plano : "Float Glass"

Cerâmicas Cristalinas



A maior parte dos materiais cerâmicos é cristalina



Microestrutura das Cerâmicas Cristalinas

- ✓ De um modo geral, os materiais cerâmicos cristalinos são **policristalinos**, e muitos deles (*em especial, as cerâmicas tradicionais*) são **polifásicos**.
- ✓ É comum observarmos microestruturas muito complexas nos materiais cerâmicos.
- ✓ Os contornos dos grãos são mais complicados do que aqueles dos metais, pois nos contornos de grão podem existir fases vítreas.
- ✓ A microestrutura é definida por:
 - Forma e arranjo de grãos (ou de regiões contendo fases vítreas).
 - Tamanho e fração em volume dos poros presentes.

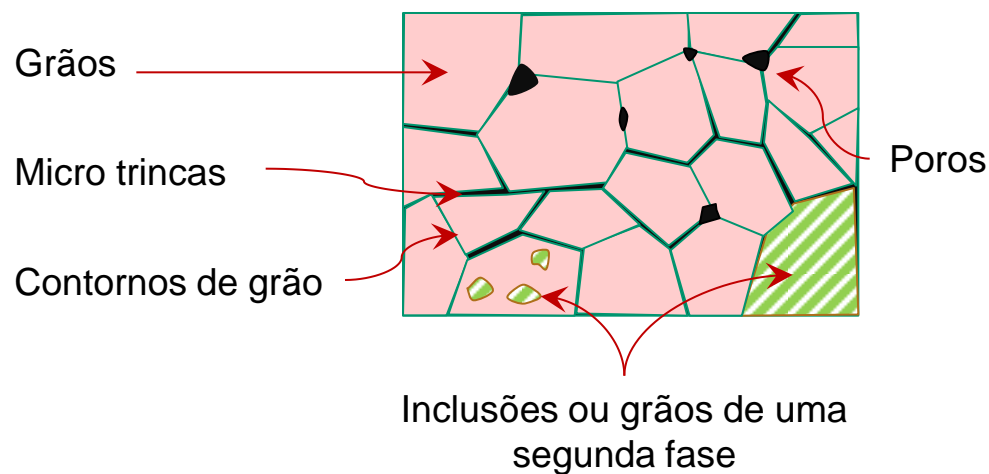


IMAGEM DE MEV MOSTRANDO A MICROESTRUTURA DE UMA LOUÇA DE MESA (PORCELANA)

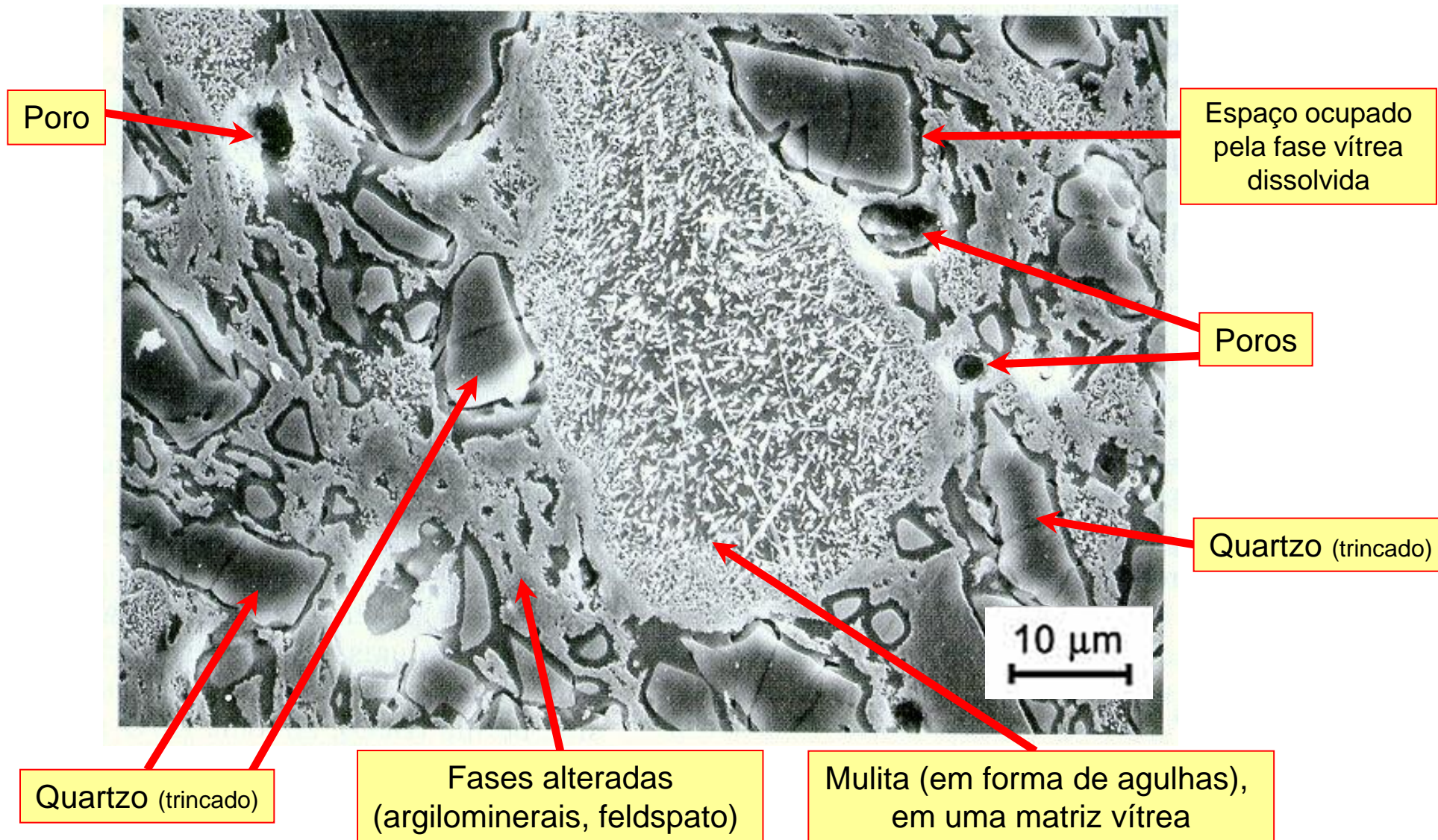
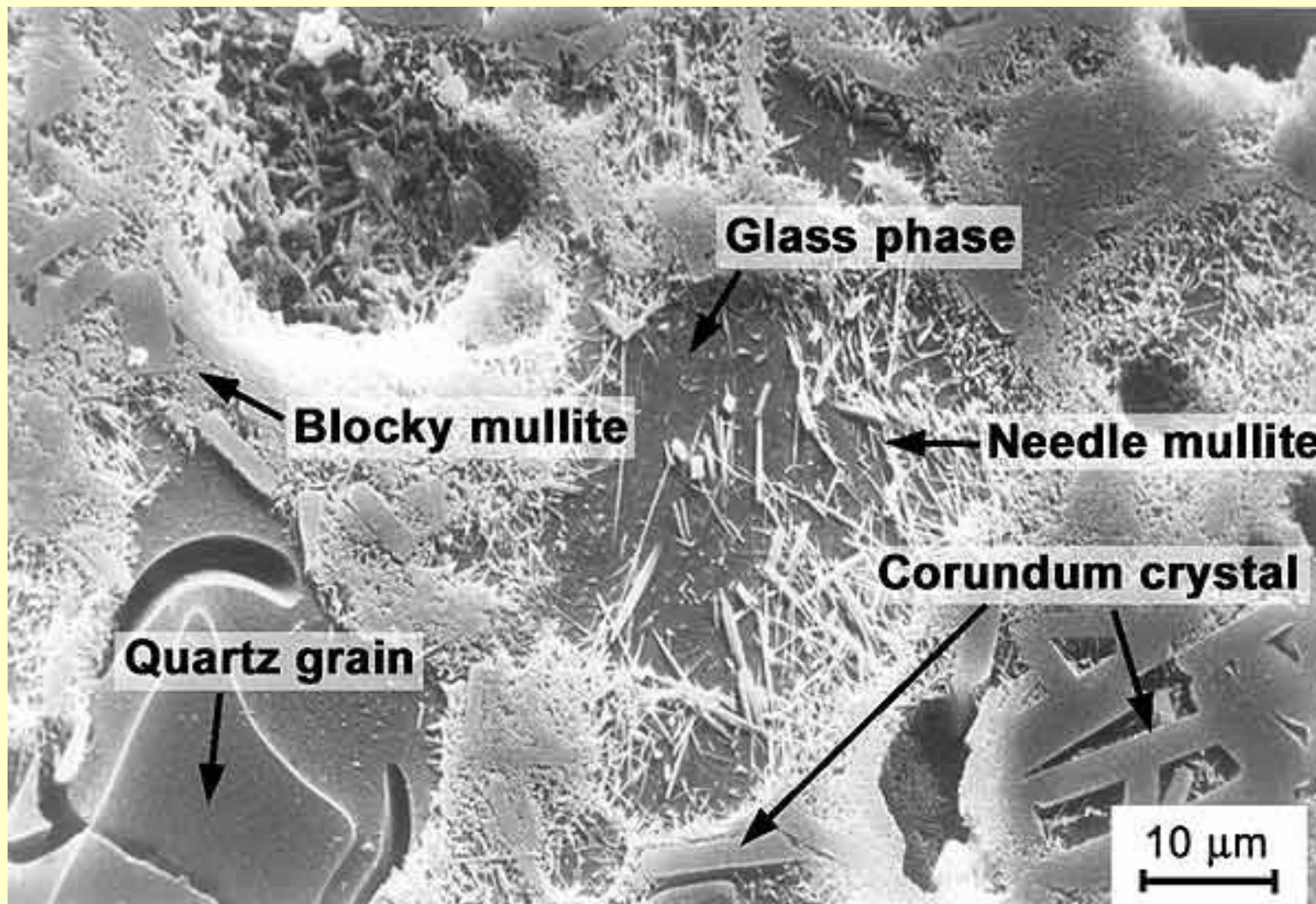


IMAGEM DE MEV MOSTRANDO A MICROESTRUTURA DE PORCELANA USADA PARA ISOLAMENTO ELÉTRICO



Processos de Fabricação de Materiais Cerâmicos Cristalinos

Os materiais cerâmicos cristalinos têm elevado ponto de fusão e não podem ser conformados a partir de um fluido viscoso como os vidros.

A **plasticidade** necessária para sua conformação é conseguida **antes da queima**, por meio de mistura das matérias primas, em pó, com uma fase líquida.

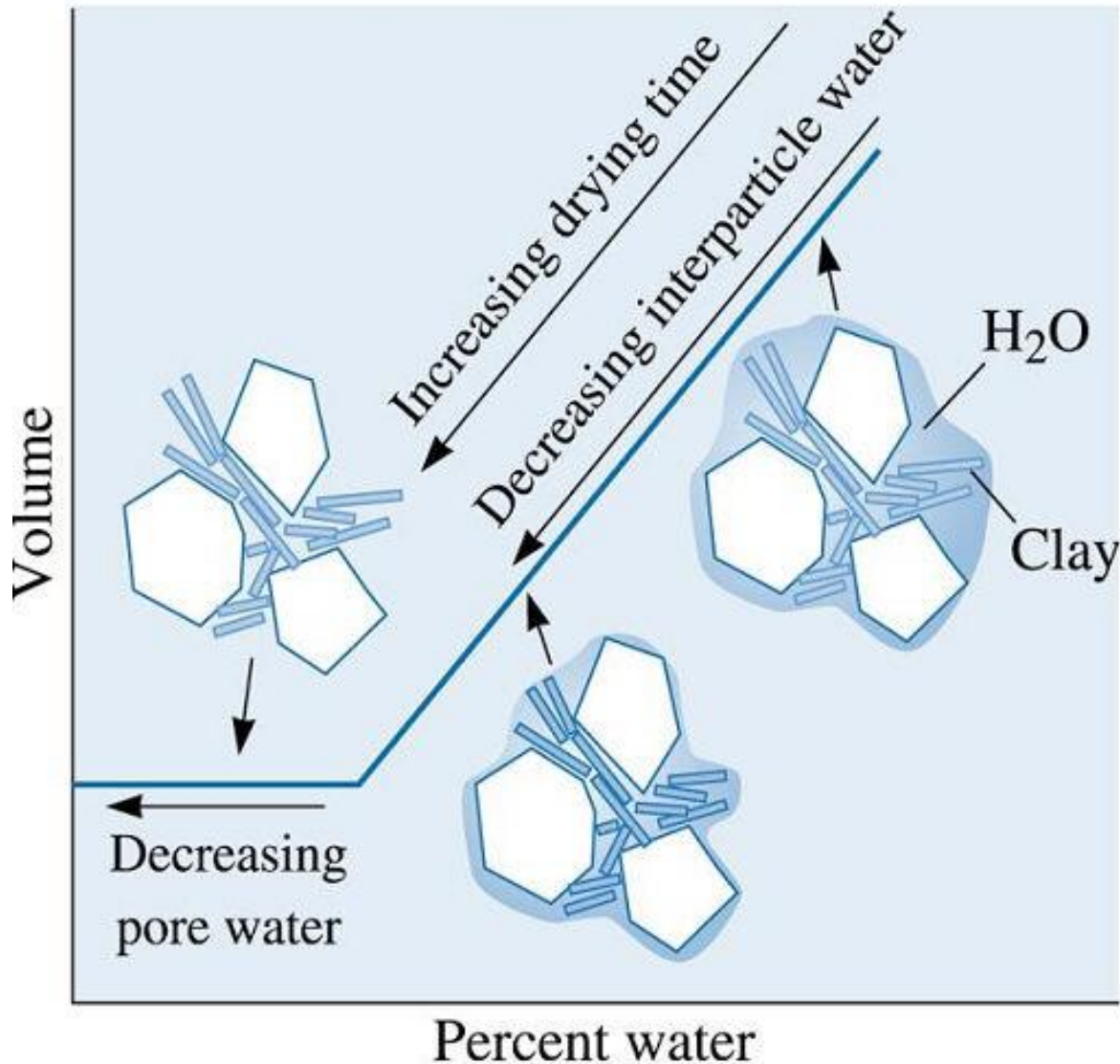
PROCESSAMENTO

- Preparação das matérias-primas em pó
- **Mistura do pó com um líquido** (*por exemplo, água*) **para obter um material conformável** :
 - suspensão de alta fluidez (*"barbotina"*)
 - massa plástica (*= massa que pode ser deformada plasticamente*)
- Conformação da mistura (*existem diferentes processos...*)
- Secagem das peças conformadas
- Queima das peças após secagem
- Acabamento final (*quando necessário...*)

Fabricação de Materiais Cerâmicos Cristalinos

Secagem das Peças Conformadas

48



- Durante o processo de secagem ocorre perda de massa e uma consequente retração pela remoção gradativa do líquido adicionado inicialmente para permitir a conformação (por exemplo, a água).
- A peça seca pode passar por uma etapa intermediária de processamento antes da queima:
 - acabamento superficial e montagem das peças (por exemplo, asas em xícaras).
 - aplicação de vidrado.

Fabricação de Materiais Cerâmicos Cristalinos

Queima das Peças após Secagem

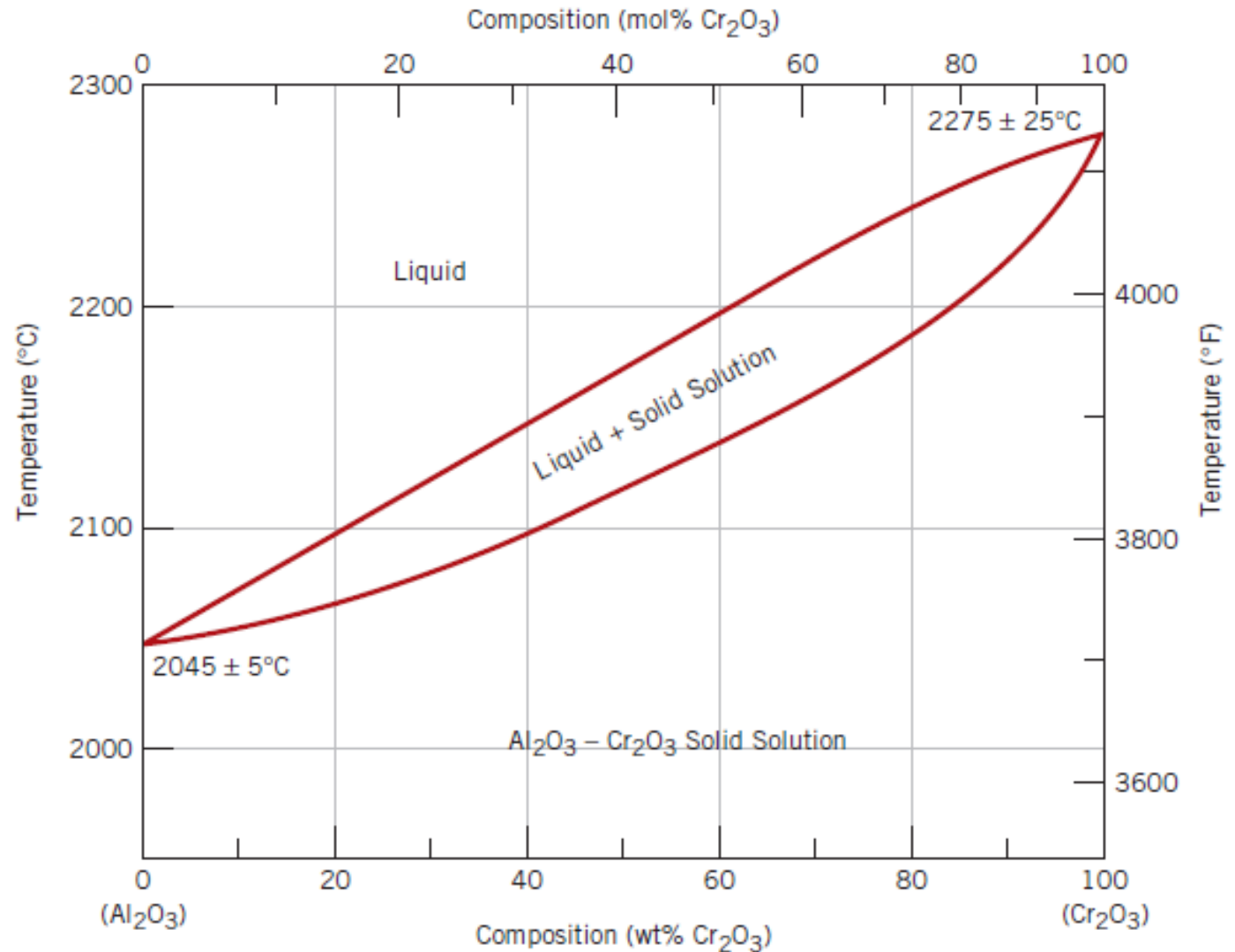
As peças são queimadas geralmente entre 900°C e 1400°C. Esta temperatura depende da composição da peça e das propriedades desejadas. Durante a queima ocorre um aumento da densidade e da resistência mecânica devido à combinação de diversos fatores, mencionados abaixo.

Durante a queima podem ocorrer os seguintes fenômenos:

- Eliminação de água e de compostos orgânicos eventualmente presentes (*dispersantes, ligantes, material orgânico nas argilas*).
- **Decomposição** de fases existentes na temperatura ambiente e **formação de novas fases** de acordo com o diagrama de fases do sistema (*por exemplo: formação de cristobalita, mulita, alumina e vidro a partir das argilas*).
- **Sinterização** → eliminação da porosidade e consequente densificação.
 - A densificação que ocorre na sinterização pode ser o único fenômeno que ocorre – é o caso de algumas cerâmicas avançadas, onde a matéria-prima já é composta do pó da fase que vai compor o produto final. Exemplo: produtos de alumina, como os corpos isolantes de velas de ignição.

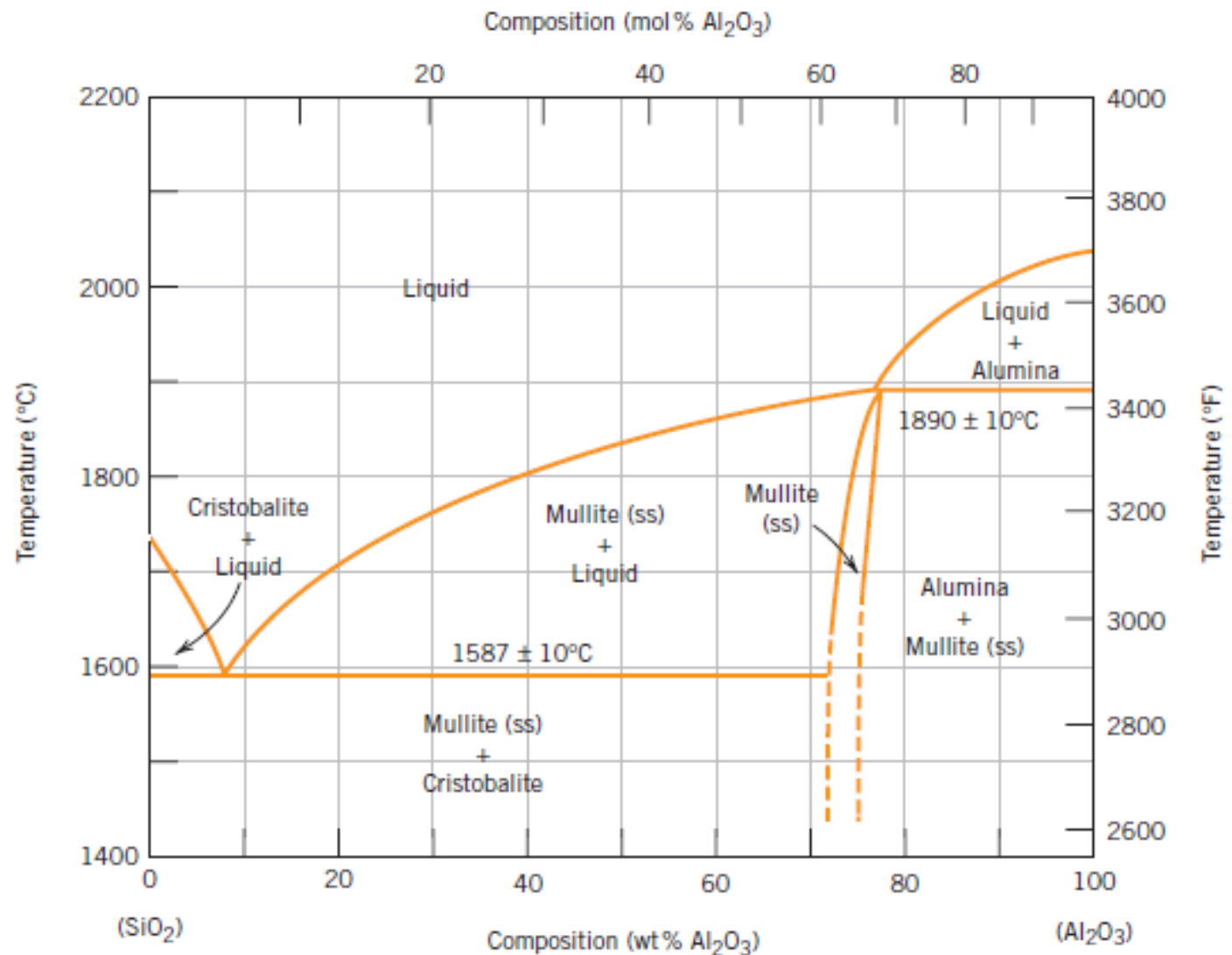
Diagramas de Fase Cerâmicos Binários – Sistema Alumina-Crômia

Figure 12.24 The aluminum oxide–chromium oxide phase diagram. (Adapted from E. N. Bunting, “Phase Equilibria in the System Cr_2O_3 – Al_2O_3 ,” *Bur. Standards J. Research*, 6, 1931, p. 948.)



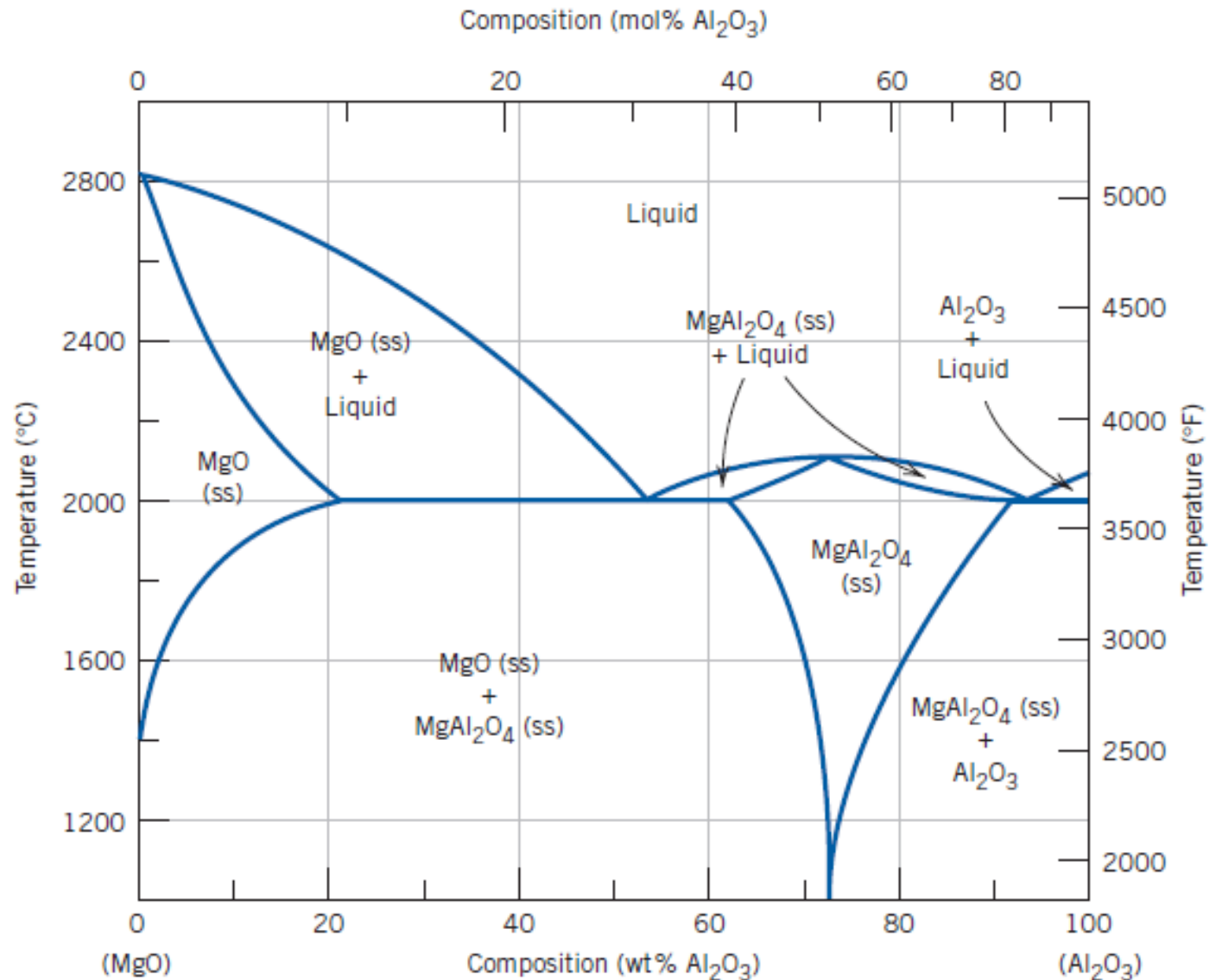
Diagramas de Fase Cerâmicos Binários – Sistema Sílica-Alumina

Figure 12.27 The silica–alumina phase diagram. (Adapted from F. J. Klug, S. Prochazka, and R. H. Doremus, “Alumina–Silica Phase Diagram in the Mullite Region,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10] 758 (1987). Reprinted by permission of the American Ceramic Society.)



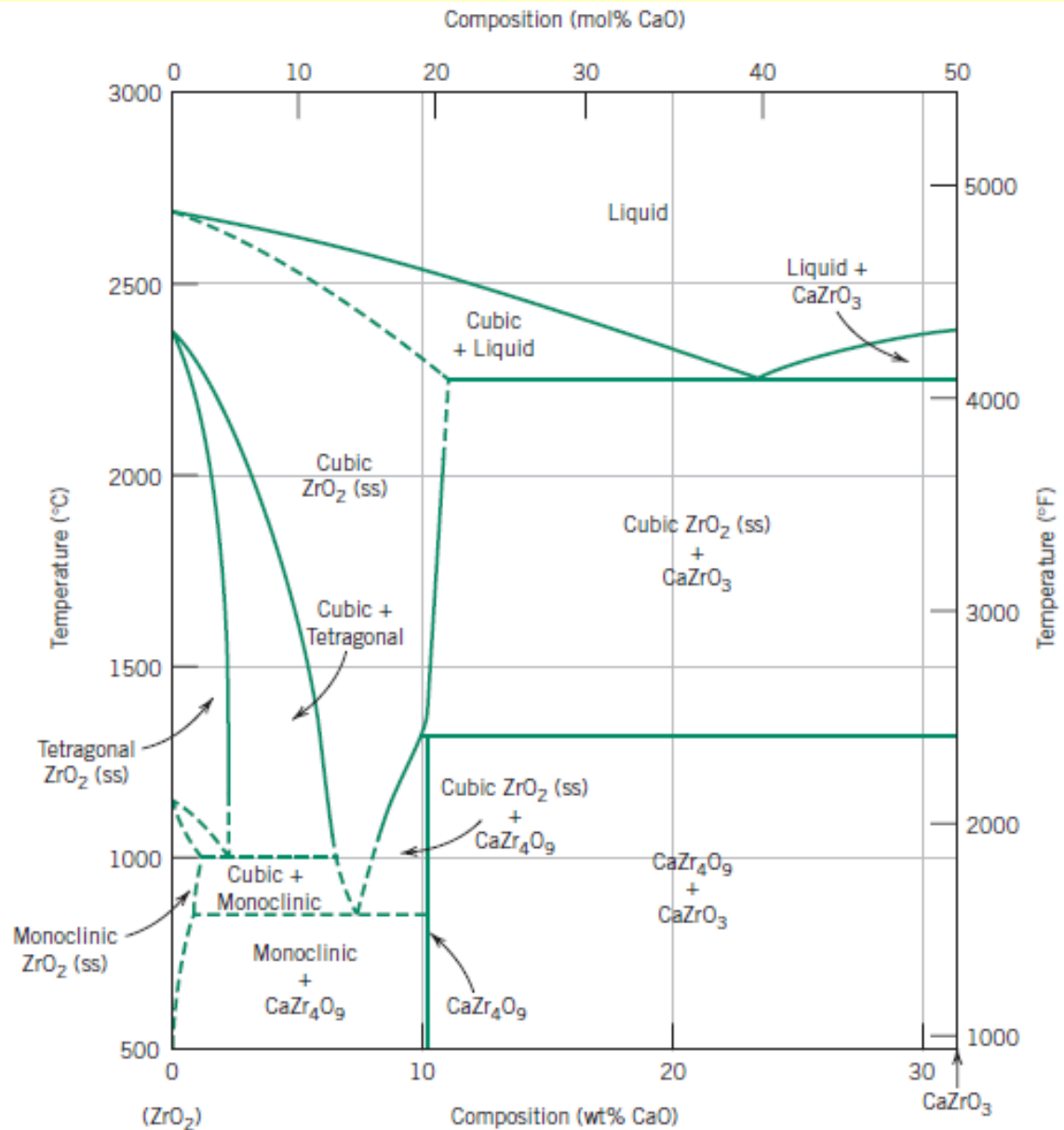
Diagramas de Fase Cerâmicos Binários – Sistema Alumina-Magnésia

Figure 12.25 The magnesium oxide–aluminum oxide phase diagram; ss denotes solid solution. (Adapted from B. Hallstedt, “Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al₂O₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [6] 1502 (1992). Reprinted by permission of the American Ceramic Society.)

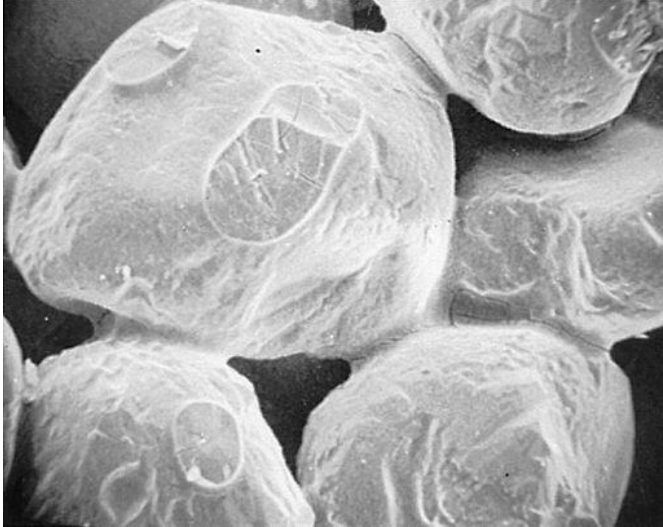


Diagramas de Fase Cerâmicos Binários – Sistema Zircônia-Cálcia

Figure 12.26 A portion of the zirconia-calcia phase diagram; ss denotes solid solution. (Adapted from V. S. Stubican and S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 -CaO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [11-12] 535 (1977). Reprinted by permission of the American Ceramic Society.)



Sinterização

- A sinterização é um processo de compactação de partículas sólidas por meio de calor, pressão ou uma combinação de ambos, sem que seja atingida a fusão dos materiais constituintes das partículas.
- 
- The image shows a cluster of sinterized particles, likely metal or ceramic, under a scanning electron microscope. The particles are irregular in shape and exhibit a porous, interconnected structure with visible grain boundaries and necks between them, characteristic of the sintering process.
- A sinterização é um processo utilizado para conformação de produtos metálicos e de produtos cerâmicos a partir de matérias-primas em pó.
 - Como a temperatura dos processos de sinterização não atinge a temperatura de fusão das matérias-primas, esse processo é utilizado para a conformação de produtos com pontos de fusão muito elevados (como por exemplo os metais W e Mo, ou então produtos cerâmicos, tanto tradicionais, quanto avançados)

Sinterização

- A força motriz para a sinterização é a diminuição da quantidade de superfície por unidade de volume.
- O transporte de massa ocorre por difusão.

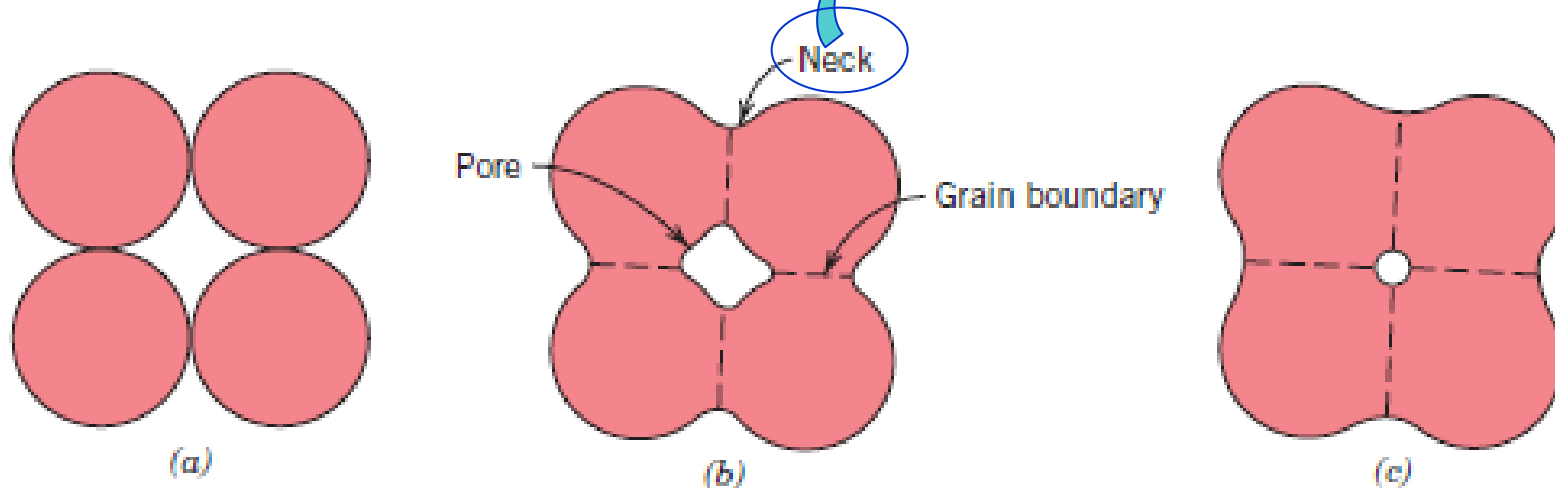
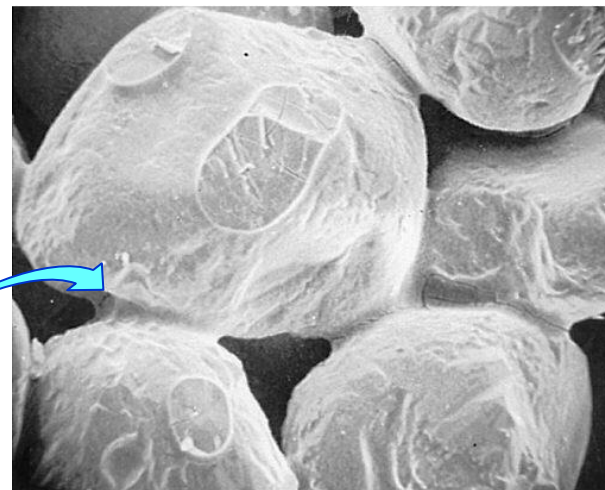
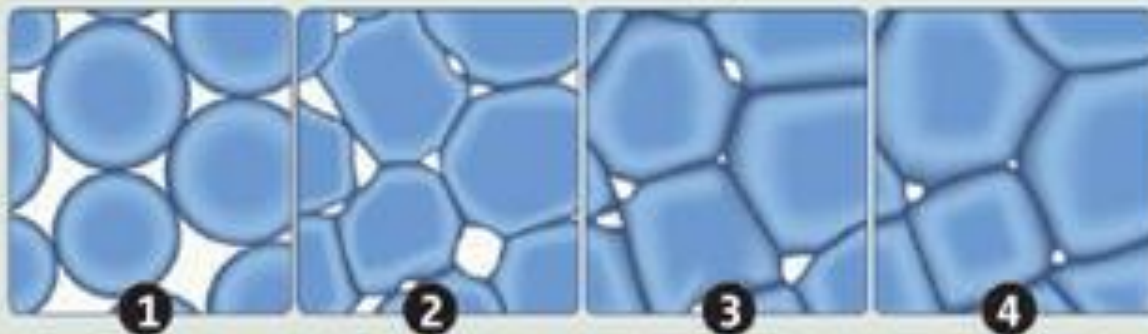
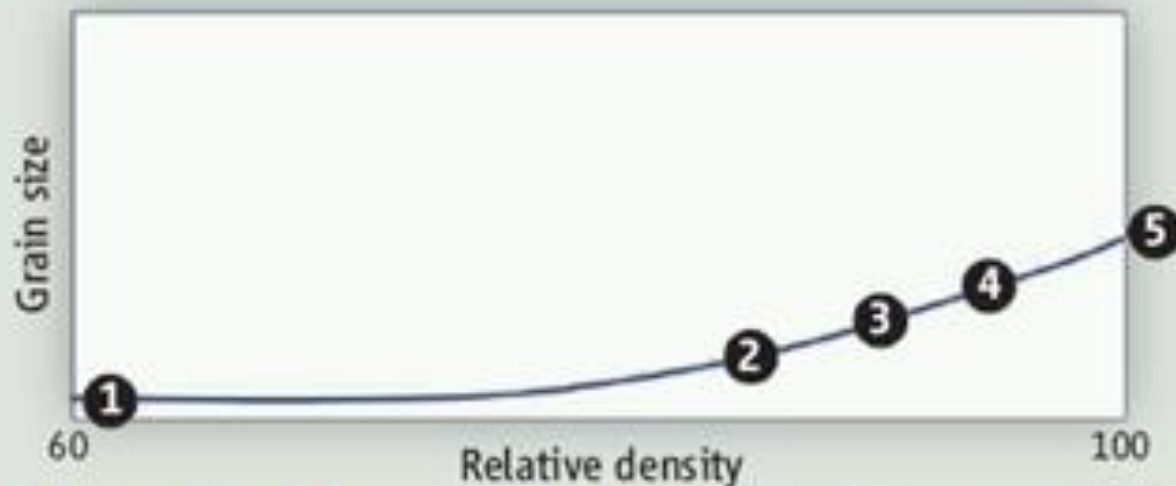


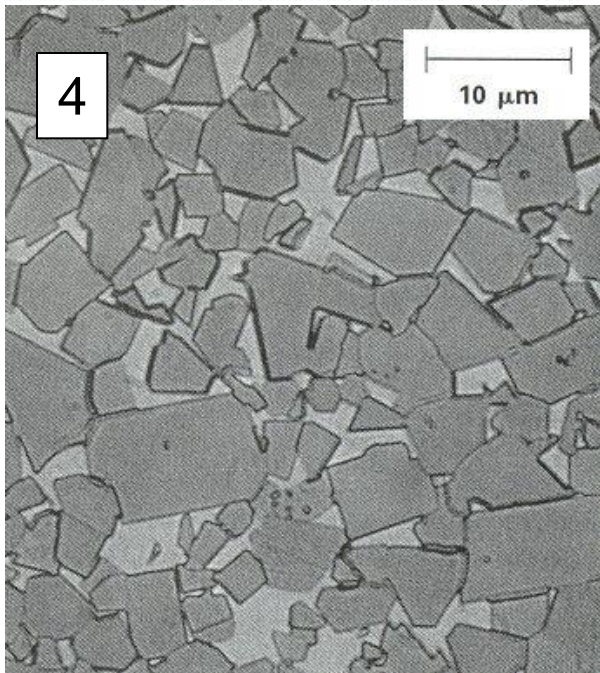
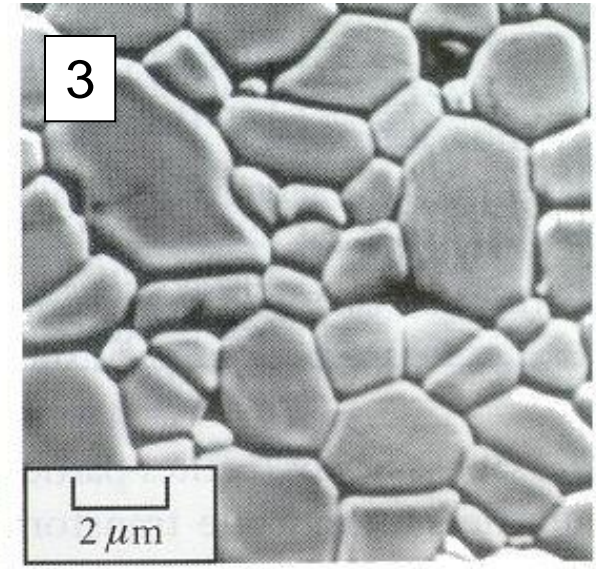
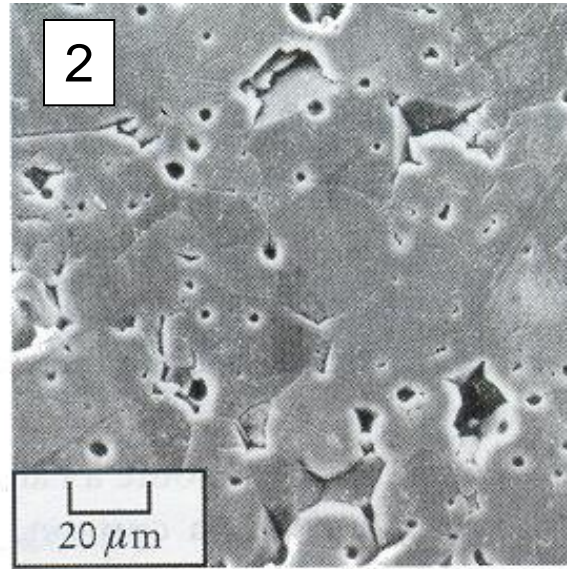
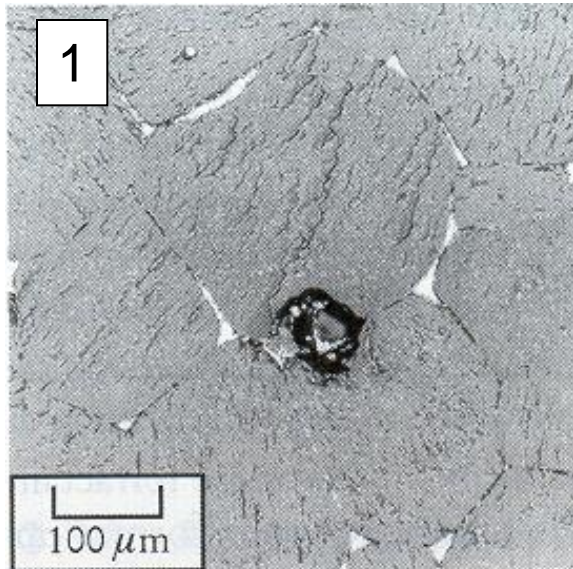
Figure 13.16 For a powder compact, microstructural changes that occur during firing. (a) Powder particles after pressing. (b) Particle coalescence and pore formation as sintering begins. (c) As sintering proceeds, the pores change size and shape.



1. Empacotamento das partículas de matéria-prima (que pode ou não ser o mais denso possível).
2. Estágio intermediário de sinterização; “canais” de poros contínuos limitam o crescimento dos grãos.
3. Quando uma certa densificação é atingida (por exemplo, 90%), o sistema de “canais” de poros colapsa, e formam-se poros isolados.
4. O crescimento de grãos cresce nas áreas que já estão 100% densificadas, enquanto o processo de densificação continua a eliminar os últimos poros existentes. Se o objetivo é obter um material com grãos pequenos ou mesmo nanométricos, é necessário controlar muito bem essa etapa final de densificação.
5. Micrografia real (colorizada) de uma cerâmica 100% densa (alumina).

Messing, G.L. and Stevenson, A.J., Toward pore-free ceramics, Science, 322, 383 (2008)

Microstructure development during sintering

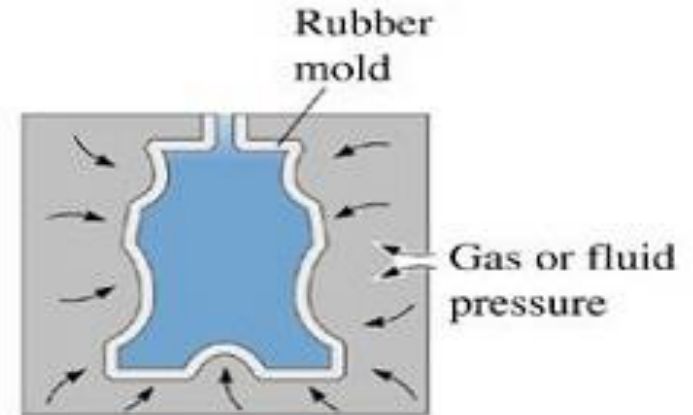
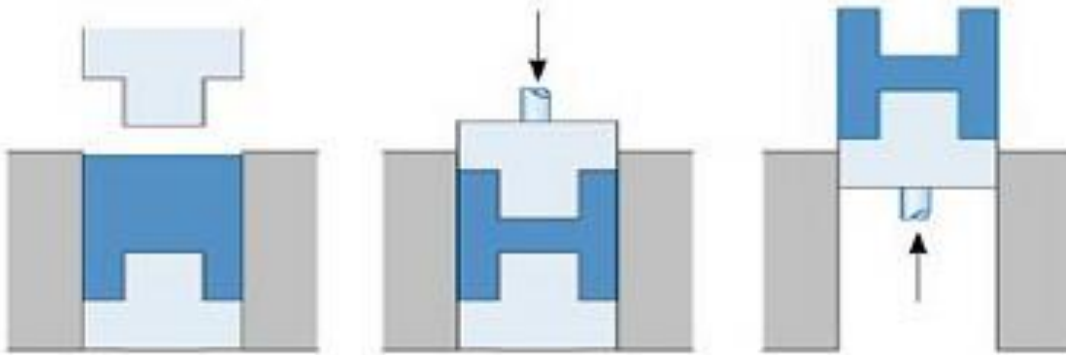


1. Tijolo refratário. Podem ser observados: entre os grãos, a presença de fase vítrea; um poro, no meio da foto.
2. Alumina (98% Al₂O₃) utilizada como isolante elétrico. Os poros na microestrutura podem ser perfeitamente observados.
3. Alumina densa (99,7% Al₂O₃), com grãos finos.
4. Peça para uso em alta temperatura e condição de alta resistência ao desgaste, em WC-Co, mostrando a presença de fase líquida entre os grãos.

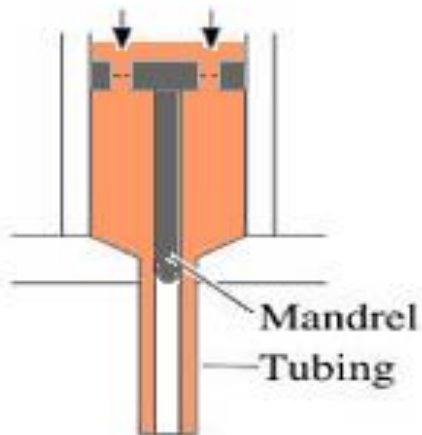
Fabricação de Materiais Cerâmicos Cristalinos

Métodos de Conformação

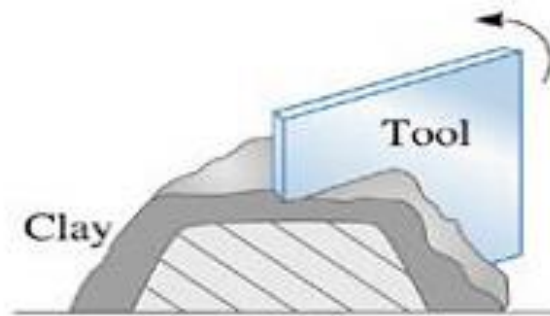
Prensagem Uniaxial



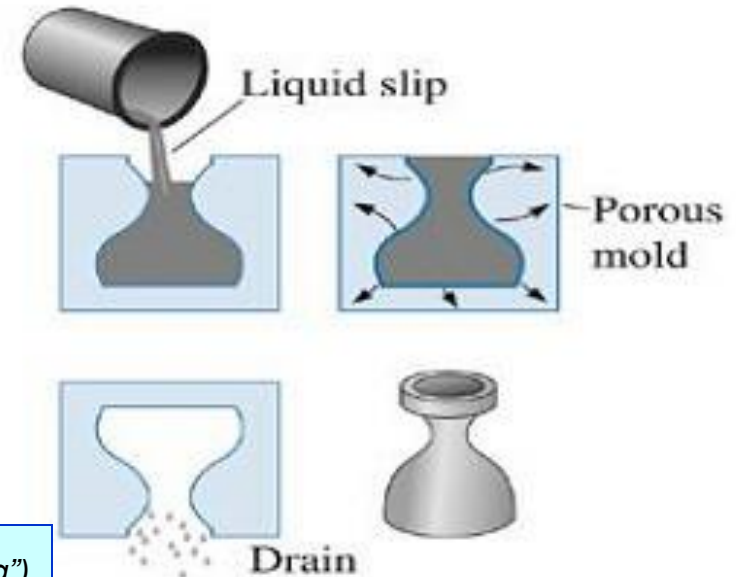
Prensagem Isostática



Extrusão



Torneamento
(*"plastic forming"*)

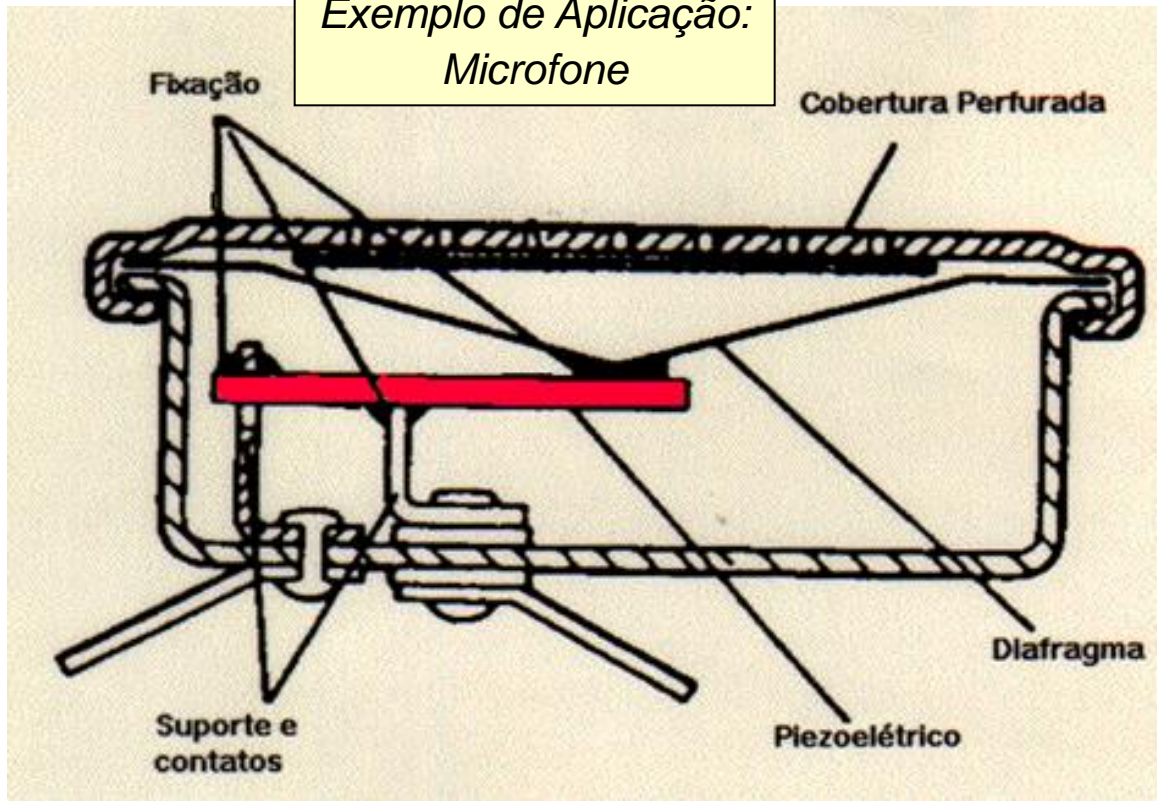


Colagem com barbotina (*"slip casting"*)

Cerâmicas de Alta Tecnologia

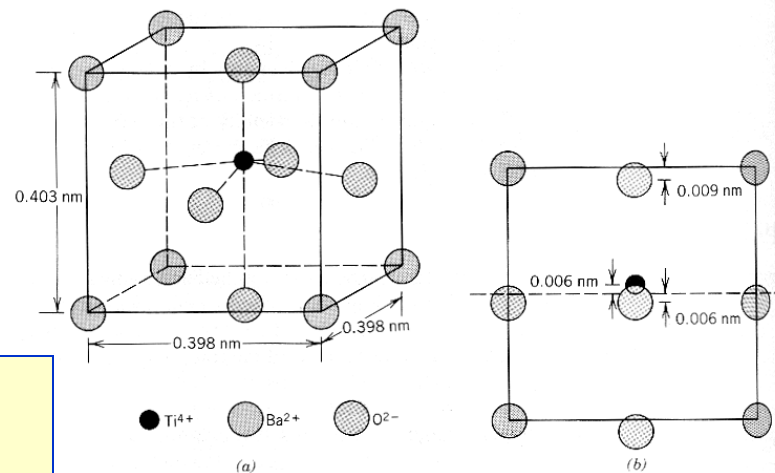
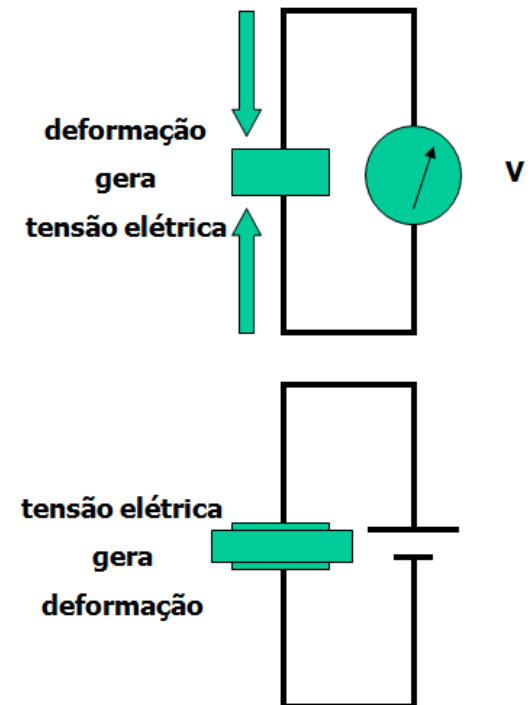
- Os processos de fabricação desses materiais podem diferir muito daqueles das cerâmicas tradicionais.
- As **matérias-primas** são muito mais caras, porque tem qualidade muito melhor controlada (**controle do nível de impurezas é crítico**).
- As **aplicações** são baseadas em **propriedades** mais **específicas**:
 - elétricas
 - *sensores de temperatura (NTC, PTC)*
 - *ferroelétricos (capacitores, piezoelétricos)*
 - *varistores (resistores não lineares)*
 - *dielétricos (isolantes)*
 - químicas
 - *sensores de gases e vapores*
 - térmicas
 - magnéticas
 - ópticas
 - biológicas

*Exemplo de Aplicação:
Microfone*



Materiais Piezoelétricos

Princípio de Funcionamento

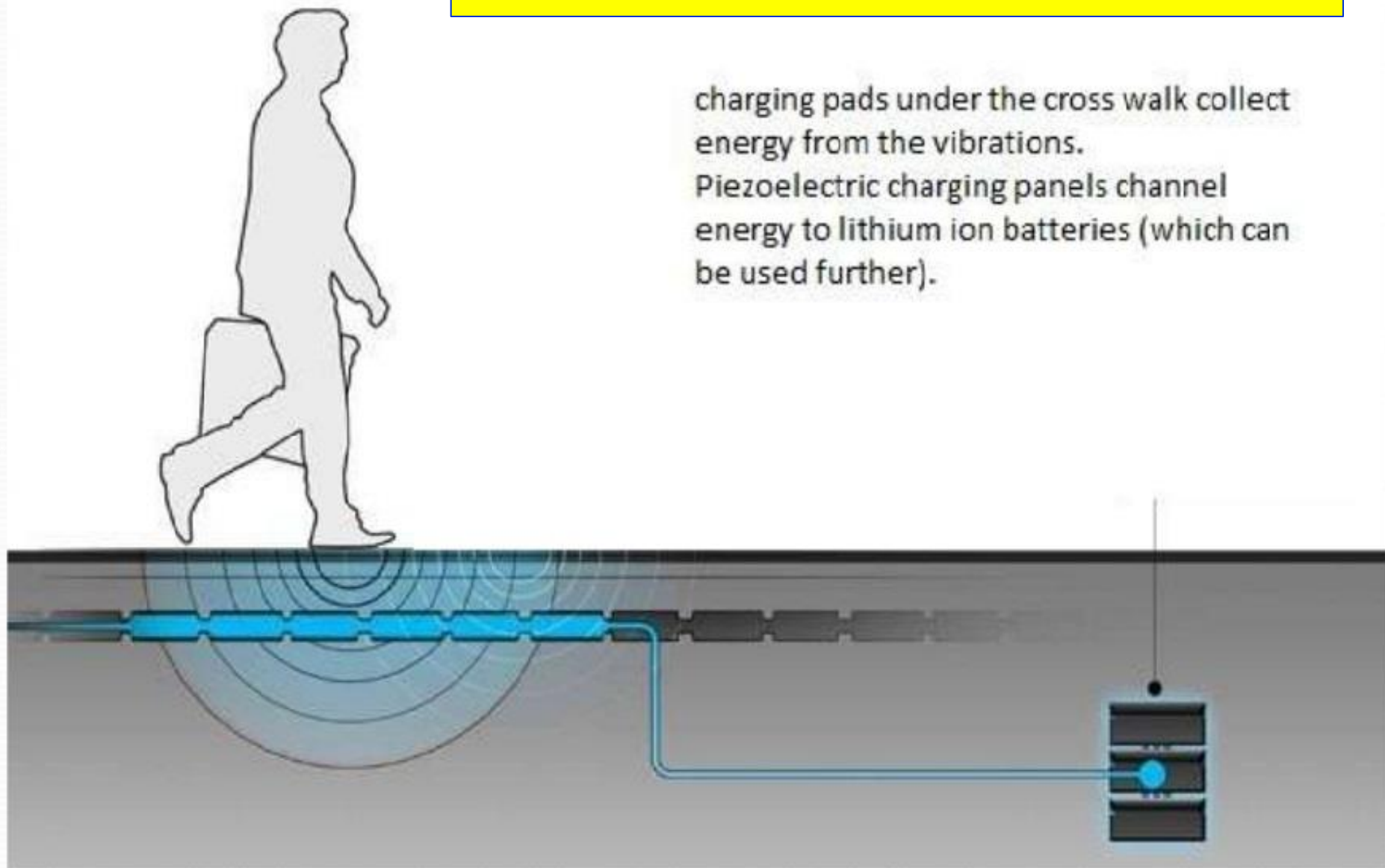


*Estrutura Cristalina do
titanato de bário ($BaTiO_3$)*

Materials Piezoelétricos

charging pads under the cross walk collect energy from the vibrations.

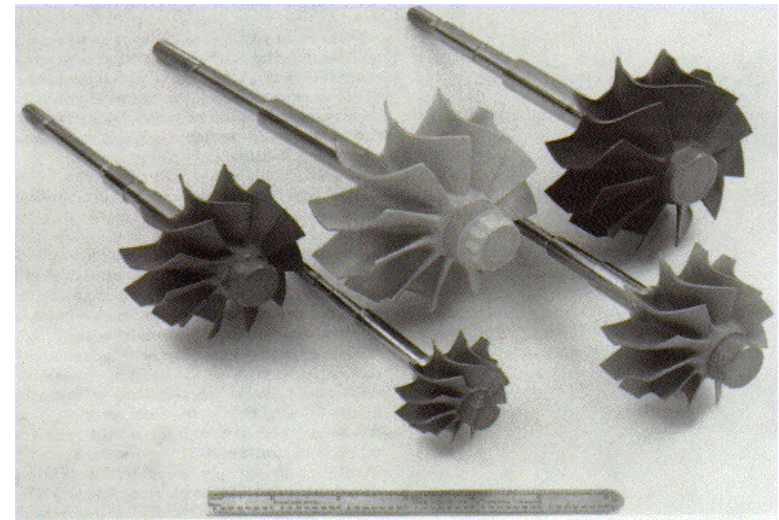
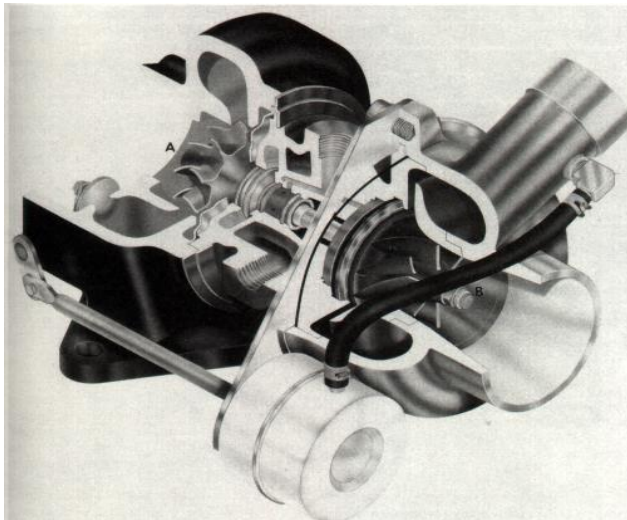
Piezoelectric charging panels channel energy to lithium ion batteries (which can be used further).



Materiais com Funções Mecânicas e Térmicas

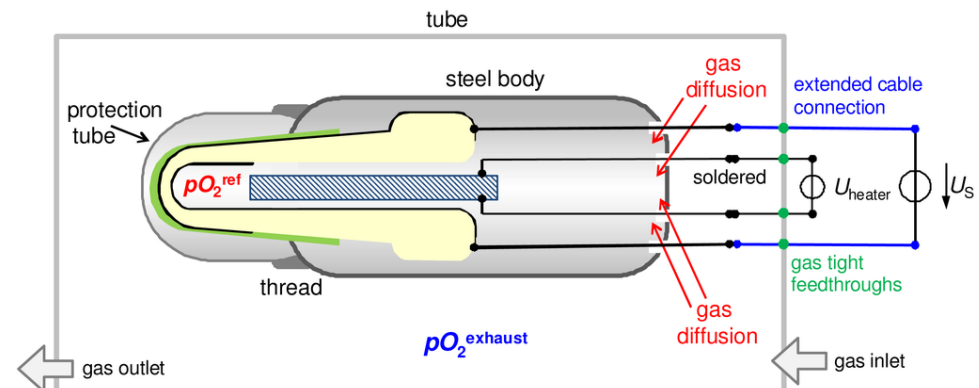
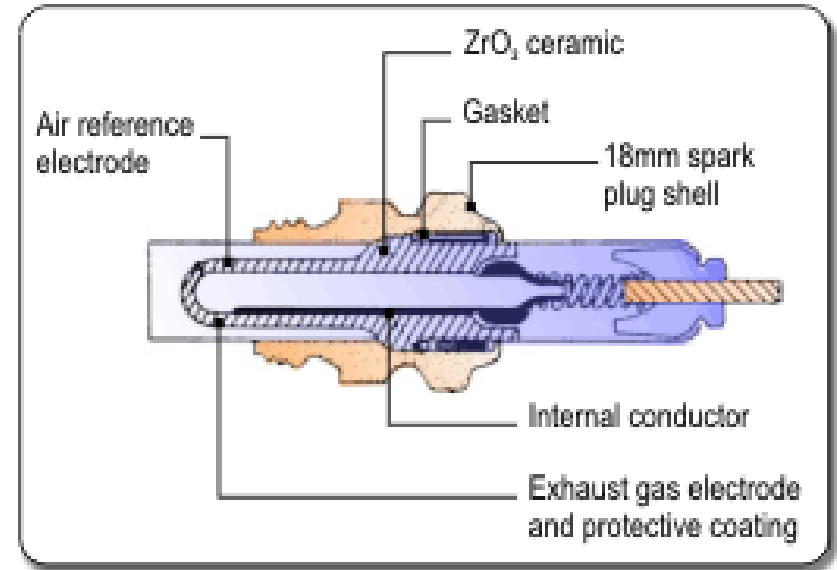
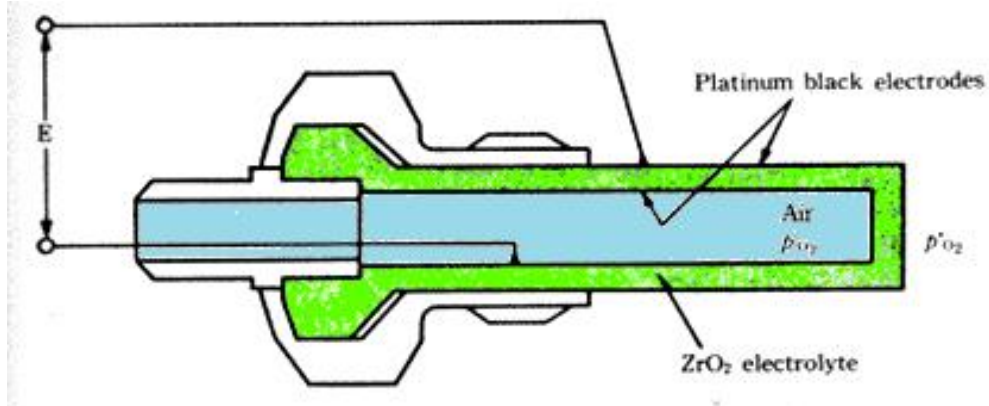
62

- ferramentas de corte
 - principais materiais: Al_2O_3 , TiC, TiN
- materiais resistentes em temperaturas elevadas
 - principais materiais: SiC, Al_2O_3 , Si_3N_4
 - turbinas, turbo-compressores e trocadores de calor



Sensores de Gases

- sensores de gases
 - principais materiais: $ZrO_2(O_2)$, ZnO , SnO_2 , $Fe_2O_3(H_2O)$
 - alarme de vazamento de gases venenosos e hidrocarbonetos
 - sensor de oxigênio em veículos automotores
 - sensor de oxigênio na fabricação do aço



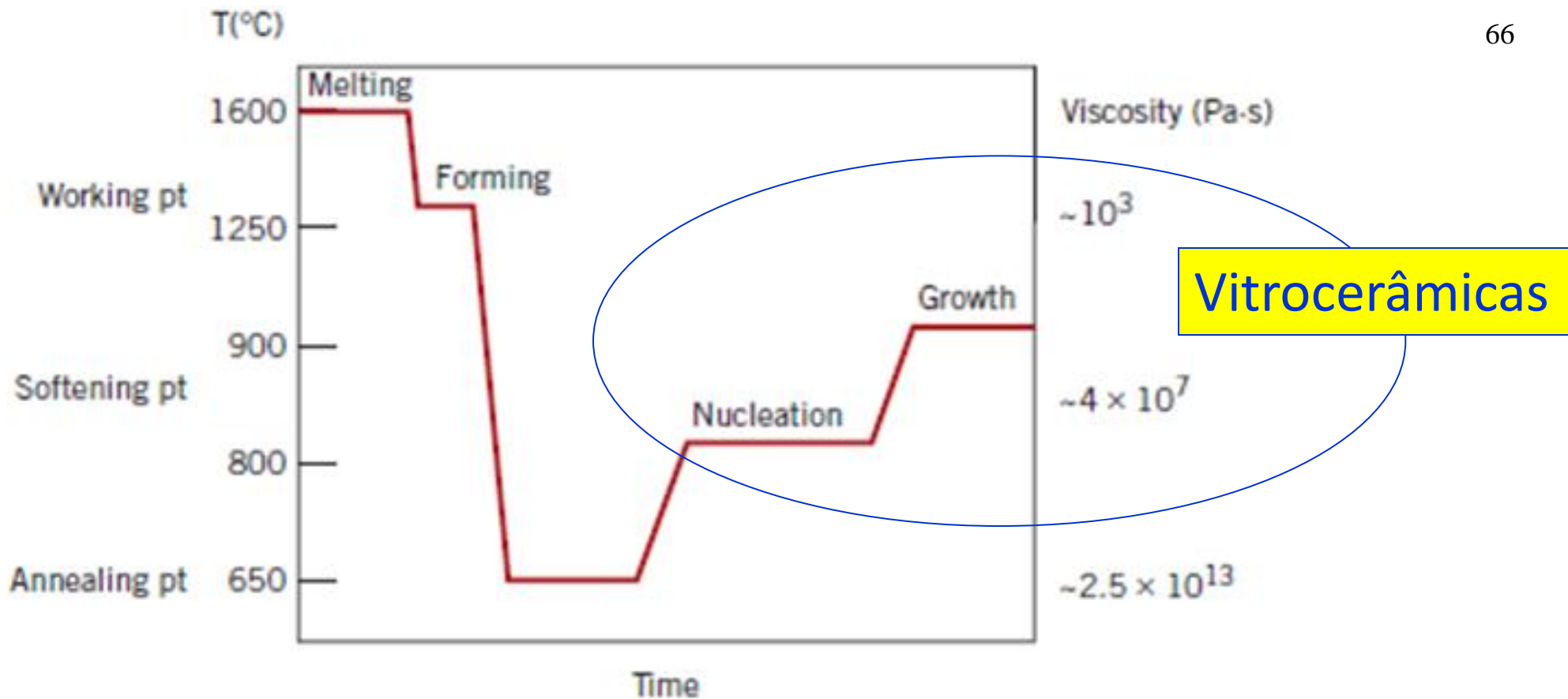
Aplicações biológicas

- Próteses e implantes
 - principais materiais: Al_2O_3 (bio-inerte); Hidroxiapatita (bio-ativa); **vitrocerâmicas**
 - ossos artificiais, dentes e juntas

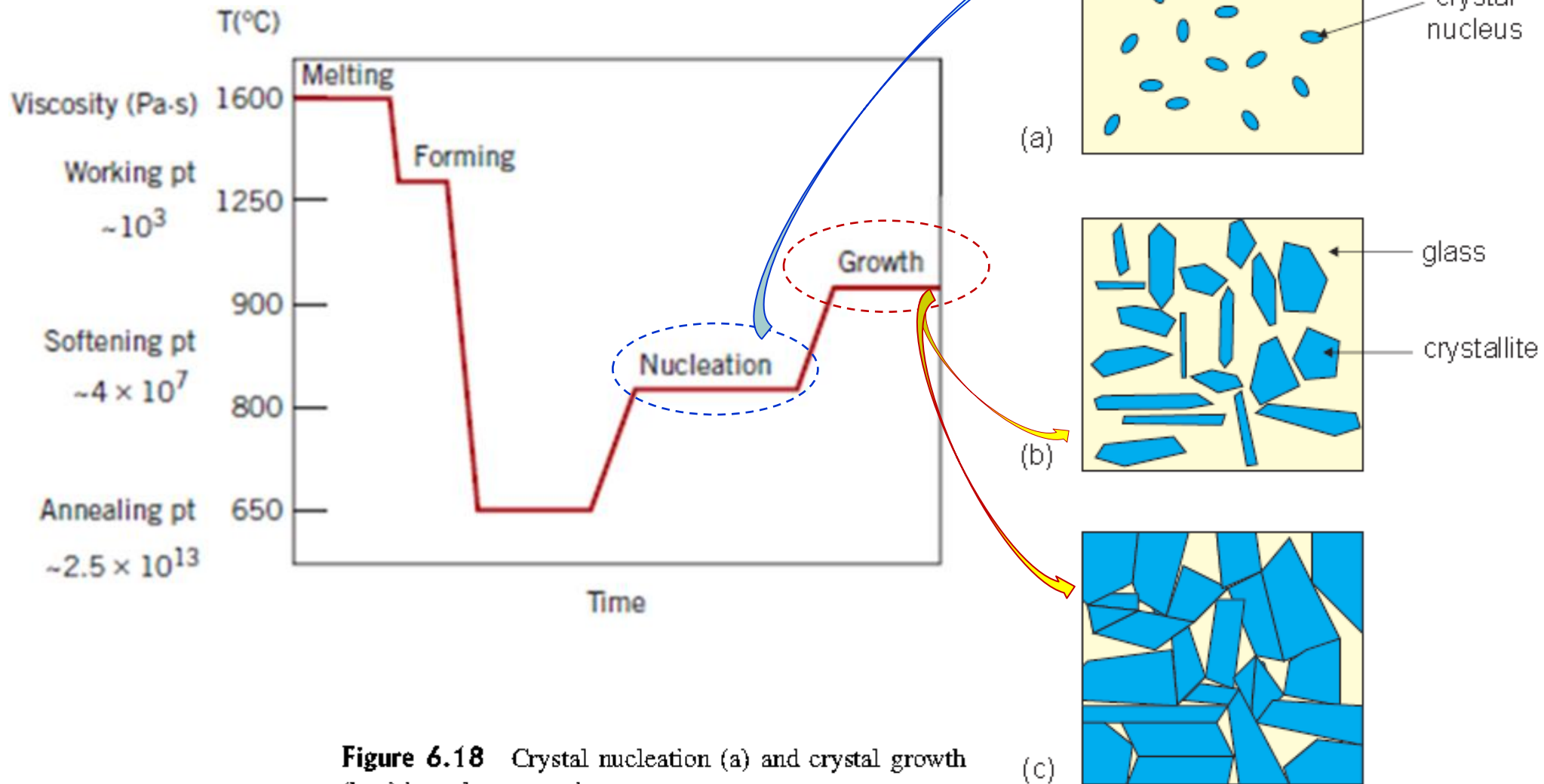


Vitrocerâmicas (*"Glass-ceramics"*)

- Vitrocerâmicas são materiais policristalinos onde os cristais de uma ou mais fases encontram-se imersos em uma matriz vítrea.
- São produzidos por meio de uma cristalização controlada (*"devitrificação"*) que ocorre no seio da matriz vítrea.
- Existe uma série de sistemas que permitem a formação de vitrocerâmicas:
 - Sistema LAS $\rightarrow \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{SiO}_2$
 - Sistema MAS $\rightarrow \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{SiO}_2$
 - Sistema ZAS $\rightarrow \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{SiO}_2$



- Os processos de conformação são idênticos àqueles empregados em produtos de vidro.
- A transformação em vitrocerâmica é feita por meio de tratamentos térmicos apropriados – nucleação e crescimento (“*growth*”) de cristais, que acontecem depois do recozimento (“*annealing*”) feito para aliviar as tensões geradas pelo processo de conformação (“*forming*”).



A DISCOVERY WAITING TO HAPPEN: GLASS-CERAMICS

“*Why did such an important discovery occur so late in the ... history of glass, and why was an accident necessary to bring it about?*

– Donald Stookey, 1977

Crystals are usually a glassmaker's enemy. When they form in glass, crystals can change the properties of the material in unwanted ways. Corning chemist Donald Stookey saw crystals differently.

One night in 1954, he put a piece of experimental glass into a furnace. The next morning, he discovered that the furnace had overheated. He was sure he would find a pool of melted glass inside. Instead, he found an opaque solid that was so strong it bounced when he accidentally dropped it. Microscopic crystals had formed, changing the glass into a new material that Stookey called a glass-ceramic.

Stookey knew he could use heat and chemistry to control crystallization. Maybe it would be possible to form different crystals in different glasses. That would mean glass-ceramics could be tailored to have a remarkable range of properties. Stookey was right. Today, glass-ceramics are used to make everything from heat-defying cookware to exotic optical devices.

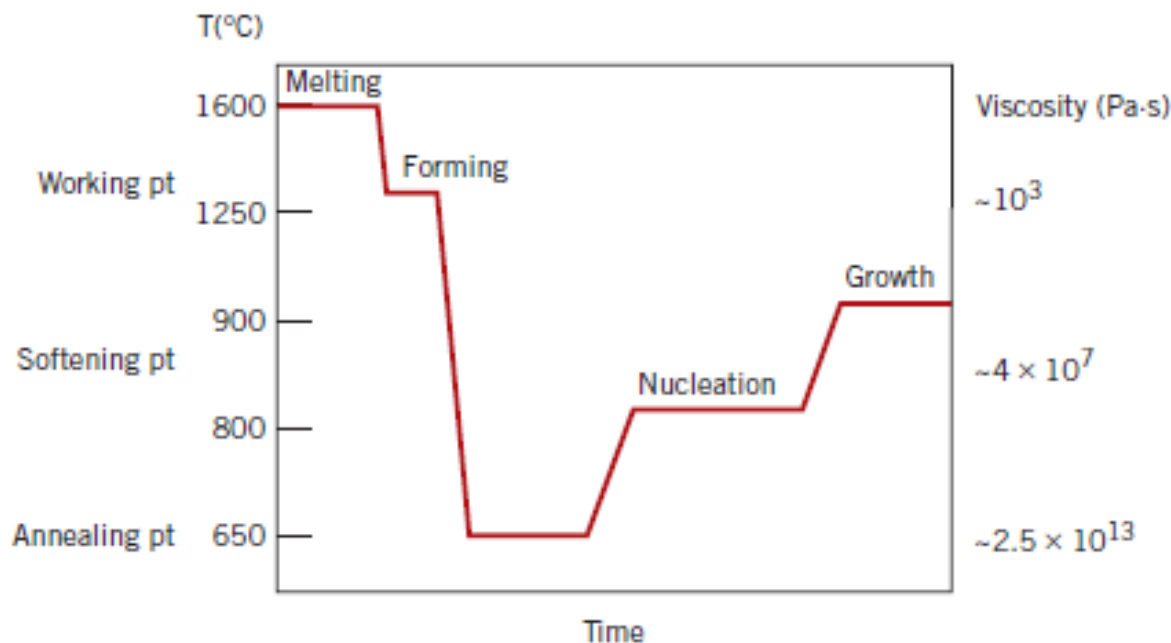


Figure 13.11 Typical time-versus-temperature processing cycle for a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic. (Adapted from Y. M. Chiang, D. P. Birnie, III, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*. Copyright © 1997 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Fabrication and Heat-Treating of Glass-Ceramics

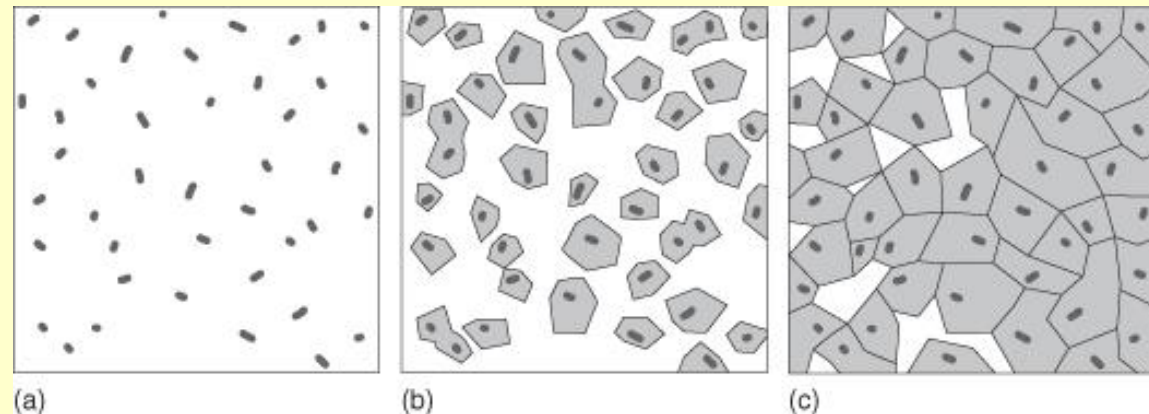
The first stage in the fabrication of a glass-ceramic ware is forming it into the desired shape as a glass. Forming techniques used are the same as for glass pieces, as described previously—e.g., pressing and drawing. Conversion of the glass into a glass-ceramic (i.e., crystallization, Section 13.3) is accomplished by appropriate heat treatments. One such set of heat treatments for a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic is detailed in the time-versus-temperature plot of Figure 13.11. After melting and forming operations, nucleation and growth of the crystalline phase particles are carried out isothermally at two different temperatures.

Unlike sintered ceramics, glass-ceramics are inherently free from porosity. However, in some cases, bubbles or pores develop during the latter stages of crystallization. Glass-ceramics have, in principle, several advantages.

- They can be mass produced by any glass-forming technique.
- It is possible to design their nanostructure or microstructure for a given application.
- They have zero or very low porosity.
- It is possible for them to combine a variety of desired properties.

One example of the fourth advantage is combining very low thermal expansion coefficient with transparency in the visible wavelength range for cooking ware. Another is combining very high strength and toughness with translucency, biocompatibility, chemical durability and relatively low hardness for dental applications.

Glass-ceramics are normally produced in two steps. First, a glass is formed by a standard glass-manufacturing process. Second, the glass article is shaped, cooled and reheated above its glass transition temperature. The second step is sometimes repeated as a third step. In these heat treatments, the article partly crystallizes in the interior. In most cases, nucleating agents (e.g., noble metals, fluorides, ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 or Fe_2O_3) are added to the base glass composition to boost the nucleation process.



Composições e Propriedades de Algumas Vitro-Cerâmicas



Properties and Uses of Some Glass-Ceramics

Composition	Property	Use
MgO, Al_2O_3, SiO_2	Insulator with high mechanical strength at high temperatures	Spark plug insulators
$CaSiO_3, CaMgSi_2O_6, CaAl_2Si_2O_8$	Wear resistant	Building materials
$Li_2Si_2O_5$	Resistant to thermal shock	Nose cones on rockets, cookware



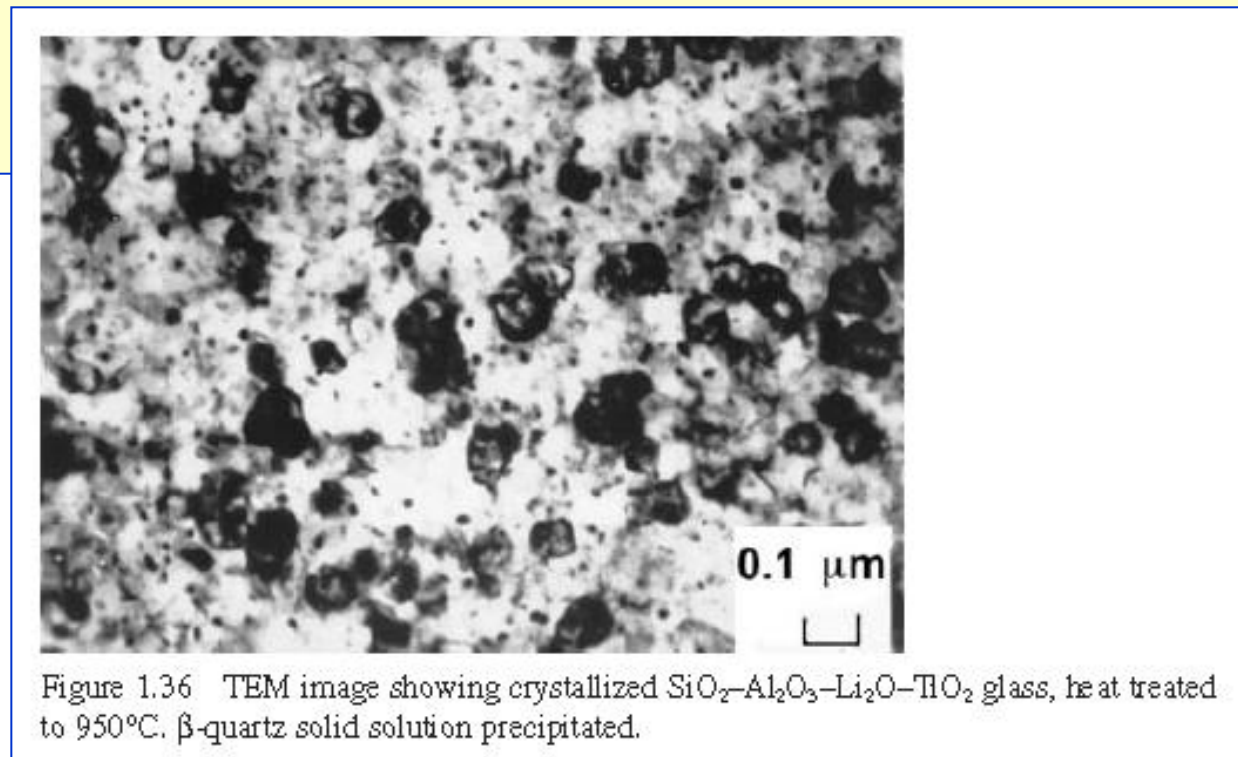
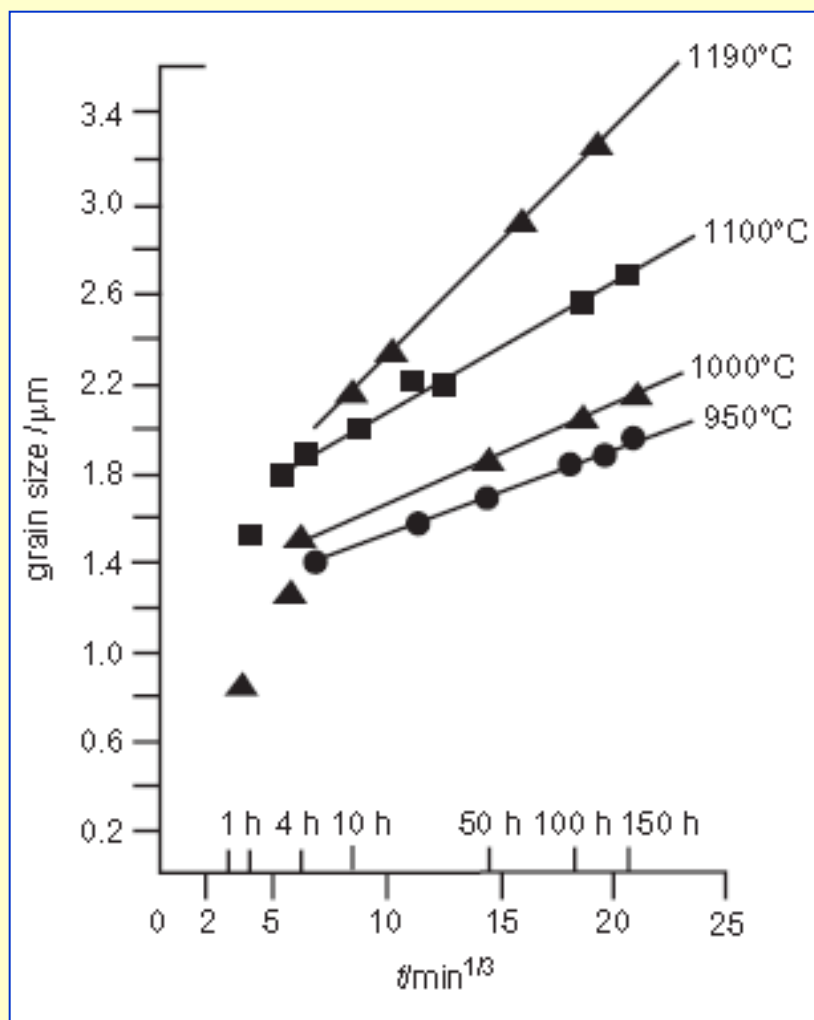


Figure 1.36 TEM image showing crystallized $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ glass, heat treated to 950°C . β -quartz solid solution precipitated.

Exemplo de Vitrocerâmica

Figure 1.35 Grain size as a function of temperature T and time t for a typical β -spodumene solid-solution glass-ceramic.

Sistema: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$
Fase cristalina: β -espodumênio

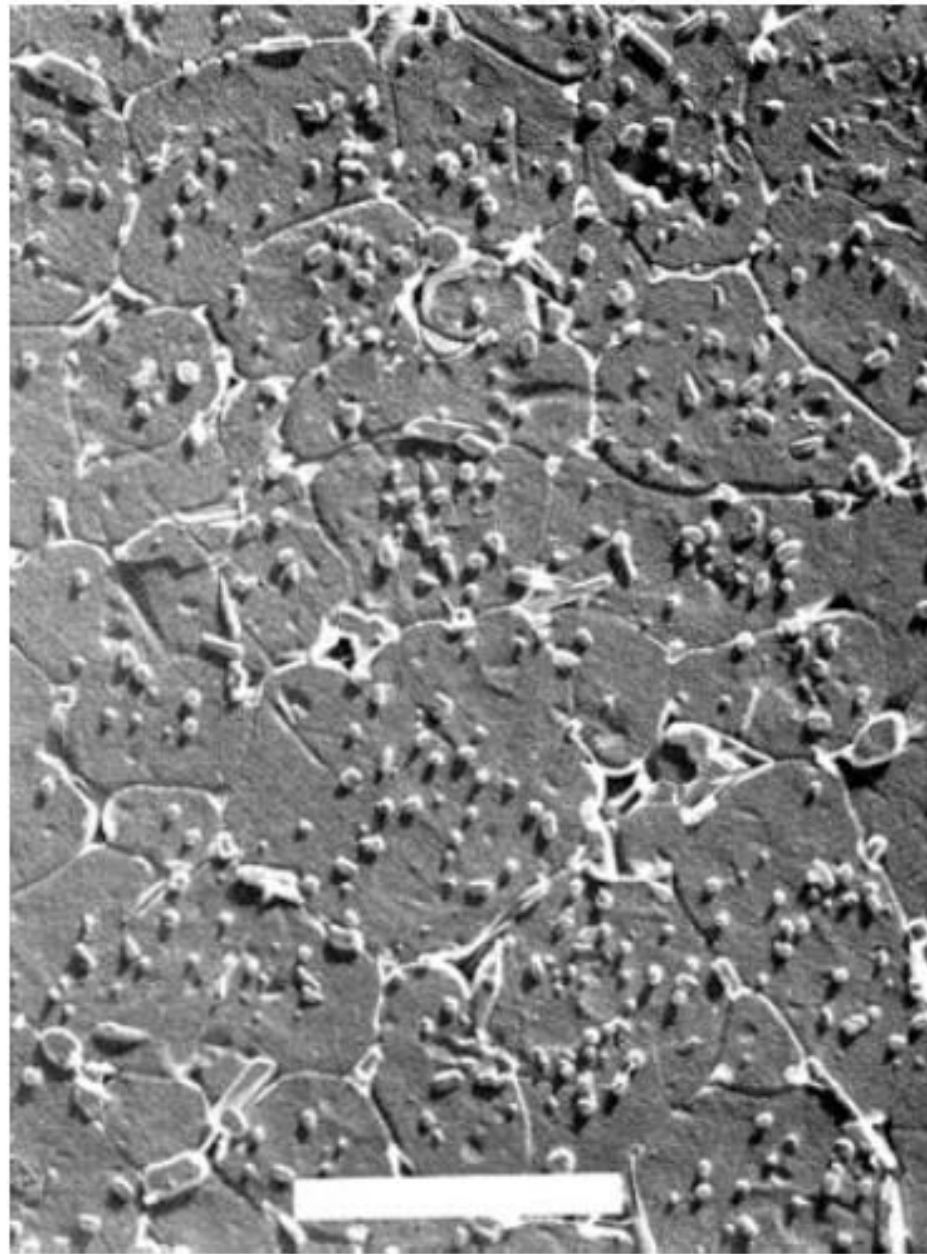


Figure 1.37 TEM image showing crystallized $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ glass, heat treated to 1000°C for 45 minutes. β -spodumene solid solution was formed in the glass-ceramic (bar = $1\ \mu\text{m}$).

...finalizando : Estrutura e Propriedades dos Materiais Cerâmicos

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - dar uma definição para material cerâmico.
 - listar as principais características dos materiais cerâmicos, em termos de composição, ligações químicas e propriedades.
 - apresentar mais de uma classificação diferente de produtos cerâmicos.
 - definir o que se entende por vidros cerâmicos e esquematizar a sua estrutura.
 - falando de vidros, definir o que são óxidos formadores, intermediários e modificadores de vidro.
 - esquematizar o processo de obtenção de vidros à base de sílica.
 - definir “temperatura de transição vítrea T_g ”.
 - definir o que é o processo de têmpera térmica de vidro, e esquematizar as propriedades mecânicas de um vidro temperado por têmpera térmica.
 - definir o que é o processo de têmpera química de um vidro.
 - esquematizar a microestrutura genérica de um produto cerâmico cristalino.
 - esquematizar as etapas genéricas dos processos de fabricação de produtos cerâmicos cristalinos; descrever o que ocorre em cada uma dessas etapas (em especial, durante a secagem e a queima).
 - definir “Sinterização”.
 - listar alguns exemplos de produtos de cerâmica de alta tecnologia (= cerâmica avançada).
 - definir o que é uma vitrocerâmica e listar algumas de suas aplicações.

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Caps. 12 e 13 .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 15 .
- **Callister, W.D.; Rethwisch, D.G.** Fundamentals of Materials Science and Engineering. 4th Ed. Cap. 13, itens 13-4 a 13-11.
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 12.