

DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS

Prof. Vera Lúcia Arantes

SMM/EESC/USP

I – Triaxial cerâmico (porcelanas)

A composição cerâmica tradicional, base para muitas indústrias de porcelanas, é a mistura de argila, feldspato e quartzo. Nestas composições, estão incluídas as porcelanas duras, porcelanas de mesa, sanitários, porcelanas elétricas, porcelanas de mesa semivítreas, porcelanas dentárias, etc. Uma composição típica considera partes iguais de argilas, feldspato e quartzo.

As argilas servem para dois propósitos nessa formulação: 1) prover a massa de partículas finas e a plasticidade necessária para a conformação e 2) formar poros finos e um líquido mais ou menos viscoso essencial no processo de queima. O feldspato age como fluxo, formando um líquido viscoso na temperatura de queima e ajuda na vitrificação. O quartzo age principalmente como elemento estrutural, material que permanece não reativo durante a queima em baixas temperaturas e em altas temperaturas, forma um líquido de alta viscosidade.

Composições típicas:

As faixas de composições típicas para diferentes corpos cerâmicos são ilustradas no diagrama de fases sílica-leucita-mulita, mostrado na figura 1. Essas composições podem ser facilmente visualizadas como misturas de quartzo-argila-feldspato considerando a união entre feldspato-metacaulim como mostrado no diagrama pela linha pontilhada.

A principal diferença entre as composições consiste nas quantidades relativas e tipos de feldspatos e argilas usadas. Com o aumento da quantidade de feldspato adicionado, a quantidade de líquido formado na temperatura eutética aumenta, o aparecimento de fase líquida ocorre em baixas temperaturas, e com a maior quantidade de líquido, ocorre um maior volume de fase vítrea no resfriamento, e uma maior translucência é obtida. Se o feldspato é substituído pela argila, uma temperatura mais alta é necessária para a liquefação, e o processo de queima torna-se mais caro. Entretanto, o processo de conformação é facilitado, e as propriedades mecânicas e elétricas da peça resultante são otimizadas. A quantidade e tipo de argila utilizada são

determinados em grande parte, pelos requisitos do processo de conformação; quanto mais complexa a geometria da peça a ser desenvolvido, maior a quantidade de argila necessária.

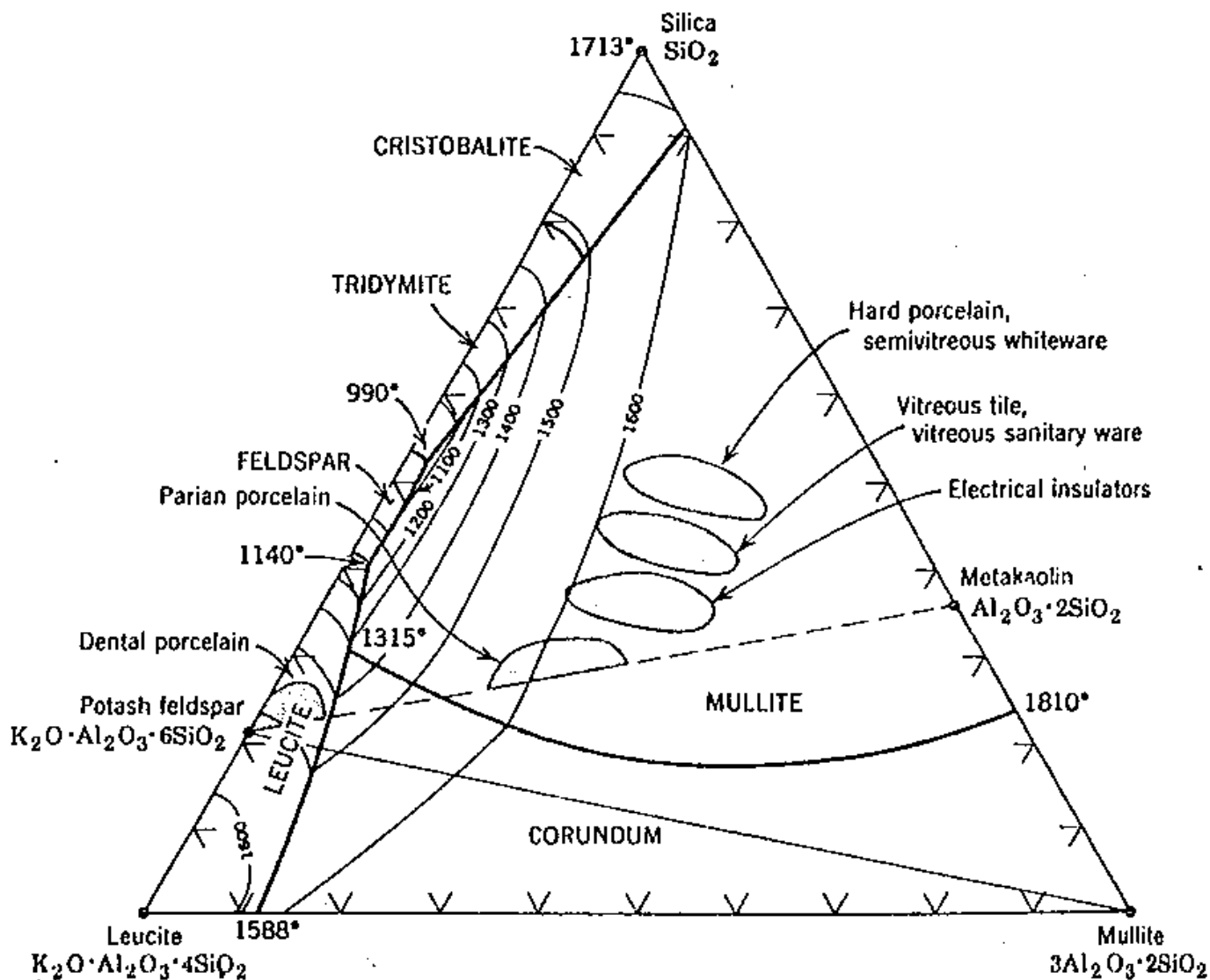


Figura 1 – Áreas de composição triaxial de porcelana mostradas no diagrama de equilíbrio sílica-leucita-mullita.

Considerando as diferentes composições ilustradas na figura 1, a porcelana dentária exige alta translucência e é empregada para fabricação de peças pequenas e de formatos simples, de tal forma que a composição rica em feldspato e pobre em argila é a indicada. Em contraste, as peças de porcelanas dura e de mesa possuem formatos complexos e paredes finas obtidas por técnicas de torneamento manual e colagem de

barbotinas só podem ser obtidas com sucesso se uma quantidade substancial de argila estiver presente.

VARIAÇÕES ESTRUTURAIS DURANTE A QUEIMA

As mudanças que ocorrem na estrutura de uma porcelana de composição triaxial durante a queima dependem da composição particular e das condições de queima. Como é mostrado nas figuras 1 e 2, a temperatura do eutético ternário do sistema feldspato-argila-quartzo é 990°C, ao passo que a temperatura na qual os grãos de feldspato formam fase líquida é 1140°C. Em temperaturas superiores, um volume maior de líquido é formado que, no equilíbrio, pode estar associada com a mulita como a fase sólida. O equilíbrio dificilmente é alcançado na prática, por causa da baixa taxa de difusão durante a queima normal e por causa das pequenas diferenças de energia livre entre várias fases presentes.

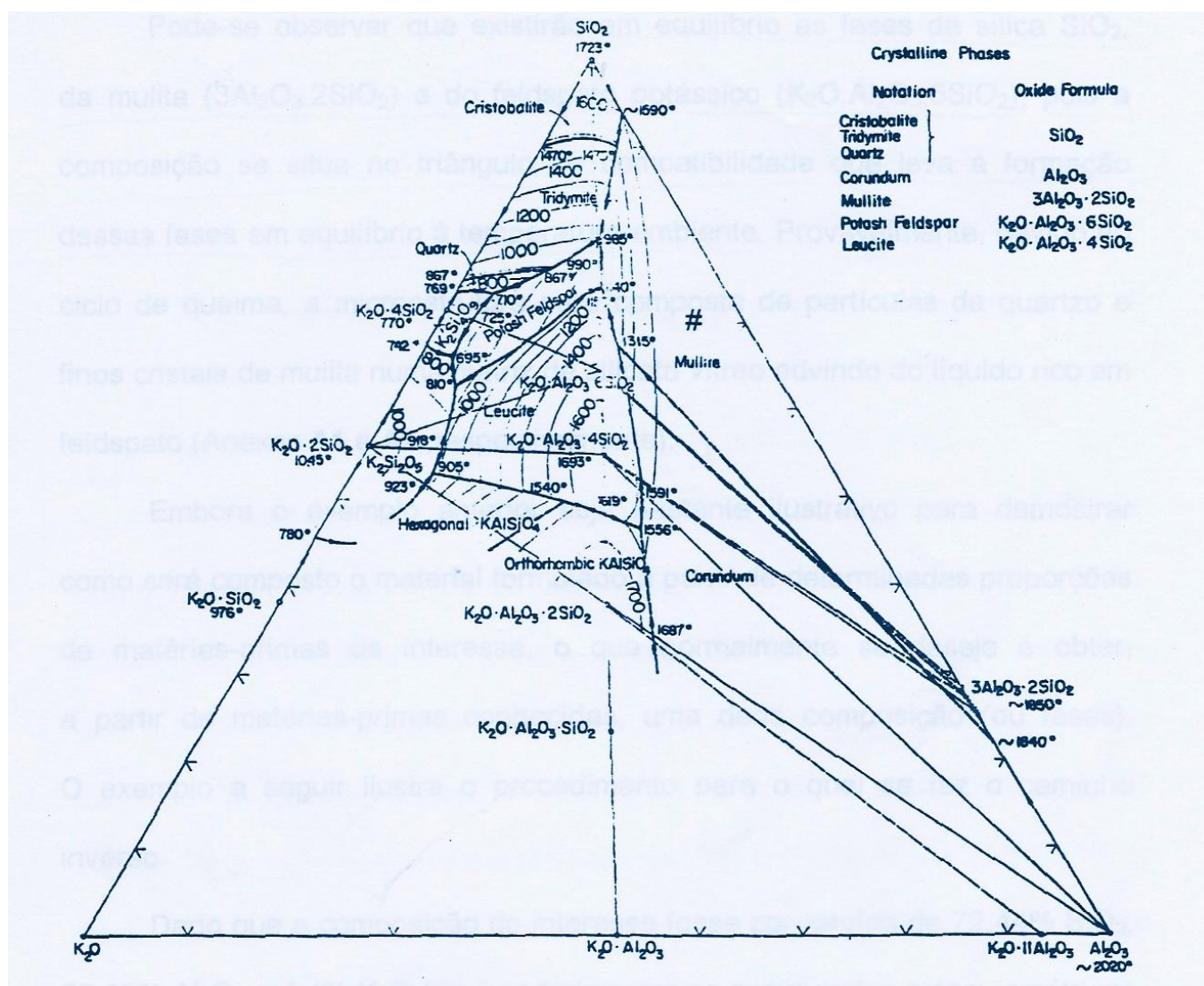


Figura 2 – Diagrama ternário K₂O-Al₂O₃-SiO₂

A mistura inicial é composta de grãos de quartzo relativamente grandes e grãos de feldspato em uma fina matriz de argila. Durante a queima, os grãos de feldspato fundem a 1140°C, mas por causa da sua alta viscosidade, não há mudanças na geometria da peça até acima de 1200°C. Em torno de 1250°C, os grãos de feldspato menores do que 10 μm desaparecem pela reação com a argila ao seu redor; e os grãos maiores interagem com a argila (os álcalis difundem para fora do feldspato e cristais de mulita são formados no líquido).

A fase argilosa inicialmente contrai e freqüentemente aparecem fissuras. Como ilustrado na figura 3, agulhas finas de mulita aparecem a aproximadamente 1000°C, mas não podem ser detectadas com um microscópio ótico até que pelo menos a temperatura de 1250°C seja alcançada. Com o posterior aumento da temperatura, cristais de mulita continuam a crescer.

Acima de 1400°C, a mulita se apresenta como cristais prismáticos com cerca de 0,01 mm de comprimento. Nenhuma mudança é observada na fase quartzo até que temperaturas de cerca de 1250°C sejam alcançadas; aí então, o arredondamento das arestas nas partículas pequenas pode ser observado. Um vidro com alta concentração de sílica em torno de cada grão de quartzo aumenta em quantidade com a elevação da temperatura. A 1350°C, grãos menores do que 20 μm são completamente dissolvidos; acima de 1400°C, pouco quartzo ainda está presente, e a porcelana consiste quase que inteiramente de mulita e vidro.



Figura 3 – Cristais de mulita na matriz de sílica formados pelo aquecimento da caulinita.

A natureza heterogênea do produto é ilustrada na figura 4, na qual os grãos de quartzo envoltos em um vidro rico em sílica; áreas compostas por vidro e mulita correspondendo aos grãos originais de feldspato e a matriz original de argila podem ser claramente distinguidas.

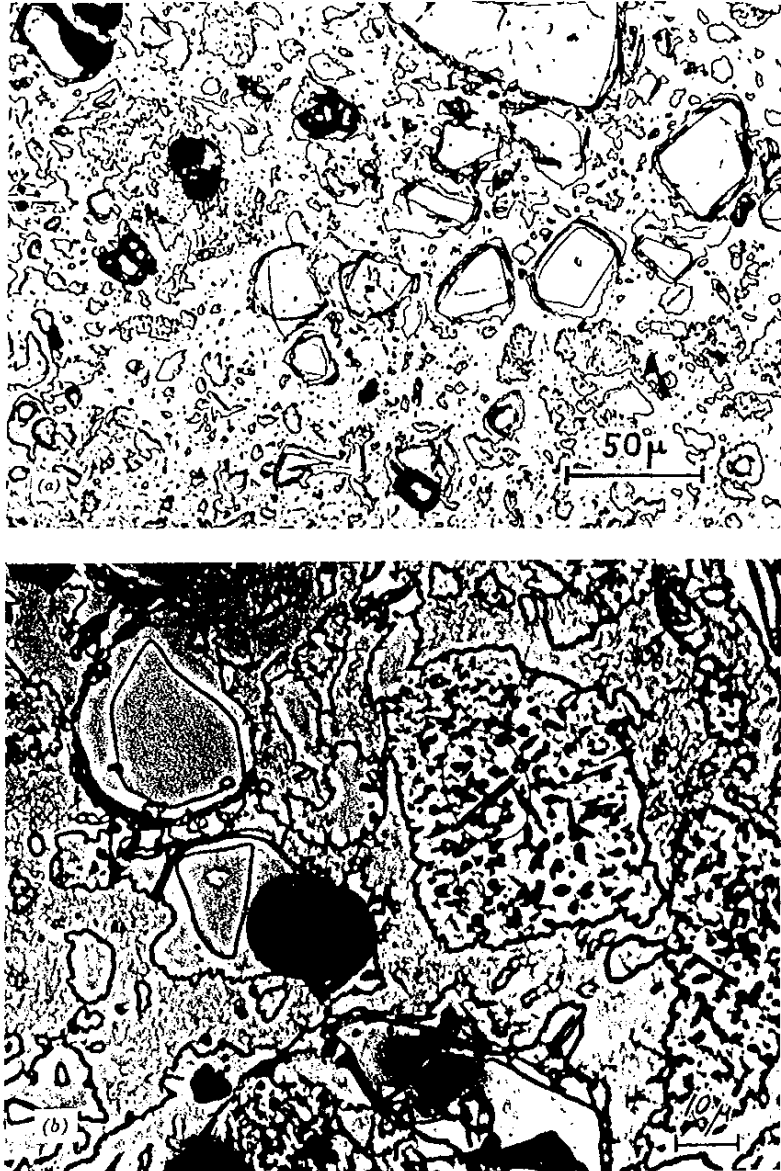


Figura 4 – Micrografia de porcelana de isoladores elétricos mostrando grãos de quartzo com líquido na sua volta, grãos de feldspato com agulhas de mulita não resolvidas, matriz de argila não resolvida e poros escuros.

Poros também estão presentes. Embora a mulita seja a fase cristalina em ambos os grãos de feldspato e na matriz de argila, o tamanho do cristal e o desenvolvimento são diferentes (fig. 5).

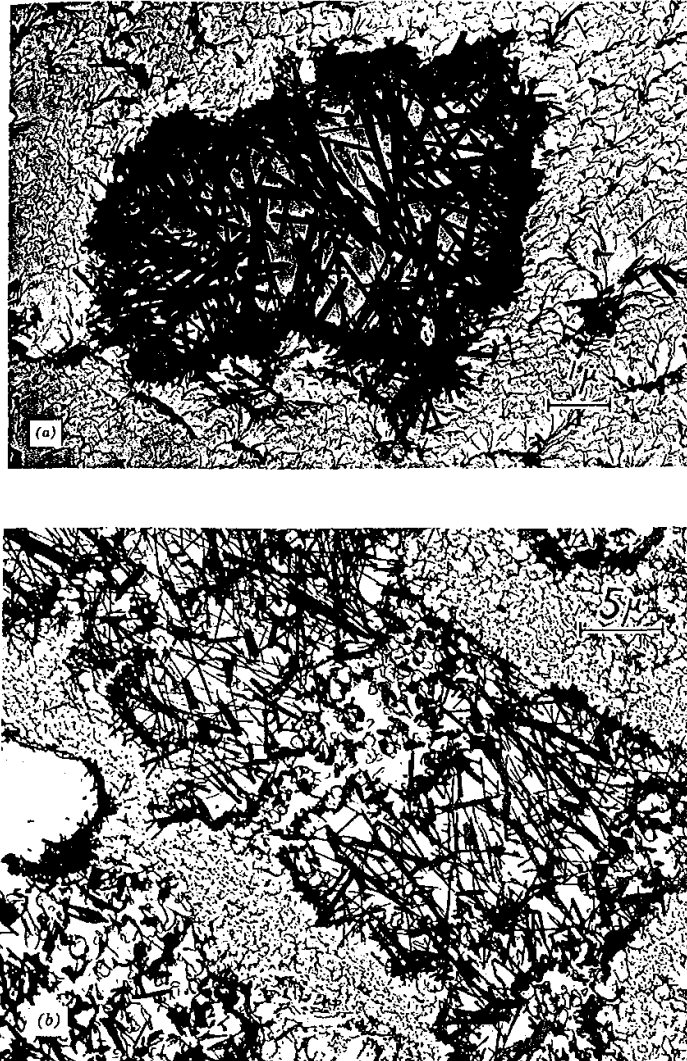


Figura 5 – Agulhas de mulita no grão de feldspato.

Grãos na forma de agulhas grandes crescem no feldspato a partir da superfície quando a composição varia pela difusão de álcalis. Um grão de quartzo envolto no vidro rico em sílica é mostrado na figura 6. Pequenas trincas aparecem devido a uma alta contração do grão de quartzo comparado com a matriz a sua volta, provocando tensões localizadas. Usualmente o quartzo forma somente fase líquida, mas para algumas composições queimadas a altas temperaturas, há a transformação do quartzo em cristobalita, que se inicia na superfície do grão de quartzo (fig. 7). A estrutura completa de grãos de quartzo, microfissuras, vidro de sílica, vidro e mulita a partir dos grãos de feldspato e uma fina matriz de mulita e vidro é mostrada com grande clareza na figura 8.

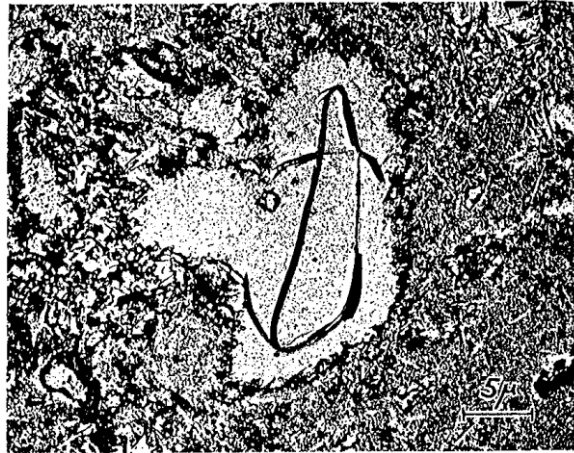


Figura 6 – Grão de quartzo parcialmente dissolvido na porcelana de isoladores elétricos.

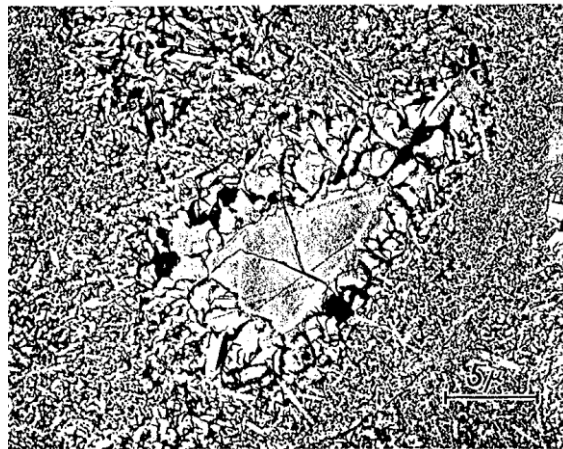


Figura 7 – Grãos de quartzo com cristobalita formada na superfície.



Figura 8 – Micrografia eletrônica de porcelana de isoladores elétricos.

As mudanças que ocorrem durante a queima, acontecem a uma taxa que depende do tempo, temperatura e tamanho de partícula. Sob condições normais de queima, as condições de equilíbrio são alcançadas somente em temperaturas de 1400°C, e a estrutura consiste em uma mistura de fase líquida rica em sílica, e mulita. Em todos os casos, o líquido na temperatura de queima resfria para formar o vidro de tal forma que as fases presentes na temperatura ambiente são normalmente fase vítrea, mulita e quartzo em quantidades que dependem da composição inicial e condições de queima. Composições com volumes maiores de feldspato formam grandes quantidade de líquido em baixas temperaturas e vitrificam em mais baixas temperaturas do que composições com grandes quantidades de argila.

. VANTAGENS DA COMPOSIÇÃO TRIAXIAL

Uma das grandes vantagens dos corpos fabricados com quartzo-argila-feldspato reside no fato de que eles são insensíveis a pequenas mudanças na composição, técnicas de fabricação e temperatura de queima. Essa adaptabilidade resulta da interação das fases presentes para aumentar continuamente a viscosidade da fase líquida quanto maior o volume formado em altas temperaturas.

Como resultado dessas reações, o corpo cerâmico tem, usualmente, uma longa faixa de queima e baixa sensibilidade a variações composicionais.

II – O SISTEMA $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

O sistema forma vários compostos binários juntamente com dois compostos ternários, a cordierita ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) e safirina ($4MgO.5Al_2O_3.2SiO_2$), sendo que ambos compostos fundem incongruentemente. A mais baixa temperatura *liquidus* é o ponto eutético tridimita-protoenstatita-cordierita a 1345°C.

Composições cerâmicas que aparecem nesse diagrama incluem refratários magnesianos, forsterita, enstatita, enstatita de baixa perda dielétrica e cerâmicas de cordierita. As áreas das composições gerais desses produtos são ilustradas no diagrama da figura 9. Em todas, a composição básica é a mistura de argila e talco como matérias-primas. Esses materiais são utilizados por causa da facilidade de conformação; eles possuem grãos finos, são plásticos e não abrasivos. Além disso, a natureza de grãos finos desses materiais é essencial para o processo de queima.

No aquecimento, a argila se decompõe a 980°C para formar grãos finos de mullita na matriz de sílica. O talco se decompõe para formar uma mistura similar de cristais finos de protoenstatita, MgSiO₃, na matriz de sílica, a 1000°C. O subsequente aquecimento da argila provoca um aumento no crescimento dos cristais de mullita, cristalização da matriz de sílica como cristobalita, e a formação do líquido eutético a 1595°C.

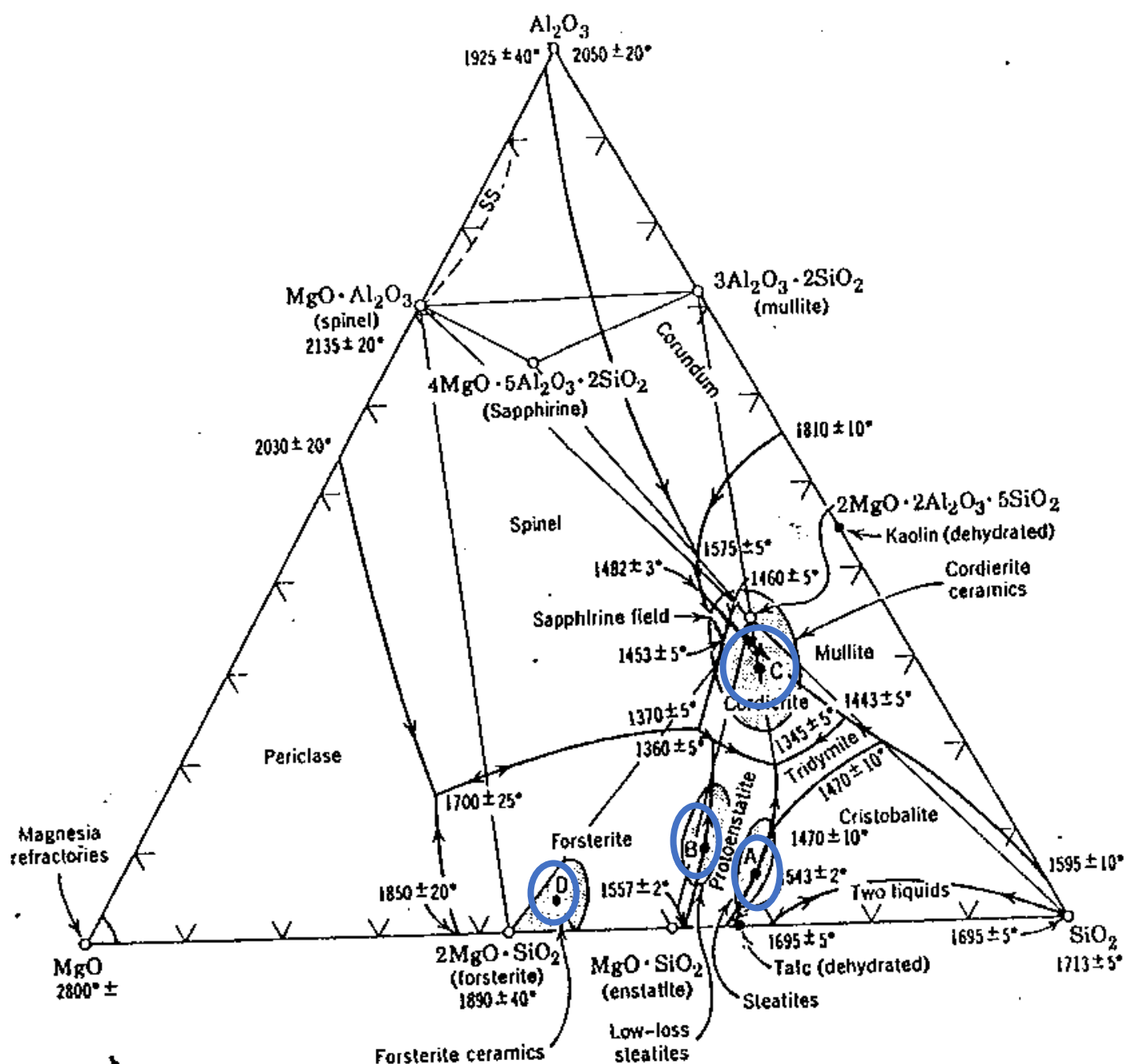


Figura 9 – Diagrama MgO-Al₂O₃-SiO₃

O posterior aquecimento do talco leva ao crescimento dos cristais de enstatita e líquido é formado na temperatura de 1547°C. Nessa temperatura, quase todas as composições fundem, uma vez que a composição do talco (66,6% SiO₂, 33,4% MgO) não está longe da composição eutética do sistema MgO-SiO₂.

Em geral, para queimar e formar uma cerâmica vítrea densa, é necessário de 20 a 30% de silicato líquido viscoso. Para o talco puro, entretanto, nenhum líquido é formado até 1547°C, quando a composição toda se liquefaz. Isso pode ser substancialmente melhorado usando uma mistura de argila e talco.

Por exemplo, a composição A da figura 9, contém aproximadamente 90% de talco e 10% de argila. Nessa composição, cerca de 30% de líquido é formado abruptamente na temperatura *liquidus*, 1345°C; a quantidade de líquido aumenta rapidamente com a temperatura. Essa composição pode ser queimada entre 1350 e 1370°C. As matérias-primas utilizadas contém, de fato, Na₂O, K₂O, CaO, BaO, Fe₂O₃ e TiO₂ como impurezas minoritárias que abaixam a faixa de temperatura para queima.

Se uma mistura de talco e argila, com adições de alumina, formulada para se aproximar da composição da cordierita, é aquecida, um líquido inicial é formado a 1345°C, exemplificado pela composição C da figura 9. A quantidade de líquido aumenta rapidamente; por causa disso é difícil formar um corpo vítreo. Frequentemente, quando essas composições não são dirigidas para aplicações elétricas, 3 a 10% de feldspato é adicionado como fluxo para aumentar a faixa de temperatura de queima.

Para a forsterita, composição D na fig. 9, o líquido inicial é formado no eutético a 1360°C, e a quantidade de líquido depende principalmente da composição e não varia muito com a temperatura. Conseqüentemente, cerâmicas a base de forsterita apresentam poucos problemas na queima.

Para todas essas composições, normalmente, estão presentes na temperatura de queima uma mistura de fases líquida e cristalina. Isso é ilustrado para a composição da forsterita na figura 10. Cristais de forsterita estão presentes na matriz de silicato líquido correspondendo à composição *liquidus* na temperatura de queima. Para outros sistemas, a fase cristalina na temperatura de queima, é a protoenstatita, periclásio ou cordierita, e o tamanho do cristal e morfologia das fases são diferentes. A fase líquida frequentemente não cristaliza no resfriamento, mas forma um vidro (ou mistura de vidros) de tal forma que o triângulo de compatibilidade não pode ser usado fixando as fases presentes na temperatura ambiente, mas este pode ser deduzido a partir das condições de queima e tratamentos térmicos subseqüentes.

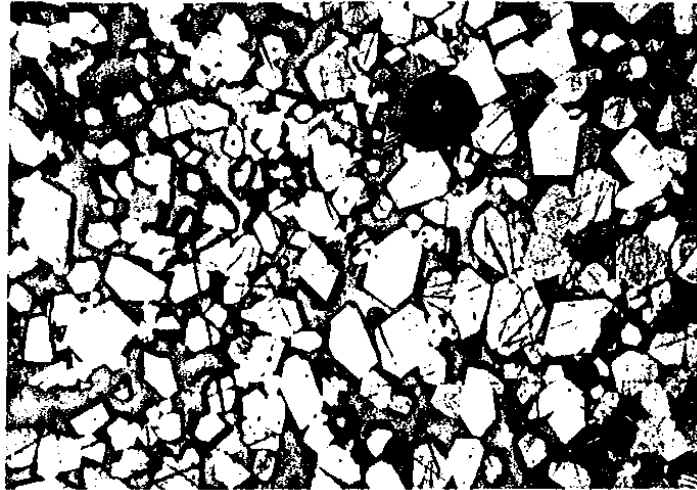


Figura 10 – Estrutura cristal-líquido da composição forsterita.

III – CERÂMICAS MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS

A composição enstatita é uma classe geral de dielétricos que contém enstatita, ou talco como seus constituintes majoritários. Eles são extensivamente usados como isoladores para alta frequência por causa da sua boa resistência mecânica, alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica. Duas principais fases estão presentes no corpo sinterizado, fig. 11. A fase cristalina é a enstatita, que aparece como pequenos cristallitos prismáticos discretos em uma matriz vítrea.

Cerâmicas de alumina têm Al_2O_3 como fase cristalina ligada com uma matriz vítrea. Uma microestrutura típica é ilustrada na fig. 12. As propriedades obtidas dependem em grande parte da quantidade e propriedade da fase vítrea, que usualmente é livre de álcalis, sendo composta de uma mistura de argila, talco e fluxo de alcalinos terrosos. A temperatura de queima da alumina é relativamente alta. A principal imperfeição é a porosidade excessiva; o tamanho do poro é usualmente maior do que os grãos individuais das matérias-primas utilizadas e resultam da compactação e queima inadequadas. A alumina é largamente utilizada como substrato para dispositivos eletrônicos nos quais a resistividade da superfície e perda dielétrica ditam o uso do material contendo 99% ou mais de Al_2O_3 . A perfeição da superfície depende em grande parte do tamanho de grão e um material de pequeno tamanho de grão ilustrado na figura 1e é preferível.

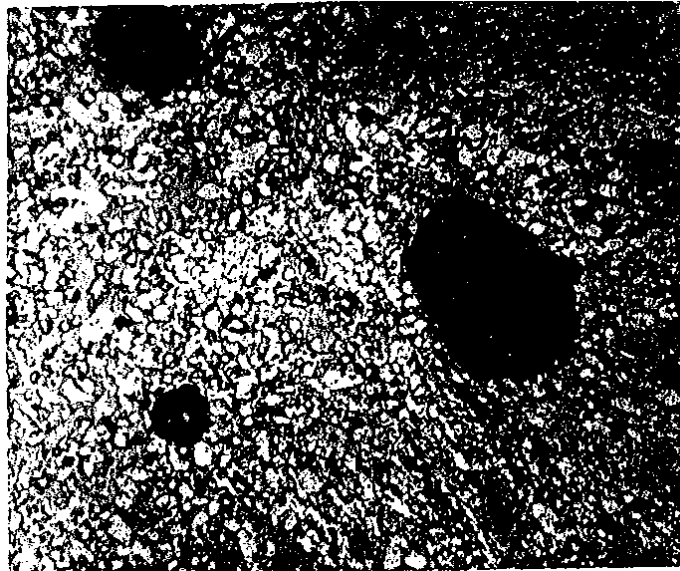


Figura 11 – Microestrutura da cerâmica ensteatita.

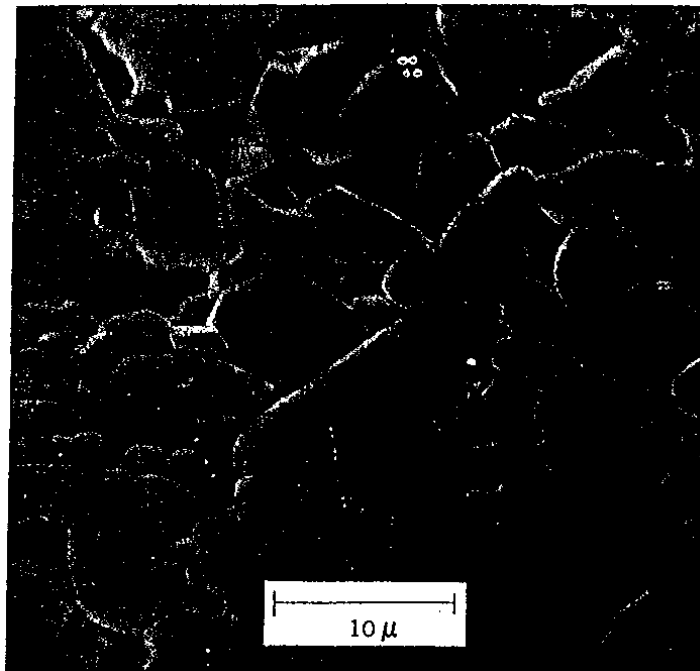


Figura 12 – Cerâmica de alta alumina polida e fortemente atacada para remover a fase ligante de silicato entre os grãos.



Figura 13 – Superfície da Al₂O₃ 99%, sinterizada apresentando grãos finos.

Para aplicações de ultra baixa perda dielétrica, particularmente quando uma alta transferência de energia através da cerâmica é necessária, é desejável eliminar inteiramente a fase vítrea entre os grãos. Isso pode ser feito com a alumina por sinterização no estado sólido do material puro com grãos finos em altas temperaturas, fig. 14.

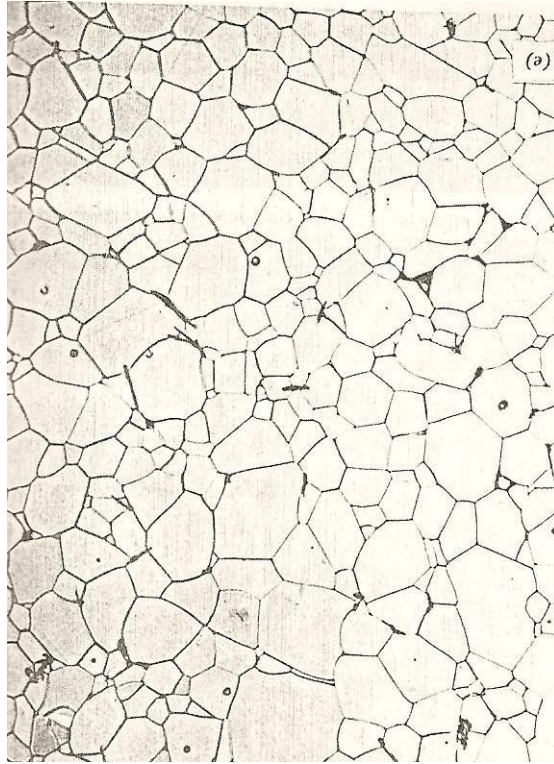


Figura 14 – Microestrutura de uma alumina que praticamente livre de poros, com apenas alguns poros localizados dentro do grão.

Para aplicações nas quais uma alta constante dielétrica é requerida, titânia ou o titanato de bário são usados. Na titânia, a fase TiO_2 é a fase cristalina majoritária com pequenas adições de fundentes, como o óxido de zinco, adicionado para formar a fase líquida na temperatura de queima. O titanato de bário normalmente consiste inteiramente de BaTiO_3 cristalino. Os cristais individuais em uma amostra policristalina, contém múltiplos domínios de diferentes orientações ferroelétricas, fig. 15.

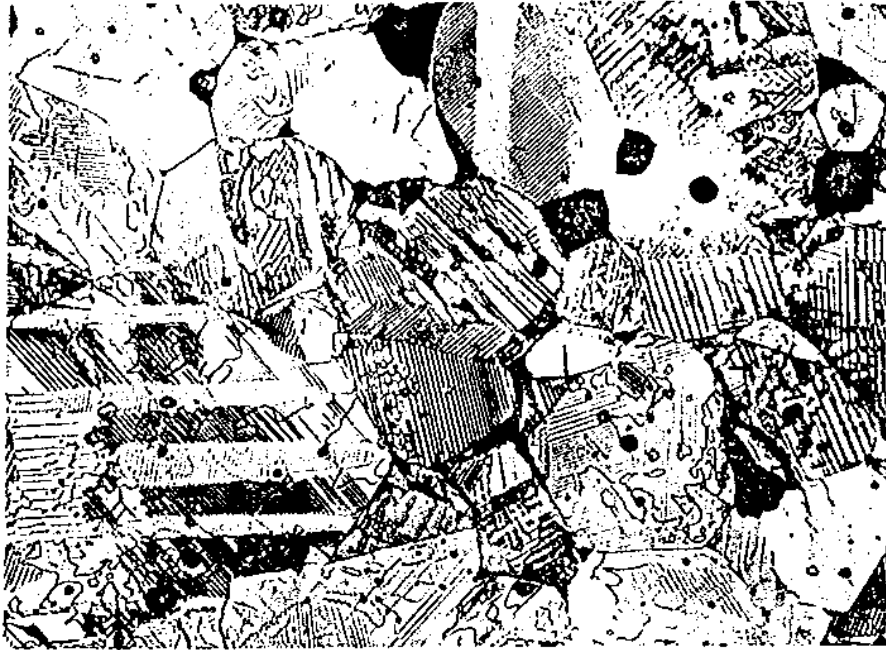


Figura 15 – Microestrutura do titanato de bário. Domínios com orientações ferroelétricas diferentes são mostrados.

Cerâmicas magnéticas, por sua vez, são compostas idealmente de fases cristalinas simples, possuindo composição determinada pelas propriedades procuradas (FeNiFeO_4 ; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; FeMnFeO_4), usualmente com alta massa específica e grãos finos. Uma estrutura típica é ilustrada na fig.16.

A fase magnetita, Fe_3O_4 , ocorre somente sob uma faixa limitada de pressão de oxigênio. Isso também é verdadeiro para outras fases ferritas magnéticas. Para a obtenção das fases magnéticas deve-se controlar a pressão de oxigênio durante a queima. Quando isso não é feito, duas fases ocorrem, e o resultado é freqüentemente similar ao da NiFe_2O_4 na qual uma fase $(\text{MgFe})\text{O}$ é formada, figura 16.

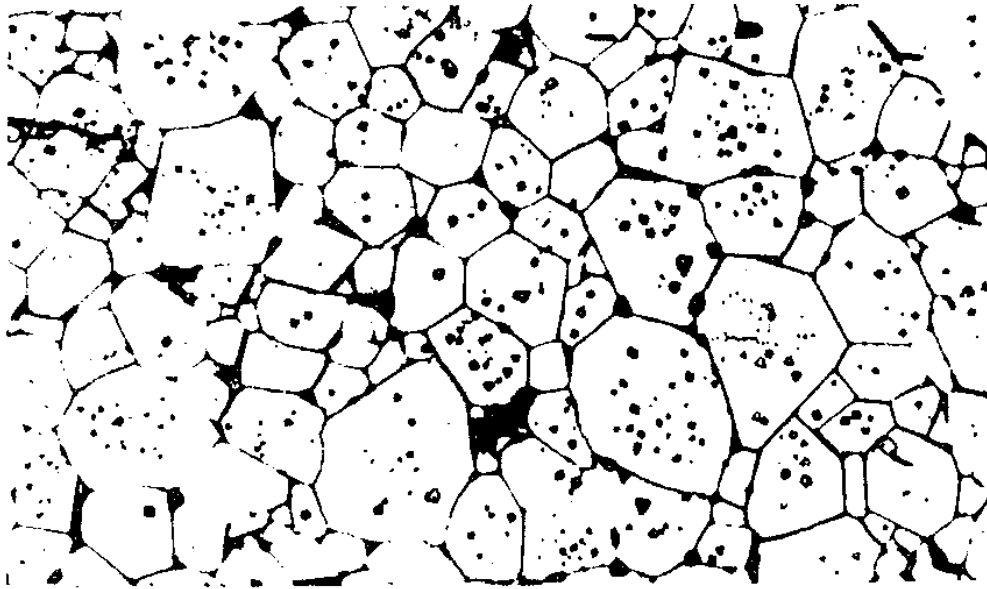


Figura 16 – Microestrutura da ferrita níquel. Pequenos vazios são observados nos grãos devido ao ataque com ácidos.

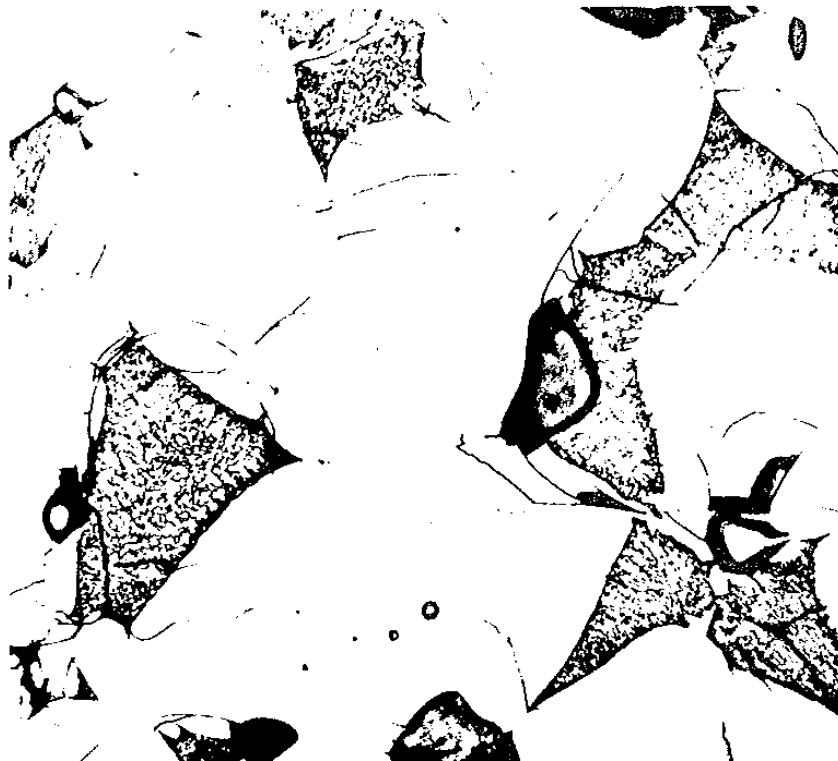


Figura 17 – Microestrutura de ferrita com duas fases. Fase clara é MgFe₂O₄, a fase escura (MgFe)O.

REFERÊNCIAS:

Kingery, W.D., "Introduction to ceramics", Wiley – Interscience publication, 1976.