



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

MATERIAIS CERÂMICOS

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia

Roteiro da Aula

- Materiais Cerâmicos : principais propriedades e produtos
- Estrutura
 - Materiais cristalinos e amorfos
- Classificação dos Materiais Cerâmicos
- Vidros
 - Características e processamento
 - Têmpera
- Materiais Cerâmicos Cristalinos
 - Conformação
 - Secagem
 - Queima
 - Microestrutura
- Cerâmicas de Alto Desempenho.

Materiais Cerâmicos

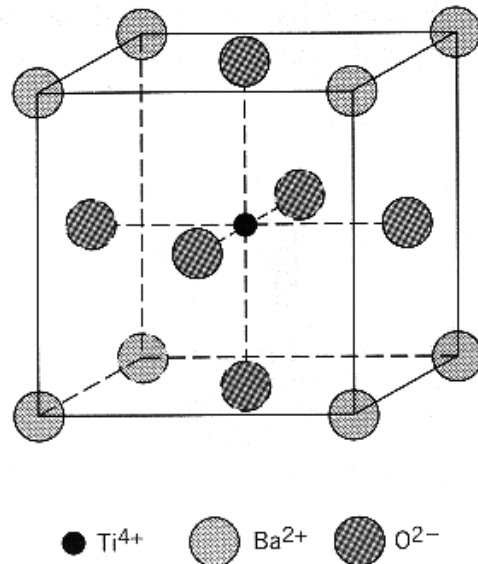
- A característica comum a estes materiais é serem constituídos de **elementos metálicos** e **não-metálicos**, ligados por **ligações de caráter misto, iônico-covalente**.
- Os materiais cerâmicos apresentam **alto ponto de fusão**.
- São geralmente isolantes elétricos, embora possam existir materiais cerâmicos semicondutores, condutores e até mesmo supercondutores (estes dois últimos, em faixas específicas de temperatura).
- Geralmente são **quimicamente estáveis** sob condições ambientais severas.
- Em sua maioria, os materiais cerâmicos são **duros e frágeis**.
- Os principais materiais cerâmicos são:
 - **Materiais Cerâmicos Tradicionais**: cerâmicas estruturais, louças, refratários (provenientes principalmente de matérias-primas argilosas e de outros tipos de silicatos).
 - **Vidros e Vitro-Cerâmicas**.
 - **Abrasivos**.
 - **Cimentos**.
 - **Cerâmicas “Avançadas”**: aplicações eletro-eletrônicas, térmicas, mecânicas, ópticas, químicas, biomédicas.

Estrutura dos Materiais Cerâmicos

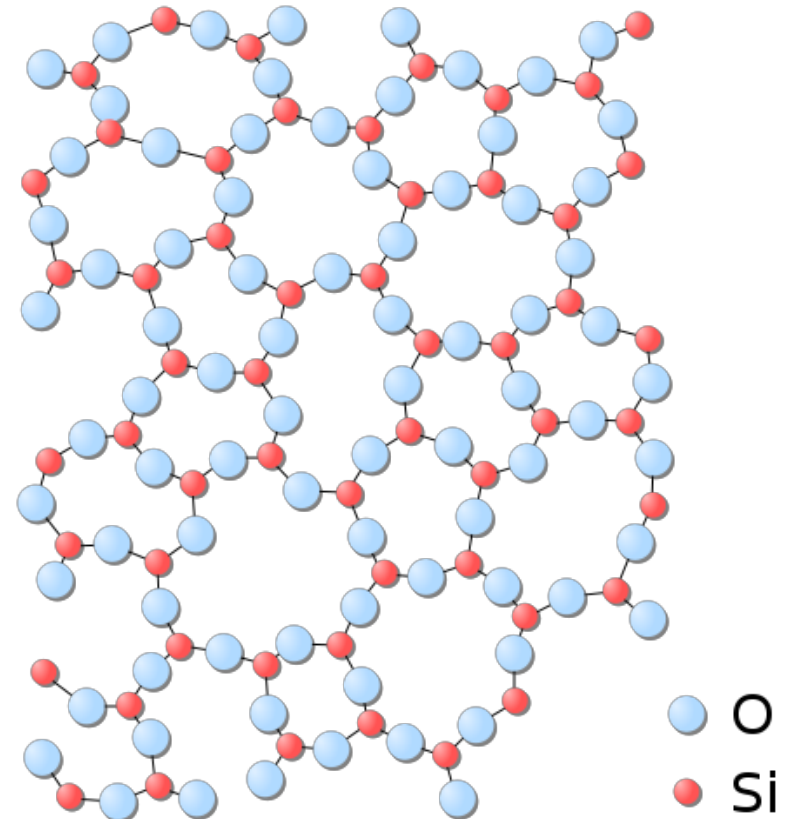
Cerâmicas Cristalinas

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

Exemplo : Titanato de Bário ($BaTiO_3$)
Material Piezoelétrico,
Estrutura tipo $A_m B_n X_p$

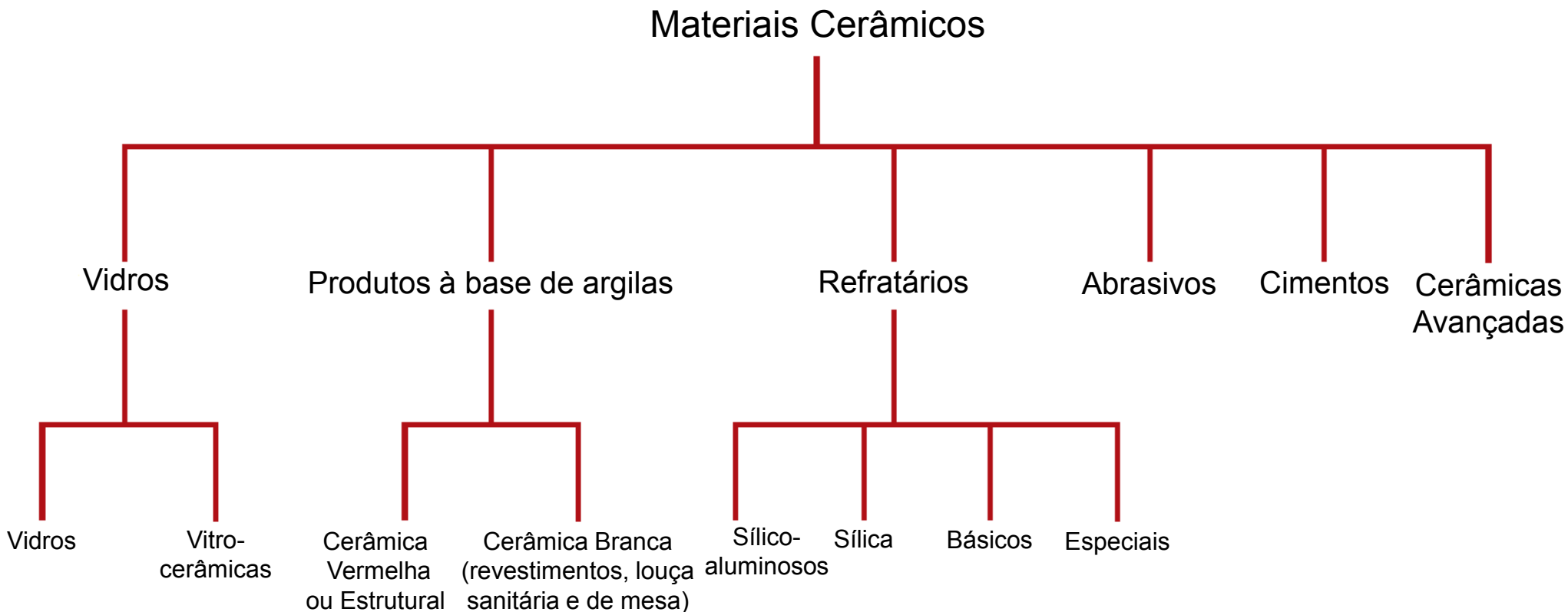


Vidros (Cerâmicas Não-Cristalinas)



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

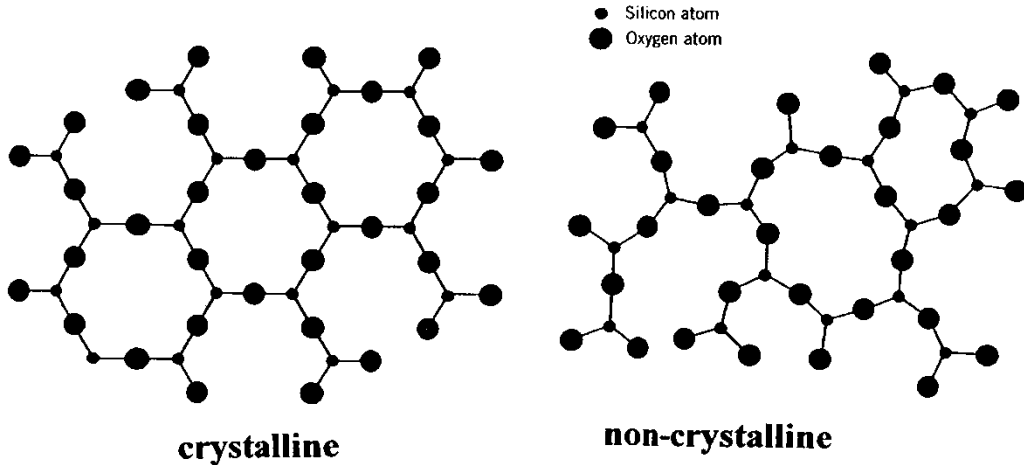
Classificação dos Materiais Cerâmicos Baseada na Aplicação



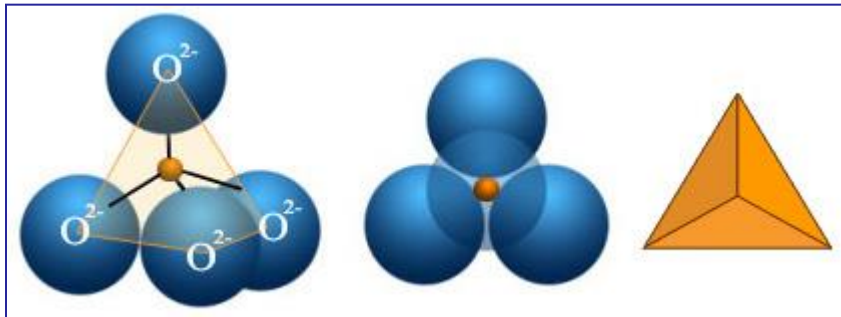
VIDROS

- O principal tipo de vidro é aquele baseado na sílica:
 - Sólido não cristalino, que apresenta apenas ordenação atômica de curta distância (ou seja, dentro do tetraedro Si + 4 oxigênios)
- Composição Química:
 - Principal óxido: SiO_2 (forma a rede contínua, não-cristalina);
 - Outros óxidos: Na_2O , CaO , K_2O e Al_2O_3 (modificam as propriedades da rede de sílica; p.ex.: baixam a viscosidade da sílica fundida, tornando a fabricação mais viável)
- Material muito comum na vida cotidiana
 - Exemplos: embalagens (garrafas, frascos e potes), janelas, vidro de mesa (pratos, copos, tijelas), vidraria de laboratório, lentes, fibra de vidro.
- Os produtos de vidro são conformados (moldados) a quente, quando o material está “fundido” (material de elevada viscosidade).

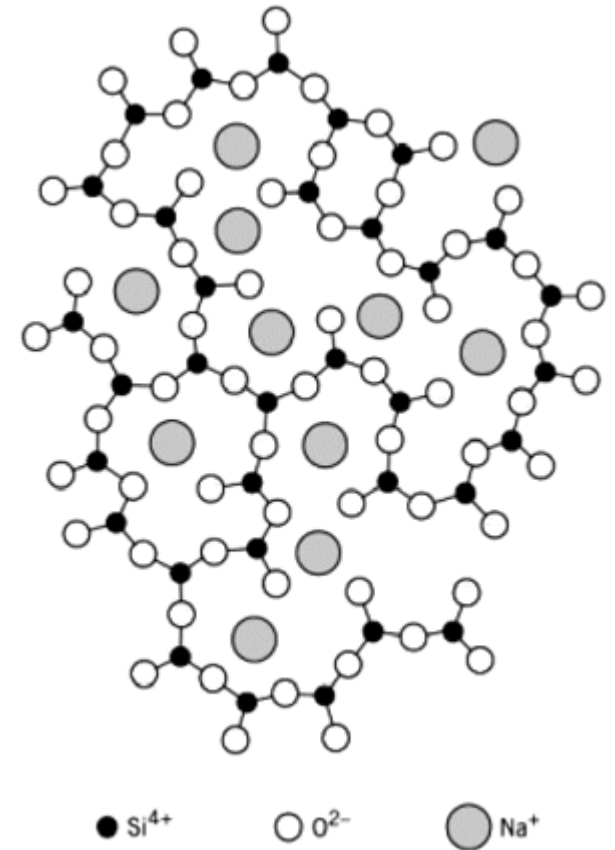
Vidros



Sílica cristalina e não cristalina (vidro)



Estrutura do vidro de sílica contendo Na_2O



Principais Tipos de Vidros

Tipo de vidro	Composição (% em massa)						Características e Aplicação
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Outros	
Sílica	>99,5						Alta transmissão luminosa, elevada estabilidade química, baixa expansão térmica, fabricação muito cara
Vycor® (96% sílica)	96				4		Propriedades levemente inferiores às do vidro de sílica, mas mais barato para fabricar-se
Borossilicato (“pyrex”)	80	2	5		13		Expansão térmica intermediária (razoável resistência a choque térmico) → vidraria de laboratório e formas domésticas.
Sodo-cálcico	72	2	13	11		1 K ₂ O	Tipo de vidro mais comum (>85% de todo o vidro industrial), elevada expansão térmica, baixo custo de fabricação
Fibra de vidro para reforço (uso em compósitos)	55	15		19	7	4 MgO	Vidro tipo “E”, de baixíssima condutibilidade elétrica (por isso não contém sódio) e boa estabilidade química
Vidro óptico “flint”	54		1			45-65 PbO	Alto índice de refração, usado em lentes e também em peças artesanais (“cristal”)

Formação de um Vidro

- Não ocorre cristalização durante o resfriamento.
- Não existe uma temperatura de fusão cristalina, mas uma temperatura de transição vítrea (T_g).
- Quando o líquido é resfriado, sua viscosidade vai gradativamente aumentando (e seu volume diminuindo) até que a viscosidade fica tão alta, que o material passa a apresentar o comportamento mecânico de um sólido.
- Nos vidros (formados por ligações covalentes) a viscosidade η é um processo termicamente ativado que obedece à equação:

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

η_0 e E_η são parâmetros que dependem da composição e da temperatura do vidro. R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Nota-se que o comportamento previsto pela equação acima é válido em intervalos específicos de temperatura ("Absolute-rate theory).

Dependência da Viscosidade com a Temperatura

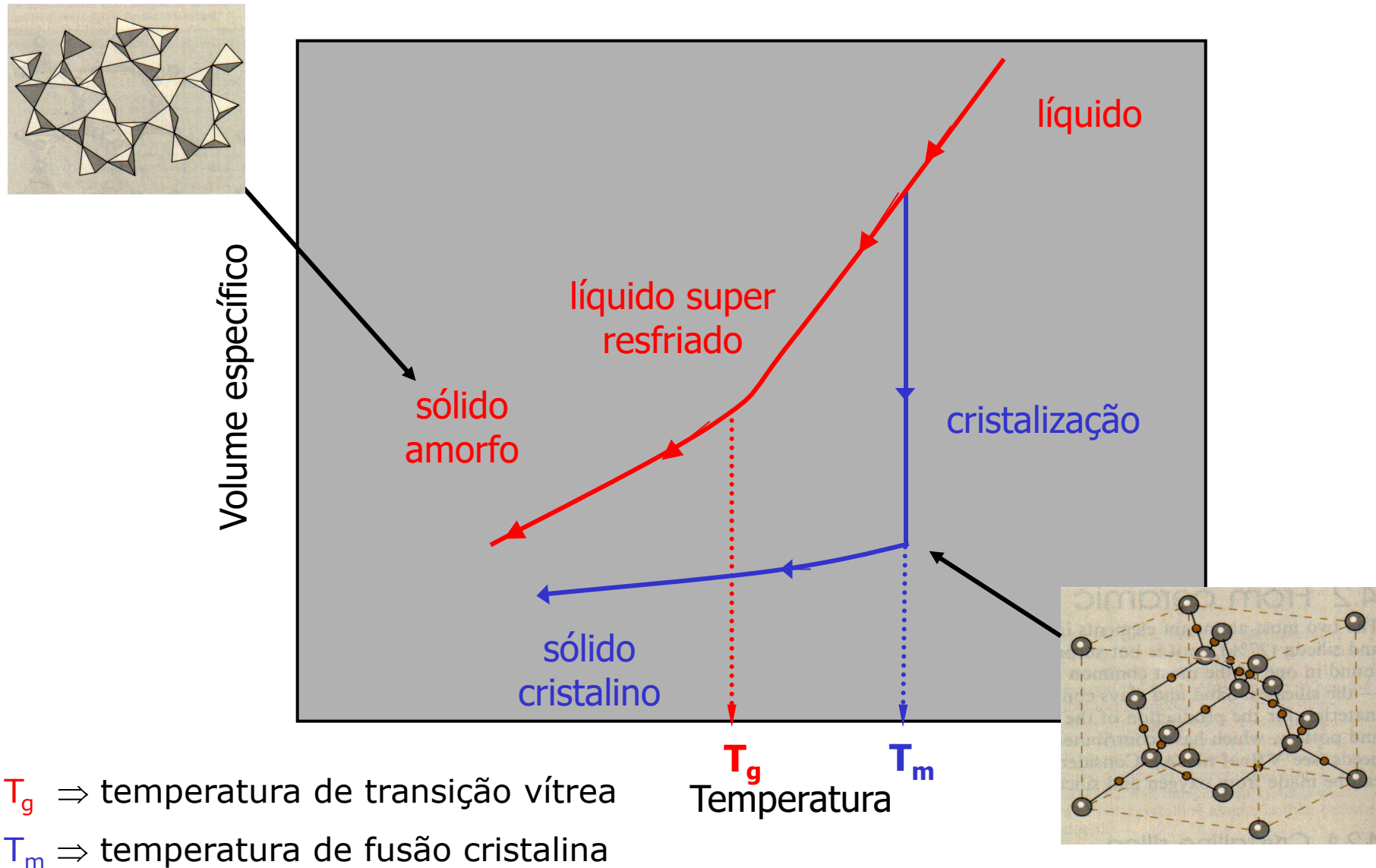
Na equação:

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

o termo η_0 tem uma dependência fraca com a temperatura em comparação com o termo exponencial e exemplos da dependência da energia de ativação E_η com a temperatura são ilustrados na tabela abaixo.

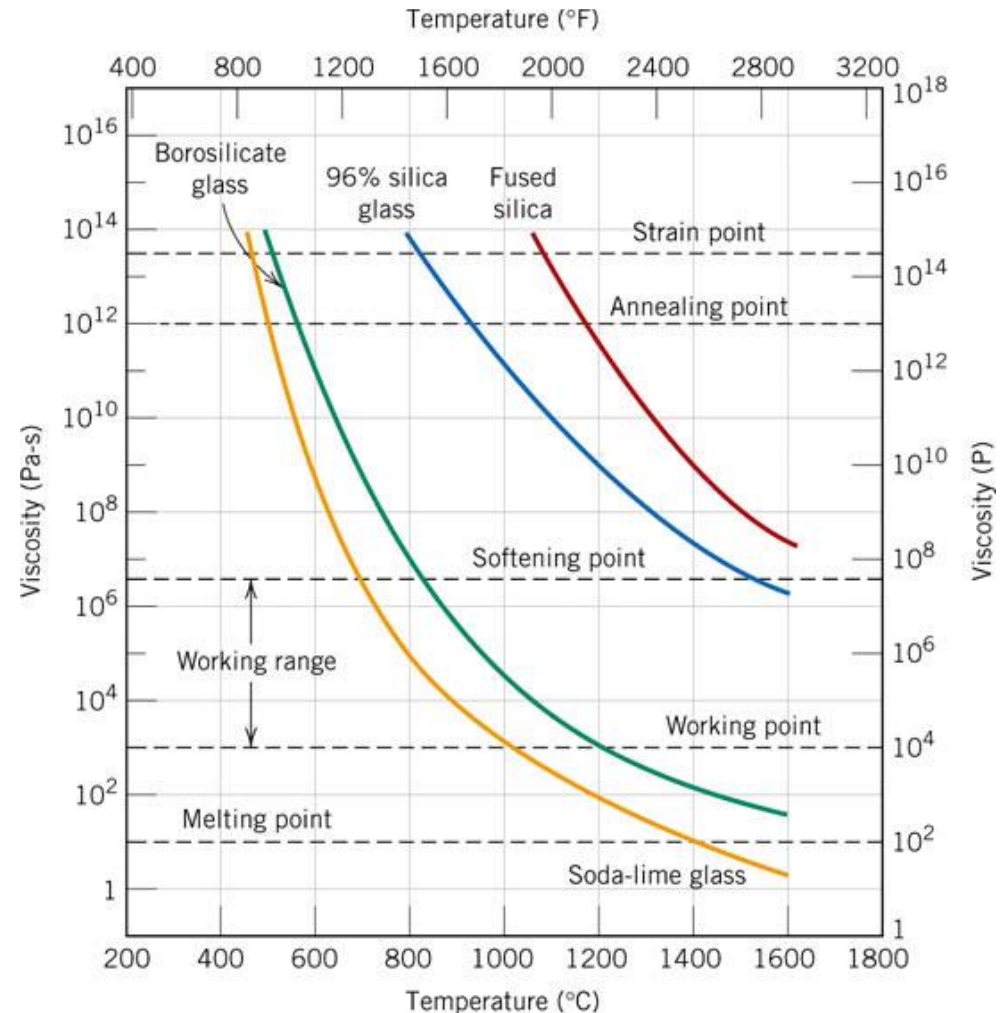
Glass	Activation energy (kcal mol ⁻¹)	Temperature range (°C)
Vitreous silica	170	1,100–1,400
	123	1,600–2,500
Vitreous germania	75	540–1,500
Vitreous P ₂ O ₅	41.5	545–655
Vitreous B ₂ O ₃	83–12	26–1300

Volume específico em função da temperatura



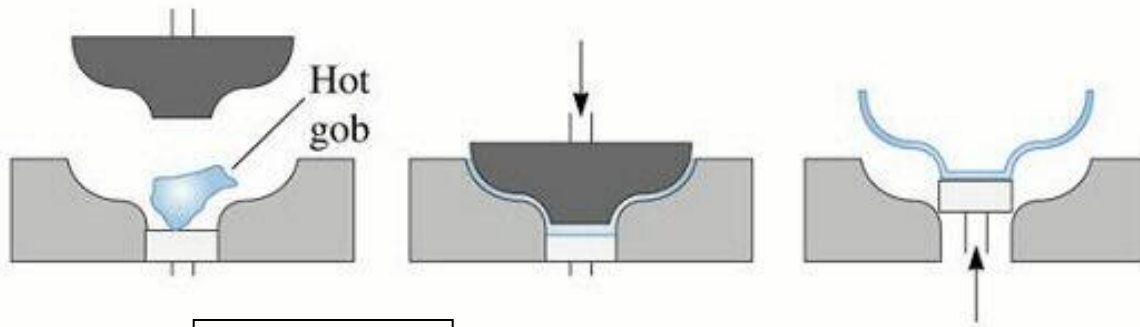
Pontos usuais de referência para vidros industriais

- Ponto de deformação (Strain Point)
 - abaixo desta temperatura o vidro adquire comportamento frágil: viscosidade $\approx 3 \times 10^{14}$ P
- Ponto de recozimento (Annealing Point)
 - as tensões residuais surgidas na conformação podem ser eliminadas em até 15 min: viscosidade $\approx 10^{13}$ P
- Ponto de amolecimento (Softening Point)
 - Viscosidade $\approx 4 \times 10^7$ P
- Ponto de trabalho (Working Point)
 - O vidro líquido pode ser facilmente deformado (ou seja, conformado): viscosidade $\approx 10^4$ P
- Abaixo de uma viscosidade de ≈ 100 P
 - O vidro pode ser considerado um líquido.

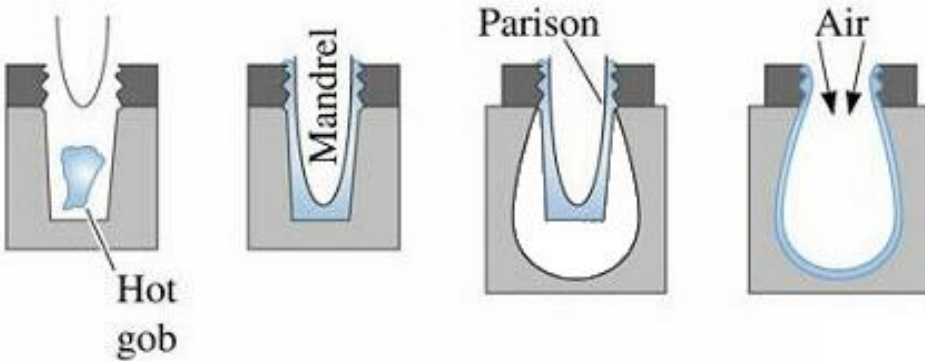


*Viscosidade em função da temperatura
para diferentes tipos de vidro
(soda-lime = sodo-cálcico)*

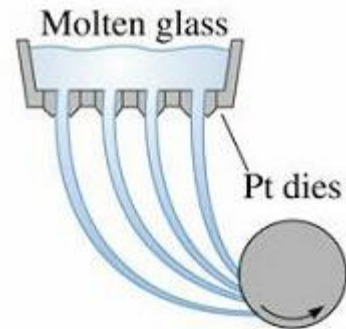
Conformação de Produtos de Vidro



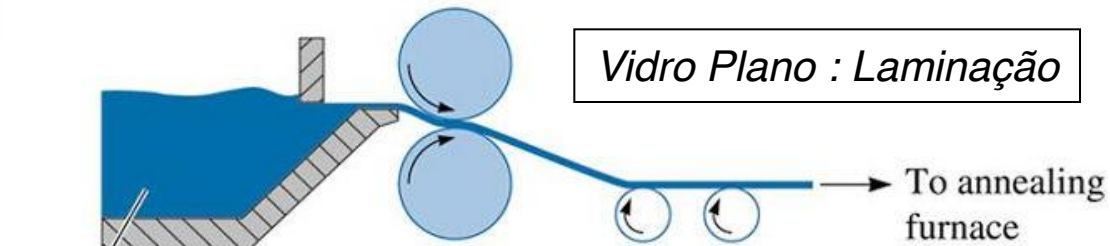
Prensagem



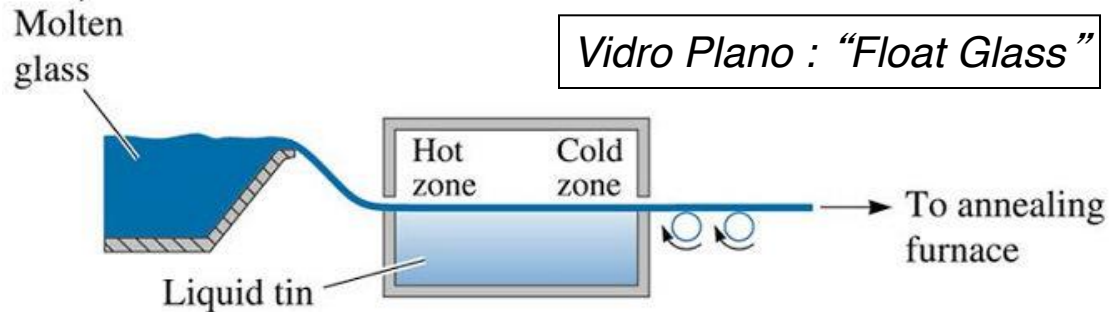
Prensagem + Sopro



Fibras de Vidro



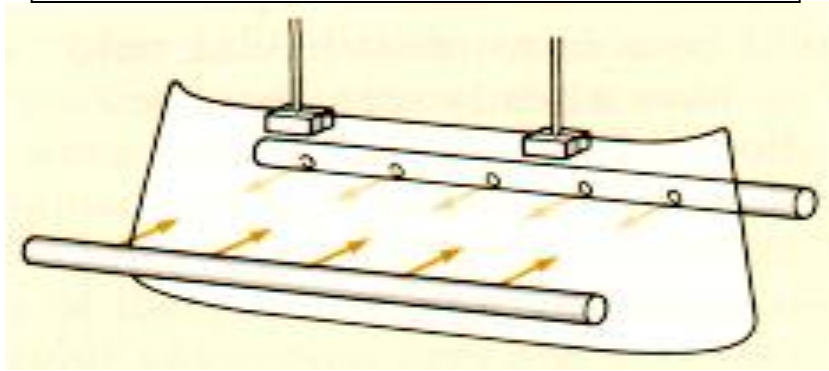
Vidro Plano : Laminação



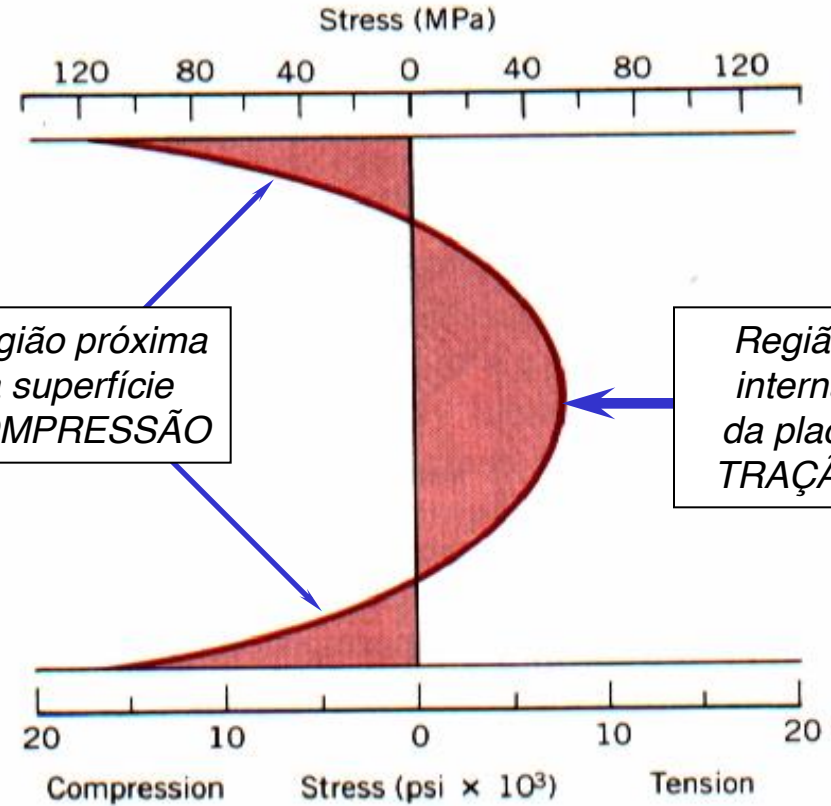
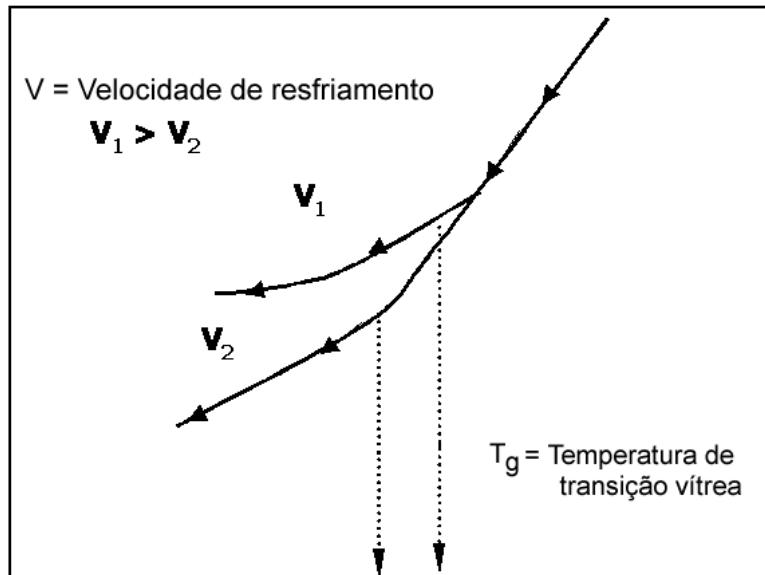
Vidro Plano : "Float Glass"

Tratamento térmico de vidros - Têmpera

Exemplo de têmpera de um vidro automotivo (para tornar o vidro mais resistente a impactos)



Volume específico



Distribuição de tensões residuais na seção transversal de uma chapa de vidro temperada em decorrência das diferentes velocidades de resfriamento da superfície e núcleo

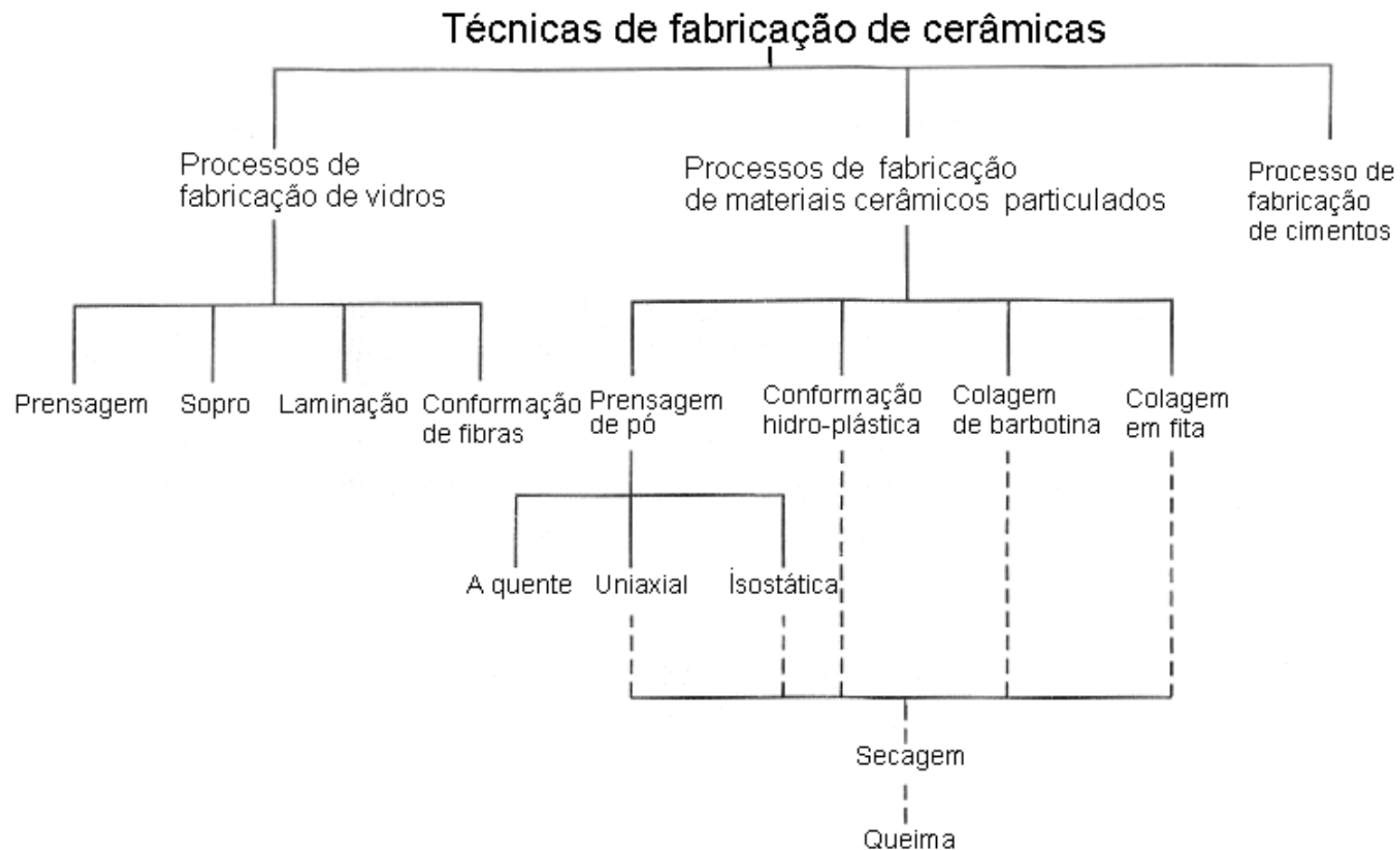
MATERIAIS CERÂMICOS CRISTALINOS

A maior parte dos materiais cerâmicos tem elevado ponto de fusão. A plasticidade (“moldabilidade”) necessária para sua conformação é conseguida antes da queima, por meio de mistura das matérias primas em pó com um líquido.

PROCESSAMENTO

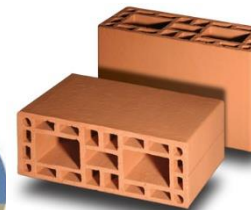
- Preparação da matéria-prima em pó.
- Mistura do pó com um líquido (geralmente água) para formar um material conformável : suspensão de alta fluidez (“barbotina”) ou massa plástica.
- Conformação da mistura (existem diferentes processos).
- Secagem das peças conformadas.
- Queima das peças após secagem.
- Acabamento final (quando necessário).

Fabricação dos Materiais Cerâmicos



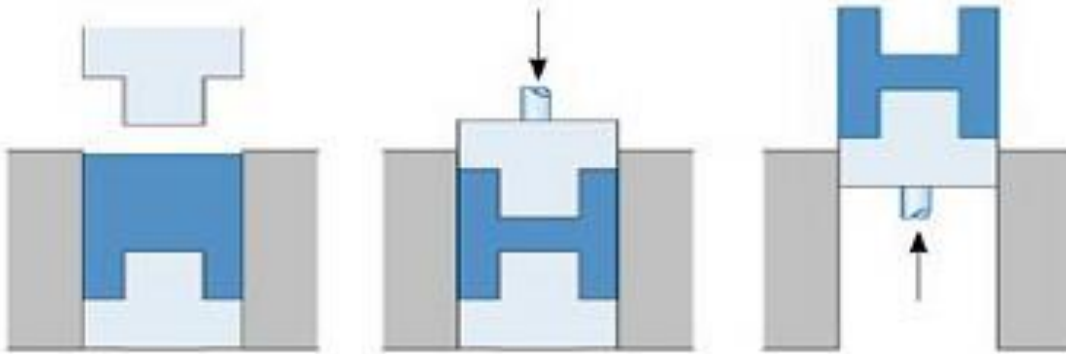
Métodos de Conformação de Cerâmicas

- Prensagem simples:
 - Pisos, azulejos e placas (revestimento cerâmico)
 - Tijolo maciço
- Prensagem isostática: isolador de vela do carro
- Extrusão: tubos e capilares, bloco cerâmico (“tijolo baiano”)
- Injeção: pequenas peças com formas complexas e rotor de turbinas
- Colagem de barbotina: sanitários, pias, vasos, artesanato
- Torneamento: xícaras e pratos

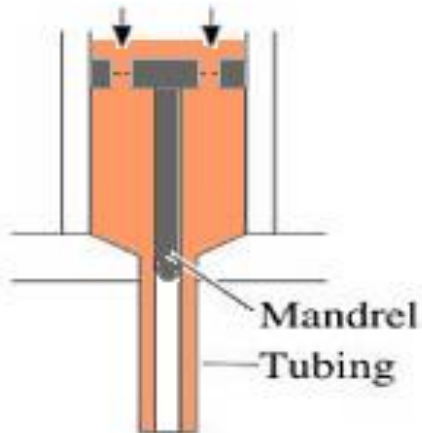
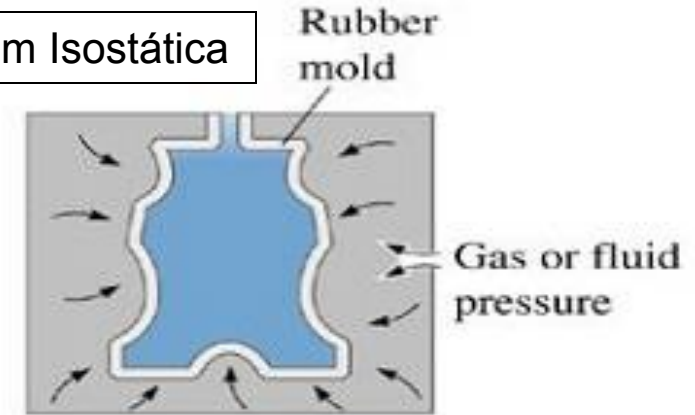


Métodos de Conformação de Cerâmicas

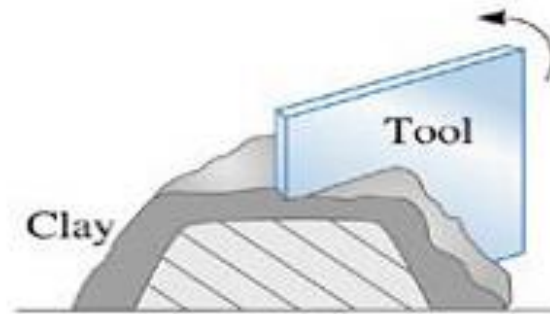
Prensagem Uniaxial



Prensagem Isostática

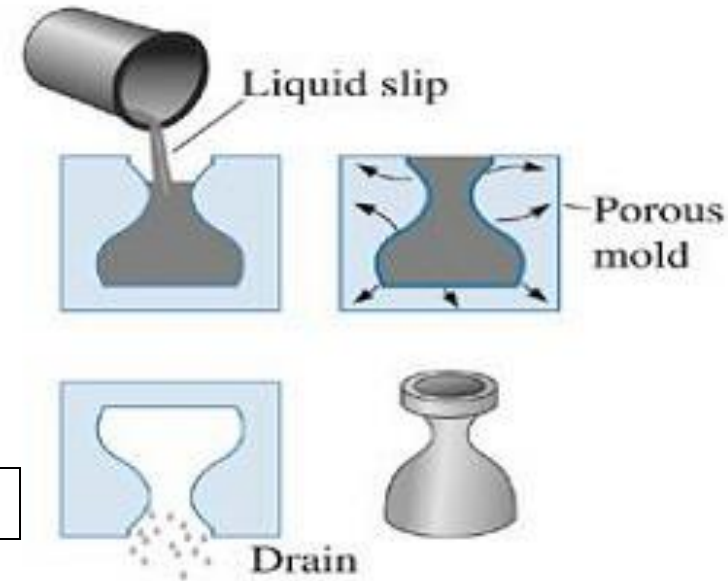


Extrusão

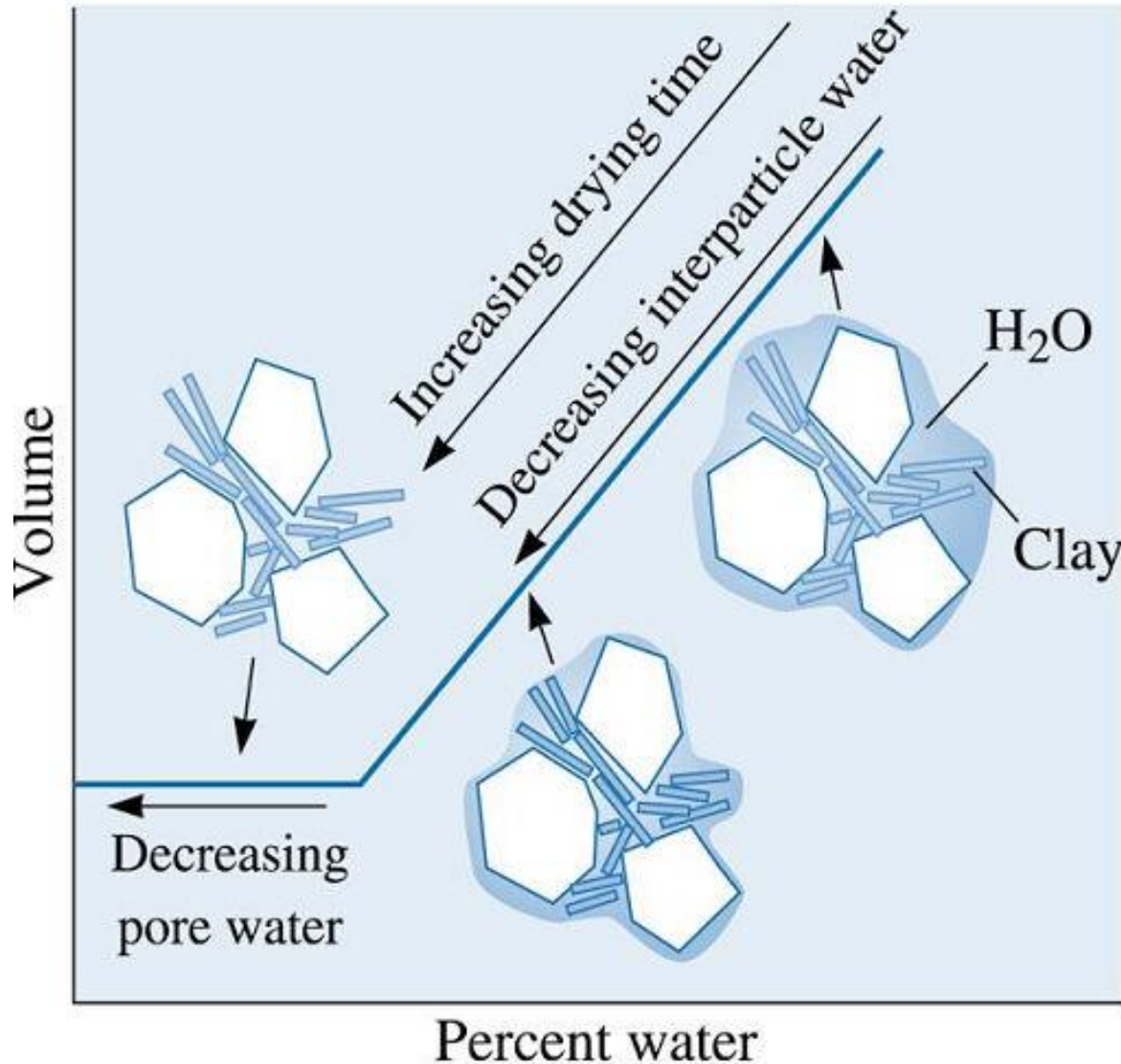


Torneamento

Colagem com barbotina



Secagem de Produtos Recém-Conformados



- Na secagem ocorre perda de massa e retração pela remoção gradativa de umidade.
- A peça seca pode passar por uma etapa de acabamento:
 - acabamento superficial e montagem das peças (por exemplo, asas das xícaras).
 - aplicação de esmaltes ou vidrados.

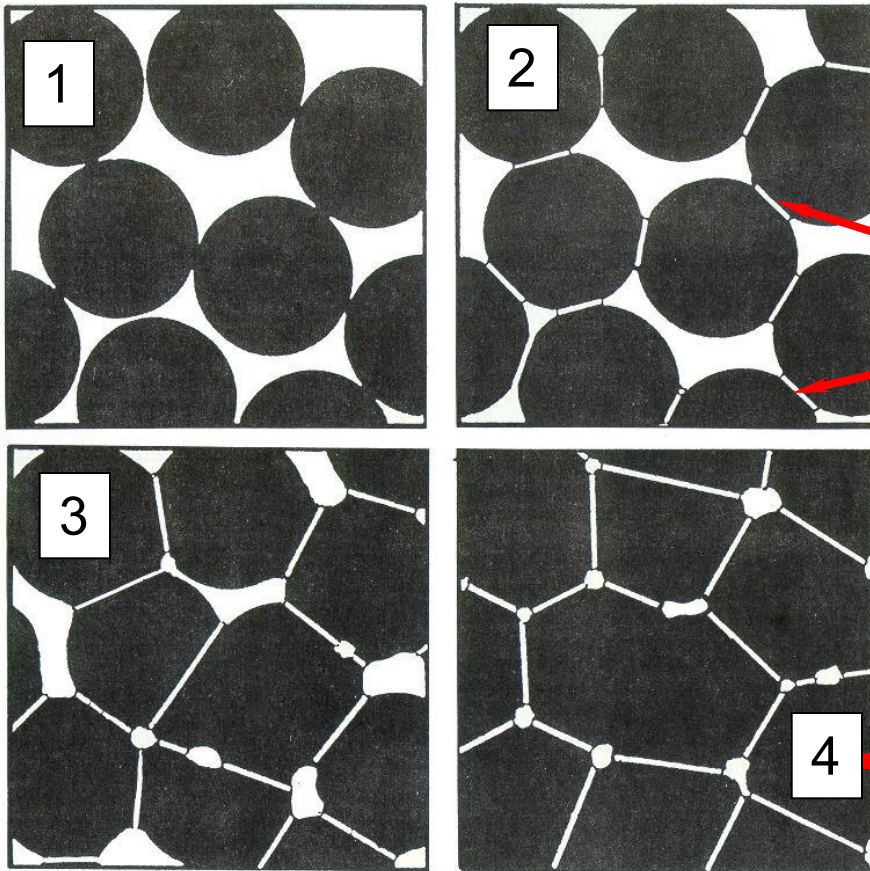
Queima das peças após secagem

As peças são queimadas geralmente entre 800 e 1400° C. A temperatura depende da composição da peça e das propriedades desejadas para o produto final. Durante a queima ocorre um aumento da densidade e da resistência mecânica devido à combinação de diversos fatores:

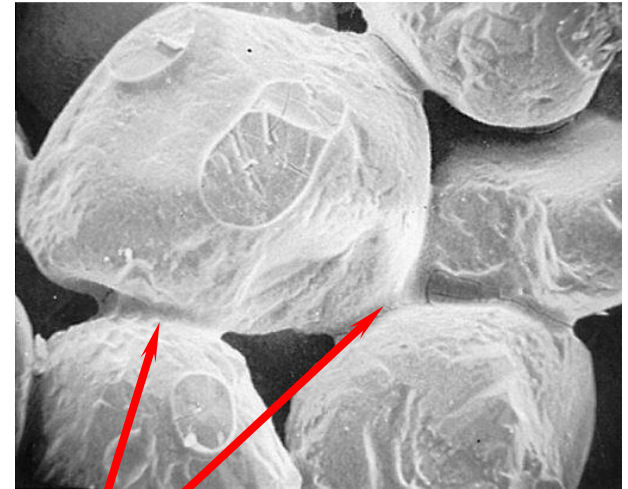
- Eliminação do material orgânico (dispersantes, ligantes, material orgânico residual presente nas argilas): $T < 600^{\circ} \text{ C}$
- Decomposição e/ou **formação de novas fases** ($T > 950^{\circ} \text{ C}$), de acordo com o diagrama de fases: formação de alumina, mulita e líquido (a partir das argilas, p.ex.). A fase líquida torna-se um vidro, no resfriamento.
- Ocorre o fenômeno de **sinterização** (eliminação da porosidade e densificação)

Sinterização: ocorre durante a queima

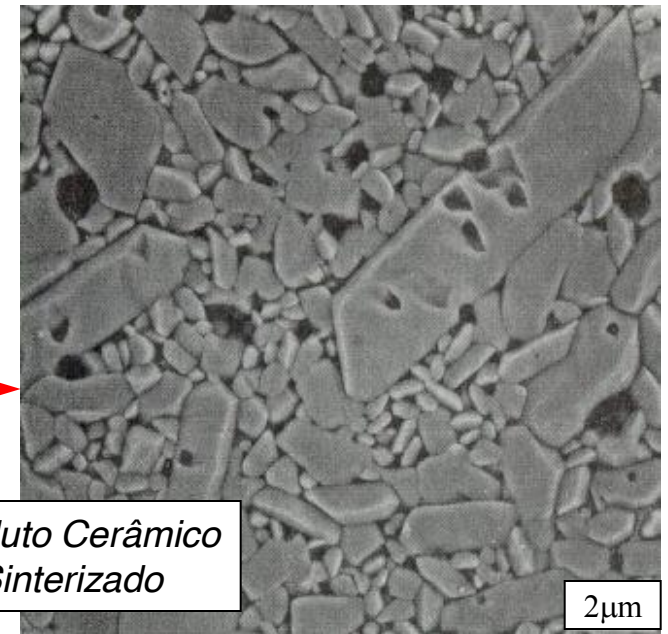
- O potencial para a sinterização é a diminuição da quantidade de superfície por unidade de volume.
- O transporte de massa ocorre por difusão.



Representação esquemática de etapas do processo de sinterização



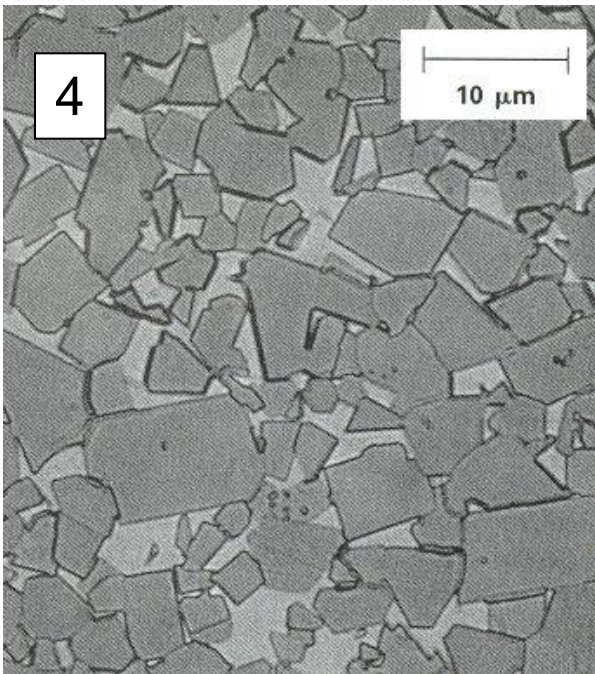
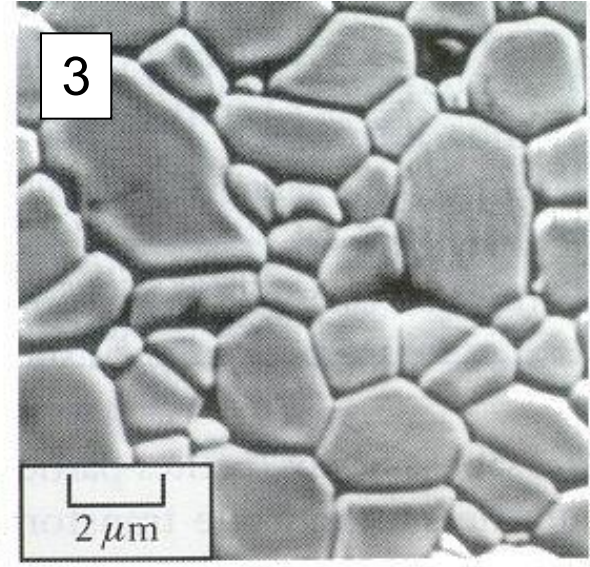
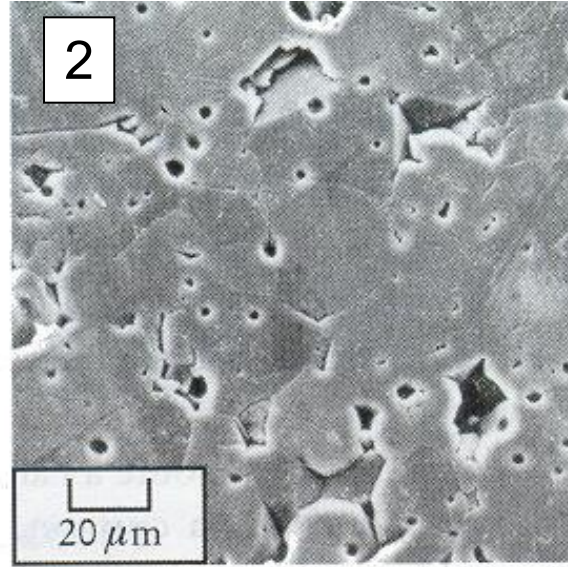
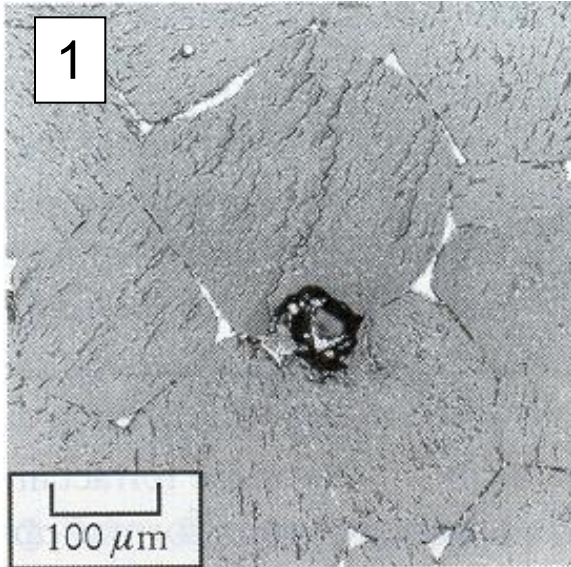
Formação do "pescoço"



Produto Cerâmico Sinterizado

2μm

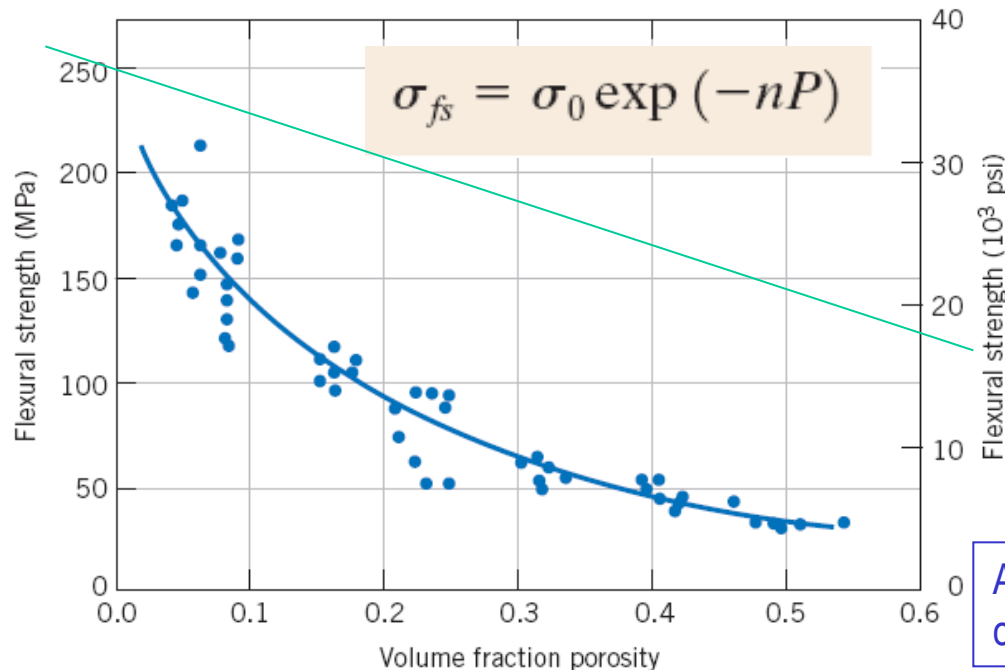
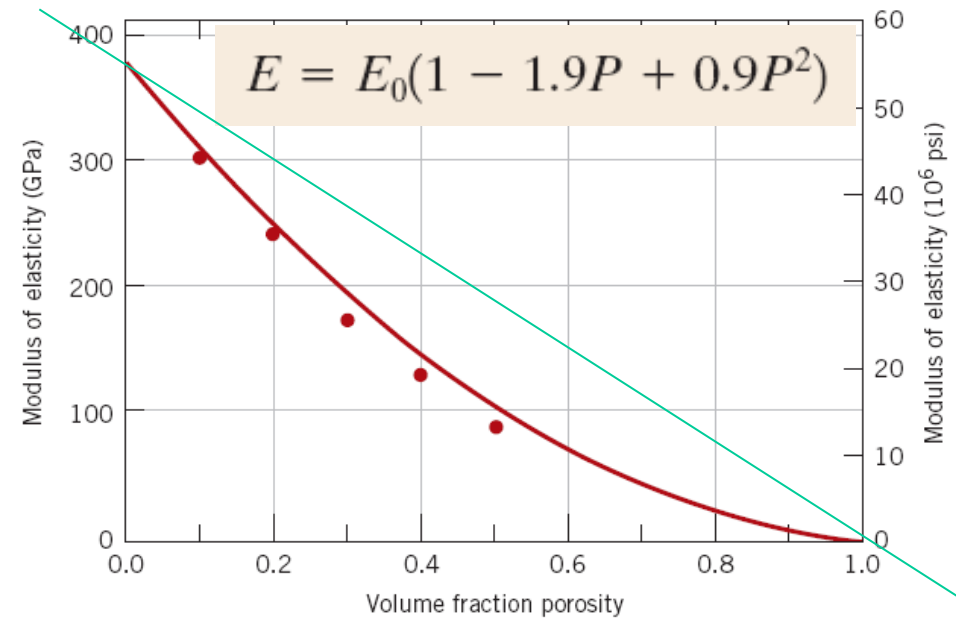
Exemplos de Microestruturas de Produtos Cerâmicos ²¹



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, mostrando a presença de uma fase contínua (cinza claro - cobalto), dúctil, entre os grãos angulosos e duros (cinza escuro - WC). Esse material é chamado de “vídria”, usada em brocas para cimento e concreto, p.ex.

Porosidade

As técnicas de fabricação usualmente utilizam matérias-primas em pó. Mesmo após a compactação e sinterização, ainda podem existir poros ou espaços vazios entre as partículas. A **porosidade** residual tem um efeito negativo sobre as **propriedades elásticas** e de **resistência** do material cerâmico.



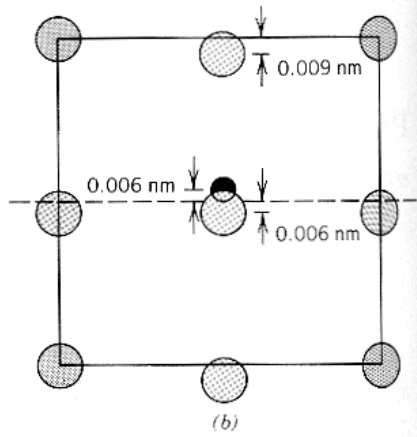
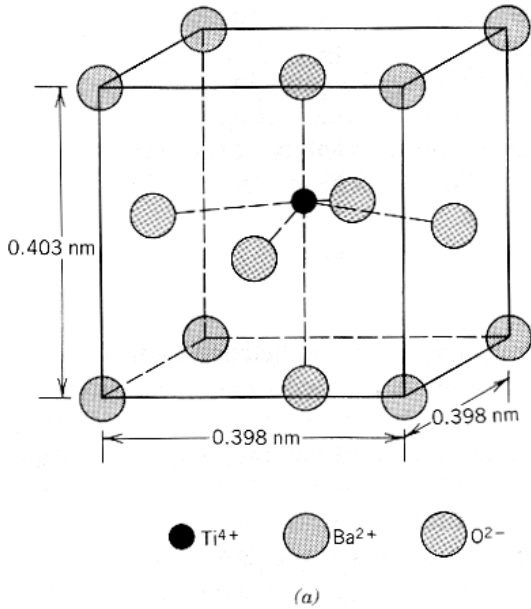
- E** = módulo de elasticidade do material poroso
- E₀** = módulo de elasticidade de material sem porosidade
- P** = fração volumétrica da porosidade
- σ** = resistência a flexão do material poroso
- n** = cte experimental
- σ₀** = resistência a flexão do material sem porosidade.

A porosidade reduz a seção reta efetiva sobre a qual é aplicada a carga e atua como ponto de concentração de tensão.

CERÂMICAS DE ALTA TECNOLOGIA

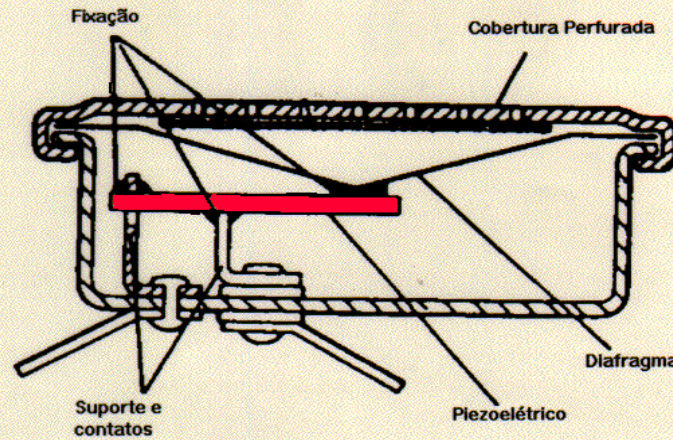
- Os processos de fabricação desses materiais podem diferir muito daqueles das cerâmicas tradicionais.
- As matérias-primas são muito mais caras e são geralmente sintéticas (e não naturais), porque precisam ter qualidade muito maior (controle do nível de impurezas e granulometria é crítico).
- As aplicações são baseadas em propriedades muito específicas:
 - Elétricas
 - Sensores de temperatura (NTC, PTC)
 - Ferroelétricos (capacitores, piezoelétricos)
 - Varistores (resistores não lineares)
 - Dielétricos (isolantes)
 - Térmicas
 - Químicas
 - Sensores de gases e vapores
 - Magnéticas
 - Ópticas
 - Biológicas

Materiais Piezoelétricos

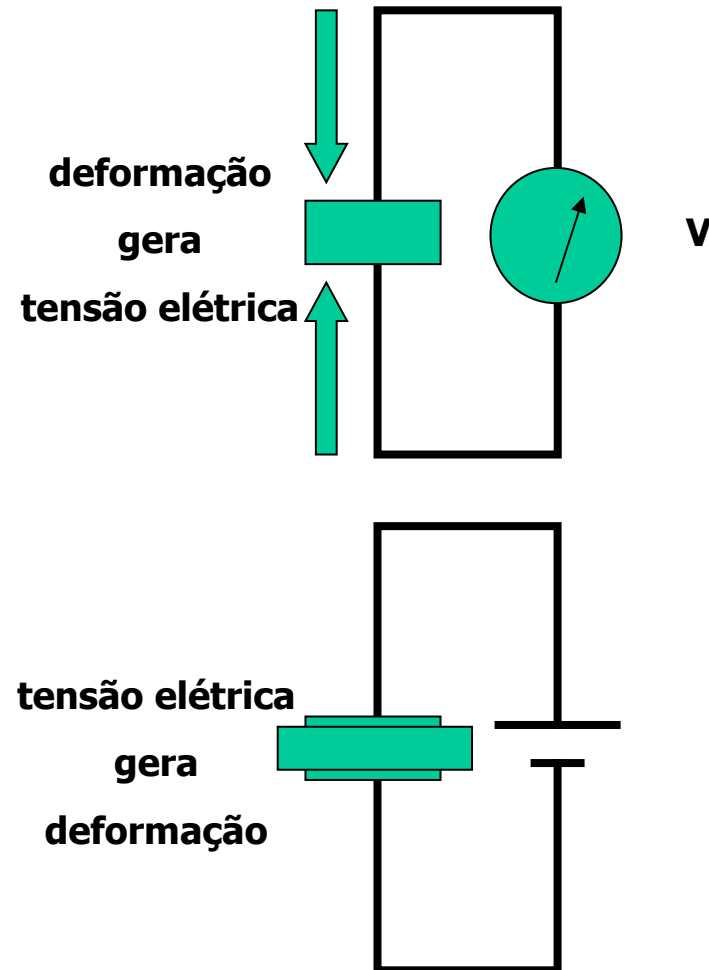


Estrutura Cristalina do titanato de bário ($BaTiO_3$)

Exemplo de Aplicação: Microfone

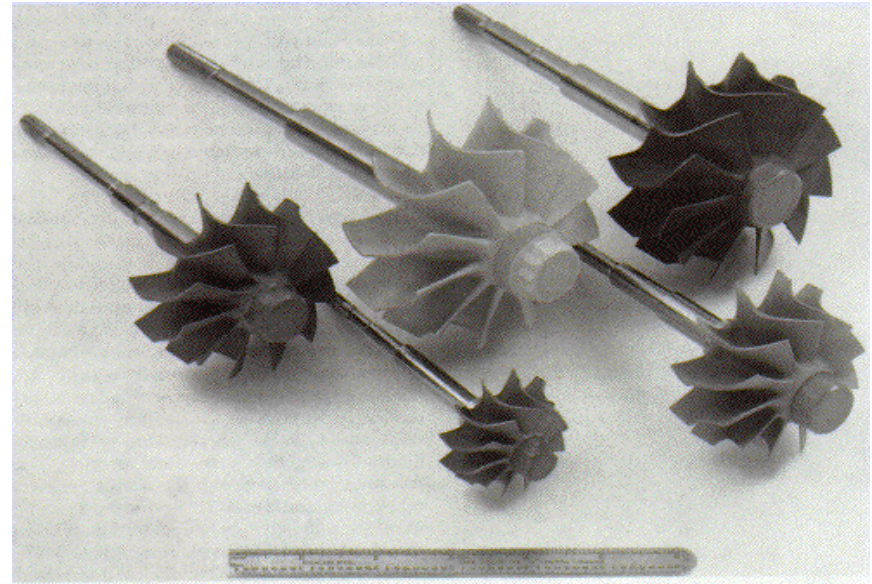
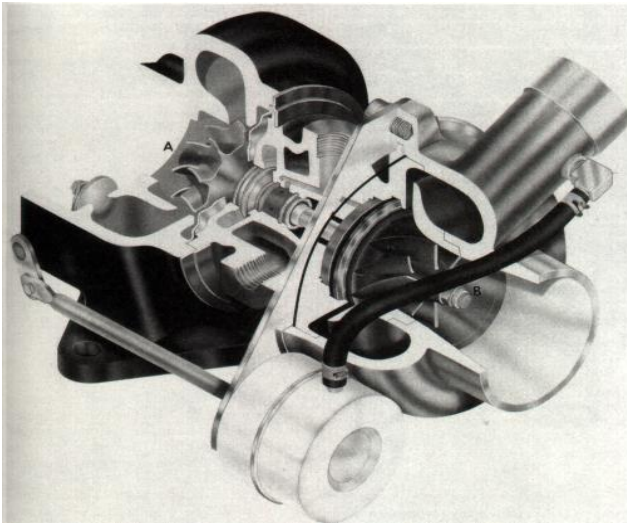


Princípio de Funcionamento

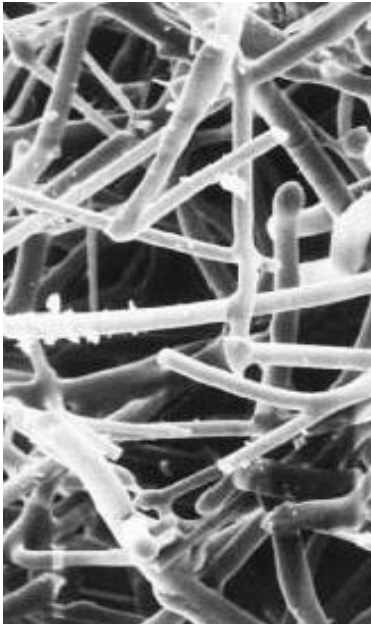
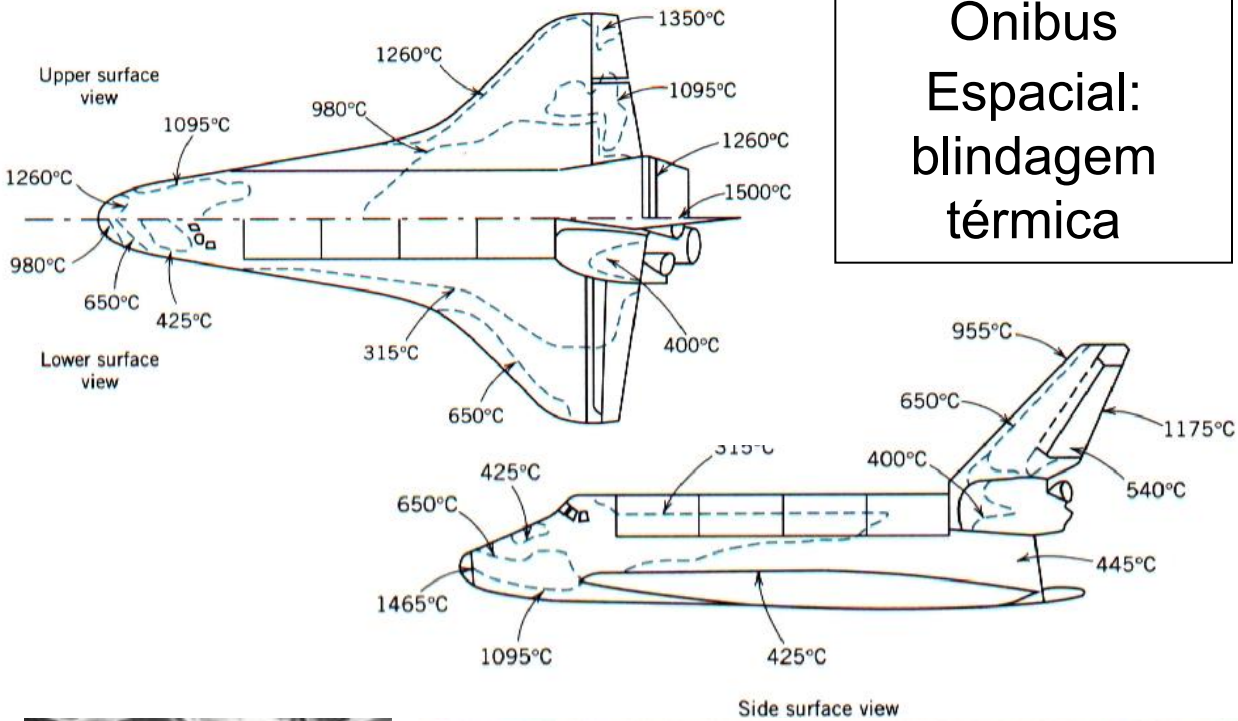


Funções Mecânicas e Térmicas

- 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



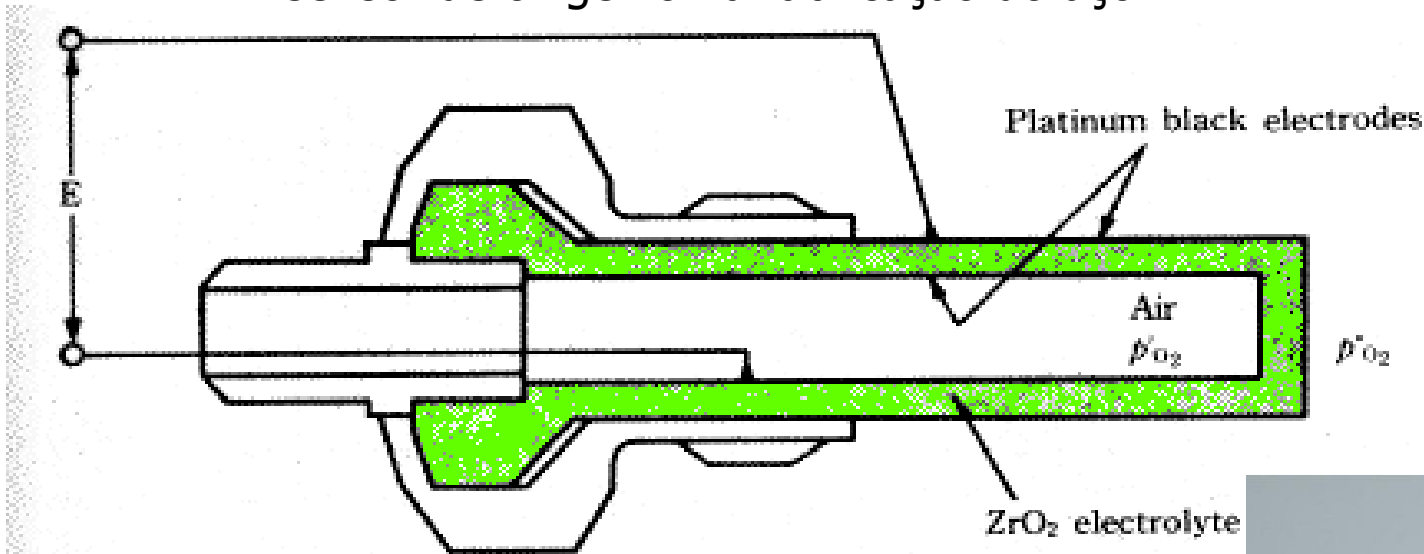
Ônibus Espacial: blindagem térmica



<i>Material Generic Name</i>	<i>Temperature Capability [°C (°F)]</i>	<i>Material Composition</i>	<i>Orbiter Locations</i>
Felt reusable surface insulation (FRSI)	To 400 (750)	Nylon felt, silicone rubber coating	Wing upper surface, upper sides, cargo bay doors
Low-temperature reusable surface insulation (LRSI) and high-temperature reusable insulation (HRSI)	LRSI—400–650 (750–1200) HRSI—650–1260 (1200–2300)	LRSI—Silica tiles, borosilicate glass coating HRSI—Silica tiles, borosilicate glass coating with SiB ₄ added	LRSI—Upper wing surfaces, tail surfaces, upper vehicle sides HRSI—Lower surfaces and sides, tail leading and trailing edges
Reinforced carbon-carbon (RCC)	To 1650 (3000)	Pyrolyzed carbon-carbon, coated with SiC	Nose cap and wing leading edges

Aplicações Químicas

- 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 (sonda lambda ↓)
 - sensor de oxigênio na fabricação do aço

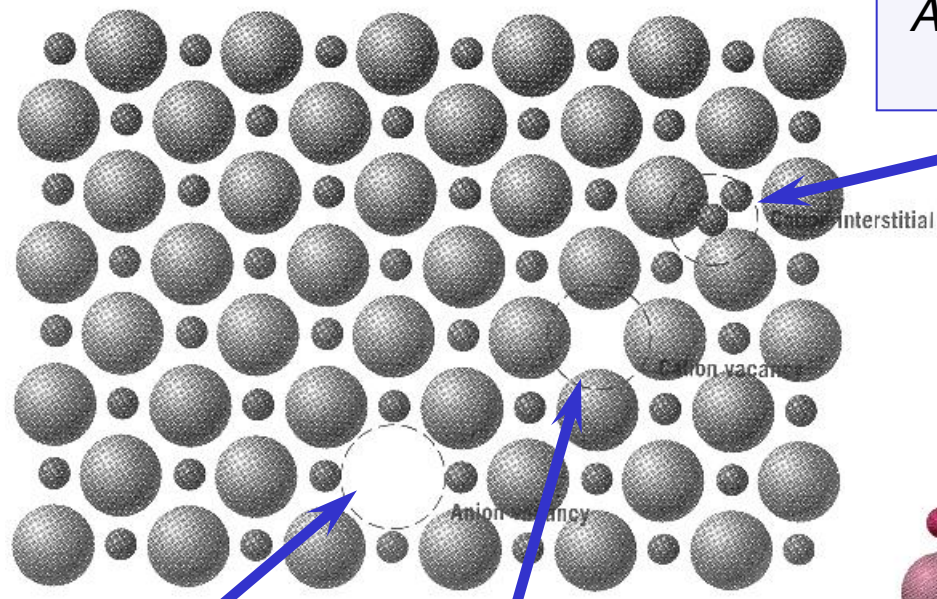


Forma-se uma ddp entre as duas faces do eletrólito sólido de ZrO_2 , devido às diferentes pressões parciais de oxigênio no dois lados (lado em contato com a atmosfera e lado em contato com os gases de exaustão)



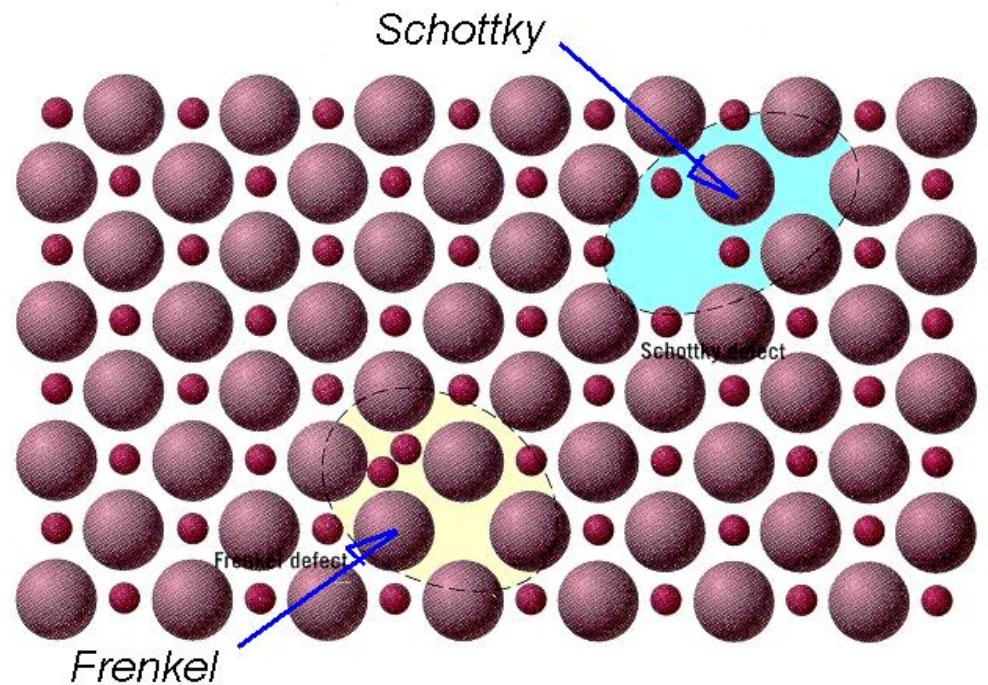
A presença de defeitos altera as propriedades do material (p.ex.: condutividade elétrica)

Cátion intersticial



Lacuna aniônica

Lacuna catiônica



Os defeitos do tipo Schottky e Frenkel não alteram a estequiometria do composto

Aplicações Biológicas

- Próteses e implantes
 - principais materiais: Al_2O_3 (bio-inerte) e hidroxiapatita (bio-ativa)
 - ossos artificiais, dentes e juntas



Esthetic Adhesive Dentistry Porcelain Veneers "Empress"



BEFORE



AFTER

(More Exampls Found Below Text)

A porcelain veneer is a thin strong shell of porcelain that covers the front part of a tooth enhancing the appearance. Veneers are versatile and can change the size, shape, and color of teeth, or close spaces between teeth. The first visit takes about 30 minutes to 2 hours depending on the number of teeth being prepared. During this time the teeth are prepared taking about 1mm of enamel off the front and sides of the teeth. Molds are taken and sent to a lab where they will make the custom veneers to fit your teeth. At the next appointment, about 2-3 weeks later, the new veneers will be bonded in place. Porcelain veneers will last 15-20 years.



BEFORE



AFTER



BEFORE



AFTER



BEFORE



AFTER

<http://www.rydesky.com/Veneers.html>

RESUMO

- Os materiais cerâmicos são formados por elementos metálico e não-metálico com ligações covalente-iônicas. Apresentam elevada estabilidade térmica e química, alta dureza e são frágeis.
- Por apresentar elevada temperatura de fusão, em geral, são conformados a partir de matéria-prima particulada por sinterização ou utilizando-se de um veículo dispersante em suspensão.
- O vidro por apresentar temperatura mais baixa de amolecimento e conformação, porque é amorfo, é processado do estado líquido e a sua viscosidade varia com a temperatura de acordo com uma equação de Arrhenius.

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

- A porosidade residual no produto cerâmico influi fortemente no seu desempenho mecânico, tanto por redução da área efetiva de resistência à tensão como pela presença de pontos de concentração de tensão.

- Capítulos do Callister (7 ed., 2008) tratados nesta aula
 - Capítulo 12: seções 12.1 a 12.3; 12.5 a 12.6; 12.8 a 12.11; Resumo.
 - Capítulo 13: seções 13.1 até 13.4; 13.8 a 13.11; Resumo.
 - Nesta edição não é apresentada a aplicação de cerâmicas em ônibus espacial.
- Textos complementares indicados
 - Callister, 5 ed. Cap. 13:13.1a a 13.3; 13.5; 13.7 a 13.10; Resumo; Cap 14: 14.1 a 14.9; 14.15; 14.18; Resumo; Cap23: 23.9 a 23.11 (aplicação do ônibus espacial).
 - Shackelford, Ciência dos materiais, 6ª ed., 2008, Cap.12; Cap.6: 6.1; 6.5 a 6.6