

Capítulo VII – Noções gerais sobre materiais cerâmicos

- Cerâmica vem do grego “keramicos” que significa material queimado.

1) Generalidade:

- **O que são cerâmicas:**

São materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si, fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes.

- Apresentam composições químicas variadas, desde compostos simples, até misturas de várias fases complexas ligadas entre si.
- Suas propriedades variam muito devido a diferenças de ligação química.
- Em geral, são duros e frágeis, com pouca tenacidade e pouca ductilidade, podem ser transparentes.

- São bons isolantes elétricos e térmicos, devido a ausências de elétrons de condução.
- Possuem ponto de fusão bem alto, são menos densos que os metais.
- Grandes estabilidades químicas em meios agressivos devido a suas fortes ligações.

Os materiais cerâmicos usados em aplicações de engenharia podem ser divididos em dois grupos:

As cerâmicas na tabela periódica

IA																O																									
I	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	A																								
1 H	2 He											3 B	4 C	5 N	6 O	7 F	8 Ne																								
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																								
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VII B	VIII			I B	II B	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																								
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg																														
87 Fr	88 Ra	89 Ac																																							
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lw</td> </tr> </tbody> </table>														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
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																												

- Cerâmicas são formadas por combinações de metais com os elementos C, N, O, P e S.

- O Si e o Germânio são semicondutores, mas são utilizados em cerâmicas de forma equivalente aos metais.

Os materiais usados em aplicações na engenharia podem ser divididos em dois grupos:

- 1) Cerâmicos tradicionais e,
- 2) Cerâmicos técnicos.

1.1) Os cerâmicos tradicionais:

- São normalmente obtidos a partir de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato.
- Os tijolos e as telhas, usados na indústrias de construção civil, e a porcelana elétrica, usada na indústria elétrica, são exemplos de tradicionais.

1.2) Cerâmicos técnicos:

- São normalmente constituídos por compostos puros (ou quase puros), tais como o óxido de alumínio (Al_2O_3), o carboneto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si_3N_4).

2) Ligações químicas nos compostos cerâmicos simples.

Tabela 1 - % de caráter iônico e covalente

Compostos cerâmicos	Átomos ligados	Diferença de eletronegatividade	Caráter iônico (%)	Caráter covalente (%)
MgO	Mg-O	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	Al-O	2,0	63	37
SO ₂	Si-O	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	Si-N	1,2	30	70
SiC	Si-C	0,7	11	89

3) Ponto de fusão de alguns compostos cerâmicos simples.

Tabela 1 – Ponto de fusão de cerâmicos

Compostos cerâmicos	Ponto de fusão (°C)	Compostos cerâmicos	Ponto de fusão (°C)
TiC	4150	B ₄ C	2450
WC	3120	Al ₂ O ₃	2050
MgO	2850	SiO ₂	1715
SiC	2798	Si ₃ N ₄	1900
HfC	2500	TiO ₂	1605

4) Estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos

O arranjo nos sólidos iônico é determinado por alguns fatores:

- Tamanho relativo dos íons iônicos.
- Neutralidade elétrica no sólido iônico (equilíbrio das cargas eletrostáticas).
- Os sólidos iônicos são formados por cátions e ânions, sendo que, na ligação iônica os metais sempre doam e os não metais sempre recebem elétrons. Geralmente os cátions são menores que os anions.
- O número de anions que envolvem um cátion central é designado **número de coordenação**.
- Os compostos cerâmicos mais simples possuem igual número de átomos metálicos e não metálicos.

Mecanismos de deformação plástica

- Cerâmicas cristalinas

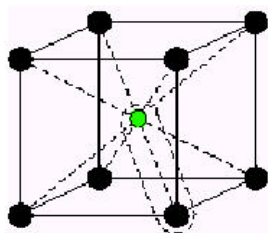
⇒ Apesar das estruturas serem semelhantes às de metais, muitos sistemas de deslizamento não são ativos porque o deslizamento em certos planos aproximaria íons de cargas iguais, que se repelem. Isto não acontece em metais porque os átomos são neutros.

⇒ Isto explica a dureza e fragilidade das cerâmicas. Não podendo deslizar, elas fraturam com pouca deformação plástica

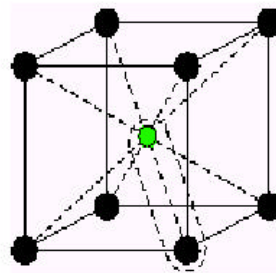
- Cerâmicas não cristalinas

⇒ Como não há rede cristalina, estes materiais se comportam como líquidos muito viscosos.

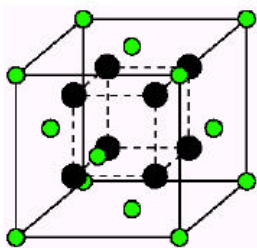
Estruturas básicas



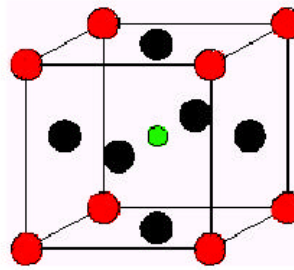
CsCl



NaCl



CaF₂



BaTiO₃



5) Processamento de cerâmicos

- A maioria dos produtos em cerâmica é fabricada por **aglomeração ou compactação** de partículas, obtendo-se peças com formas pretendidas, as quais são posteriormente aquecidas a uma temperatura suficientemente elevada para ligar as partículas entre si.

As etapas principais são:

5.1. Preparação dos materiais

- As matérias primas variam com as propriedades exigidas para a peça cerâmica final;
- As partículas e outros ingredientes tais como ligantes e lubrificantes, podem ser misturados úmidos ou secos;
- Para produtos com menor nível de exigência de propriedades, como os tijolos, coletores de esgotos e outros produtos argilosos, o processo habitual consiste na mistura dos ingredientes com água;
- Em outros produtos, as matérias-primas são moídas a seco junto com outros ligantes e aditivos;

- As matérias-primas, também podem ser misturadas com uma cera ligante, a fim de formar uma pasta onde é seca formando pequenos granulo.

5.2. Conformação

- Os produtos obtidos por aglomeração de partículas podem ser conformados por vários métodos no estado seco, plásticos ou líquidos.

Os métodos de conformação mais utilizados são:

5.2.1. Prensagem

- **Prensagem unidirecional a seco** \Rightarrow é geralmente usada para produtos tais como os refratários estruturais e componentes cerâmicos para eletrônica.
- **Prensagem unidirecional a seco** \Rightarrow uma mistura de grânulos com pequenas quantidades de água ou ligante orgânico e, é submetida a uma compactação no interior da matriz.
- **Prensagem unidirecional a seco** \Rightarrow após a prensagem a temperatura ambiente, as peças são sinterizadas para adquirir melhores resistências microestruturas.

- **Prensagem isostáticas** \Rightarrow o pó cerâmico é colocado no interior de um recipiente flexível e submetido a uma pressão.
- **Prensagem isostáticas** \Rightarrow a peça é sinterizadas.
- **Prensagem isostáticas** \Rightarrow exemplos: refratários como um todo (tijolos), cadinhos, ferramentas de corte.

5.2.2. Vazamento de suspensões

- É adicionado no pó cerâmico argila ou água, de modo a obter-se uma suspensão estável;
- É feito um vazamento da suspensão para o interior do molde poroso, o qual absorve parte do líquido da suspensão;
- Quando a parede tem espessura suficiente, interrompe-se o processo e remove-se o excesso da suspensão, ficando uma cavidade na peça.
- Deixa-se secar o material no interior do molde, de modo ter suficiente resistência para ser manuseado e aí retira-se a peça;
- Finalmente, a peça é cozida para adquirir as propriedades adquiridas.

5.2.3. Extrusão

- Este método é normalmente usado para fabricar tijolos refratários, coletores de esgotos, cerâmicos técnicos e isolantes elétricos.
- O equipamento mais usado é a máquina de extrusão em vácuo do tipo fuso, na qual o material cerâmico no estado plástico é forçado pelo movimento fuso, a passar por uma matriz de aço ou liga de elevada dureza.

6. Tratamentos térmicos

- O tratamento térmico é uma etapa essencial na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos.

Os tratamentos empregados são:

6.1. Secagem e remoção do ligante

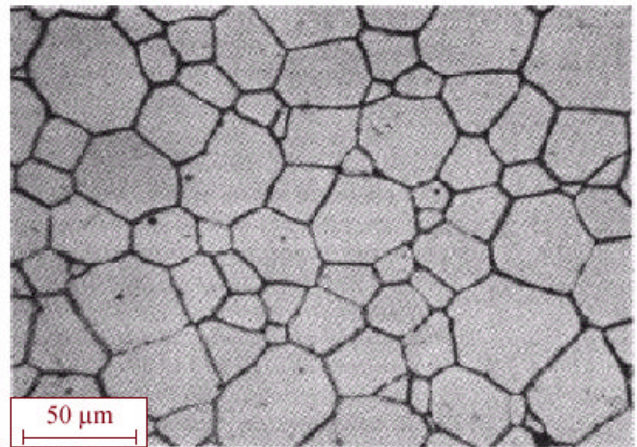
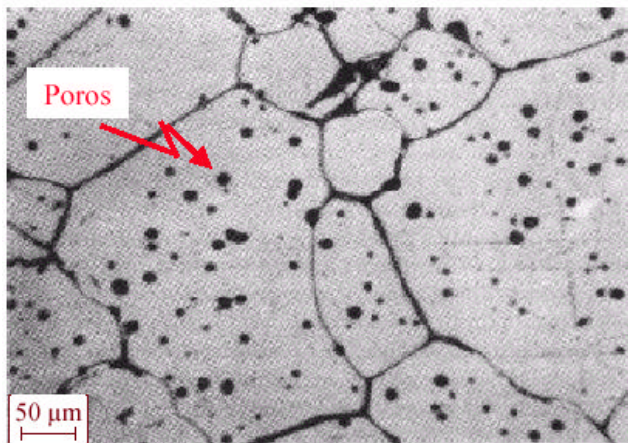
- Remoção da água do corpo cerâmico plástico antes de ser cozidos.
- Geralmente a secagem é realizada numa temperatura de 100⁰C num intervalo de tempo até 24 horas para componentes de grandes dimensões.

- Para remover ligantes orgânicos é necessário um aquecimento de 200 a 300 °C, embora alguns hidrocarbonetos necessitam de temperaturas mais elevadas.

6.2. Sinterização no estado sólido

- Denomina-se por sinterização no estado sólido o processo por meio do qual as pequenas partículas de um material se ligam entre si por difusão no estado sólido.
- Este tipo de tratamento resulta na transformação de um compacto poroso, resistente e denso.
- Este processo térmico é geralmente utilizado em peças feita a base de alumina, ferrites, titanatos e oxido de berílio.
- Na sinterização, as partículas coalescem (unem-se) devido à difusão no estado sólido que ocorre a temperaturas muitas elevadas (abaixo do p^{to} de fusão do composto sinterizados).
- Nesse fenômeno há a difusão atômica entre as superfícies de contato das partículas, de modo que elas ficam quimicamente ligadas entre si favorecendo um crescimento de partículas.
- À medida que as partículas se tornam maiores com o tempo de sinterização, a porosidade dos compactados diminui.

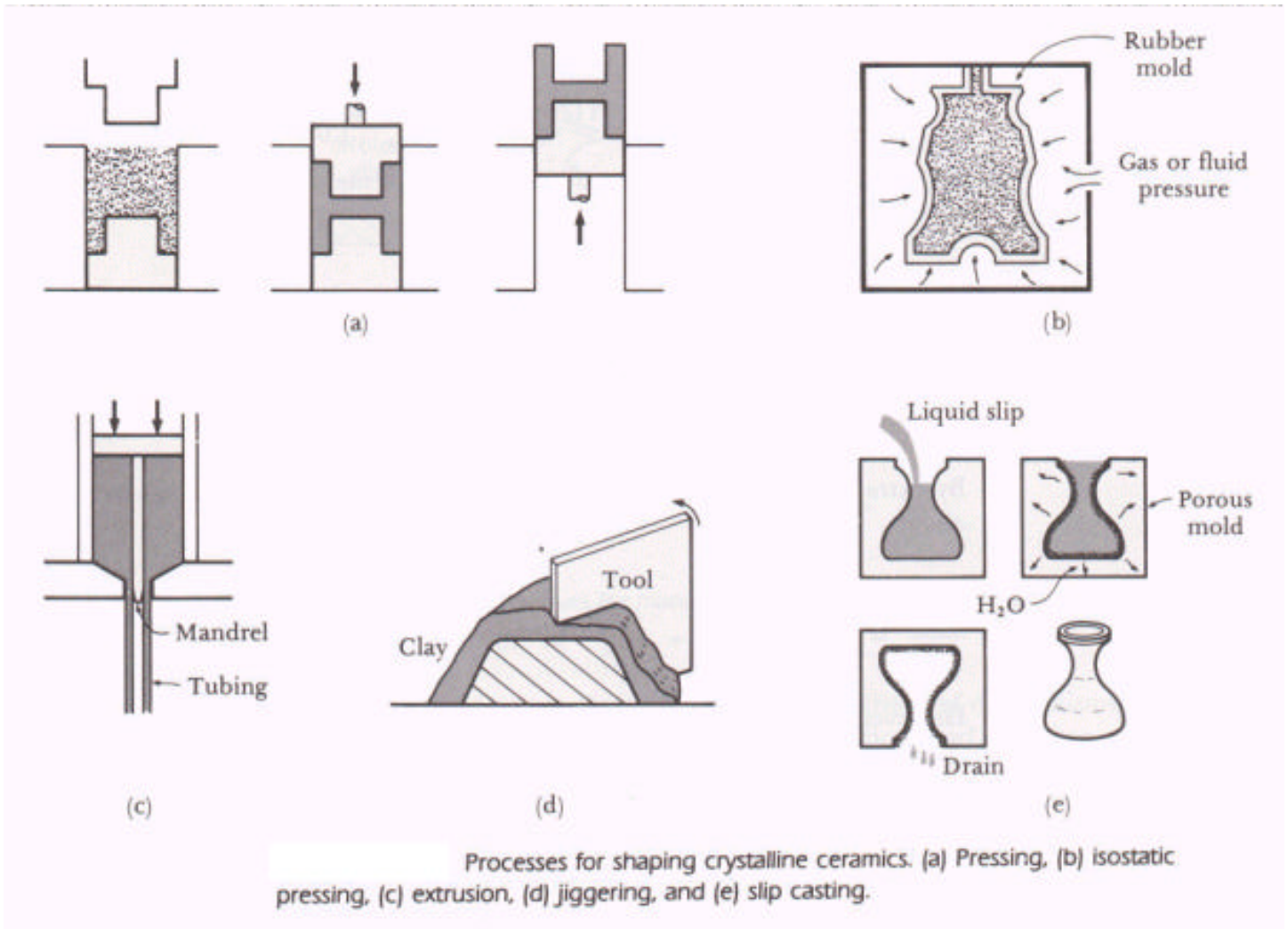
Ex: Alumina porosa e não-porosa



- No final do processo, atinge-se um tamanho de equilíbrio e a força motriz do processo é a diminuição de energia do sistema.

6.3. Vitrificação (ou sinterização na fase líquida)

- Produtos tais como, porcelanas, produtos argilosos, e alguns componentes eletrônicos contêm uma fase vítrea.
- Durante o cozimento, para esses materiais acima, ocorre um processo denominado vitrificação, no qual a fase vítrea se liquefaz e preenche os poros do material.



7. Os tipos de materiais cerâmicos

7.1. Cerâmicos tradicionais

7.1.1. Argila:

- Consiste essencialmente em alumínio-silicatos hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO_3 , MgO , Na_2O .

- Nesse tipo de cerâmica a argila fornece as propriedades plásticas (moldagem) antes de ser endurecida por recozimento.

7.1.2. Sílica

- Tem um elevado ponto de fusão e é o componente refratário dos cerâmicos tradicionais.

7.1.3. Feldspato de potássio

- Sua composição básica é $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, tem um ponto de fusão baixo e dá origem no cozimento, a um vidro que liga entre si os componentes refratários.

CERÂMICOS CRISTALINOS DE SILICATOS

	Composição (% em peso)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Outros
Sílica refractária	96					4
Tijolo refractário	50-70	45-25				5
Mulite refractária	28	72				----
Porcelana eléctrica	61	32	6			1
Porcelana steatite	64	5		30		1
Cimento Portland	25	9			64	2

CERÂMICOS CRISTALINOS SEM SILICATOS

Nome comum	Comp.	Utilização
Alumina, alumina refractária	Al_2O_3	Isolamento térmico e eléctrico
Magnésia, magnésia refractária	MgO	Resistência ao desgaste
Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	Idem
Óxido de Crómio	Cr_2O_3	Revestimentos para resist. ao desgaste
Dióxido de urânio	UO_2	Combustível em reactores nucleares
Zircónia (parcial.) estabilizada	ZrO_2	Isolamento térmico (estab. com 10% CaO)
Titanato de Bário	$BaTiO_3$	Componentes electrónicos
Ferrite de Níquel	$NiFe_2O_4$	Componentes "magnéticos"

Nome comum	Comp.	Utilização
Carboneto de Silício	SiC	Abrasivos
Nitreto de Silício	Si_3N_4	Resistência ao desgaste
Carboneto de Titânio	TiC	Resistência ao desgaste
Carboneto de Tântalo	TaC	Resistência ao desgaste
Carboneto de Tungsténio	WC	Ferramentas de corte
Carboneto de Boro	B_4C	Abrasivos
Nitreto de Boro	BN	Isolamento

7.2. Cerâmicos técnicos

7.2.1. Alumina

GENERALIDADES

- Produzida a partir da bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Existem várias formas de alumina: as mais usadas estruturalmente são a alumina alfa (hexagonal) e a gama (cúbica)



PROPRIEDADES

- Propriedades dependem da concentração de impurezas e nível de porosidade
- Porosidade pode variar desde 50% até ~0%: as qualidades estruturais variam entre 10 e 0,5%
- Módulo de Young superior ao aço
- Resistência à compressão superior a muitos aços-ferramenta
- A 1000°C preserva 50% da resist.
- Grande resistência ambiental

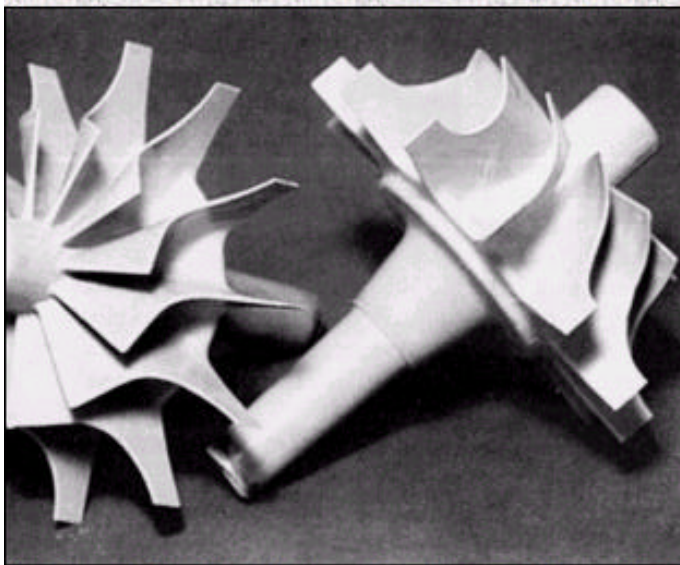
APLICAÇÕES

- Usados em aplicações sem solicitações de tração/impacto, sujeitos a altas temperaturas e elevado desgaste
- Agulhetas, pontas de foguetes, assentos de válvulas, abrasivos, etc

7.2.2. nitreto de silício

GENERALIDADES

- Desenvolvido a partir dos anos '80
- Compete com a alumina e o SiC em ferramentas de corte



PROPRIEDADES

- Nível de porosidade pode variar entre 20 e 0%, consoante o tipo de processamento
- Mantém propriedades até 1000°C
- Maior resistência choque térmico que maioria dos cerâmicos
- 1/3 da densidade do aço
- Baixo coef. expansão térmica
- Maior tenacidade que SiC e Al_2O_3
- Rigidez 50% superior ao aço

APLICAÇÕES

- Usado em ferramentas de corte (por exemplo, para ferros fundidos)
- Componentes de turbinas
- Componentes de rolamentos
- Componentes de motores diesel
- Matrizes de extrusão a quente

7.2.3. Carboneto de silício

GENERALIDADES

- Usado desde há várias décadas, mas não como material estrutural
- O carboneto de silício tipo alfa tem forma hexagonal (mais usado) e o tipo beta tem forma cúbica

PROPRIEDADES

- Níveis de porosidade pequenos (cerca de 3%)
- Mais duro dos abrasivos tradicionais
- Perde o seu poder de abrasão mais rapidamente que a alumina
- Resistência e rigidez superiores à alumina
- Mais leve que a alumina
- Excelente resistência à oxidação a elevadas temperaturas

APLICAÇÕES

- Abrasivo em pedras de esmeril e lixas de papel
- Na forma de fibra é usado em compósitos como reforço
- Usado como revestimento de metais e outros cerâmicos a alta temperatura, evitando a oxidação

7.2.4. Zircônia

GENERALIDADES

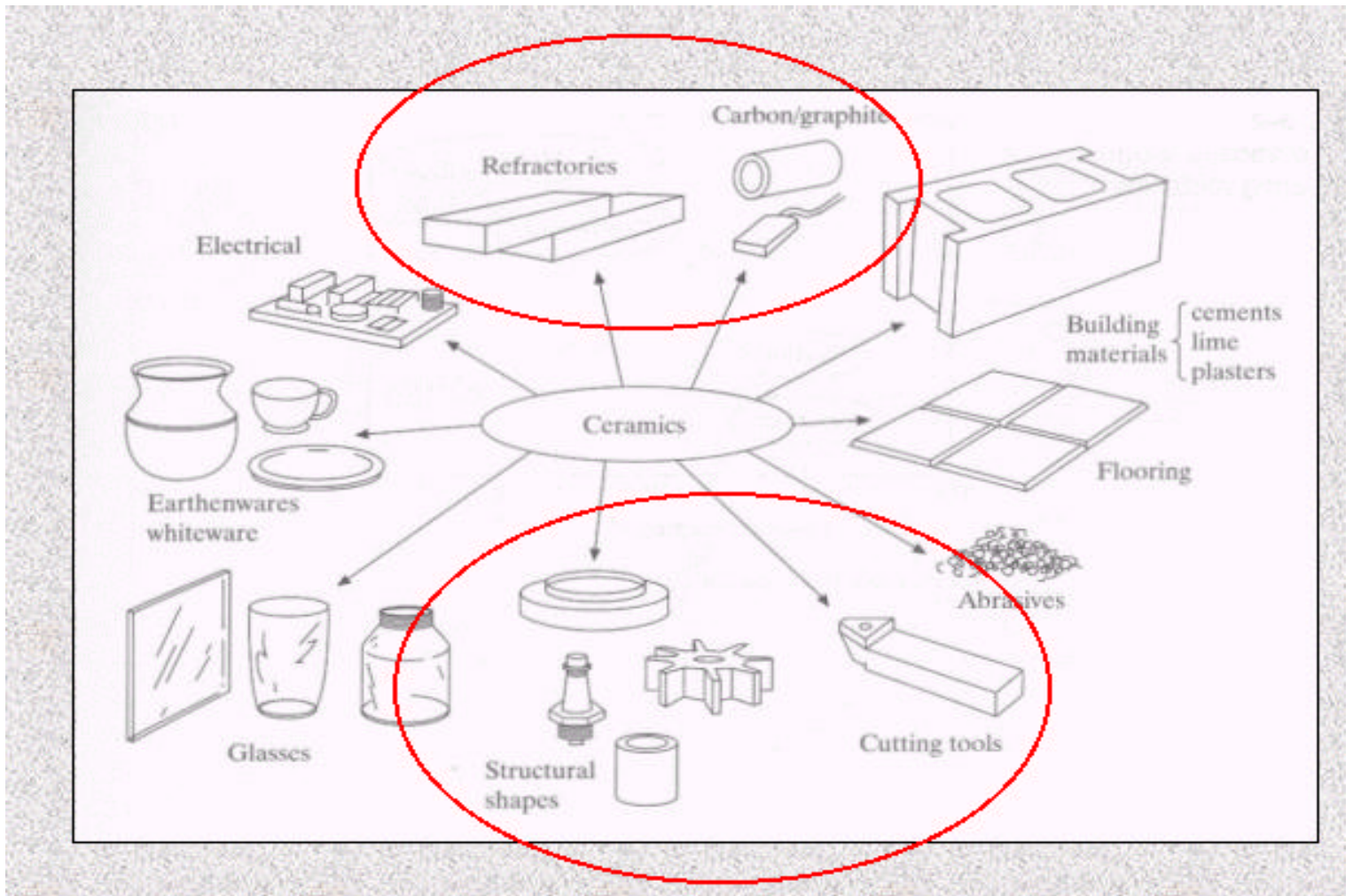
- A zircônia parcialmente estabilizada é uma mistura de óxido de zircônio com magnésia, íttria, ou óxido de cálcio, para controlar transformações de fase com grande expansão volumétrica
- Existem ligas de alumina-zircônia, para melhorar a resistência ao desgaste e diminuir o custo

PROPRIEDADES

- A mais importante propriedade é a elevada tenacidade à fractura
- A dureza é inferior aos outros cerâmicos estruturais
- Condutividade térmica reduzida
- Expansão térmica e rigidez semelhantes ao aço

APLICAÇÕES

- Propriedades semelhantes ao aço fazem da PSZ um cerâmico de substituição em motores de combustão interna



8. Propriedades elétricas dos cerâmicos

8.1. materiais cerâmicos isoladores

8.1.1. porcelana elétrica

- Consiste cerca de 50% de argila, 25% de sílica e 25% de feldspato.
- Baixo custo
- Boa plasticidade antes de cozer.

- Desvantagens => perda de energia elétrica em energia térmica.

8.1.2. Esteatite

- Consiste cerca de 90% de talco ($3\text{Mg}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) e 10% de argila.
- Bons isoladores elétricos.
- Baixa absorção de umidade.
- Boa resistência ao impacto.
- Grandes aplicações em aparelhos elétricos e eletrônicos.

8.1.3. Forsterite

- Consiste cerca de 100% de silicato de magnésio.
- Apresenta maior resistividade e perdas elétricas mais baixas do que a esteatite.

8.1.4. Alumina

- Óxido de alumínio na fase cristalina.
- Apresentam resistência dielétrica relativamente alta e perdas dielétricas baixas.
- Resistências mecânicas elevadas.

8.2. Semicondutores cerâmicos

- Alguns compostos cerâmicos possuem propriedades semicondutoras responsáveis pelo funcionamento de alguns dispositivos elétricos.
- Um deste é o termistor que é responsável para a medição e controle de temperatura.
- Neste termistor o coeficiente de temperatura negativo faz que a resistência diminua à medida que a temperatura aumenta, tornando um condutor.
- Os materiais mais comuns são os óxidos sinterizados dos elementos Mn, Fe, Co e Cu.

8.3. Efeito piezoelétrico

- O efeito piezoelétrico é, portanto, um efeito eletromagnético, por meio do qual forças mecânicas exercidas sobre um material ferroelétrico (efeito onde pequenos dipolos elétricos das células unitárias são alinhadas segundo uma direção (titanato de bário)), no qual podem dar origem a uma resposta elétrica, ou, inversamente forças elétricas dando origem a uma resposta mecânica.
- Esses cerâmicos possuem grandes aplicações industriais tais como, transdutor de ultra-som (conversor de forças elétricas em mecânicas).
- Ultra-som => vibração por corrente alternada capaz de induzir uma forte agitação.

- Sonares => corrente elétrica põe o transdutor a vibrar de modo a transmitir ondas sonoras.
- Ascendedores domésticos de fogões tipo “magi-click” => atrito num bastão de titanato gerando um potencial de 14000V sugindo a faísca.

9. Propriedades mecânicas dos cerâmicos

- Os materiais cerâmicos são relativamente frágeis.
- Resistência à tração varia entre 0,7 a 7×10^3 MPa.
- Apresentam grande diferença entre as suas resistências a tração e compressão, sendo geralmente as resistências á compressão cerca de 5 a 10 vezes superiores à tração.
- Devido ao tipo de ligação (iônica e covalente) os materiais são muito duros e possuem geralmente baixa resistência ao impacto.

Existem alguns fatores que afetam as propriedades dos materiais cerâmicos tais como:

- Deformação
- Tenacidade
- Fadiga

10. Vidros

- A combinação de transparência e dureza à temperatura ambiente, junto com suficiente resistência mecânica e excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes normais, tornam os **vidros fundamentais para aplicações na engenharia.**
- **Industria elétricas** => lâmpadas, invólucros herméticos.
- **Industria eletrônica** => válvulas e tubos eletrônicos.
- **Industria química** => vidraria química, revestimento de tubulação e reatores químicos.
- **O vidro** é um material cerâmico, uma vez que é feita de materiais inorgânicos a altas temperaturas.
- **Os vidros** possuem uma estrutura amorfa.

10.1. Composição química de alguns tipos de vidros

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	ZnO	PbO	Utilização
Sílica vítrea	100									Vidro alta pureza(*)
<u>Borosilicato</u>	76	13	4	5	1					Vidro p/ química
Vidro (janelas)	72		1	14	8	4				
Vidro (<u>conten.</u>)	73		2	14	10					
Fibra vidro E	54	8	15		22					Fibras p/ compósitos
Verniz	60		16		7		11	6		
<u>Enamel</u>	34	3	4				17		42	Revestimento p/ metais

10.2. Comportamento de transição vítrea

- O comportamento de solidificação de um vidro é diferente de um metal ou polímero.
- Quando a matéria-prima é fundida, forma um líquido e ao se resfriar, dá origem a um vidro não cristalizado. Nesse resfriamento devido aos componentes formadores do vidro (tabela acima), o líquido torna-se mais viscoso à medida que a temperatura diminui e passa do estado pastoso (facilmente deformável) para um estado vítreo rígido e frágil num intervalo estreito de temperatura.

10.3. Estruturas do vidro

10.3.1. Óxidos formadores de vidro

- A maioria dos vidros inorgânicos são formados por óxido de silício que dá origem à formação de uma fase vítrea.
- O óxido de boro é também um óxido que dá origem a vidros.
- O óxido de boro é um aditivo importante em muitos tipos de vidros comerciais, tais como, de boro-silicatos.

10.3.2. Óxidos que modificam o vidro

- Ao vidro de sílica, adicionando-se óxidos de elementos alcalinos, tais como Na_2O e o K_2O , e de elementos alcalinos tais como, CaO e o MgO , a fim de diminuir a viscosidade, é usado para ser enformado mais fácil.

10.4. Deformação viscosa dos vidros

- Acima da sua temperatura de transição vítrea, um vidro comporta-se como um líquido viscoso.
- Sob ação de uma tensão mecânica, os grupos de átomos dos silicatos podem escorregar uns sobre os outros, permitindo a deformação continua do vidro.
- Acima da temperatura de transição vítrea, as forças de ligação atômicas resistem à deformação, mas são incapazes de impedir o escoamento viscoso do vidro se a tensão aplicada for alta.
- Com o aumento de a temperatura passar da temperatura de transição vítrea, a viscosidade diminui e o escoamento viscoso torna-se mais fácil.

10.5. Vidro temperado

- Este tipo de vidro torna-se mais resistente por meio de um resfriamento rápido.
- A superfície do vidro esfria primeiro e contrai-se, enquanto o interior está ainda quente e se ajusta às mudanças dimensionais, sem criar tensões internas.
- Quando o interior esfria e se contrai, as superfícies já estão rígidas, pelo que se criam tensões de tração no interior do vidro e tensões de compressões nas superfícies.
- Vidros temperados tem maiores resistências ao impacto do que o vidro recozido.
- Exemplos: janelas laterais dos automóveis vidros de seguranças de portas.

10.6. Sopro, prensagem e vazamento.

- Peças fundidas, tais como garrafas, jarros, e invólucros de lâmpadas, são normalmente enformadas por sopro de ar, a fim de adquirir formas de moldes.
- Peças planas, como lentes ópticas, são obtidas fazendo atuar êmbolo de compressão sobre molde que contém vidro fundido.
- Peças com forma de funil, como por exemplo, tubos de televisão, são obtidos por moldagem centrífuga.