

BC1105 Materiais e Suas Propriedades

3º Quadrimestre de 2016

Materiais Cerâmicos

Erika Fernanda Prados
erika.prados@ufabc.edu.br

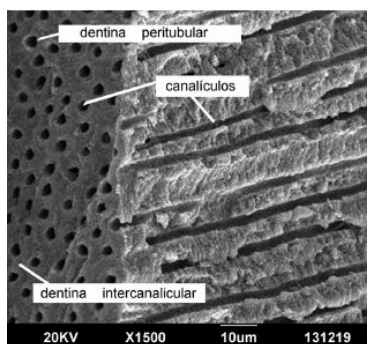
MATERIAIS CERÂMICOS


- São materiais rígidos que consistem de uma rede tridimensional infinita de grãos cristalinos sinterizados, compreendendo metais ligados a carbono, nitrogênio ou oxigênio.*

!!!



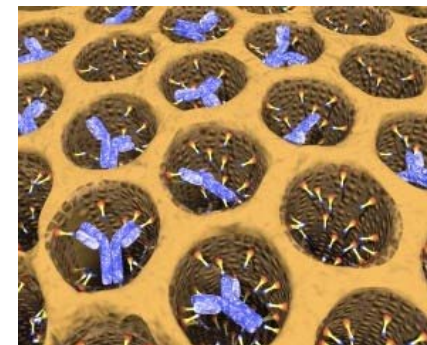
Cabo de fibra ótica.



MEV da dentina: \pm 70% HA. 



Freios cerâmicos reforçados com fibra carbono (em vermelho).



Modelo de sílica (laranja) nanoestruturada, para liberação controlada de medicamento.

* IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

A organização de certificação “Sociedade Americana para Testes e Materiais” [*American Society for Testing and Materials (ASTM)*] dá a seguinte definição para os materiais cerâmicos:*

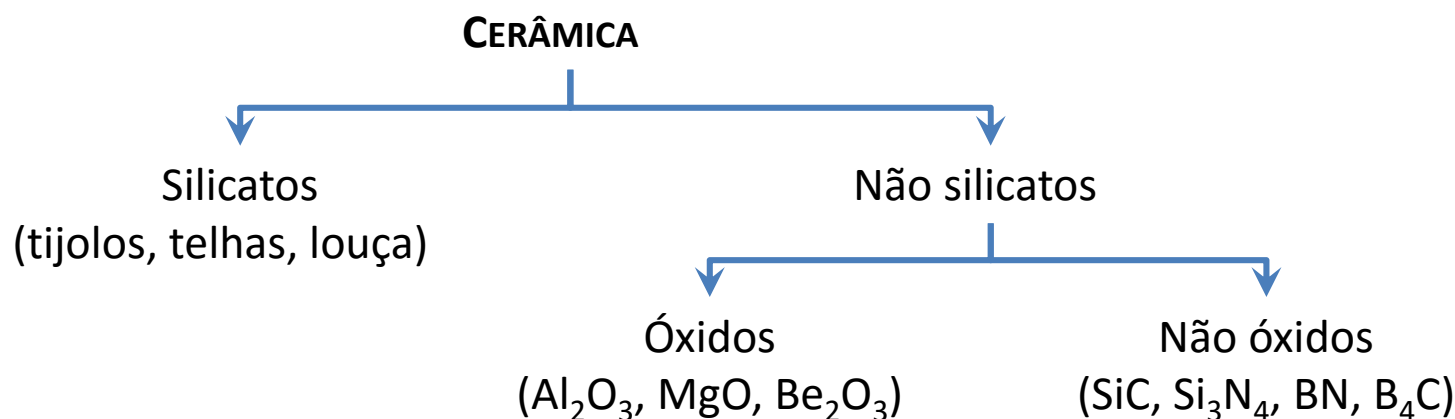
- ✓ “**Produto cerâmico** – ”um artigo tendo um corpo vitrificado ou não, de estrutura cristalina ou parcialmente cristalina ou de vidro, cujo corpo é produzido a partir de substâncias essencialmente inorgânicas, não metálicas, **podendo ser** formado a partir de uma massa fundida a qual solidifica ao resfriar ou formado e maturado simultaneamente ou subsequentemente pela ação do calor..”
- ✓ **Ceramic article** – *an article having a glazed or unglazed body of crystalline or partly crystalline structure, or of glass, which body is produced from essentially inorganic, nonmetallic substances and either is formed from a molten mass which solidifies on cooling, or is formed and simultaneously or subsequently matured by the action of the heat.*

* ASTM C242, 2014, “*Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products*”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/C0242, www.astm.org.

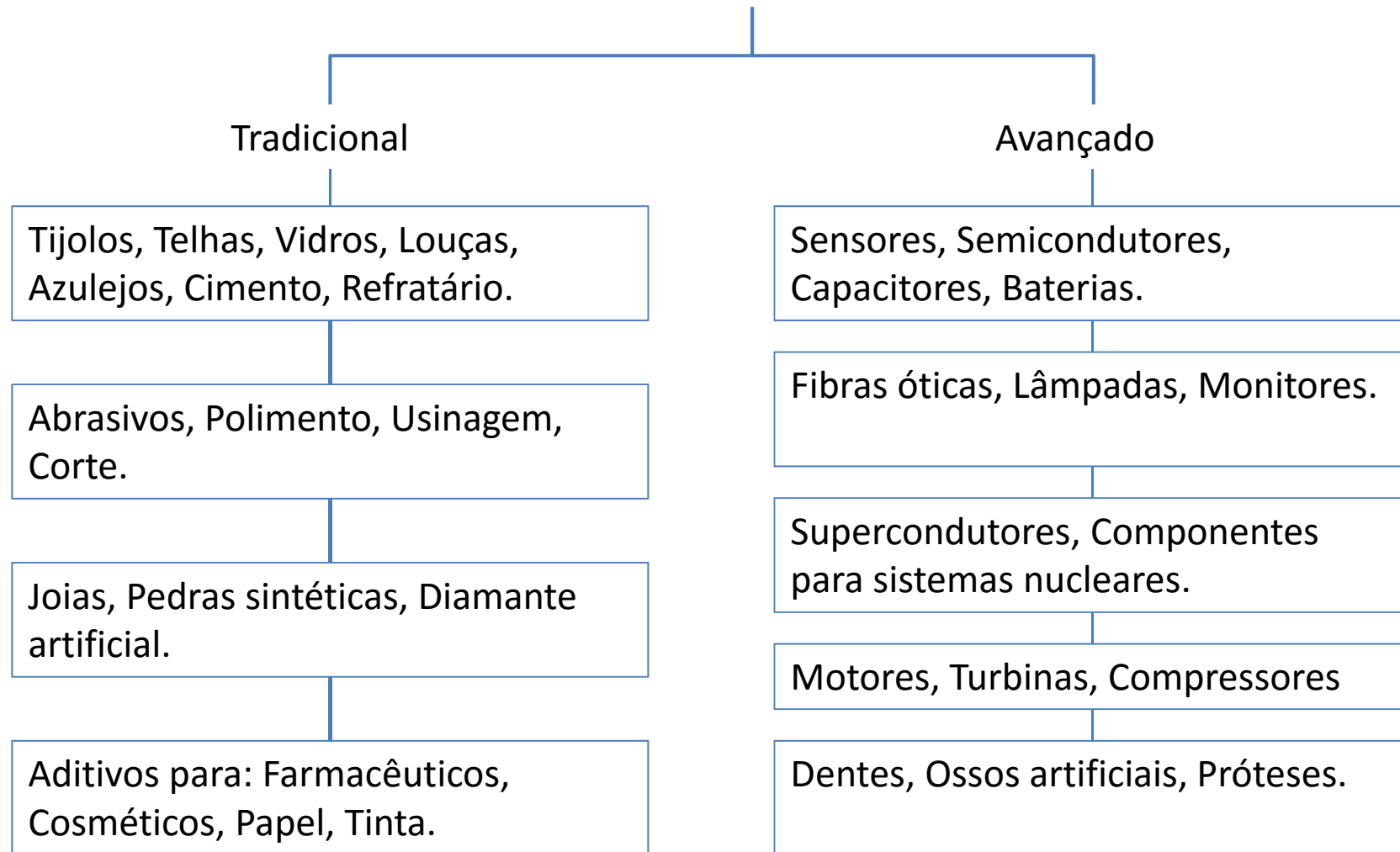
CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

MATERIAL CERÂMICO

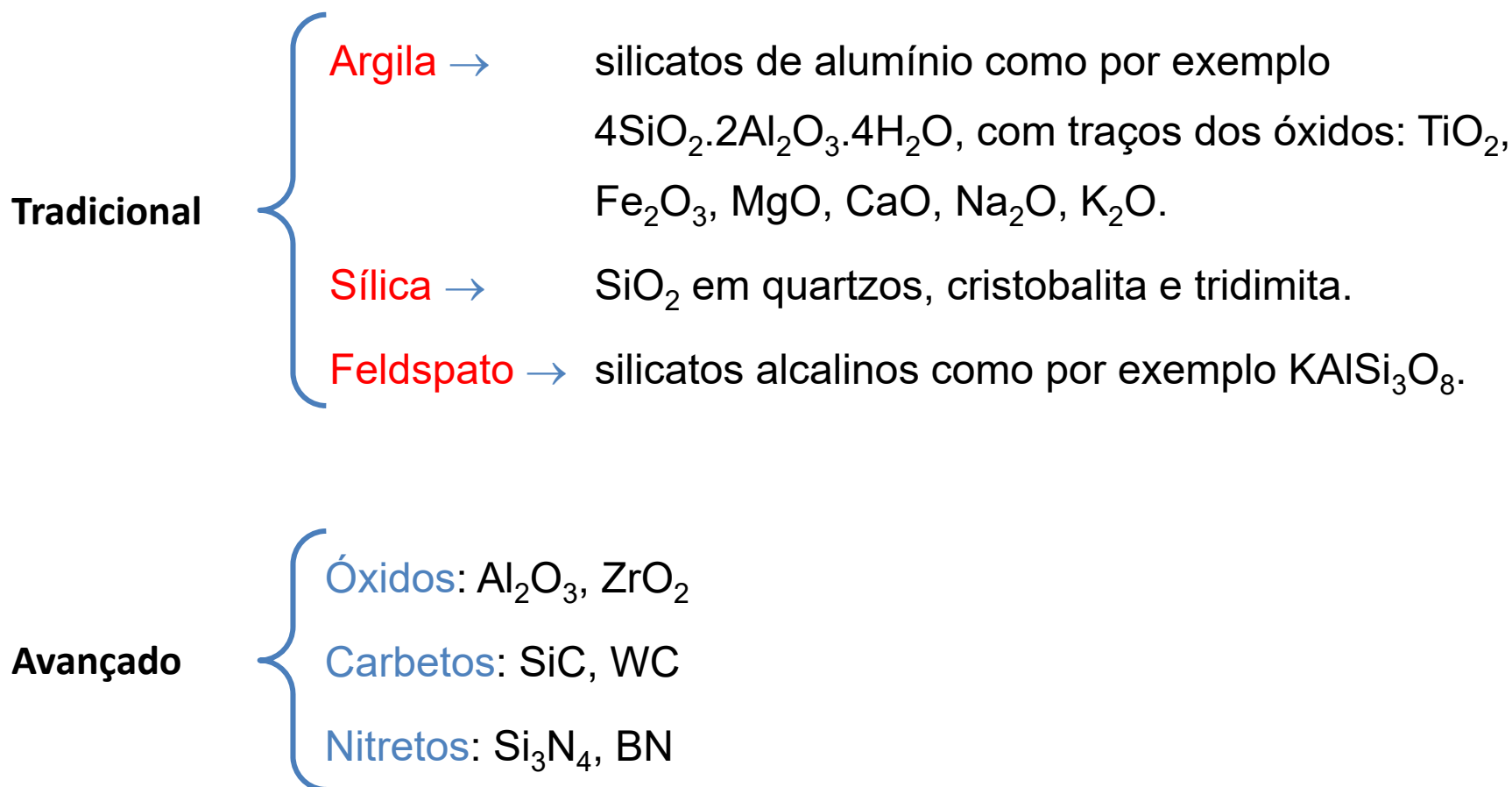
- ✓ **Tradicional**: são fabricadas pela mistura, moldagem e queima de **minerais naturais**, tais como: argila e feldspato.
- ✓ **Avançada**: na sua produção são usadas matérias primas naturais, purificadas, artificiais sintetizadas através de processos químicos, e outros compostos de ocorrência não natural.



ALGUNS PRODUTOS A BASE DE MATERIAL CERÂMICO






CONSTITUINTES COMUNS DOS MATERIAIS CERÂMICOS



ESTRUTURA DOS MATERIAIS CERÂMICOS

- ✓ Em relação aos metais, os materiais cerâmicos apresentam **organizações dos átomos mais complexas**. Em geral, isso se deve à presença de um maior número de tipos de átomos, de tamanhos e eletronegatividades distintas, nas suas estruturas químicas.
- ✓ As ligações atômicas podem apresentar, **em diversos níveis**, características:
 - **Iônicas**: quando este caráter prevalece 100%, as estruturas cristalinas são compostas por íons em vez de ser por átomos. São tipicamente compostos por **um metal** e **um não metal** com cargas elétricas diferentes.
 - **Covalentes**: São compostos formados por **dois não metais** ou, ocasionalmente, por **elementos puros**.
- ✓ De um modo geral, as microestruturas são **polifásicas** diferindo dos metais que são monofásicos ou bifásicos.

Tabela. Correlação entre a diferença de eletronegatividade e caráter da ligação nos materiais cerâmicos.

Composto	Δ eletronegatividade	% iônico	% covalente
MgO	2,3 	73 	27 
Al ₂ O ₃	2,0	63	37
SiO ₂	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	1,2	30	70
SiC	0,7	11	89

$$\% \text{ caráter iônico} = \left[1 - e^{\left(-\frac{(x_A - x_B)^2}{4} \right)} \right] \times 100\%$$

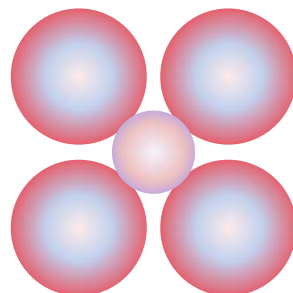
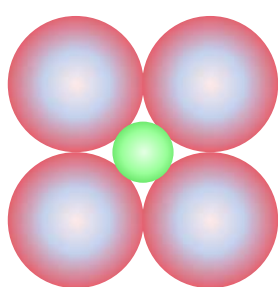
Onde, x_A e x_B são respectivamente as eletronegatividades dos átomos A e B do composto AB.

FATORES NA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM MATERIAL CERÂMICO

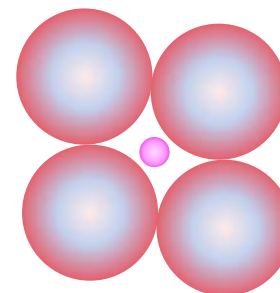
Depende da relação entre o número de coordenação (NC) e a razão r_C/r_A que corresponderá à maximização dos contatos entre os átomos vizinhos de cargas opostas.

Número de Coordenação	Razão $(r_C/r_A)_{\text{ideal}}$
3	0,155
4	0,225
6	0,414
8	0,732
12	1,00

Cada tipo de átomo ocupa posições determinadas na rede cristalina.



Estáveis



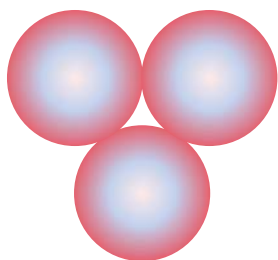
Instável

EMPILHAMENTO NA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM MATERIAL CERÂMICO

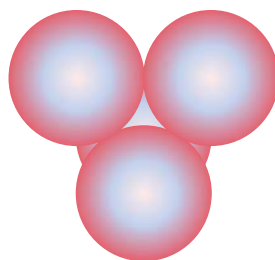
As estruturas cristalinas cerâmicas podem ser consideradas em termos de **planos de íons densamente compactados**, bem como de células unitárias.

Normalmente, os planos densamente compactados são compostos pelos ânions, de maiores dimensões.

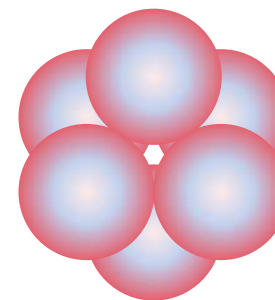
À medida que os planos são empilhados uns sobre os outros, vazios intersticiais são criados entre eles, onde os cátions podem ser alojados.



Triangular



Tetraédrico



Octaédrico

1) Estruturas Cristalinas do Tipo AX

NaCl (Sal Gema)

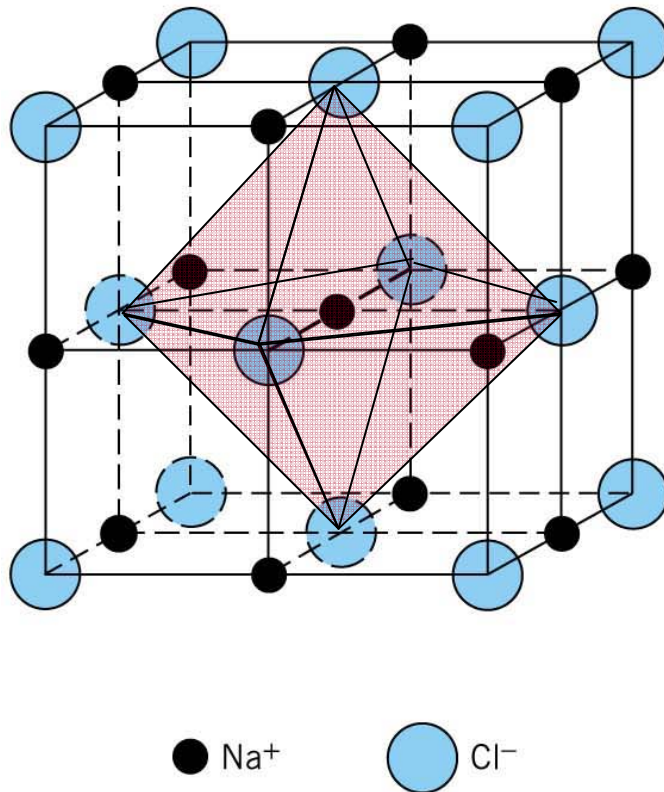


FIGURE 12.2 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

- 1) Estrutura cristalina: ?
- 2) Número de coordenação: ?
- 3) Ânions Cl⁻ nos pontos da rede.
- 4) Cátions Na⁺ no centro representados por $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.
- 5) Relação raio-aresta: ?

Exemplos: MgO, NiO, FeO, etc...

Empacotamento cúbico de face centrada de cloro com um íon de sódio inserido em cada interstício octaédrico

CsCl

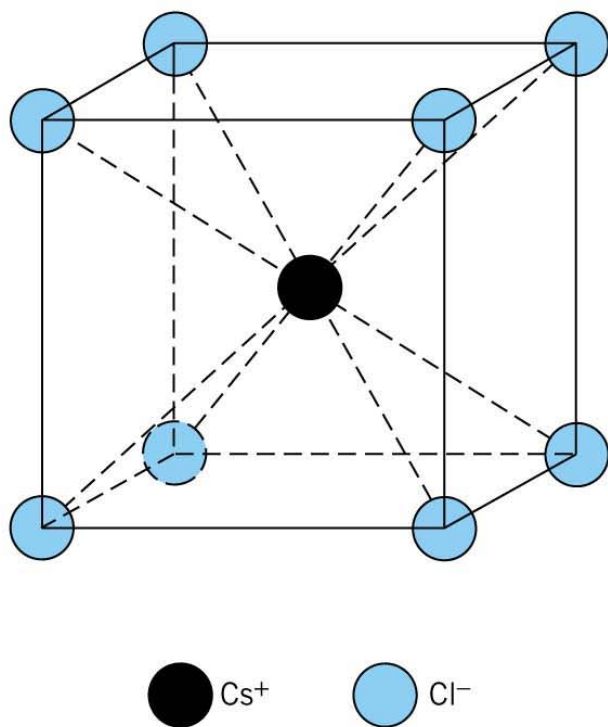


FIGURE 12.3 A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.

- 1) Estrutura cristalina: ?
- 2) Número de coordenação: ?
- 3) Ânions Cl⁻ nos pontos da rede.
- 4) Cátions Cs⁺ no centro representados por $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- 5) Relação raio-aresta: ?

ZnS (blenda de Zinco ou Esfarelita)

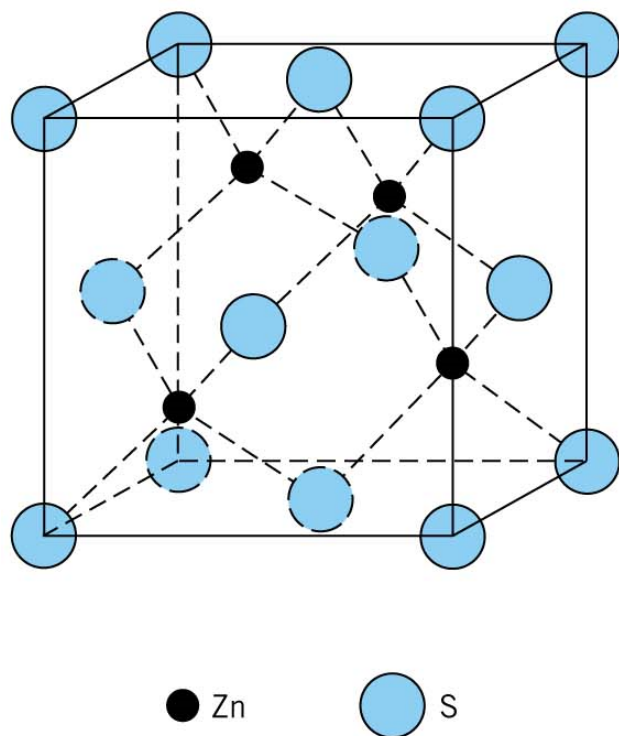
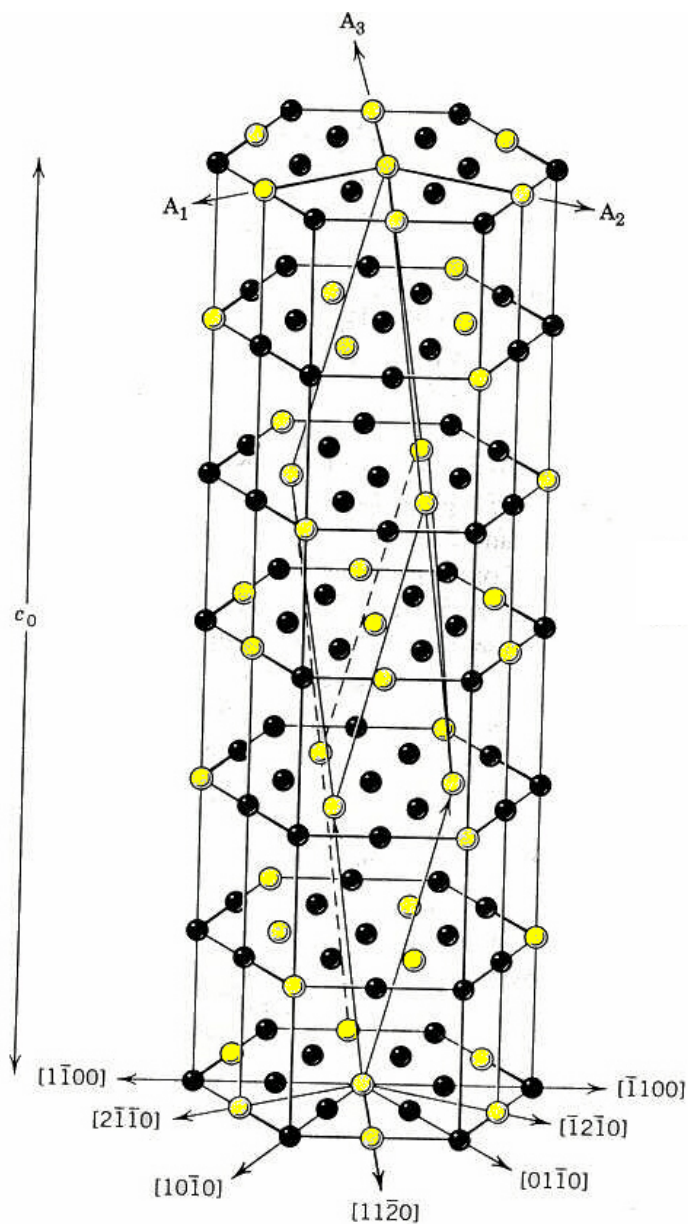


FIGURE 12.4 A unit cell for the zinc blende (ZnS) crystal structure.

- 1) Estrutura cristalina: ?
- 2) Número de coordenação: ?
- 3) Átomos de S nos vértices e nos centros da face do cubo.
- 4) Átomos de Zn nas posições $(1/4, 1/4, 1/4)$
- 5) Relação raio-aresta: ?

EXEMPLO DE ESTRUTURA CRISTALINA COMPLEXA



Cela unitária do corindom
(alumina-alfa), mostrando
apenas as posições catiônicas

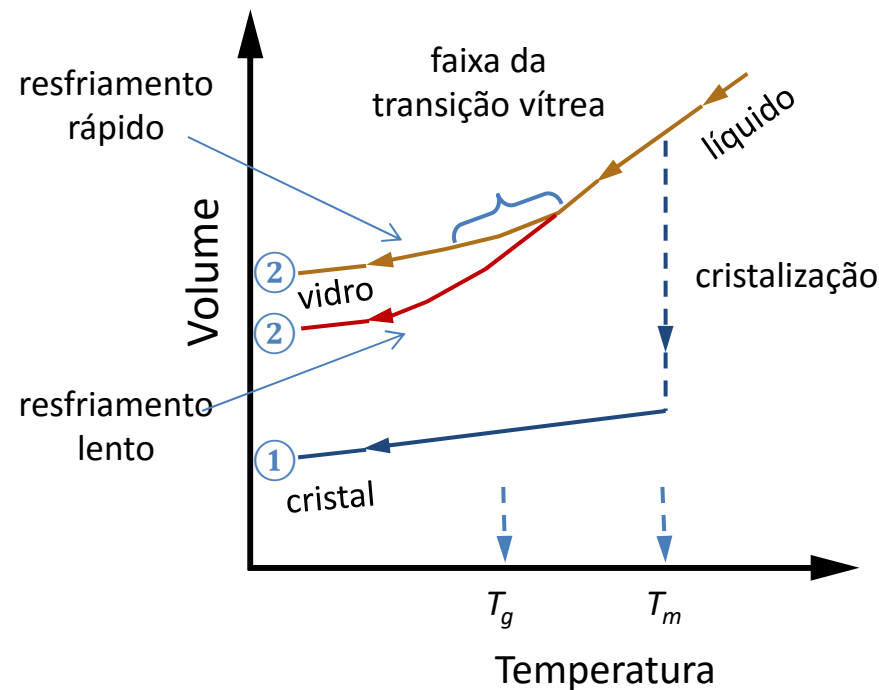
● Sítio vazio
● Íon Al^{3+}

CERÂMICAS AMORFAS

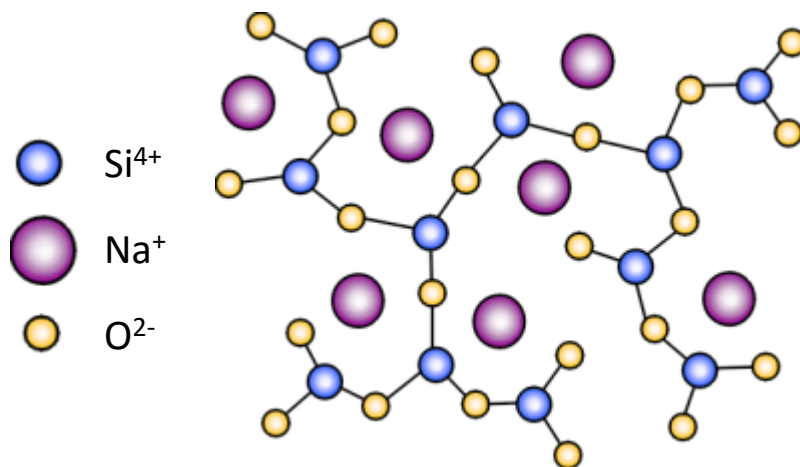
- ✓ Não há uma estrutura cristalina regular, ou seja, com os átomos dispostos de forma periódica, com a ordem de longo alcance.
- ✓ Apresentam **ordem de curto alcance**, cuja distância depende do(s) átomo(s) de sua estrutura química.
- ✓ Não existe simetria translacional.
- ✓ Os principais representantes desta categoria são os **vidros** que podem ser obtidos por diferentes processos.

VIDRO - DEFINIÇÕES

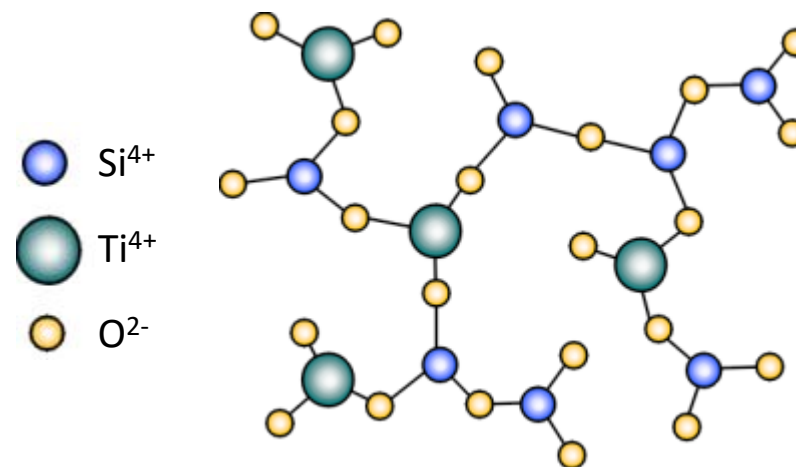
- ✓ **Operacional:** Um vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de uma fase líquida (super resfriada). Ou seja, quando um líquido solidifica sem cristalizar.
- ✓ **Estrutural:** Um vidro é um sólido não cristalino.
- ✓ **Estrutural mais ampla:** Um vidro é um sólido não cristalino exibindo o fenômeno da transição vítrea.
- ✓ **Transição vítrea (T_g):** é uma transição reversível na qual um material fundido (líquido) super resfriado produz uma estrutura vítrea no resfriamento.



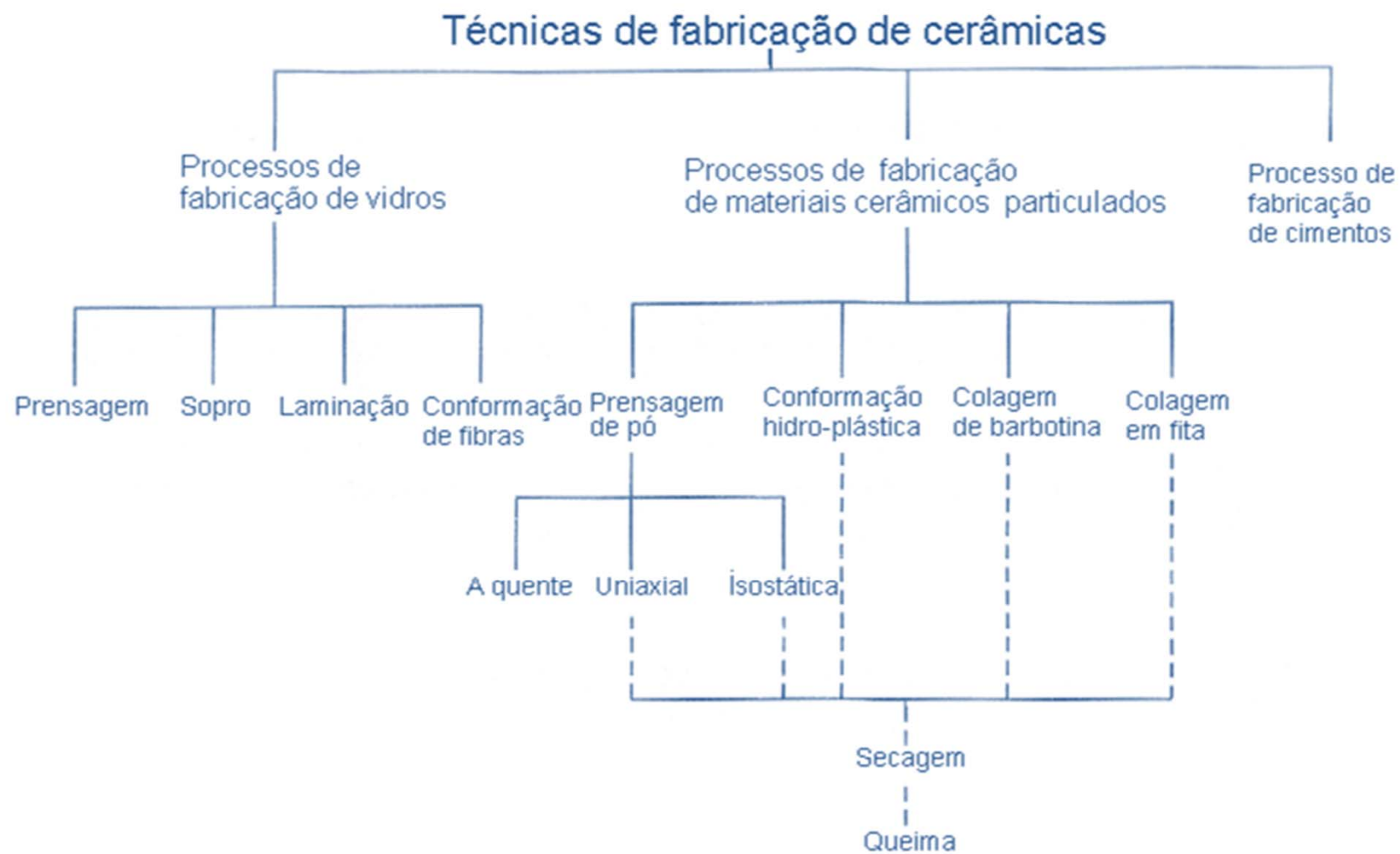
- ✓ Óxidos tais como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 e P_2O_5 são capazes de formar vidros e são chamados de **formadores de redes**. Isto se deve a relação entre os átomos de oxigênio e o cátion do óxido que permite formar uma rede tetraédrica.
- ✓ Outros óxidos são adicionados à composição vítrea com funções ou de **modificar a rede** ou como substitutos do cátion do óxido principal (**intermediário**).




Adição de Na_2O (na forma de Na_2CO_3) como modificador de rede.



Adição de TiO_2 como intermediário



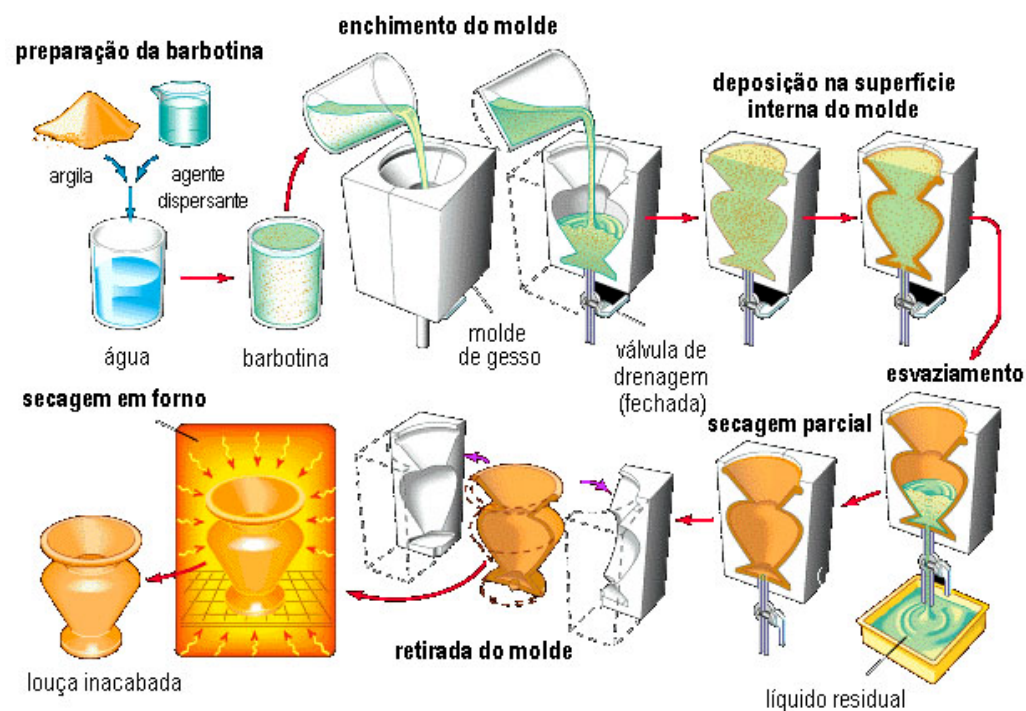
FORMAÇÃO DAS PEÇAS



Colagem,
Prensagem,
Extrusão e,
Torneamento.

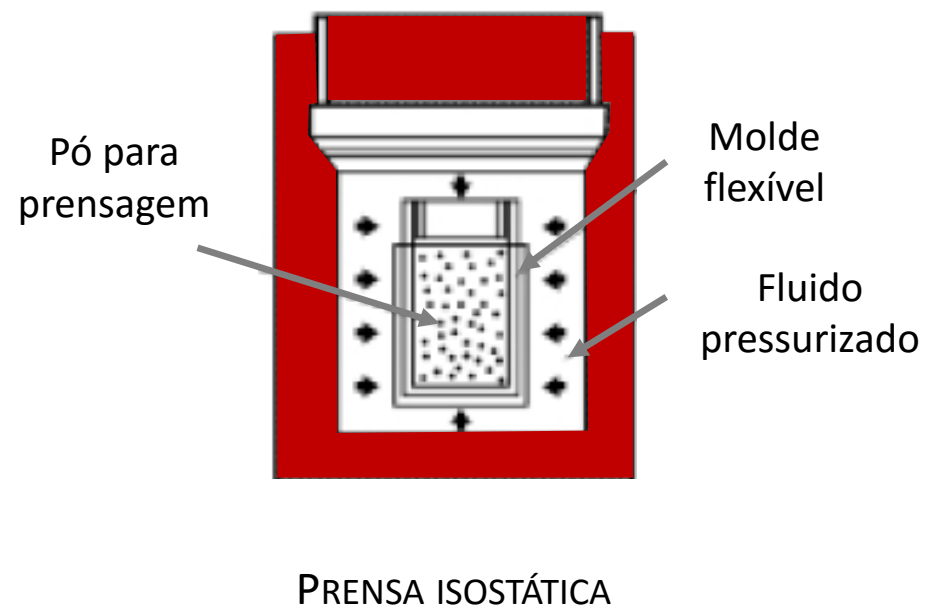
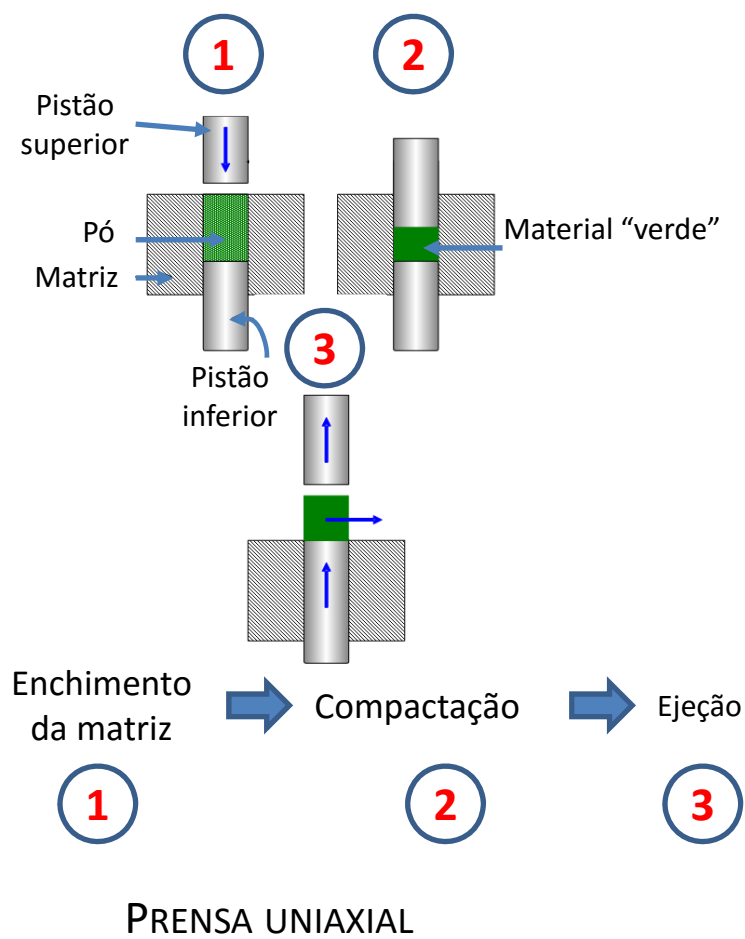
COLAGEM

- ✓ Uma suspensão (barbotina) é vazada num molde de gesso, onde permanece até que a água seja absorvida pelo gesso; enquanto isso, as partículas sólidas vão se acomodando na superfície do molde, formando a parede da peça.
- ✓ O produto apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso.



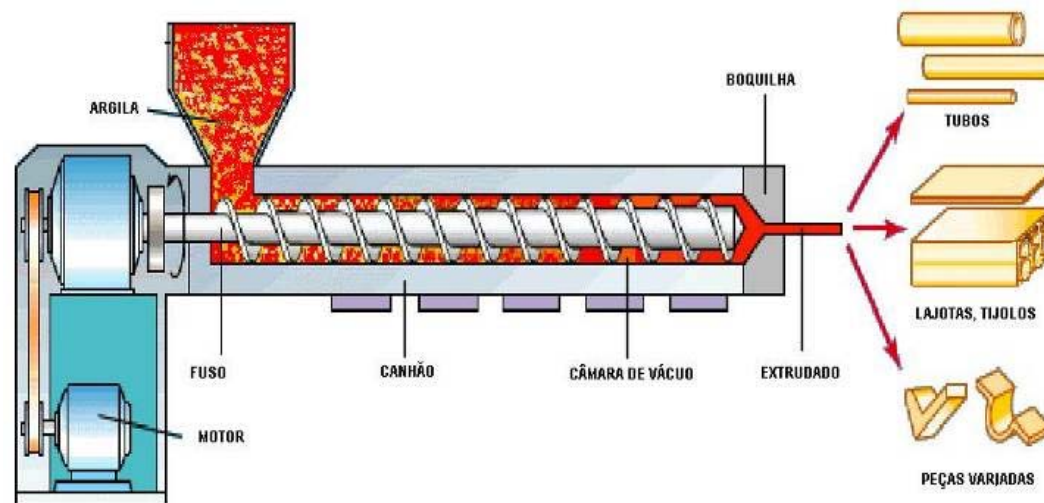
PRENSAGEM

21



EXTRUSÃO

- ✓ A massa plástica é colocada numa extrusora onde é compactada e forçada por um pistão, ou eixo helicoidal, através de um bocal com determinado formato, seguindo-se o corte do extrudado.
- ✓ Obtem-se desse modo peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular.
- ✓ A extrusão pode ser uma etapa intermediária do processo de formação, seguindo-se, uma prensagem como é no caso da maioria das telhas, ou o torneamento, como no caso dos isoladores elétricos, xícaras e pratos, etc.



TORNEAMENTO

Em geral, é uma etapa posterior à extrusão, realizada em tornos mecânicos ou manuais, onde a peça adquire seu formato final.



Tratamento Térmico

➤ Secagem

➤ Queima

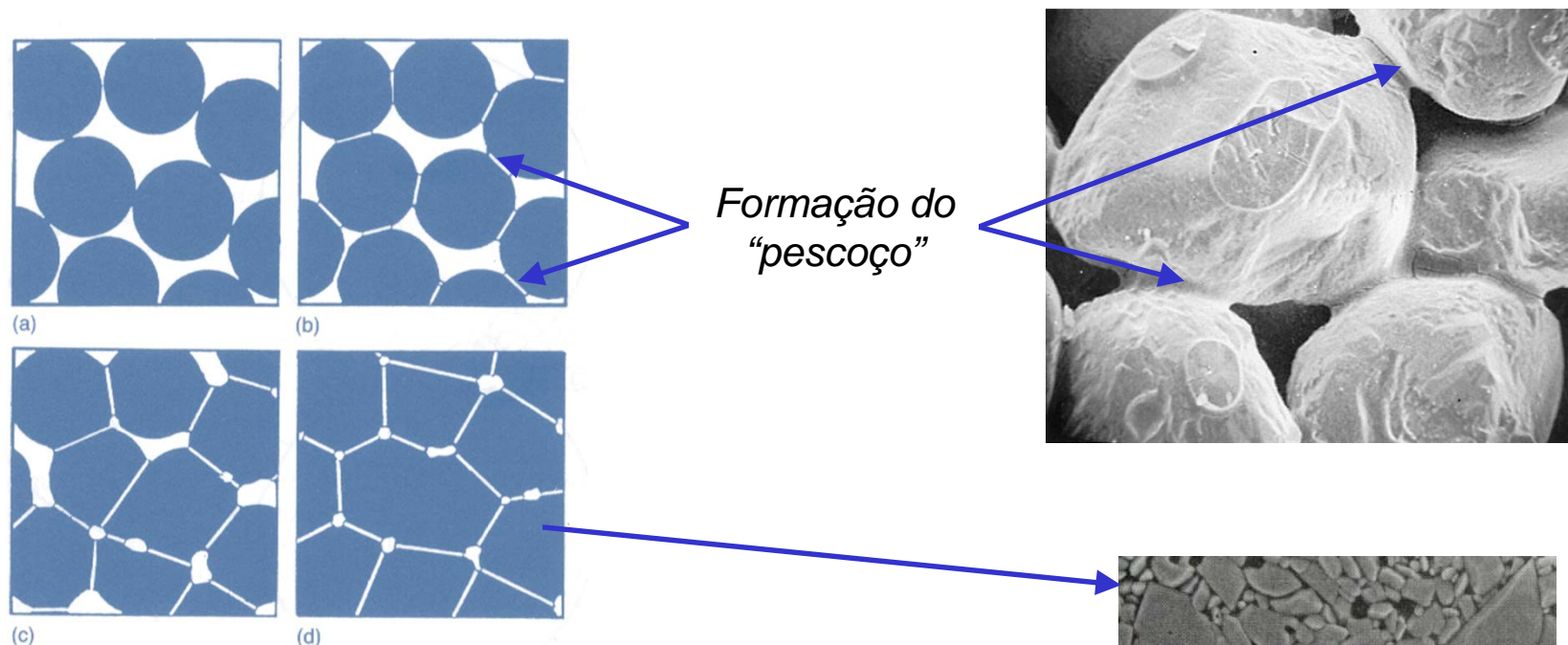
✓ Etapas da queima:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- Patamar durante certo tempo na temperatura especificada (**reação e/ou sinterização**); e,
- Resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C.

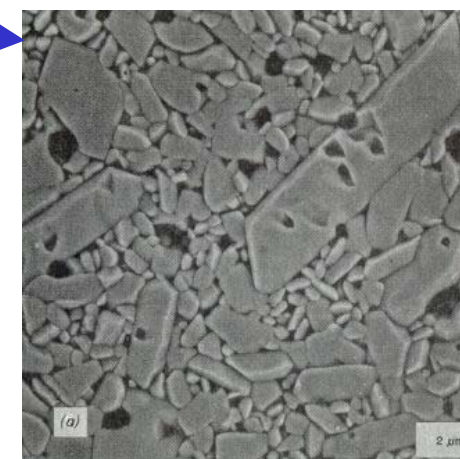
✓ Transformações observadas na queima:

- Perda de massa;
- Desenvolvimento de novas fases cristalinas;
- Formação de fase vítrea; e,
- Sinterização das partículas.

SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO: ESTÁGIOS E MICROESTRUTURA

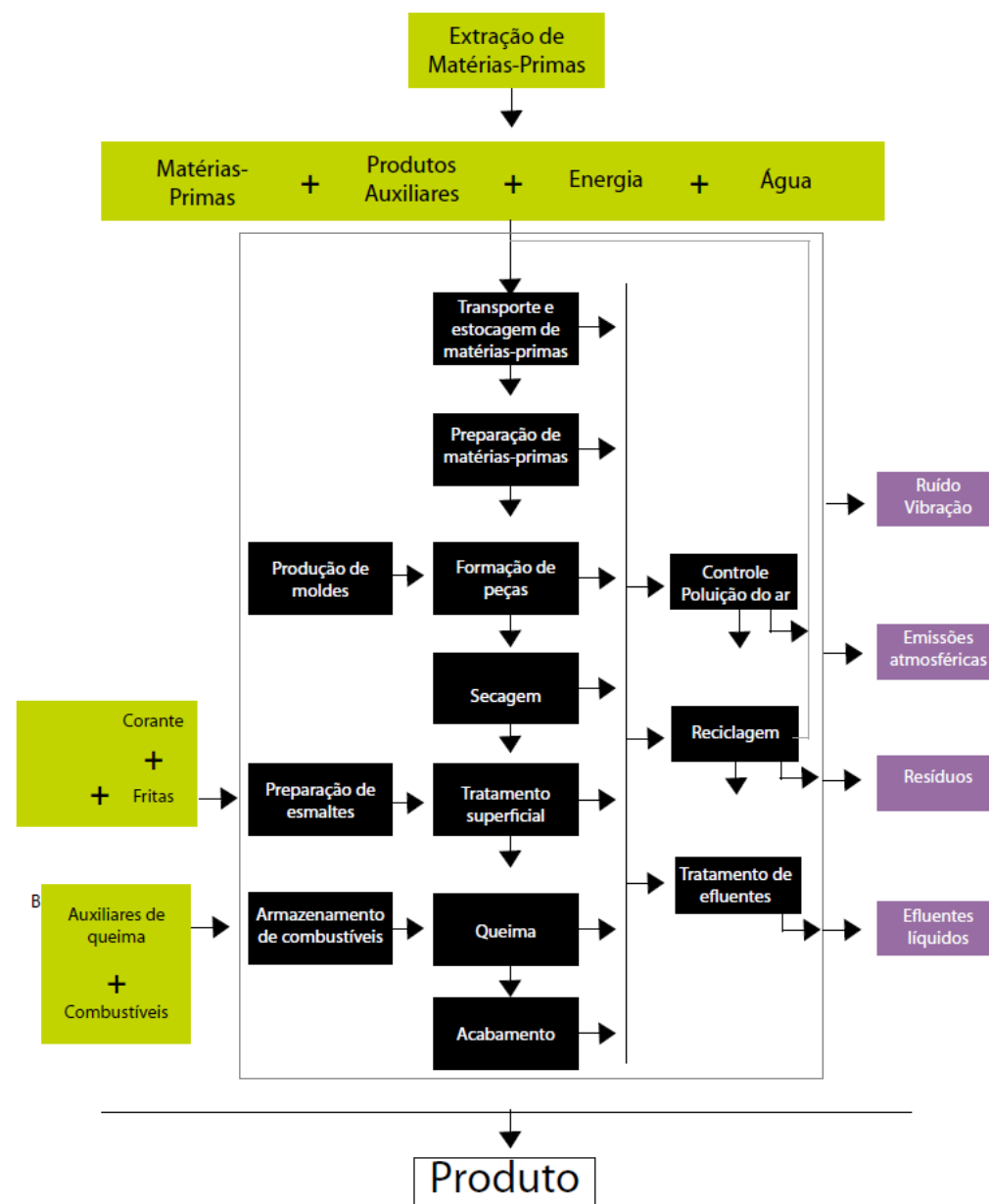


- (a) Partículas soltas de pó;
- (b) Estágio inicial (compactação);
- (c) Estágio intermediário (crescimento do pescoço);
- (d) Estágio final (crescimento do pescoço acompanhado pela densificação).



Produto Cerâmico Sinterizado

Fluxograma genérico do processo produtivo das indústrias cerâmicas



PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS VÍTREOS

Os vidros a temperatura ambiente apresentam alta viscosidade (η). Como ela muda com a temperatura, são definidas pontos na correlação viscosidade versus temperatura que são usados para se trabalhar esse material.

Ponto de deformação (Strain Point)

abaixo desta temperatura o vidro adquire comportamento frágil: $\eta \approx 3 \times 10^{14}$ Poise

Ponto de recozimento (Annealing Point)

as tensões residuais surgidas na conformação podem ser eliminadas: $\eta \approx 10^{13}$ Poise

Ponto de amolecimento (Softening Point)

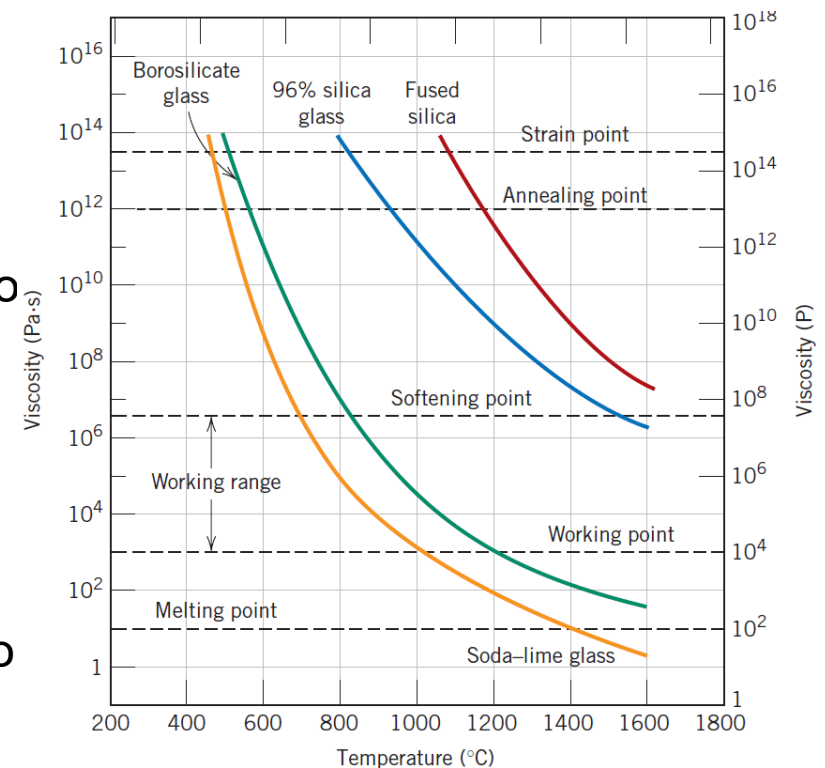
$\eta \approx 4 \times 10^7$ Poise

Ponto de trabalho (Working Point)

O vidro líquido pode ser facilmente deformado (ou seja, conformado): $\eta \approx 10^4$ Poise

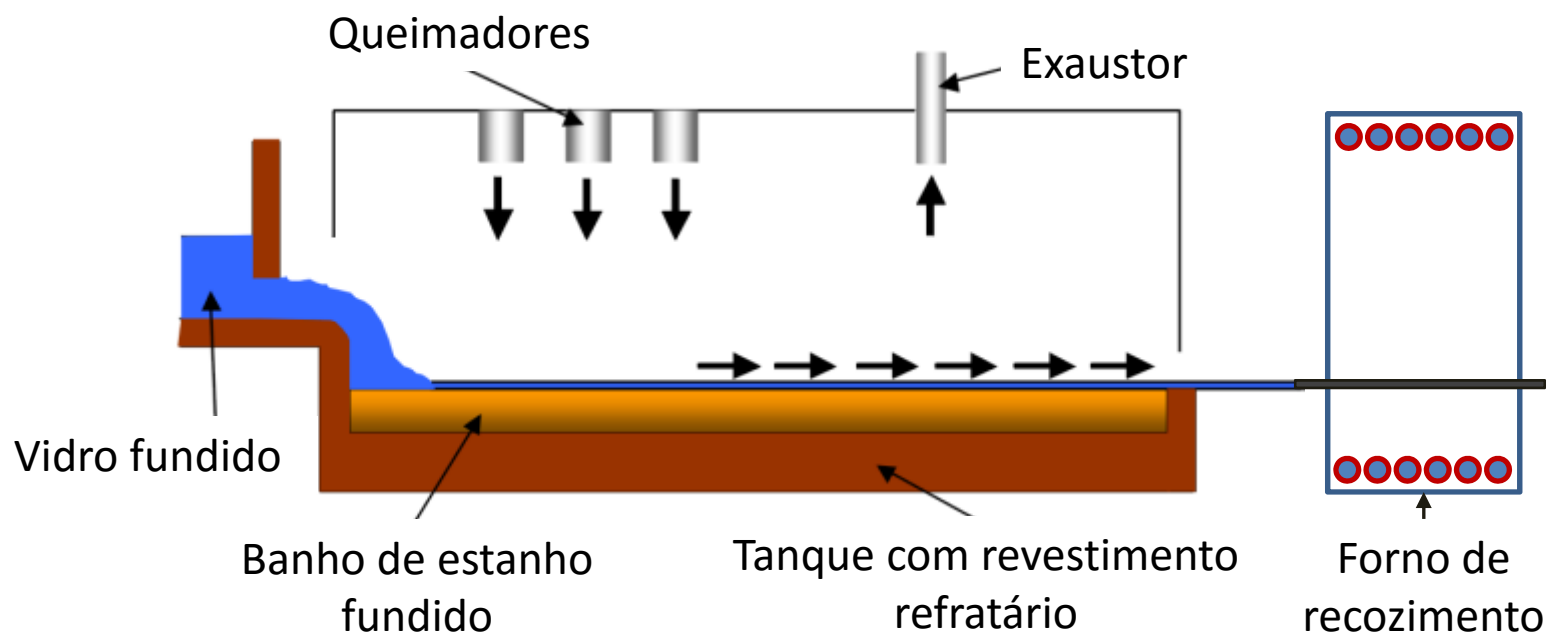
Abaixo de $\eta \approx 100$ Poise

O vidro pode ser considerado um líquido.



PRODUÇÃO DE VIDROS PLANOS

- ✓ De um modo geral, a produção de vidros planos é realizada através do processo “float glass” (como óleo em água); requer baixa viscosidade.
- ✓ A lamina de vidro formada na superfície de estanho resfria lentamente a medida que se move ao longo do banho em uma atmosfera controlada.
- ✓ Uma vez endurecido, ele sai do banho e passa através de um forno de recozimento para eliminar a tensão residual.

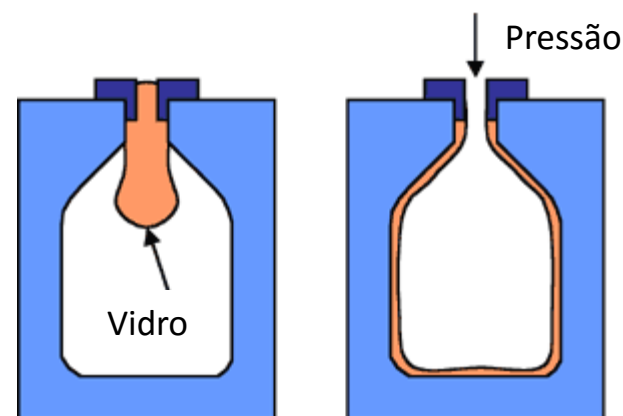
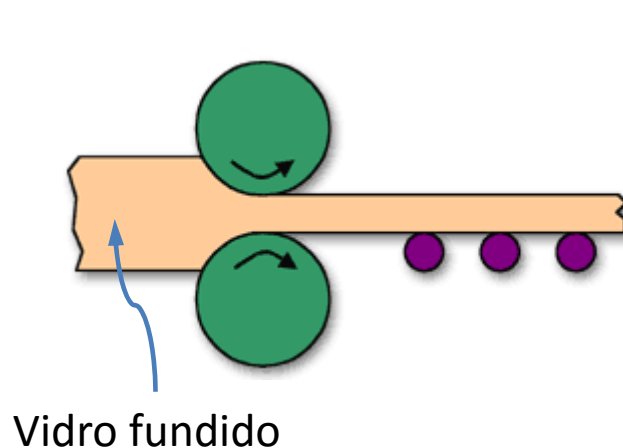


PRODUÇÃO DE PLACAS DE VIDRO

- ✓ A produção de vidros planos pode ser também realizada através do processo de **laminação** em que o vidro fundido passa através de dois rolos circulantes; é um processo que requer alta viscosidade.
- ✓ A lamina de vidro formada apresenta qualidade inferior ao do processo de banho flutuante.

PRODUÇÃO DE GARRAFAS E RECIPIENTES

- ✓ O processo de obtenção de vasilhames é o de **moldagem por sopro**. Neste caso, o vidro é colocado no molde e forçado a adquirir a sua forma através da aplicação de alta pressão gasosa; o processo requer baixa viscosidade.

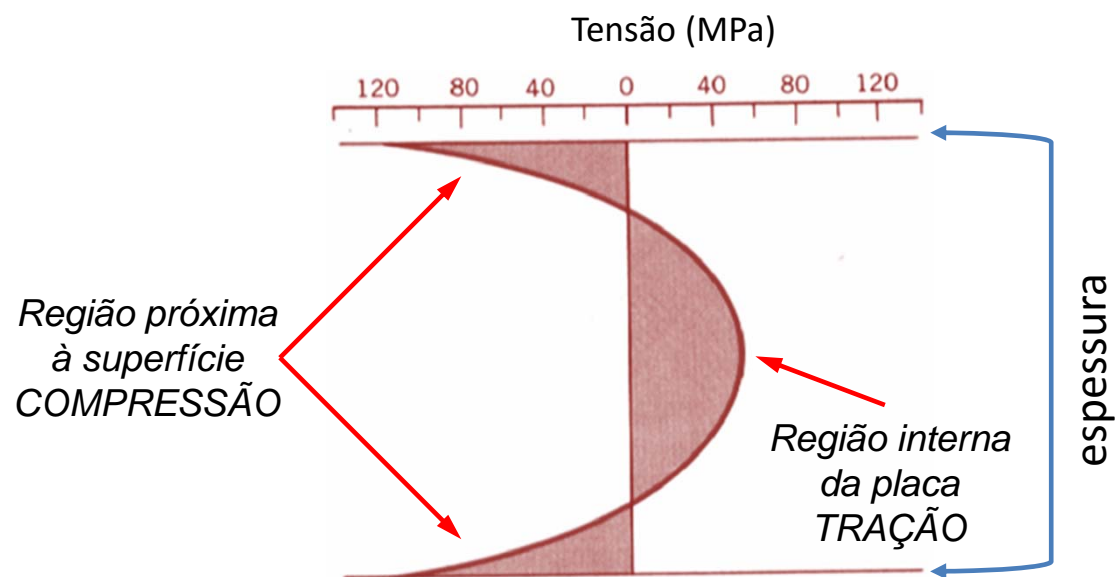


PROCESSO DE TÊMPERA TÉRMICA

- ✓ Este processo melhora significativamente a resistência do vidro, ao mesmo tempo que altera as suas características de quebra.
- ✓ O aumento da resistência é conseguido pelo desenvolvimento intencional de tensões superficiais, residuais, de compressão.
- ✓ Neste processo, o vidro é aquecido até $T > T_g$ e menor que a sua temperatura de amolecimento. Em seguida, o material é resfriado rapidamente com um fluxo de ar de modo uniforme e controlado até a T_{amb} .
- ✓ Este processo cria um gradiente de temperatura, onde a superfície fica mais fria enquanto o seu interior está mais quente; ou seja, o processo de resfriamento ocorre com diferentes taxas na superfície e no núcleo interno.



- ✓ A superfície exterior se resfria e contrai, enquanto o interior permanece fluido, com a temperatura mais alta do que aquela da superfície.
- ✓ Há uma contração no interior colocando a superfície em um estado de compressão.
- ✓ Uma tensão de tração de equilíbrio é desenvolvida no interior da espessura do vidro.



Distribuição de tensões residuais na seção transversal de uma chapa de vidro temperada.

REFERÊNCIAS

- Ashby, MF, Jones, DRH, Engineering Materials 2. Na Introduction to microstructures, processing and design. Pergamon Press, Oxford (1986).
- William D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering – An Introduction, John Wiley, NY, 8ª ed (2010), Cap. 12 e 13.
- Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. (1997).
- *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").