

CERÂMICOS TÉCNICOS

Materiais que vale a pena conhecer

DIAMANTINO DIAS

Rauschert Portuguesa Lda. • diamantinodias@rauschert.pt • 219 253 010

FERNANDO A.C. OLIVEIRA

LNEG IP, Laboratório de Energia • fernando.oliveira@lneg.pt • 210 924 600

RESUMO

São passadas em revista, de forma sucinta, as propriedades e as aplicações dos principais cerâmicos técnicos disponíveis no mercado.

ABSTRACT

Technical ceramics: materials worth knowing

Briefly, an overview of the properties and fields of use of technical ceramics available in the market is provided.

1. ENQUADRAMENTO

É usual definir os cerâmicos como materiais inorgânicos, constituídos por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente por ligações iónicas ou covalentes.

Há setores de atividade económica que fazem apelo a materiais com elevada refractariedade e dureza, bom isolamento térmico e excelente resistência à corrosão química. Estas propriedades – contempladas isoladamente ou em combinação – conferem aos cerâmicos

técnicos (ou avançados) uma imagem de marca que os faz sobressair como materiais do futuro (Figura 1).

É certo que os cerâmicos tradicionais já atingiram um elevado grau de maturidade, o mesmo não se podendo dizer dos cerâmicos técnicos, que ainda são uns ilustres desconhecidos para muitos “designers” e engenheiros.

2. CLASSIFICAÇÃO

De acordo com a prática corrente das empresas que fornecem componentes cerâmicos a diversos setores industriais (eletrónica, ótica, metalomecânica, fundição e química, entre outros), é comum classificar os cerâmicos técnicos em três grupos: os silicatos, os óxidos e os não óxidos.

Os silicatos são materiais produzidos maioritariamente a partir de matérias-primas naturais, cujo óxido predominante é o óxido de silício (SiO_2) e que podem conter teores de fase vítrea acima de 20% em peso. Exemplos de materiais deste grupo são a porcelana, a cordierite, a esteatite e a mulite.

Os óxidos são vulgarmente obtidos a partir de matérias-primas sintéticas, sendo constituídos por um óxido de um metal. Os materiais deste grupo mais utilizados são a alumina (Al_2O_3), a zircónia (ZrO_2) e o titanato de alumínio (Al_2TiO_5).

Os cerâmicos não óxidos, tal como a própria designação o indica, são obtidos a partir de matérias-primas sintéticas que não contêm oxigénio, dos quais se destacam o carboneto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), o nitreto de alumínio (AlN) e o carboneto de boro (B_4C).

3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Os dados que constam na Tabela 1 sintetizam algumas das principais propriedades dos cerâmicos técnicos descritos a seguir. Não sendo exaustiva, a informação nela contida permite comparar valores típicos das respetivas propriedades mais relevantes. No caso dos eletrocerâmicos (i.e. silicatos e óxidos), indicam-se os valores que são especificados na Norma IEC 60672-3:1997.



Figura 1 Exemplos típicos de componentes de máquinas

Tabela 1 Propriedades típicas de cerâmicos técnicos disponíveis no mercado

Propriedades	Unidade	Classe	SILICATOS				ÓXIDOS			NÃO-ÓXIDOS			
		Material	Porcelana	Esteatite	Cordierite	Mulite	Alumina	Zircônia Y-TZP	Titanato de Alumínio	Nitreto de Alumínio	Nitreto de Silício, Denso	Carboneto de Silício	Carboneto de Boro
		Grupo	C120	C221	C410	C620	C795			C910	C935		
Porosidade aberta, max	%	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	>10	0,0	0,0	0,0	-	-
Densidade, min	Mg m ⁻³	2,3	2,7	2,1	2,8	3,5	5,8	3,0	3,0	3,0	3,0	2,4 a 2,5	-
Resistência à flexão, min	MPa	90	140	60	150	280	800	20	200	300	400	500	-
Módulo de elasticidade, min	GPa	-	110	-	150	280	-	-	300	250	400	400	-
Coefficiente de dilatação térmica (30 - 1000 °C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	-	8 a 10	2 a 4,5	5 a 7	7 a 9	11	<1,5	5,5-6,0	2,5 a 3,5	4,5	5 a 6	-
Condutividade térmica (30 -100 °C)	W m ⁻¹ K ⁻¹	1,2 a 2,6	2 a 3	1,2 a 2,5	6 a 15	16 a 28	2,5	-	>100	15 a 45	140	28	-
Rigidez dielétrica, min	kV mm ⁻¹	20	20	10	15	15	-	-	20	20	-	-	-

Os valores apresentados foram retirados da Norma Internacional CEI IEC 60672-3, 2.ª edição, 1997, com exceção dos materiais para os quais não se indicou o respetivo grupo e cuja fonte são as tabelas do Grupo Rauschert (cf. www.rauschert.com)

3.1 SILICATOS

Dotados de boa refractariedade, adequada resistência ao choque térmico e moderado desempenho mecânico, os silicatos garantem isolamento termoelétrico e são os mais utilizados, principalmente, para efeitos de isolamento elétrico (Figura 2). Isto deve-se, em parte, ao facto de serem obtidos a partir de matérias-primas naturais abundantes e pouco dispendiosas. Além disso, podem ser conformados utilizando tecnologias bastante maduras (i.e. a prensagem e a extrusão), o que permite cadências de produção elevadas. Por fim, são normalmente obtidos em fornos a gás, a temperaturas inferiores a 1400 °C. Na maior parte dos casos, não se exige operações especiais de acabamento, pelo que o custo final dos componentes é baixo, quando comparado com o dos outros cerâmicos técnicos.

Dos materiais deste grupo, destacam-se a porcelana, a cordierite, a esteatite e a mulite.



Figura 2 Componentes fabricados a partir de silicatos

• Porcelana

Trata-se do primeiro cerâmico técnico a ser utilizado em larga escala [1]. Com efeito, a porcelana foi utilizada em isoladores elétricos, em forma de sino, em 1849, na linha de telégrafo, entre Francoforte e Berlim. No ano seguinte, Werner von Siemens utilizou-a na construção das linhas de transporte de alta tensão aéreas. Desde então, tem sido reconhecido que as várias propriedades características desta porcelana (por ex. resistência mecânica, características dielétricas e resistência à corrosão) apresentam uma boa relação custo-benefício. Isto faz com que a sua principal aplicação seja em isoladores de alta tensão, casquilhos de lâmpadas, material de laboratório e microeletrónica.

• Cordierite

A cordierite é um alumino-silicato de magnésio (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) caracterizado por uma moderada resistência mecânica, um baixo coeficiente de dilatação térmica e, em consequência, uma elevada resistência ao choque térmico [2]. Apresenta-se, normalmente, sob a forma densa ou porosa. A sua resistência mecânica diminui com o aumento da porosidade, mas a cordierite porosa apresenta um melhor desempenho face a variações bruscas de temperatura [3]. As principais aplicações da cordierite incluem: corpos de fusíveis, de resistências de potência ou de aquecimento (no setor elétrico, seja doméstico ou industrial), calhas de soldadura (no setor da metalomecânica pesada), bainhas das sondas de medição de oxigénio (no setor da fundição) e como suportes de catalisadores para redução de emissões de gases poluentes (no setor automóvel).

• Esteatite

A esteatite é um silicato de magnésio (MgSiO₃), obtido a partir de formulações à base de talco [4]. As esteatites são normalmente caracterizadas por porosidades abertas de 0% e por propriedades mecânicas superiores às da cordierite [5]. Revelam, porém, um pior desempenho no que respeita à resistência ao choque térmico. As propriedades das esteatites, aliadas à facilidade de conformação, por exemplo, através de prensagem unidirecional, permitem a sua utilização, em larga escala, em aplicações tais como casquilhos de lâmpadas, corpos de termóstatos, núcleos de resistências elétricas, fusíveis elétricos, entre outras.

• Mulite

A mulite é um silicato de alumina (Al₃Si₂O₁₃), cujo teor de alumina

se situa normalmente entre 50%-65% e 65%-80% [6]. As composições com teor de alumina mais elevado são, regra geral, as que apresentam maior resistência mecânica à flexão e maior condutividade térmica. Aliada à sua elevada refratariedade e à ausência de porosidade aberta, é de salientar a boa resistência ao choque térmico e a elevada resistência química, o que permite que estes materiais possam ser utilizados em inúmeras aplicações industriais, das quais se destacam: bainhas de termopares, filtros para a indústria de fundição de metais e refratários de fornos e respetivo mobiliário.

3.2 ÓXIDOS

Os óxidos destacam-se pelo seu melhor desempenho termomecânico comparativamente aos aluminossilicatos [7], sendo, sobretudo, utilizados quando as solicitações de serviço, de uma determinada propriedade específica, são mais exigentes ou fazem apelo a uma combinação de propriedades, que os silicatos não estão à altura de proporcionar (Figura 3).



Figura 3 Componentes em alumina

Entre os inúmeros óxidos disponíveis são relevantes: a **alumina**, a **zircónia** e o **titanato de alumínio**.

• Alumina

Atualmente, o óxido de alumínio (Al_2O_3) – mais conhecido por alumina – é dos cerâmicos técnicos mais utilizados [8]. De acordo com a norma IEC 60672-3:1997, apresenta graus de pureza cujo teor de Al_2O_3 se situa entre 80% e 99,9%. Regra geral, o processamento destes materiais exige temperaturas normalmente superiores a 1400 °C. A seleção do grau de pureza está intimamente relacionada com o nível de desempenho pretendido, sendo que o respetivo custo é diretamente proporcional ao aumento da pureza da alumina.

Algumas das aplicações mais comuns da alumina incluem: velas de ignição ou elétrodos de ionização, material de laboratório, guias de fibras têxteis, pistões, veios, empanques mecânicos para bombas de fluidos líquidos, discos de regulação de fluxo para torneiras de água, substratos de circuitos eletrónicos, placas balísticas para a indústria de defesa e componentes de próteses de anca.

• Zircónia

A zircónia é um óxido (ZrO_2) que apresenta propriedades excecionais, designadamente, elevada resistência à flexão e ao desgaste, moderada tenacidade à fratura, elevada temperatura de fusão (2750 °C), uma baixa condutividade térmica e um coeficiente de dilatação térmica semelhante à do aço [9]. A sua elevada refratariedade permite que possa ser utilizado como revestimentos de barreira térmica de pás de motores de aviões e de motores a *diesel*. Outras aplicações incluem: guias de fibras poliméricas ou de arames, lâminas de tesouras, facas ou bisturis, rolamentos e esferas para válvulas, coroas dentárias, sensores lambda para medição de oxigénio, eletrólitos de células de combustível do tipo óxido, entre outras.

• Titanato de alumínio

O titanato de alumínio é uma solução sólida estequiométrica dos óxidos de alumínio e titânio (Al_2TiO_5) obtida por reação, no estado sólido, a temperaturas superiores a 1350 °C (tipicamente entre 1400 °C -1600 °C). Destaca-se de todos os outros cerâmicos por possuir uma notável resistência ao choque térmico, assim como uma baixa molhabilidade e uma excelente resistência à corrosão a metais fundidos não ferrosos [10].

Estas características únicas permitem a sua aplicação em condutas de circulação de metais fundidos não ferrosos e em anéis espaçadores de conversores catalíticos, entre outras.

3.3 NÃO-ÓXIDOS

Tal como o próprio nome indica, os "Não-óxidos" fazem parte do grupo dos cerâmicos técnicos em cuja composição não está presente o elemento oxigénio, em que predominam as ligações covalentes, o que os torna extremamente estáveis do ponto de vista térmico, mecânico e químico (Figura 4). Tratam-se de cerâmicos obtidos, exclusivamente, a partir de matérias-primas sintéticas, processados normalmente a temperaturas superiores a 1500 °C, em atmosferas inertes (isentas de oxigénio) ou em vácuo, e nalguns casos recorrendo à aplicação de pressão externa, como é o caso da prensagem a quente. Devido à complexidade do processo de fabrico e consequentes custos associados, estes são os cerâmicos com maior valor acrescentado e os menos disseminados na indús-



Figura 4 Componentes em nitreto de silício

tria. Os mais comuns são o **carboneto de silício**, o **nitreto de silício** e o **nitreto de alumínio**.

• Carboneto de silício

O carboneto de silício (SiC) caracteriza-se por ter uma dureza Mohs próxima da do diamante, uma elevada condutividade térmica e uma excelente resistência à corrosão a altas temperaturas (> 1000 °C) [11]. Os componentes fabricados em SiC apresentam, regra geral, uma estabilidade elevada, mantendo as suas propriedades mecânicas inalteradas, mesmo a temperaturas até 1400 °C [12].

Das suas aplicações destacam-se: esferas para rolamentos, sedes para válvulas de bombas, placas de proteção em balística, espelhos para telescópios espaciais, absorvedores de radiação solar concentrada para centrais de torre destinadas à produção de eletricidade.

• Nitreto de silício

O nitreto de silício (Si₃N₄) é o material mais adequado a aplicações que envolvam a ação simultânea de tensões mecânicas e térmicas extremas [13]. Não é um material simples de processar, pois exige aditivos (como, por exemplo, itria e alumina), temperaturas elevadas (> 1850 °C) e atmosferas especiais (sobre pressão e de nitrogénio) [14]. Apesar de ser um material dispendioso, o seu desempenho, em particular ao desgaste, ao choque térmico e à corrosão a altas temperaturas, traduz-se numa relação custo-benefício que é considerada excelente em aplicações exigentes, sobretudo quando se requirem materiais com tempos de vida longos, muito fiáveis e com baixos custos de manutenção.

Algumas das suas aplicações mais usuais incluem: ferramentas de corte para maquinaria de ferro fundido, rolamentos de precisão, rotores de turbina para motores de combustão, componentes para fundição de metais não ferrosos (tubagens, cânulas de bainhas de termopares, etc.), diferentes componentes para o manuseamento e o fabrico de bolachas ("wafers") semicondutoras, componentes esterilizados para aplicações médicas, entre outras.

• Nitreto de alumínio

O nitreto de alumínio (AlN) é um material que combina uma condutividade térmica elevada (> 100 W m⁻¹ K⁻¹) com uma alta resistividade elétrica [15]. Isto permite que possa ser utilizado em situações em que seja necessário, por exemplo, dissipar calor, mantendo o isolamento elétrico. Outros dois exemplos de cerâmicos com elevada condutividade térmica são o óxido de berílio (BeO) e o nitreto de boro cúbico (c-BN).


O AlN apresenta, ainda, um coeficiente de dilatação térmica semelhante ao do silício, o que proporciona a sua vasta aplicação no setor da microeletrónica.

• Carboneto de boro

O carboneto de boro (B₄C) é um dos materiais mais duros que se conhece, ocupando a posição atrás do diamante e do c-BN [16]. Trata-se de um material difícil de sinterizar, mesmo utilizando técnicas como a prensagem a quente ou o sinter-HIP (tratamento térmico envolvendo a aplicação conjunta de temperatura e pressão). Devido à sua capacidade de absorver neutrões, o B₄C é utilizado no fabrico de barras de comando de reações de cisão nuclear. A sua elevada dureza, confere-lhe uma extraordinária resistência à abrasão, o que permite a sua aplicação em operações de desbaste

e em bicos de jatos de água (contendo partículas abrasivas). A combinação de elevados módulos de elasticidade e dureza com baixa densidade, explica o facto de este material ser utilizado em proteção balística (incluindo coletes à prova de bala).

4. CONCLUSÕES

Sendo certo que os cerâmicos tradicionais atingiram já um elevado grau de maturidade, o mesmo não se pode dizer dos cerâmicos técnicos. Consequentemente, importa dar a conhecer as potencialidades destes materiais, que têm vindo a ser aplicados em situações cada vez mais exigentes, em virtude dos avanços tecnológicos registados, quer ao nível do respetivo processamento, quer da melhoria das suas propriedades intrínsecas. 

Referências

- [1] W.M. Carty, U. Senapati (1998), Porcelain – Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1) 3-20.
- [2] F.A.C. Oliveira, J.C. Fernandes (2002), Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites, *Ceramics International*, 28 (1) 79-91.
- [3] F.A.C. Oliveira, J.C. Fernandes, J. Schmitt, L.G. Rosa, D. Dias (2013), Fracture Toughness of Dense Cordierite: Sintering Cycle Effect, *Materials Science Forum*, Vols. 730-732, pp. 445-449, Trans Tech Publications Ltd., CH.
- [4] F.A.C. Oliveira, A. Ferreira, J.R. Domingues, J.C. Fernandes, D. Dias (2010), The role of talc in preparing steatite slurries suitable for spray-drying, *International Journal of Materials Research*, 101 (10) 1272-1280.
- [5] F.A.C. Oliveira, H. Reboredo, J.C. Fernandes (2016), Dynamic fatigue behaviour of a steatite ceramic, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 47 (9) 797-807.
- [6] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann (2008), Structure and properties of mullite – A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2) 329-344.
- [7] R. Morrell (1985), Handbook of properties of technical and engineering ceramics. Part 1: An introduction for the engineer and designer, Her Majesty's Stationary Office, London, UK.
- [8] R. Morrell (1987), Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics: Part 2: Data Reviews: Section 1: High-Alumina Ceramics, Her Majesty's Stationary Office, London, UK.
- [9] R. Stevens (1986), Zirconia and zirconia ceramics, Publication No. 113, Magnesium Elektron Ltd., Manchester, UK.
- [10] A.J. Thomas, R. Stevens (1989), Aluminium titanate – A literature review. Part 2: Engineering properties and thermal stability, *British Ceramic Transactions Journal*, 88 (5) 184-190.
- [11] M. Carruth, D. Baxter, F.A.C. Oliveira, K. Coley (1998), Hot-corrosion of silicon carbide in combustion gases at temperatures above the dew point of salts, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (16) 2331-2338.
- [12] V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani (2000), Silicon carbide – Structure, properties and processing, *Cerâmica*, 46, n.º 297 (DOI: 10.1590/S0366-69132000000100002).
- [13] F.L. Riley (2000), Silicon nitride and related materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2) 245-265.
- [14] F.A.C. Oliveira, P. Tambuyser, D.J. Baxter (2000), The microstructure of an yttria-doped hot-pressed silicon nitride, *Ceramics International*, 26 (6) 571-578.
- [15] H.M. Lee, K. Bharathi, D.K. Kim (2014), Processing and characterization of aluminum nitride ceramics for high thermal conductivity, *Advanced Engineering Materials*, 16 (16) 655-669.
- [16] F.Thévenot (1990), Boron carbide – A comprehensive review, *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (4) 205-225.