



# Introdução à Cerâmica Física



PMT-3200 Ciência dos Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais – EPUSP – 2014

Prof. Antonio Carlos Vieira Coelho

Prof<sup>a</sup>. Ticiane Sanches Valera



# Estrutura Atômica

- Composição química nos materiais cerâmicos
  - Pode ser bastante complexa.
  - Nas Cerâmicas Tradicionais: óxidos de silício, alumínio, ferro, magnésio; alcalinos e outros alcalino terrosos podem estar presentes, da mesma forma que outros metais de transição.
  - Nas Cerâmicas Avançadas (de Alto Desempenho): não somente óxidos, mas também outros compostos tais como carbetos e nitretos.
- Tipos de ligação nos materiais cerâmicos
  - Caráter misto → iônico-covalente.
    - **Tem cátions e ânions**
  - Ligações geralmente fortes e relativamente direcionais (tanto **mais direcionais**, quanto **maior o caráter covalente da ligação**, uma vez que são as ligações covalentes que são direcionais).
  - É necessário obedecer a neutralidade elétrica.



# Microestrutura

- A microestrutura de produtos cerâmicos pode apresentar num mesmo corpo cerâmico (por exemplo, numa xícara de chá ou num tijolo): fases cristalinas, fases amorfas (vítreas) e poros;
- A estrutura cristalina das fases cerâmicas freqüentemente é mais complexa do que as estruturas cristalinas encontradas em materiais metálicos.
- Conhecimentos Básicos ( *pressupostos...* )
  - Princípios gerais de estrutura atômica e ligações químicas.
  - Princípios gerais de estrutura cristalina dos sólidos.
  - *Referência: Capítulos 2 e 3 - Callister, W.D. – Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução.*
- **Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos**
  - *Referência: Capítulo 1 - Chiang, Y.-M.; Birnie, D.P.; Kingery, W.D. - Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering. (biblioteca do PMT)*



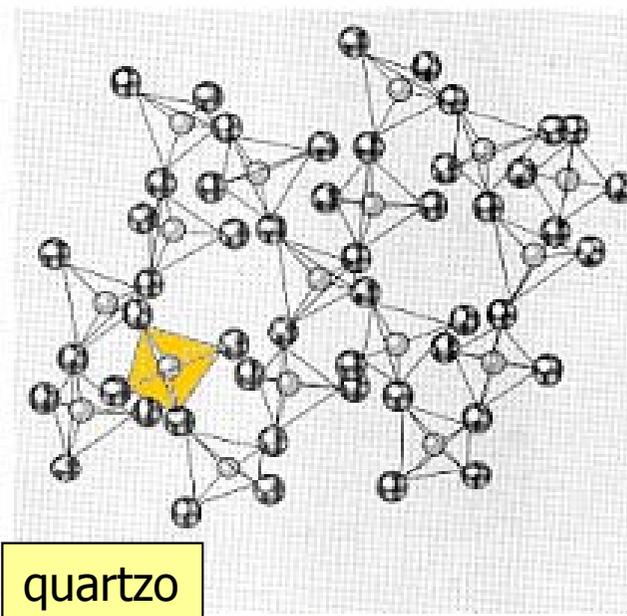
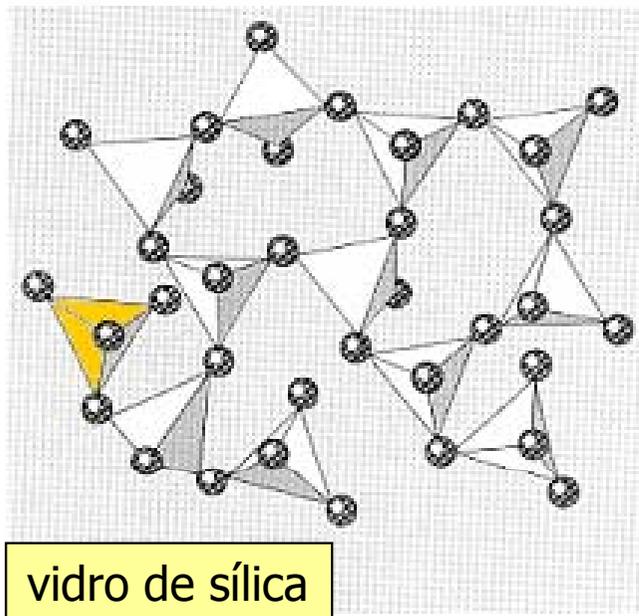
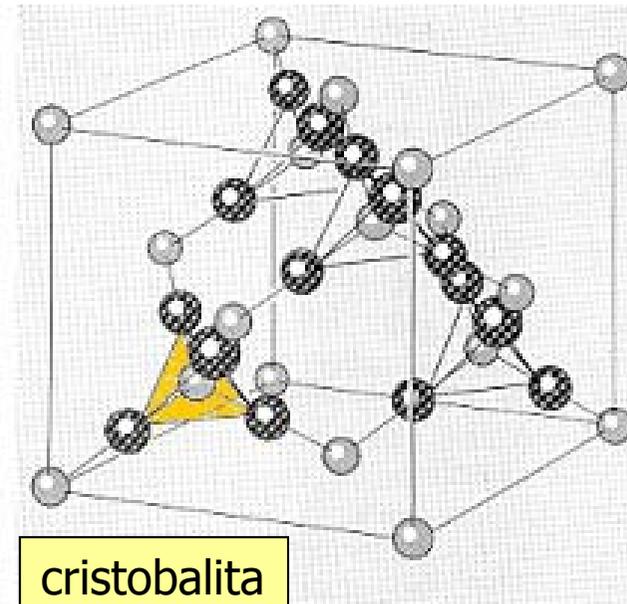
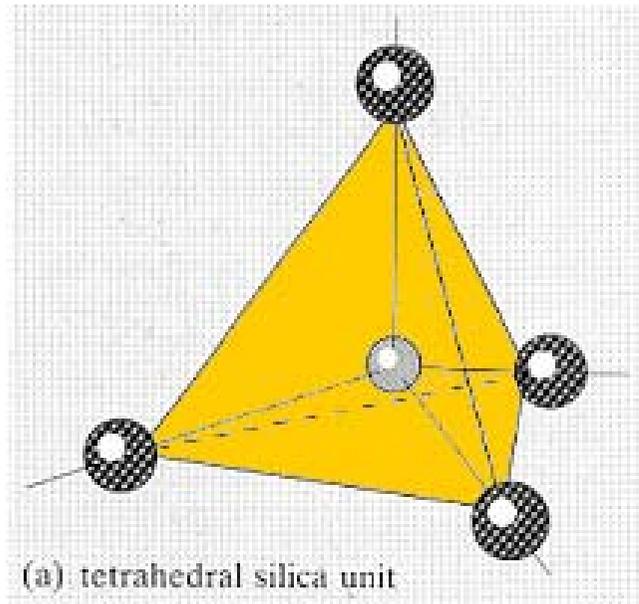
# Sólidos cristalinos e amorfos

- Segundo a distribuição espacial dos átomos, moléculas ou íons, os materiais sólidos podem ser classificados em:
  - **cristalinos**: compostos por átomos, moléculas ou íons arranjados de uma forma periódica em três dimensões. As posições ocupadas seguem uma ordenação que se repete para grandes distâncias atômicas (de longo alcance).
  - **amorfos**: compostos por átomos, moléculas ou íons que não apresentam uma ordenação de longo alcance. Podem, no entanto, apresentar ordenação de curto alcance.



# Sólidos Cristalinos e Sólidos Amorfos

*Estruturas  
da  
sílica*





*Dado um composto, existe somente  
uma estrutura possível?*

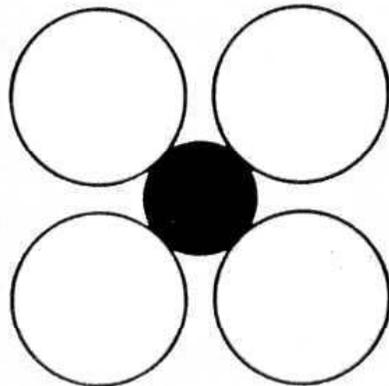
*Qual é a estrutura mais estável para um  
composto?*



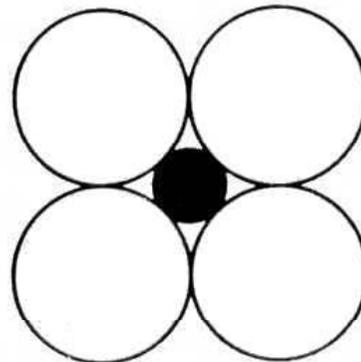
# REGRAS DE PAULING

## REGRA 1

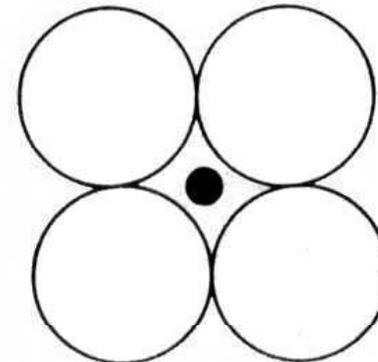
- Cada íon se coordenará com um poliedro de íons de carga oposta.
- Esse poliedro possuirá um número de íons determinado pela **relação entre os tamanhos dos íons**.
- Configurações estáveis são aquelas em que os íons menores (normalmente os cátions) tem dimensão similar ou ligeiramente maior do que os interstícios que devem ocupar na estrutura cristalina.



Stable



Stable

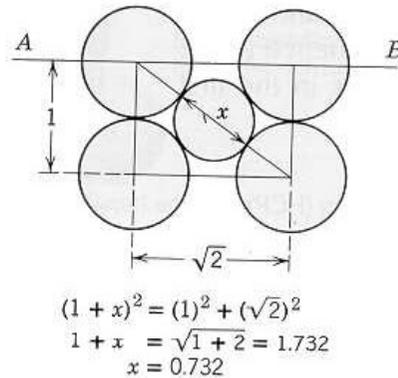
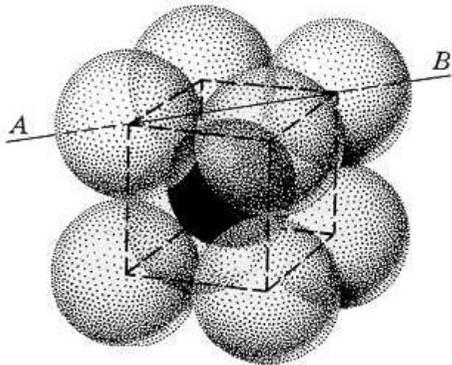


Unstable

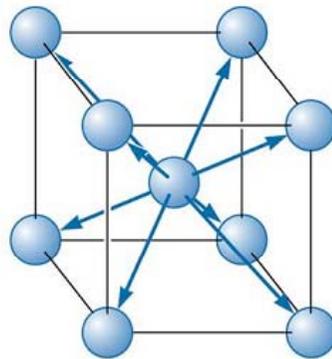


# Número de Coordenação

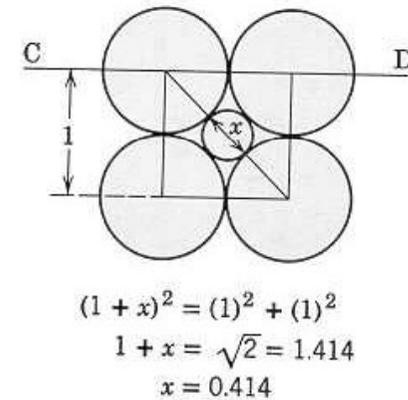
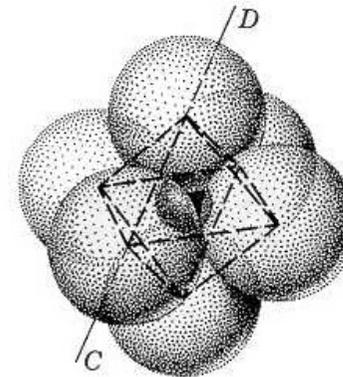
## Coordenação Cúbica (NC=8)



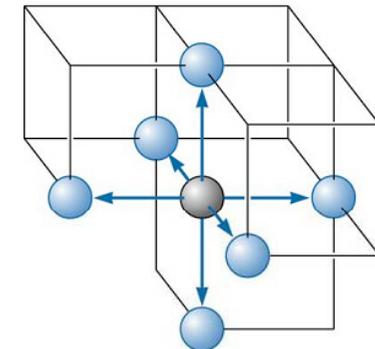
$$x \geq 0,732$$



## Coordenação Octaédrica (NC=6)



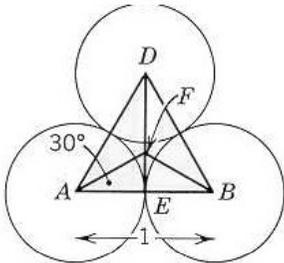
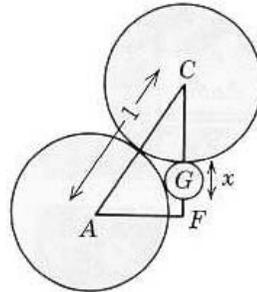
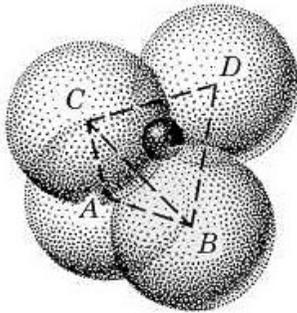
$$x \geq 0,414$$





# Número de Coordenação

## Coordenação Tetraédrica (NC=4)



In base triangle

$$\cos 30^\circ = \frac{AE}{AF}$$

$$\therefore AF = \frac{AE}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

In vertical triangle CAF

$$CF = \sqrt{AC^2 - AF^2} =$$

$$\sqrt{(1)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{3}}$$

$$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = .81649$$

Also  $CG = \frac{3}{4} CF$ , because center of tetrahedron G is  $\frac{1}{4}$  up from the base.

Furthermore  $CG = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x$

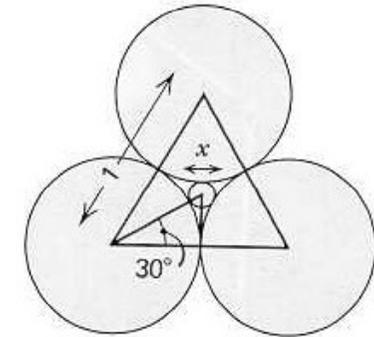
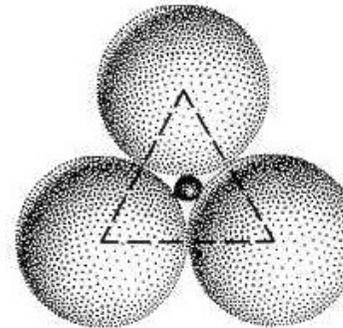
$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x = \frac{3}{4} \cdot .81649 = .6124$$

$$\therefore \frac{1}{2}x = .6124 - .5 = .1124$$

$$x = 0.225$$

$$x \geq 0,225$$

## Coordenação Triangular (NC=3)



$$\cos 30^\circ = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x}$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{0.8660} = 0.5774$$

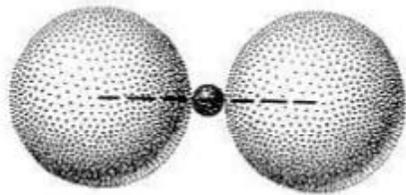
$$\frac{1}{2}x = 0.5774 - 0.50 = 0.0774$$

$$x = 0.155$$

$$x \geq 0,155$$



## Coordenação Linear (NC=2)



Linear or 2-coordination of X ions about an A ion.  $R_A : R_X < 0.155$ .

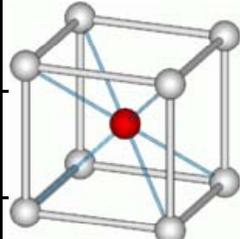
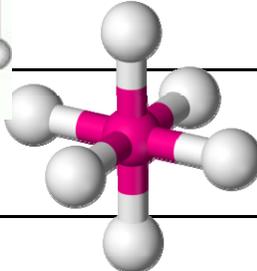
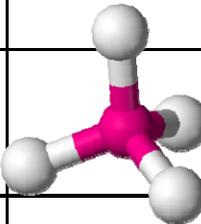
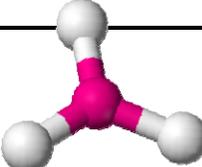
$$x \geq 0$$

- Exceções à Regra 1 não são difíceis de serem encontradas...
  - átomos não são esferas rígidas
  - neutralidade local
  - tipo de ligação
    - ligações covalentes tendem a diminuir a distância interatômica



## Em resumo: Número de Coordenação

- Estrutura cristalina depende **muito** do número de coordenação: o número de vizinhos mais próximos, sejam eles íons ou átomos

Número de coordenação	Disposição dos íons em torno do íon central	Faixa da relação raio do cátion / raio do ânion	Geometria de coordenação
8	Vértices de um cubo	$\geq 0,732$	
6	Vértices de um octaedro	$\geq 0,414$	
4	Vértices de um tetraedro	$\geq 0,225$	
3	Vértices de um triângulo	$\geq 0,155$	
2	Linear	$< 0,155$	

*Geralmente o cátion tem menor raio e ânion tem maior raio*

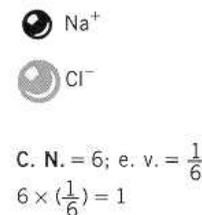
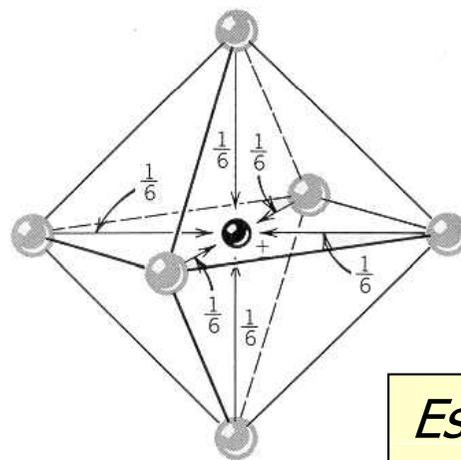


## REGRA 2

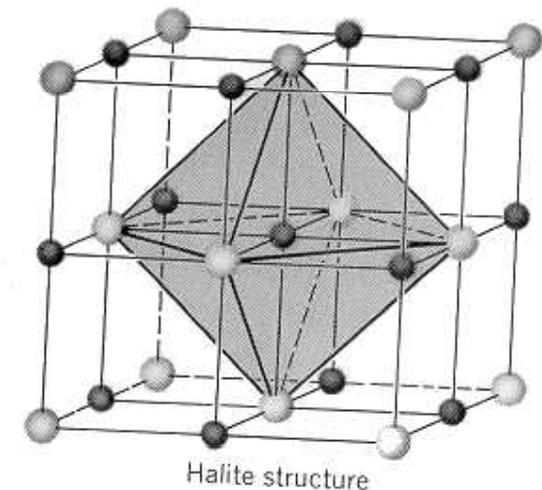
- Numa estrutura cristalina estável, os poliedros de coordenação se arranjam nas três dimensões de forma a preservar a neutralidade de carga local.
- Contribuição de cada íon =  $z / NC$ 
  - A carga contrária que cada íon "sente" é igual (em módulo) à sua própria carga.

$$\begin{aligned} r_{\text{Na}} &= 0,102\text{nm} \\ r_{\text{Cl}} &= 0,181\text{nm} \\ r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} &= 0,564 \end{aligned}$$

Regra 1:  
Coordenação  
Octaédrica

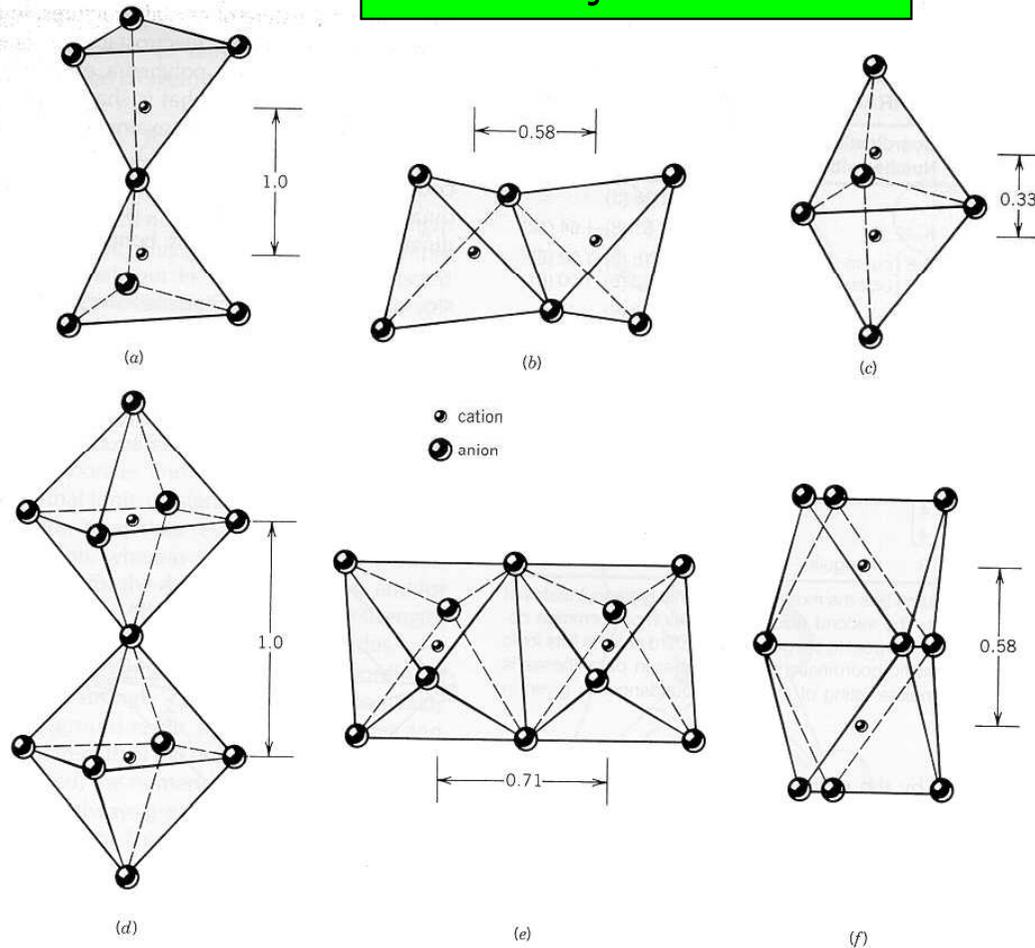


*Estrutura da Halita*  
(NaCl)





## Coordenação tetraédrica



## Coordenação octaédrica

## REGRA 3

- Os poliedros de coordenação “preferem”, em ordem de estabilidade, compartilhar vértices a compartilhar arestas, e compartilhar aresta a compartilhar faces inteiras.
  - Razão: aumento da distância entre cátions.



## REGRA 4

- A **Regra 3** torna-se tanto mais importante quanto menor é o número de coordenação e mais elevada é a valência do íon menor (que geralmente é o cátion).
  - Em cristais contendo diferentes cátions, aqueles com valência maior e menor número de coordenação tendem a não compartilhar poliedros com os outros, e, se isso ocorrer, as arestas dos poliedros se contraem (*para concentrar carga negativa entre os cátions*), e os cátions podem se deslocar de suas posições no centro dos poliedros na direção contrária à aresta ou face compartilhada (*para minimizar a repulsão entre os cátions*).



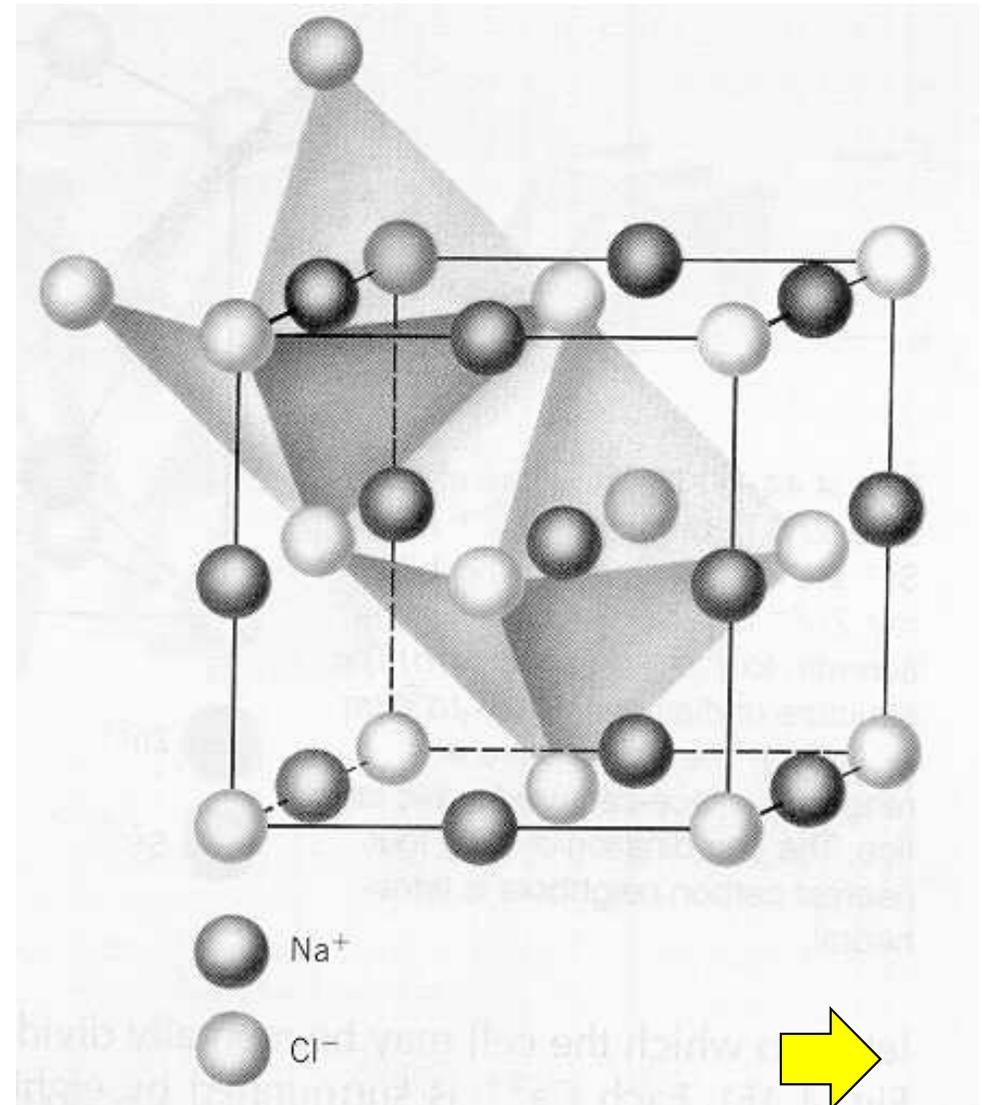
## REGRA 5

- Estruturas simples são sempre preferidas em relação a estruturas mais complicadas (...*"keep it simple"*...). Por exemplo:
  - Quando diferentes cátions de dimensões similares e de mesma valência estão presentes em um cristal, eles freqüentemente ocupam o mesmo tipo de sítio, porém distribuídos de forma aleatória, formando um tipo de "solução sólida".
  - No entanto, se esses diferentes cátions forem suficientemente distintos em dimensões e em valência, eles podem ocupar sítios com coordenações diferentes, aumentando a complexidade da estrutura.



# Exercício 1

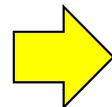
- a) Utilizando a figura ao lado, indique qual é o número de posições octaédricas ocupadas pelo sódio na célula unitária do NaCl (que tem estrutura CFC).
- b) Quais são as estequiometrias dos compostos que podem ter essa estrutura? Justifique sua resposta com base na figura ao lado.
- c) Qual a relação de raios iônicos que favorece esses compostos?





## Exercício 2

- Calcule a densidade do composto FeO supondo-o estequiométrico e sabendo que sua estrutura cristalina é igual à do sal de cozinha.
- Dados:
  - Raio iônico do  $\text{Fe}^{2+}$  = 0,077nm
  - Raio iônico do  $\text{O}^{2-}$  = 0,14 nm.
  - $A_{\text{Fe}}$  = 55,8 g/mol
  - $A_{\text{O}}$  = 16 g/mol





# Aplicação das Regras de Pauling

---

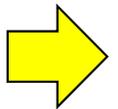
É possível prever a estrutura cristalina de um composto?

- Se o cátion é menor do que o ânion, o que frequentemente é o caso, podemos deduzir que ocorrerá um **empacotamento compacto (CFC ou HC) de ânions**.



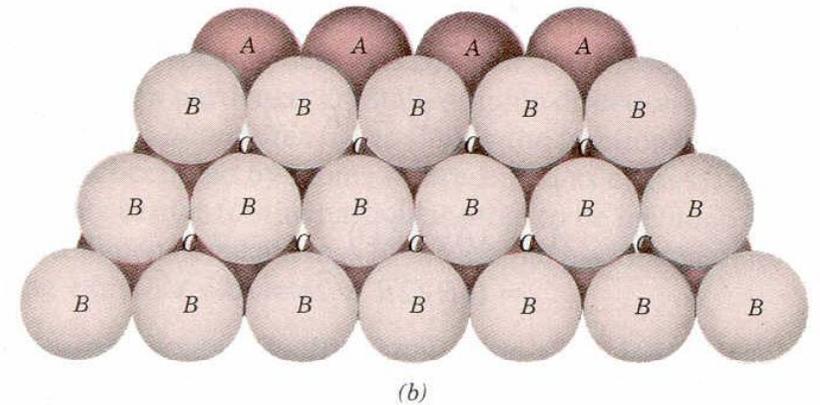
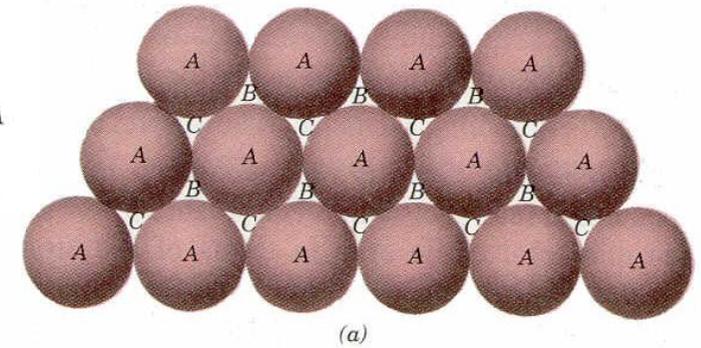
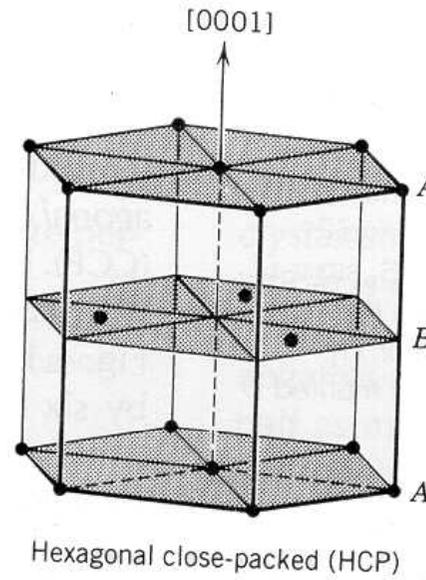
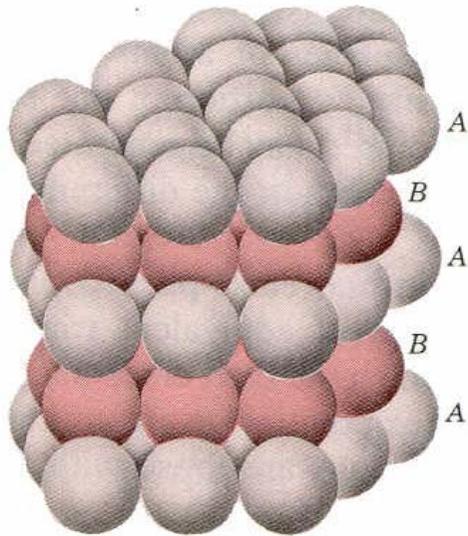
- Parte significativa dos compostos que formam as cerâmicas cristalizam em estruturas baseadas no **empacotamento compacto** de ao menos um dos elementos que os compõem.
  
- Os empacotamentos compactos:
  - CFC (*em inglês FCC*);
  - HC (*em inglês HCP*)

apresentam o mesmo **fator de empacotamento atômico** (0,74).





# Empacotamento HC (HCP)

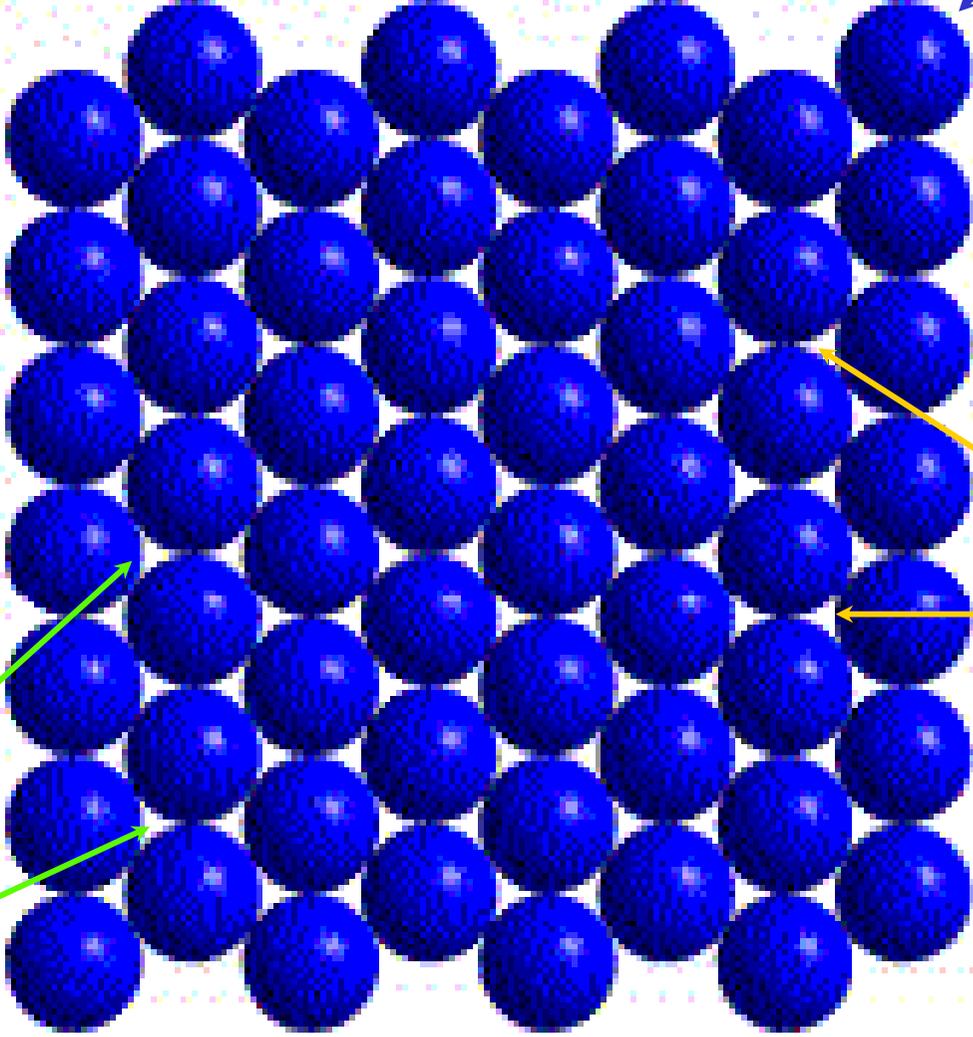


Posições C

Posições A

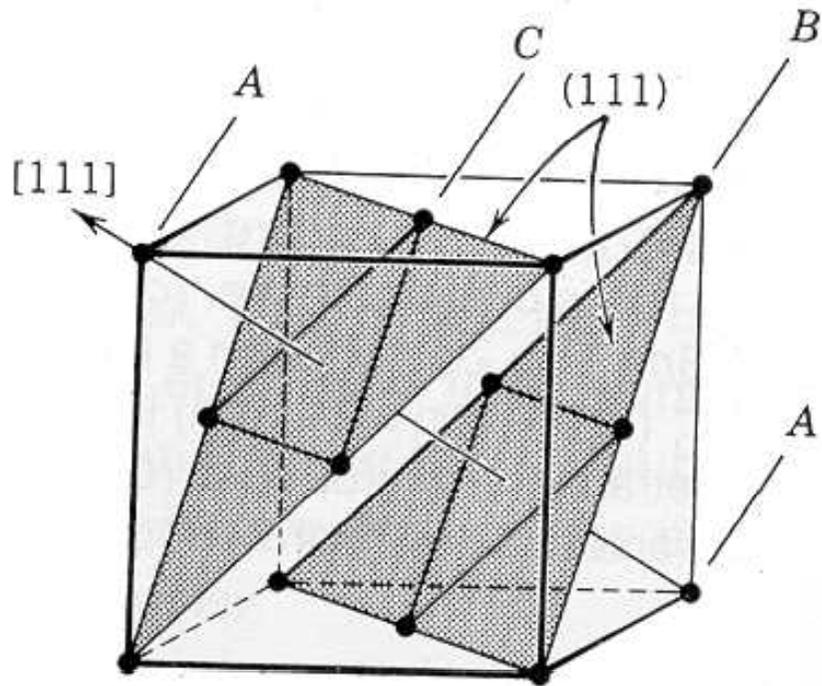
Posições B

Posições C

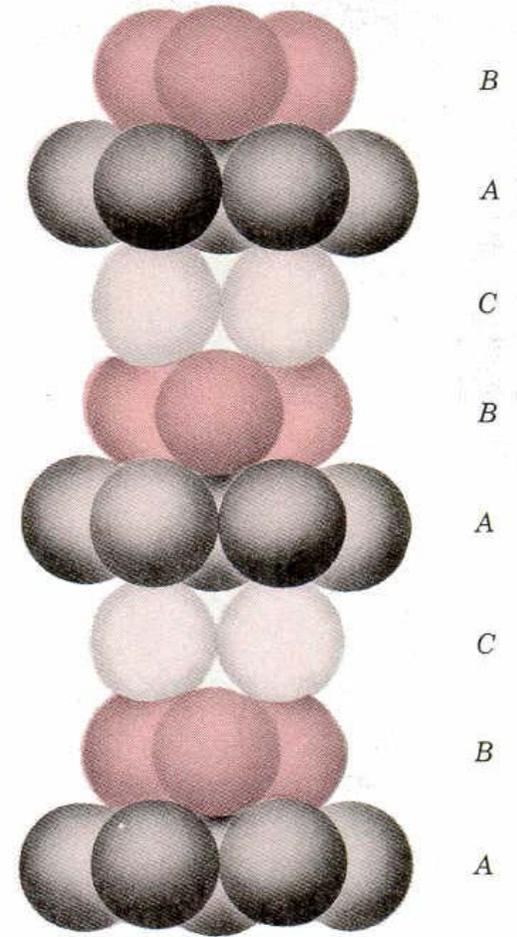
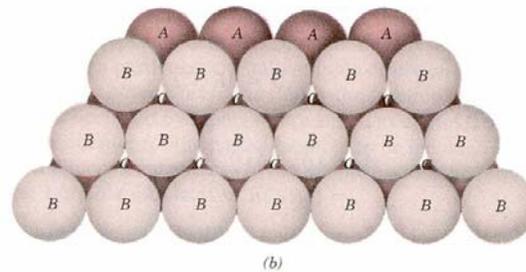
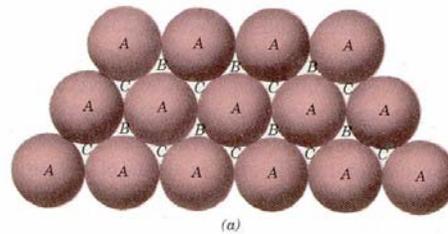
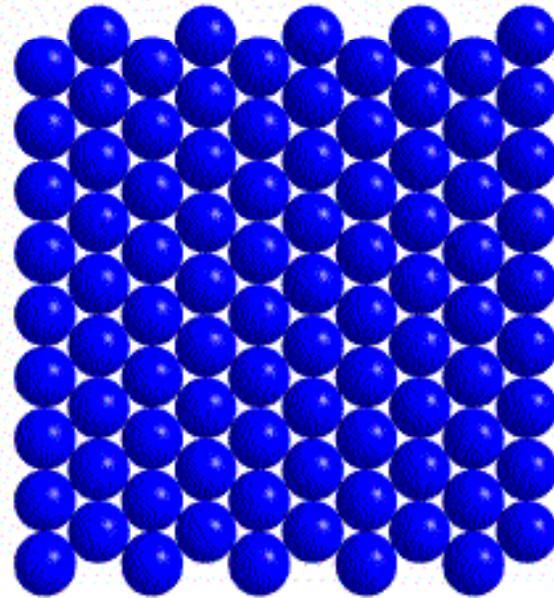




# Empacotamento CFC (FCC)



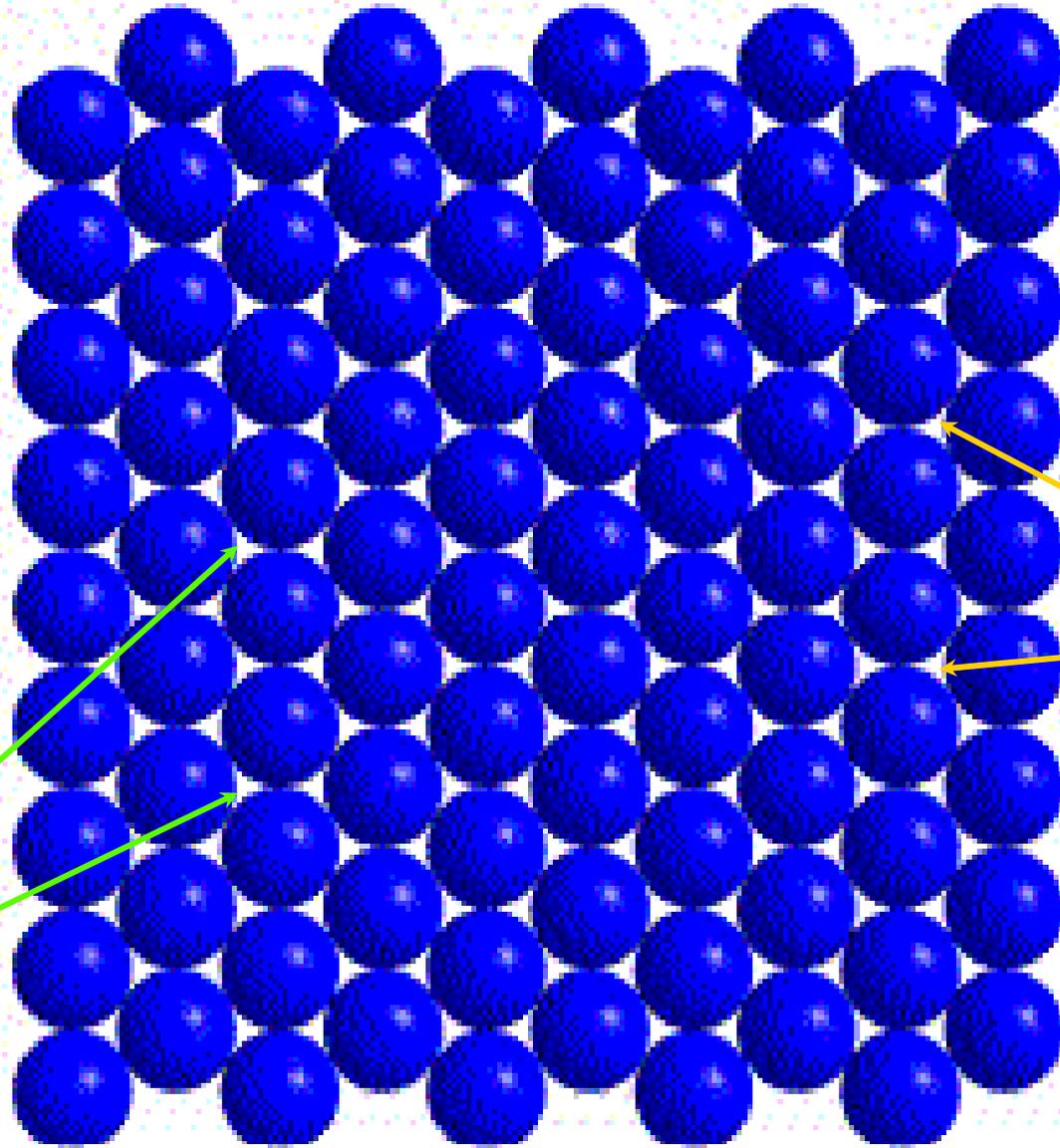
Cubic close-packed (CCP)



Posições A

Posições B

Posições C





## É possível prever a estrutura cristalina de um composto?

- Se o cátion é menor do que o ânion, o que frequentemente é o caso, podemos deduzir que ocorrerá um empacotamento compacto (CFC ou HC) de ânions.
- A relação (raio do cátion / raio do ânion) nos ajuda a decidir quais **posições intersticiais** serão ocupadas;
  - as mais comuns de serem ocupadas são as posições octaédricas e tetraédricas.
- A seguir, tendo em mente a relação existente entre o número de posições intersticiais disponíveis nos empacotamentos CFC e HC, devemos examinar a estequiometria do composto.
  - Por exemplo, num óxido metálico do tipo MO, temos uma relação estequiométrica 1:1 entre cátion (M) e ânion (O).
  - Como a relação entre posições nos empacotamentos compactos e posições intersticiais octaédricas também é 1:1, caso a relação entre os raios for favorável à coordenação octaédrica, essa será a preferida, e todas as posições intersticiais octaédricas serão ocupadas.

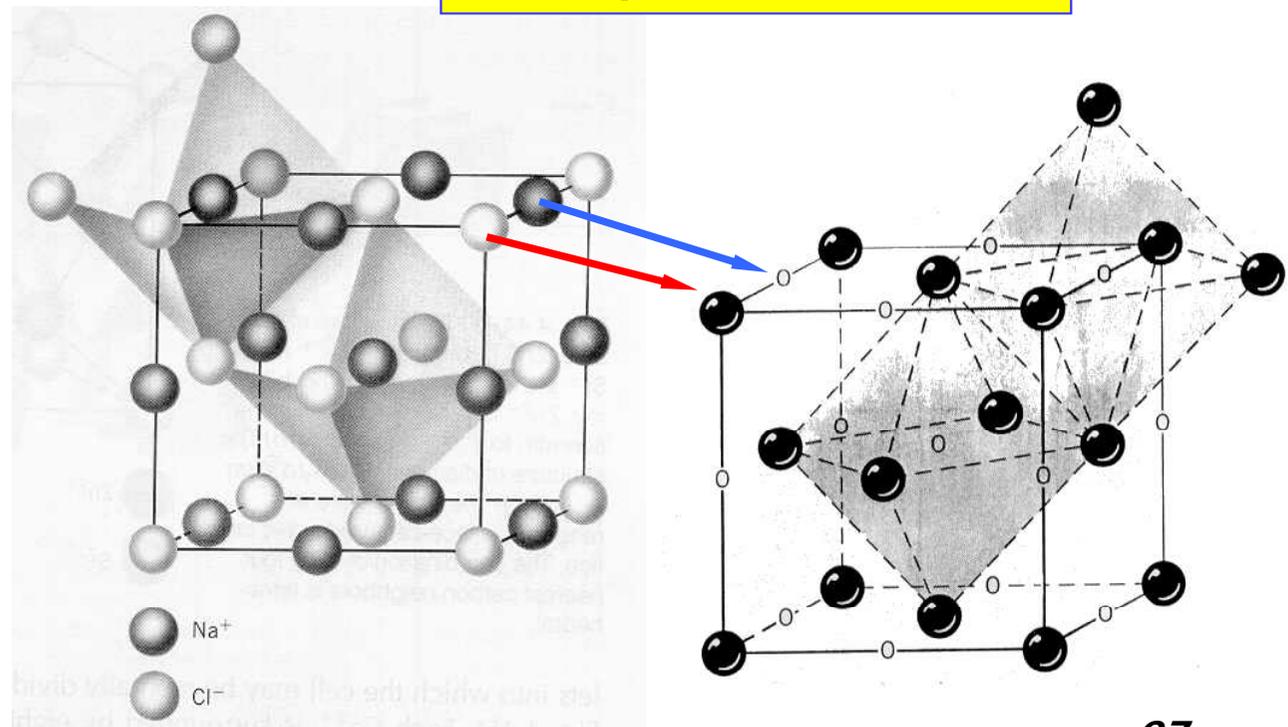


# SAL DE ROCHA (NaCl) : baseada em CFC

Haletos	Óxidos	Sulfetos
<u>LiF</u> , LiCl, LiBr, LiI, NaF, <u>NaCl</u> , NaBr, NaI, KF, <u>KCl</u> , KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI	<u>MgO</u> , <u>CaO</u> , <u>SrO</u> , BaO, <u>NiO</u> , <u>CoO</u> , <u>MnO</u> , <u>PbO</u>	MgS, CaS, MnS, PbS,

Estequiometria 1:1

- Compostos baseados no empacotamento CFC → posições **octaédricas ocupadas**; posições **tetraédricas vazias**



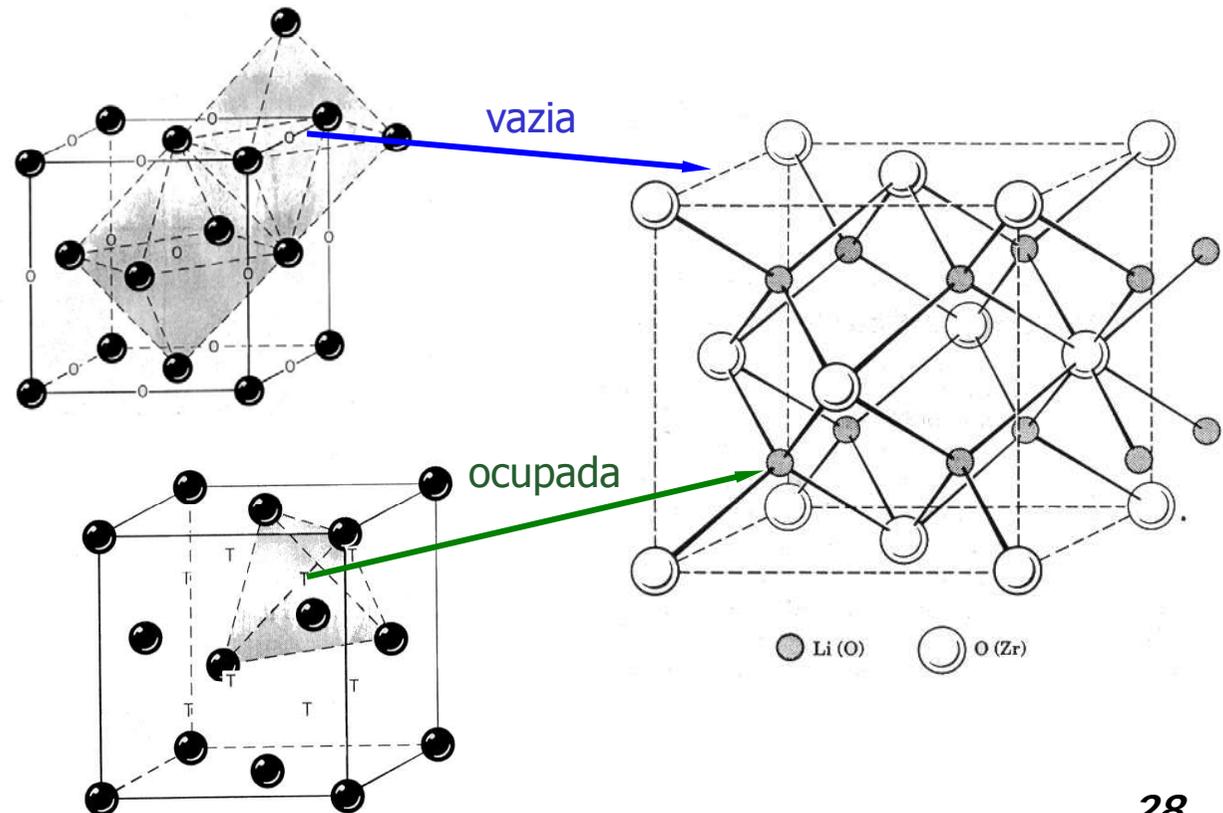


# FLUORITA ( $MX_2$ ) E ANTI-FLUORITA ( $M_2X$ )

- Compostos baseados no empacotamento CFC → posições **tetraédricas ocupadas**; posições **octaédricas vazias**
- Fluorita : ânions nas posições tetraédricas, e cátions formando empacotamento CFC; Antifluorita : posições dos íons invertidas → posições com coordenações diferentes.
- **COMPOSTOS** :  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  ( *antifluorita* );  $ZrO_2$ ,  $UO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $CaF_2$  ( *fluorita* )

Estequiometrias  
1:2 ou 2:1

	Fluorita	Antifluorita
CÁTION	NC = 8	NC = 4
ÂNION	NC = 4	NC = 8





# É possível prever a estrutura cristalina de um composto?

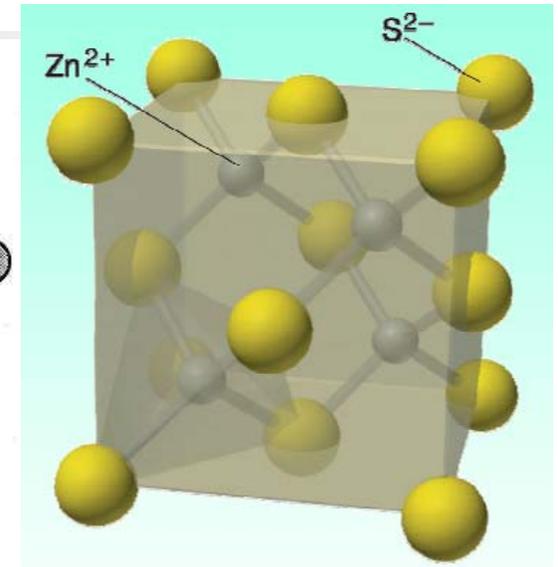
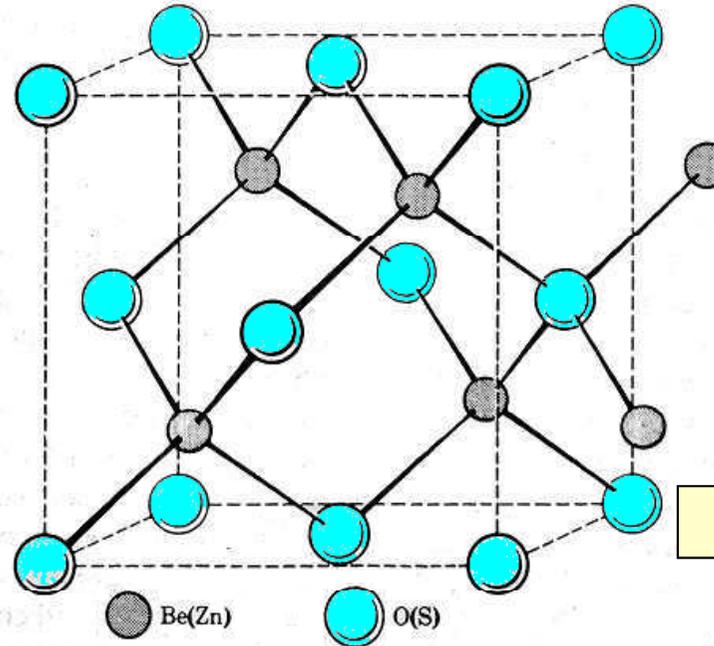
- ... devemos examinar a estequiometria do composto.
  - Ainda o exemplo do óxido metálico do tipo MO: se, no entanto, a relação entre os raios for favorável a uma coordenação tetraédrica, somente metade das posições intersticiais tetraédricas será ocupada para respeitar a estequiometria, uma vez que a relação entre posições nos empacotamentos compactos e posições intersticiais tetraédricas é 1:2.
- No caso de não haver a ocupação de todas as posições intersticiais disponíveis, todas as posições que serão “preenchidas” devem ser ocupadas de forma a maximizar a separação entre os cátions, devido à repulsão eletrostática.



# ESFALERITA ( "Zincblende" )

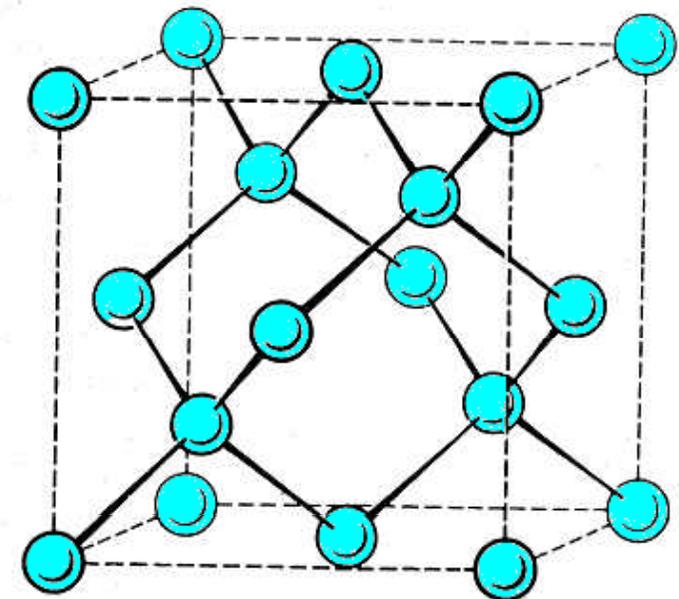
Estequiometria 1:1

- Cátions ocupam apenas a metade das posições tetraédricas → cátions pequenos tem "maior estabilidade" em coordenação tetraédrica
- Cátions e ânions tem coordenação tetraédrica
- Tetraedros compartilham vértices
- COMPOSTOS
  - óxidos e sulfetos (ZnO, ZnS, BaO);
  - SiC;
  - compostos semicondutores III-V, de forte caráter covalente (GaAs, CdS, GaP, InSb)
- Derivativo da estrutura do diamante



Estrutura da esfalerita (ZnS)

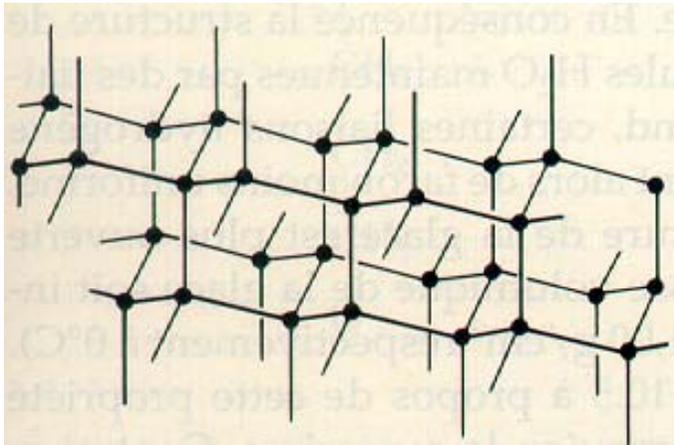
Estrutura do diamante



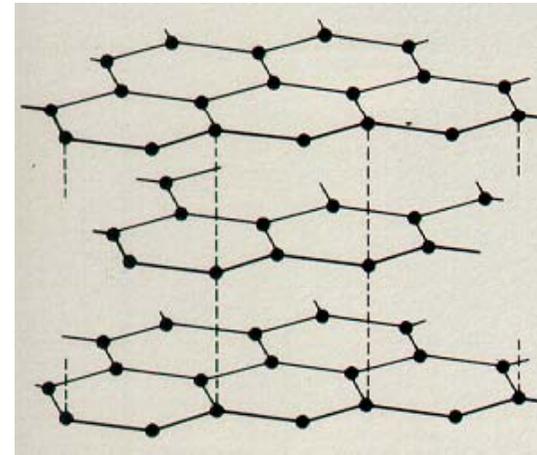


# PMT 2100: Alotropia e Polimorfismo

- **POLIMORFISMO:** fenômeno no qual um sólido cristalino pode apresentar mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura e da pressão (por exemplo, o dióxido de silício  $\text{SiO}_2$ , que pode apresentar-se nas formas de quartzo, cristobalita e tridimita).
- **ALOTROPIA:** polimorfismo em elementos puros.  
*Exemplo:* o diamante e o grafite são constituídos por átomos de carbono arranjados em diferentes estruturas cristalinas.



Diamante  
Hibridização  $\text{sp}^3$



Grafite  
Hibridização  $\text{sp}^2$



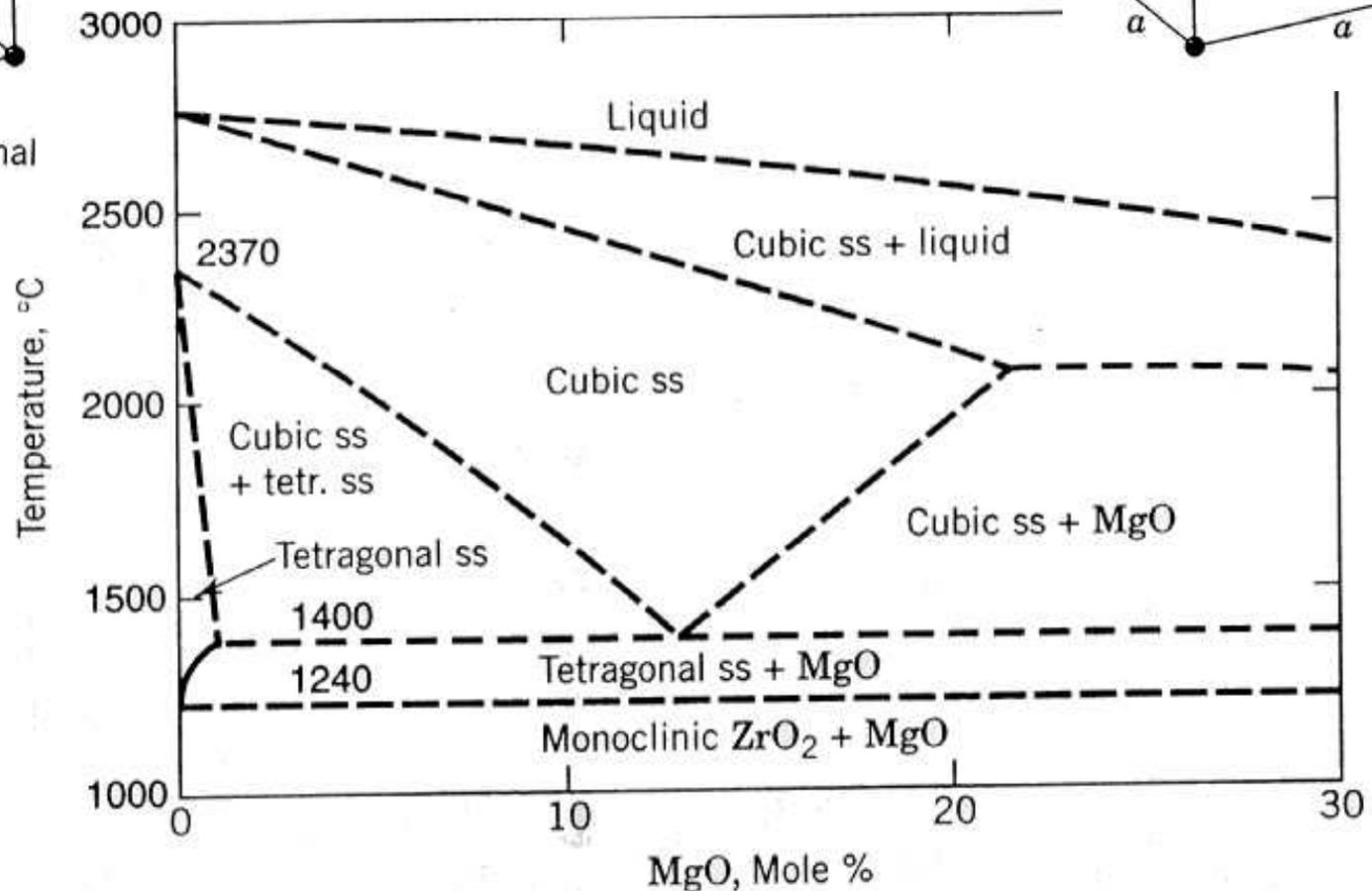
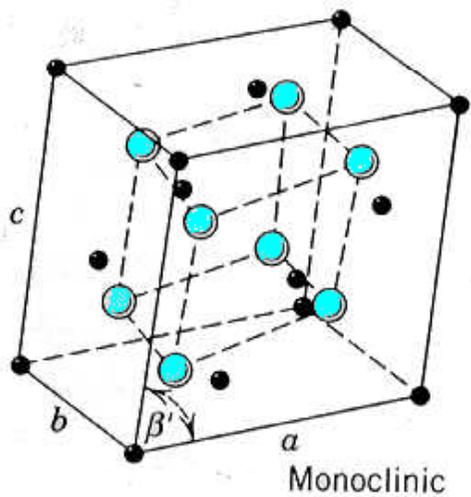
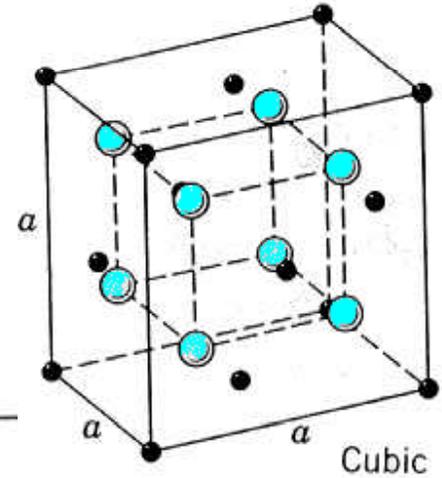
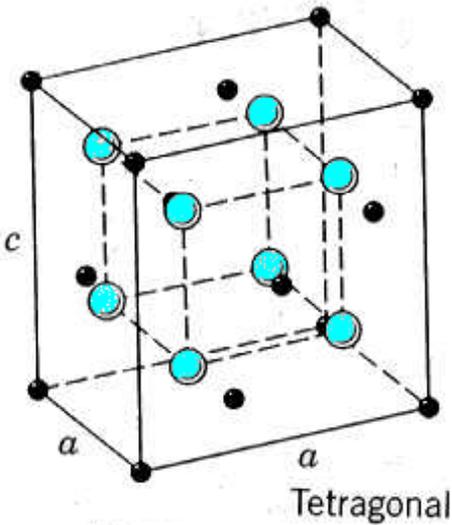
# POLIMORFOS

- **POLIMORFISMO** : transformações entre as fases podem ocorrer simplesmente através de deslocamentos de átomos (= *displacive transformations* ).
- Fases polimorfas podem apresentar simetria cristalina diferente e diferenças entre distâncias interatômicas e entre planos cristalinos, **MAS** *fases polimorfas tem sempre a mesma coordenação de cátions e de ânions.*
  - os três polimorfos do zircônio ( $ZrO_2$  ): cúbico, tetragonal, monoclinico;



# Polimorfismo da zircônia

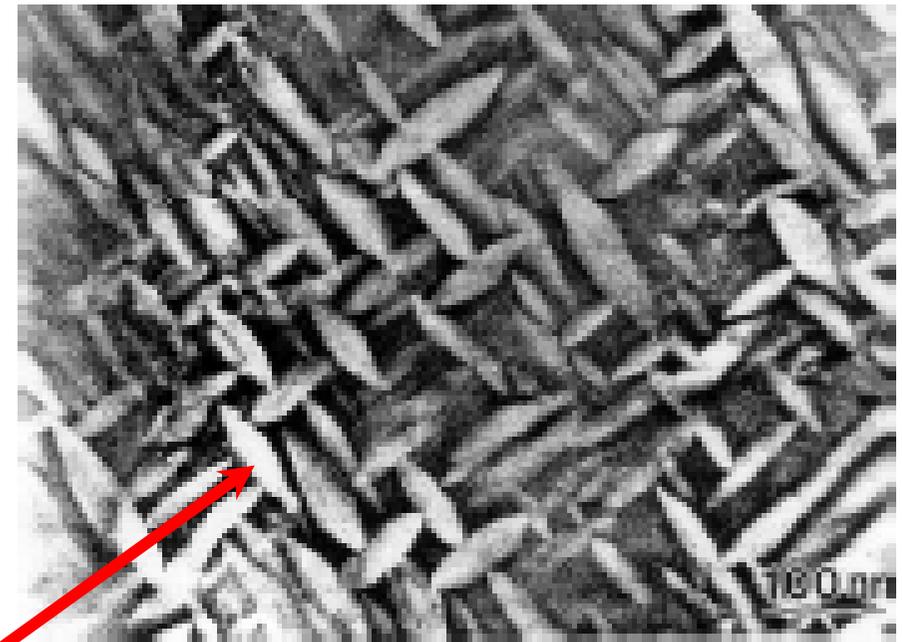
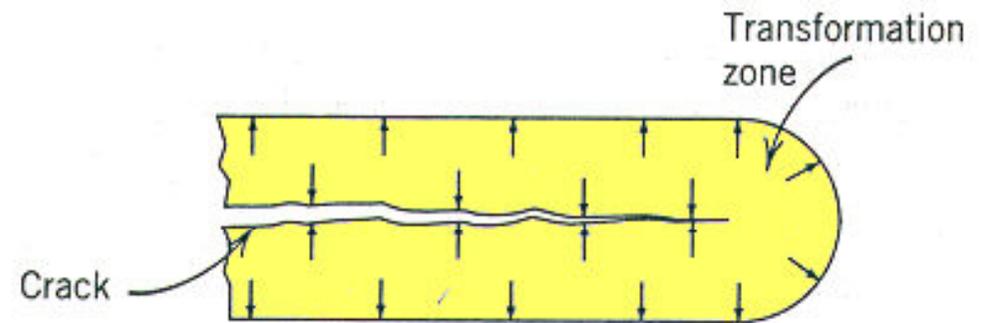
" Transformation toughening "  
→ Transformação de tetragonal a monoclinico envolve expansão volumétrica de 4,7%





# TTZ (*Transformation-Toughened Zirconia*)

- A transformação de fase tetragonal - monoclínica é a base para a “*transformation toughening*”.
- A zircônia parcialmente estabilizada (dopada com Mg) consegue manter a estrutura [tetragonal+cúbica] na temperatura ambiente.
- O corpo da peça é formado de uma matriz da fase cúbica na qual estão imersas partículas da fase tetragonal,
- Quando uma trinca se propaga, há concentração de tensão na sua ponta (vide aula 4). Isso induz a transformação da fase tetragonal para monoclínica, acompanhada por expansão volumétrica, que diminui a concentração de tensão, dificultando a propagação da trinca.



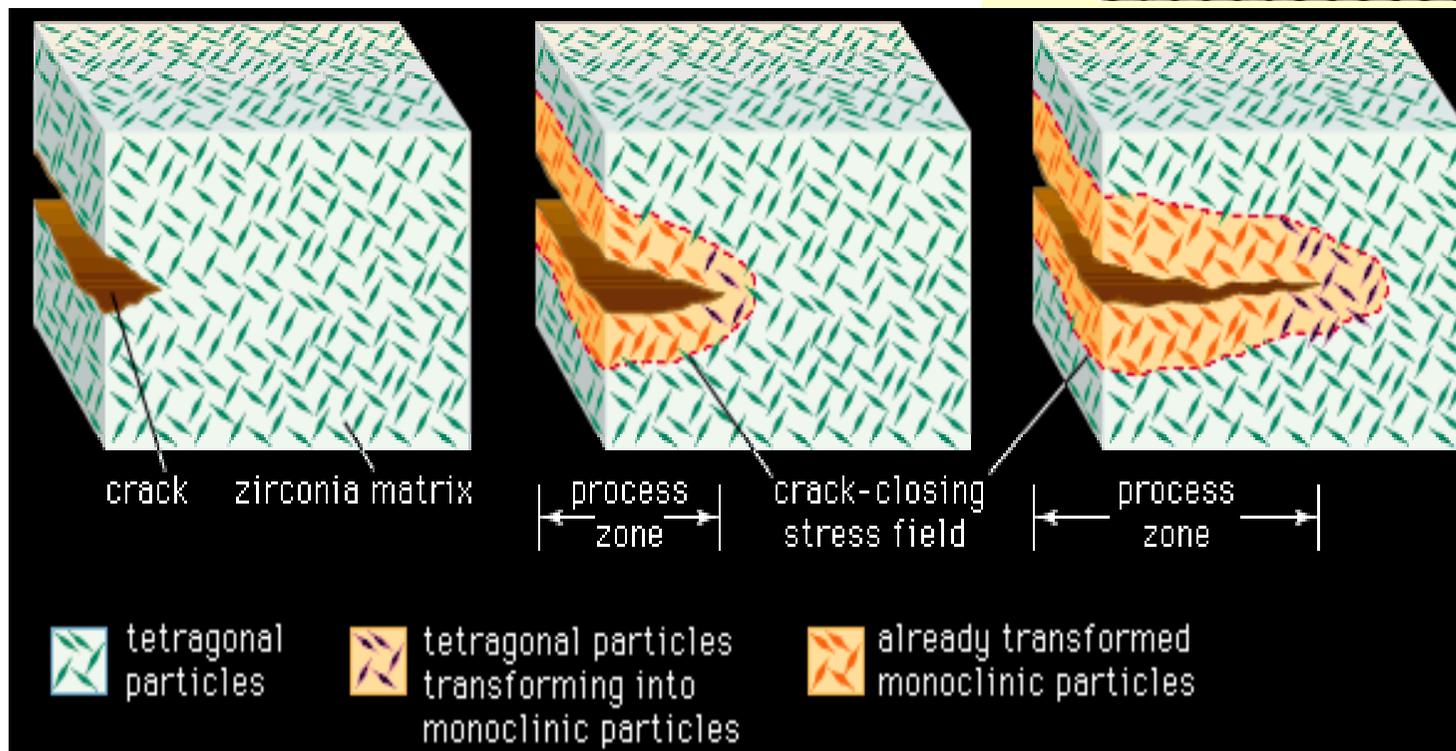
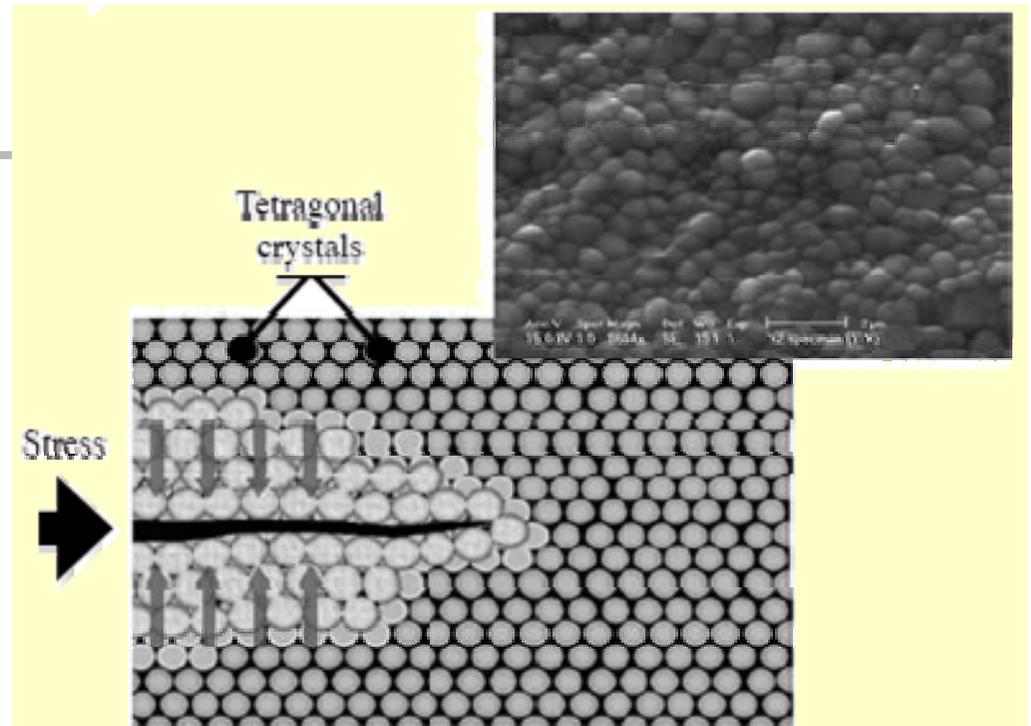
Cristais da fase tetragonal,  
imersos numa matriz da fase cúbica

Fig. 2.16. Microstructure of one form of transformation-toughened zirconia. Source: David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, New York, 1992.



# TTZ

(Transformation-Toughened Zirconia)

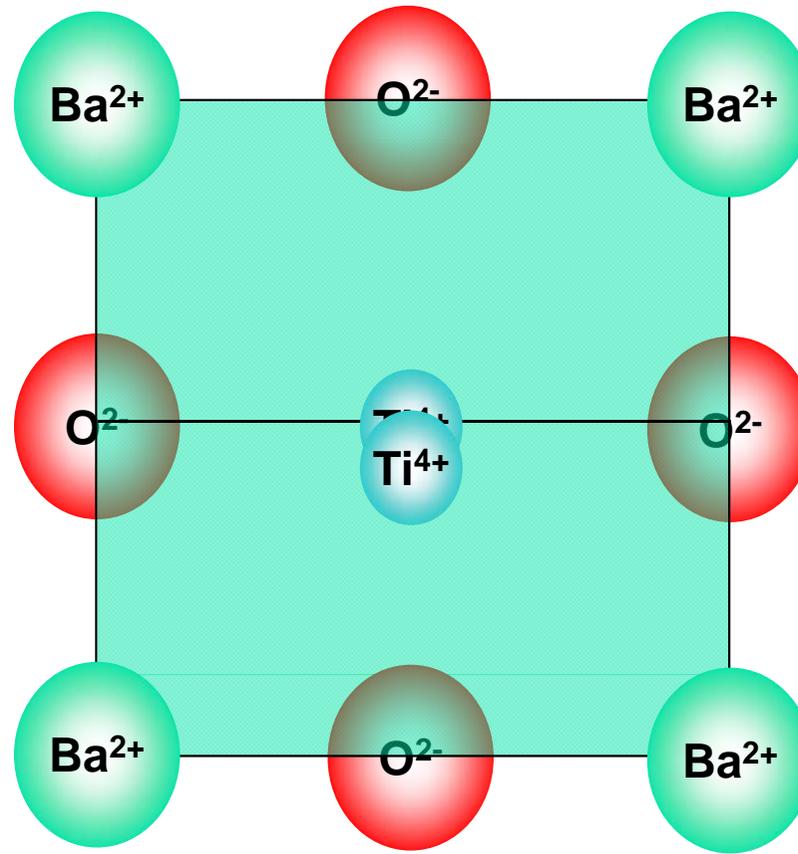




# Polimorfismo

- **POLIMORFISMO DE EMPACOTAMENTO:** transformações entre as fases podem ocorrer simplesmente através de deslocamentos de átomos (= *displacive transformations*).

## Titanato de Bário - $\text{BaTiO}_3$

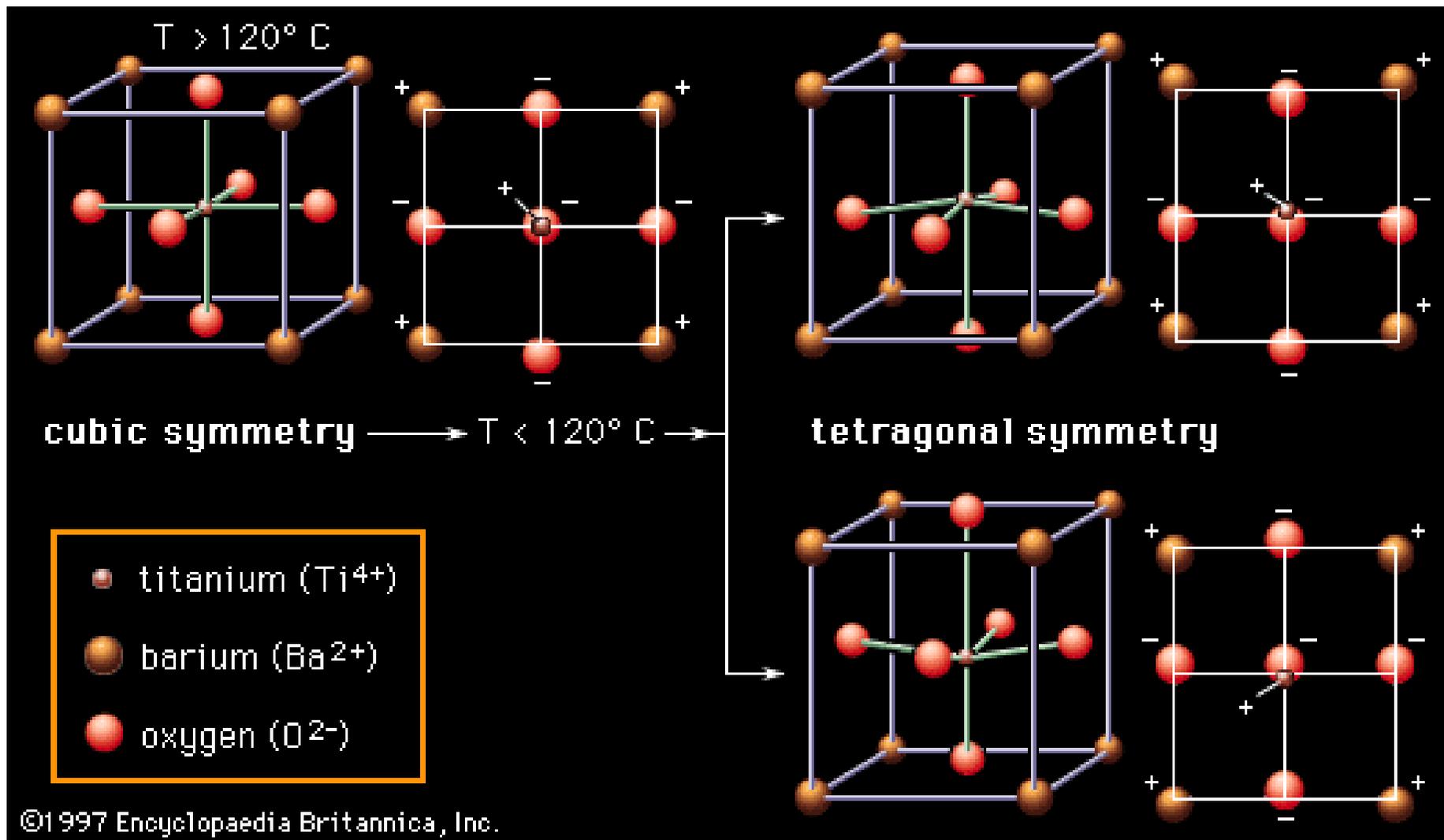


Cúbico ( $T > 120^\circ \text{C}$ )

Tetragonal ( $T < 120^\circ \text{C}$ )

# Polimorfismo

## Titanato de Bário - $\text{BaTiO}_3$





Fim da 1ª parte



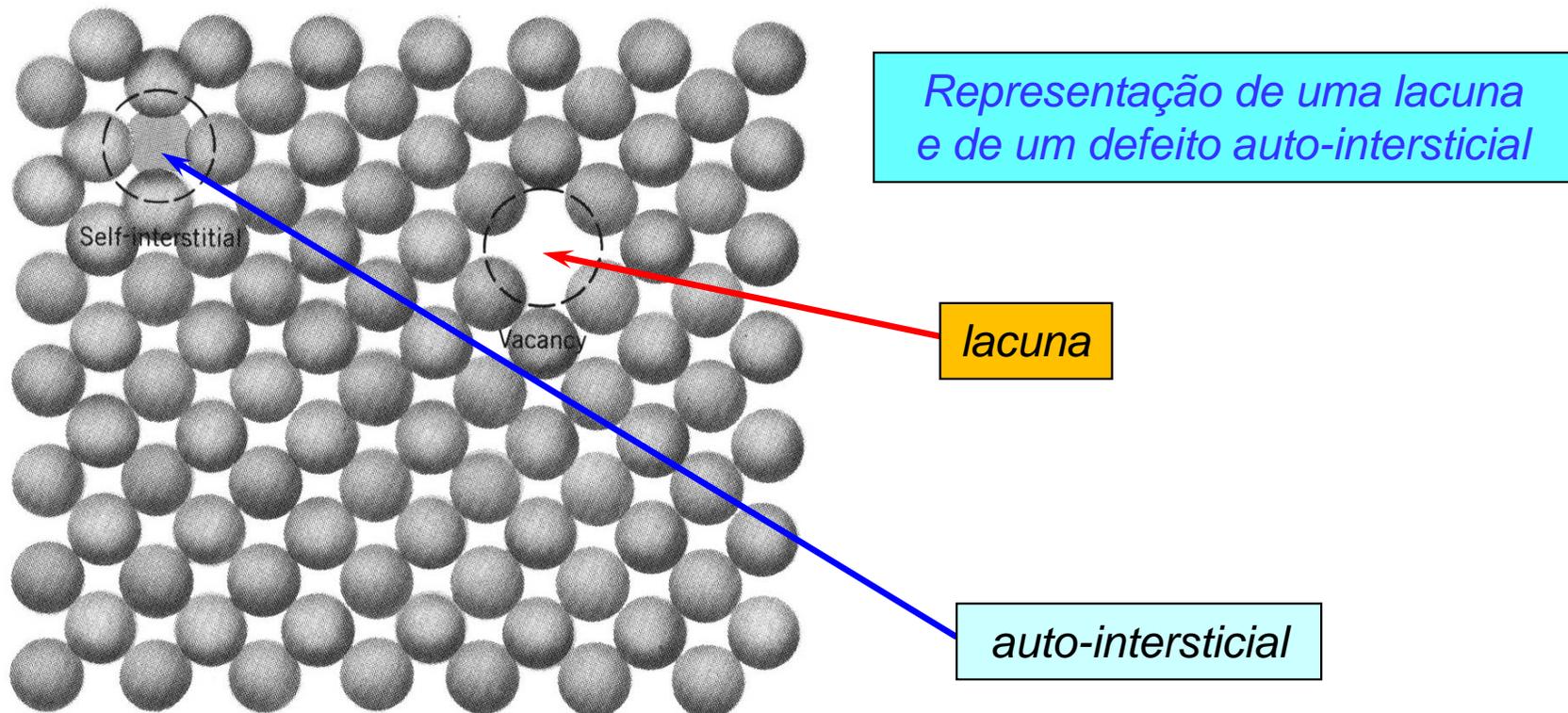
# Defeitos cristalinos

- Existem defeitos que são observados na escala abaixo de 1 nm
  - Defeitos puntiformes
    - Lacunas
    - Auto-intersticiais
    - Schottky
    - Frenkel
  - Não-estequiometria
- As discordâncias são praticamente imóveis na  $T_{amb}$  → comportamento frágil.



# Defeitos puntiformes : Lacunas e Auto-Intersticiais

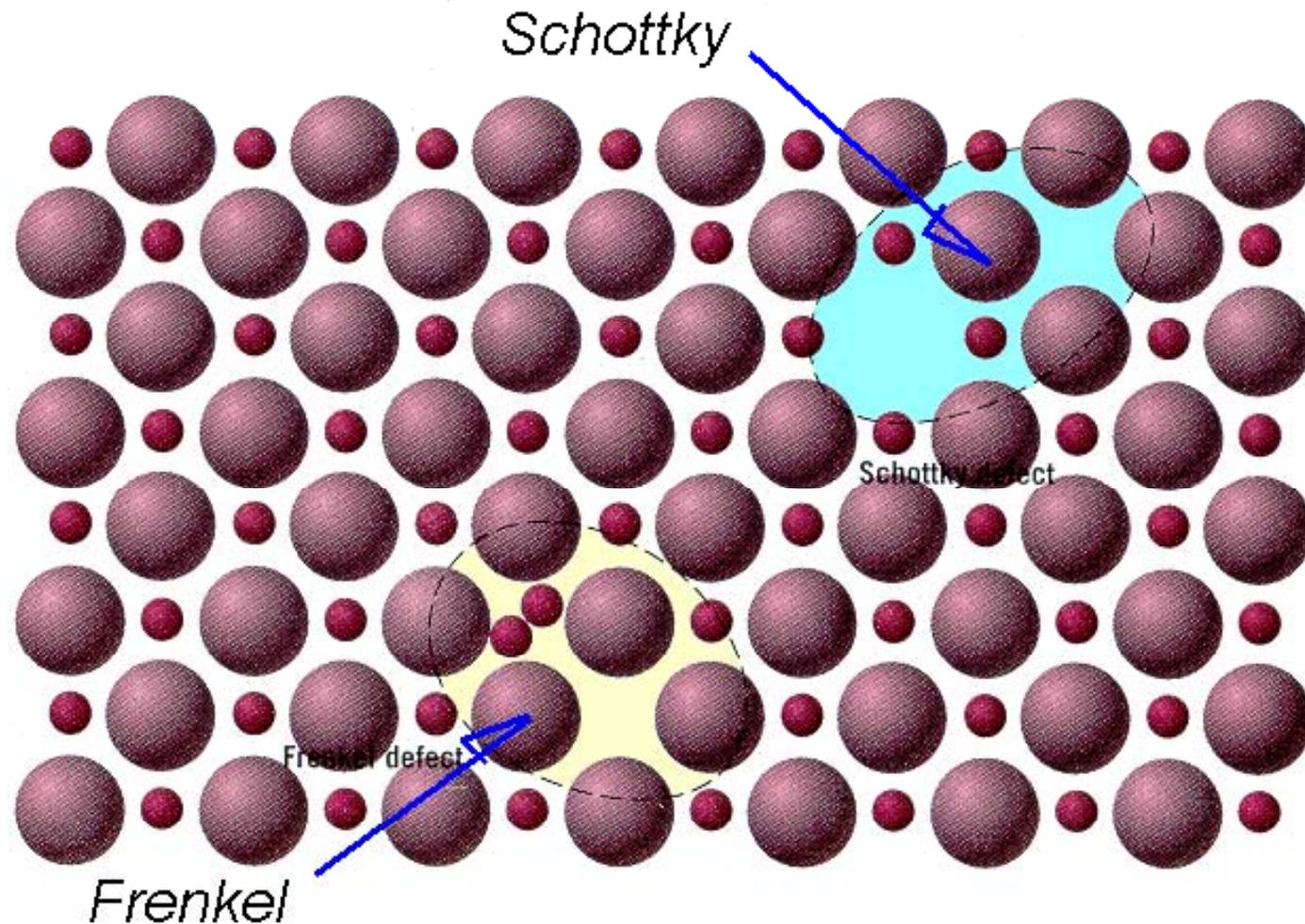
- Auto-intersticial: é um átomo que ocupa um interstício da estrutura cristalina.
- Os defeitos auto-intersticiais causam uma grande distorção do reticulado cristalino a sua volta.





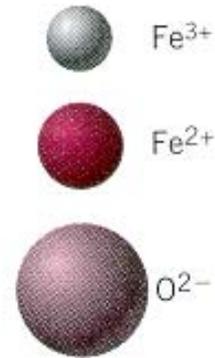
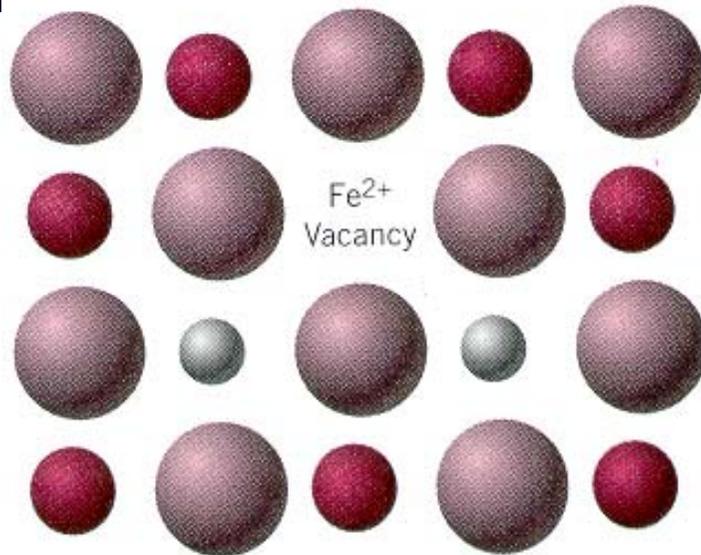
# Defeitos puntiformes em sólidos iônicos

- A *neutralidade elétrica* tende a ser respeitada.
- Defeito de Schottky : lacuna aniônica + lacuna catiônica
- Defeito de Frenkel : cátion intersticial + lacuna catiônica

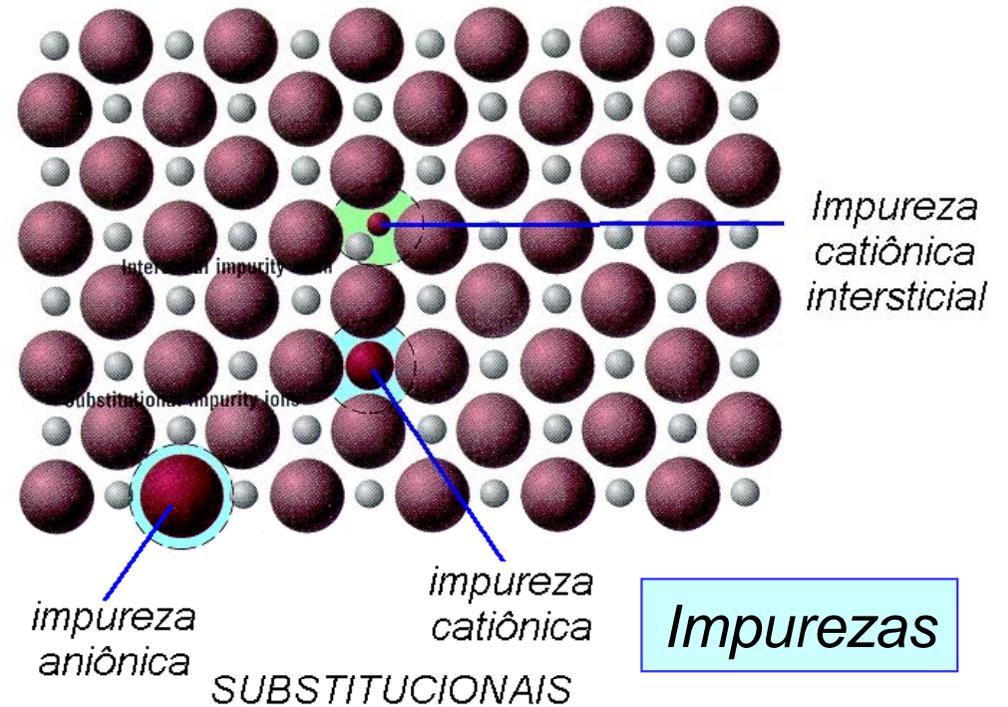




# Defeitos puntiformes em sólidos iônicos



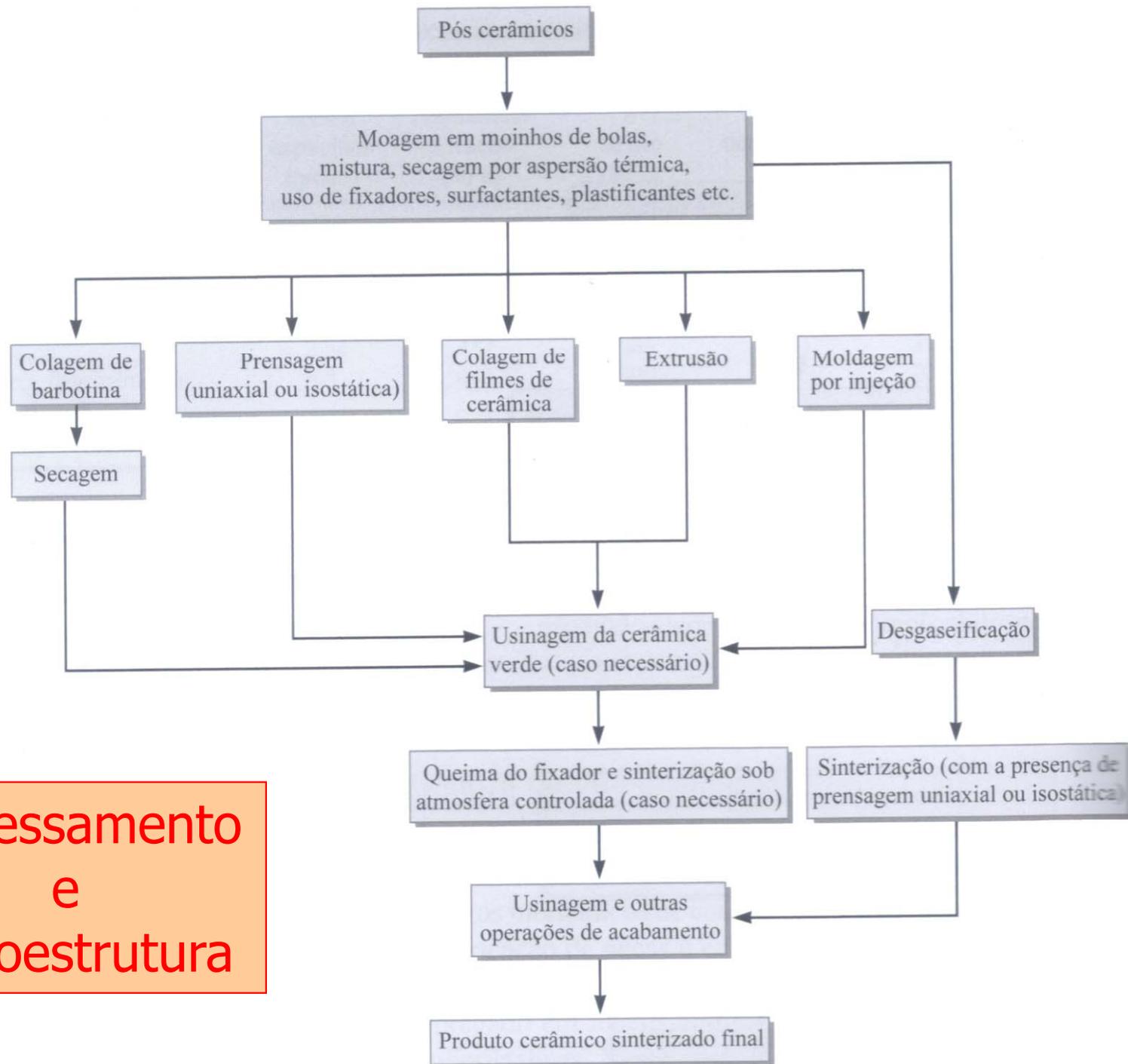
**Não-estequiometria**





# Processamento e Microestrutura

- Principais etapas do processamento de cerâmicas (cristalinas):
  - Conformação
    - A seco
    - Úmida
  - Secagem
  - Sinterização (queima)



**Processamento  
e  
Microestrutura**

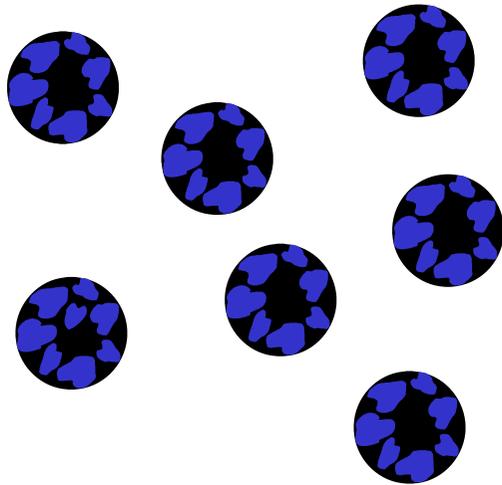
Figura 15-2 Técnicas para processamento de cerâmicas avançadas.



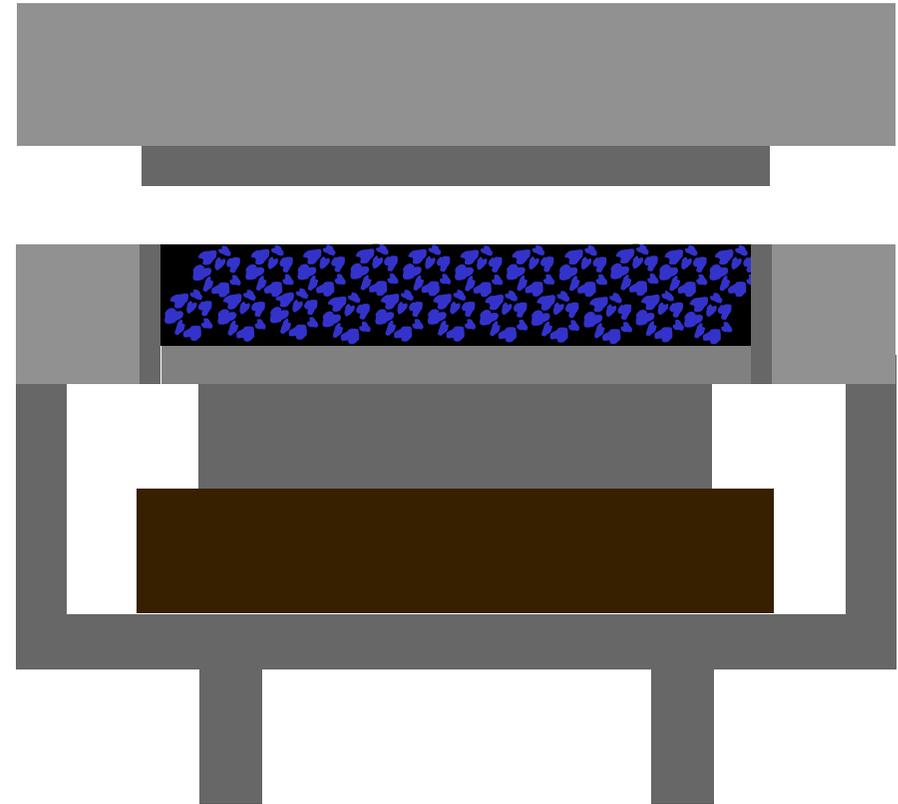
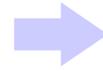
# Conformação

- Na conformação por compactação:
  - Materiais cerâmicos não são plásticos à temperatura ambiente.
  - Função da compactação é aproximar as partículas dando forma à peça.
  - A porosidade do compacto depende da forma das partículas de matéria-prima e da sua distribuição granulométrica.

## Prensagem: enchimento do estampo da prensa

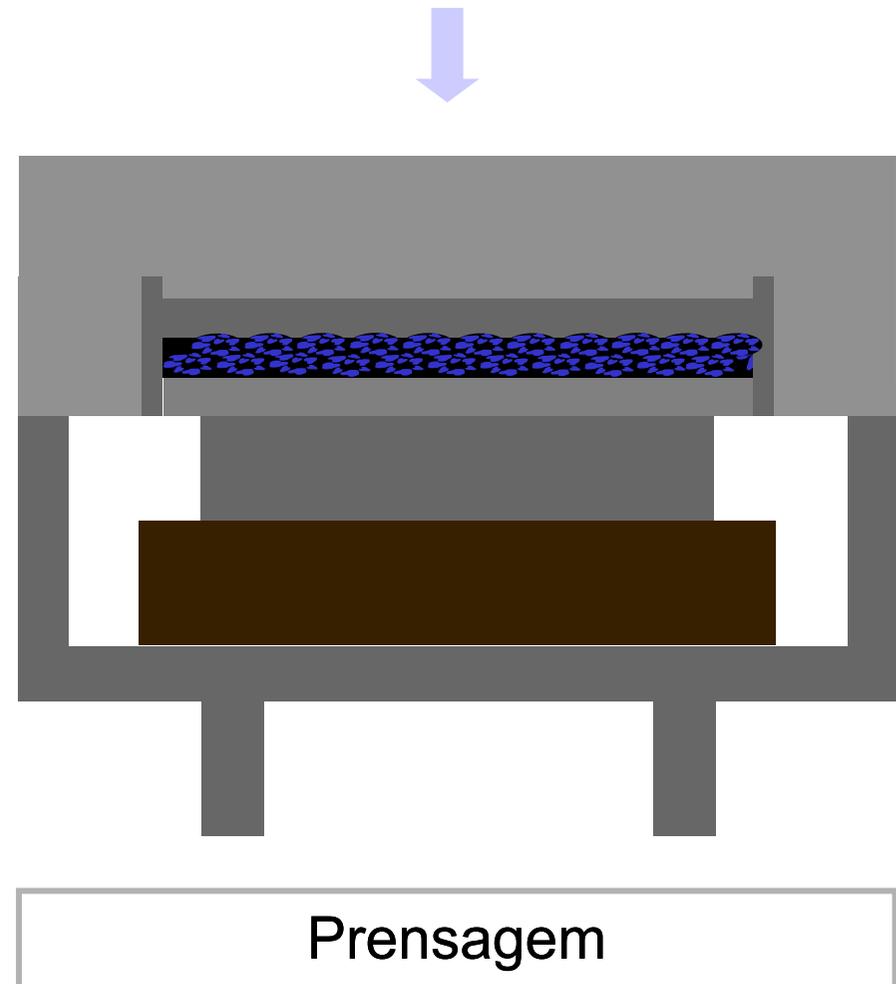


Granulado



Enchimento de pó granulado

## Prensagem: enchimento do estampo da prensa



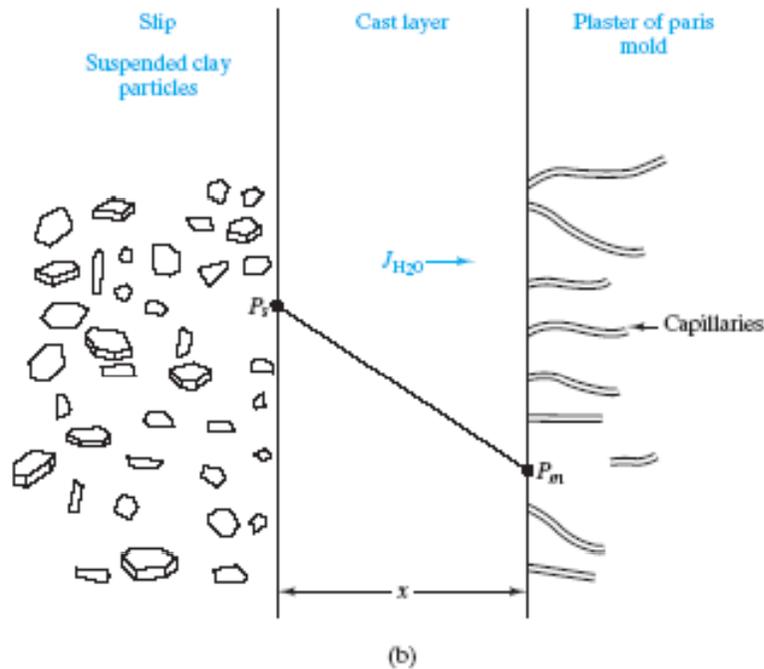
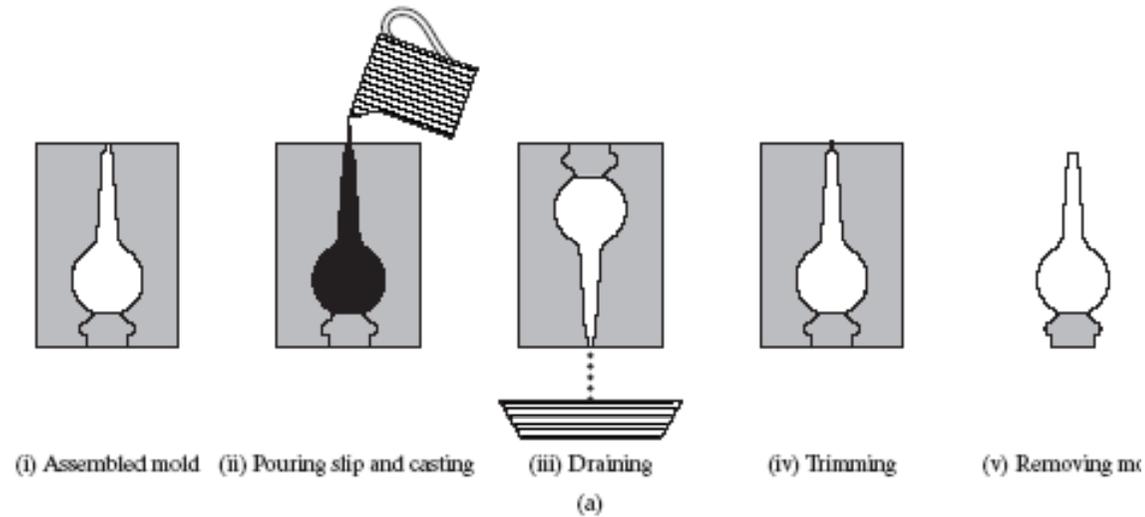


# Prensagem Uniaxial





# Conformação: colagem



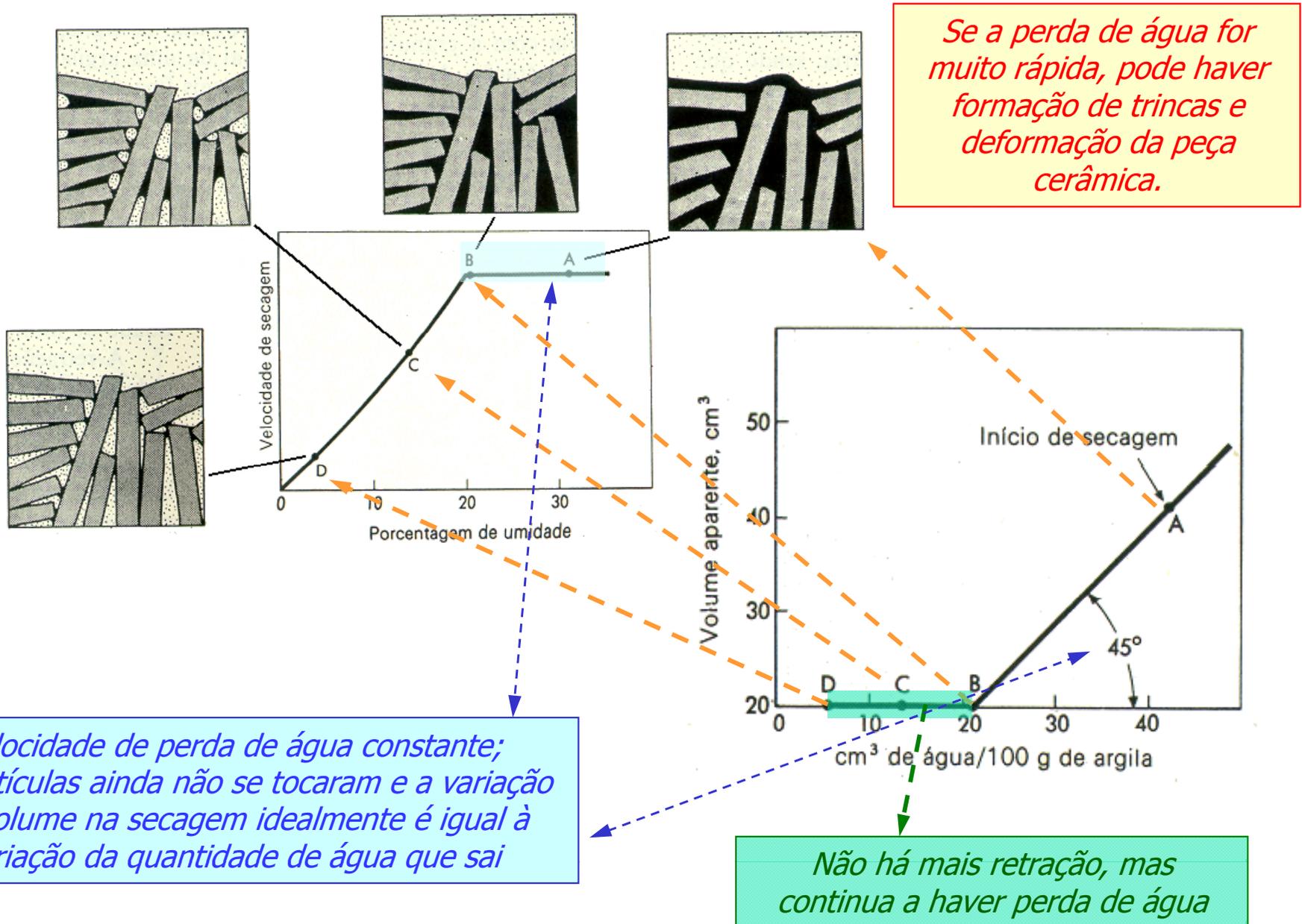


# Secagem

- Durante a secagem:
  - O processo de conformação vai afetar o processo de secagem
    - maior ou menor porcentagem de água
  - Trincas podem ser formadas devido a retrações que geralmente ocorrem durante a secagem.
  - Velocidade de perda de água, se não for controlada de forma adequada, pode levar a defeitos.
  - A geometria do corpo cerâmico pode afetar o processo de secagem.



# Perda de Água e Retração na Secagem





# Densificação

---

- Densidade aparente do pó :  $<50\%$
- Densidade a verde do compactado: 60-70%
- Densidade do sinterizado: 90-95%
  
- Em peças de alto desempenho, a densidade do material sinterizado pode chegar a valores próximos de 100%



# “Queima” e Sinterização

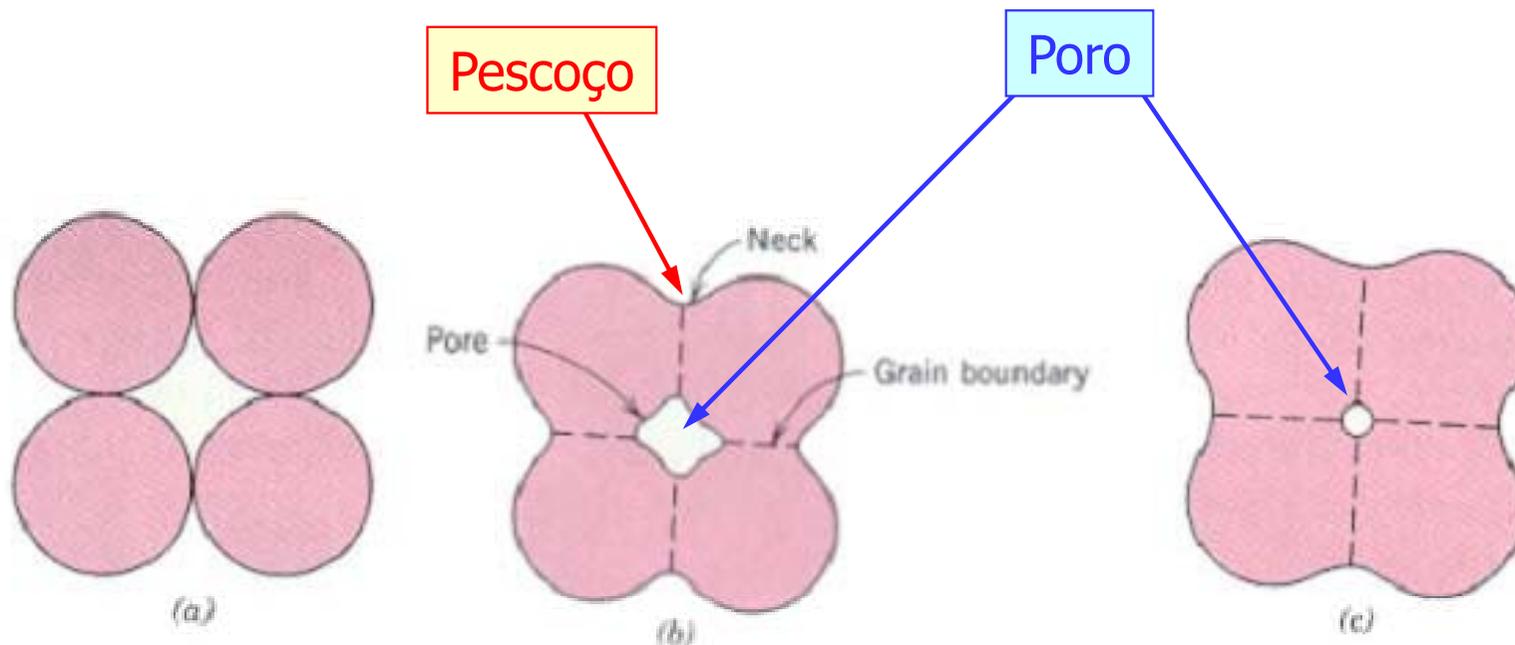
- A **sinterização** é um fenômeno que acontece durante o processo de “queima”:
  - estabelecimento de junções (com ligações químicas primárias) entre partículas submetidas a altas temperaturas, por meio de processos de difusão (em volume e/ou em superfície), sem que necessariamente haja fusão.
- Ao longo da **sinterização** podem ocorrer:
  - Redução da área específica, redução do volume aparente e redução da porosidade → **densificação**
  - **Aumento da resistência mecânica.**
- A forma final de um corpo sinterizado depende da sua variação dimensional (normalmente contração) durante a sinterização.
  - O acerto nas dimensões corretas do corpo conformado, é realizado *ANTES* da sinterização, de modo a se obterem dimensões corretas *DEPOIS* da etapa de sinterização. Depende do conhecimento das variações dimensionais que ocorrem durante a sinterização.



# Sinterização em estado sólido

- Alguma porosidade sempre pode permanecer após o término da sinterização, na forma de poros *abertos* ou *fechados*.
- Certas aplicações exigem a existência de porosidade, aberta ou fechada:
  - Filtros: porosidade aberta
  - Catalisadores: porosidade aberta
  - Tijolos isolantes térmicos: porosidade fechada.

**Força Motriz:  
redução de energia de superfície**

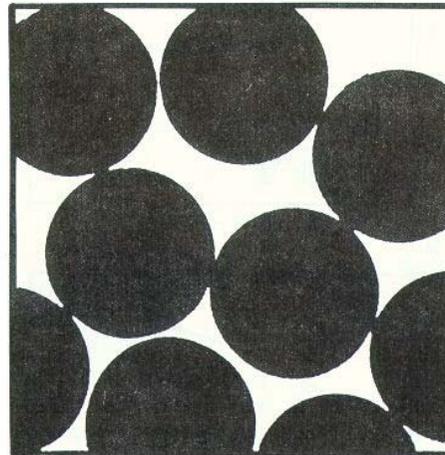




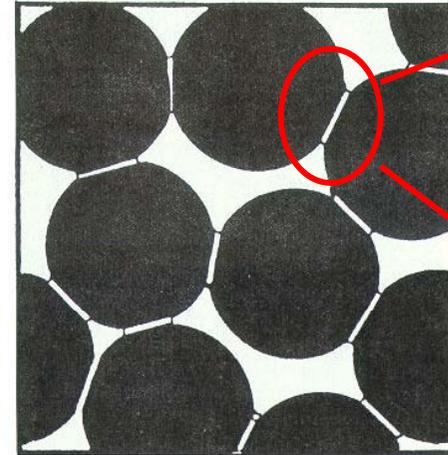
# Sinterização

Força Motriz:  
redução de energia superficial

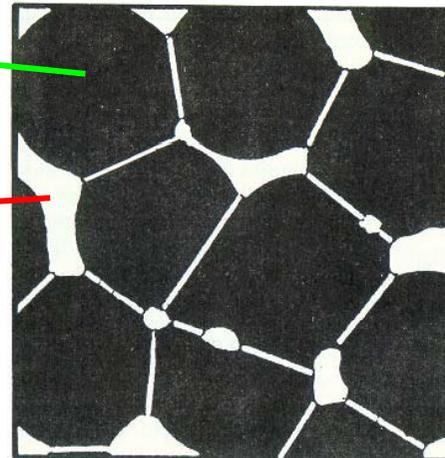
Formação de "pescoço"



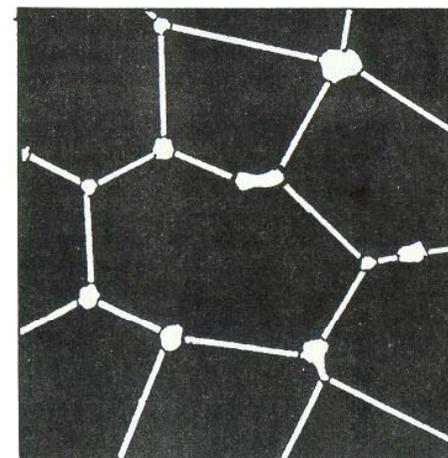
(a)



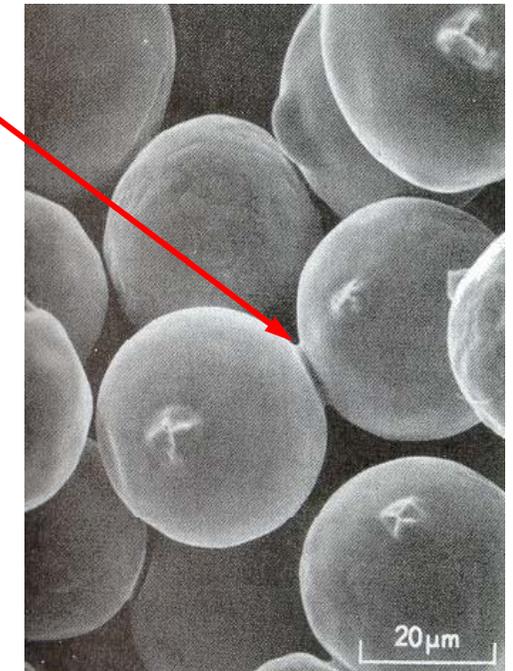
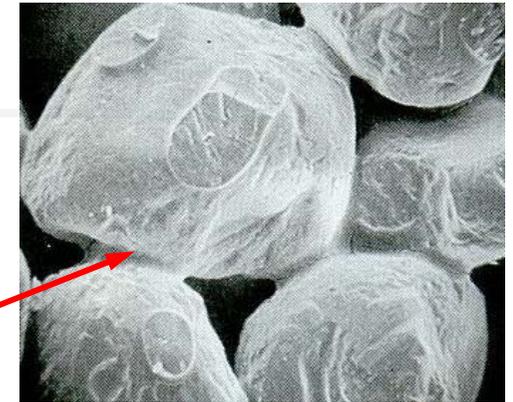
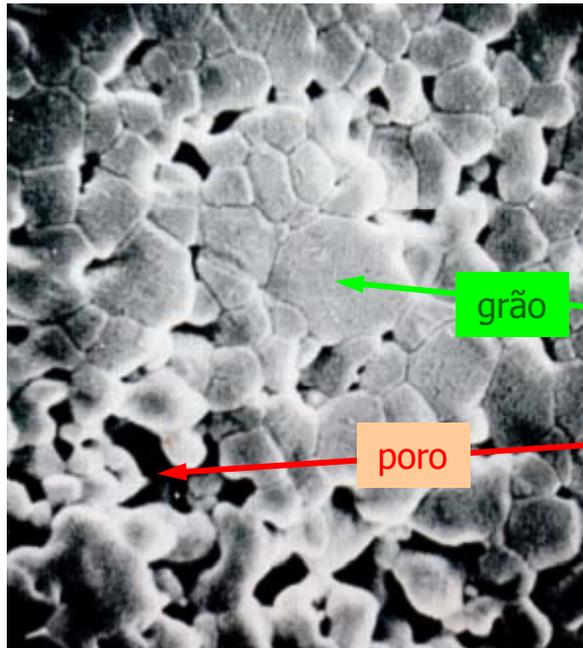
(b)



(c)



(d)

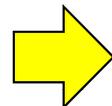




## Exercício 3

- O tempo necessário para a densificação de uma cerâmica, durante a sinterização, é fortemente dependente da granulometria do pó. Esse efeito está representado na “Lei de Herring” (C. Herring, J. Appl. Phys., 21, 201, 1950). Sabendo que um valor típico é  $p=3$ , calcule a economia de tempo de sinterização se o tamanho de partícula diminuir de 1,0 para  $0,1\mu\text{m}$ .

$$\frac{t(r_2)}{t(r_1)} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^p$$





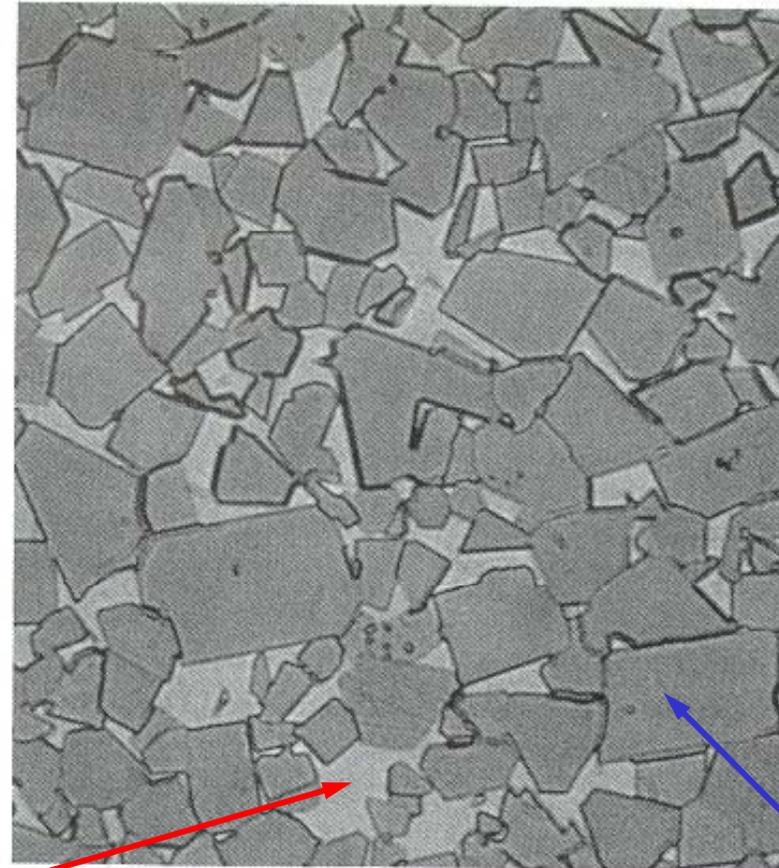
# Sinterização com fase líquida

- Dependendo da composição química, pode haver a formação de uma fração de fase líquida durante a sinterização.
- Na solidificação, a fase líquida pode originar tanto uma fase cristalina, quanto uma fase vítrea.
- A densificação é mais rápida com a formação de fase líquida, pois a difusividade na fase líquida é maior.
  - A existência de fase líquida, no entanto, pode ser prejudicial → produto pode eventualmente ser menos resistente em operação (*ambientes químicos agressivos...*)



## Exemplo: microestrutura de WC sinterizado

- Ferramenta de corte usa partículas cerâmicas de WC, de alto ponto de fusão, numa matriz de cobalto, que é líquido durante a sinterização.



Fase líquida formada durante a sinterização

WC

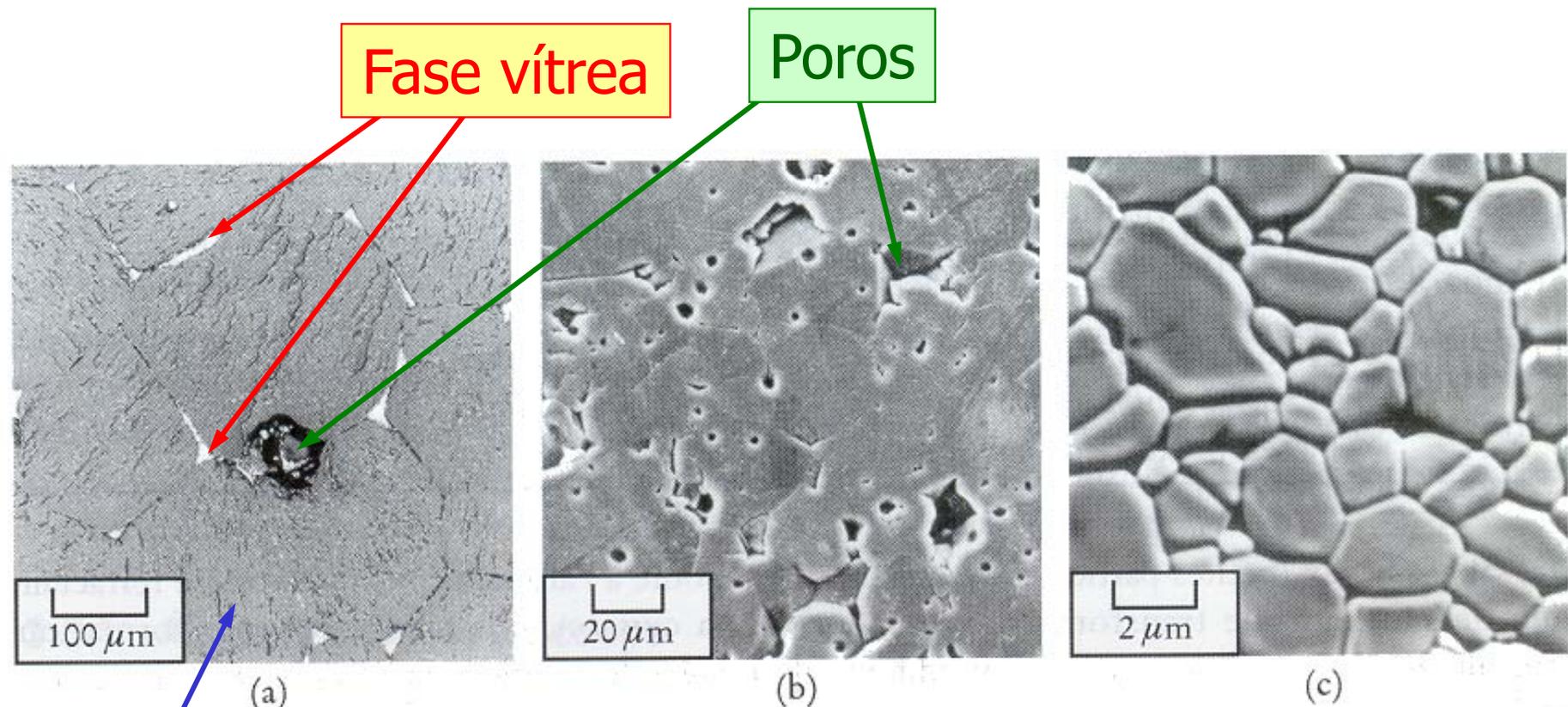
10  $\mu\text{m}$

Scanning electron micrograph of a liquid phase sintered WC-Co composition containing angular carbide grains dispersed in the solidified liquid. The angular grain shape indicates anisotropic solid-liquid surface energy and reaction-controlled grain growth.



# Microestrutura : Fases vítreas e poros

- A presença de fases vítreas nos corpos queimados é fundamental para a produção de produtos de cerâmica tradicional. Nesses corpos, é inevitável que existam poros.



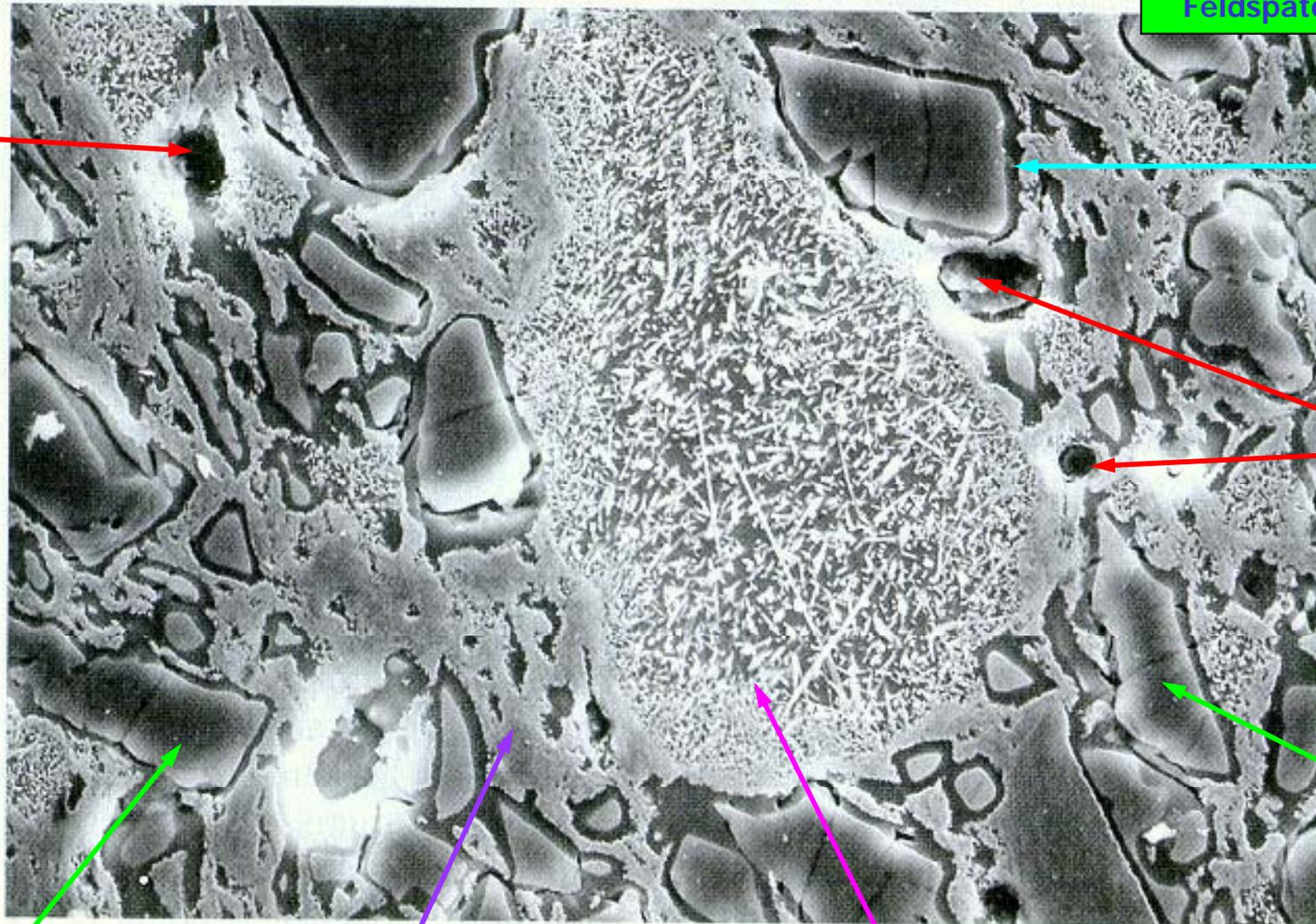
Cristal

Micrographie de trois céramiques : a) brique réfractaire : entre les grains cristallins, il y a présence d'une phase vitreuse et de pores (*photo* : René Crescent) ; b) alumine (98 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilisée comme isolant électrique ; c) alumine frittée dense à grains fins (99,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



# Microestrutura - Porcelana

Quartzo:  $\text{SiO}_2$   
Mulita:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
Caulinita:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   
Feldspato: K ou Ca  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$



Poro

Fase  
Vítrea

Poro

Quartzo  
(trincado)

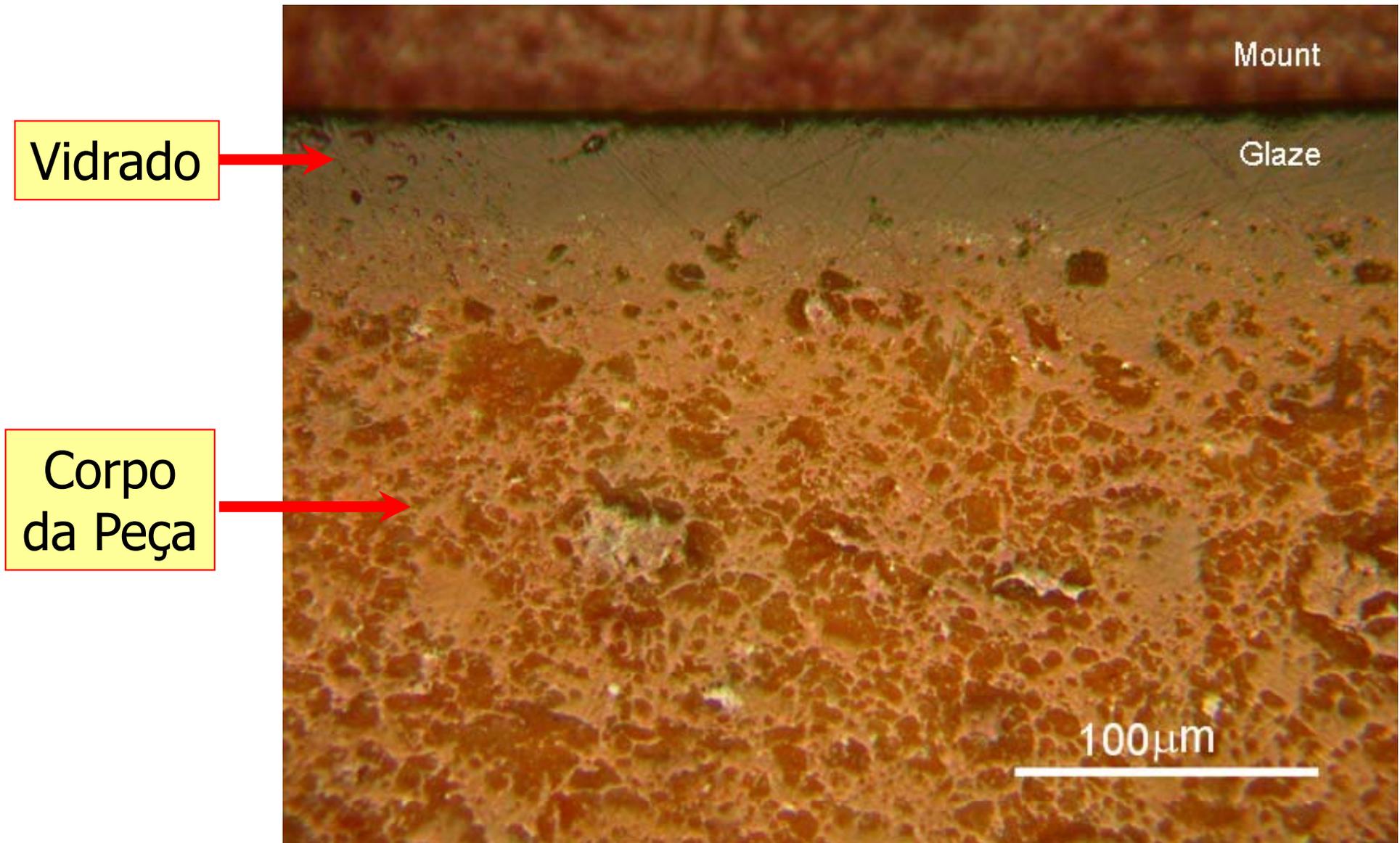
Quartzo (trincado)

Fases alteradas  
(argilominerais, feldspato)

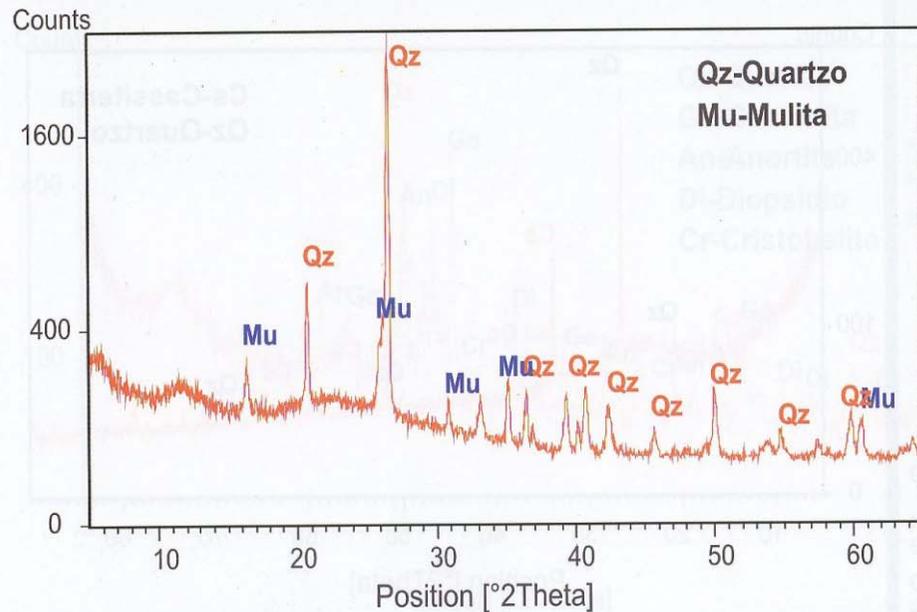
Mulita  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
(em forma de agulhas)



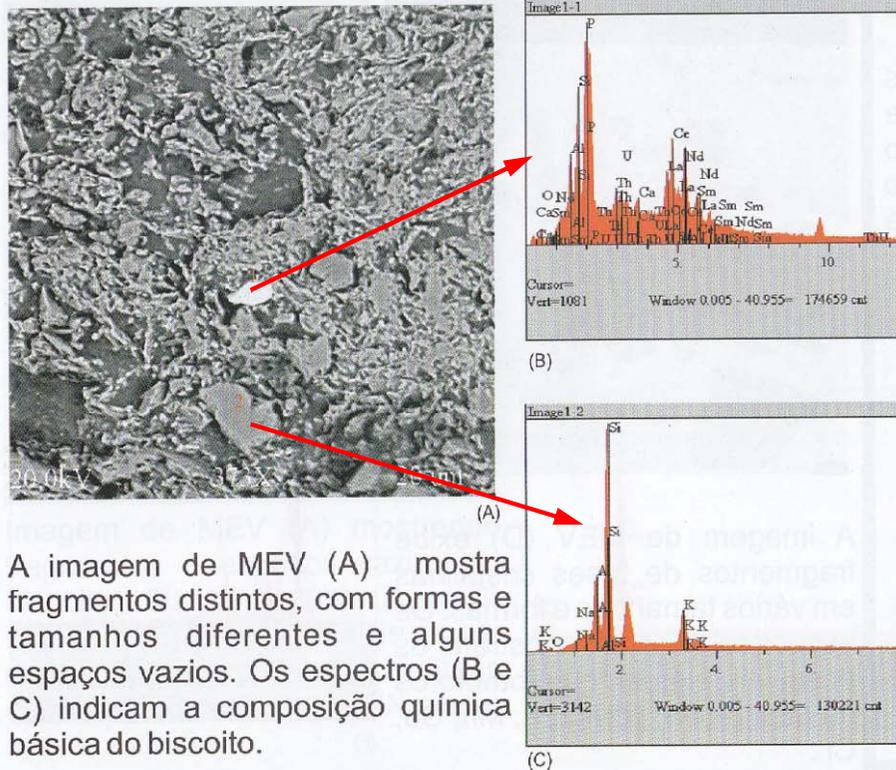
# Cerâmicas Tradicionais - Terracota



# DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X: BISCOITO

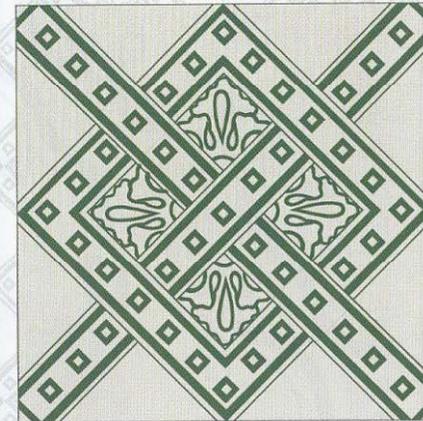


# IMAGEM MEV/SED: BISCOITO



A imagem de MEV (A) mostra fragmentos distintos, com formas e tamanhos diferentes e alguns espaços vazios. Os espectros (B e C) indicam a composição química básica do biscoito.

# Azulejo Português (P14)



O biscoito constitui-se apenas de quartzo e mullita, que sugerem uma origem a partir de matéria-prima provavelmente constituída por quartzo e argilominerais (caulinita). As análises pontuais de SED mostram a presença de Ca e K, indicando que carbonato e feldspatos potássicos podem ter sido usados como fundentes em pequena quantidade. O vidro amorfo contém cassiterita e quartzo. O contato com o biscoito é abrupto.

**Quartzo:**  $\text{SiO}_2$   
**Mullita:**  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
**Caulinita:**  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   
**Carbonato Ca:**  $\text{CaCO}_3$   
**Feldspato K:**  $\text{KAISi}_3\text{O}_8$   
**Cassiterita:**  $\text{SnO}_2$



## Azulejo Português (P14)

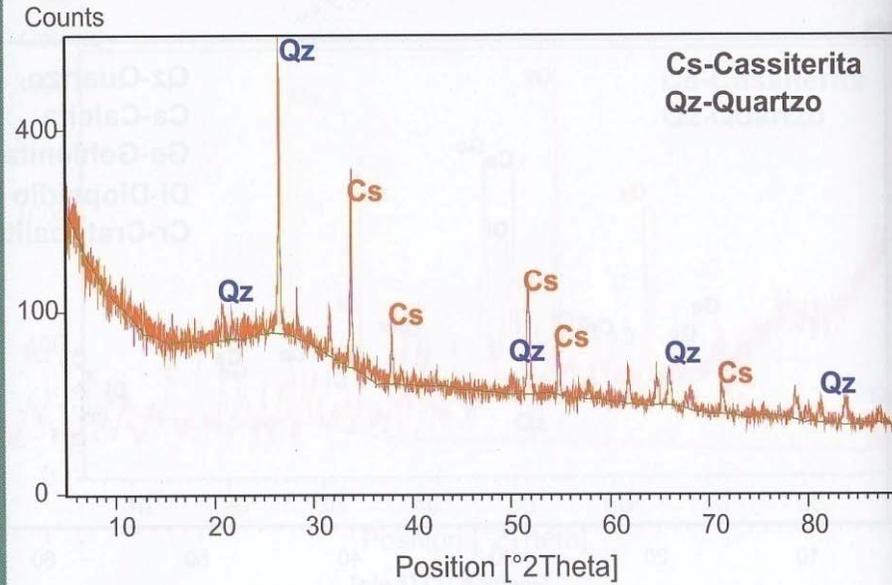


O biscoito constitui-se apenas de quartzo e mullita, que sugerem uma origem a partir de matéria-prima provavelmente constituída por quartzo e argilominerais (caulinita). As análises pontuais de SED mostram a presença de Ca e K, indicando que carbonato e feldspatos potássicos podem ter sido usados como fundentes em pequena quantidade.

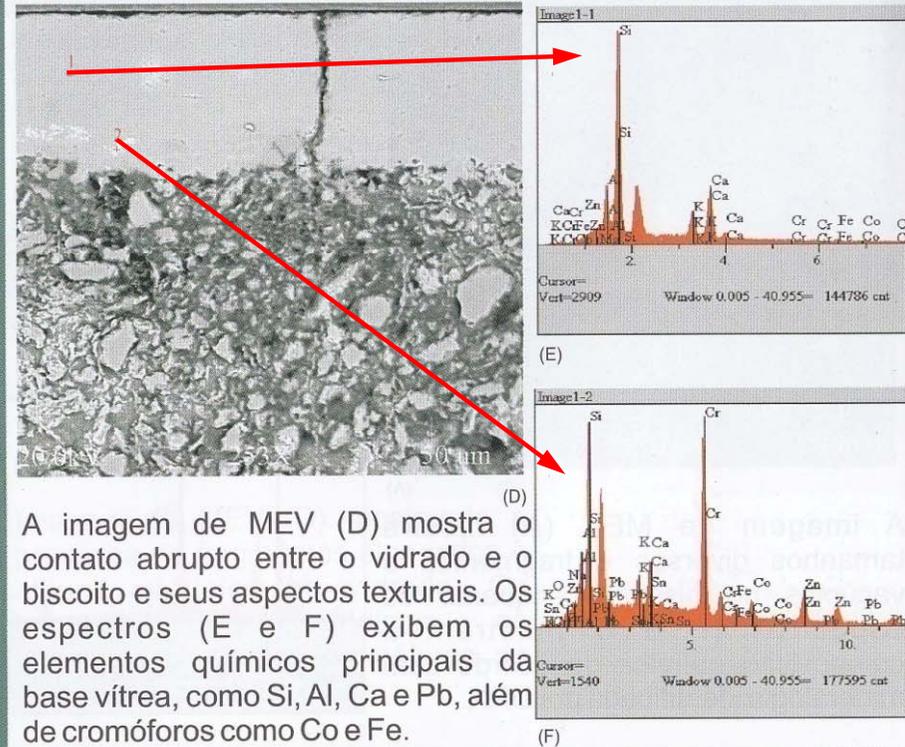
O vidrado amorfo contém cassiterita e quartzo. O contato com o biscoito é abrupto.

**Quartzo:**  $\text{SiO}_2$   
**Mullita:**  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
**Caulinita:**  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   
**Carbonato Ca:**  $\text{CaCO}_3$   
**Feldspato K:**  $\text{KAISi}_3\text{O}_8$   
**Cassiterita:**  $\text{SnO}_2$

## DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X: VIDRADO



## IMAGEM MEV/SED: VIDRADO



A imagem de MEV (D) mostra o contato abrupto entre o vidrado e o biscoito e seus aspectos texturais. Os espectros (E e F) exibem os elementos químicos principais da base vítrea, como Si, Al, Ca e Pb, além de cromóforos como Co e Fe.



# Referências

- **Chiang, Y.-M.; Birnie, D.P.; Kingery, W.D.** - Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley. Nova York. 1997. Cap.1.
- **Norton, F.H.** – Introdução à Tecnologia Cerâmica. Edgard Blücher/EDUSP. 1973. Cap. 12, Secagem de Peças Cerâmicas.
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** – Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. São Paulo. 2008. Cap. 15.
- **Klein, C.; Hurlbut Jr., C.S.** – Manual of Mineralogy. 21<sup>a</sup> ed. Wiley. Nova York. 1993. Cap 4.



a) Utilizando a figura ao lado, indique qual é o número de posições octaédricas ocupadas pelo sódio na célula unitária do NaCl (que tem estrutura CFC).

O número de posições ocupadas pelo sódio (catiônicas) é igual a :

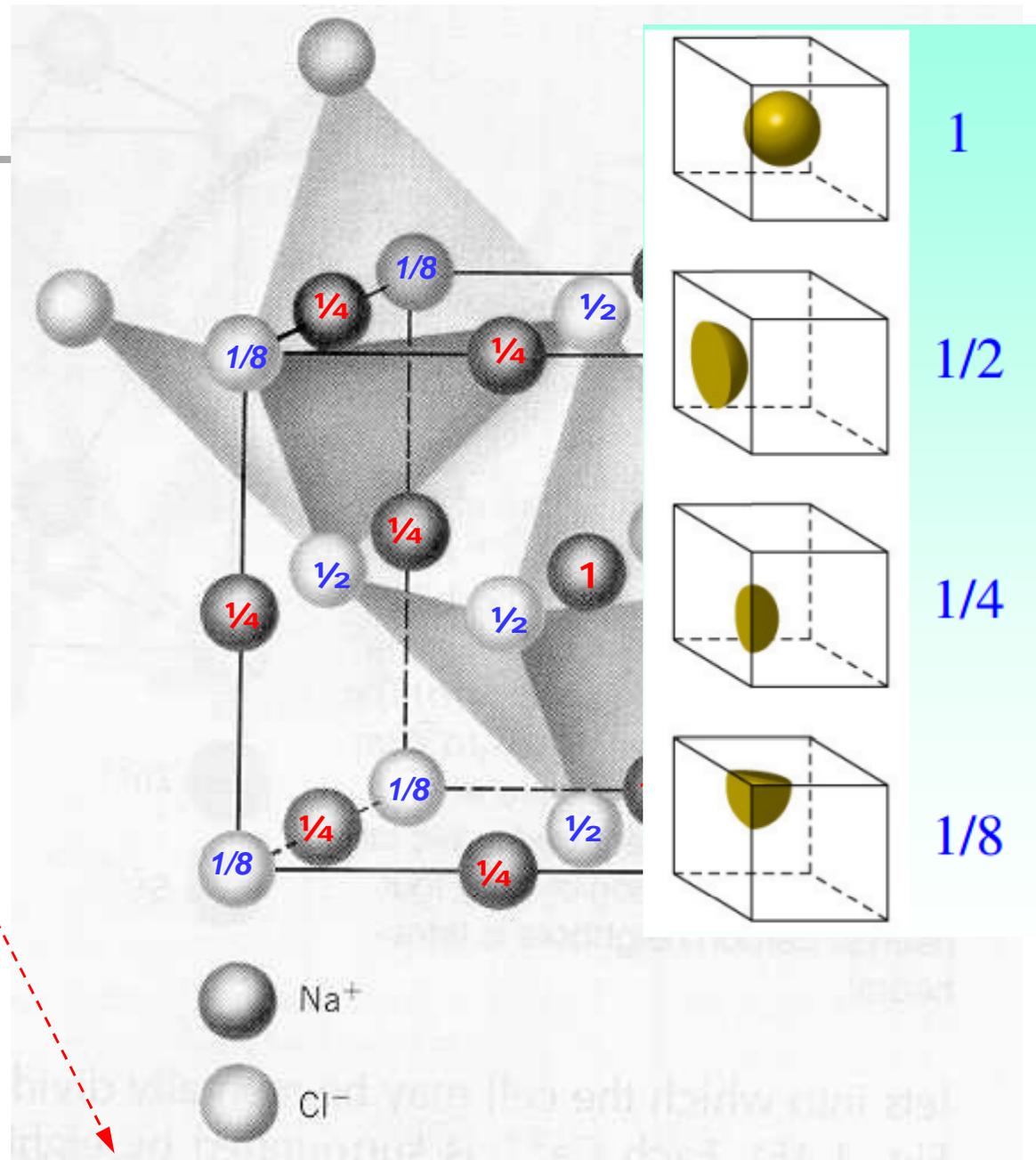
$$1 + ( 12 \times \frac{1}{4} ) = 4$$

b) Quais é a estequiometria dos compostos que podem ter essa estrutura? Justifique sua resposta com base na figura ao lado.

Para definir a estequiometria, é importante analisar o número de posições aniônicas existentes, uma vez que o número de posições catiônicas é conhecido (4).

O número de posições aniônicas (ocupadas pelo Cl) é igual a:

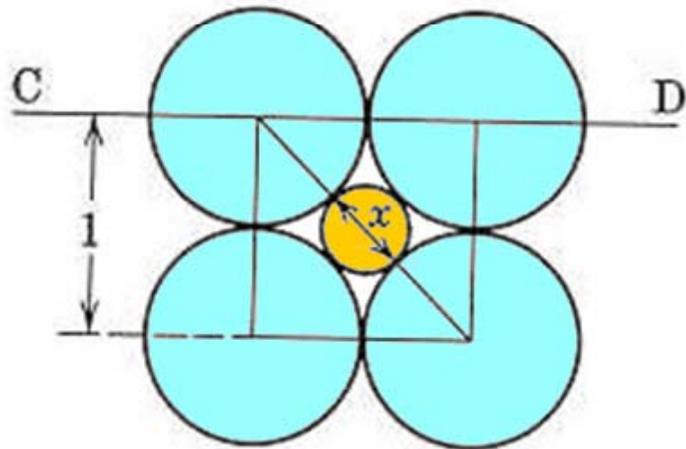
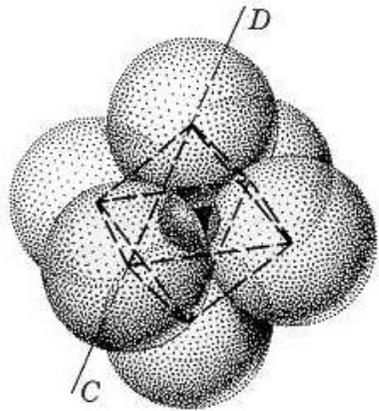
$$( 6 \times \frac{1}{2} ) + ( 8 \times \frac{1}{8} ) = 4$$



Assim sendo, a estequiometrias favorecida por essa estrutura (CFC) é a 1:1

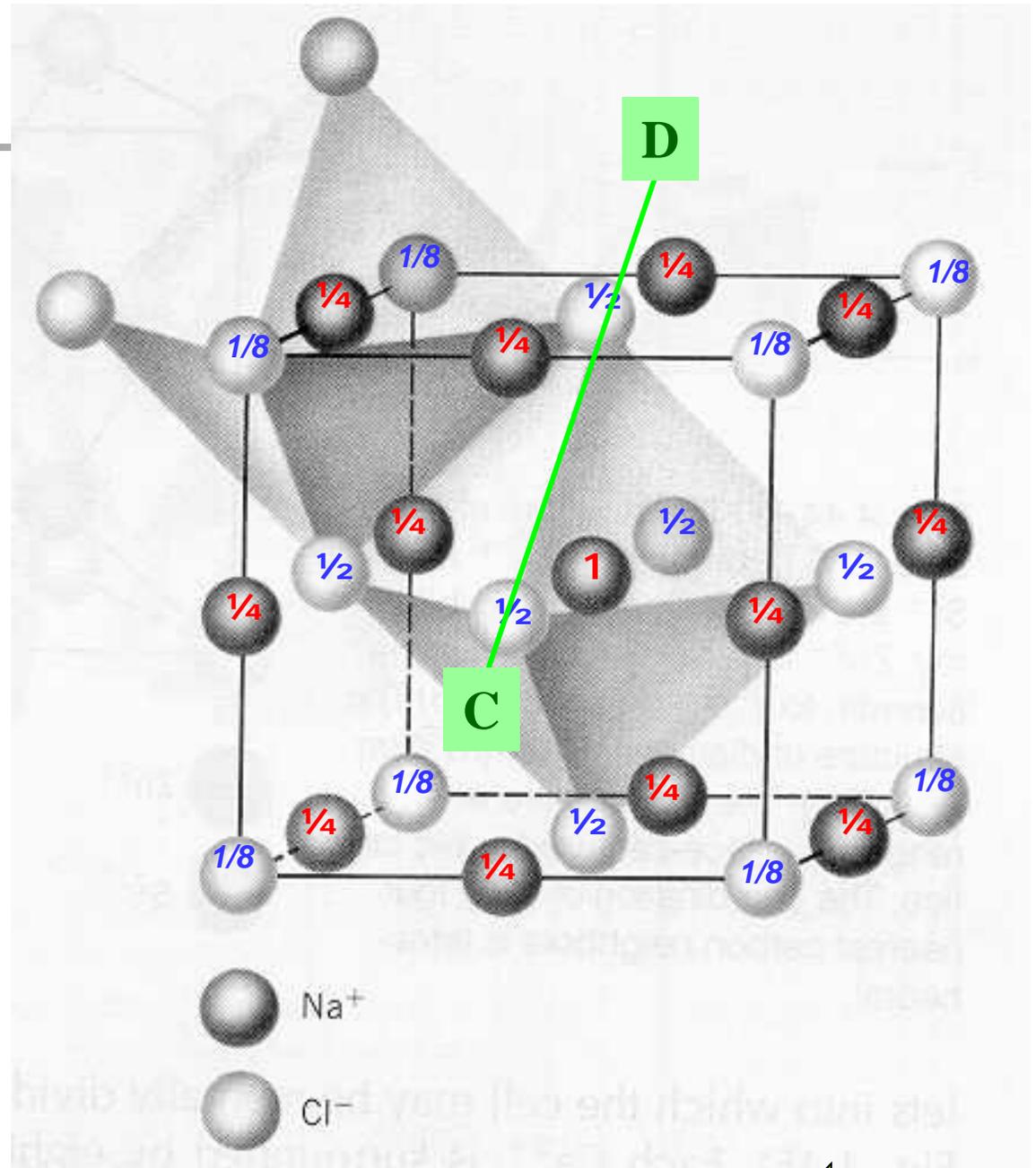


c) Qual a relação de raios iônicos que favorece esses compostos?



$$(1 + x)^2 = (1)^2 + (1)^2$$
$$1 + x = \sqrt{2} = 1.414$$

$$x = 0.414$$





Calcule a densidade do composto FeO supondo-o estequiométrico e sabendo que sua estrutura cristalina é igual à do sal de cozinha

Dados:

Raio iônico do  $\text{Fe}^{2+} = 0,077\text{nm}$

Raio iônico do  $\text{O}^{2-} = 0,14\text{ nm}$ .

$A_{\text{Fe}} = 55,8\text{ g/mol}$

$A_{\text{O}} = 16\text{ g/mol}$

Número de Avogadro  $N_{\text{AV}} = 6,02 \times 10^{23}$

→ Aresta (a) da cela unitária =  $2 \times (r_{\text{Fe}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})$

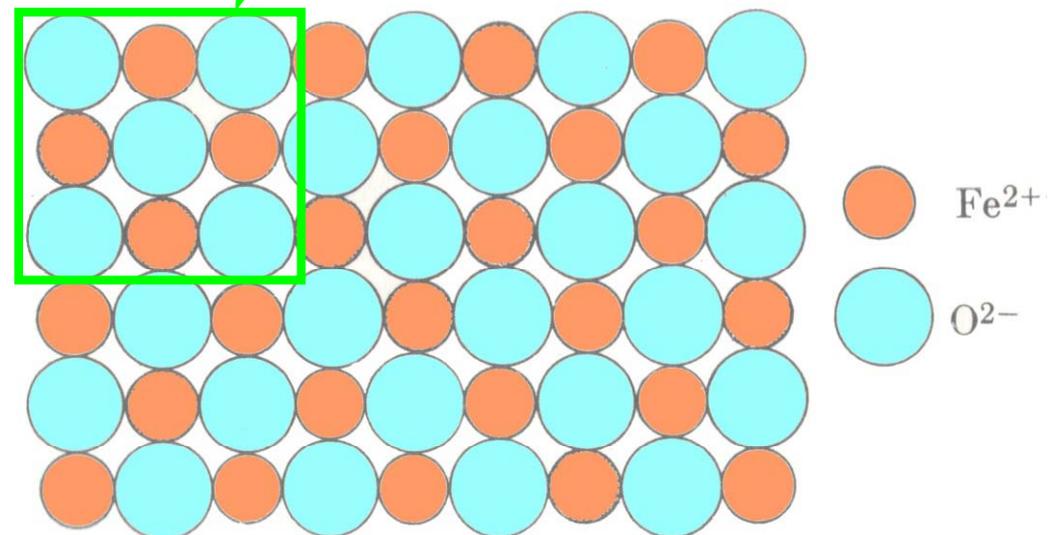
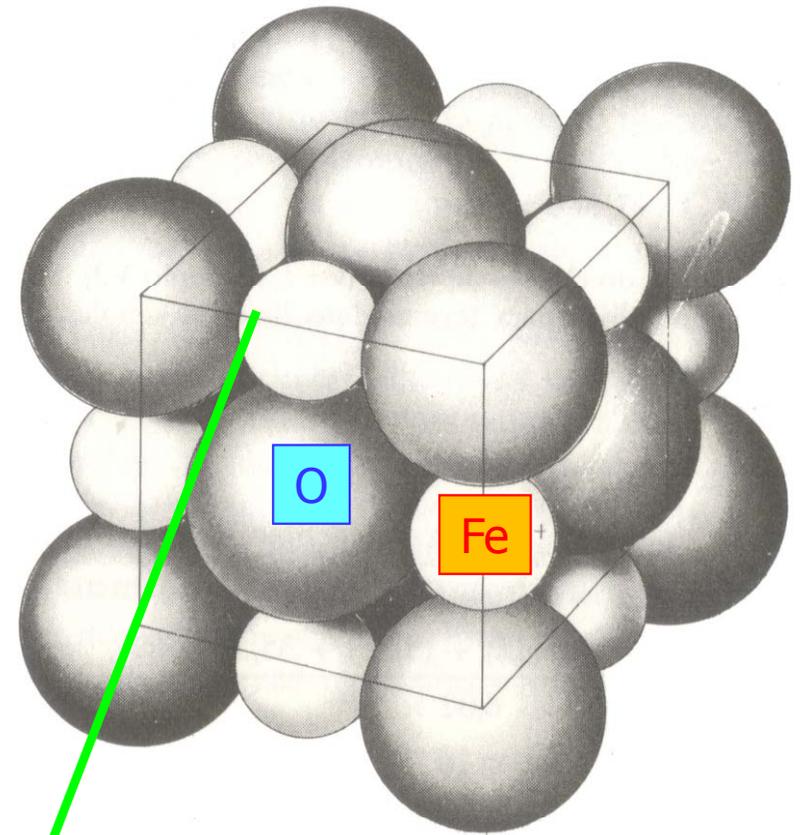
$$= 2 \times (0,077 + 0,14) = 0,434\text{nm}$$

→ Volume da cela unitária =  $a^3 = 0,0817\text{nm}^3$   
=  $8,17 \times 10^{-23}\text{ cm}^3$

→ Número de íons numa cela unitária CFC

- 4 íons ferro

- 4 íons oxigênio





→ Massa de ferro presente na cela unitária

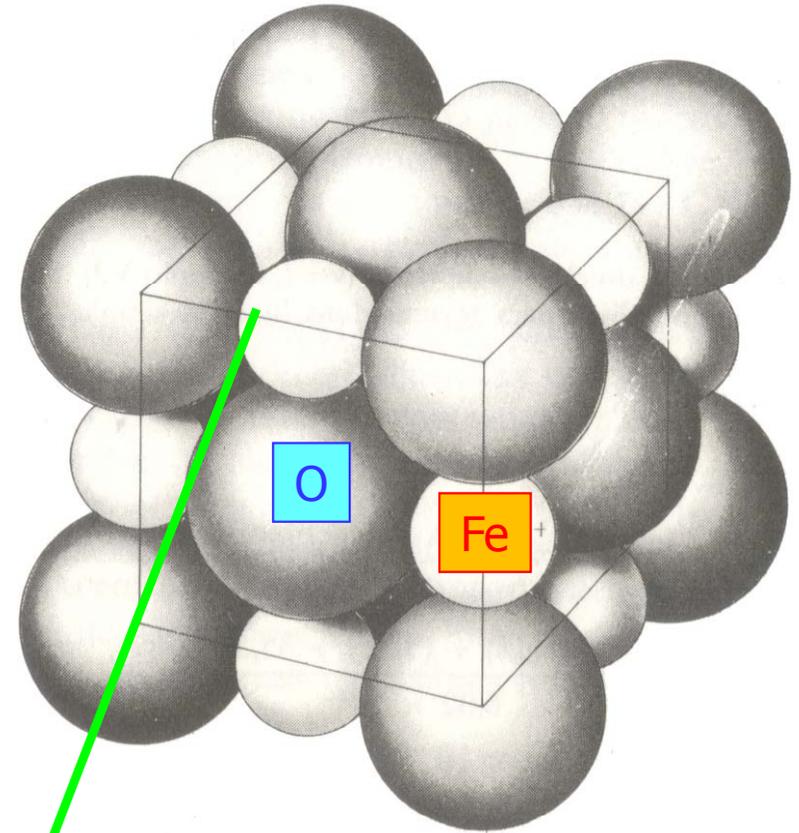
$$m_{Fe} = 4 \times \frac{55,8}{6,02 \times 10^{23}}$$

→ Massa de oxigênio presente na cela unitária

$$m_O = 4 \times \frac{16,0}{6,02 \times 10^{23}}$$

→ Massa total na cela unitária

$$M = m_{Fe} + m_O = 4,77 \times 10^{-22} g$$

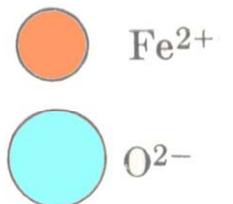
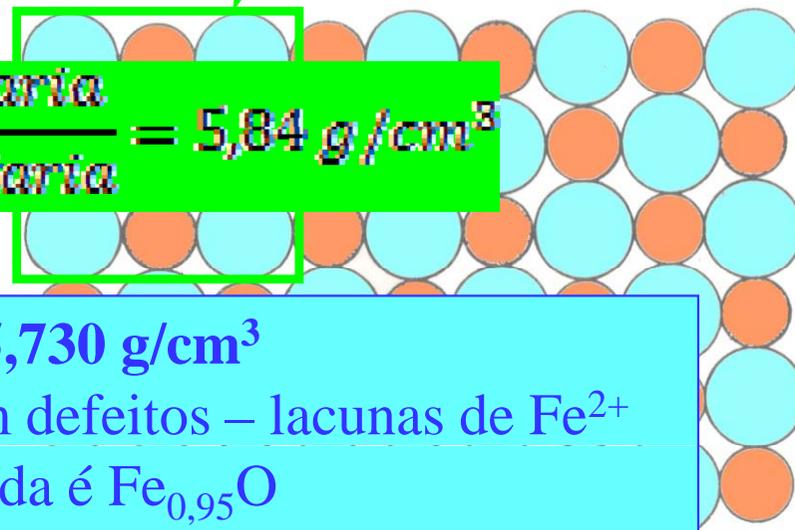


$$\rho \text{ (teórica)} = \frac{\text{massa na cela unitária}}{\text{volume na cela unitária}} = 5,84 \text{ g/cm}^3$$

**Densidade real = 5,730 g/cm<sup>3</sup>**

A estequiometria não é 1:1; existem defeitos – lacunas de Fe<sup>2+</sup>

A fórmula aproximada é Fe<sub>0,95</sub>O





# Fator de empacotamento atômico (FEA)

$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

$$FEA_{CFC} = \frac{4 \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right)}{a^3} = \frac{4 \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right)}{(2R\sqrt{2})^3} = 0,74$$





## Exercício 3

O tempo necessário para a densificação de uma cerâmica, durante a sinterização, é fortemente dependente da granulometria do pó. Esse efeito está representado na “Lei de Herring” (C. Herring, J. Appl. Phys., 21, 201, 1950). Sabendo que um valor típico é  $p=3$ , calcule a economia de tempo de sinterização se o tamanho de partícula diminuir de  $1,0$  para  $0,1\mu\text{m}$ .

De acordo com os dados do exercício, se chamarmos  $r_1 = 1,0\mu\text{m}$  e  $r_2 = 0,1\mu\text{m}$ , então a relação entre os tempos de sinterização será:

$$\frac{t(r_2)}{t(r_1)} = \left(\frac{0,1}{1}\right)^3 = 0,001$$

... ou seja, o tempo de sinterização  $t(r_2)$  – que corresponde ao uso de partículas de diâmetro médio de  $0,1\mu\text{m}$  – será mil vezes menor do que o tempo  $t(r_1)$  correspondente à sinterização de partículas com tamanho médio igual a  $1,0\mu\text{m}$ .

