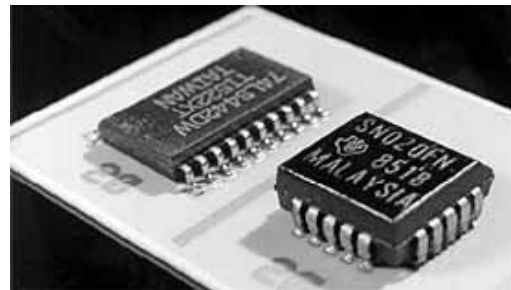
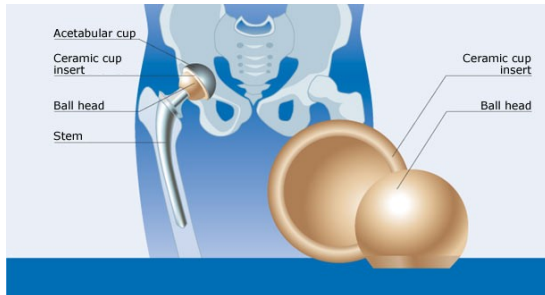
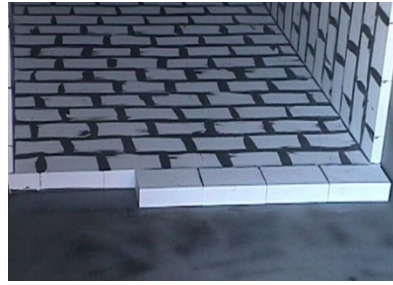


1- Materiais Cerâmicos

Estruturas



SMM0194 – Ciência e Engenharia de Materiais 2
Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Materiais cerâmicos

- São materiais sólidos inorgânicos não-metálicos fabricados pelo homem
- “Cerâmica” vem do grego “*keramikos*”, que significa “matéria-prima queimada”
- Os materiais cerâmicos são geralmente obtidos após tratamentos térmicos em altas temperaturas, mas existem métodos alternativos, por exemplo: via química.

Outra definição

- “arte e ciência de fabricar e utilizar artigos sólidos, que possuem como componente essencial e são compostos em grande parte por substâncias inorgânicas não-metálicas.”
 - W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2^a. ed., Ed. Wiley, New York, 1976.

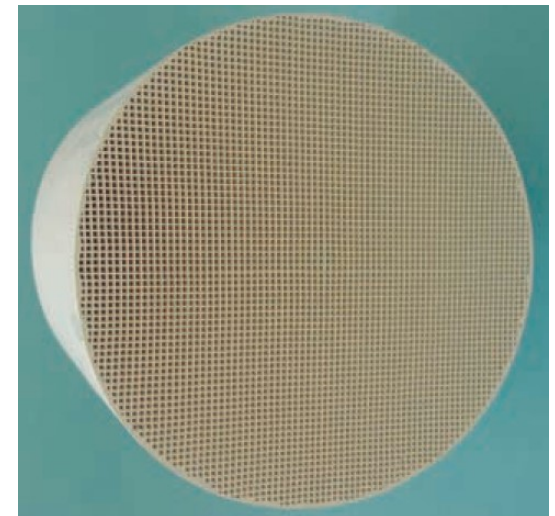
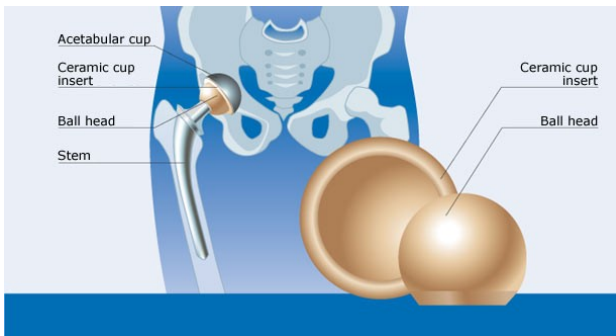
Materiais Cerâmicos

- Tradicionais: a matéria-prima principal é a argila, tais como porcelanas de mesa, sanitária, elétrica, dentária, etc.; tijolos, telhas, azulejos, manilhas, *refratários*, cimento e o vidro.



Materiais Cerâmicos

- Cerâmicas de alta tecnologia: desenvolvidas nos últimos 60 anos.
- Grande avanço do conhecimento da área e aplicação de conhecimento científico avançado.
- Exemplos são: componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, indústria aeroespacial, mecânica, etc.



Nota sobre a classificação de materiais cerâmicos

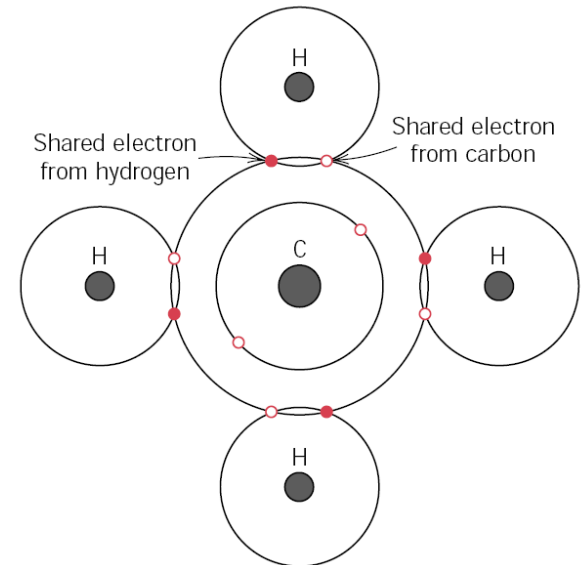
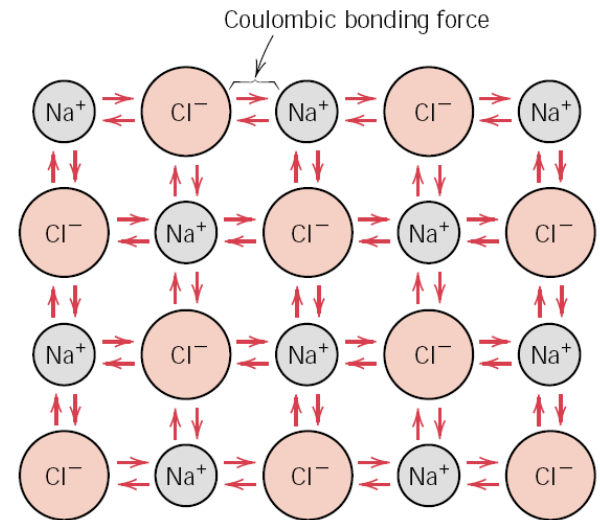
- A classificação das cerâmicas em tradicionais e de alta tecnologia não faz mais sentido hoje em dia, pois mesmo cerâmicas tradicionais típicas, como revestimentos para a construção civil e vidros, por exemplo, envolvem alta tecnologia em sua fabricação.

Estruturas Cerâmicas

- As cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, freqüentemente mais que dois.
- Algumas exceções: Si e C (grafite ou diamante).
- As estruturas cristalinas são em geral mais complexas que as dos metais.
- A ligação atômica varia desde puramente iônica até totalmente covalente, bem como combinações desses dois tipos de ligações
- O grau da natureza iônica ou covalente depende da diferença de eletronegatividade dos átomos.

Relembrando *ligações*

- **Ligação iônica** – elétrons são transferidos do elemento mais eletropositivo para o mais eletronegativo, formando íons (carregados eletricamente), que se atraem – os elétrons são localizados, mas a ligação é não-direcional, ou seja, tem a mesma intensidade em qualquer direção.
- **Ligação covalente** – os elementos apresentam eletronegatividades semelhantes; elétrons são compartilhados – os elétrons são localizados e a ligação é direcional, ou seja, ocorre em direções preferenciais.



Valores de eletronegatividade

IA																O	
1 H 2.1																2 He -	
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne -
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB						
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7															

FIGURE 2.7 The electronegativity values for the elements. (Adapted from Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition. Copyright 1939 and 1940, 3rd edition copyright © 1960, by Cornell University. Used by permission of the publisher, Cornell University Press.)

Caráter iônico ou covalente da ligação

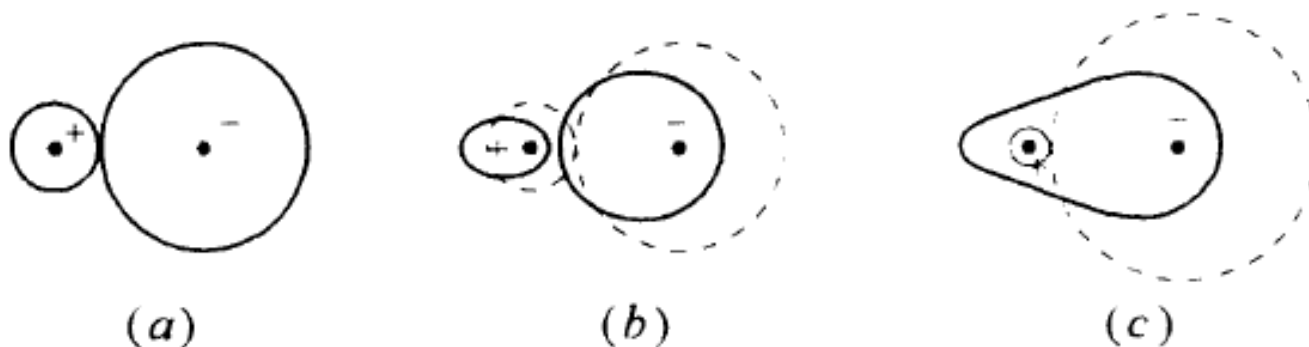


Figure 4.2 Polarization effects: (a) idealized ion pair with no polarization; (b) polarized ion pair; (c) polarization sufficient to form covalent bond.

$$\% \text{ caráter iônico} = \{1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]\} \times 100$$

Onde X_A e X_B são as eletronegatividades dos respectivos elementos.

Percentual de Caráter Iônico de várias cerâmicas

<i>Material</i>	<i>Percent Ionic Character</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

Estruturas cristalinas – cristais iônicos

- Quando a ligação é predominantemente iônica, as estruturas são compostas por íons – “átomos” eletricamente carregados
- Íons metálicos ou **cátions** doaram elétrons e estão carregados positivamente
- Íons não-metálicos ou **ânions** receberam os elétrons e estão carregados negativamente

Estruturas cristalinas – cristais iônicos

- Duas características principais influenciam a estrutura do cristal iônico:
 - o tamanho relativo dos cátions e dos ânions: indica a coordenação dos cátions, em geral, mas na verdade o que importa é o íon de menor tamanho
 - a magnitude das cargas elétricas (força da ligação) – pode indicar a coordenação dos ânions

Estruturas cristalinas – cristais iônicos

- Quanto ao tamanho relativo dos íons:
 - Cátions, em geral, são menores que seus átomos originais e menores que os ânions
 - Isso ocorre, pois os cátions doam elétrons e a nuvem eletrônica ao redor do núcleo sofre então maior atração deste núcleo, se contraindo
 - Individualmente, cada cátion se organiza de forma a ter o máximo número possível de ânions ao seu redor (o mesmo vale para os ânions)
 - O número de ânions possível ao redor do cátion é indicado pela razão de raios: r_C/r_A
 - r_C = raio iônico do cátion
 - r_A = raio iônico do ânion

Estruturas cristalinas – cristais iônicos

Previsão de estruturas baseada
na razão de raios:

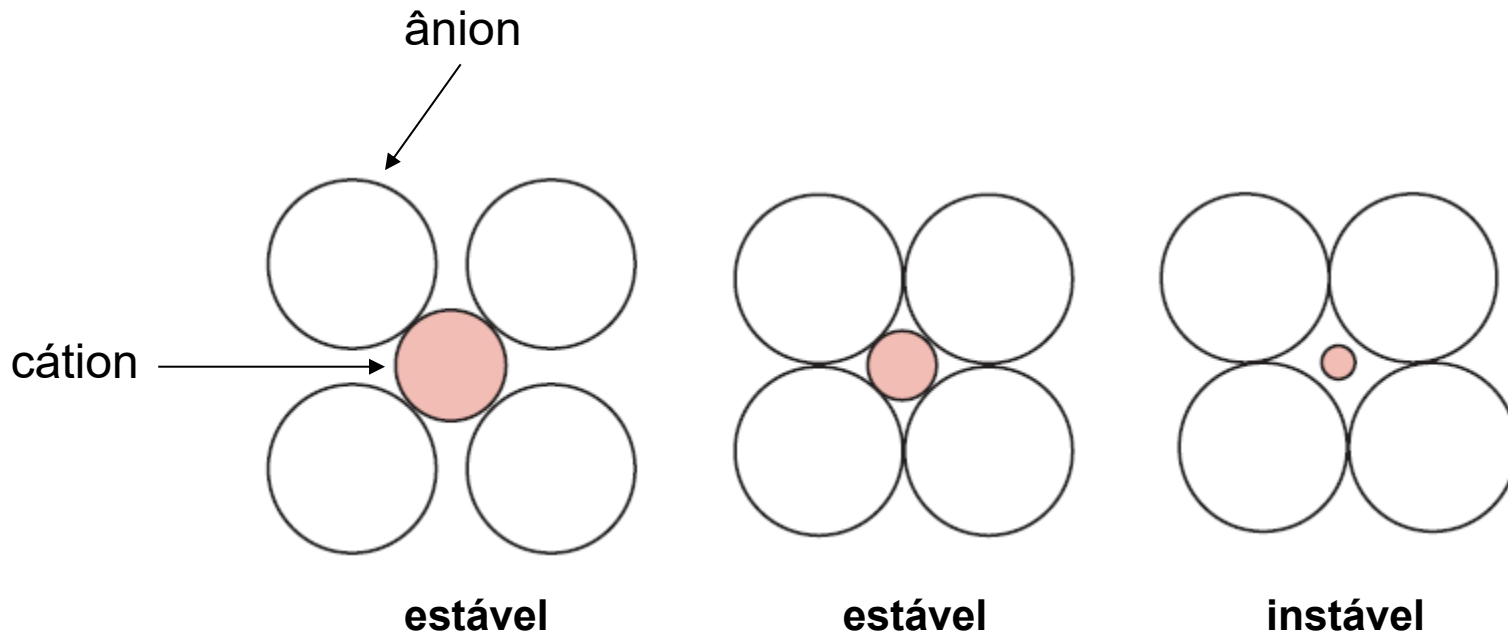
$$\text{razão de raios} = \frac{r_c}{r_a}$$

← raio do cátion

← raio do ânion

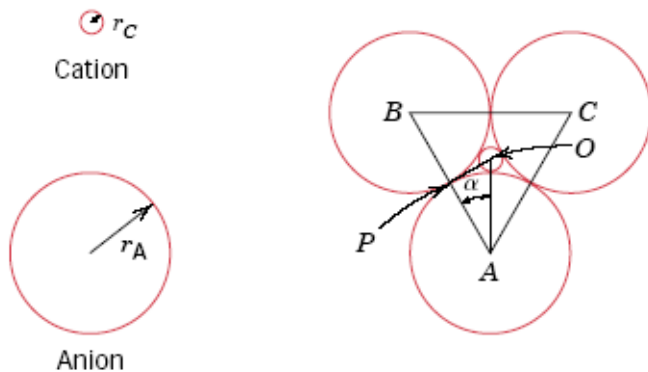
Em geral $r_C/r_A \leq 1$, mas não necessariamente...

Critério de estabilidade

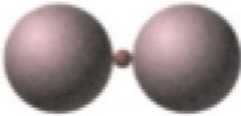
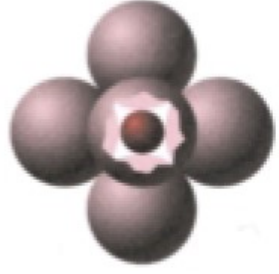


Número de coordenação e geometria do empacotamento

Exercício: mostre que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação 3 é 0,155:



NC = 4,6 e 8 são típicos em cerâmicas

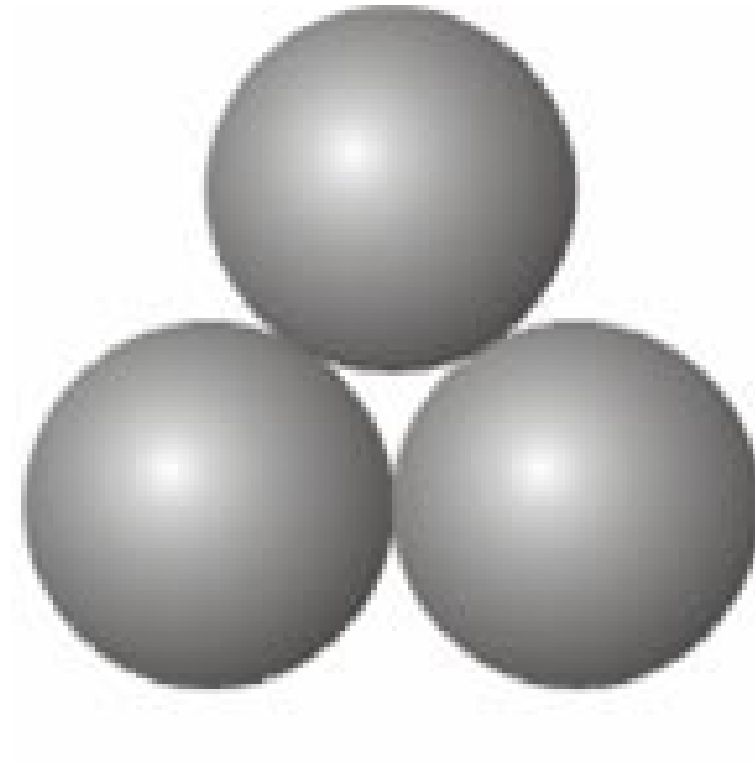
Coordination Number	Cation- Anion Radius Ratio	Coordination Geometry	
2	<0.155		Linear
3	$0.155-0.225$		Triângulo planar
4	$0.225-0.414$		Tetraédrica
6	$0.414-0.732$		Octaédrica
8	$0.732-1.0$		Cúbica

Raios iônicos calculados e experimentais

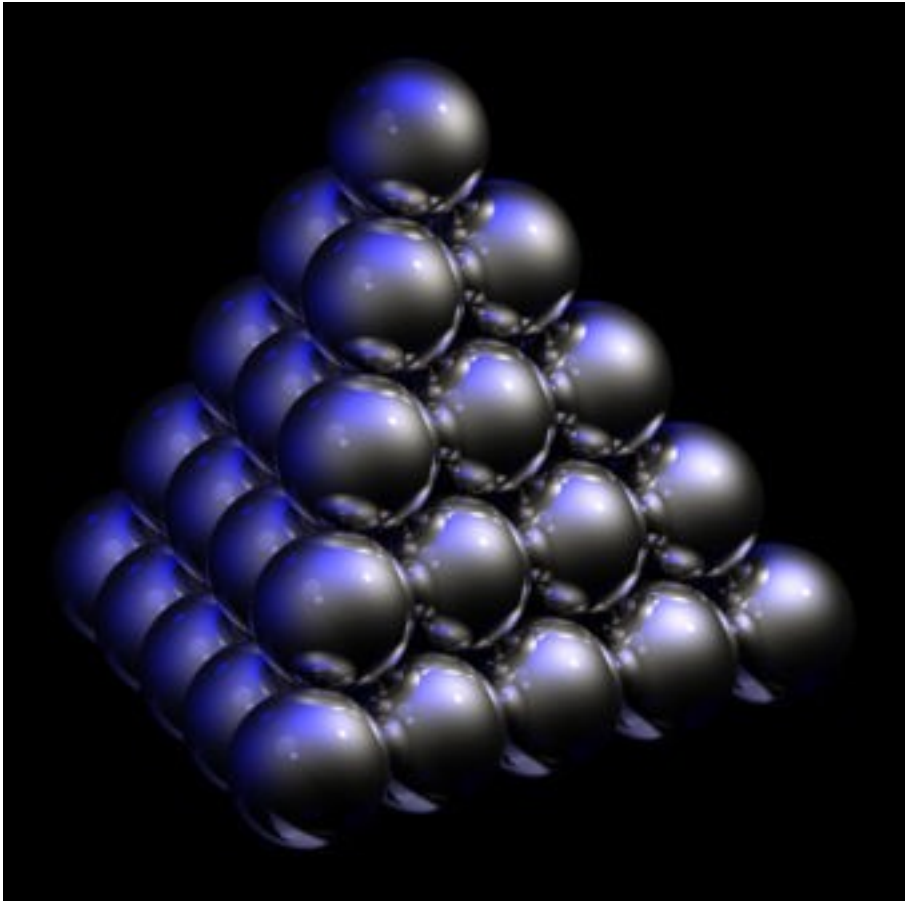
Crystal	r_{M-X}	Distance of minimum electron density from X-ray, pm	Pauling radii, pm	Shannon and Prewitt radii, pm
LiF	201	$r_{Li} = 92$ $r_F = 109$	$r_{Li} = 60$ $r_F = 136$	$r_{Li} = 90$ $r_F = 119$
NaCl	281	$r_{Na} = 117$ $r_{Cl} = 164$	$r_{Na} = 95$ $r_{Cl} = 181$	$r_{Na} = 116$ $r_{Cl} = 167$
KCl	314	$r_K = 144$ $r_{Cl} = 170$	$r_K = 133$ $r_{Cl} = 181$	$r_K = 152$ $r_{Cl} = 167$
KBr	330	$r_K = 157$ $r_{Br} = 173$	$r_K = 133$ $r_{Br} = 195$	$r_K = 152$ $r_{Br} = 182$

[†] Source: Adapted from J. Huheey, Inorganic Chemistry, 2d ed., Harper & Row, New York, 1978, p. 86.

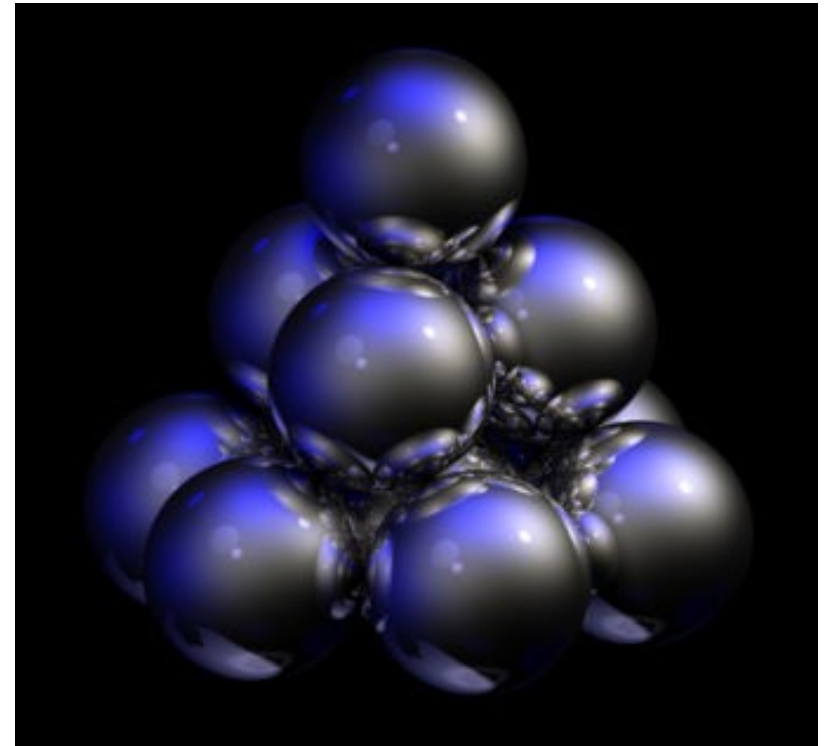
Empacotamento denso



Empacotamentos densos

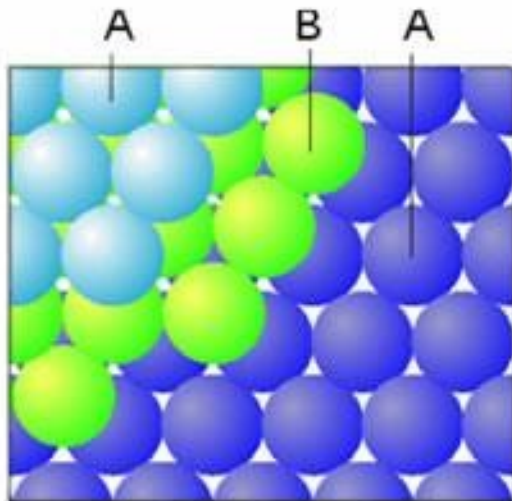


Cúbico de Face Centrada – CFC

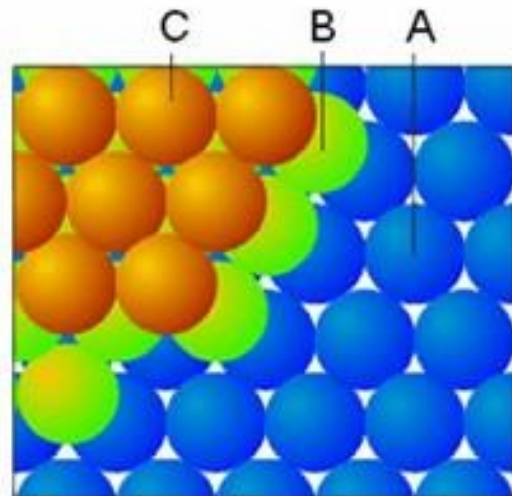


Hexagonal Compacta – HC

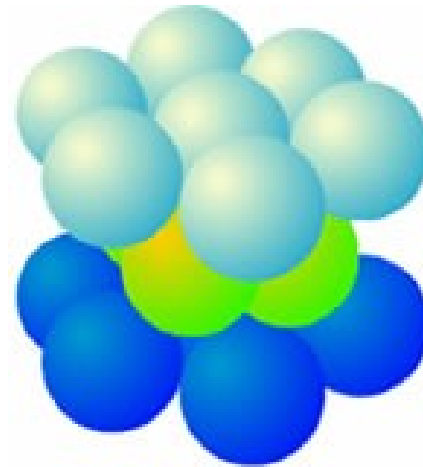
Empacotamentos densos



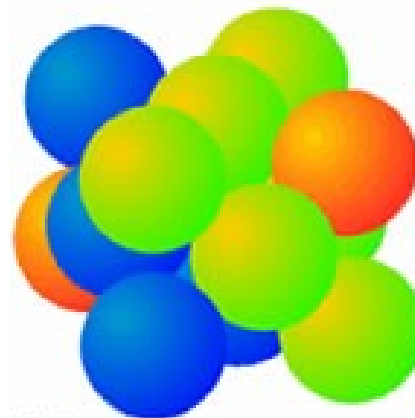
(a)



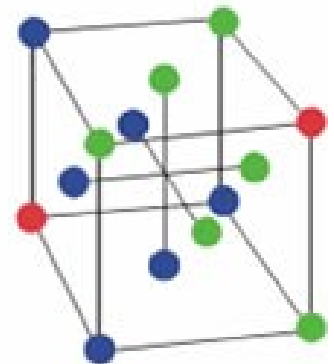
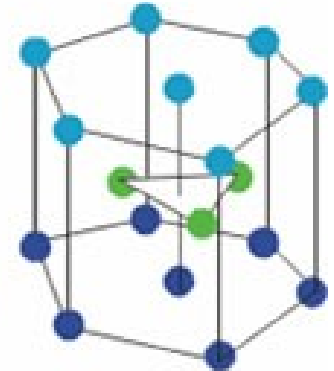
(b)



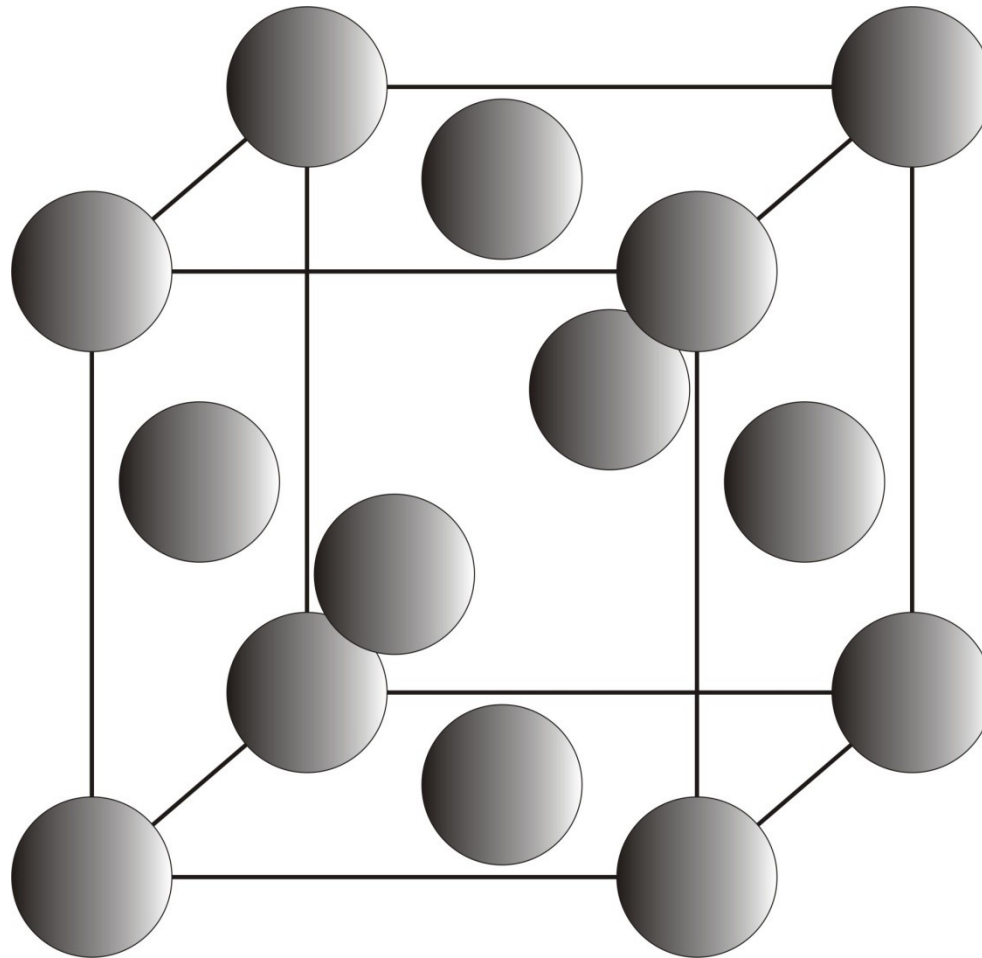
(a)



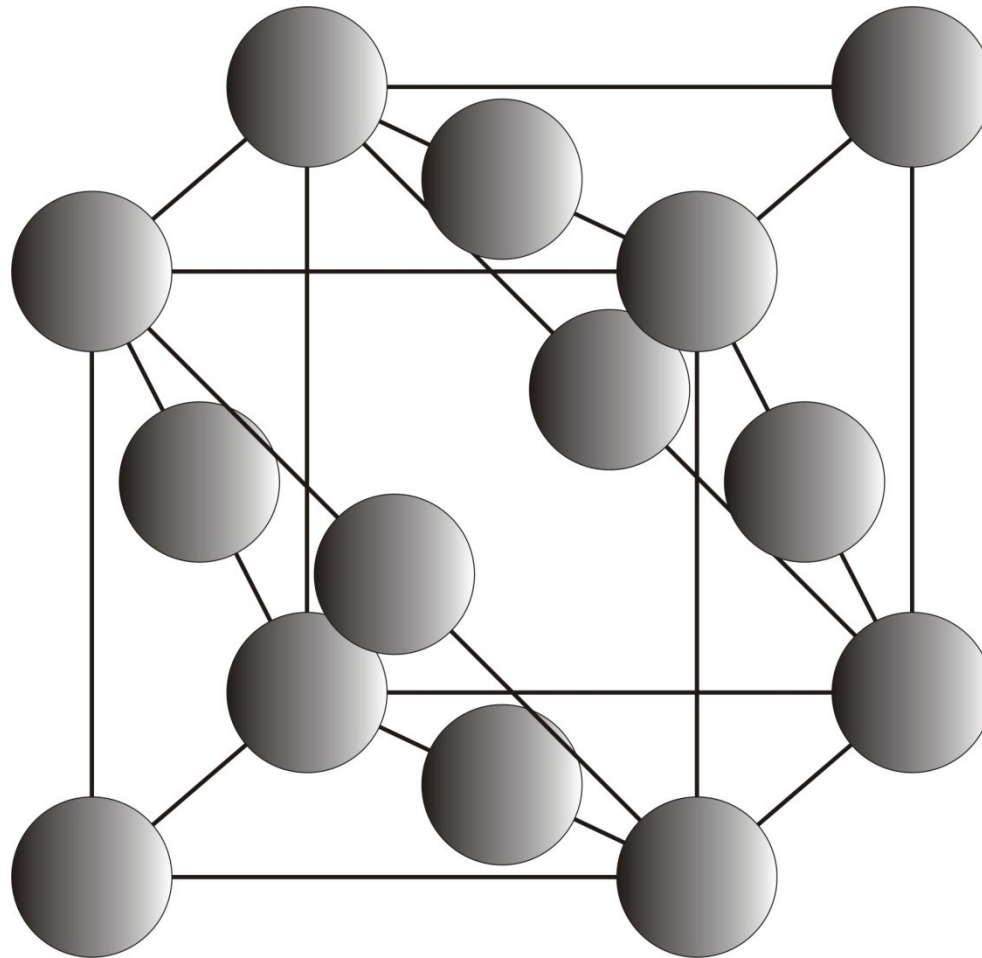
(b)



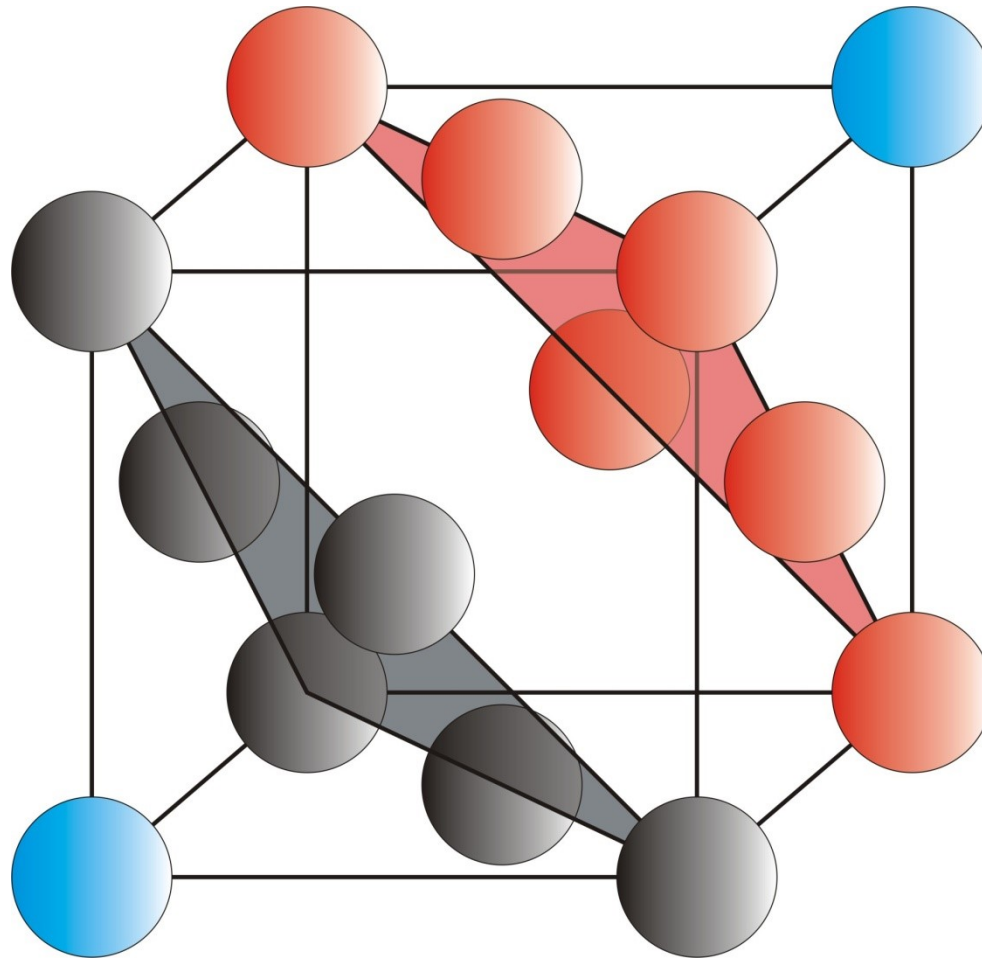
Entendendo a estrutura CFC



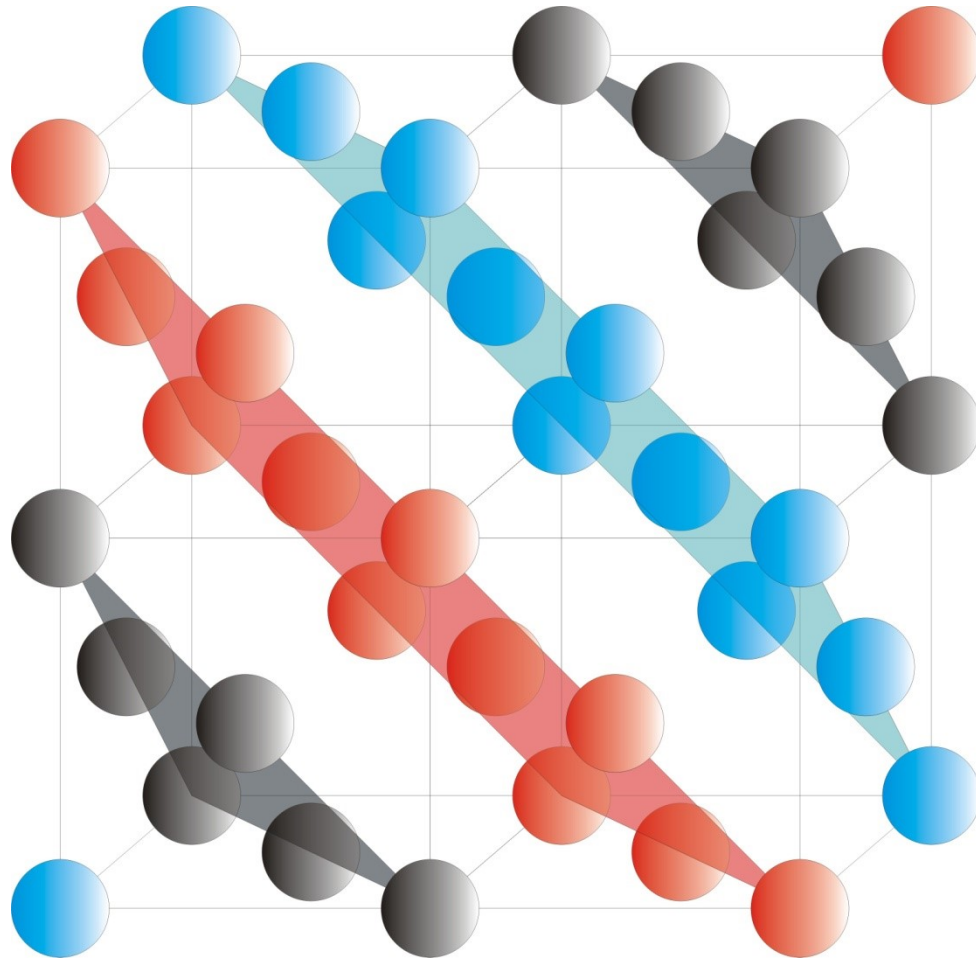
Entendendo a estrutura CFC



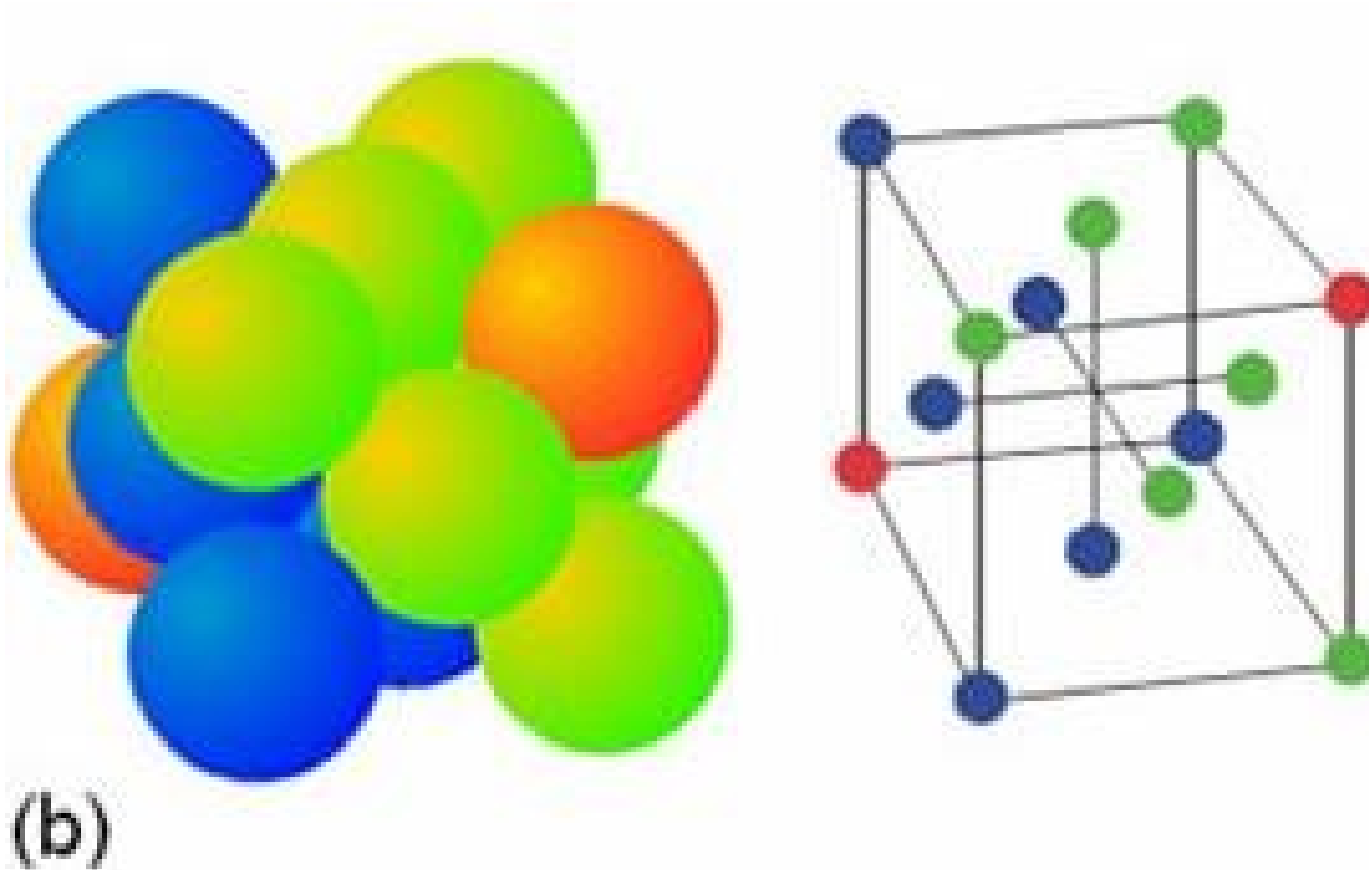
Entendendo a estrutura CFC



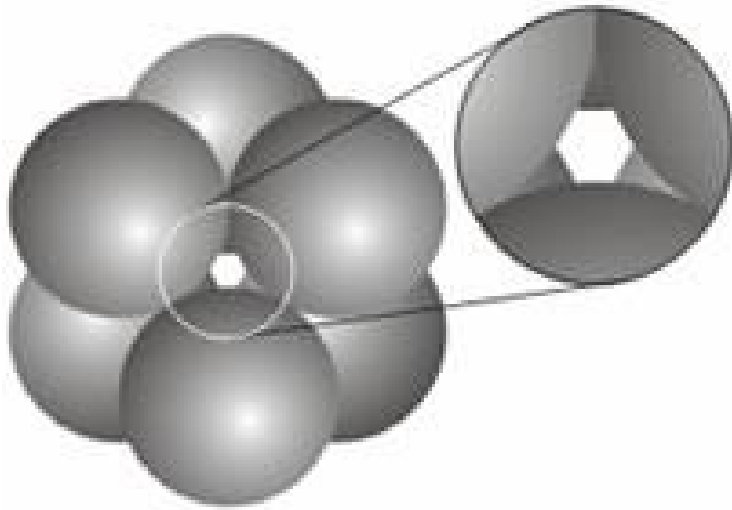
Entendendo a estrutura CFC



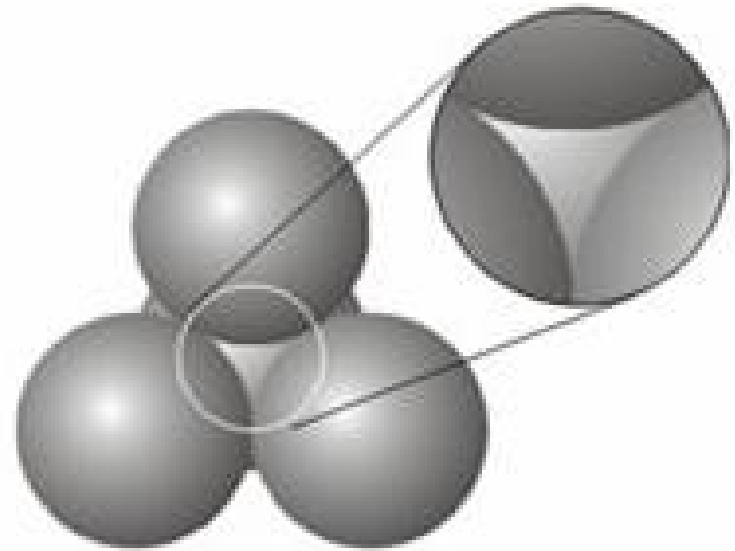
Entendendo a estrutura CFC



Sítios intersticiais

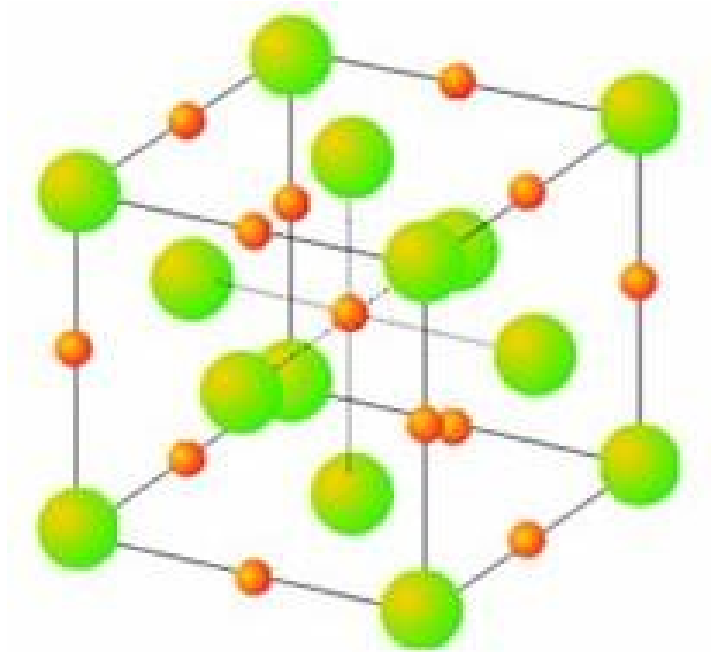


Sítio octaédrico

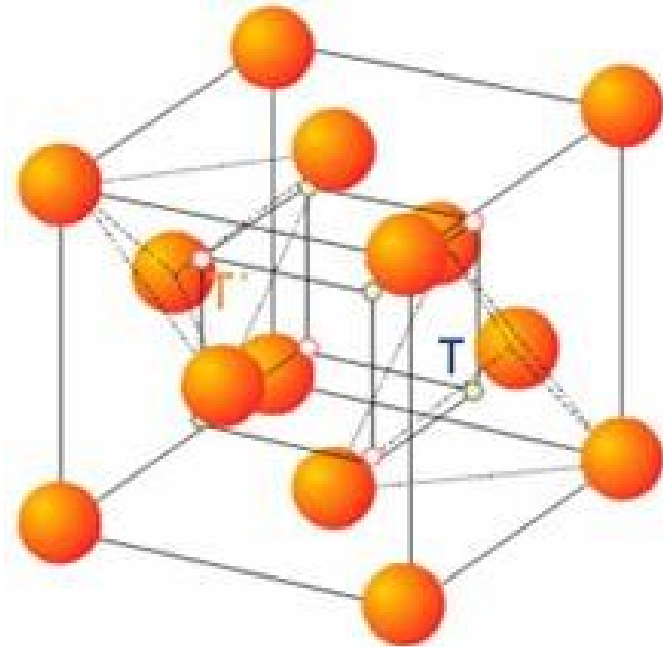


Sítio tetraédrico

Sítios intersticiais em um arranjo CFC

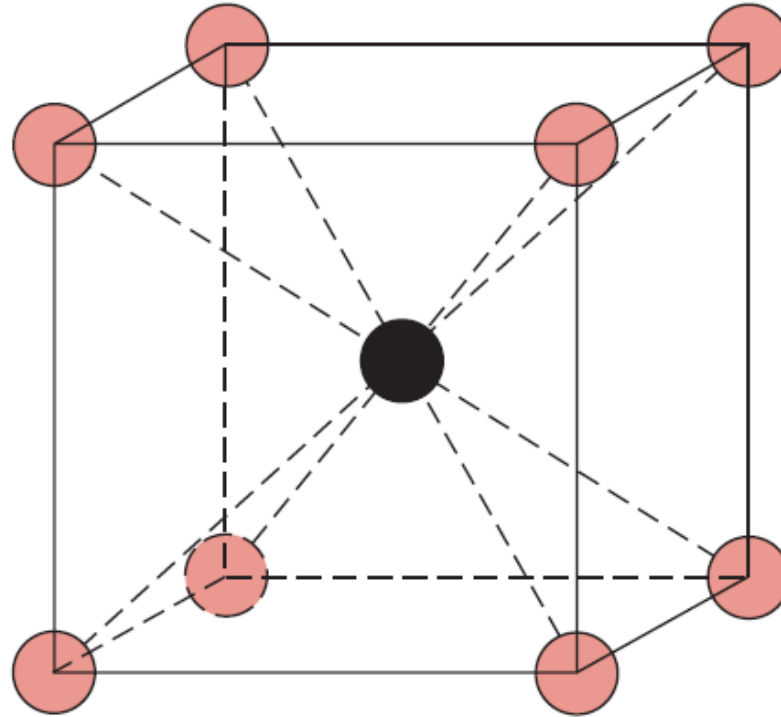


4 sítios octaédricos



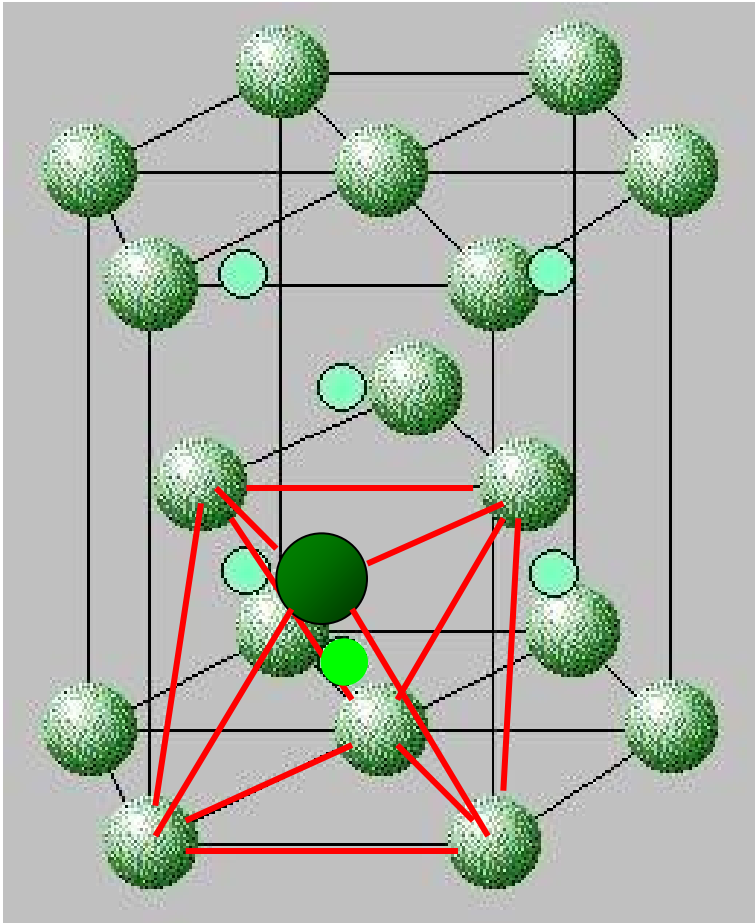
8 sítios tetraédricos

Sítios intersticiais em um arranjo CS

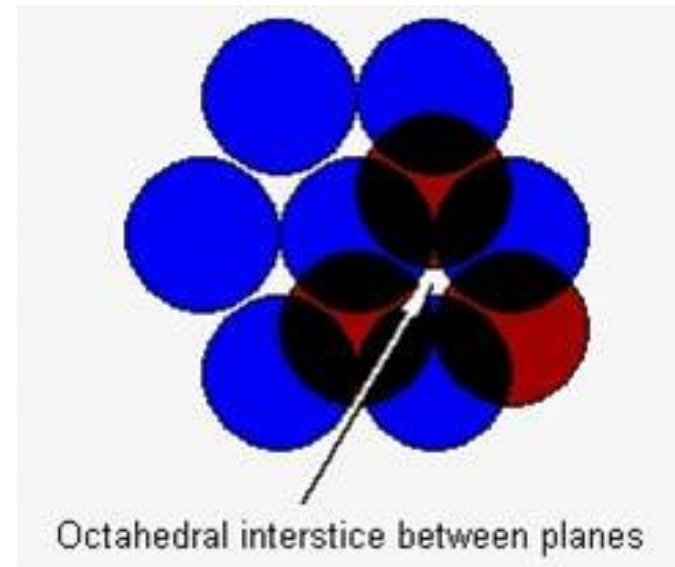


1 sítio cúbico

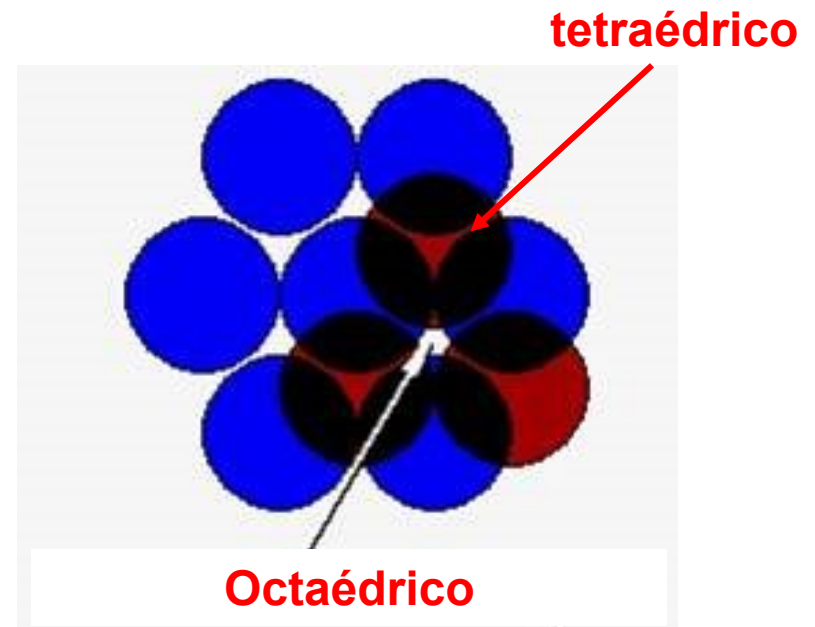
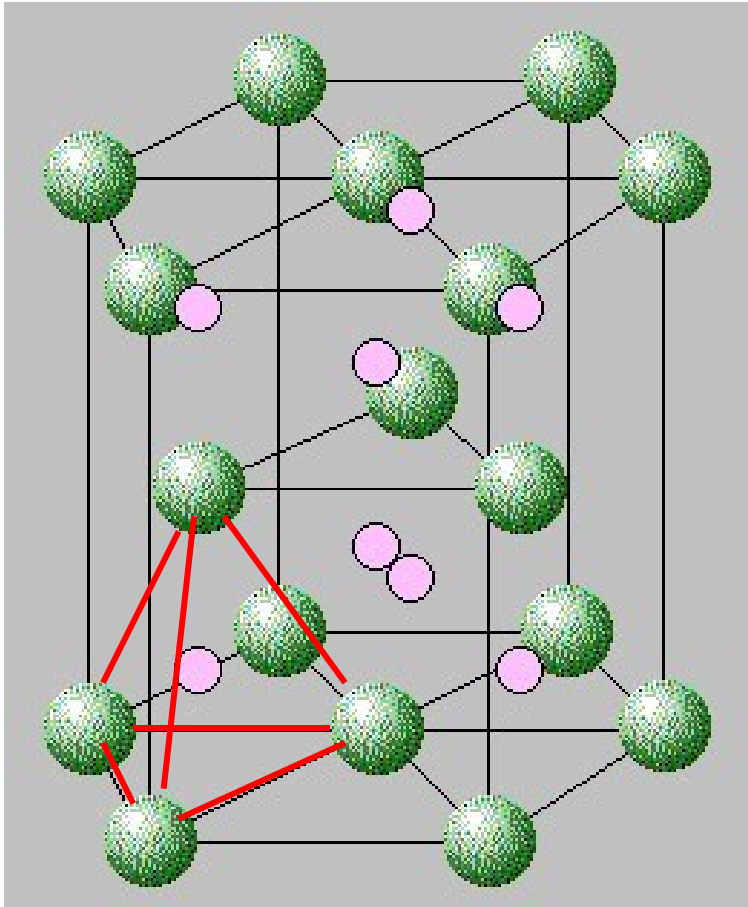
Sítios intersticiais em um arranjo HC



6 sítios octaédricos

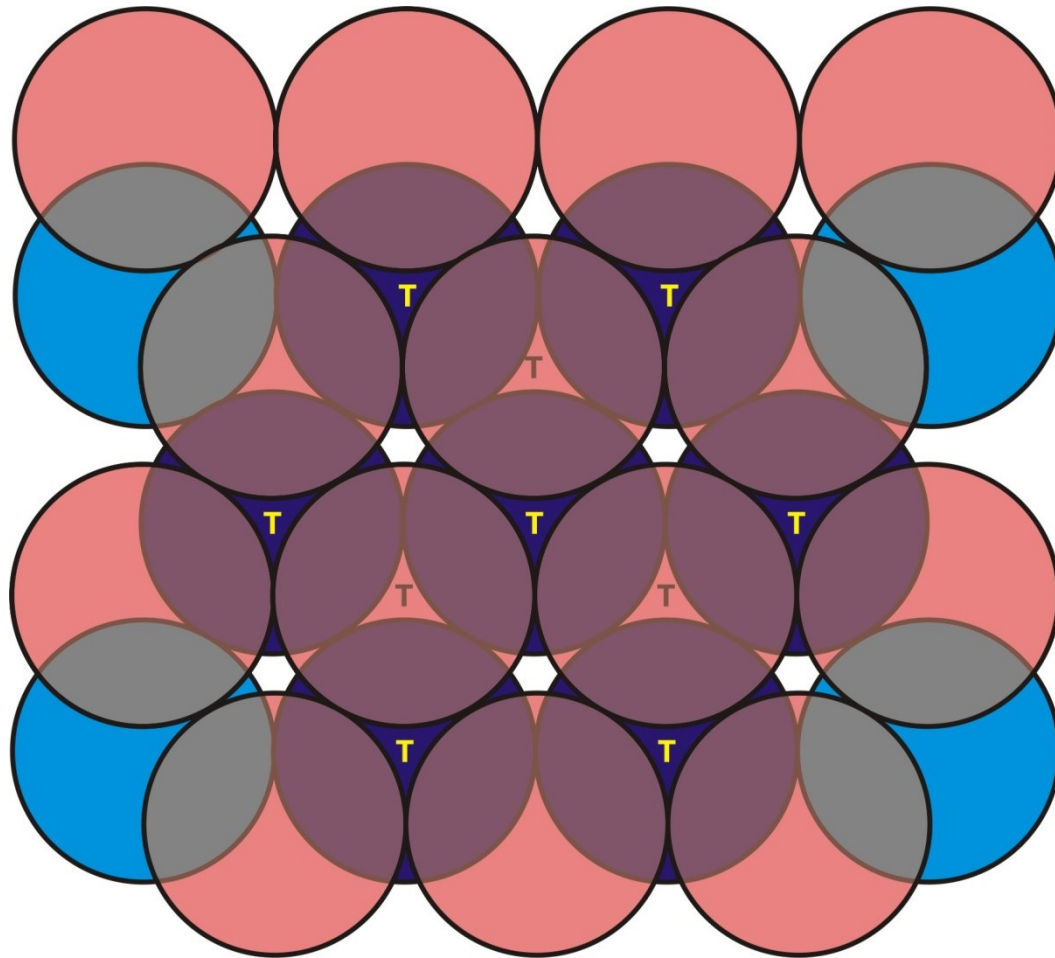


Sítios intersticiais em um arranjo HC

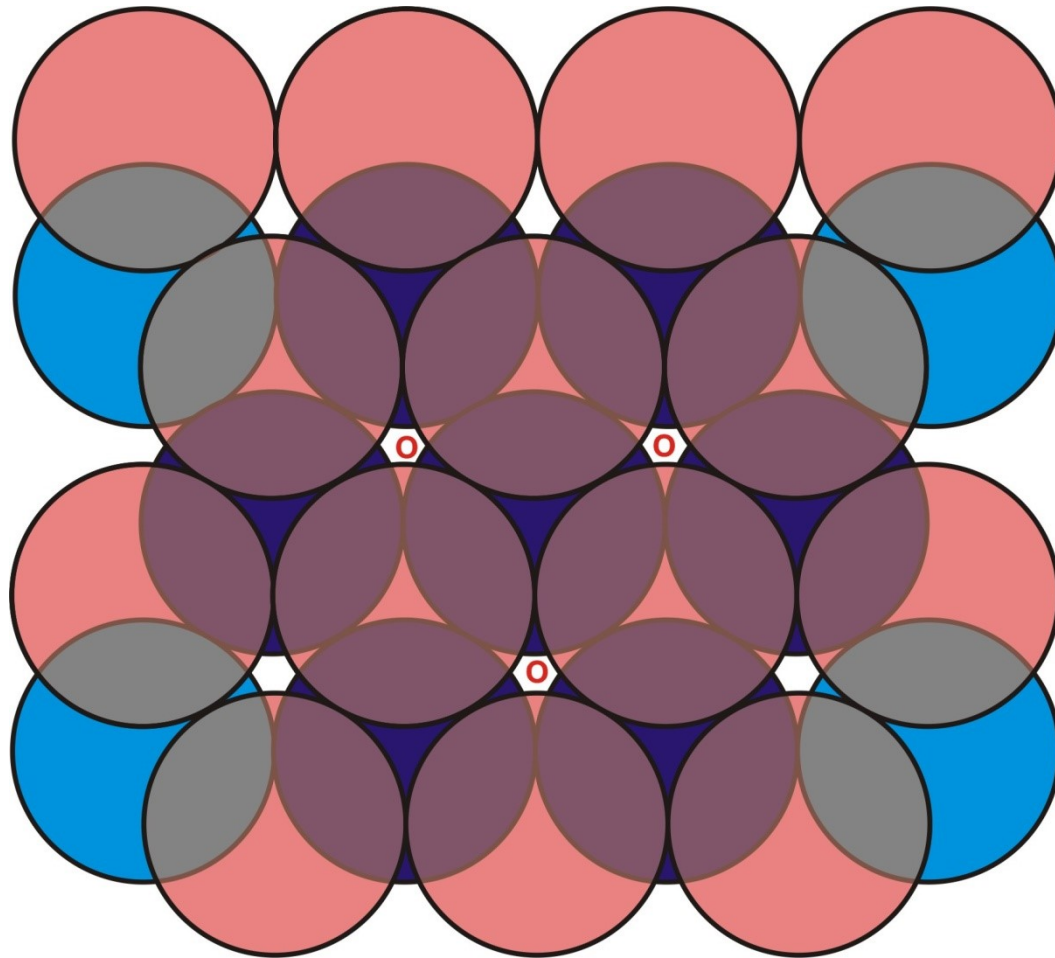


12 sítios tetraédricos

Sítios tetraédricos em um arranjo HC



Sítios octaédricos em um arranjo HC



Regras de formação de cristais iônicos

- O arranjo mais estável de íons em uma estrutura cristalina é aquele com a menor energia.
- A diferença de energia entre arranjos alternativos é frequentemente muito pequena.
- A diferença surge na coordenação de ânions ao redor de cátions e vice-versa.
- O mínimo de energia eletrostática é alcançado quando a atração cátion-ânion é maximizada e a repulsão entre íons de mesma carga é minimizada.

Regras de formação de cristais iônicos

- Cátions tendem a ser rodeados pelo maior número possível de ânions como *primeiros vizinhos*, e vice-versa.
- Ao mesmo tempo, cátions tendem a manter a máxima separação de outros cátions, *segundos vizinhos*.
- Certas generalizações permitem interpretar satisfatoriamente a maioria das estruturas de cristais iônicos conhecidos.
- Essas generalizações são expressas em 5 enunciados, conhecidos como **Regras de Pauling**.

1ª. regra de Pauling

- Um poliedro de coordenação de ânions é formado ao redor de cada cátion.
- A distância cátion-ânion é determinada pela soma dos seus raios iônicos.
- O número de coordenação (isto é, o número de íons ao redor) é determinado pelo tamanho relativo do cátion e do ânion: ou seja, a **razão de raios** entre os dois íons.

Estruturas cristalinas de cristais iônicos: quanto à magnitude das cargas

- o cristal deve ser eletricamente neutro: a carga negativa dos cátions deve ser balanceada pela positiva dos ânions
- a fórmula química de um composto indica a razão de cátions e ânions necessária para o balanço de cargas:
- $\text{CaF}_2 = 1 \text{ cátion } \text{Ca}^{2+} \text{ para cada } 2 \text{ ânions } \text{F}^-$

2^a. regra de Pauling

- Os poliedros de coordenação devem ser arranjados em uma estrutura 3D preservando a neutralidade de carga local.
- Em uma estrutura estável a **força de ligação** total que atinge um ânion a partir de todos os cátions ao redor deve ser igual à carga do ânion.
- **força de ligação** de um cátion para um ânion é igual à carga do cátion dividida pelo seu número de coordenação.

Força de ligação

- **Força de ligação** de um cátion para um ânion é igual à carga do cátion dividida pelo seu número de coordenação
- Silício, com valência 4+ e coordenação tetraédrica, tem uma força de ligação $4/4 = 1$
- Al^{3+} com coordenação octaédrica tem força de ligação $3/6 = \frac{1}{2}$
- Em uma estrutura estável a **força de ligação** total que atinge um ânion a partir dos cátions “primeiros vizinhos” ao redor deve ser igual à carga desse ânion

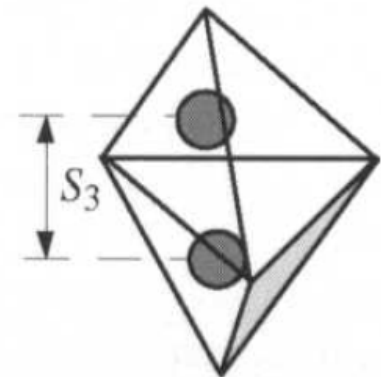
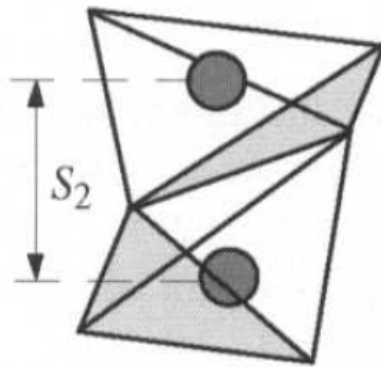
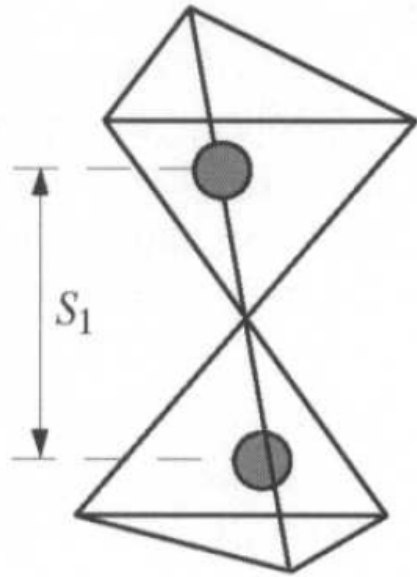
Força de ligação

- O ânion O^{2-} deve ser coordenado por um número suficiente de cátions para satisfazer sua valência.
- Isso ocorre quando ***a soma das forças de ligação alcançando o ânion se iguala a sua carga ou valência.***
- Exemplo:
 - MgO , o cátion Mg^{2+} com coordenação octaédrica tem força de ligação $2/6$ ou $1/3$
 - Portanto, $1/3$ da carga $2+$ é alocada para cada ânion ao redor do cátion
 - São precisos 6 Mg^{2+} (com força de ligação $1/3$ cada) ao redor do O^{2-} para se contrapor a sua carga $2-$

3ª. regra de Pauling

- Poliedros de coordenação ligam-se uns aos outros.
- Os poliedros de coordenação tendem a compartilhar primeiro vértices, depois arestas e depois faces.
- A separação entre cátions em uma estrutura diminui a medida que o poliedro de coordenação compartilha vértices, arestas ou faces (nessa ordem), aumentando a interação repulsiva entre os cátions, conseqüentemente.

Efeito do compartilhamento de vértices, arestas e faces na separação entre cátions. As distâncias $S_1 : S_2 : S_3$ estão na razão $1 : 0,58 : 0,33$; isto é, a repulsão cátion-cátion aumenta da esquerda para a direita, o que tende a desestabilizar a estrutura.



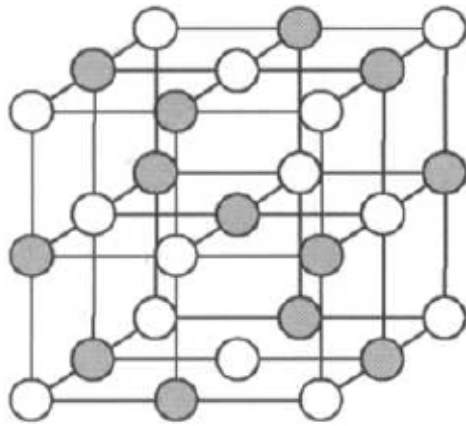
4^a. regra de Pauling

- O poliedro formado ao redor de cátions de baixo número de coordenação e carga elevada tendem mais fortemente ser ligados apenas pelos vértices. (Exemplo: SiO_2)
- Isso pode ser observado reconhecendo-se que a repulsão entre cátions dentro de poliedros de coordenação vizinhos aumenta com o quadrado de suas cargas e com a diminuição da separação; a separação entre cátions diminui à medida que seu número de coordenação se torna menor.

5^a. regra de Pauling

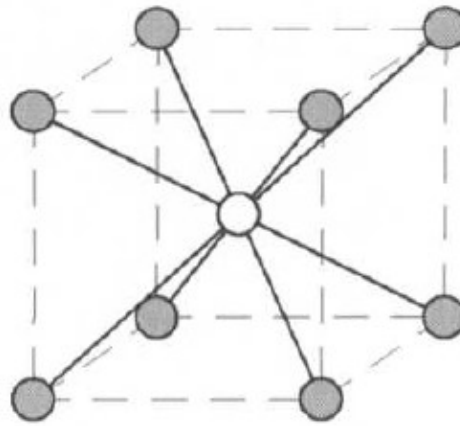
- Estruturas mais simples são preferíveis a arranjos mais complicados.
- O número de constituintes diferentes em uma estrutura tende a ser pequeno.
- Isso decorre da dificuldade de se empacotar eficientemente, em uma única estrutura cristalina, íons e poliedros de coordenação de diferentes tamanhos.
- Quando existem muitos constituintes, o material tende a apresentar separação de fase.

Estruturas cerâmicas comuns



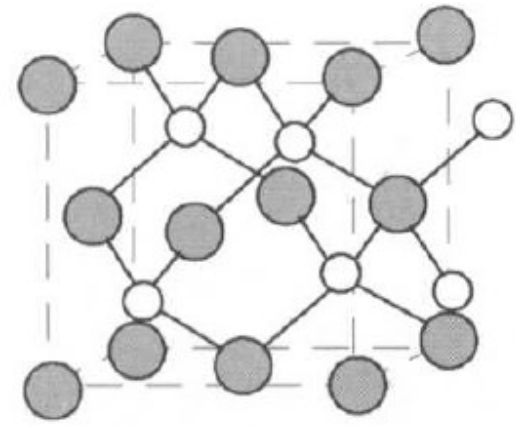
● Cl ○ Na

Sal de rocha



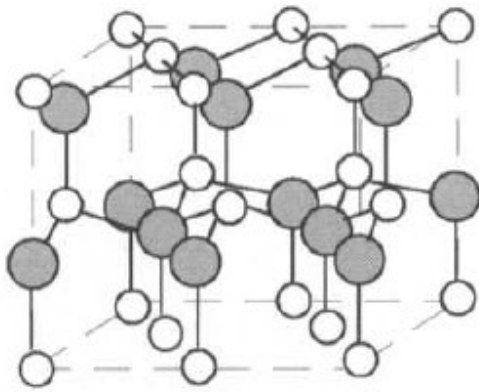
● Cl ○ Cs

Cloreto de cézio



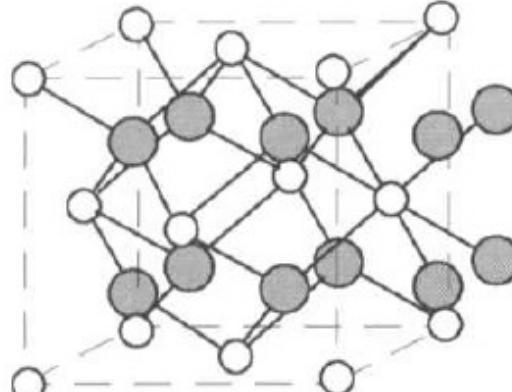
● S ○ Zn

Blenda de zinco



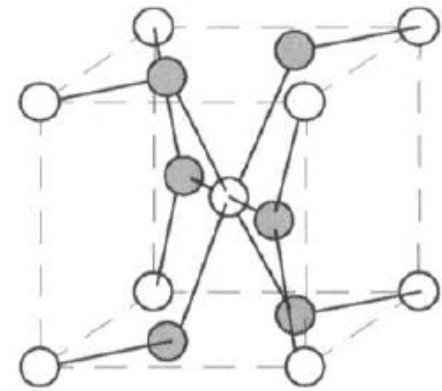
● S ○ Zn

Wurtzita



● F ○ Ca

Fluorita – fluoreto de cálcio



● O ○ Ti

Rutilo

Estruturas iônicas agrupadas de acordo com o empacotamento dos ânions.

Structure name	Anion packing	Coordination no. of M and X	Sites occupied by cations	Examples
Binary compounds				
Rock salt	Cubic close-packed	6 : 6 MX	All oct.	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Rutile	Distorted cubic close-packed	6 : 3 MX ₂	1/2 oct.	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
Zinc blende	Cubic close-packed	4 : 4 MX	1/2 tet.	ZnS, BeO, SiC
Antifluorite	Cubic close-packed	4 : 8 M ₂ X	All tet.	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, sulfides

Estruturas iônicas agrupadas de acordo com o empacotamento dos ânions.

Structure name	Anion packing	Coordination no. of M and X	Sites occupied by cations	Examples
Wurtzite	Hexagonal close-packed	4 : 4 MX	1/2 tet.	ZnS, ZnO, SiC, ZnTe
Nickel arsenide	Hexagonal close-packed	6 : 6 MX	All oct.	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Cadmium iodide	Hexagonal close-packed	6 : 3 MX ₂	1/2 oct.	CdI ₂ , TiS ₂ , ZrS ₂ , MgI ₂ , VBr ₂
Corundum	Hexagonal close-packed	6 : 4 M ₂ X ₃	2/3 oct.	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
CsCl	Simple cubic	8 : 8 MX	All cubic	CsCl, CsBr, CsI
Fluorite	Simple cubic	8 : 4 MX ₂	1/2 cubic	ThO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂ , PrO ₂
Silica types	Connected tetrahedra	4 : 2 MO ₂	—	SiO ₂ , GeO ₂

Estruturas iônicas agrupadas de acordo com o empacotamento dos ânions.

Structure name	Anion packing	Coordination no. of M and X	Sites occupied by cations	Examples
Complex structures				
Perovskite	Cubic close-packed	12:6:6 ABO_3	1/4 oct. (B)	$CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrSnO_3$, $SrZrO_3$, $SrHfO_3$, $BaTiO_3$
Spinel (normal)	Cubic close-packed	4:6:4 AB_2O_4	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$
Spinel (inverse)	Cubic close-packed	4:6:4 $B(AB)O_4$	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	$FeMgFeO_4$, $MgTiMgO_4$
Ilmenite	Hexagonal close-packed	6:6:4 ABO_3	2/3 oct. (A, B)	$FeTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$
Olivine	Hexagonal close-packed	6:4:4 AB_2O_4	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4

Source: Adapted from W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2d ed., Wiley, New York, 1976.

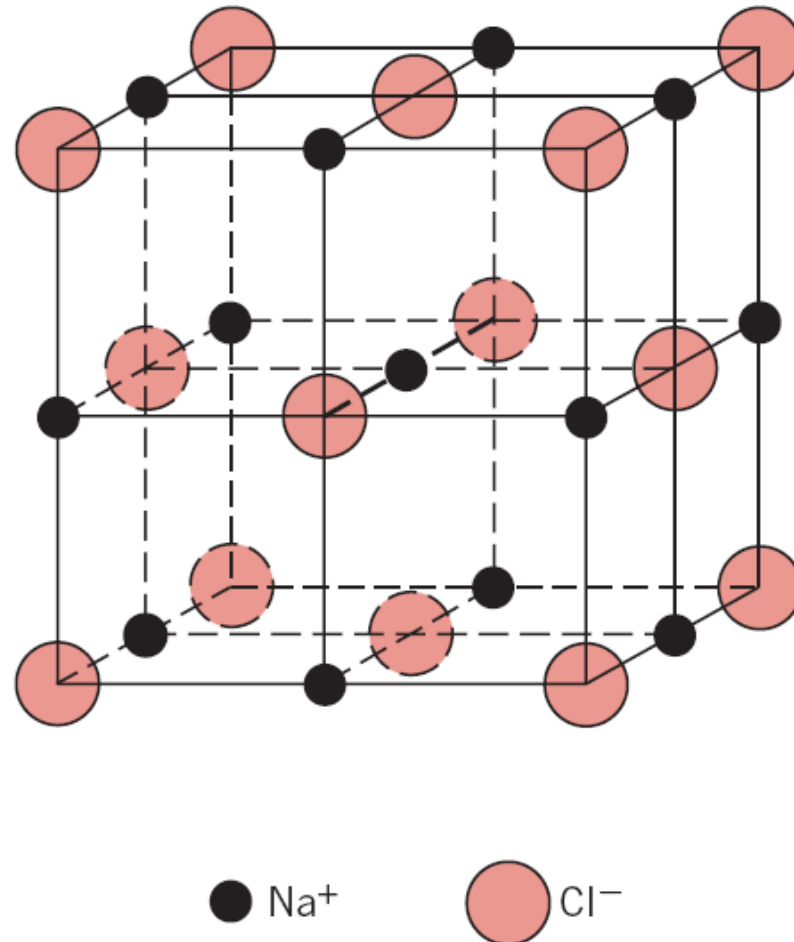
Cristais iônicos – estruturas do tipo AX

Estrutura do sal-gema ou cloreto de sódio (NaCl).

NC dos cátions e dos ânions é 6, coordenação octaédrica.

Duas estruturas do tipo CFC que se interpenetram.

Ex.: NaCl, MgO, MnS, LiF, FeO.



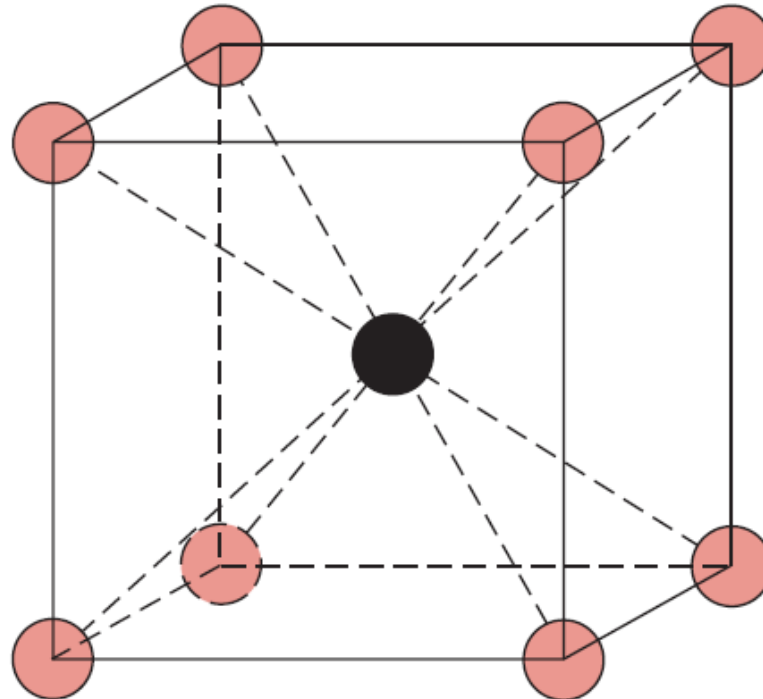
Cristais iônicos – estruturas do tipo AX

Estrutura do cloreto de cézio (CsCl)

NC dos cátions e dos
ânions é 8, coordenação
cúbica.

Os ânions estão no centro de
um cubo com cátions nos
vértices (ou o contrário).

Ex.: CsCl.



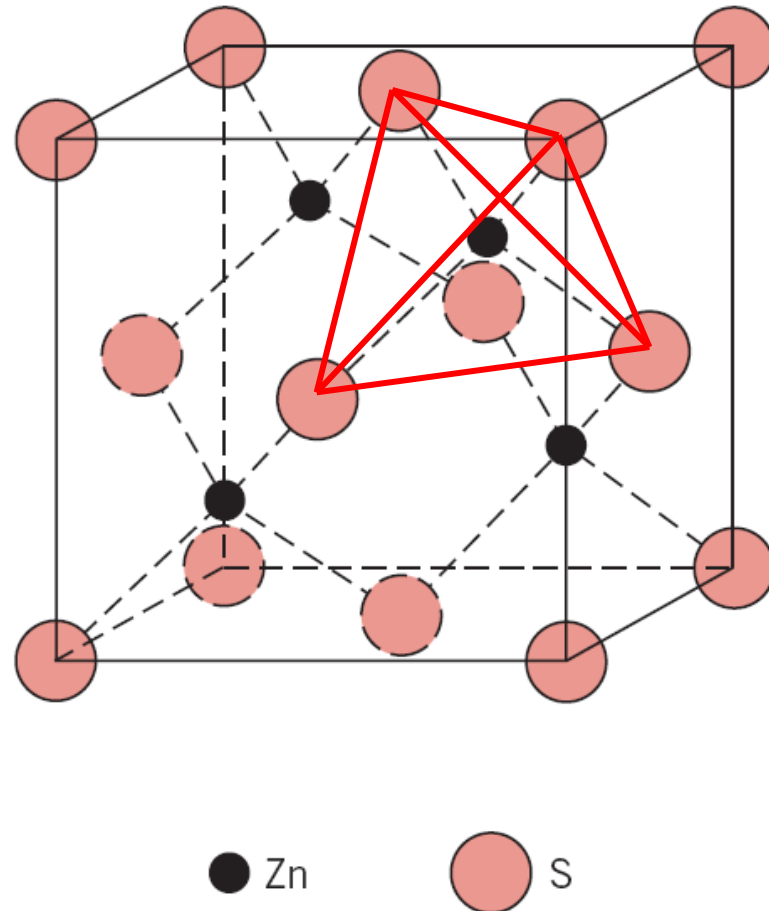
Cristais iônicos – estruturas do tipo AX

Estrutura da blenda de zinco (ZnS)

NC dos cátions e
dos ânions é 4,
coordenação
tetraédrica.

Os ânions estão nas
posições CFC e cátions
ocupam metade das
posições tetraédricas.

Ex.: ZnS, ZnTe, SiC
(compostos covalentes).



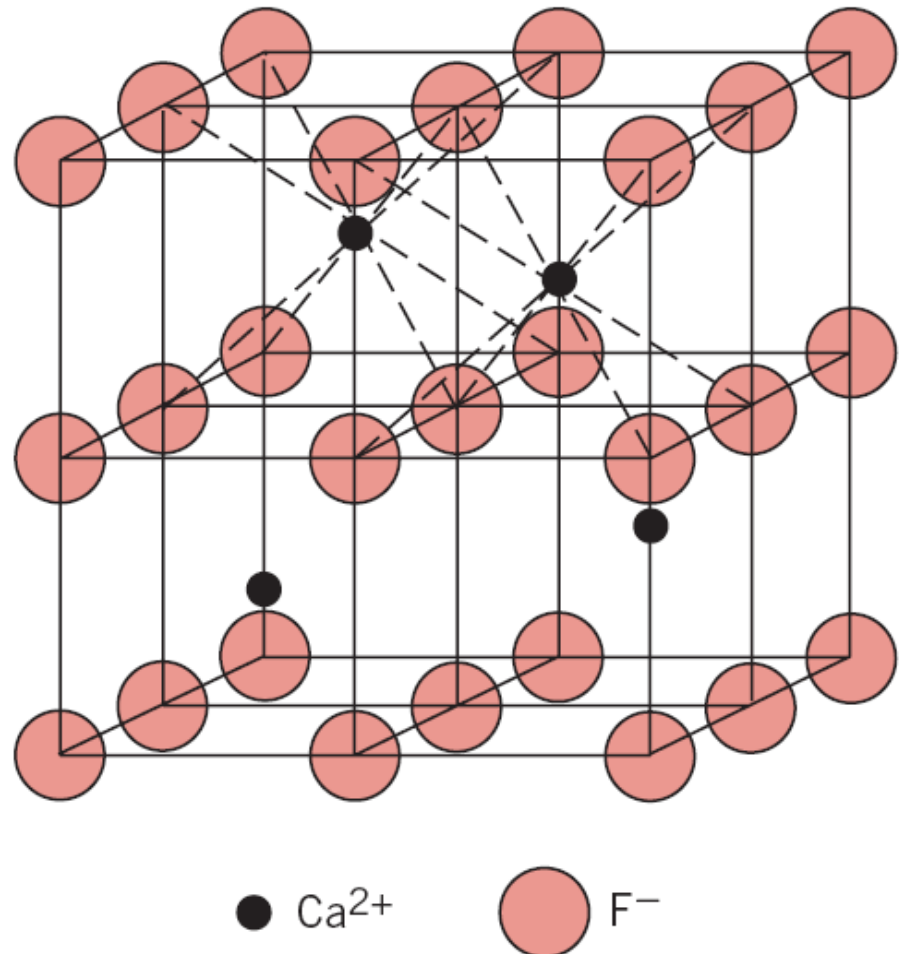
Cristais iônicos – estruturas do tipo A_mX_p (m e/ou $p \neq 1$)

Ex.: estrutura da fluorita (CaF_2)

NC dos cátions é 8, cúbica;
dos ânions é 4, tetraédrica.

Os ânions estão nos vértices
de cubos simples e os cátions
ocupam o centro de metade
das posições cúbicas. (célula
unitária tem 8 cubos)

Ex.: UO_2 , PuO_2 , ThO_2 .



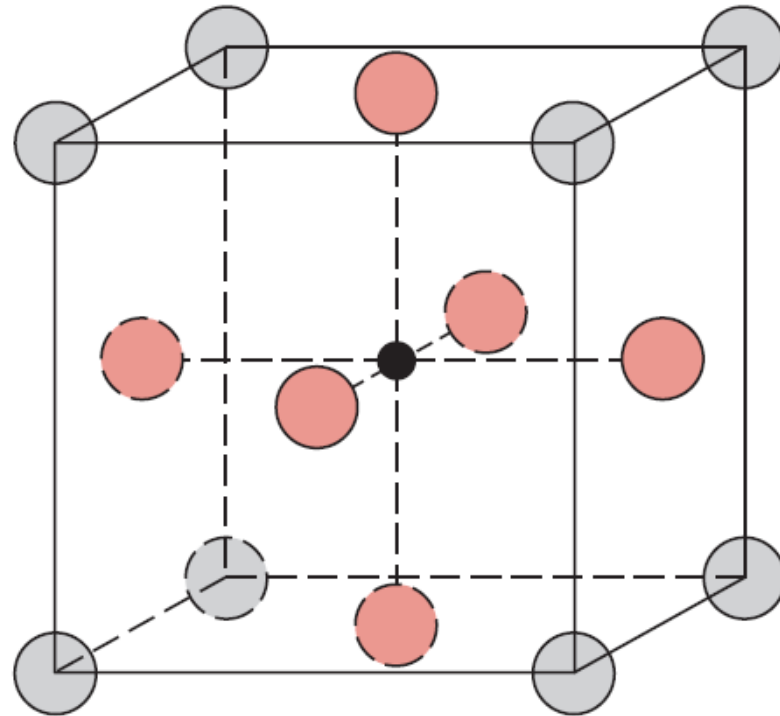
Cristais iônicos – estruturas do tipo $A_mB_nX_p$

Ex.: estrutura da perovskita ($BaTiO_3$)

Cátions Ba^{2+} estão nos
vértices do cubo e os
cátions Ti^{4+} estão no centro.
Os O^{2-} estão nos centros
das faces.

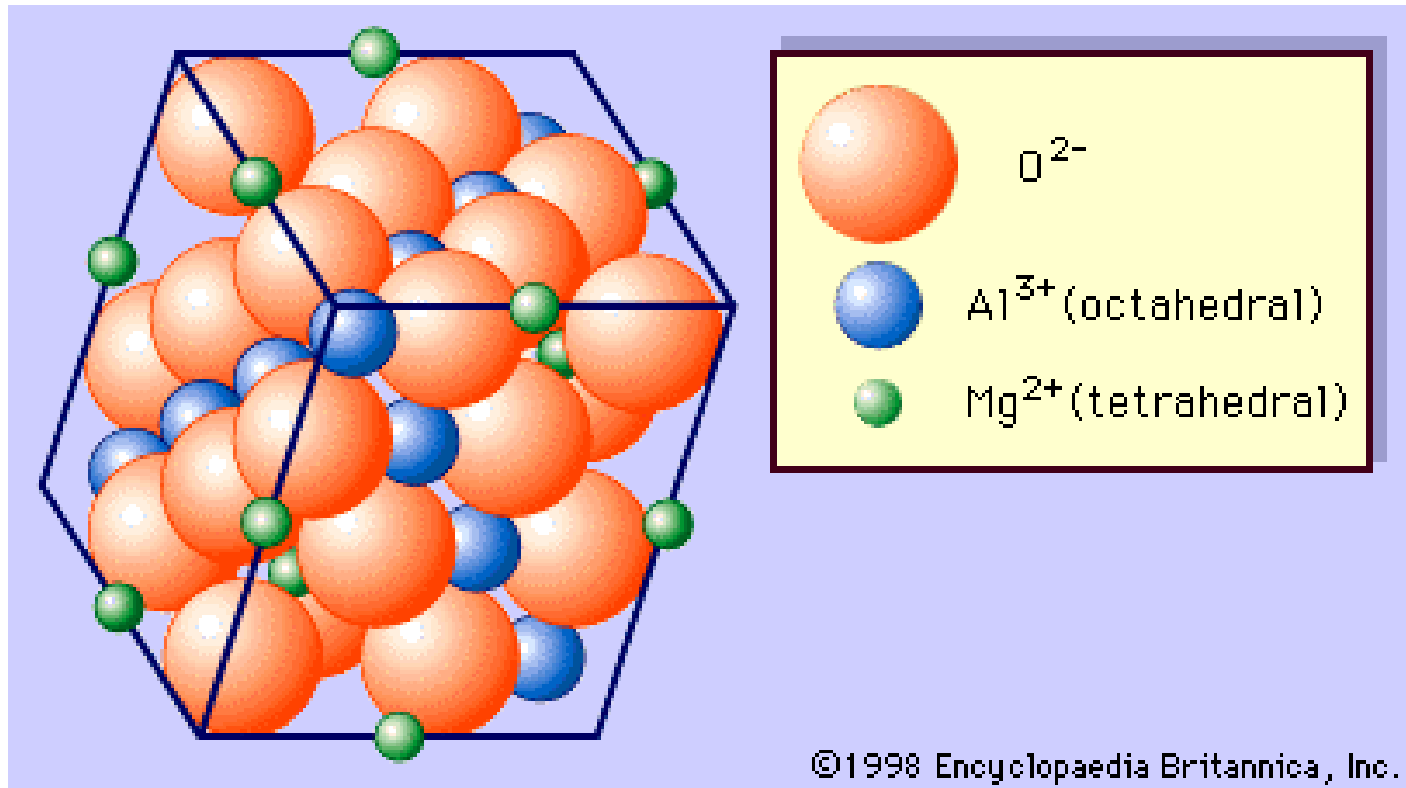
Interessantes propriedades
eletromecânicas.

Ex.: $BaTiO_3$, $SrZrO_3$,
 $SrSnO_3$.



Cristais iônicos – empacotamento denso

Estrutura do espinélio (MgAl_2O_4)



Cristais Iônicos – resumo

Table 3.5 Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

Structure Name	Structure Type	Anion Packing	Coordination Numbers		Examples
			Cation	Anion	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX ₂	Simple cubic	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskite	ABX ₃	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Spinel	AB ₂ X ₄	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Existem muitas outras estruturas cerâmicas possíveis; essas são somente exemplos e informam sobre o mecanismo de organização das estruturas de cerâmicas iônicas.

Cristais Iônicos

- Exercício: Com base nos raios iônicos, qual estrutura você esperaria para o FeO?
- $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,077 \text{ nm}$
- $r_{\text{O}^{2-}} = 0,140 \text{ nm}$

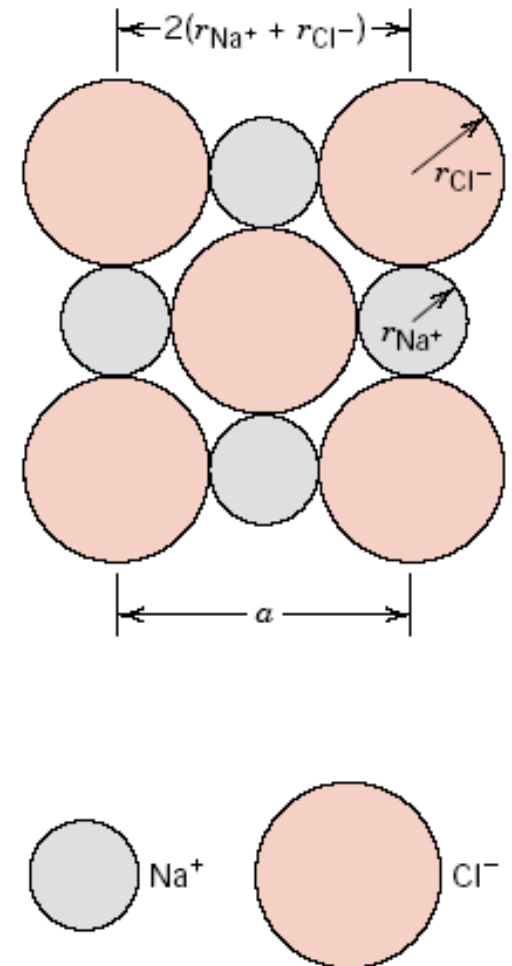
Cálculo da densidade de cerâmicas com base na estrutura

$$\rho = \frac{n(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A}$$

- n = número de unidades da fórmula dentro da célula unitária
- $\sum A_C$ = a soma dos pesos atômicos de todos os cátions na unidade da fórmula
- $\sum A_A$ = a soma dos pesos atômicos de todos os ânions na unidade da fórmula
- V_C = o volume da célula unitária
- N_A = o número de Avogrado, $6,023 \times 10^{23}$ unidades da fórmula/mol

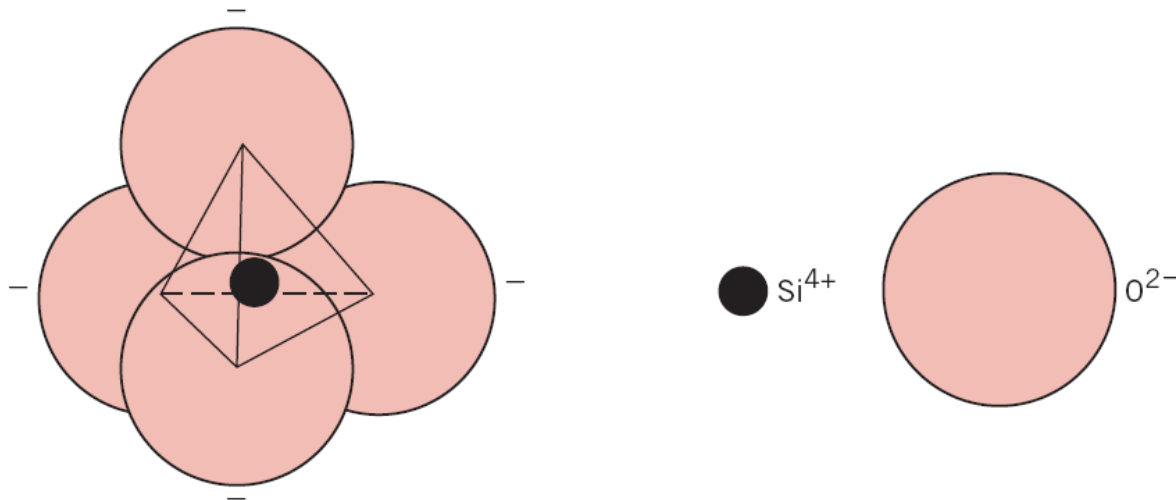
Cálculo da densidade de cerâmicas com base na estrutura

- Exercício: com base na estrutura cristalina, calcule a densidade teórica para o cloreto de sódio. Compare com a densidade obtida experimentalmente = $2,16 \text{ g/cm}^3$.
- $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$
- $r_{\text{Na}^+} = 0,102 \text{ nm}$
- $A_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$
- $A_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$



Cerâmicas a base de silicato

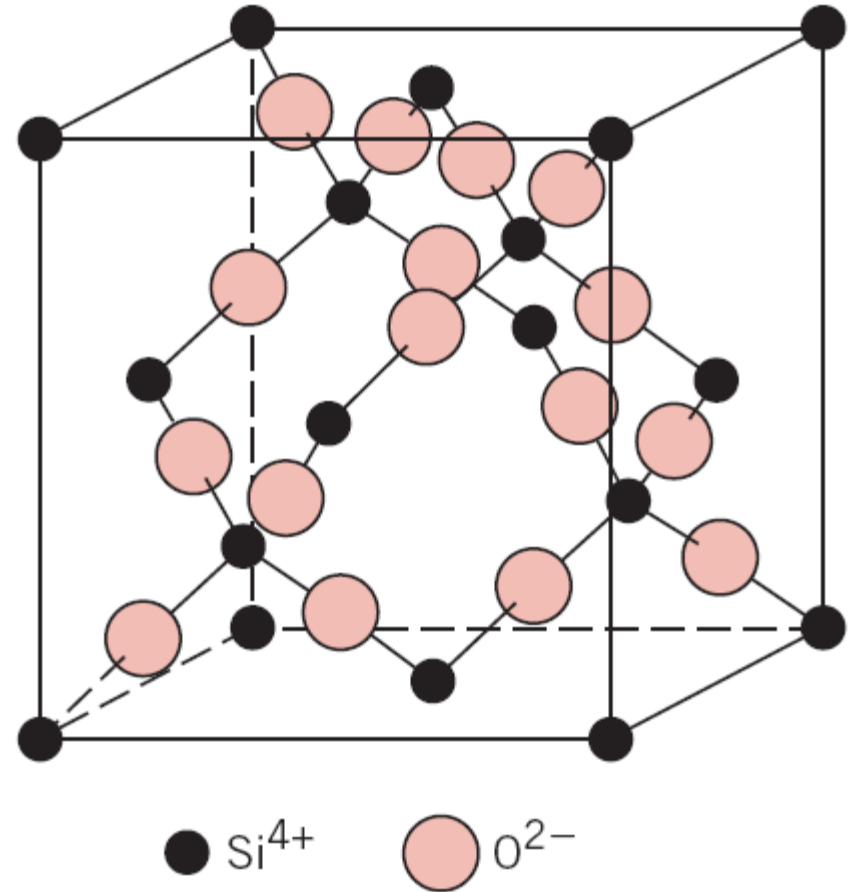
- Silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre (solos, rochas, argilas e areia)
- As estruturas são entendidas através de arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tetraedros SiO_4^{4-}



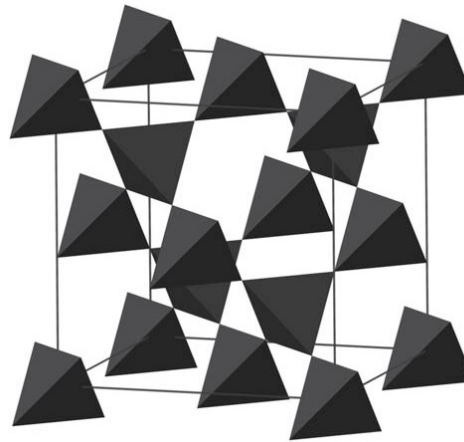
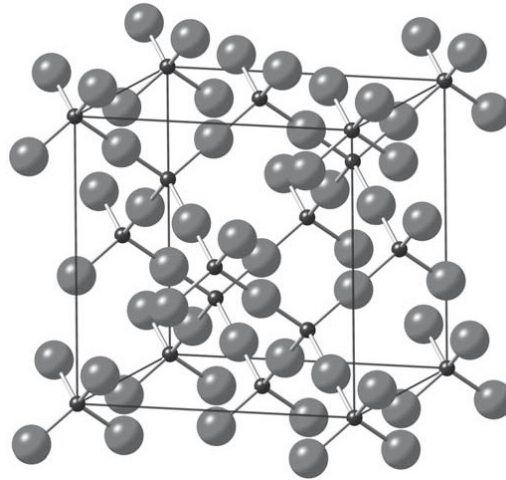
Cerâmicas a base de silicato

Sílica (SiO_2) ou dióxido de silício

- Quimicamente é o material mais simples a base de silicato – uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4^{4-} ligados por todos os vértices.
- As estruturas são abertas (os átomos não formam um empacotamento denso, devido à ligação covalente), o que resulta em baixa densidade ($2,65 \text{ g/cm}^3$). A força da ligação Si-O é forte: $T_{\text{fusão}} = 1710^\circ\text{C}$.

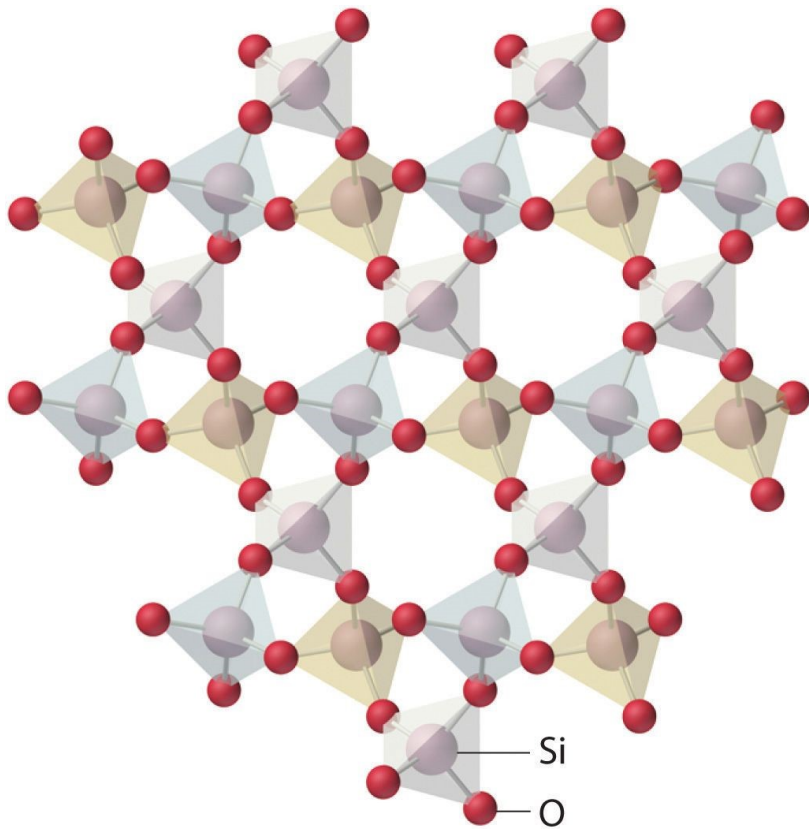


A estrutura da cristobalita (mesma do slide anterior)

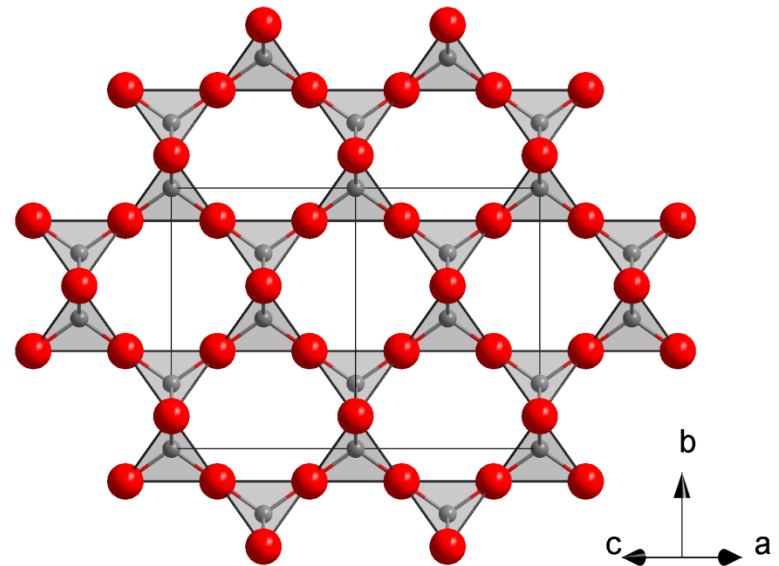


Cristobalita é uma fase de alta temperatura da SiO_2 . A fase mais comum, que ocorre a baixas temperaturas, é o quartzo.

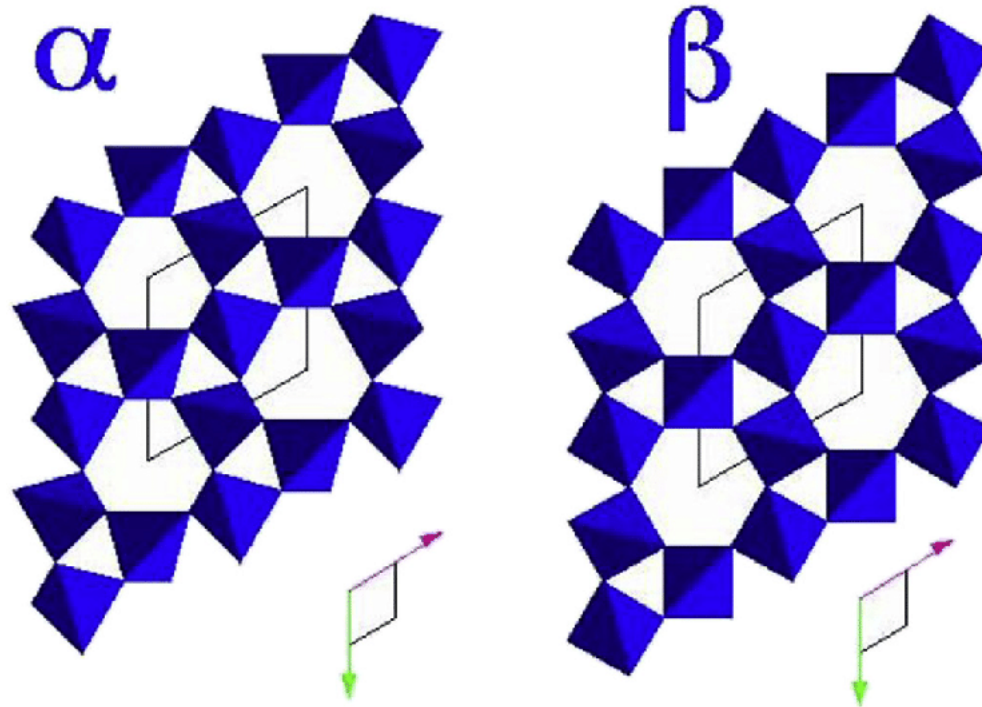
Quartzo



Cristobalita



Quartzo – transformação polimórfica deslocativa



Fases polimórficas do SiO_2

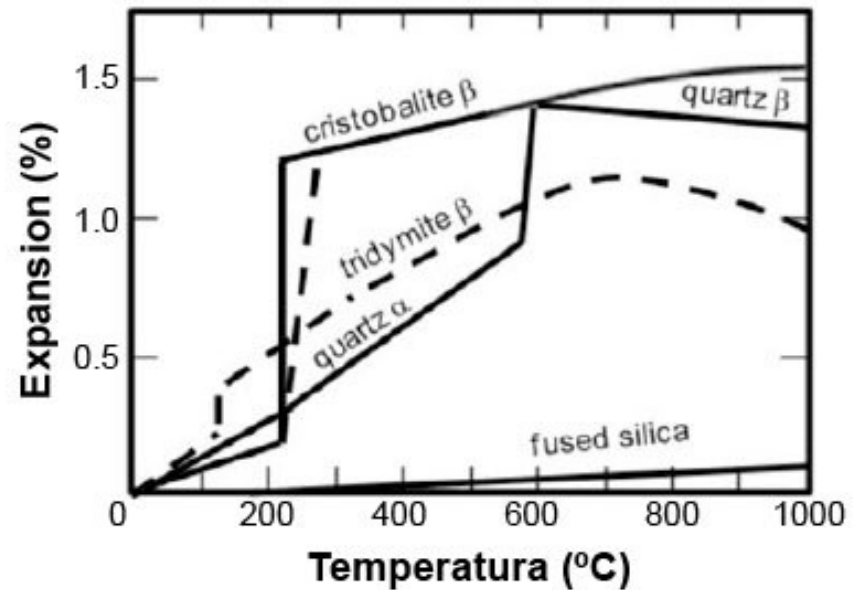
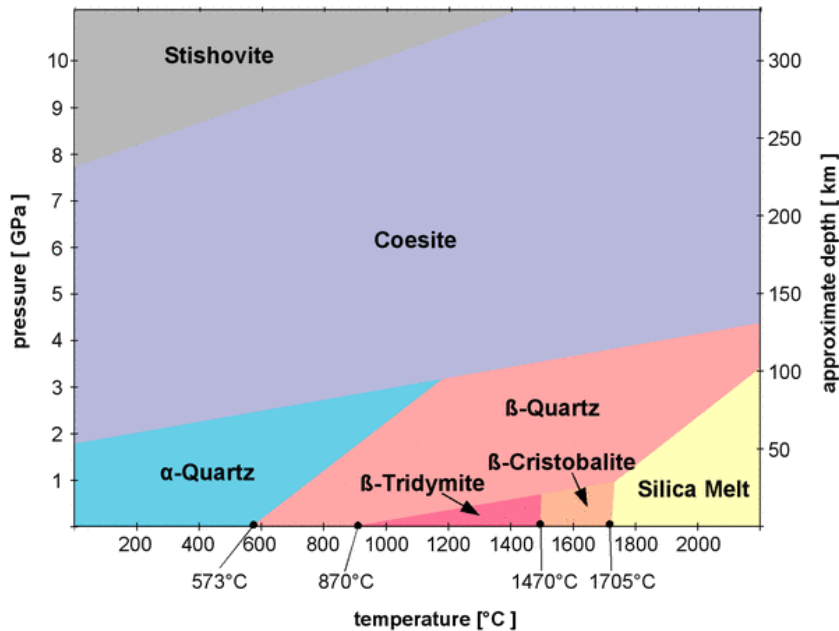
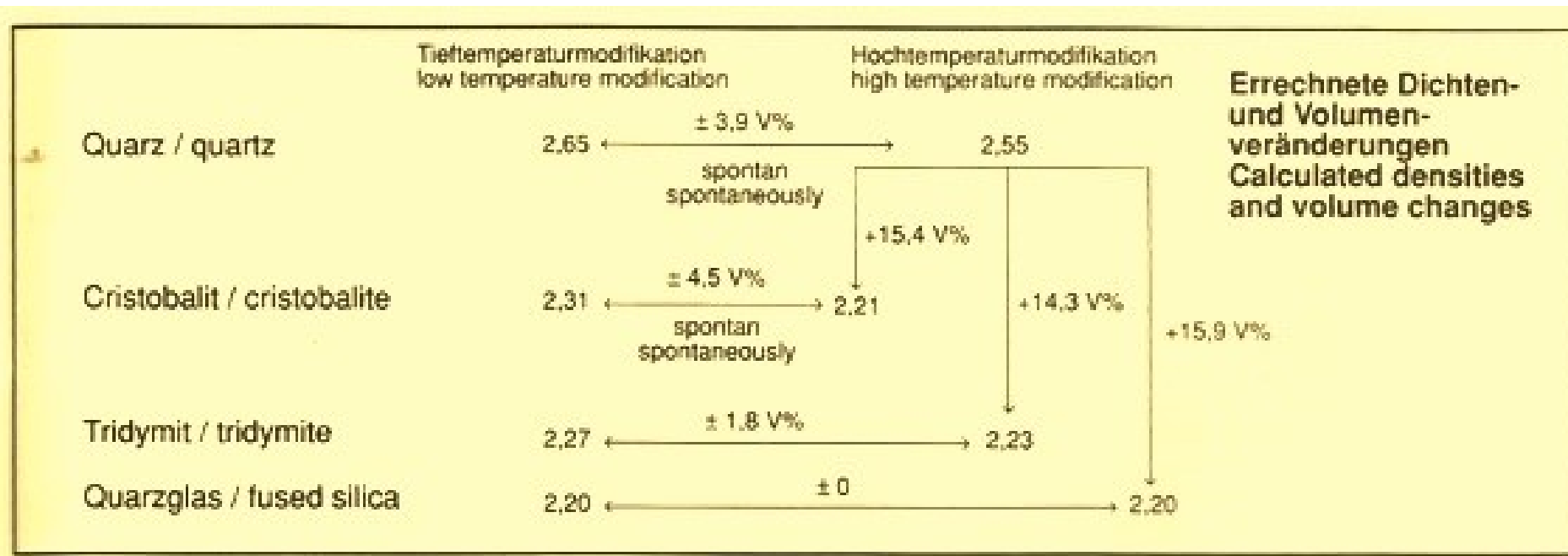
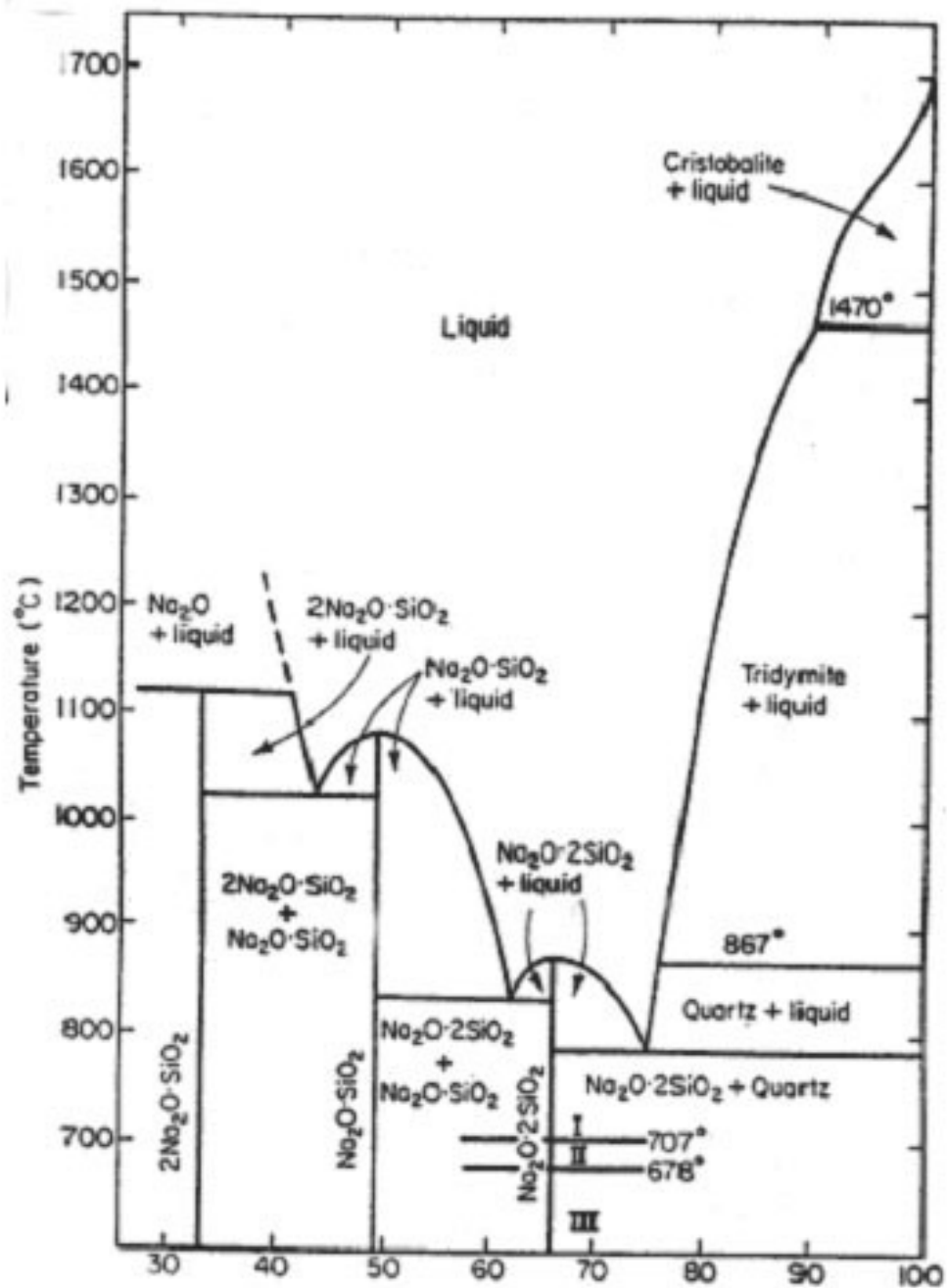


Figure 1: Expansion of diverse quartz crystals as a function of temperature [3].

[Figura 1: Expansão de diversos cristais de quartzo em função da temperatura [3].]

Fases polimórficas do SiO_2





Cerâmicas a base de silicato

vidros à base de sílica

- A sílica também pode ser constituída na forma de um sólido não-cristalino ou vidro.
- Tetraedros de SiO_4^{4-} é a unidade básica.

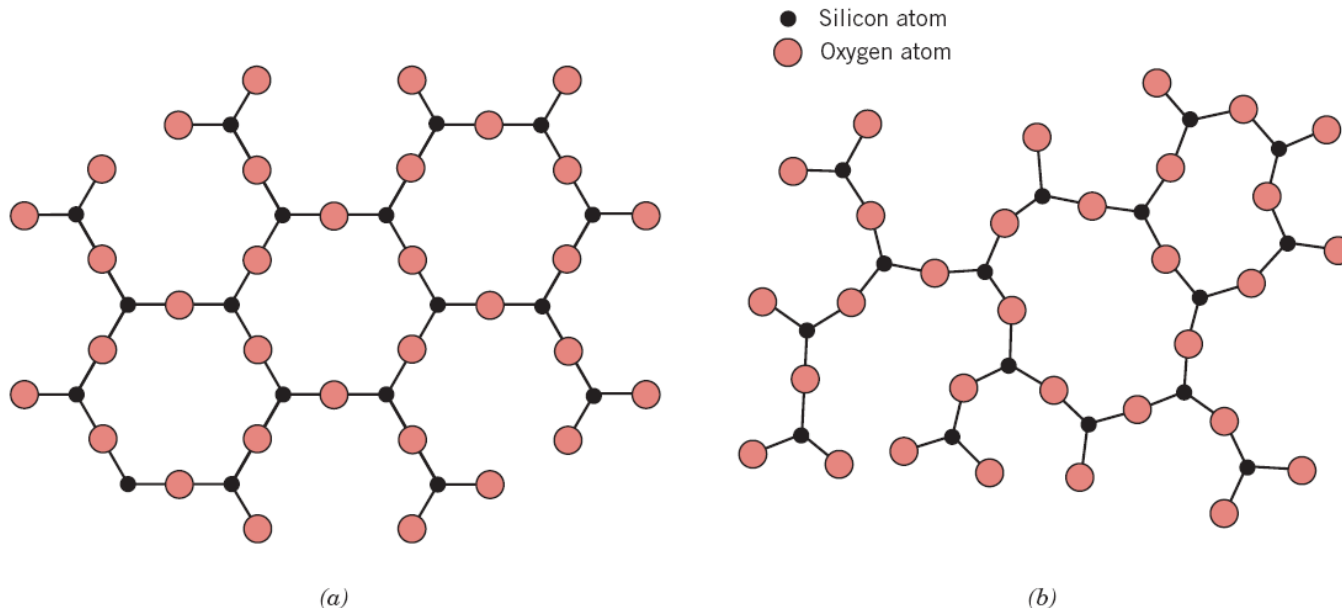
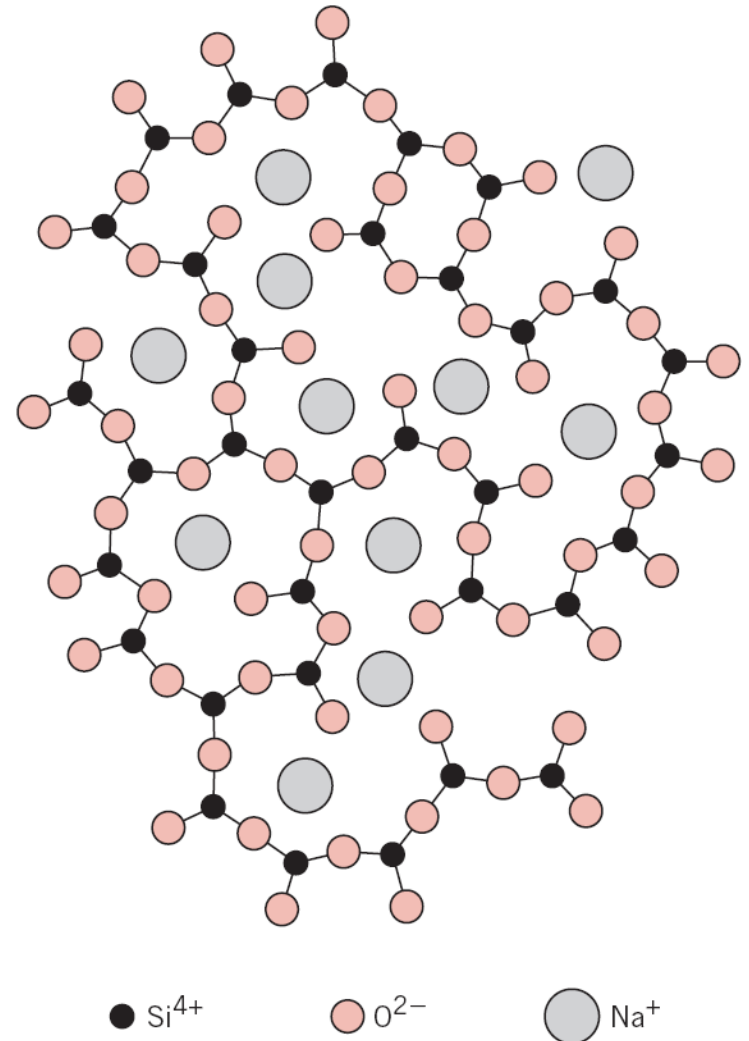


FIGURE 3.38 Two-dimensional schemes of the structure of (a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.

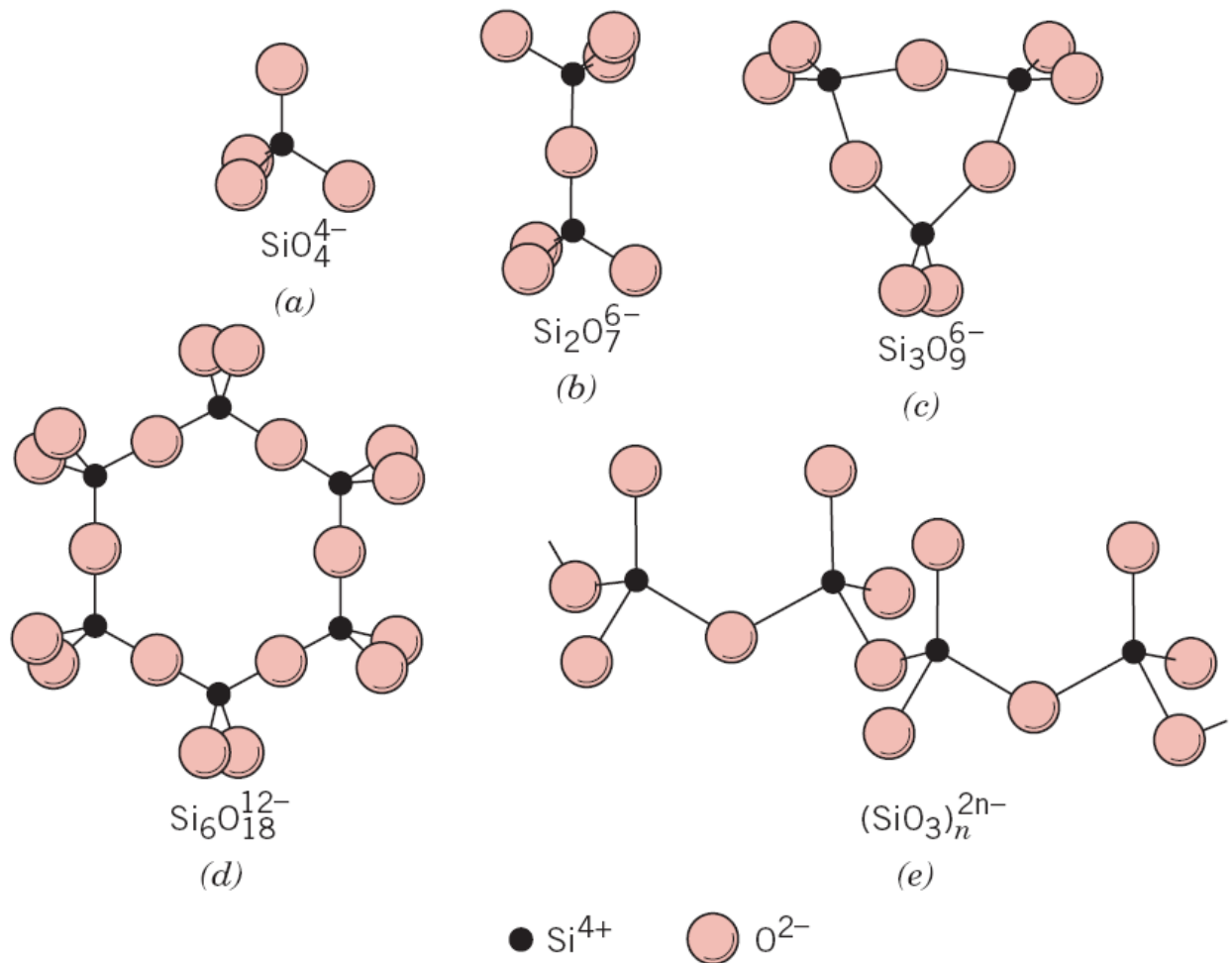
Cerâmicas a base de silicato vidros à base de sílica

- Outros óxidos (ex.: B_2O_3 , GeO_2) podem formar redes tridimensionais amorfas – são os *formadores* de vidro.
- Outros óxidos atuam como *modificadores* (ex.: Na_2O , CaO) ou *intermediários* (ex.: TiO_2 , Al_2O_3), alterando as propriedades do vidro base.



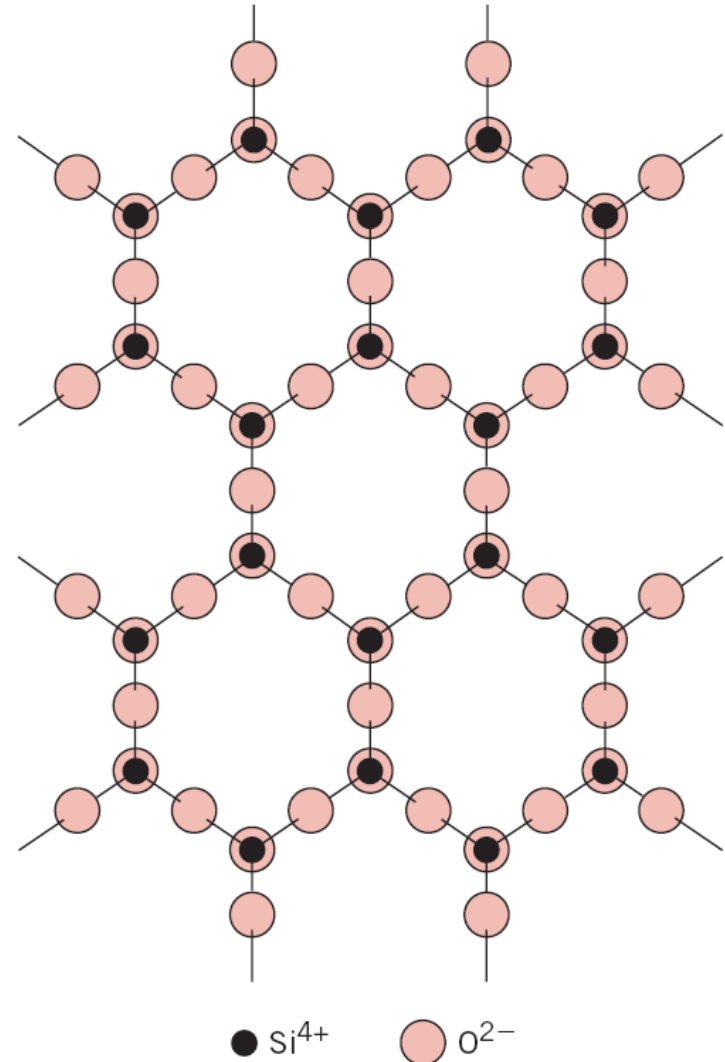
Cerâmicas a base de silicato – silicatos simples

- Para os vários tipos de silicatos, um, dois ou três dos átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros de SiO_4^{4-} podem ser compartilhados com outros tetraedros, admitindo outros cátions na estrutura cristalina, para manter a neutralidade elétrica, formando estruturas mais complexas com ligações mistas iônicas e covalentes.



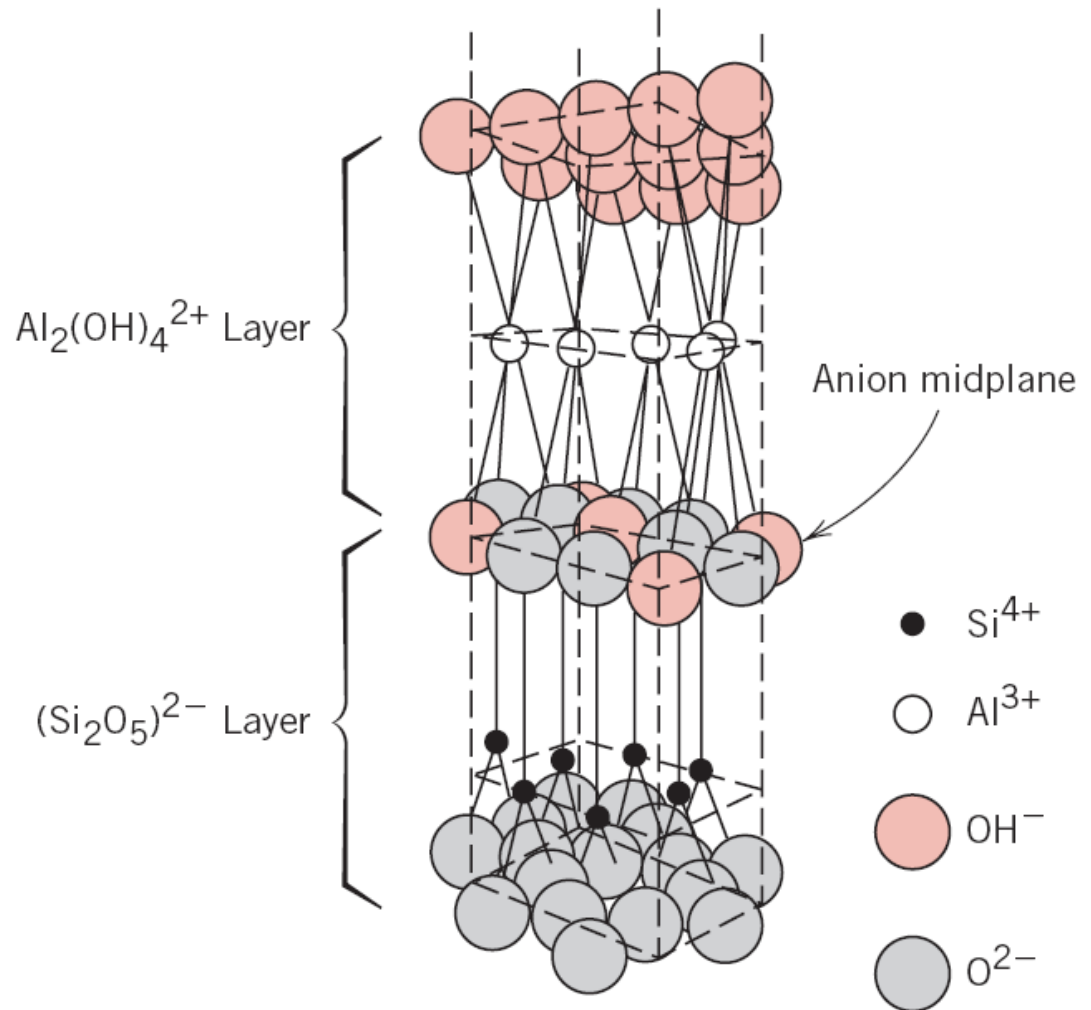
Cerâmicas a base de silicato – silicatos em camadas

- Estruturas bidimensionais em lâminas podem também ser produzidas pelo compartilhamento de três íons oxigênio de cada tetraedro $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$
- A neutralidade elétrica é estabelecida por uma segunda estrutura laminar planar com um excesso de cátions.

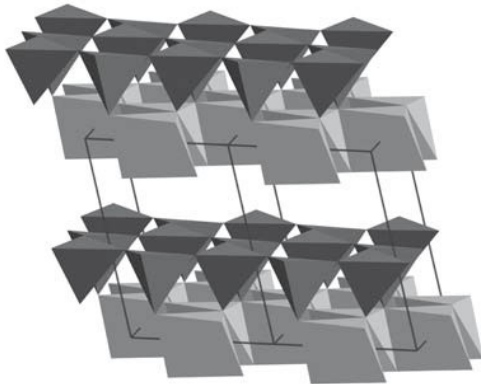
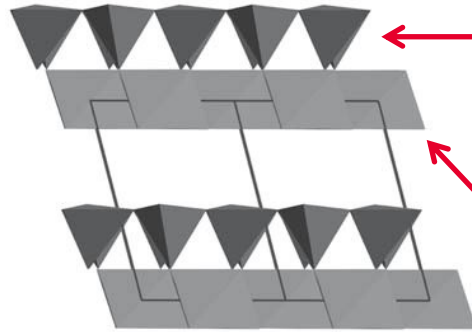
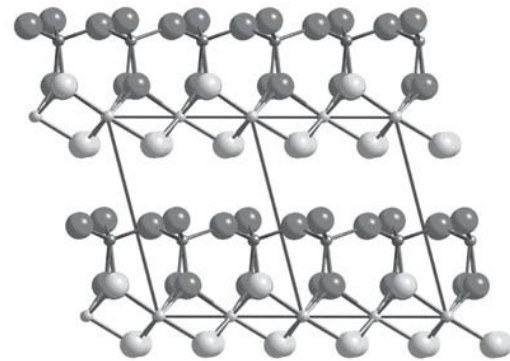


Cerâmicas a base de silicato – silicatos em camadas – argilas

- A caulinita $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (um mineral argiloso comum) é formado por duas camadas, uma tetraédrica de sílica $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$, e uma octaédrica de gibsita $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$
- Talcos $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$, e micas $[\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ também possuem estruturas em camadas.



Silicatos em camadas

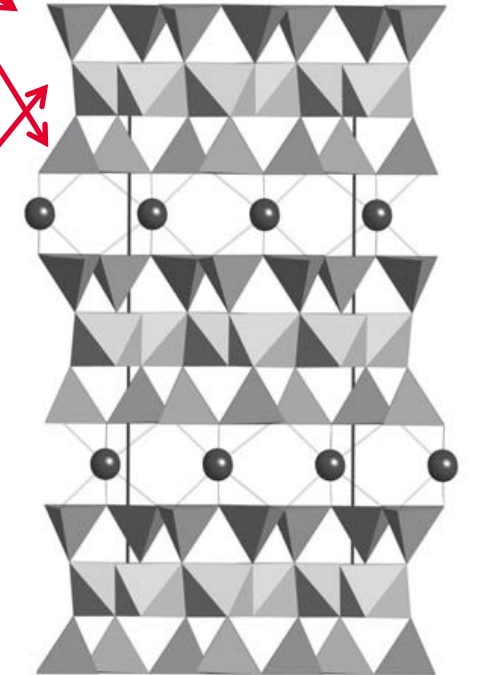
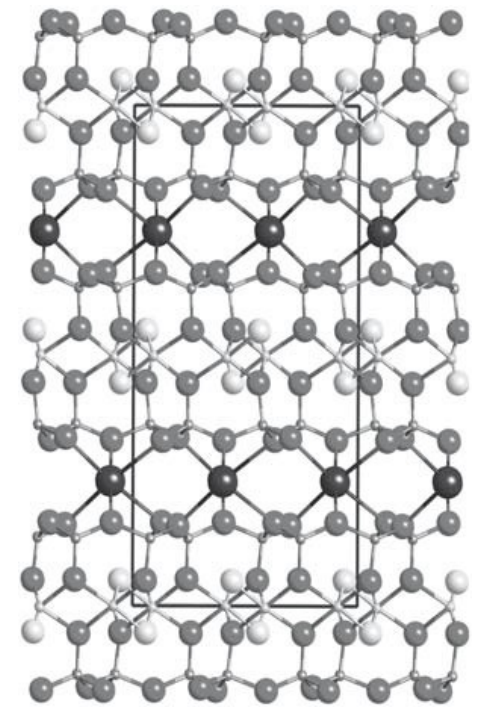


Caulinita:

Camadas de
tetraedros
 $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$

Camadas de
octaedros
 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$

**Mica: K
liga as
camadas**

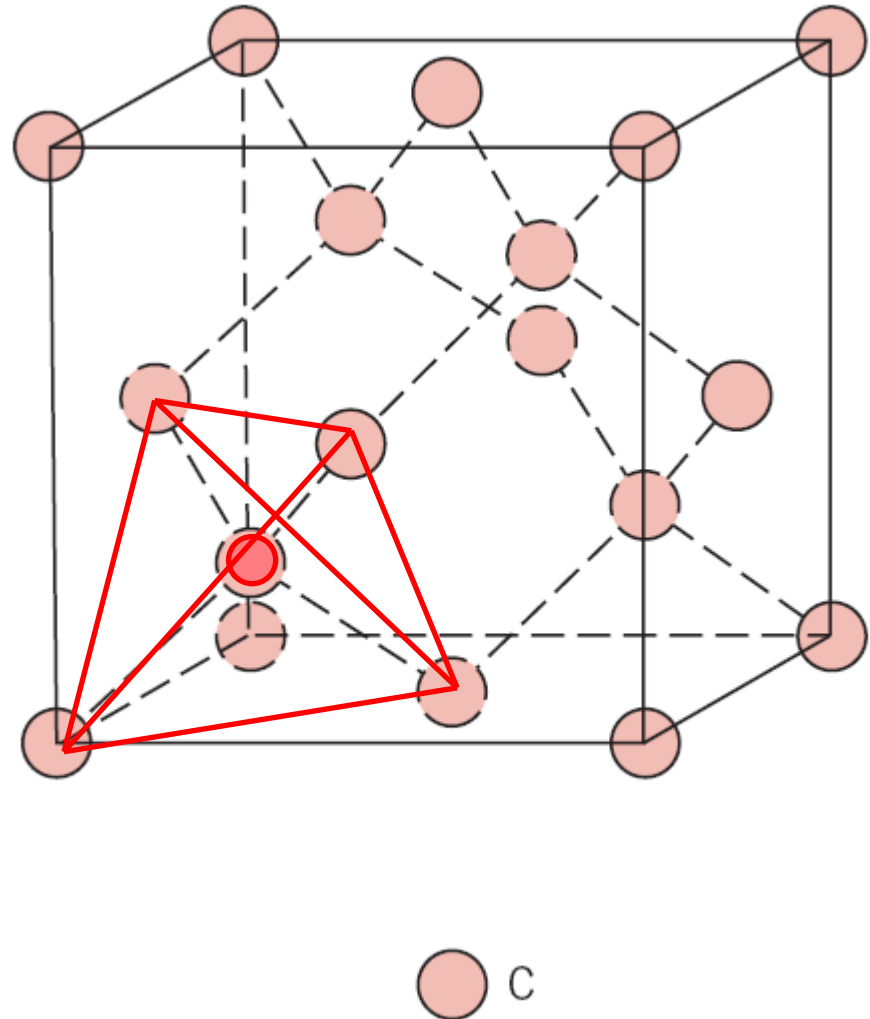


Carbono

- O carbono é um elemento que existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo
- Não se enquadra na classificação tradicional de metais, cerâmicas e polímeros, mas de acordo com suas estruturas e propriedades, parecidas com as de materiais cerâmicos, trataremos dele aqui.

Carbono – Diamante

- Polimorfo metaestável do carbono, à temperatura e pressão ambientes.
- Estrutura cristalina – variação da blenda de zinco (*estrutura cúbica do diamante*; Ge, Si, Sn) – ligações totalmente covalentes



Densidade do C caso a estrutura fosse CFC

$$r_C := 0.070 \text{ nm}$$

$$N_{av} := 6.023 \cdot 10^{23}$$

$$MC := 12 \text{ gm}$$

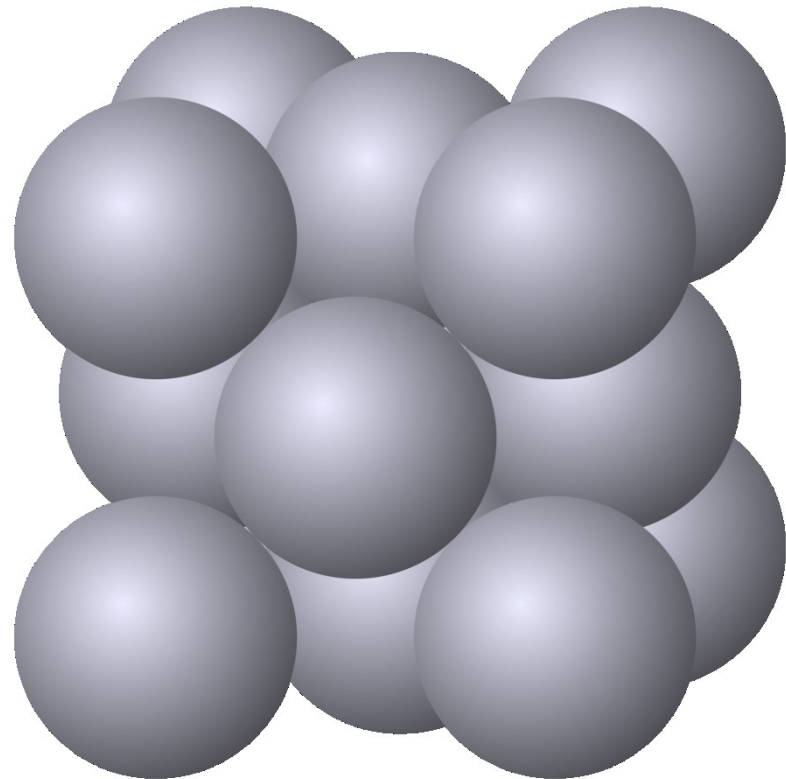
$$d^2 = a^2 + a^2 \text{ solve, } a \rightarrow \left(\begin{array}{c} \frac{\sqrt{2} \cdot d}{2} \\ -\frac{\sqrt{2} \cdot d}{2} \end{array} \right)$$

$$a := \frac{\sqrt{2} \cdot (4 \cdot r_C)}{2}$$

$$V := a^3$$

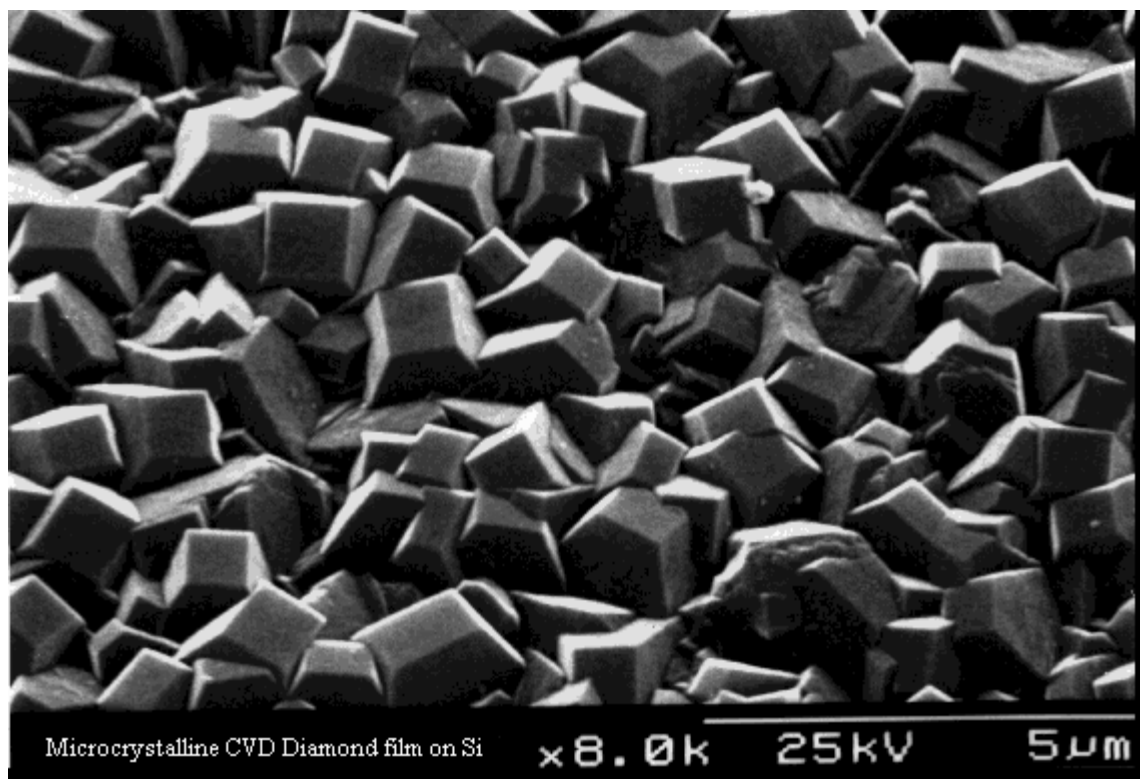
$$\rho := \frac{4MC}{N_{av} \cdot V}$$

$$\rho = 10.268 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$$



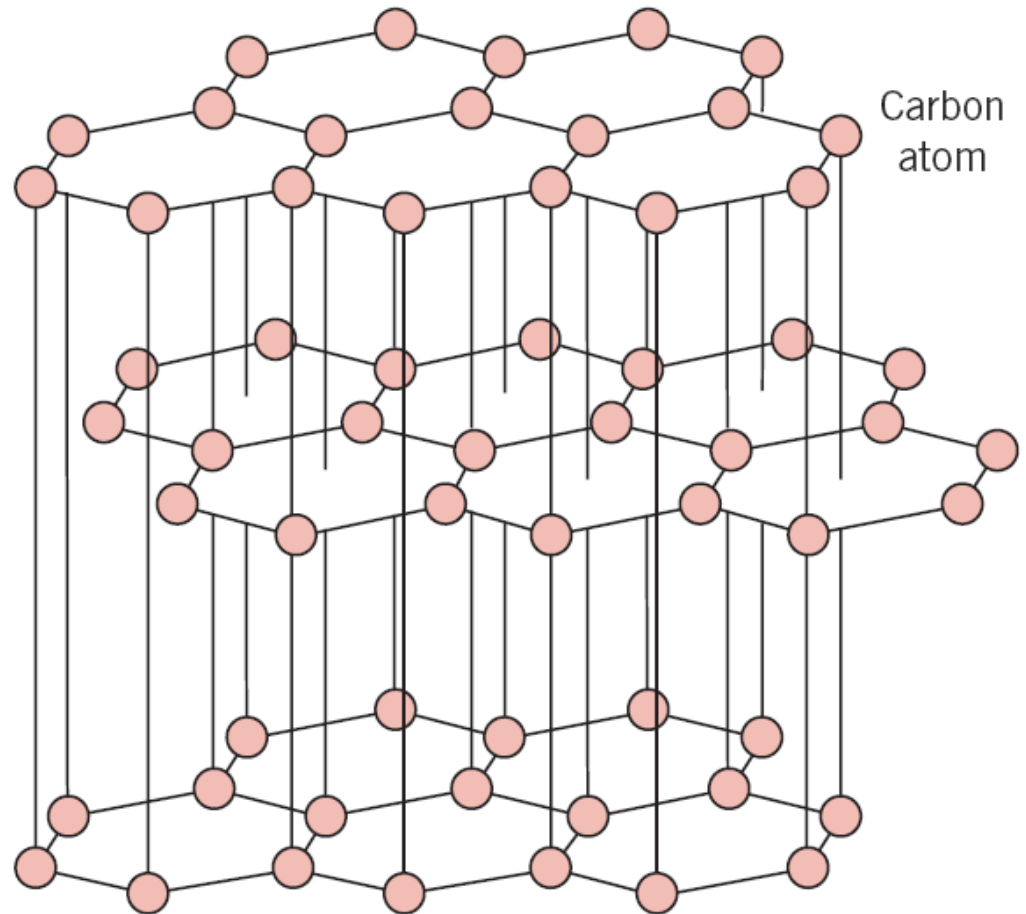
Carbono – Diamante

- Material extremamente duro, condutividade elétrica muito baixa, alta condutividade térmica, transparente à luz visível e violeta, elevado índice de refração.



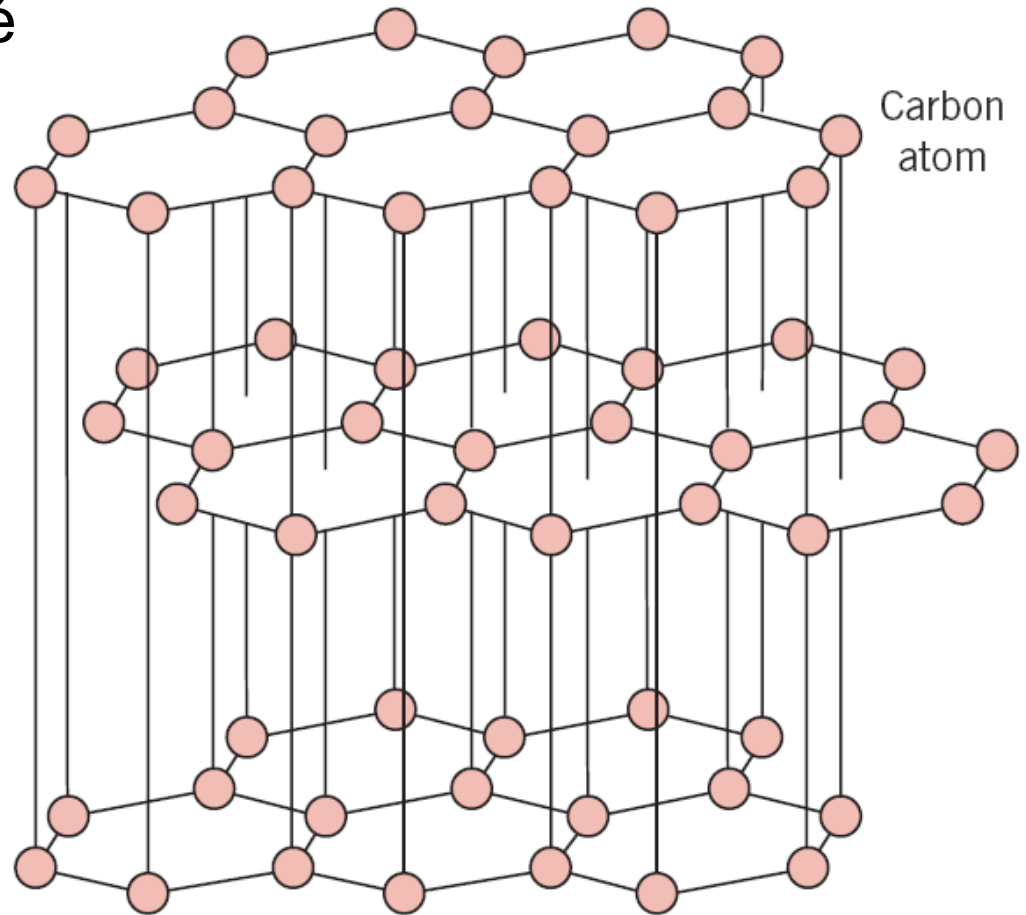
Carbono – Grafita

- Estrutura do carbono estável à temperatura e pressão ambiente.
- Arranjo hexagonal em camadas (ligação covalente) empilhadas com ligações de van der Waals entre as camadas.
- Clivagem entre-camadas é fácil, resultando nas propriedades lubrificantes da grafita.

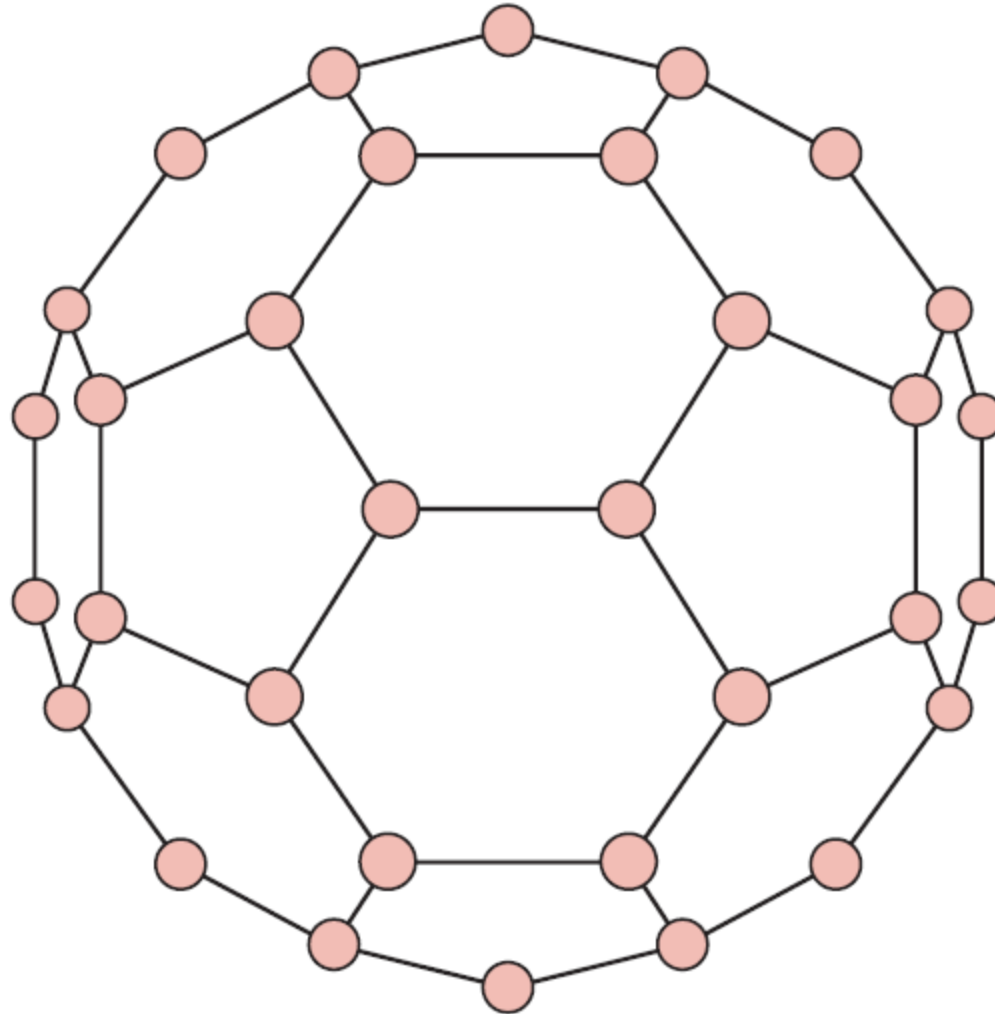


Carbono – Grafita

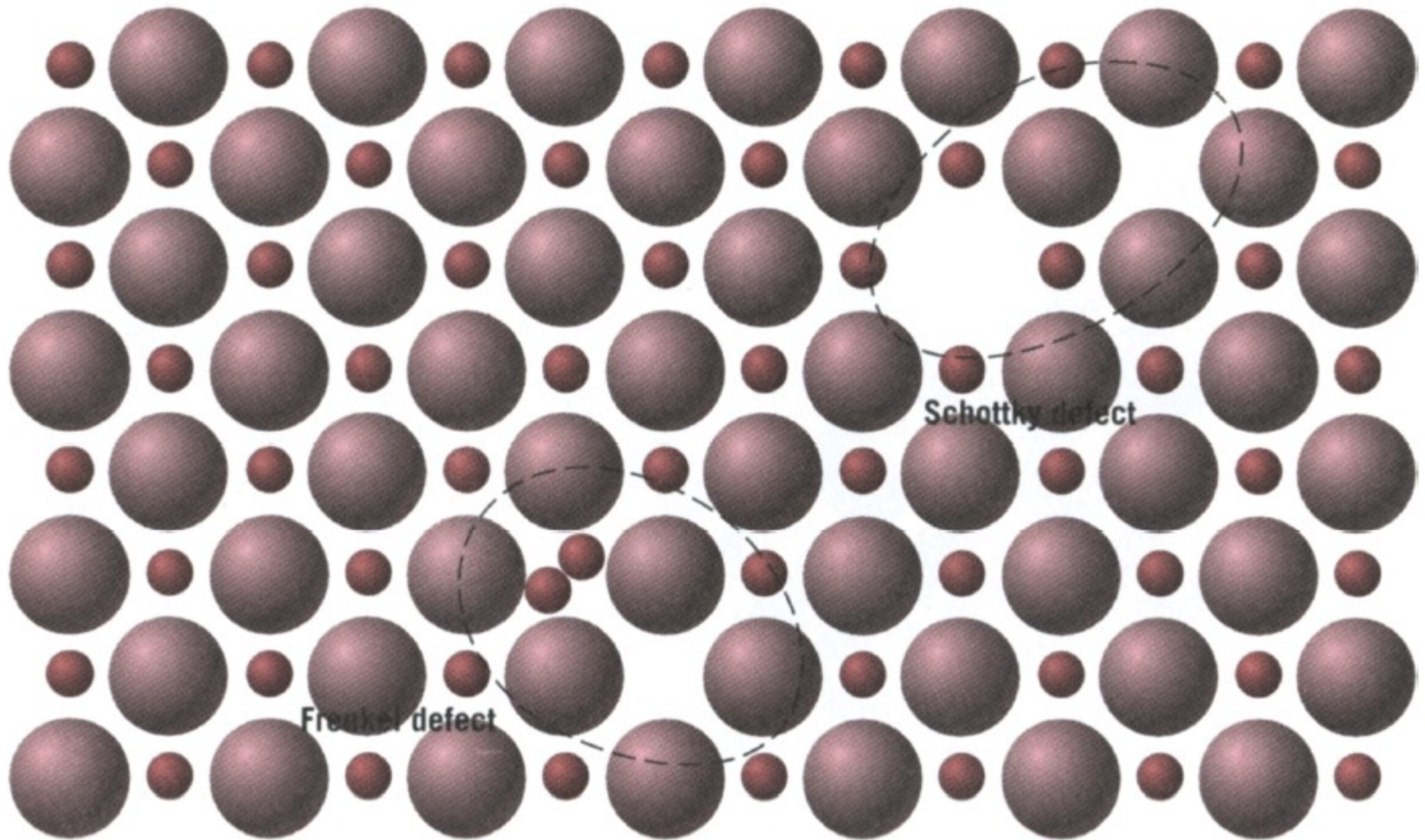
- Condutividade elétrica é alta paralelo às camadas.
- Elevada resistência e boa estabilidade química a temperaturas elevadas e atmosferas não-oxidantes, elevada condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência a choque térmico, elevada adsorção de gases e boa usinabilidade



Carbono – Fullerenos C_{60}



Defeitos em cerâmicas

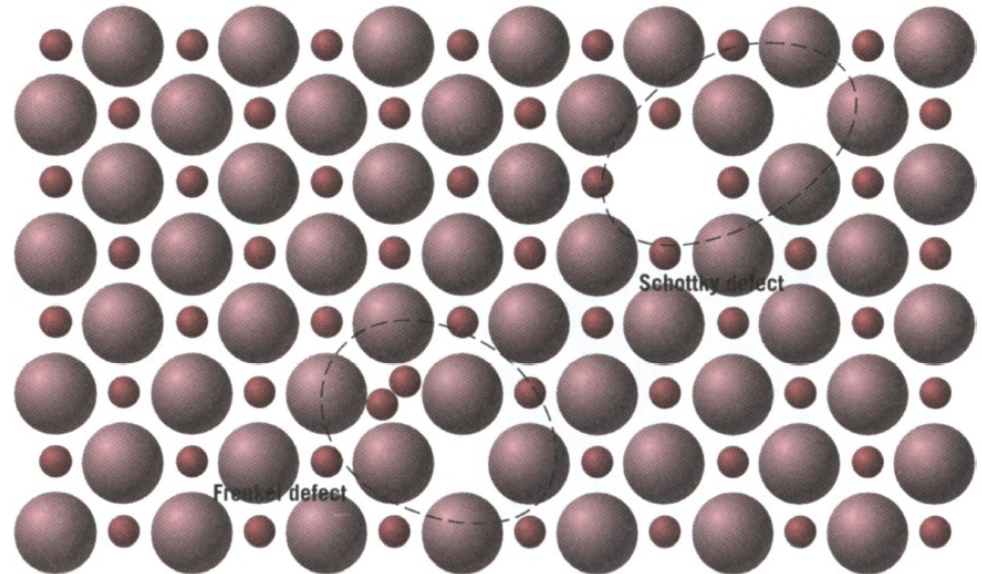


Defeitos em cerâmicas

Uma diferença importante dos defeitos nos materiais cerâmicos, quando comparados com os que ocorrem em metais, é que uma vez que os átomos existem como íons carregados eletricamente, as estruturas de defeitos devem ser tais que a eletroneutralidade (número igual de cargas positivas e negativas) seja mantida.

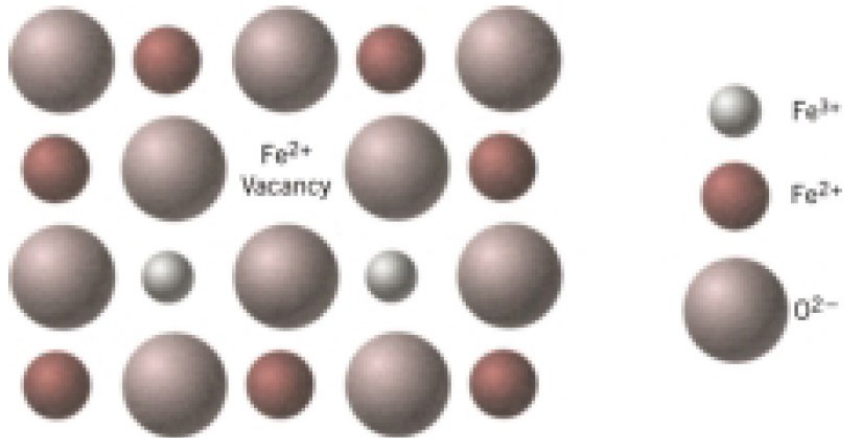
Os defeitos nas cerâmicas não ocorrem sozinho:

- **Defeito de Frenkel** – uma lacuna de cátion associada a um cátion intersticial.
- **Defeito de Schottky** – uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion.



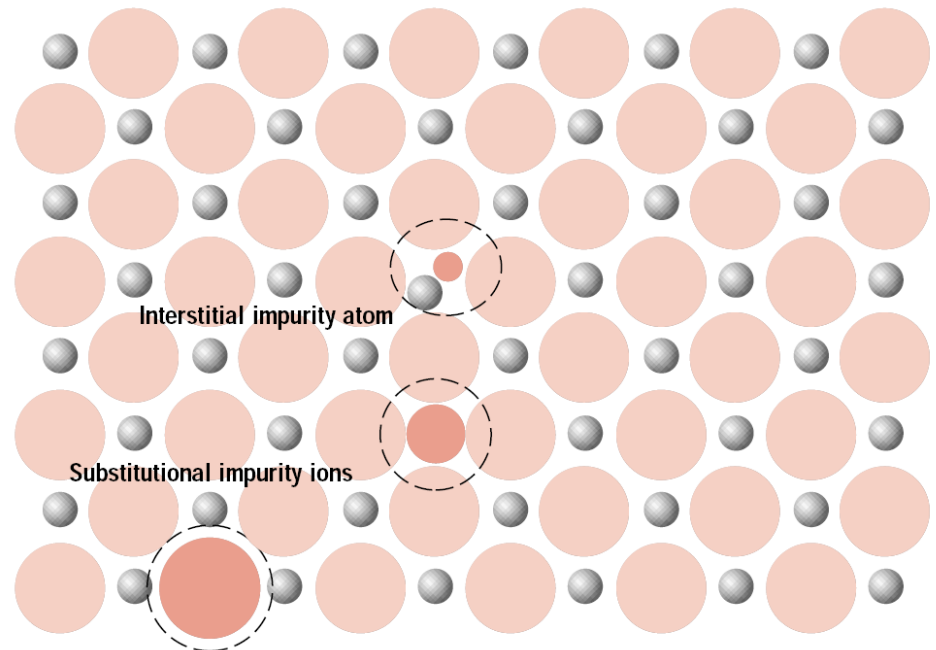
Quando a razão entre cátions e ânions no material é a mesma da fórmula estequiométrica, mesmo com a presença de defeitos, o material é dito ser **estequiométrico**.

Defeitos em cerâmicas



Quando existe algum desvio da razão exata da fórmula (Ex.: FeO), o material é dito ser **não-estequiométrico**. Esse caso pode ocorrer para materiais cerâmicos onde existem dois estados de valência para um dos íons. Ex.: Fe_{1-x}O .

- Da mesma forma que em metais, átomos de impureza também podem formar soluções sólidas nos materiais cerâmicos.
- São possíveis **soluções sólidas substitucionais e intersticiais**.
- Cátions substituem cátions e ânions substituem ânions.
- A neutralidade elétrica também deve ser preservada nesses casos.
- Tamanho e carga são importantes!



Sensores de oxigênio

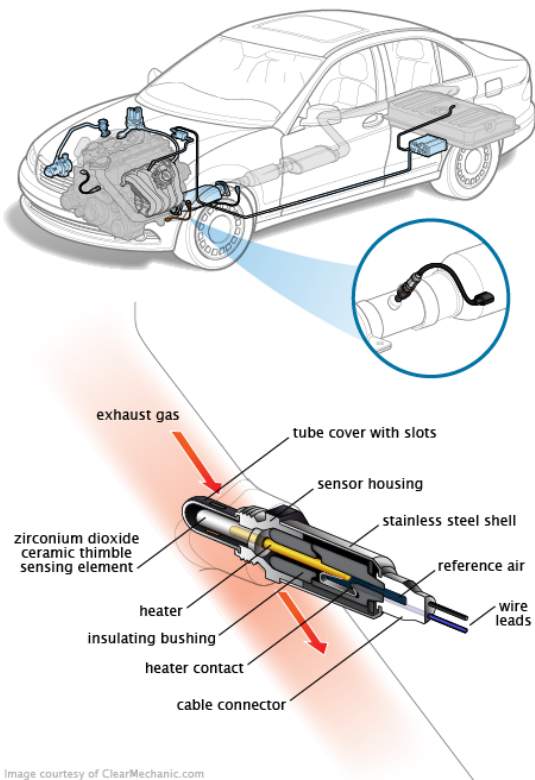
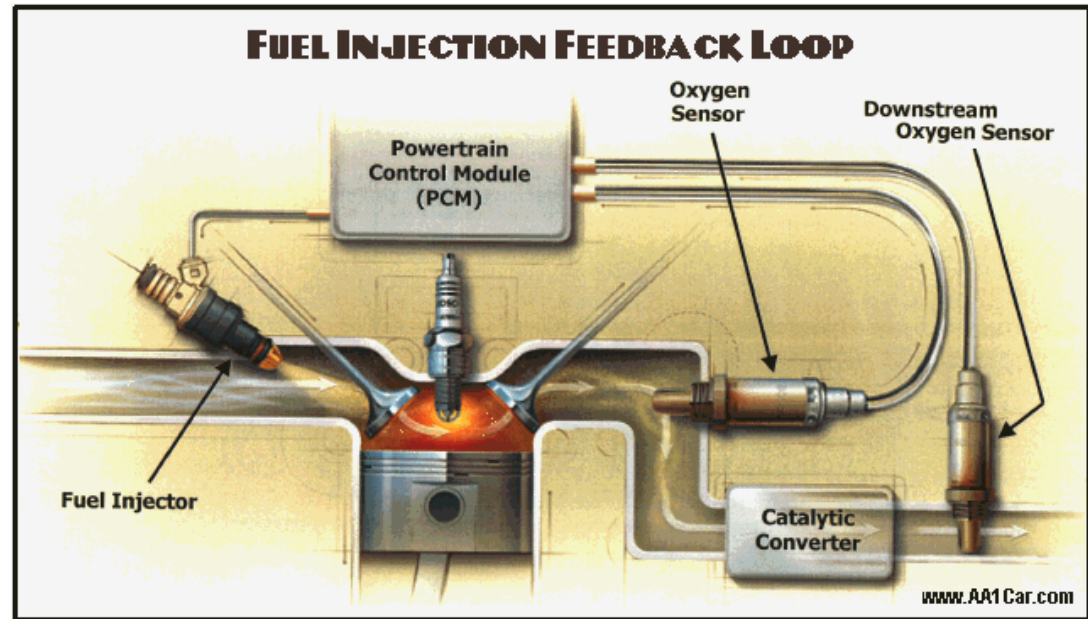


Image courtesy of ClearMechanic.com



Sensores de oxigênio

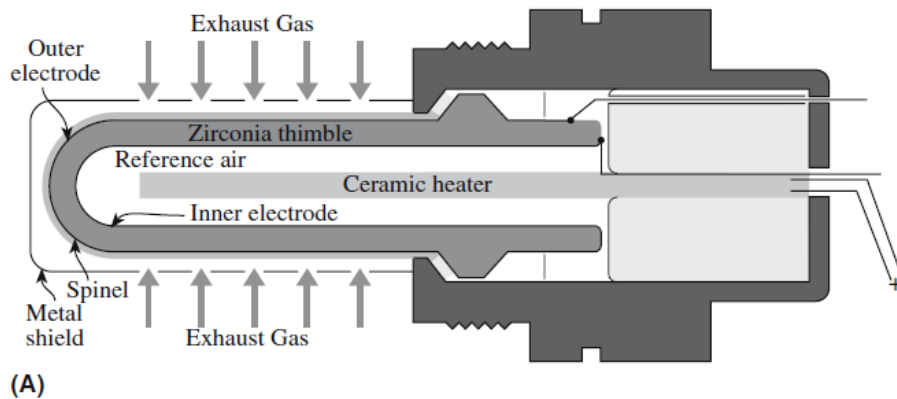
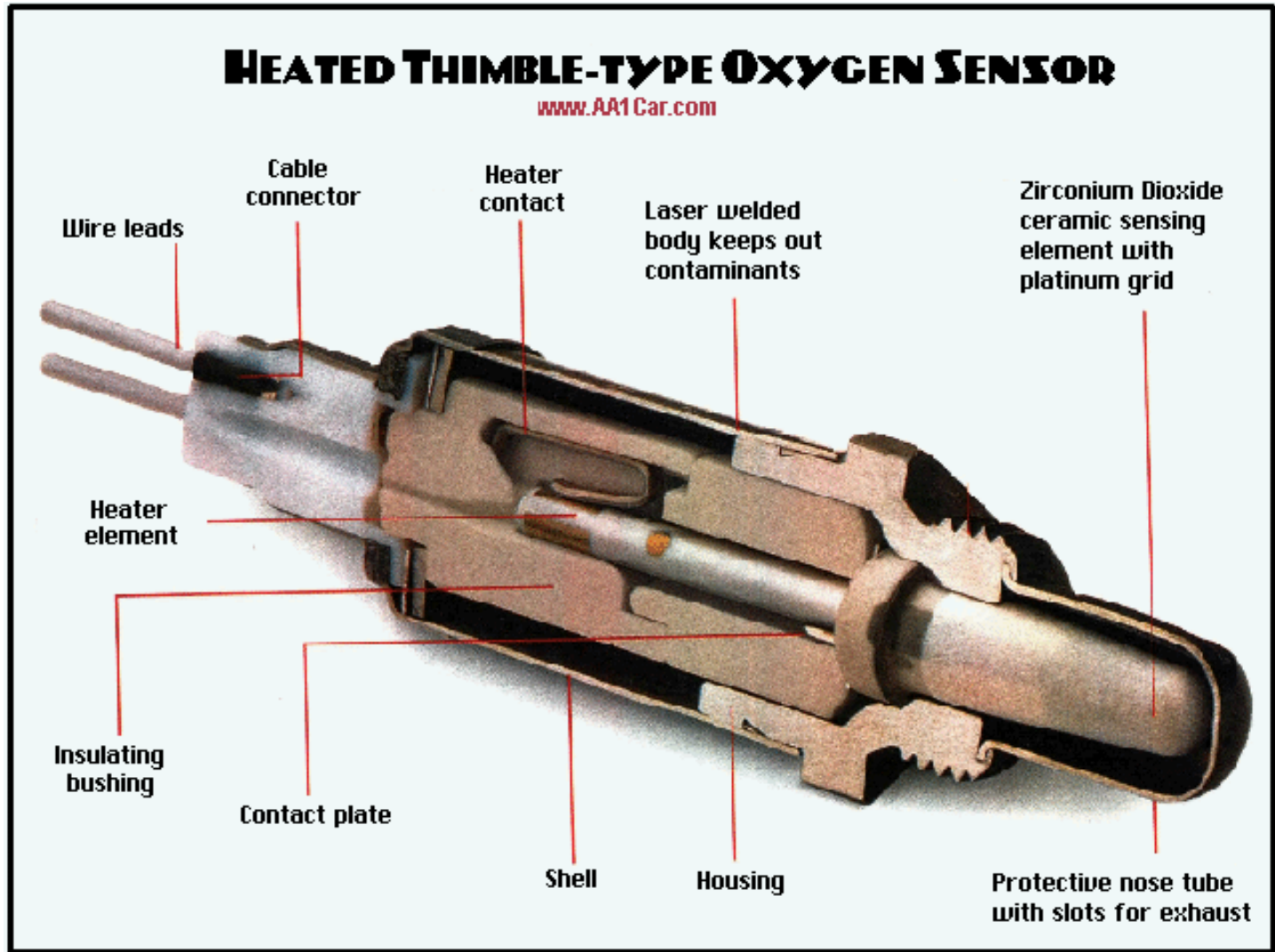


FIGURE 11.17 Schematic of a ZrO₂-based oxygen sensor and an actual sensor unit.

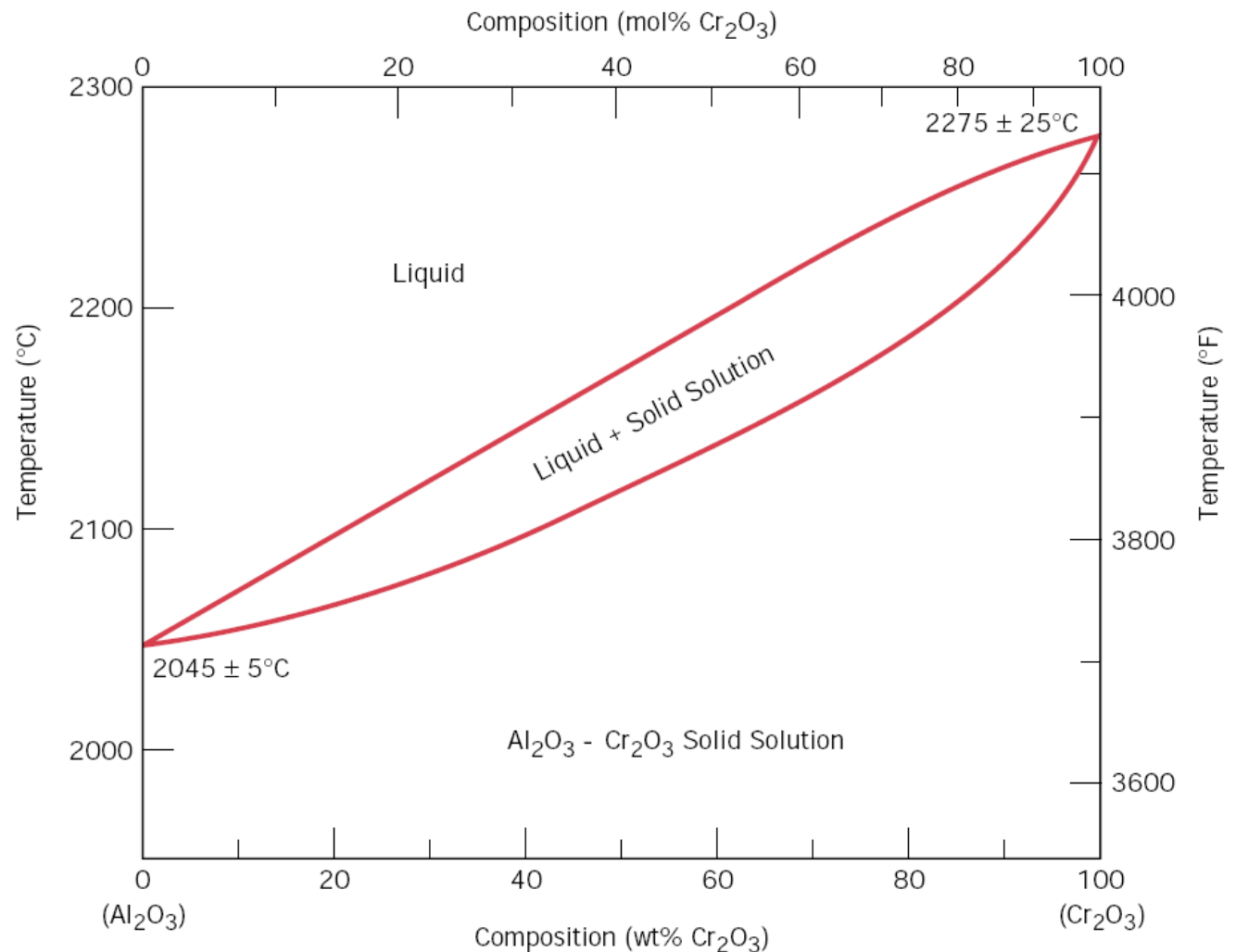
Sensores de oxigênio



Diagramas de fases cerâmicos

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

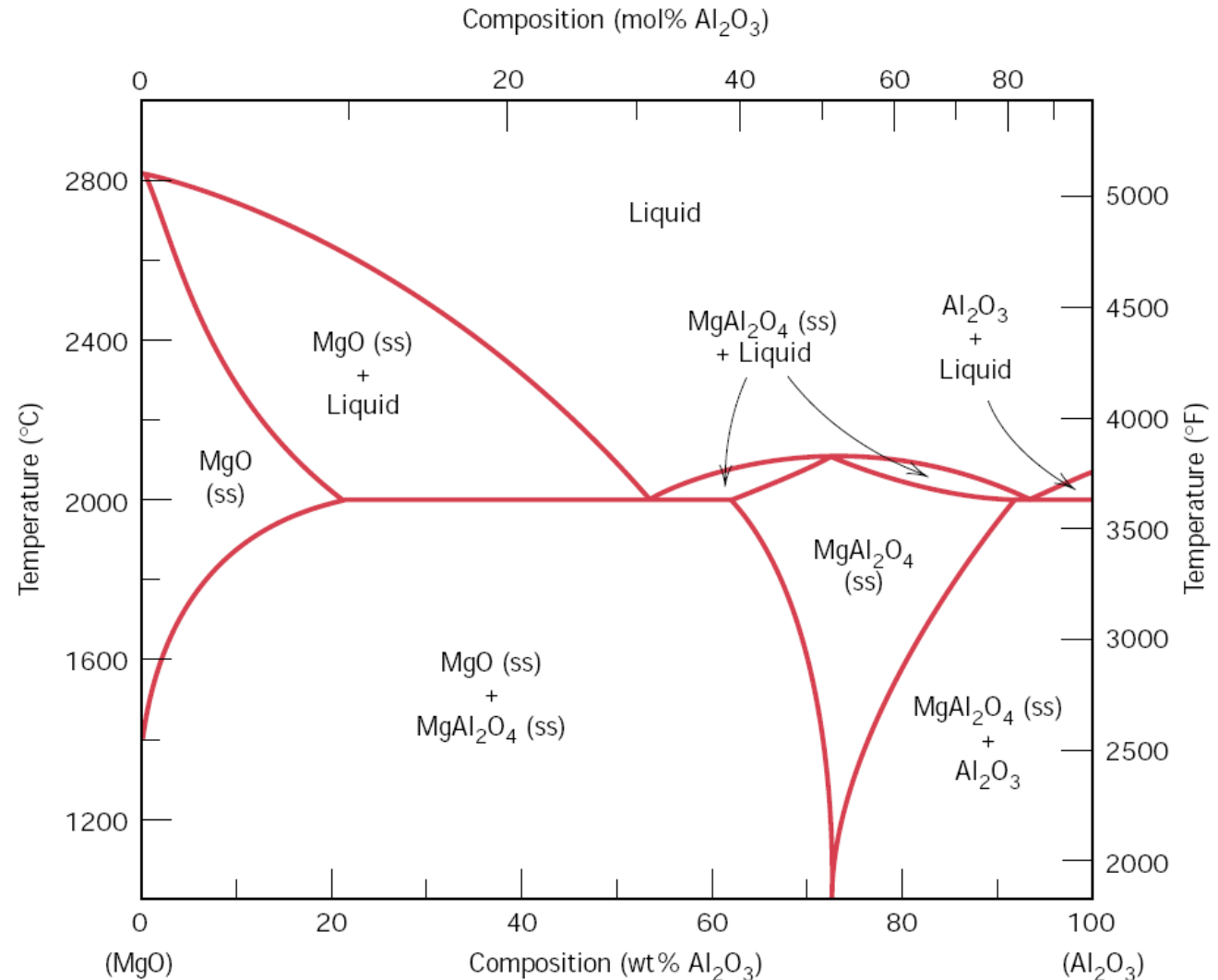
Al^{3+} e Cr^{3+} têm mesma carga elétrica e raios iônicos semelhantes (0,053 nm e 0,062 nm), além disso Al_2O_3 e Cr_2O_3 possuem a mesma estrutura cristalina, o que resulta em uma completa solubilidade entre ambos.



Diagramas de fases cerâmicos

MgO-Al₂O₃

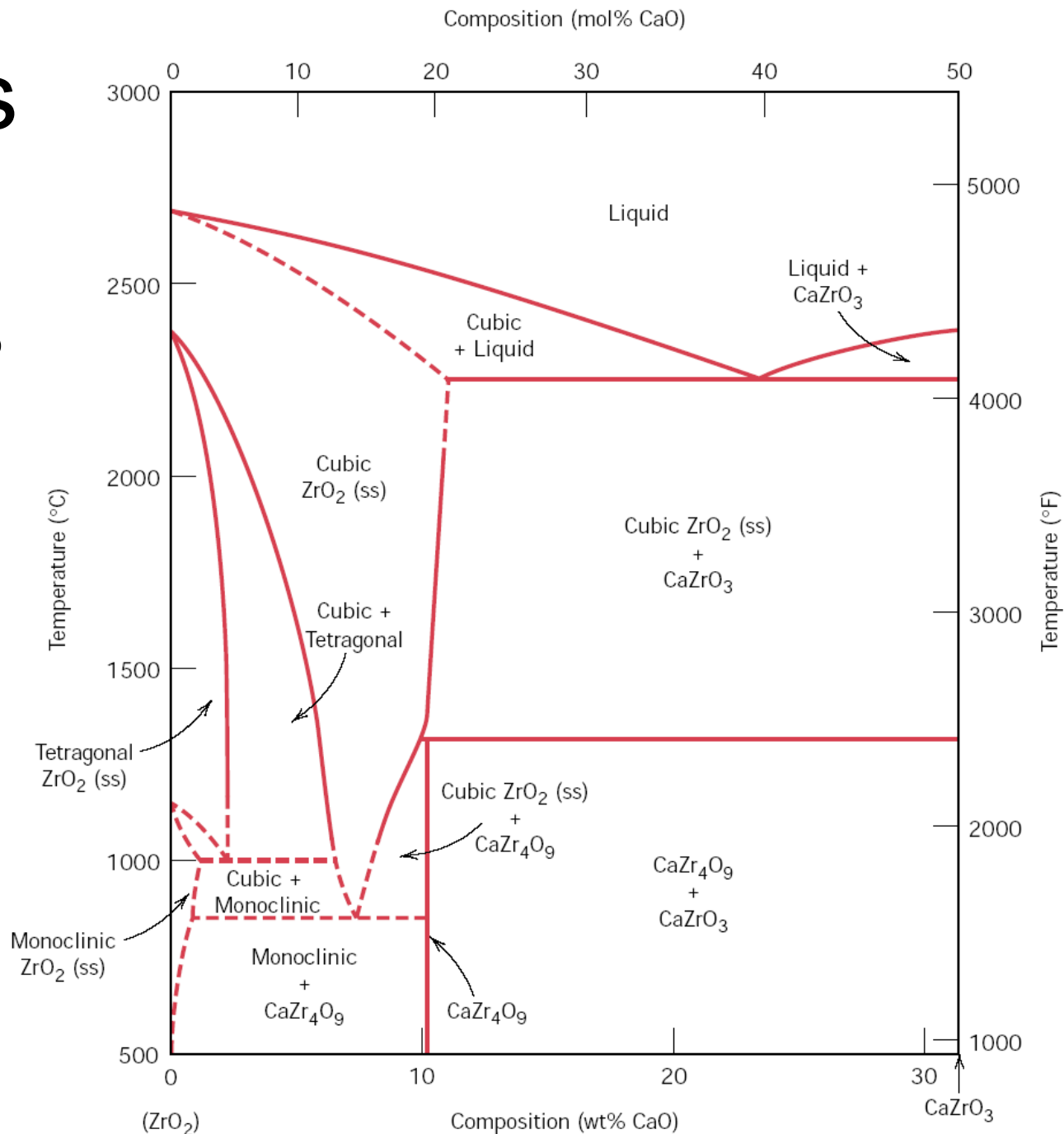
Al³⁺ e Mg²⁺ têm diferentes cargas elétricas e raios iônicos (0,053 nm e 0,072 nm). Além disso, Al₂O₃ e MgO cristalizam-se em estruturas também diferentes.



Diagramas de fases cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Transformações polimórficas ditam a utilização de compostos a base de ZrO_2 .

A transformação ZrO_2 tetragonal para monoclinica é acompanhada de expansão volumétrica relativamente grande.



Diagramas de fases cerâmicos

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Muitas composições de cerâmicas refratárias estão nesse sistema.

