

Física dos Materiais – 4300502

1º Semestre de 2016

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Professor: **Luiz C C M Nagamine**

E-mail: nagamine@if.usp.br

Fone: 3091.6877

homepage: <http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=10070111>

Cerâmicas

Cerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos.

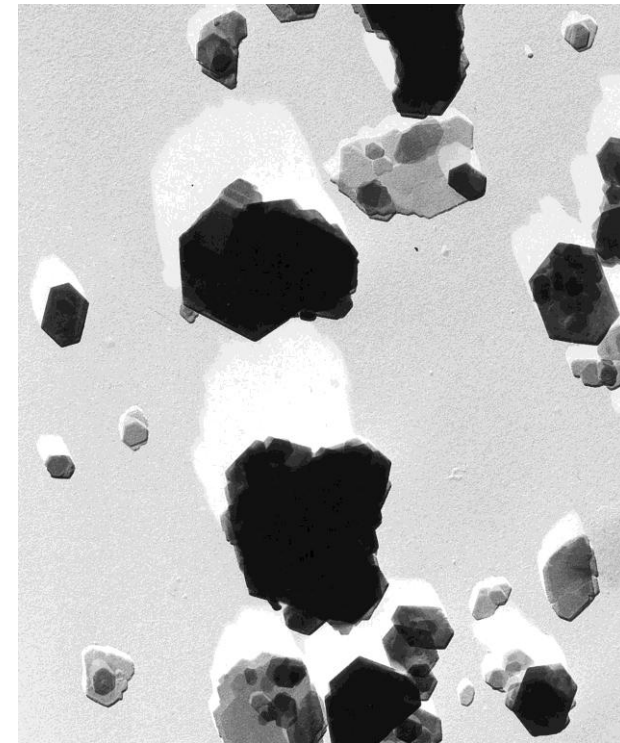
São formadas por elementos químicos metálicos e não-metálicos, onde as ligações são iônicas ou preponderantemente iônicas.

Cerâmicas tradicionais (à base de argila): louça, porcelana, tijolos, telhas, azulejos, vidros e cerâmicas de altas temperaturas.

Hoje, ...

... Óxidos, nitretos, carbetos e muito mais !

(sendo os óxidos as cerâmicas mais frequentes)



caulinita

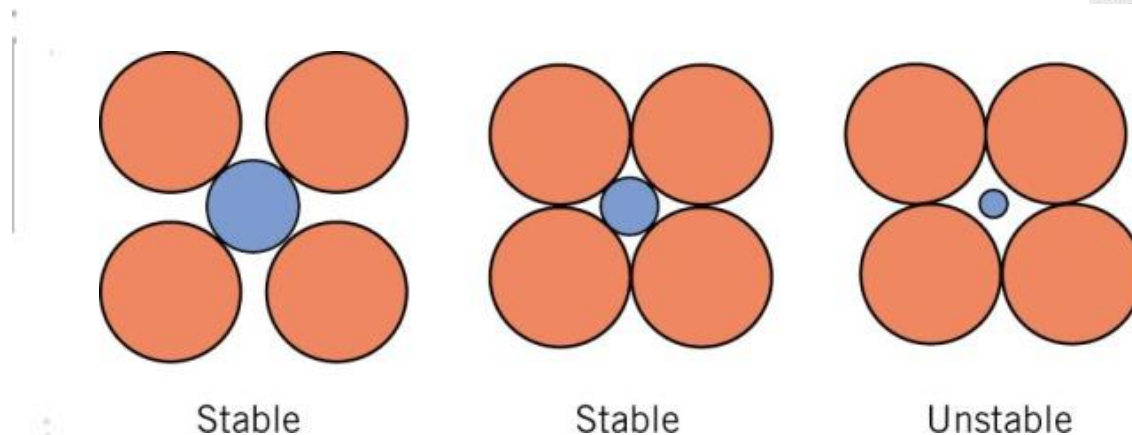


Fig. 13.1 Configurações de coordenação ânion-cátion estáveis e instáveis. Os círculos abertos representam os ânions; os círculos coloridos representam os cátions.

Cerâmicas

Carater iônico ou covalente ?

$$\% \text{Carater iônico} = \left\{ 1 - \exp \left[-0,25 (X_a - X_b)^2 \right] \right\} \times 100$$

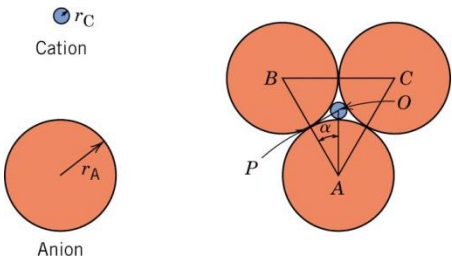
Onde X_a e X_b são as eletronegatividades dos componentes

<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

Cerâmicas

Tabela 13.3 Raios Iônicos para Vários Cátions e Ânions (para um Número de Coordenação de 6)

Cátion	Raio Iônico (nm)	Ânion	Raio Iônico (nm)
Al ³⁺	0,053	Br ⁻	0,196
Ba ²⁺	0,136	Cl ⁻	0,181
Ca ²⁺	0,100	F ⁻	0,133
Cs ⁺	0,170	I ⁻	0,220
Fe ²⁺	0,077	O ²⁻	0,140
Fe ³⁺	0,069	S ²⁻	0,184
K ⁺	0,138		
Mg ²⁺	0,072		
Mn ²⁺	0,067		
Na ⁺	0,102		
Ni ²⁺	0,069		
Si ⁴⁺	0,040		
Ti ⁴⁺	0,061		



$$\cos \alpha = \cos 30^\circ = \frac{AP}{AO} = \frac{r_A}{r_A + r_C}$$

Tabela 13.2 Números de Coordenação e Geometrias para Várias Razões entre os Raios do Cátion e do Ânion (r_C/r_A)

Número de Coordenação	Razão entre Raios Cátion-Ânion	Geometria de Coordenação
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

Cerâmicas

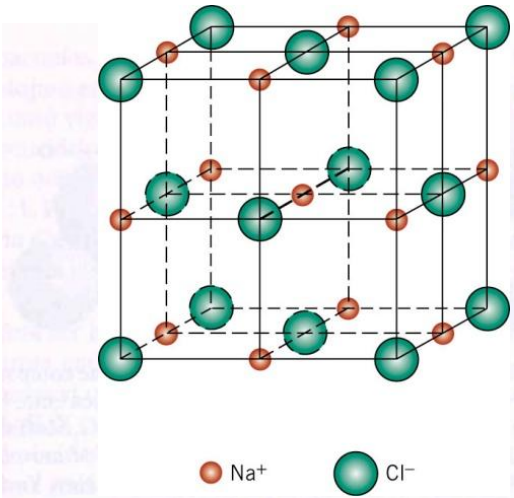


Fig. 13.2 Uma célula unitária para a estrutura cristalina do sal-gema, ou cloreto de sódio (NaCl).

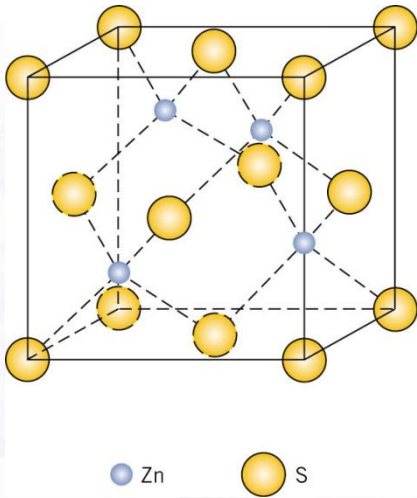


Fig. 13.4 Uma célula unitária para a estrutura cristalina da blenda de zinco ou esfalerita (ZnS).

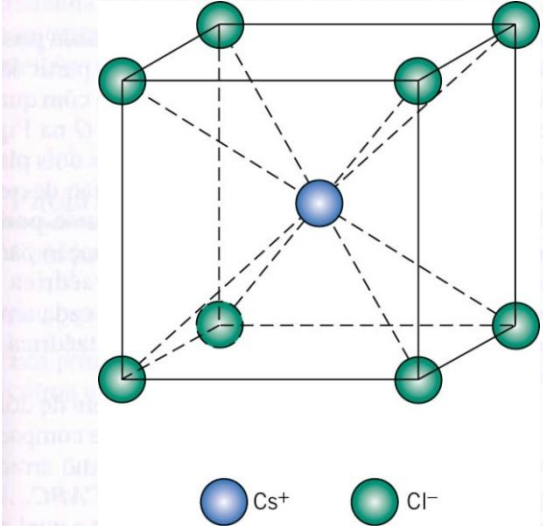


Fig. 13.3 Uma célula unitária para a estrutura cristalina do cloreto de cério (CsCl).

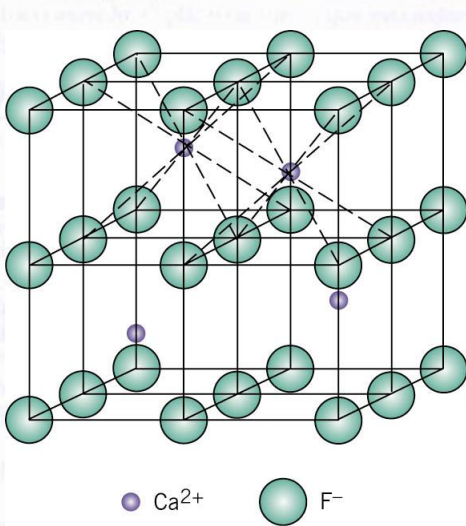


Fig. 13.5 Uma célula unitária para a estrutura cristalina da fluorita (CaF₂).

Mesmas estruturas cristalinas dos metais

Cerâmicas

Estrutura do NaCl

0,102 nm/ 0,181 nm

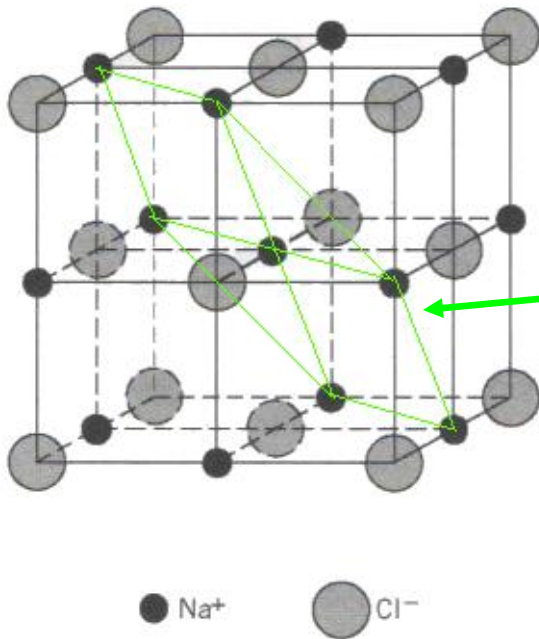


Fig. 13.2 Uma célula unitária para a estrutura cristalina do sal-gema, ou cloreto de sódio (NaCl).

Estrutura do tipo AX

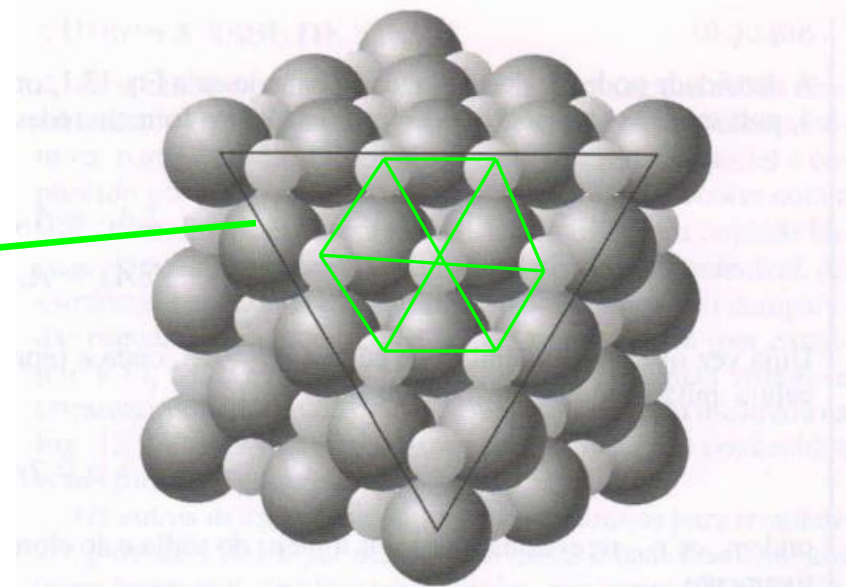


Fig. 13.8 Uma seção da estrutura cristalina do sal-gema onde um dos vértices foi removido. O plano de ânions que está exposto (esferas claras dentro do triângulo) consiste em um plano do tipo {111}; os cátions (esferas escuras) ocupam as posições octaédricas intersticiais.

Estrutura CFC

Com 2 sub-redes

Número de coordenação 6

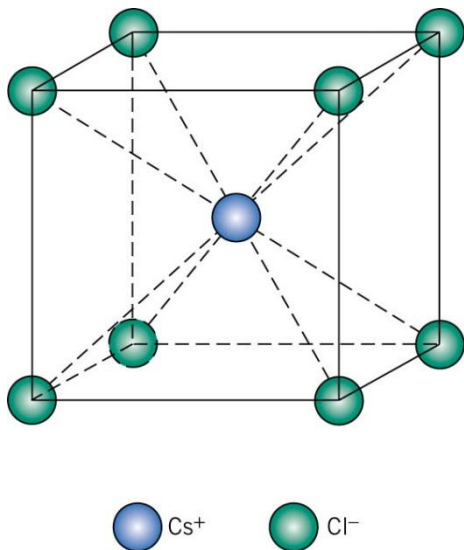
Outros exemplos: FeO, LiF, MgO, MnS

Cerâmicas

Estrutura do tipo AX

Estrutura do CsCl

0,170 nm/0,181 nm



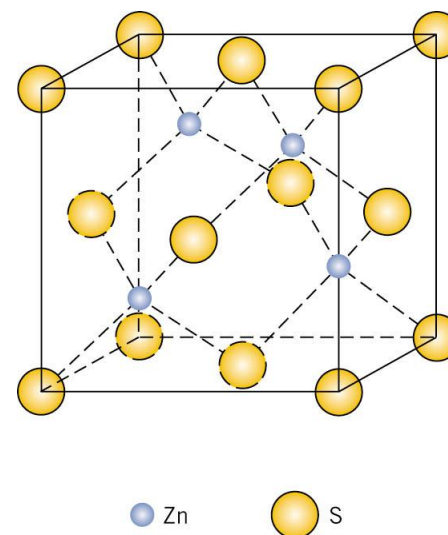
Estrutura CS

Com 2 sub-redes

Número de coordenação 8

Estrutura do ZnS

Blenda de Zinco



Estrutura CFC

Com 2 sub-redes

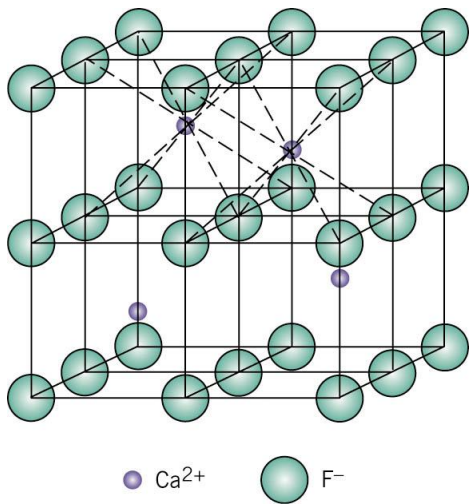
Número de coordenação 4

Outros: ZnTe, SiC

Cerâmicas

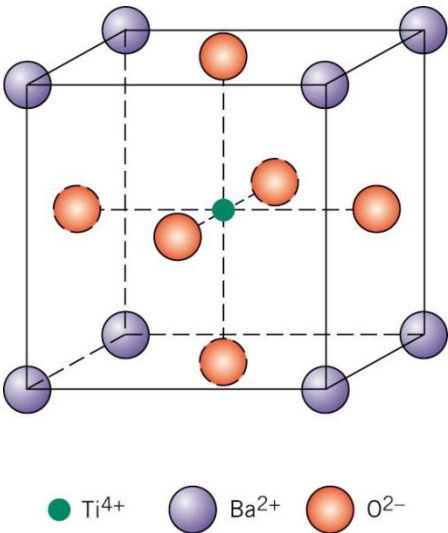
Estrutura do tipo A_mX_p

Estrutura do CaF_2
Fluorita



Estrutura do tipo $A_mB_nX_p$
Conhecida como Perovskita

Estrutura do $BaTiO_3$
Titanato de bário



Estrutura CS

Célula unitária com 8 cubos

Número de coordenação 8(4)

Ânions e cátions com cargas diferentes

Mesma estrutura do CsCl

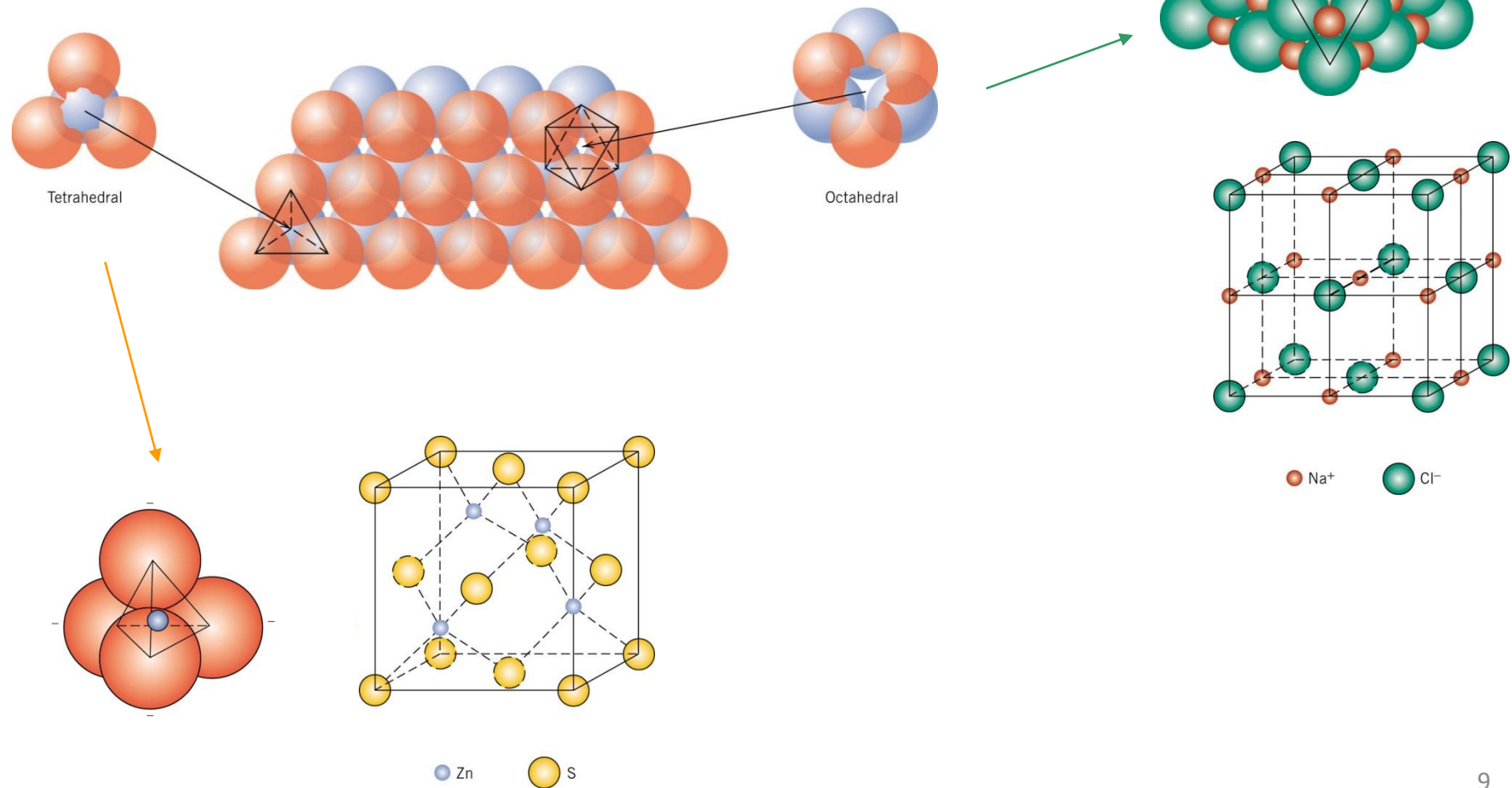
Estrutura CFC

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_2X_4	FCC	4(A) 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

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.

Cerâmicas

p/ Estrutura CFC ou HC
Planos de alta compactação



Cerâmicas

Cálculo de densidade em cerâmicas

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

Soma das massas atômicas de cátions e ânions na unidade da fórmula

Volume da célula unitária e número de Avogadro

número de unidades da fórmula em uma célula unitária