

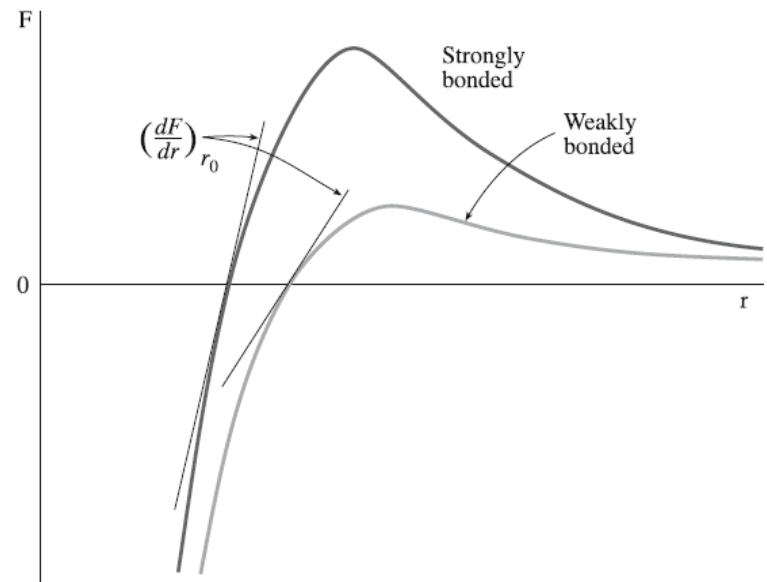
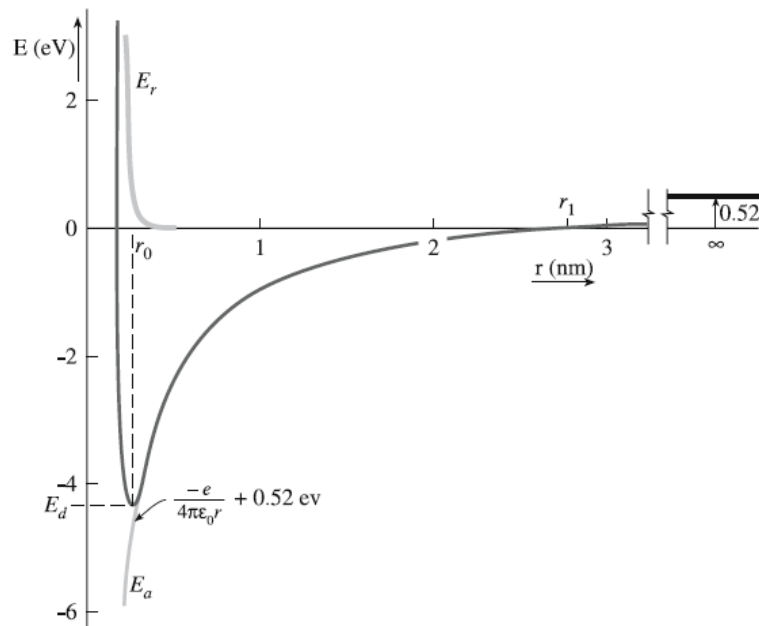
Cerâmicas

Efeito da força das ligações químicas nas propriedades físicas

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
Departamento de
Engenharia de Materiais – EESC/USP

- Materiais com alto ponto de fusão tendem a ter alta rigidez elástica e baixo coeficiente de expansão térmica
- O ponto de fusão, a rigidez elástica e o coeficiente de expansão térmica são medidas indiretas da força da ligação entre os átomos que constituem o material.
- Também a resistência mecânica teórica (mas não a que medimos na prática; por que?) e a energia superficial aumentam com o aumento da força das ligações.

Força & Energia de ligação

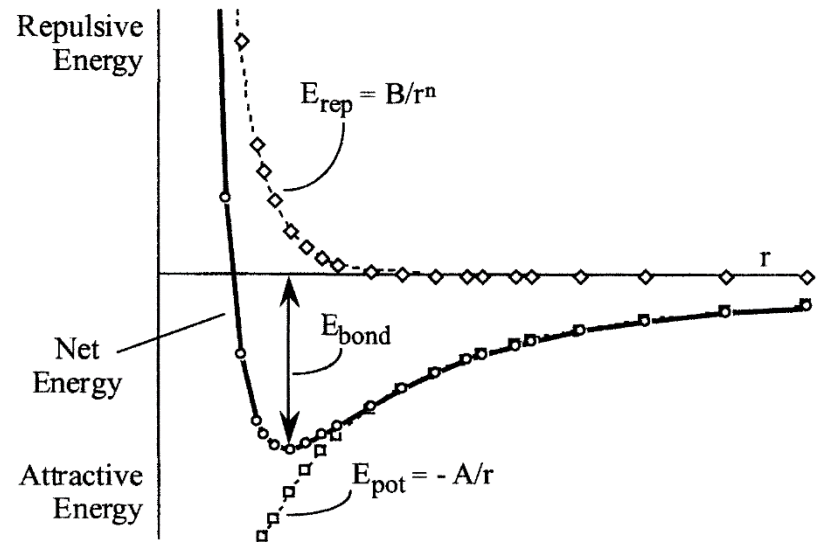


No caso, para o KCl

Temperatura de fusão

- Fusão (Sólido → Líquido)
- Evaporação (Líquido → Gás)
- Sublimação (Sólido → Gás)

São reações que ocorrem quando calor suficiente é fornecido ao material para que seus átomos ou moléculas ultrapassem a barreira de energia potencial que os mantém unidos



$$E_{\text{net}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

Temperatura de fusão

Sólido → Líquido

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} > 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Compound	Melting point, °C	Entropy of fusion, J/mol · °C	Compound	Melting point, °C	Entropy of fusion, J/mol · °C
Oxides					
Al ₂ O ₃	2054 ± 6	47.70	Mullite	1850	
BaO	2013	25.80	Na ₂ O (α)	1132	33.90
BeO	2780 ± 100	30.54	Nb ₂ O ₅	1512 ± 30	58.40
Bi ₂ O ₃	825		Sc ₂ O ₃	2375 ± 25	
CaO	2927 ± 50	24.80	SrO	2665 ± 20	25.60
Cr ₂ O ₃	2330 ± 15	49.80	Ta ₂ O ₅	1875 ± 25	
Eu ₂ O ₃	2175 ± 25		ThO ₂	3275 ± 25	
Fe ₂ O ₃	Decomposes at 1735 K to Fe ₃ O ₄ and oxygen		TiO ₂ (rutile)	1857 ± 20	31.50
Fe ₃ O ₄	1597 ± 2	73.80	UO ₂	2825 ± 25	
Li ₂ O	1570	32.00	V ₂ O ₅	2067 ± 20	
Li ₂ ZrO ₃	1610		Y ₂ O ₃	2403	≈38.70
Ln ₂ O ₃	2325 ± 25		ZnO	1975 ± 25	
MgO	2852	25.80	ZrO ₂	2677	29.50
Halides					
AgBr	434		LiBr	550	
AgCl	455		LiCl	610	22.60
CaF ₂	1423		LiF	848	
CsCl	645	22.17	LiI	449	
KBr	730		NaCl	800	25.90
KCl	776	25.20	NaF	997	
KF	880		RbCl	722	23.85
Silicates and other glass-forming oxides					
B ₂ O ₃	450 ± 2	33.20	Na ₂ Si ₂ O ₅	874	31.00
CaSiO ₃	1544	31.00	Na ₂ SiO ₃	1088	38.50
GeO ₂	1116		P ₂ O ₅	569	
MgSiO ₃	1577	40.70	SiO ₂ (high quartz)	1423 ± 50	4.60
Mg ₂ SiO ₄	1898	32.76			
Carbides, nitrides, borides, and silicides					
B ₄ C	2470 ± 20	38.00	ThN	2820	
HfB ₂	2900		TiB ₂	2897	
HfC	3900		TiC	3070	
HfN	3390		TiN	2947	
HfSi	2100		TiSi ₂	1540	
MoSi ₂	2030		UC	2525	
NbC	3615		UN	2830	
NbN	2204		VB ₂	2450	
SiC	2837		VC	2650	
Si ₃ N ₄	At 2151 K partial pressure of N ₂ over Si ₃ N ₄ reaches 1 atm		VN	2177	
			WC	2775	
TaB ₂	3150		ZrB ₂	3038	
TaC	3985		ZrC	3420	
TaSi ₂	2400		ZrN	2980 ± 50	
ThC	2625		ZrSi ₂	1700	

Temperatura de fusão

- Efeito da carga em sólidos iônicos

Quanto maior a valência ou carga dos íons (z_1 e z_2 na expressão ao lado), maior a energia da ligação (profundidade do poço de potencial).

Exemplo:

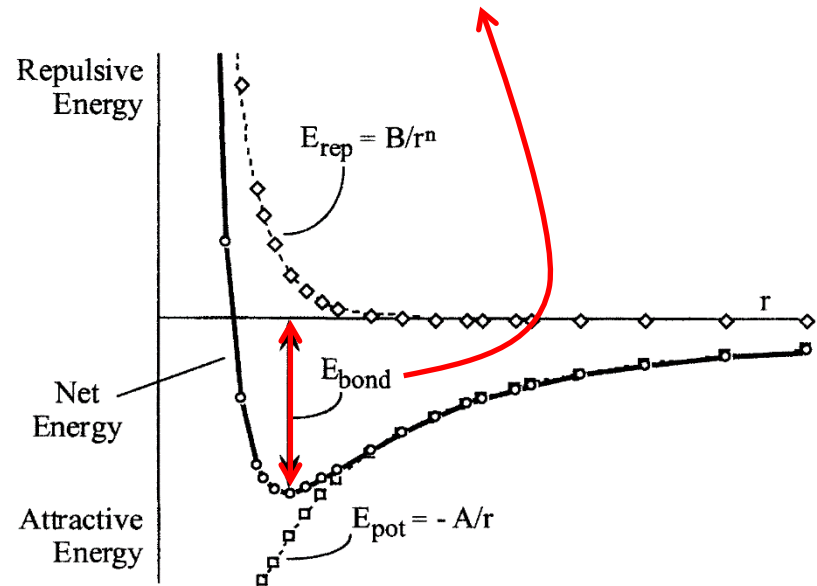
MgO (Mg^{2+} e O^{2-}) $T_m = 2852^\circ\text{C}$

NaCl (Na^+ e Cl^-) $T_m = 800^\circ\text{C}$

Ambos cristalizam com a estrutura do sal de rocha, ou NaCl.

O poço de potencial do MgO seria 4x mais profundo que o do NaCl, se todas as outras variáveis forem mantidas constantes.

$$E_{\text{bond}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$



Temperatura de fusão

- Percentagem de caráter covalente da ligação

$$\text{fração de caráter iônico} = 1 - \exp\left(-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}\right)$$

X_A e X_B são as eletronegatividades dos elementos participantes da ligação. Quanto maior a *percentagem de caráter covalente* da ligação, ou seja, (*1-fração de caráter iônico*), estabilizando estruturas isoladas, menor a temperatura de fusão.

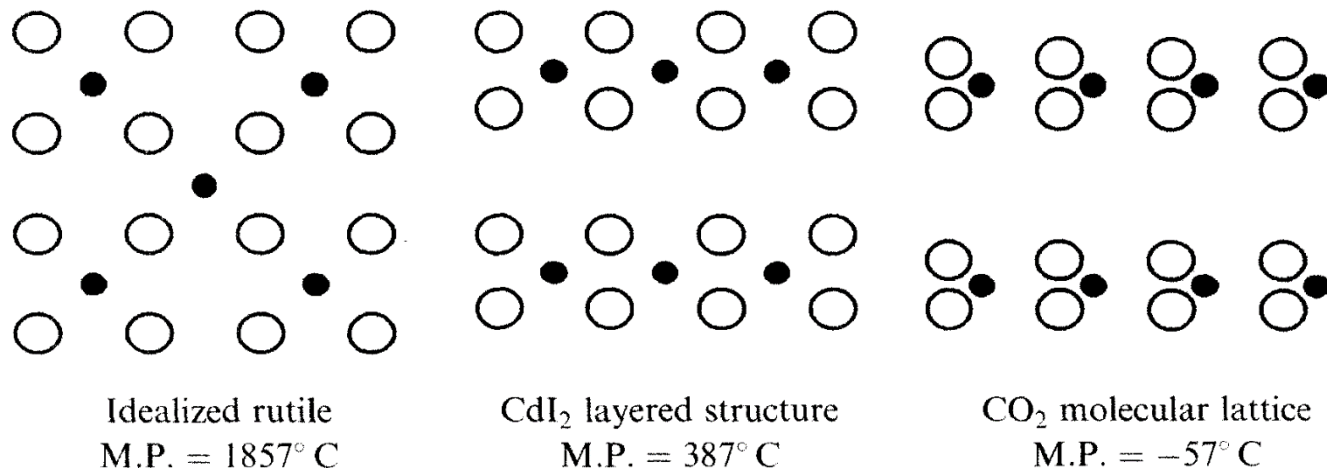


Figure 4.1 Effect of polarization on crystal structure and melting temperature.

Valores de eletronegatividade livro: Callister

IA																		0	
1																		2	
H																		He	
2.1																		-	
IIA																			
3	4																	5	6
Li	Be																	B	C
1.0	1.5																	2.0	2.5
11	12																	7	8
Na	Mg																	N	O
0.9	1.2																	3.0	3.5
																		9	10
																		F	Ne
																		4.0	-
																		17	18
																		Cl	Ar
																		3.0	-
																		16	15
																		S	P
																		2.5	2.1
																		14	13
																		Si	Al
																		1.8	1.5
																		32	31
																		Ge	Ga
																		1.8	1.6
																		51	50
																		Sb	Sn
																		1.9	1.8
																		52	51
																		Te	I
																		2.1	2.5
																		84	83
																		Po	Bi
																		2.0	1.9
																		85	84
																		At	Po
																		2.2	2.0
																		86	85
																		Rn	At
																		-	-
																		87	86
																		Fr	Ra
																		0.7	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.)

Valores de eletronegatividade
livro: Carter-Norton

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
0.9	1.2											1.5		2.1	2.5	3.0	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
0.8	1.0	1.2	1.4	1.8	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rm 86
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92												
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7												
			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Ly 71	

FIGURE 3.4 The Periodic Table of Elements as viewed by a ceramist showing atomic number and electronegativity. Different shadings show the groupings of some of the most important components of traditional and advanced ceramics. The lighter shading highlights elements used in traditional ceramics. The darker shading shows some of the elements found in advanced ceramics.

Temperatura de fusão

- Percentagem de carácter covalente da ligação

$$\text{fração de carácter iônico} = 1 - \exp\left(-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}\right)$$

X_A e X_B são as eletronegatividades dos elementos participantes da ligação. Quanto maior a *percentagem de carácter covalente* da ligação, ou seja, (*1-fração de carácter iônico*), estabilizando estruturas isoladas, menor a temperatura de fusão.

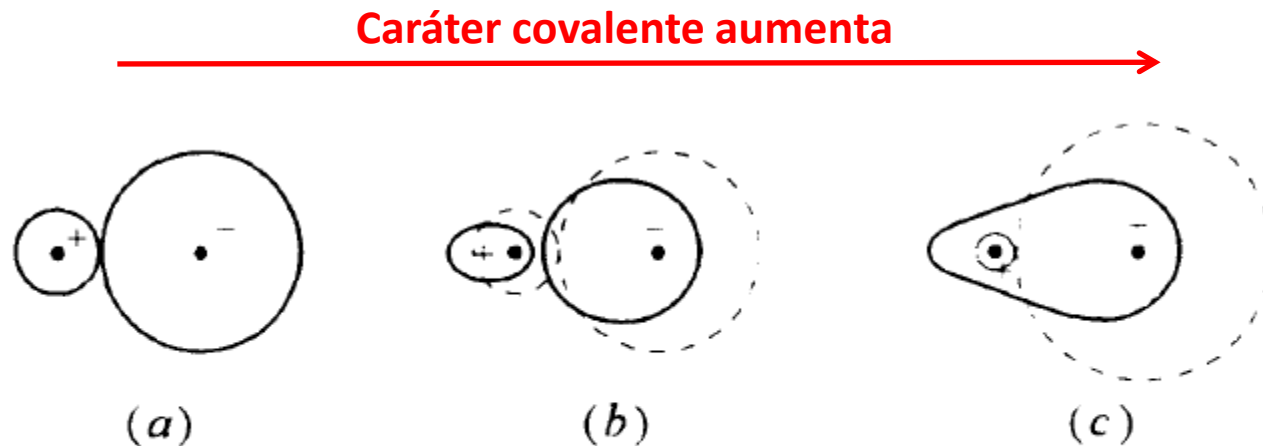
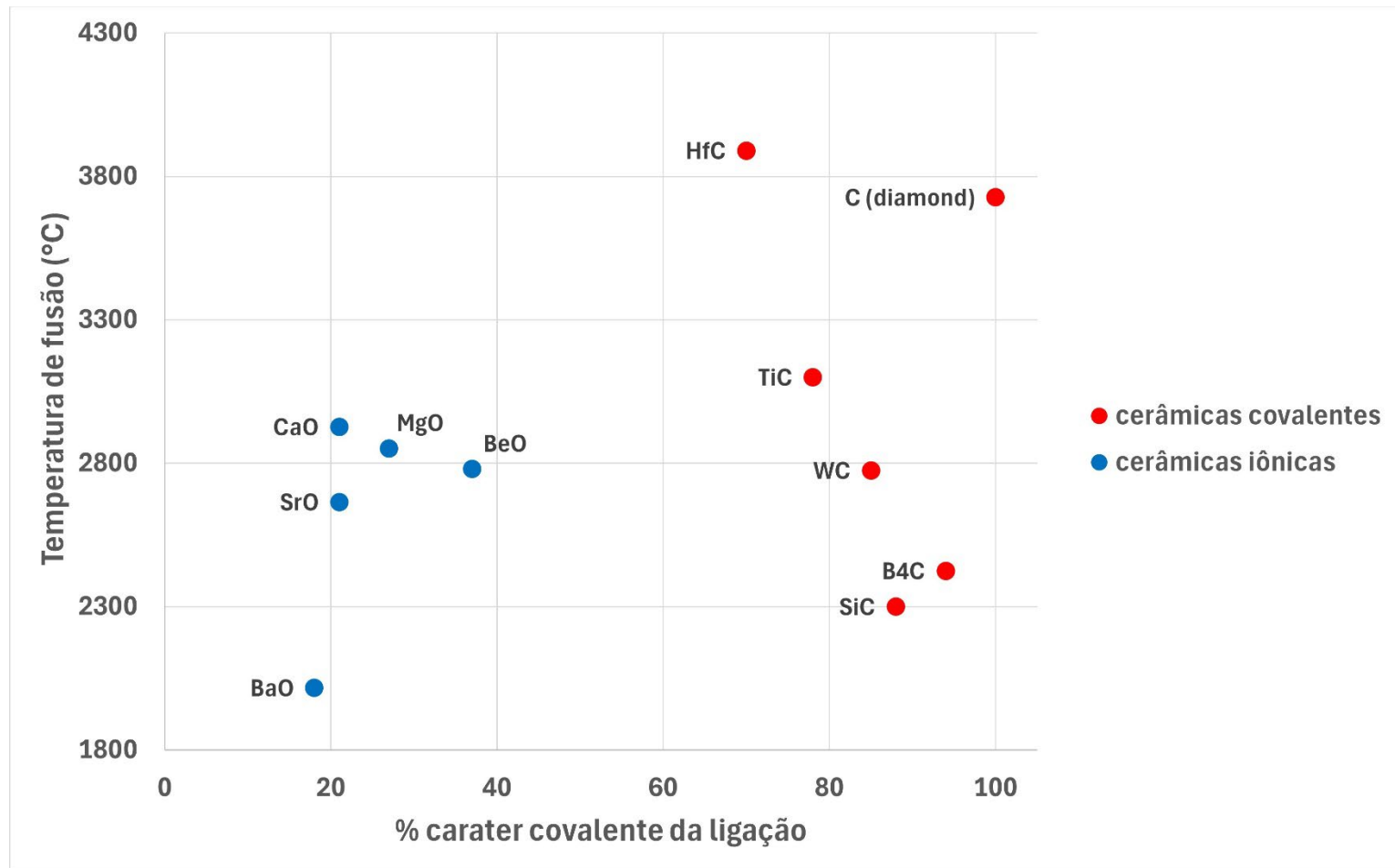


Figure 4.2 Polarization effects: (a) idealized ion pair with no polarization; (b) polarized ion pair; (c) polarization sufficient to form covalent bond.

Efeito do caráter covalente da ligação na $T_{\text{fusão}}$ para cerâmicas covalentes

Tabelas 34.3. e 34.4 do Carter & Norton



Temperatura de fusão

- Potencial de polarização do cátion (potencial iônico)

$$\phi = \left(\frac{z^+}{r_{\text{iônico}}} \right)$$

z^+ é a carga do cátion e X_B são as eletronegatividades dos elementos participantes da ligação.

Quanto maior o *potencial iônico*, maior o *caráter covalente da ligação*, estabilizando estruturas isoladas, e menor a temperatura de fusão.

Caráter covalente aumenta

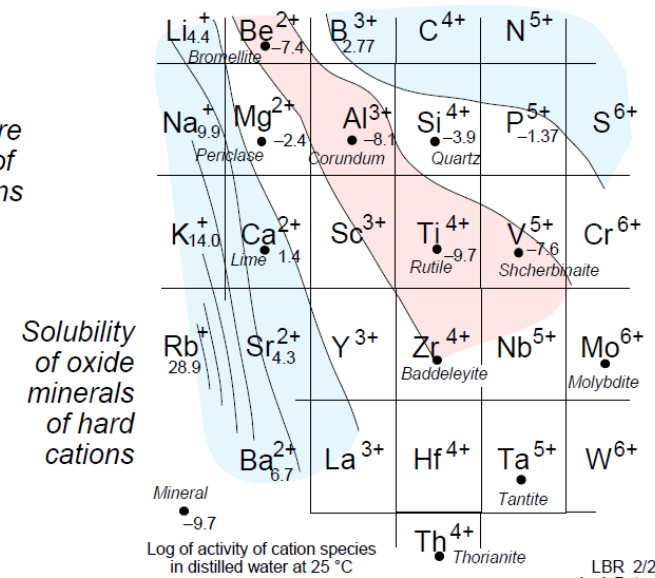
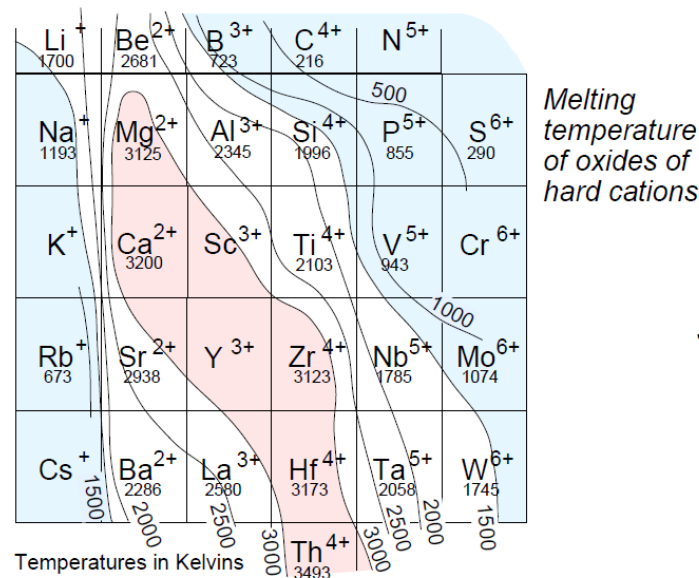
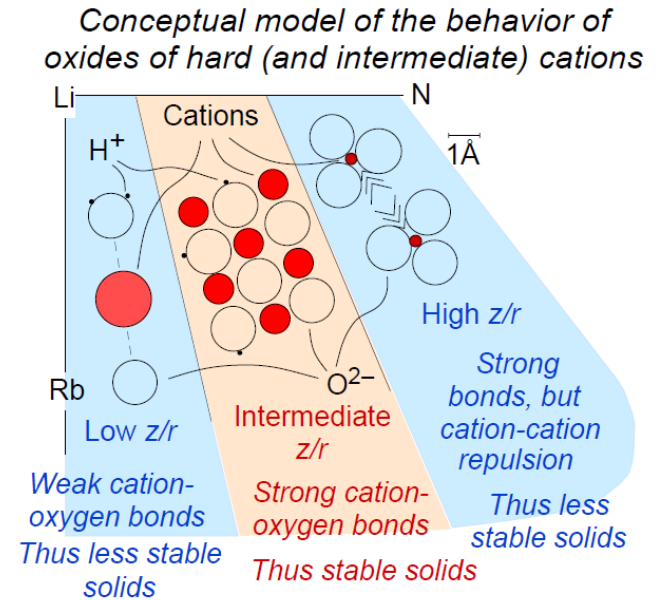
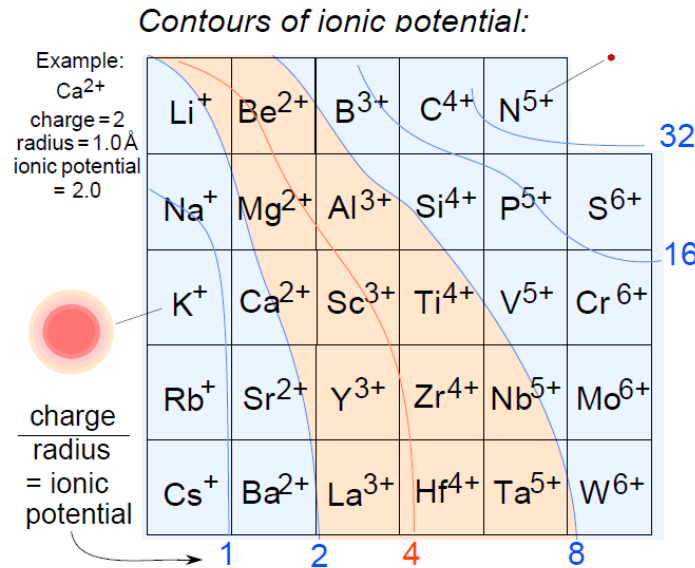


Table 4.2 Ionic potential of selected cations, 1/nm

Li ⁺	17.0	Be ²⁺	64.0	B ³⁺	150.0
Na ⁺	10.5	Mg ²⁺	31.0	Al ³⁺	60.0
K ⁺	7.0	Ca ²⁺	20.0	Si ⁴⁺	100.0

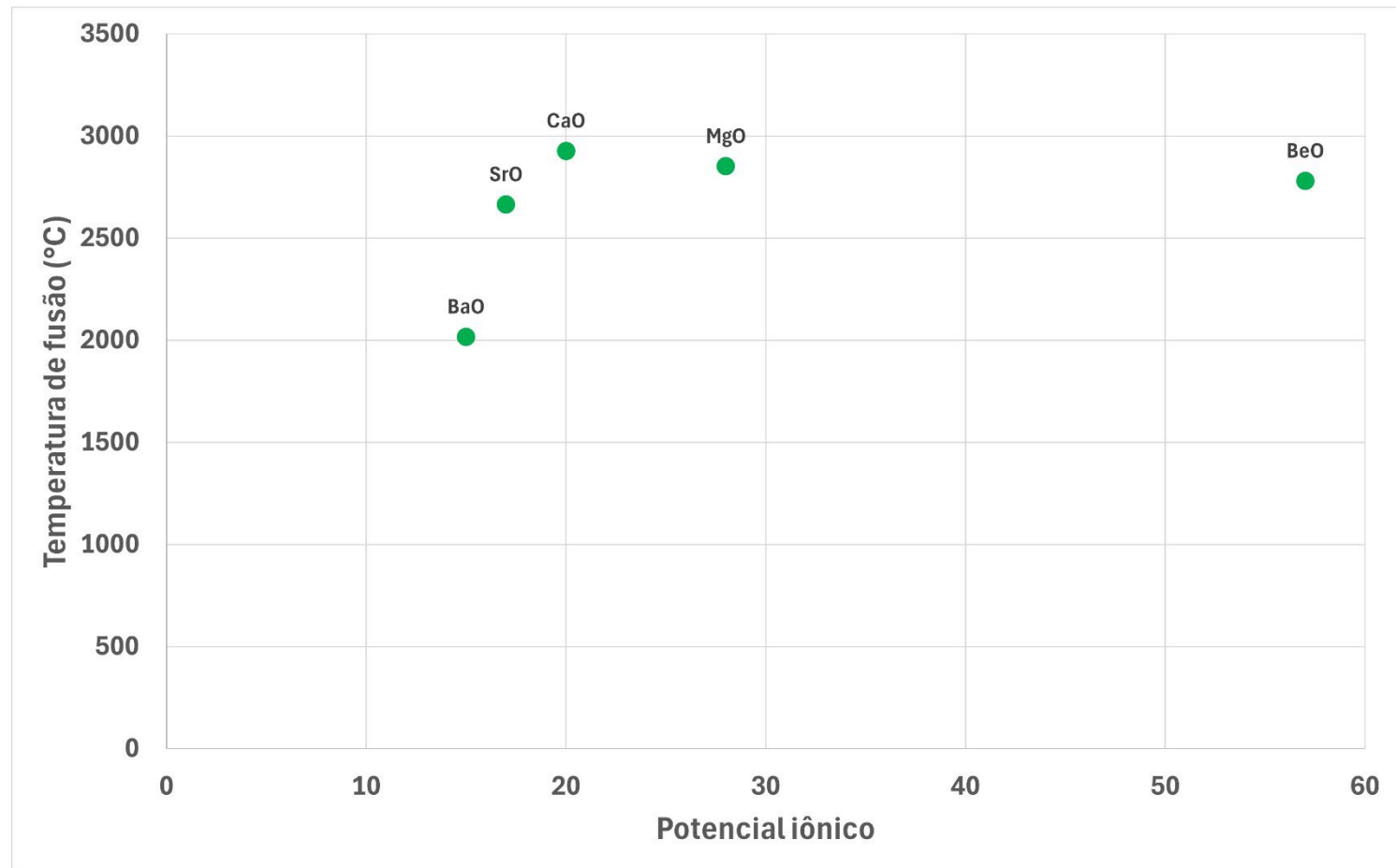
Temperatura de fusão

Potencial de polarização do cátion (potencial iônico)



Efeito do potencial iônico do cátion na $T_{\text{fusão}}$

Tabela 34.4 do Carter & Norton



Temperatura de fusão

- **Polarizabilidade do ânion**

Quanto maior a *polarizabilidade do ânion*, maior o *caráter covalente da ligação*, estabilizando estruturas isoladas, e menor a temperatura de fusão.

Exemplo: LiCl (613 °C), LiBr (547 °C), LiI (446 °C)

- **Configuração eletrônica do cátion**

Elétrons em orbitais d são menos efetivos em blindar a carga do núcleo que elétrons em orbitais s e p, mais simétricos. Íons com elétrons em orbitais d tendem a formar ligações com maior caráter covalente e, portanto, com menor temperatura de fusão.

Exemplo: Ca^{2+} e Hg^{2+} tem cargas e raios iônicos semelhantes (114 e 116 pm, respectivamente). Entretanto, sais de Hg tem pontos de fusão mais baixos que sais de Ca: HgCl_2 (276 °C) e CaCl_2 (782 °C).

- **Cerâmicas covalentes**

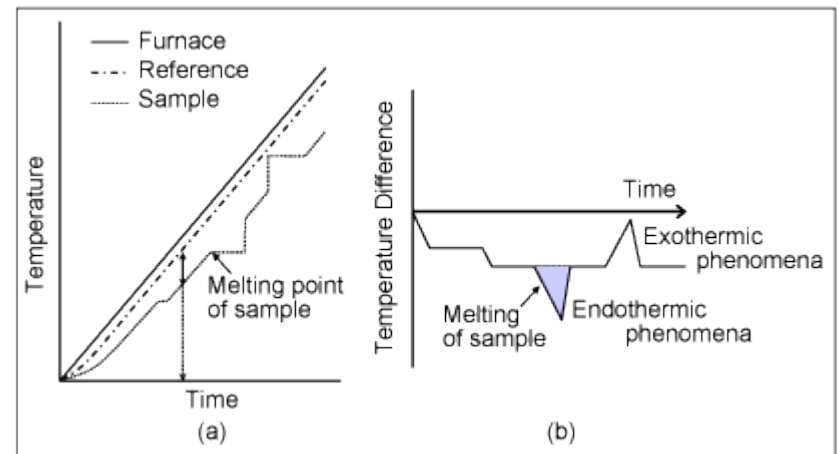
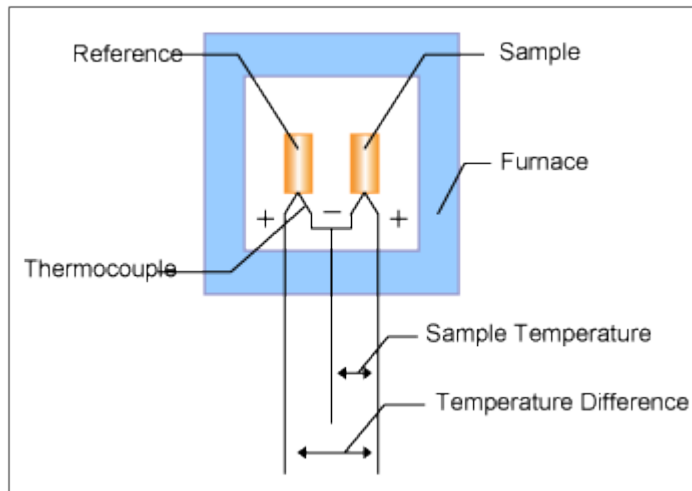
Em cerâmicas predominantemente covalentes, a ligação covalente é extremamente forte, e se forma em rede tridimensional, resultando em cristais com alto ponto de fusão. Exemplo, Si_3N_4 decompõe acima de 2000 °C.

- **Habilidade de formação de vidros**

Baixa variação de entropia de fusão resulta em líquidos com estruturas mais parecidas com a do cristal correspondente, de forma que a força motriz para cristalização é baixa durante o resfriamento e o material pode ser super resfriado sem se cristalizar, até passar pela transição vítrea, com mais facilidades que compostos com alta variação de entropia de fusão.

Exemplo: SiO_2 ($\Delta S_m = 4,6 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$) forma redes tridimensionais tanto no estado sólido como no líquido (organização de curto alcance), formando vidro com facilidade.

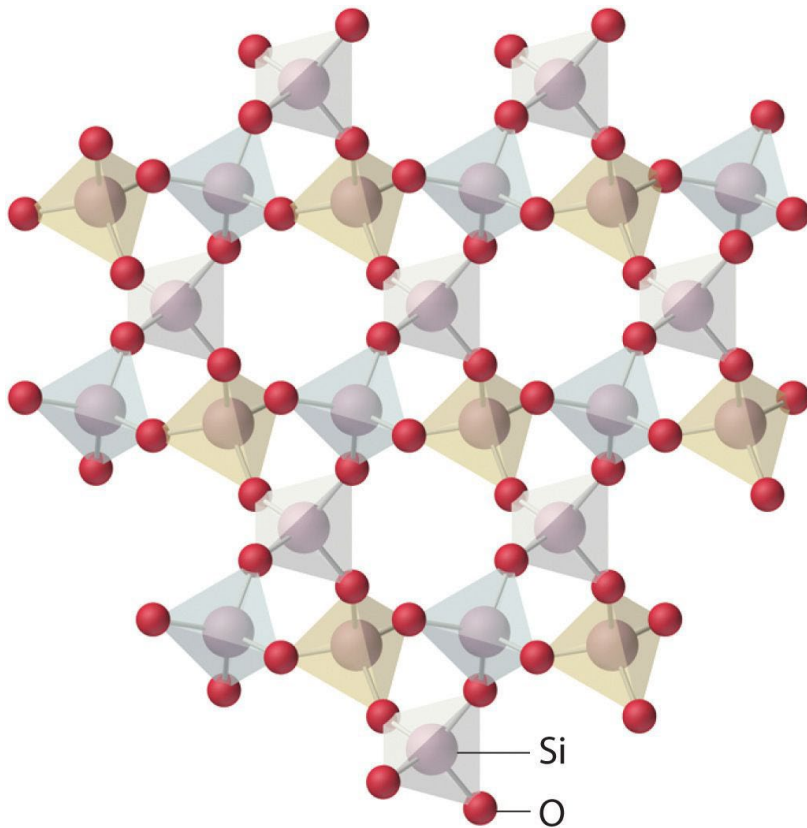
Determinação experimental da temperatura de fusão



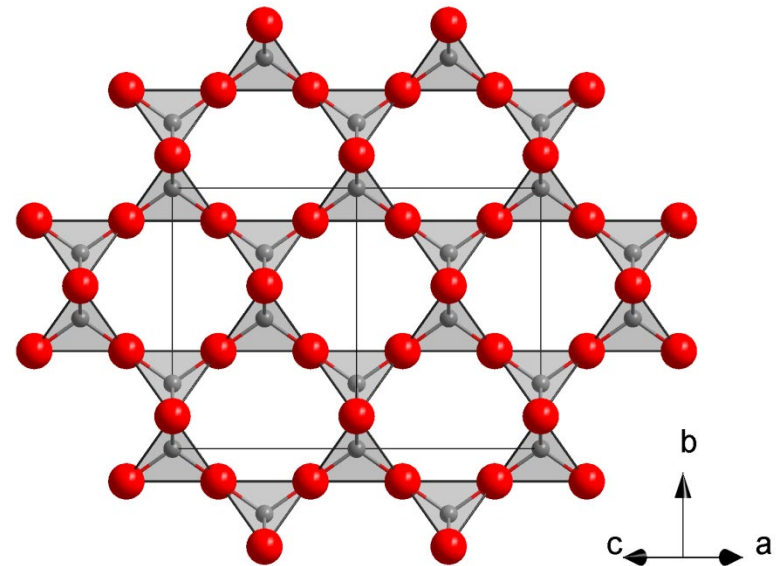
Quartzo → Cristobalita

Transformação polimórfica reconstrutiva

Quartzo

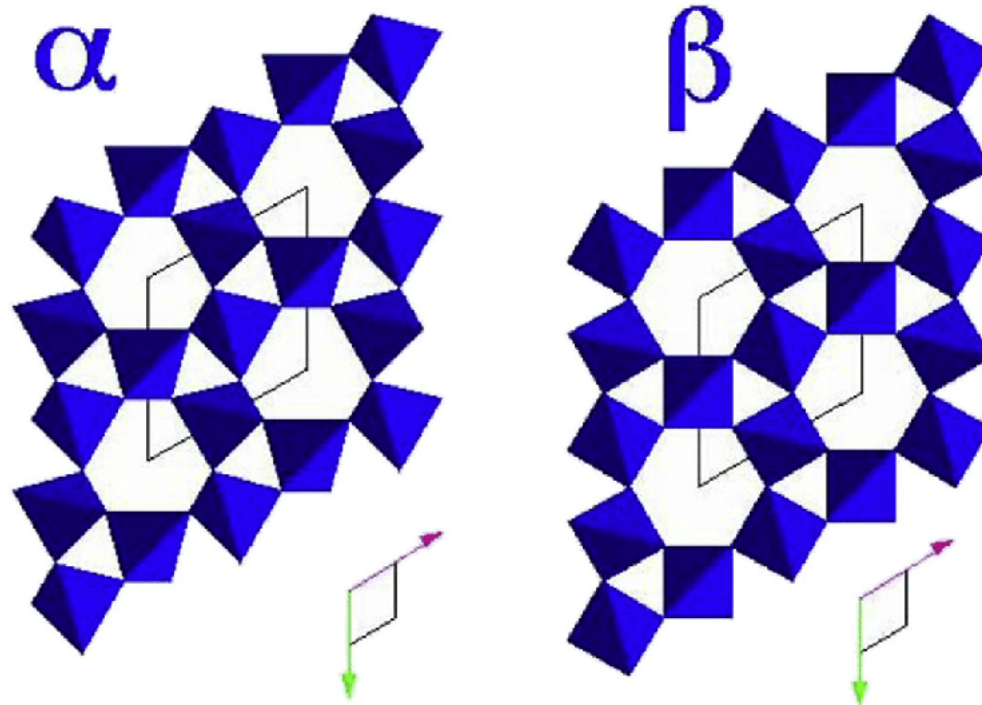


Cristobalita



Quartzo $\alpha \rightarrow$ Quartzo β

Transformação polimórfica deslocativa



Fases polimórficas do SiO_2

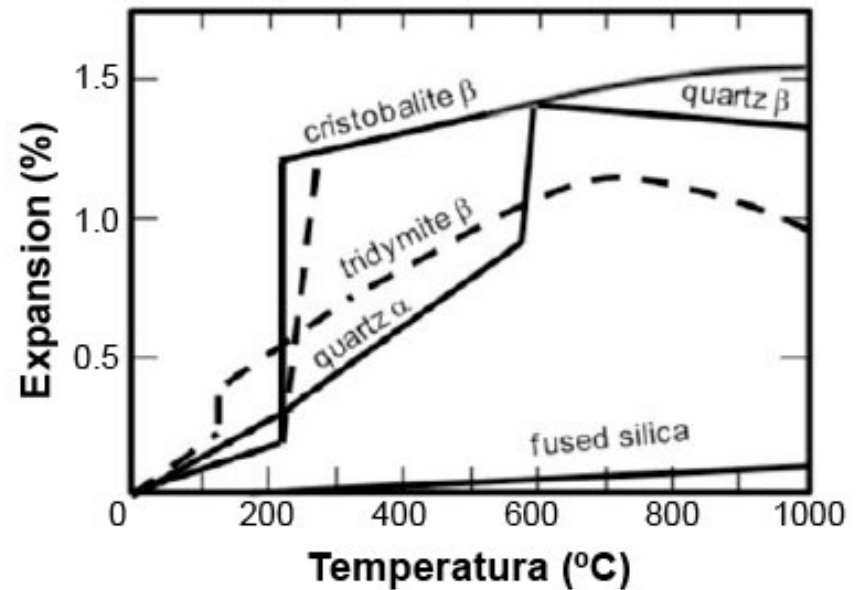
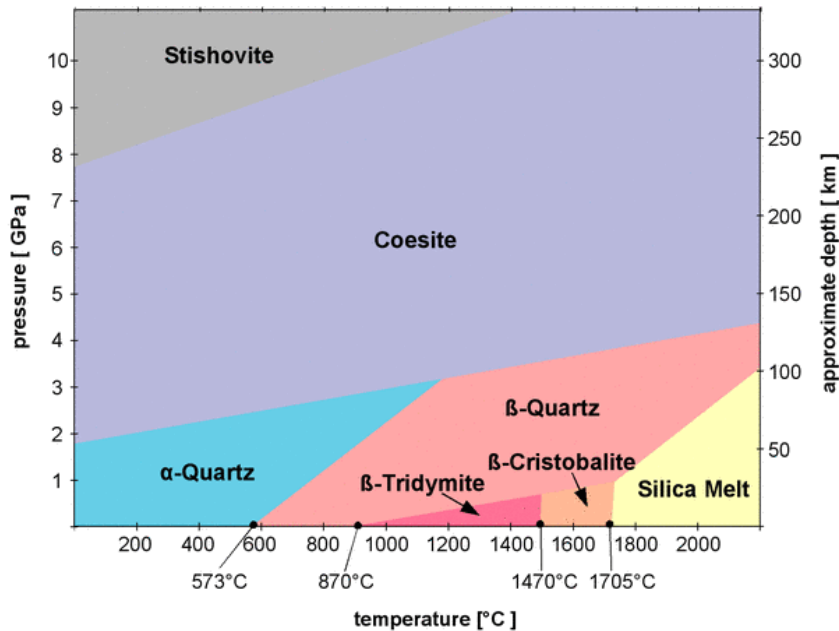
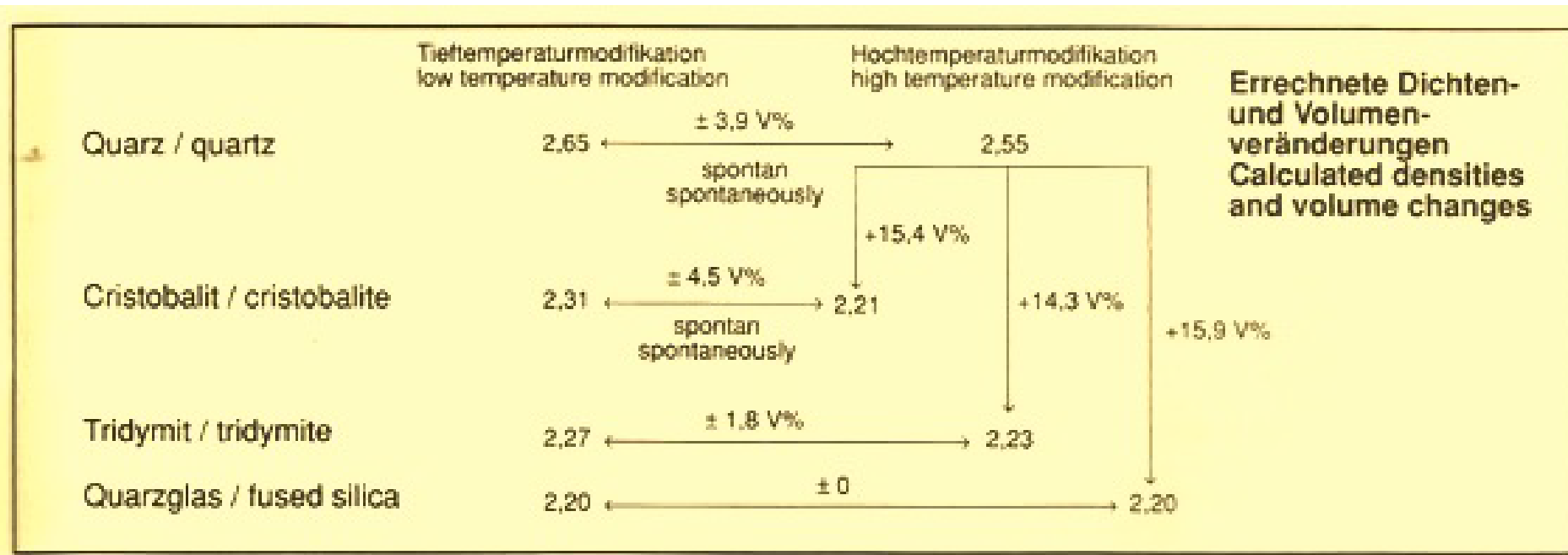
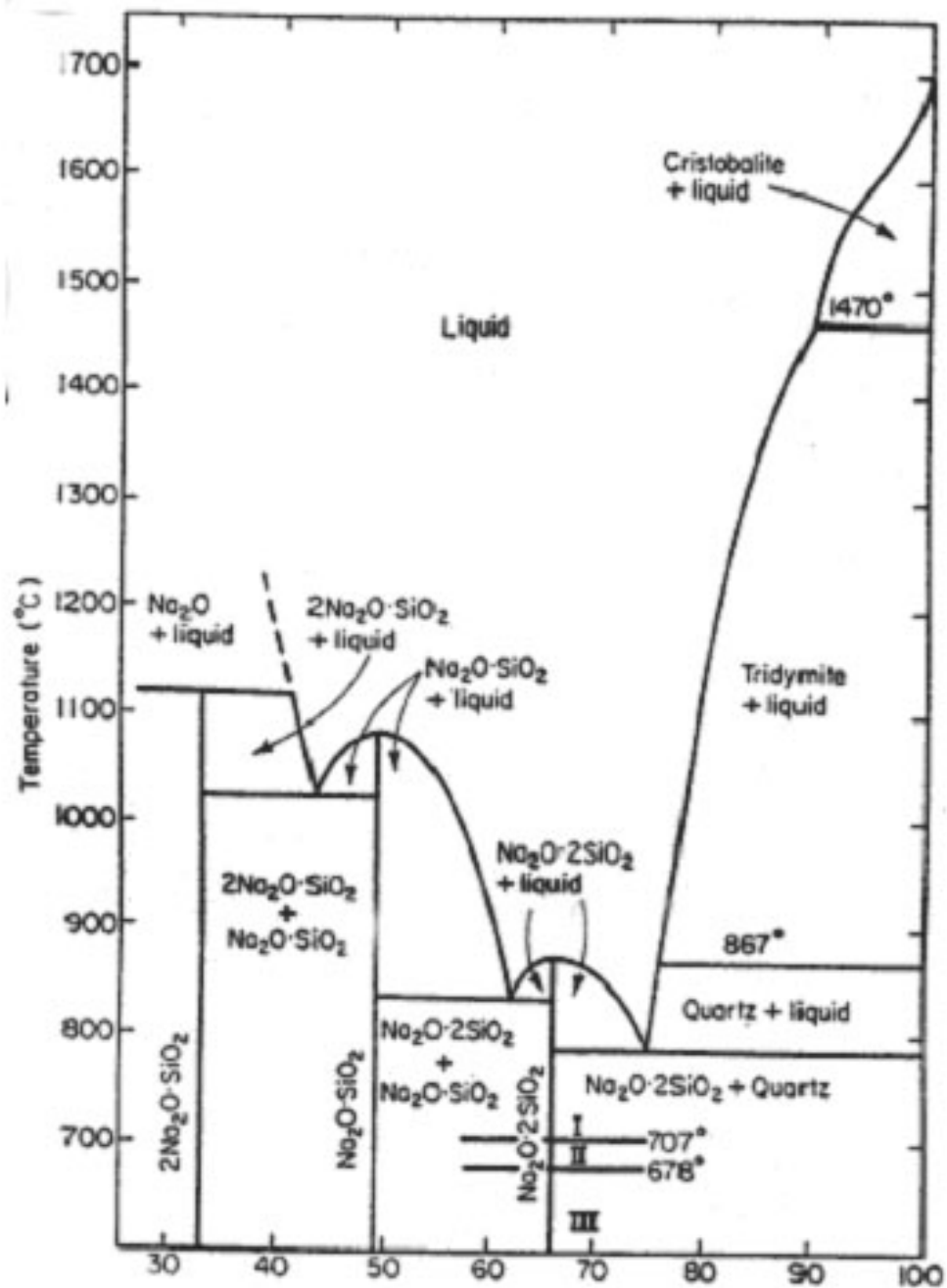


Figure 1: Expansion of diverse quartz crystals as a function of temperature [3].

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

Fases polimórficas do SiO_2





Coeficiente de expansão térmica

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (4.2)$$

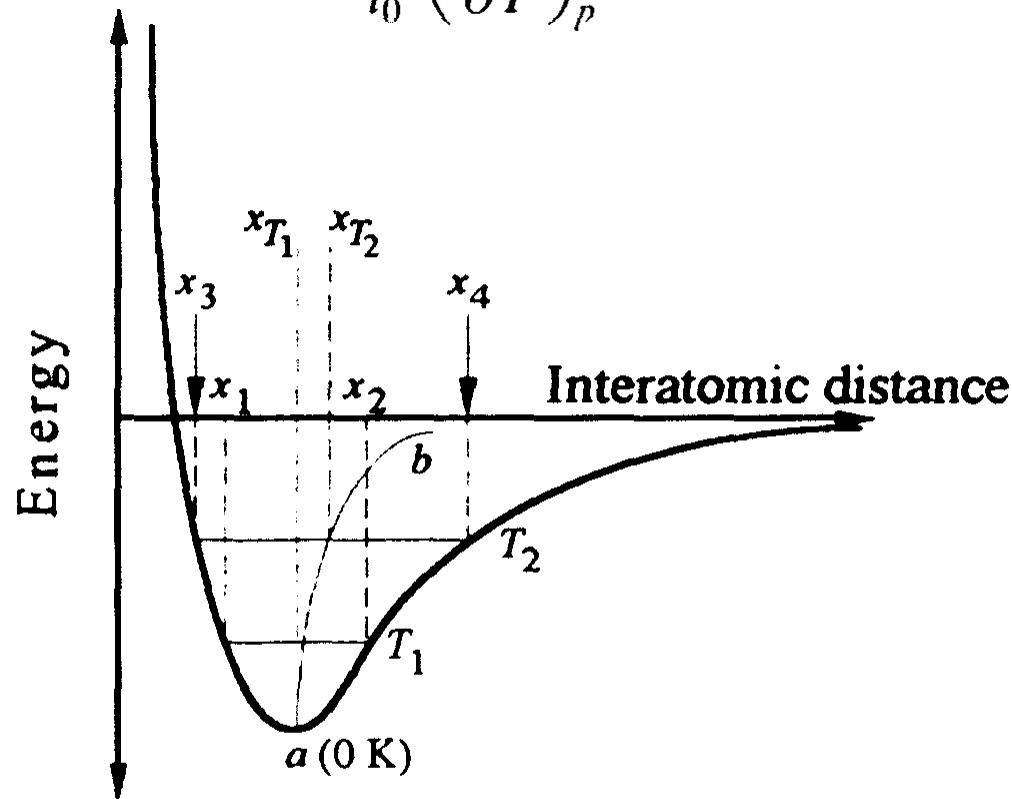


Figure 4.3 Effect of heat on interatomic distance between atoms. Note that asymmetry of well is responsible for thermal expansion. The average position of the atoms in a perfectly symmetric well would not change with temperature.

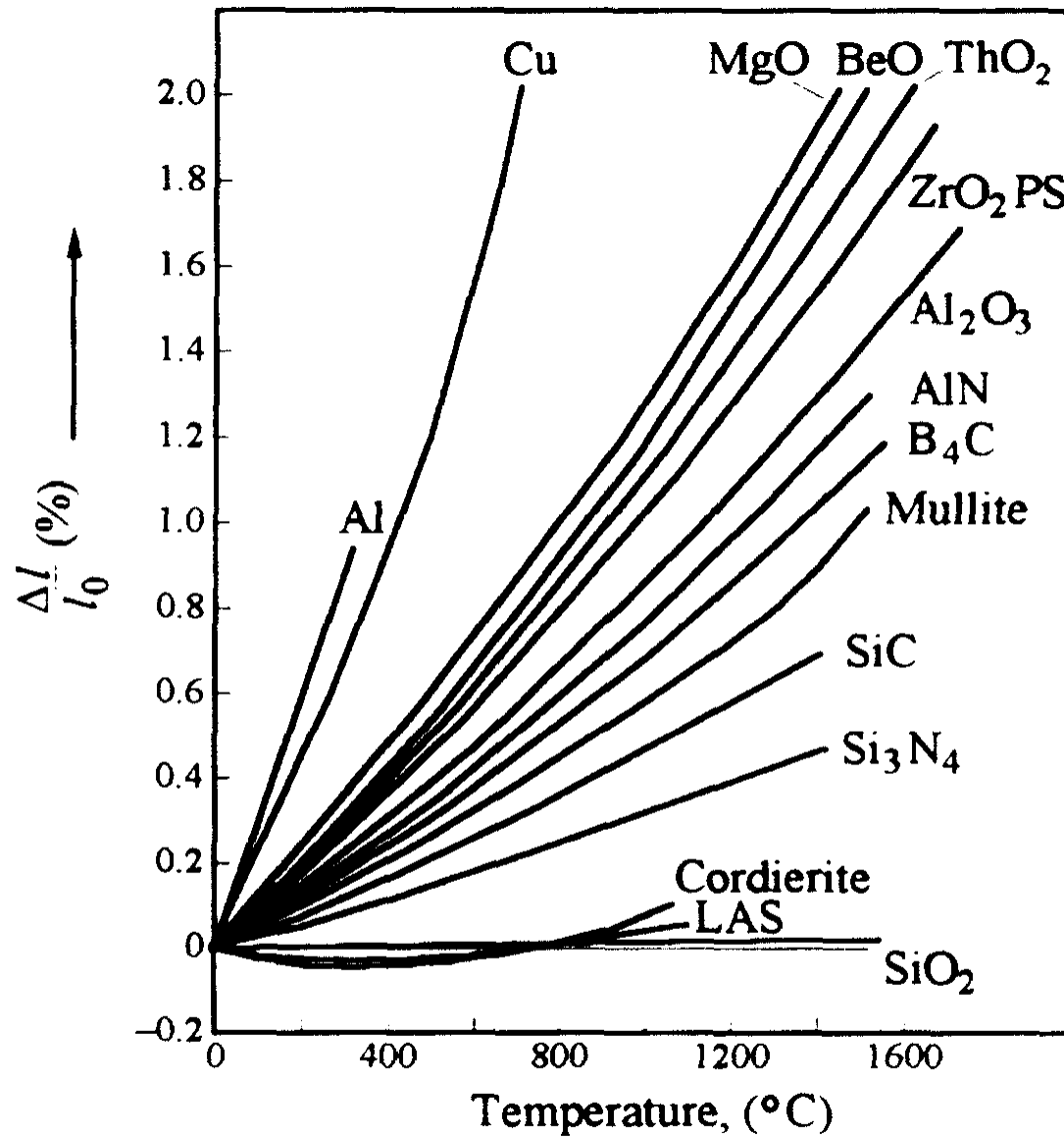


Figure 4.4 $\Delta L/L_0$ (%) versus temperature for a number of ceramics. The slopes of these lines at any temperature are α . For most ceramics, α is more or less constant with temperature. For anisotropic solids, the c axis expansion is reported.³⁹

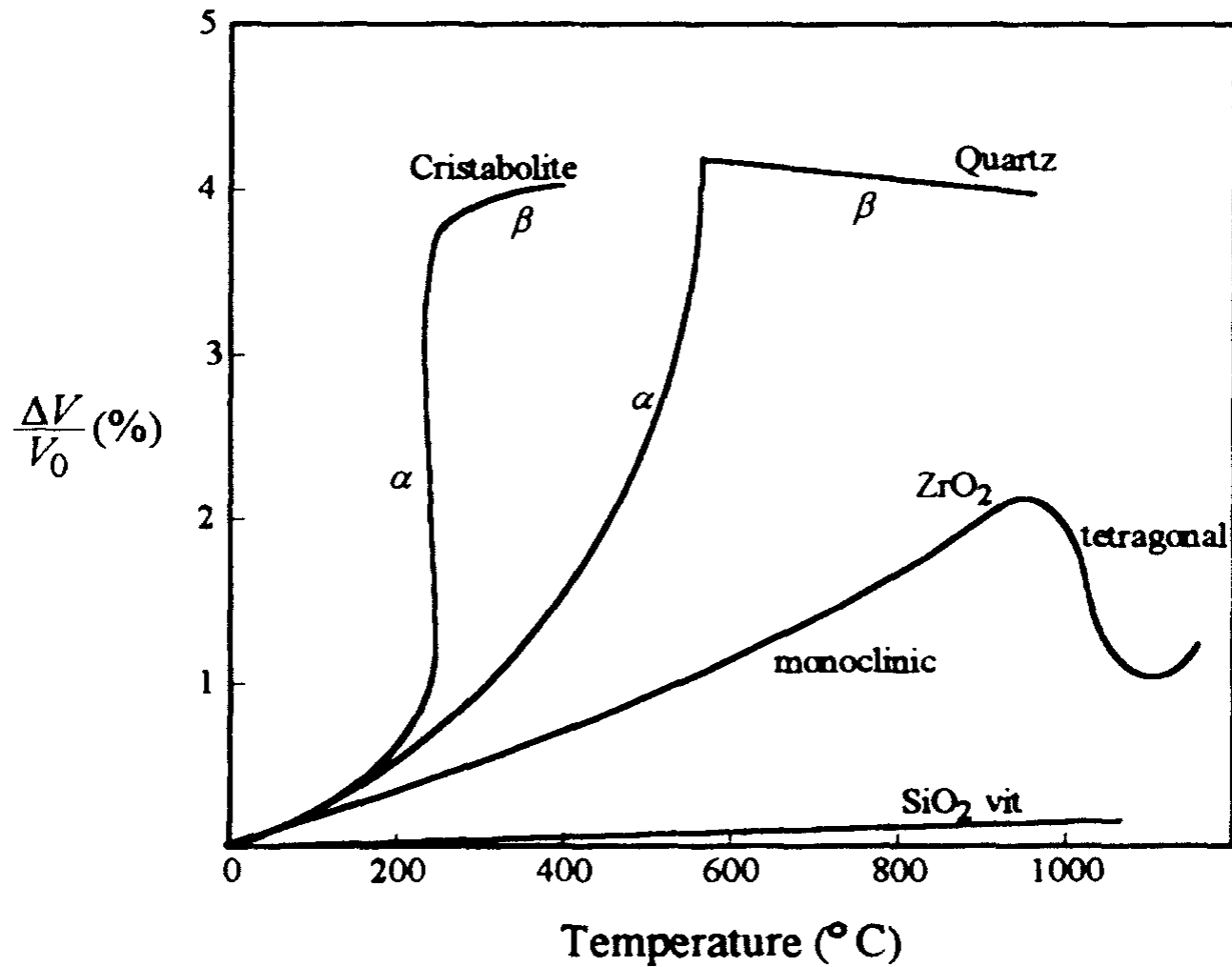
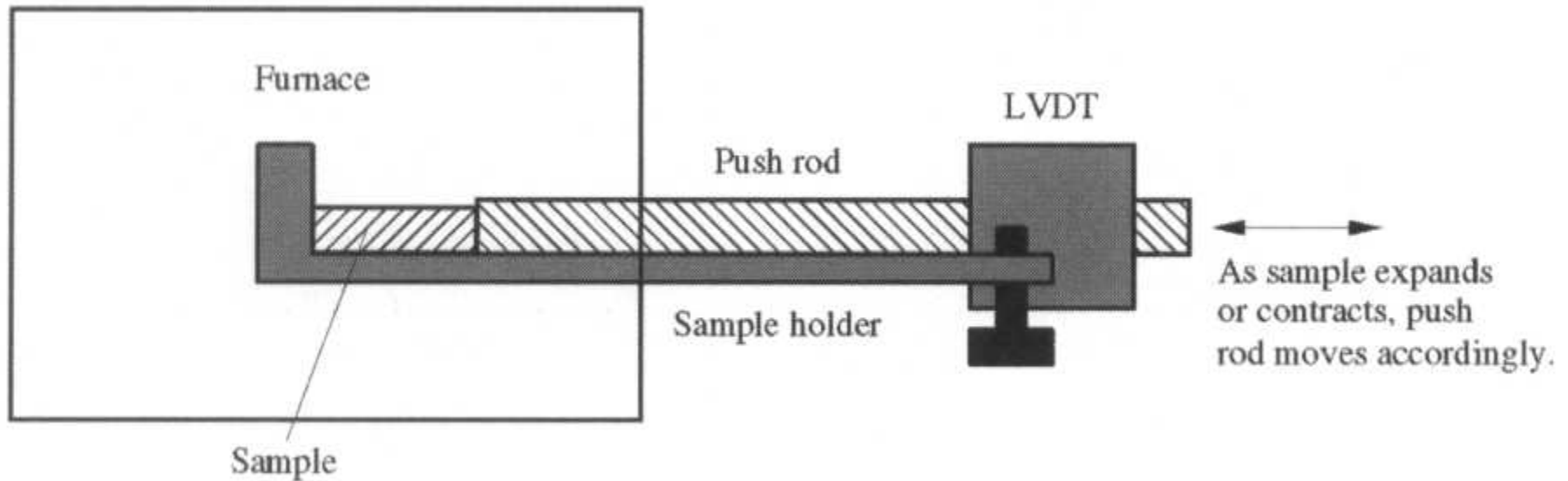


Figure 4.5 $\Delta V/V_0$ (%) versus temperature for cristobalite, quartz, zirconia, and vitreous or amorphous SiO₂.⁴⁰ The abrupt changes in behavior with temperature are a result of phase transformations (see Chap. 8).

Medida experimental do coeficiente de expansão térmica



Módulo de Young



Módulo de Young

$$F(r) = \frac{dE(r)}{dr} \quad (4.3)$$

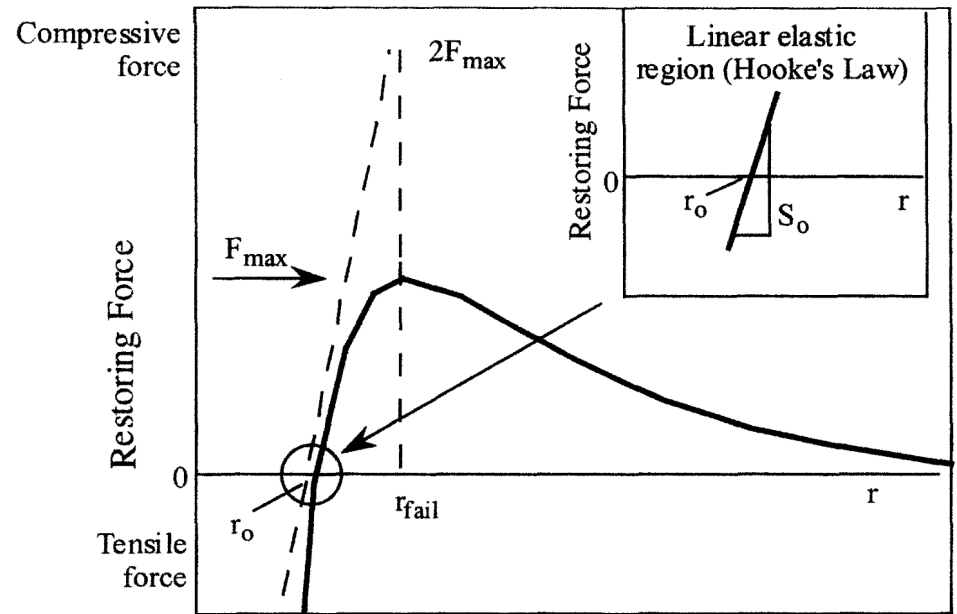
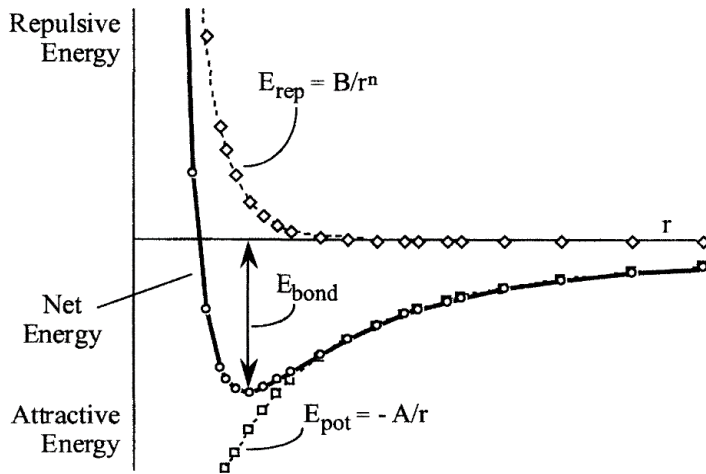


Figure 4.6 Typical force–distance curve. Slope of line going through r_0 is the stiffness of the bond S_0 . It is assumed in this construction that the maximum force is related to the stiffness as shown. This is quite approximate but serves to illustrate the relationship between stiffness and theoretical strength i.e. Eq. (4.12).

Efeito da profundidade (energia de ligação) do poço de potencial

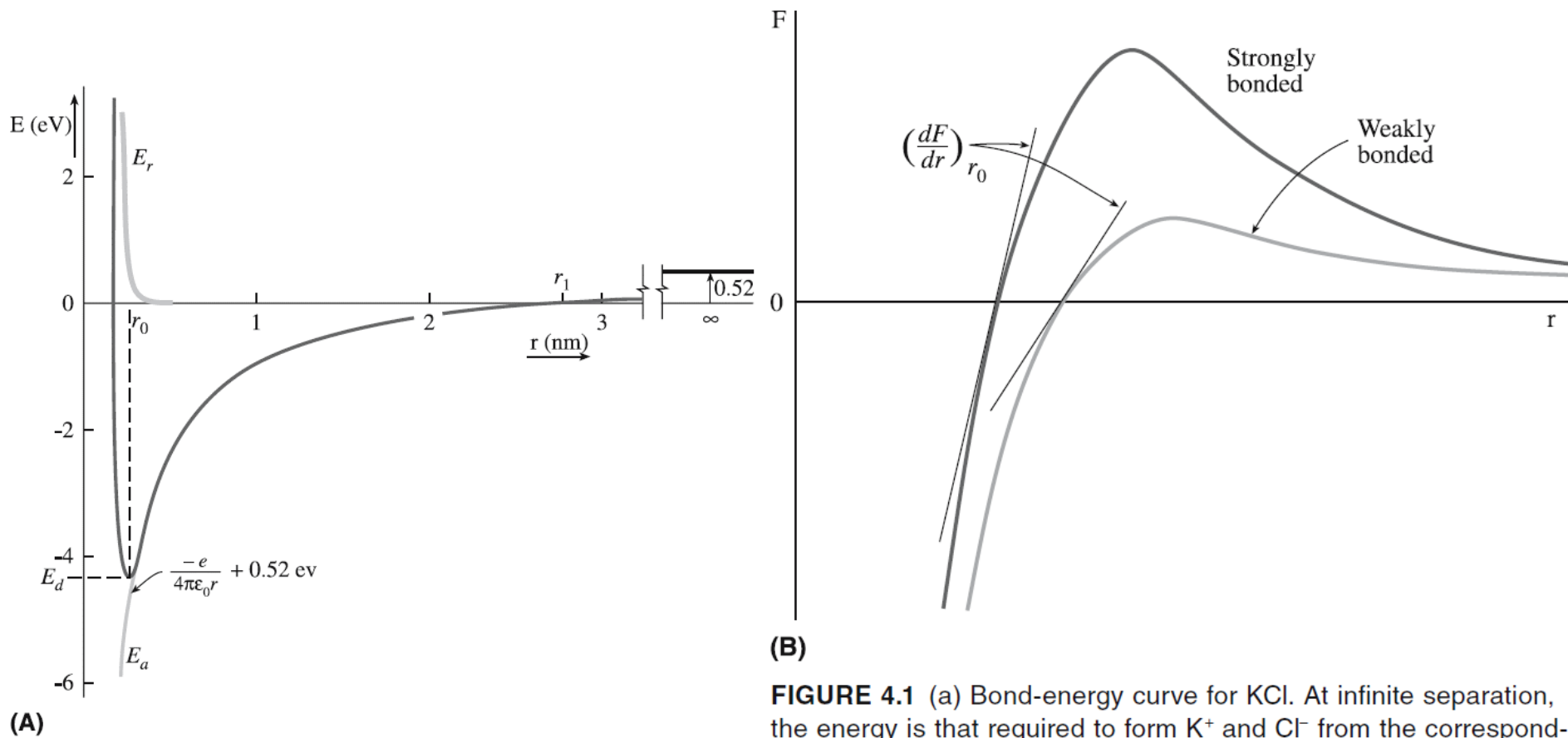


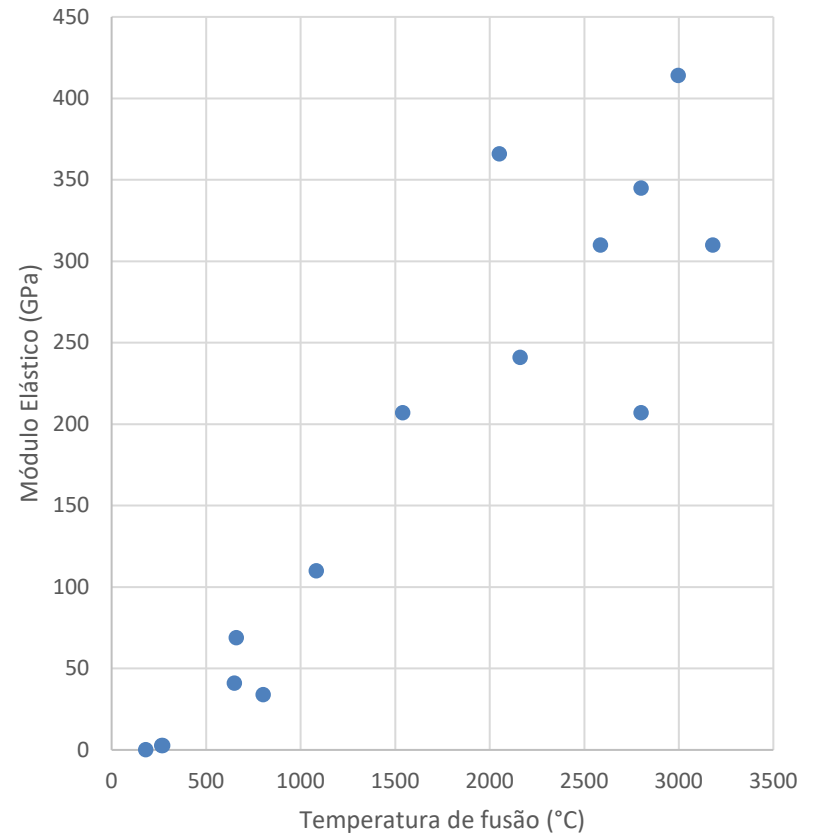
FIGURE 4.1 (a) Bond-energy curve for KCl. At infinite separation, the energy is that required to form K^+ and Cl^- from the corresponding atoms. (b) Force-distance curves for two materials: one where the bonding is strong and one where it is weak.

Efeito da composição no módulo elástico

TABLE 4.2 Young's Moduli as a Function of Melting Temperature

<i>Compound</i>	<i>Average Young's modulus (GPa)</i>	<i>Melting temperature, (°C)</i>
Titanium carbide	310	3180
Tungsten	414	2996
Silicon carbide	345	Sublimes > 2800
Periclase (MgO)	207	2800
Beryllia (BeO)	310	2585
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	241	2160
Corundum (Al ₂ O ₃)	366	2050
Iron	207	1539
Copper	110	1083
Halite (NaCl)	34	801
Aluminum	69	660
Magnesium	41	650
Polystyrene	2.8	<300
Nylon	2.8	<300
Rubber	0.07	<300

Módulo elástico vs Temperatura de fusão



Efeito da temperatura no módulo elástico

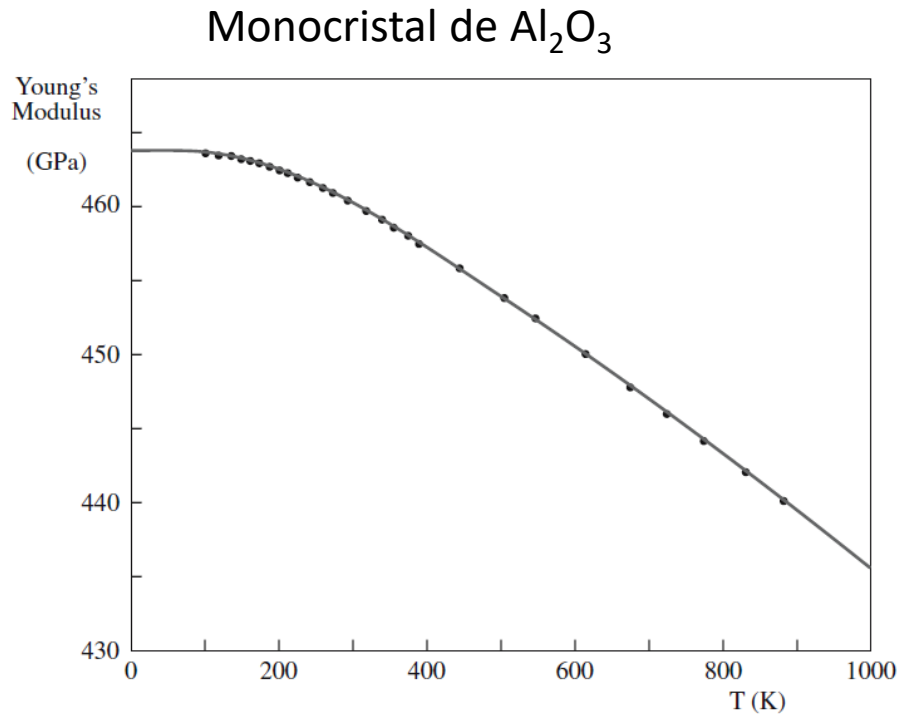


FIGURE 4.2 Temperature dependence of Young's modulus for corundum.

$$E = E_0 - bT \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)$$

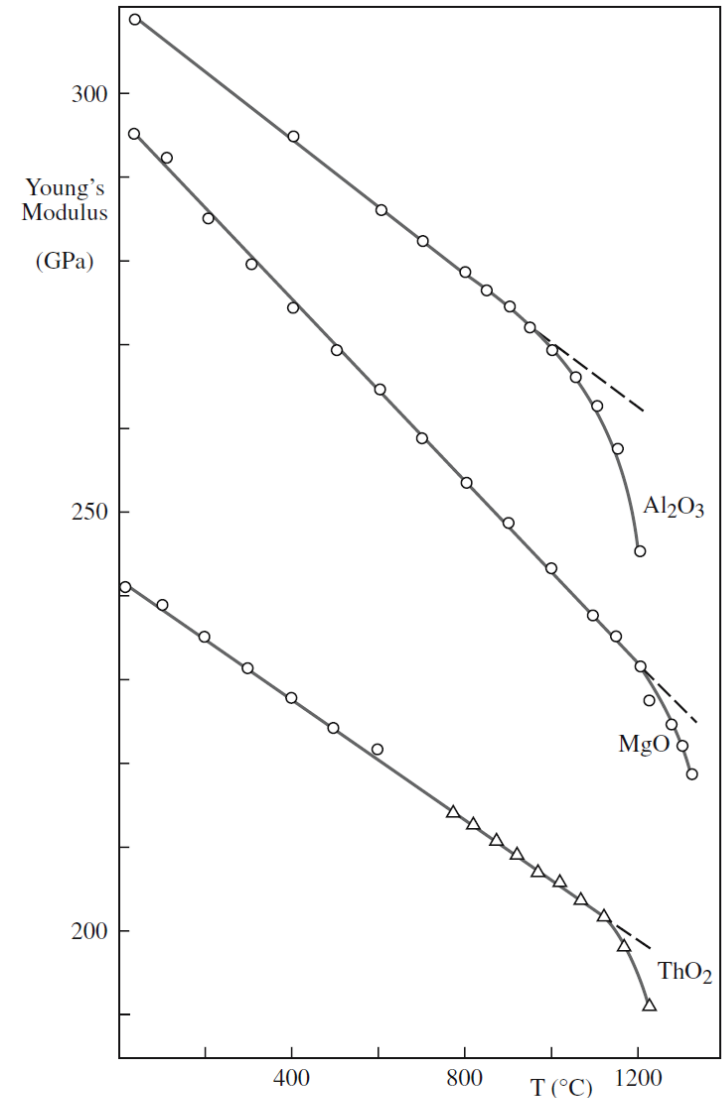


FIGURE 4.3 Temperature dependence of Young's modulus of several polycrystalline ceramics.

Os vários módulos elásticos

$$\sigma = E\varepsilon \qquad P = -B \frac{\Delta V}{V} \qquad \tau = \nu\gamma$$

TABLE 16.3 Expressions for Various Isotropic Elastic Moduli; Various Pairs of Moduli

<i>Moduli</i>	<i>Independent pair of moduli</i>			
	E, μ	B, μ	B, ν	λ, μ
E	E	$9B\mu/(3B + \mu)$	$3B(1 - 2\nu)$	$\mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$
μ	μ	μ	$3B(1 - 2\nu)/2(1 + \nu)$	μ
B	$E\mu/3(3\mu - E)$	B	B	$\lambda + (2\mu/3)$
ν	$(E/2\mu) - 1$	$(3B - 2\mu)/(6B + 2\mu)$	ν	$\lambda/(2\lambda + \mu)$
λ	$(E - 2\mu)\mu/(3\mu - E)$	$B - (2\mu/3)$	$3\nu B(1 + \nu)$	λ

Efeito da microestrutura no módulo elástico

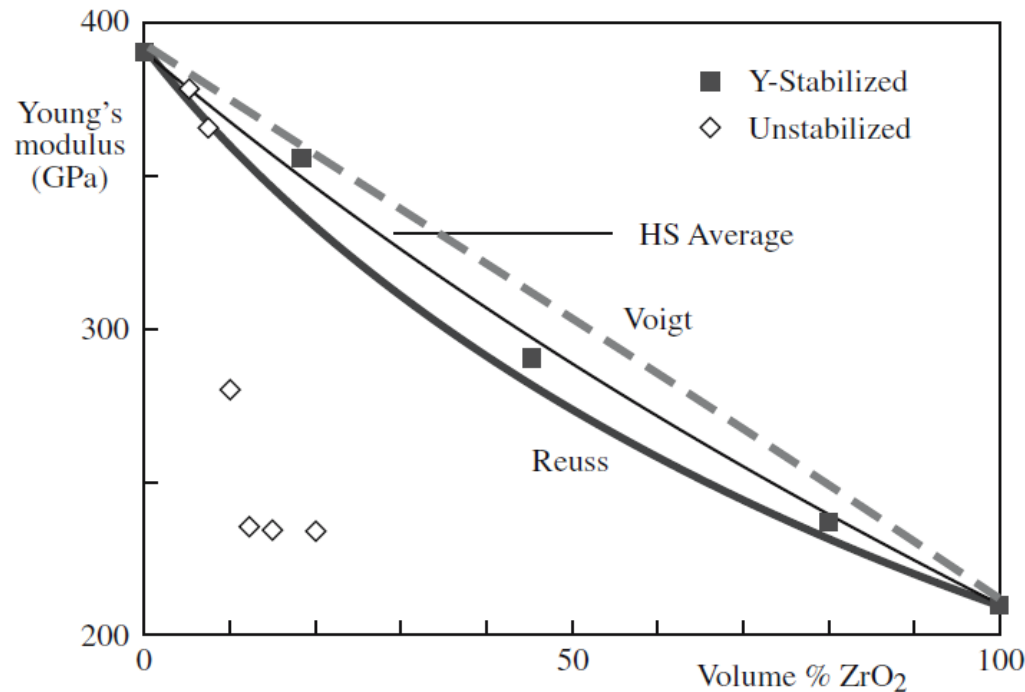
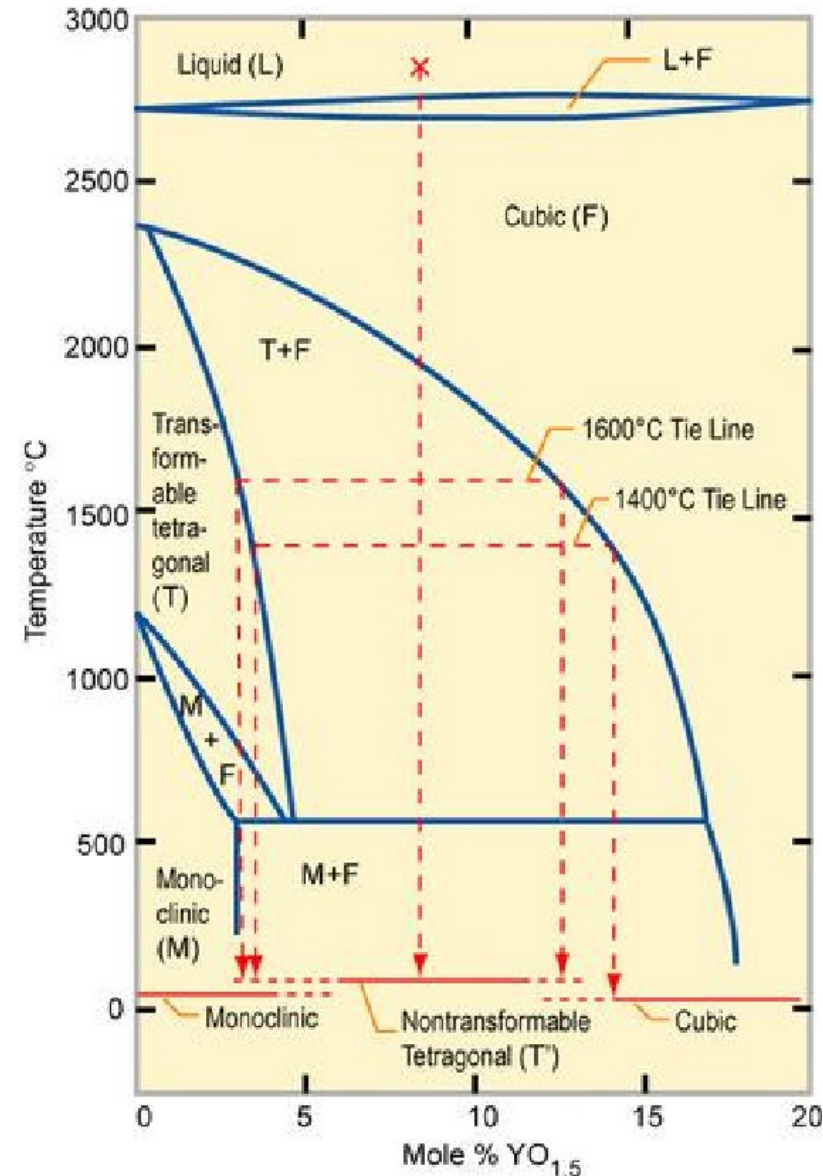


FIGURE 16.7 Comparison of predicted values of Young's modulus for an Al_2O_3 tetragonally stabilized ZrO_2 composite with experimental data.



Efeito da fração das fases no módulo elástico

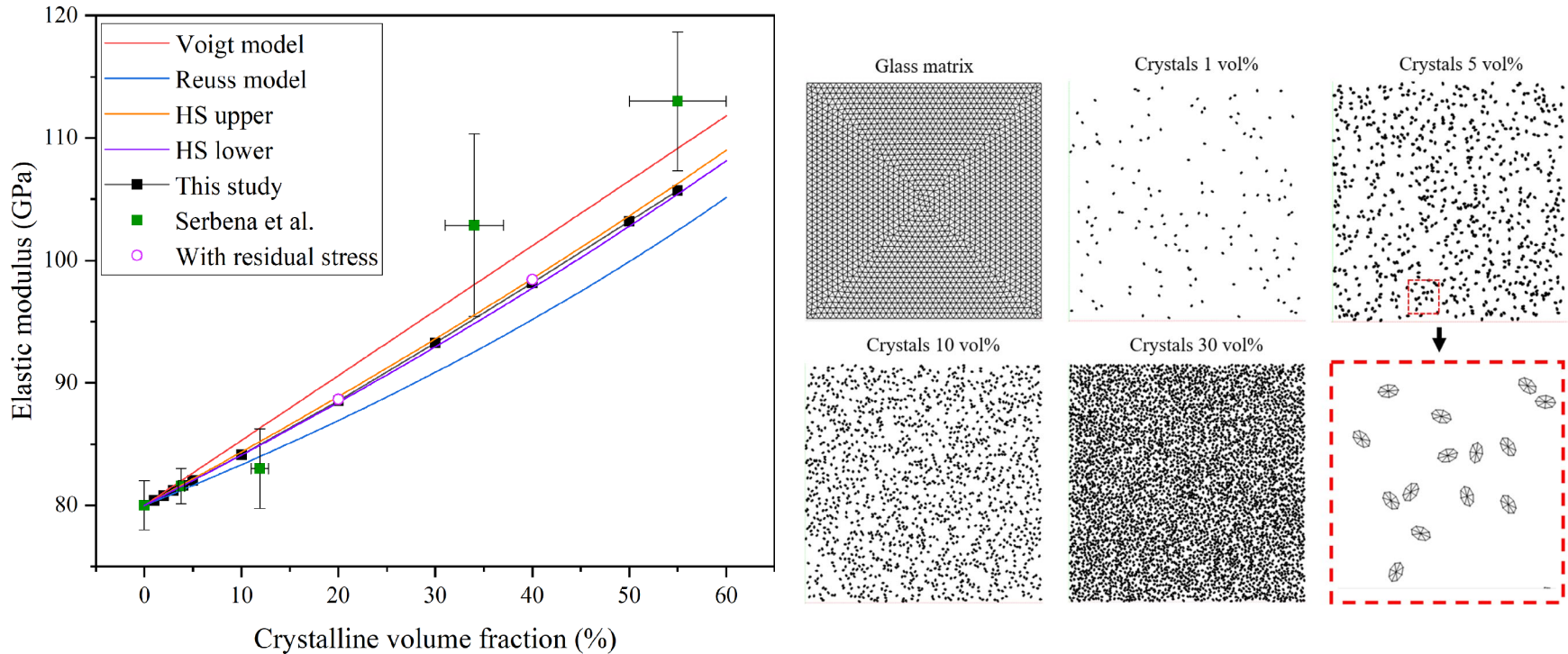


Fig. 5. Calculated lithium disilicate elastic modulus as a function of crystal volume fraction from 0 to 55 vol% compared to Voigt, Reuss [38,39] and Hashin and Shtrikman (HS) [40] upper and lower bound models, and the experimental data obtained by Serbena et al. (2015) [37]. The graph also includes elastic modulus calculated considering the effect of residual stresses for volume fractions of 20 and 40%.

Efeito da porosidade no módulo elástico

TABLE 16.5 Relations between Porosity, P , and Young's Modulus, $\mathcal{E}$

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(1 - aP)$	Linear decrease in Young's modulus with porosity when P is small, $a \sim 4$
$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(1 - aP + bP^2)$	For a low concentration of spherical pores ($a \sim 1.9$, $b \sim 0.9$)
$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(1 - aP)^b$	For solid foams with very high porosity $P > 0.7$ ($a = 1$, $b = 2$)
$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0[(1 - P)^2/1 + (a - 1)P]$	a is a shape factor with values depending on porosity: $a = 2.5$ for interconnected porosity ($1/a = 0.4$) $a = 3.3\text{--}1.4$ for porosity that resembles ribbons ($1/a = 0.3\text{--}0.7$) $a = 0.6\text{--}1.0$ for isolated pores ($1/a = 0.6\text{--}1.0$) $(1/a$ is known as the Nielson shape factor)
$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(-aP)$	Empirical for oxides with porosity in the range 0–40% ($a \sim 4$)

Exercícios relativos às sessões:

Barsoum: Cap. 4 menos 4.5. Energia Superficial

Carter & Norton: 4.2, 16.3, 16.4, 16.5, 34.3, 34.9, 34.10, 34.11

- O professor falou que quanto maior a entropia de fusão, maior a temperatura de fusão, depois ficou confuso e não voltou neste assunto. Lendo as sessões 34.3 do Carter&Norton e 4.2 do Barsoum, você concorda com a primeira afirmação? Explique.
- Explicar o que são transformações de fase polimórficas deslocativas e reconstrutivas e dar um exemplo de cada em materiais cerâmicos.
- Barsoum: 4.1, 4.7, 4.8, 4.9
- Carter-Norton: 16.1, 16.2, 34.2, 34.3, 34.4