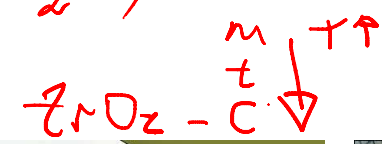


$H_{mols} = 8,5$   $Al_2O_3 - H_{mols} = 9,0$   
 $8/mol$



# 1- Materiais Cerâmicos Estruturas



# Materiais cerâmicos

xvidros

- 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<sup>a</sup>. ed., Ed. Wiley, New York, 1976.

# Materiais Cerâmicos

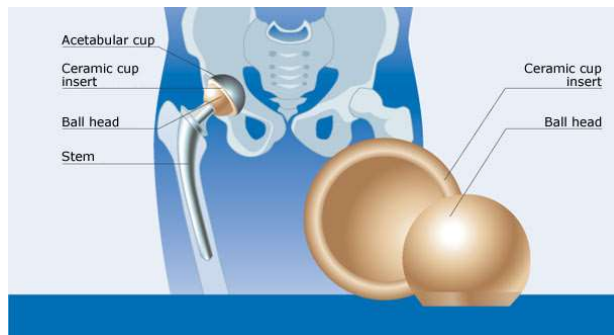
- Tradicionais: a matéria-prima principal é a argila, tais como porcelanas de mesa, sanitária, elétrica, dentária, etc.; tijolos, telhas, azulejos, manilhas, *refratários*, cimento e o vidro.





# Materiais Cerâmicos

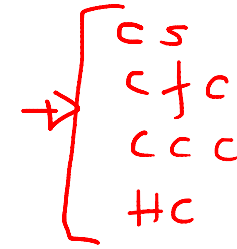
- Cerâmicas de alta tecnologia: desenvolvidas nos últimos 60 anos.
- Grande avanço do conhecimento da área e aplicação de conhecimento científico avançado.
- Exemplos são: componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, indústria aeroespacial, mecânica, etc.



# 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.

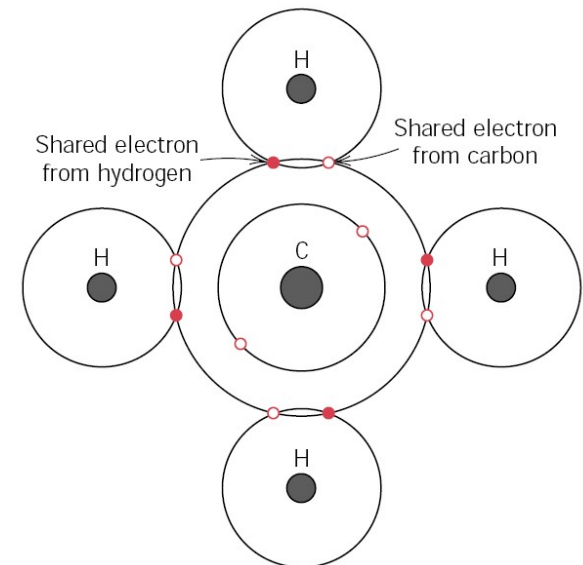
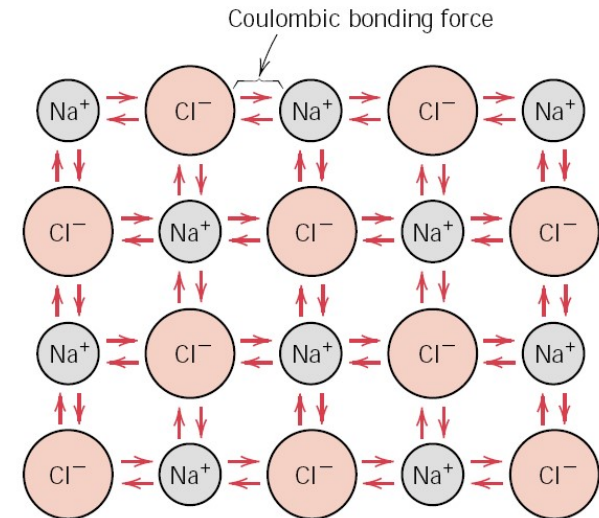
# Estruturas Cerâmicas

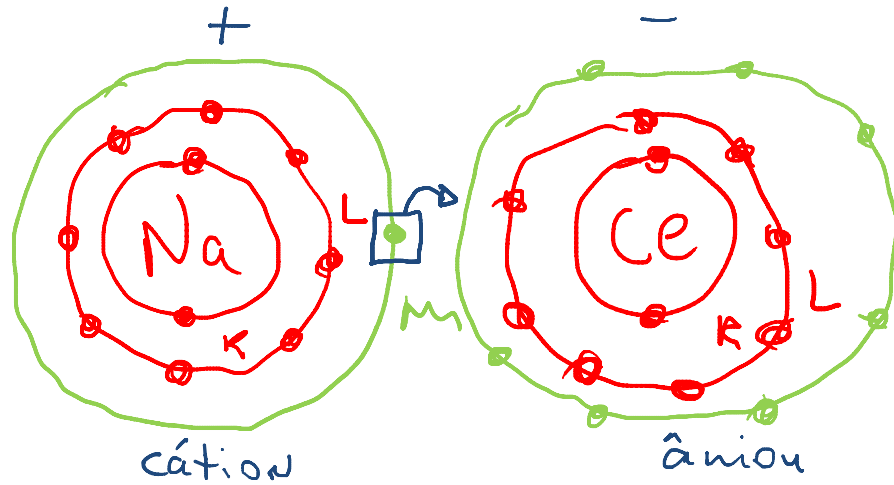


- As cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, freqüentemente mais que dois.
- • Algumas exceções: Si e C (grafite ou diamante).
- As estruturas cristalinas são em geral mais complexas que as dos metais.
- A ligação atômica varia desde puramente iônica até totalmente covalente, bem como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

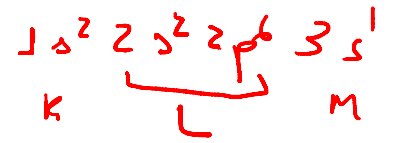
# Relembrando *ligações*

- **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.

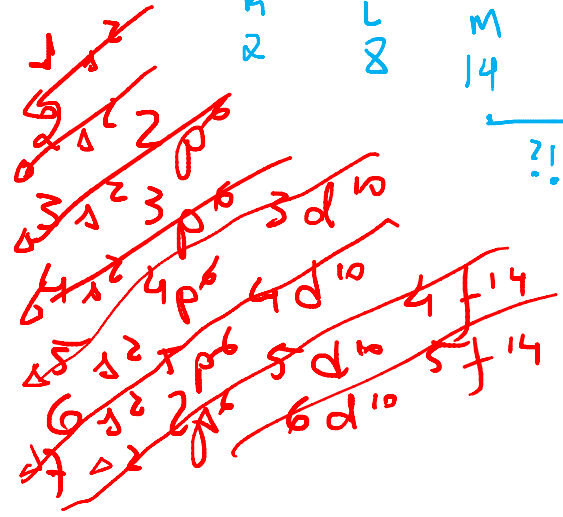
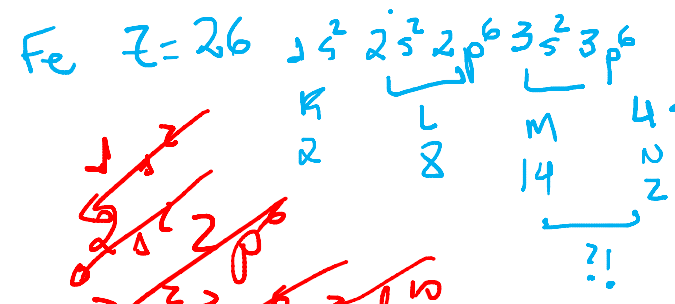
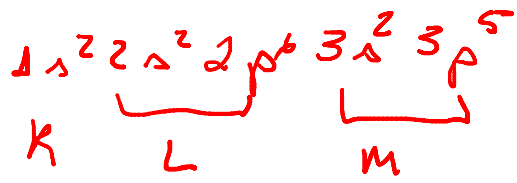




$Z = 11$



$Z = 17$



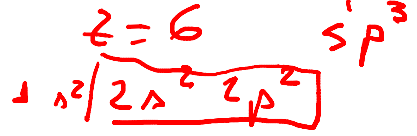
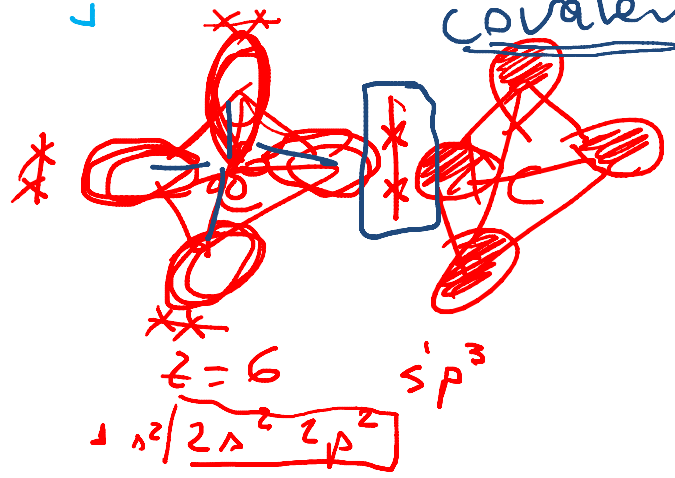
iónica

- elétrons localizados
- não direcional
- grande  $\neq$  eletronegatividade
- estruturas com empacotamento denso

metálica

- elétrons não localizados
- não direcional
- empacotamento denso
- eletronegatividades semelhantes, mas baixas

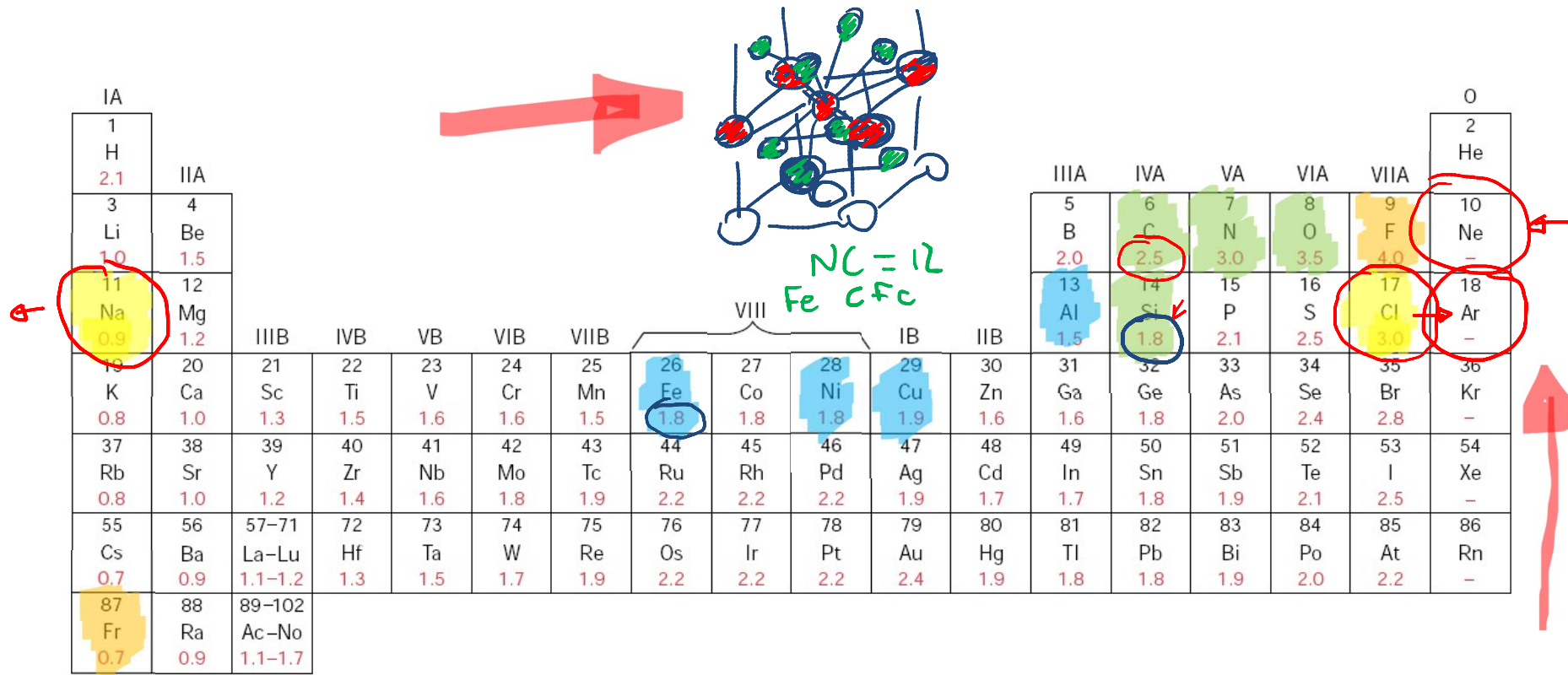
covalente



- elétrons localizados
- direcional
- estruturas "abertas"
- eletronegatividades semelhantes e elevadas

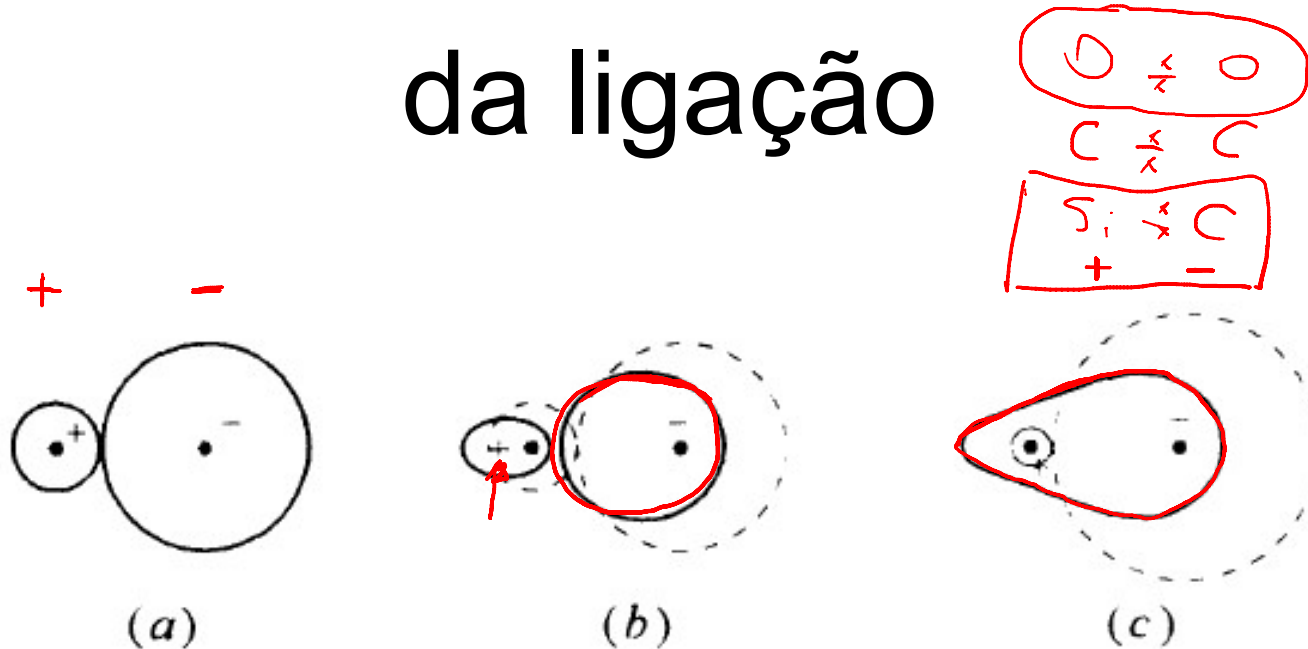


# Valores de eletronegatividade



**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



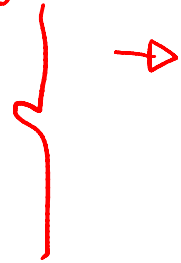
→ **Figure 4.2** Polarization effects: (a) idealized ion pair with no polarization; (b) polarized ion pair; (c) polarization sufficient to form covalent bond.

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

Onde  $X_A$  e  $X_B$  são as eletronegatividades dos respectivos elementos.

# Percentual de Caráter Iônico de várias cerâmicas

empacotamento denso



estrutura aberta



<i>Material</i>	<i>Percent Ionic Character</i>	
CaF <sub>2</sub>	89	↓ ↓ % cov.
MgO	73	
NaCl	67	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63	
SiO <sub>2</sub>	51	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30	
ZnS	18	
SiC	12	88% cov.

# 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

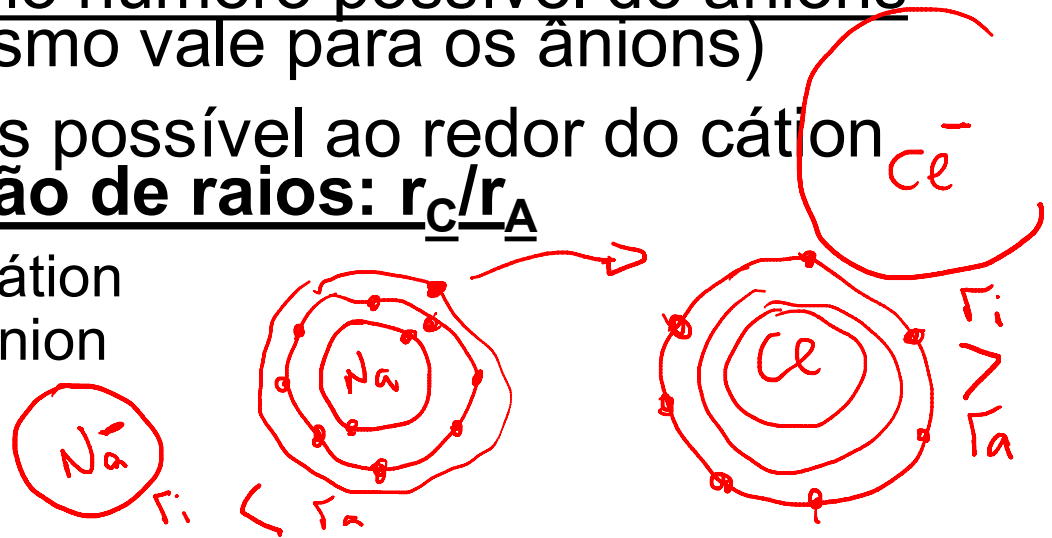
# Estruturas cristalinas – cristais iônicos

- 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:

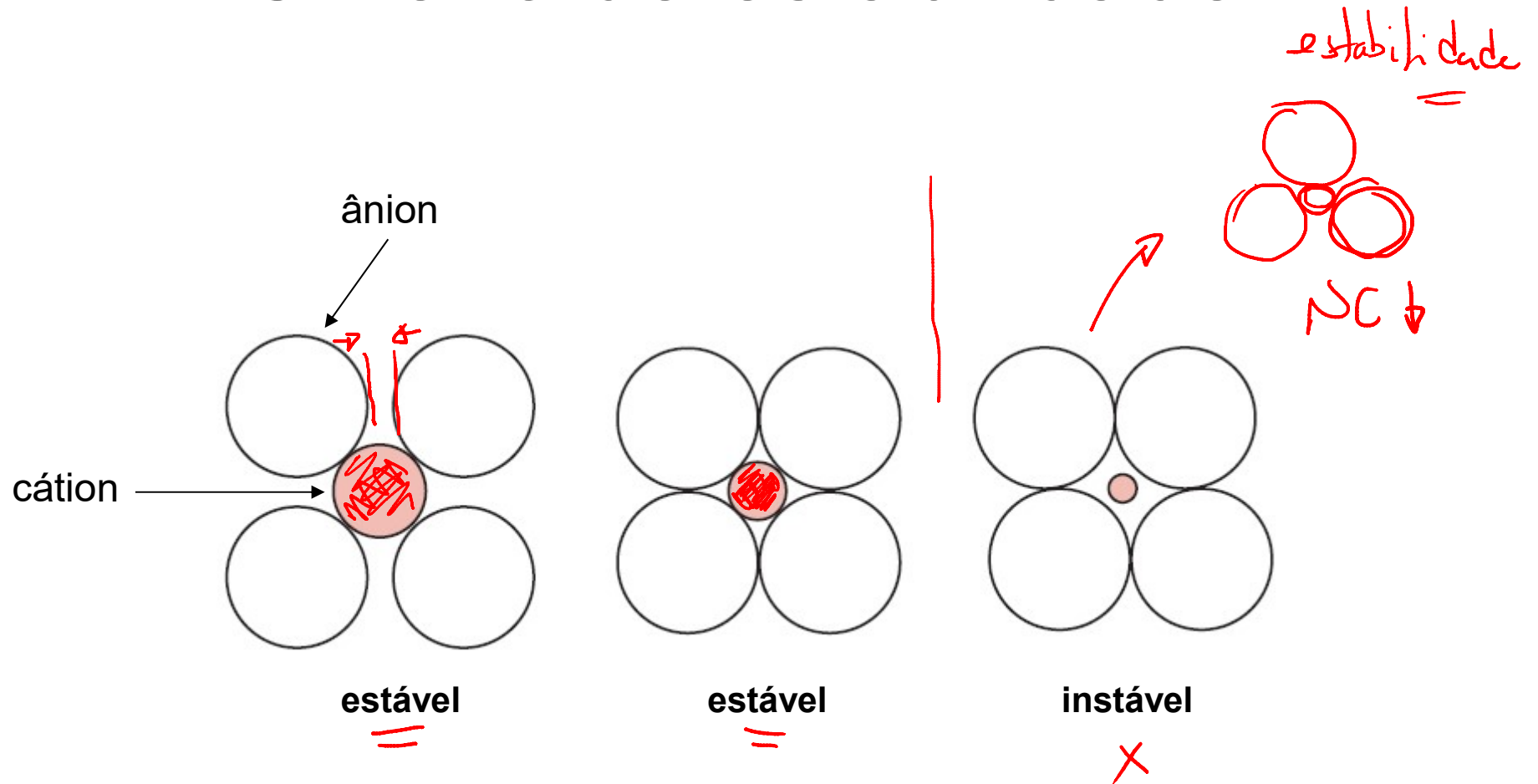
$$\text{razão de raios} = \frac{r_c}{r_a}$$

← raio do cátion

← raio do ânion

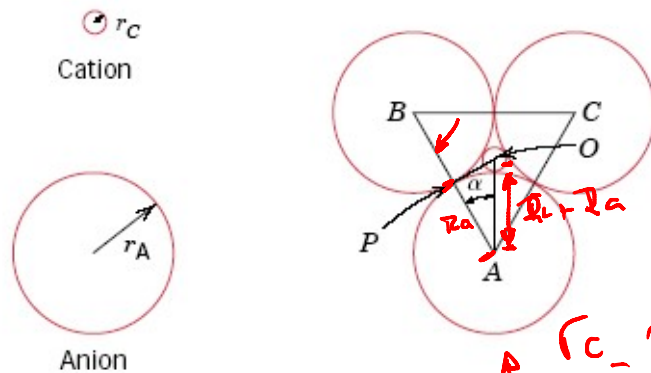
Em geral  $r_C/r_A \leq 1$ , mas não necessariamente...

# 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

$\alpha = 30^\circ$   
 $\cos 30^\circ = \frac{r_c}{r_c + r_a} = \frac{\sqrt{3}}{2}$   
 $r_c + r_a = \frac{2r_c}{\sqrt{3}}$   
 $\frac{r_c}{r_a} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.155$   
 $\frac{r_c}{r_a} = 0.155$

# Raios iônicos calculados e experimentais

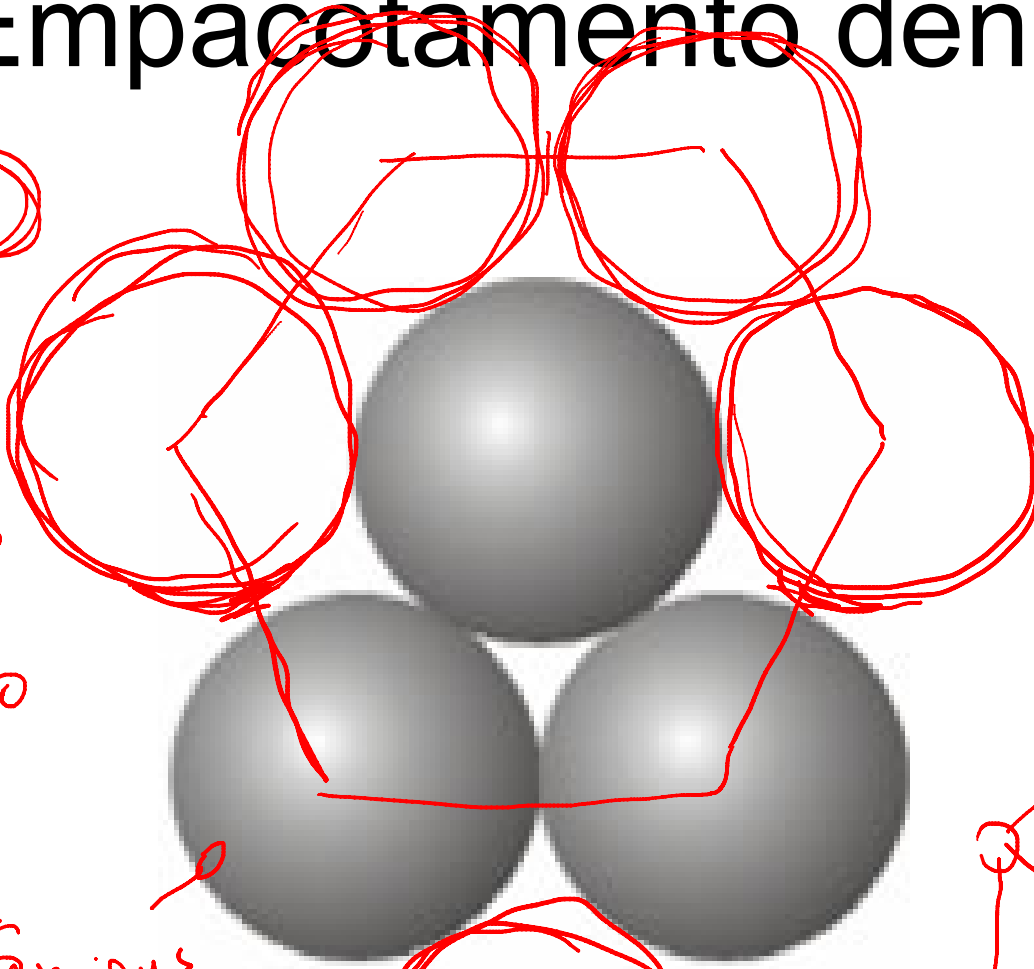
Crystal	$r_{M-X}$	Distance of minimum electron density from X-ray, pm	Pauling radii, pm	Shannon and Prewitt radii, pm
LiF	201	$r_{Li} = 92$ $r_{F} = 109$	$r_{Li} = 60$ $r_{F} = 136$	$r_{Li} = 90$ $r_{F} = 119$
NaCl	281	$r_{Na} = 117$ $r_{Cl} = 164$	$r_{Na} = 95$ $r_{Cl} = 181$	$r_{Na} = 116$ $r_{Cl}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

<sup>†</sup> Source: Adapted from J. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2d ed., Harper & Row, New York, 1978, p. 86.



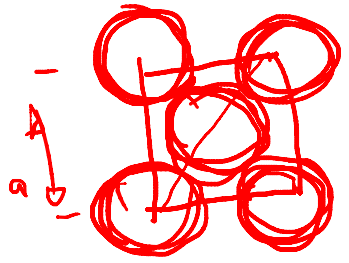
$$FPA = \frac{V_A}{V_C} = \frac{(4 \pi R_a^3) \cdot 4}{(2R_a)^3} = 0,74$$

# Empacotamento denso



Mg

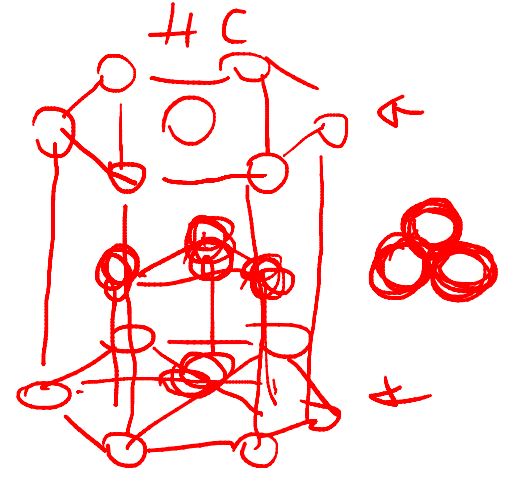
$$FPA = \frac{V_A}{V_C} = 74\%$$



anions  
O<sup>2-</sup>  
Ce<sup>+</sup>

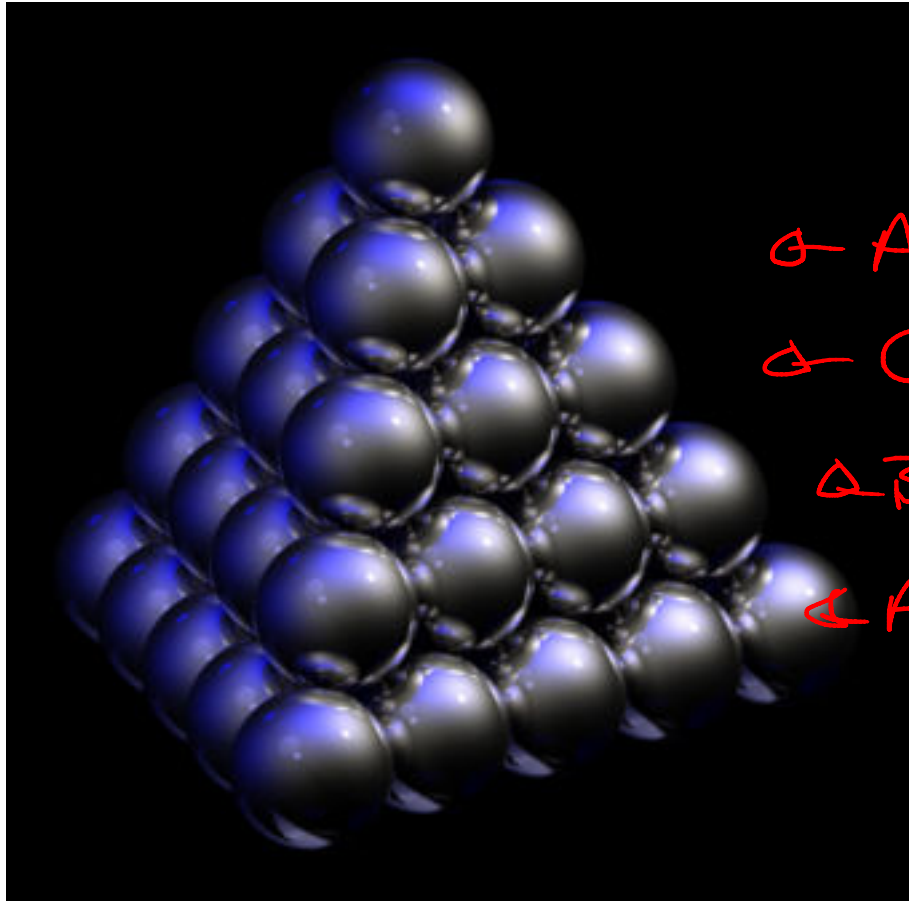
$$d^2 = (4R_a)^2 = a^2 + a^2$$

$$\therefore a = \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot R_a$$

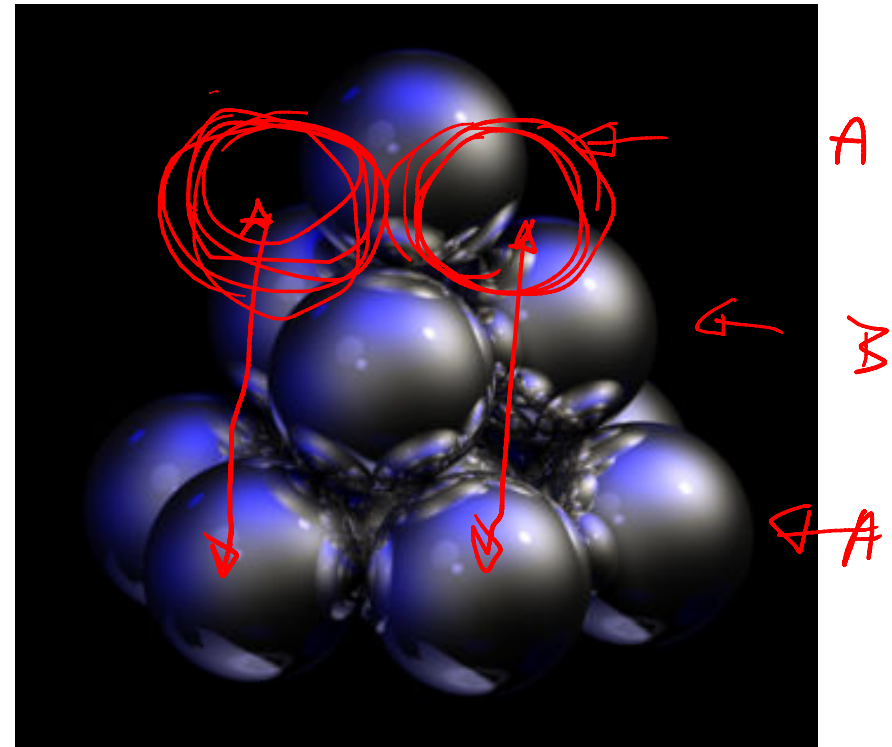


74%

# Empacotamentos densos

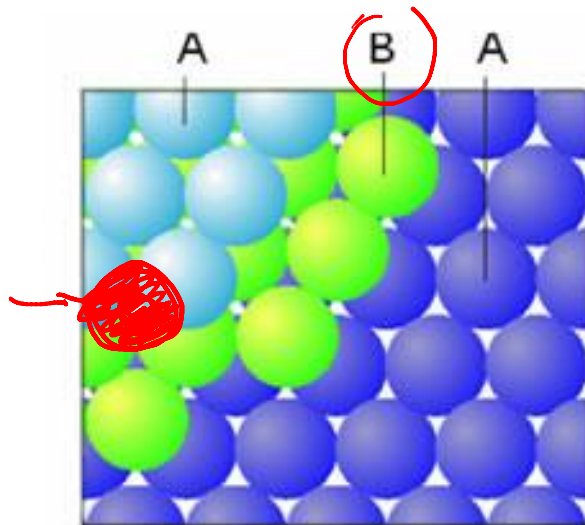


Cúbico de Face Centrada – CFC

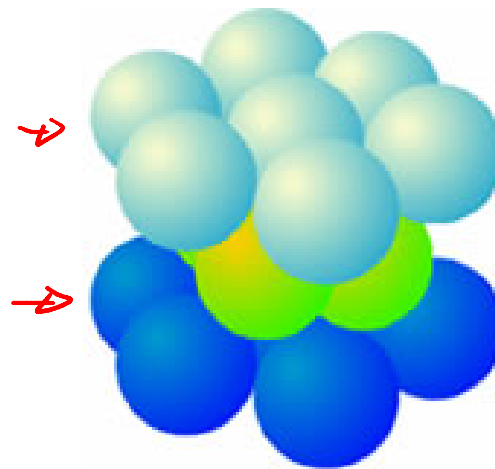


Hexagonal Compacta – HC

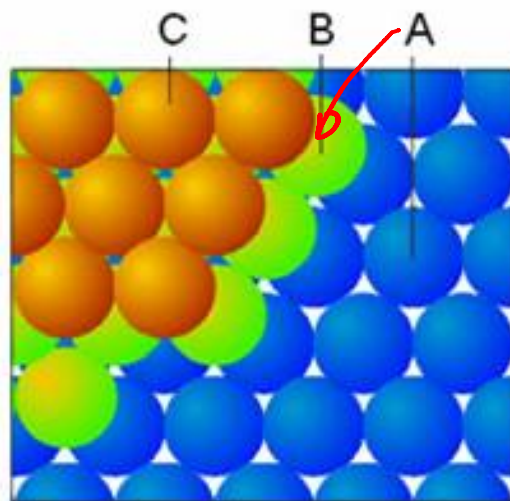
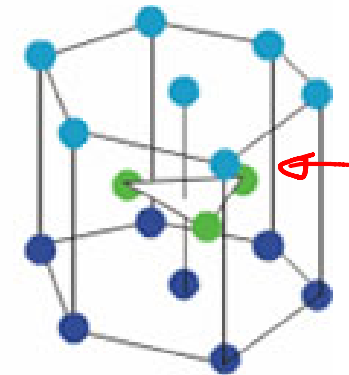
# Empacotamentos densos



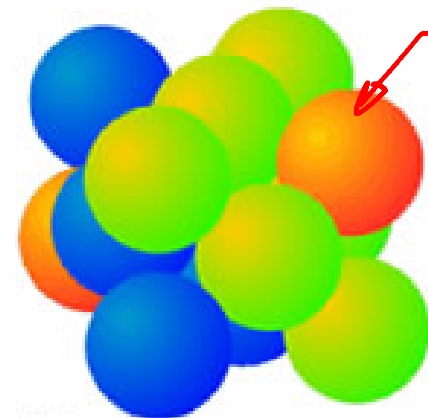
(a)



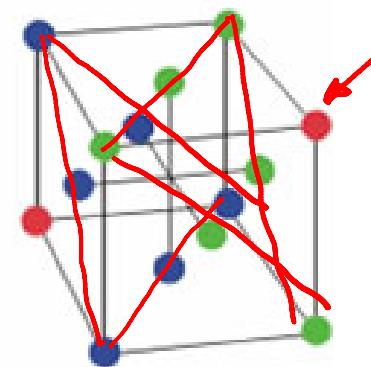
(a)



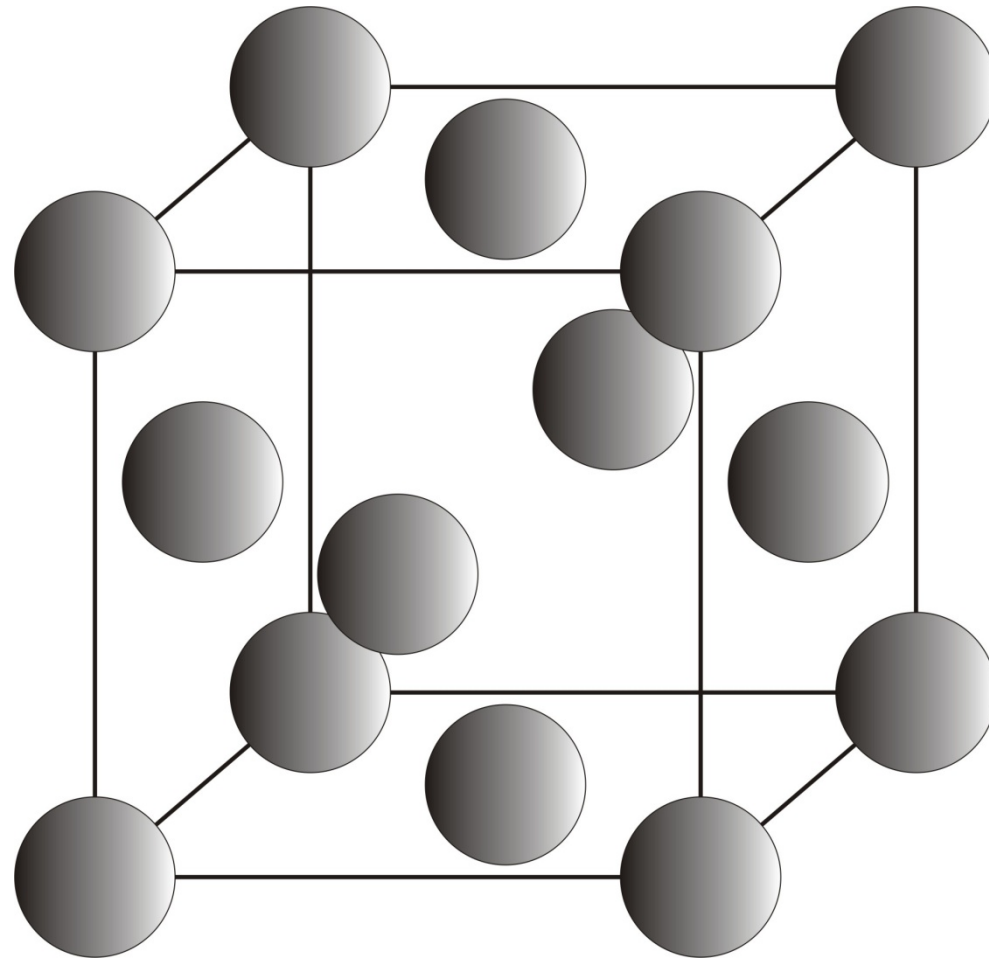
(b)



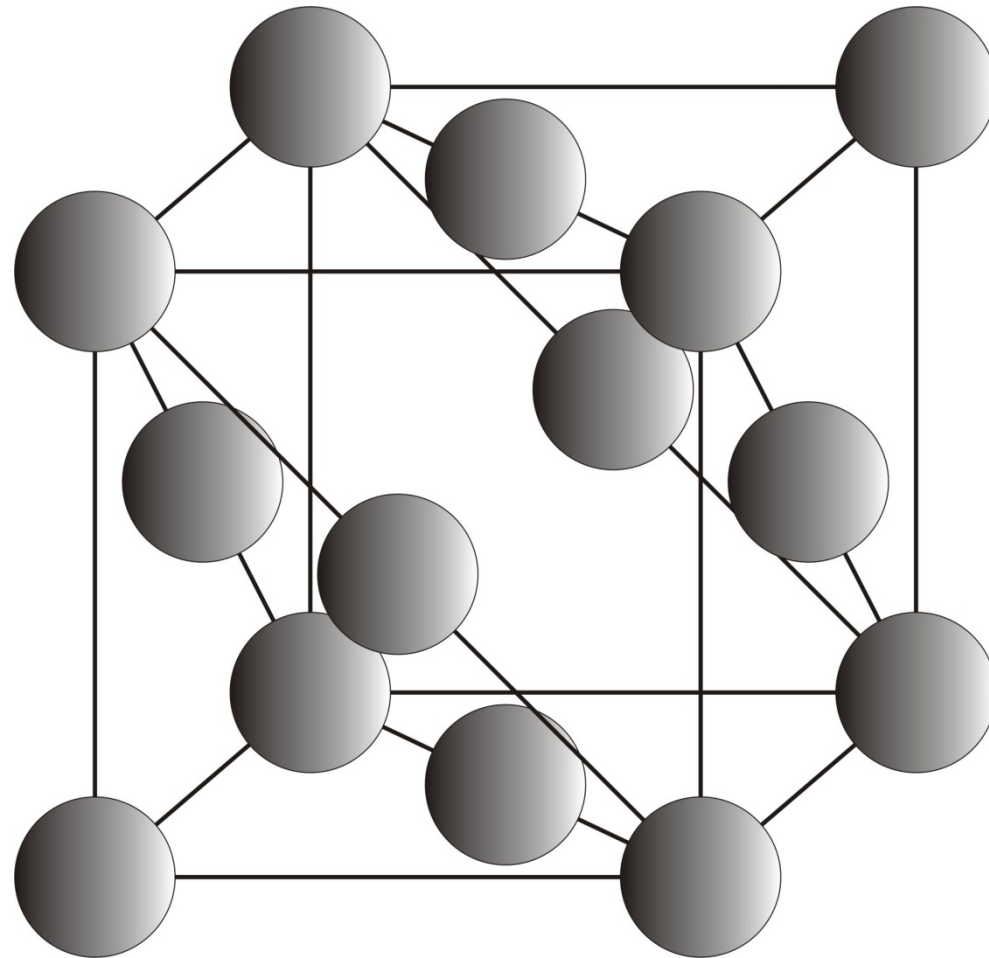
(b)



# Entendendo a estrutura CFC

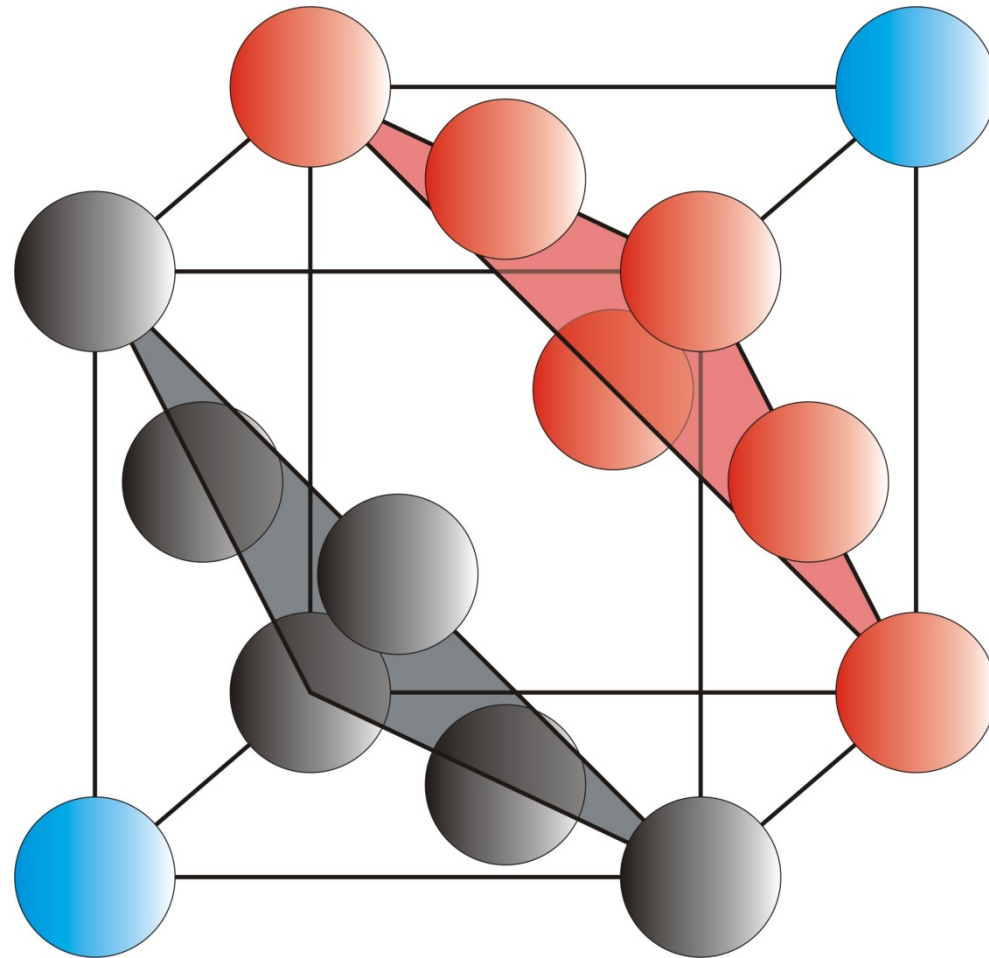


# Entendendo a estrutura CFC

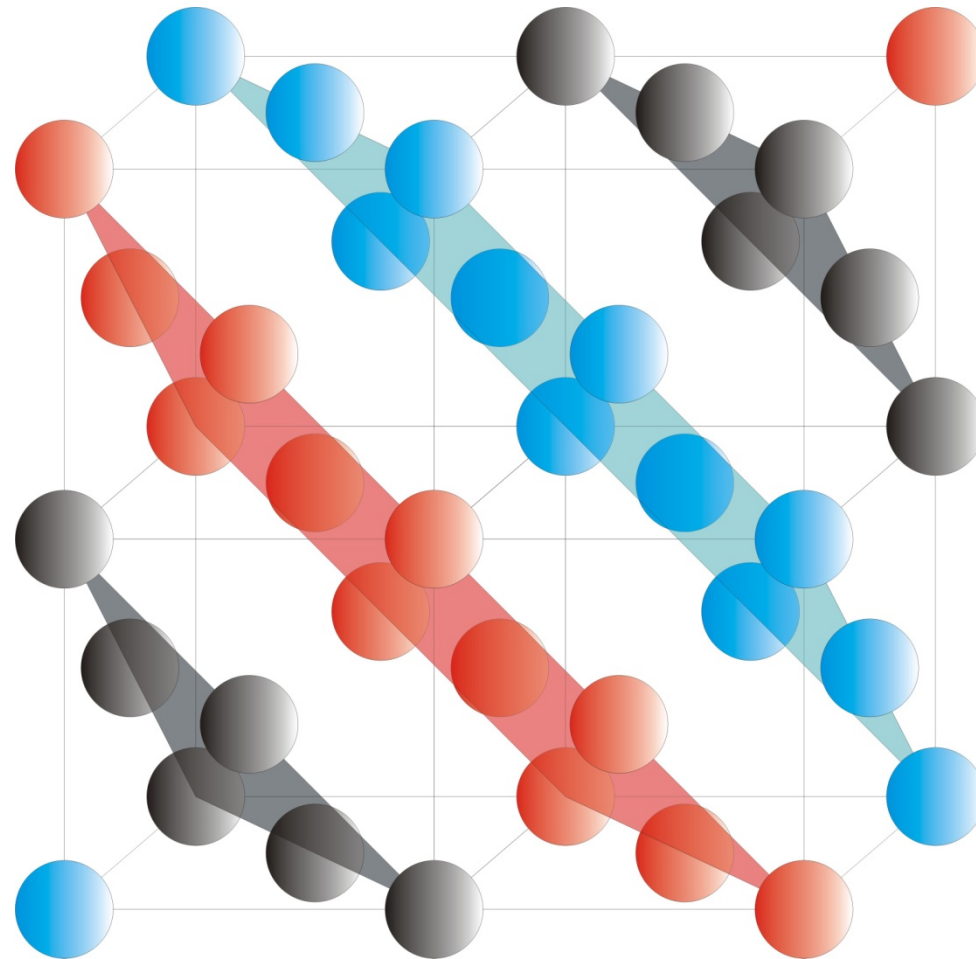




# Entendendo a estrutura CFC



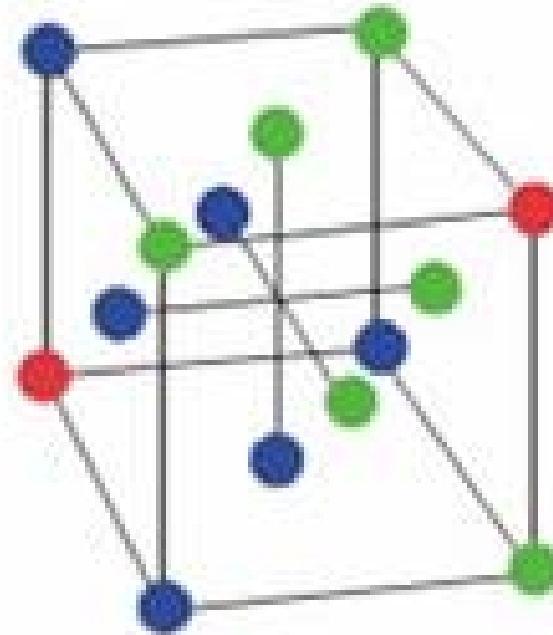
# Entendendo a estrutura CFC



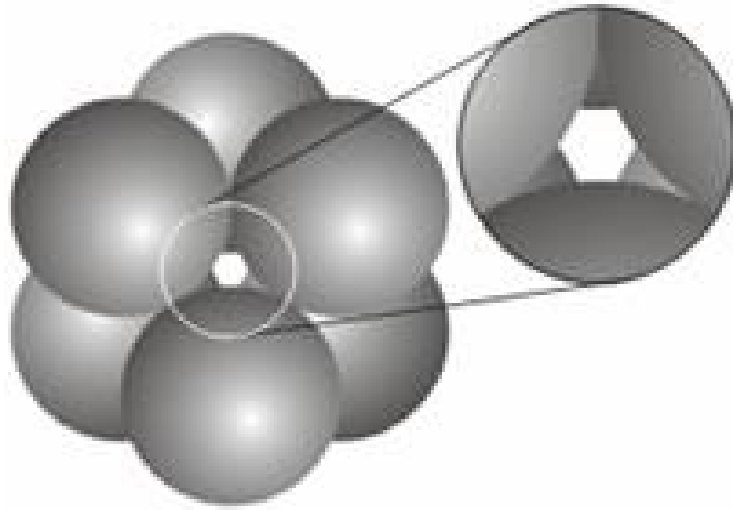
# Entendendo a estrutura CFC



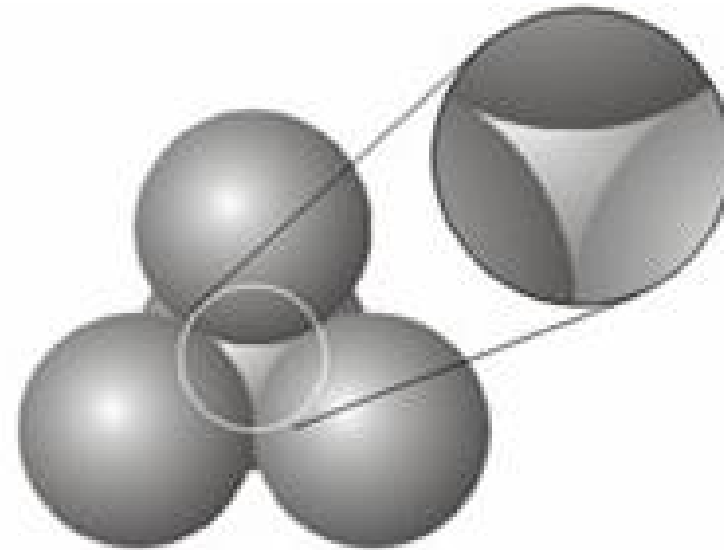
(b)



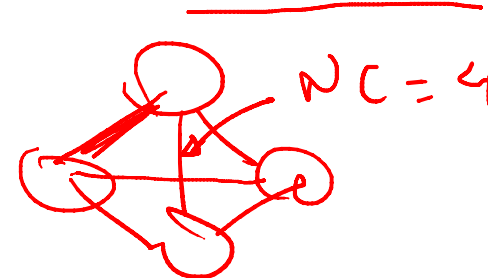
# Sítios intersticiais



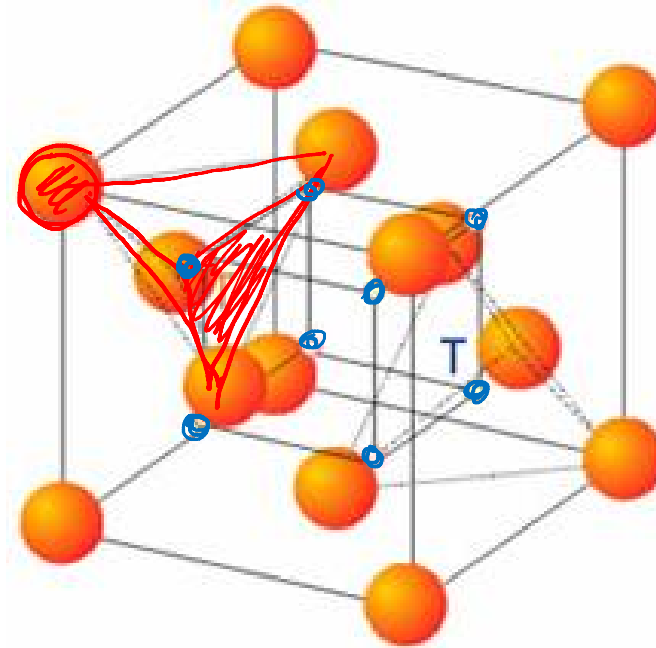
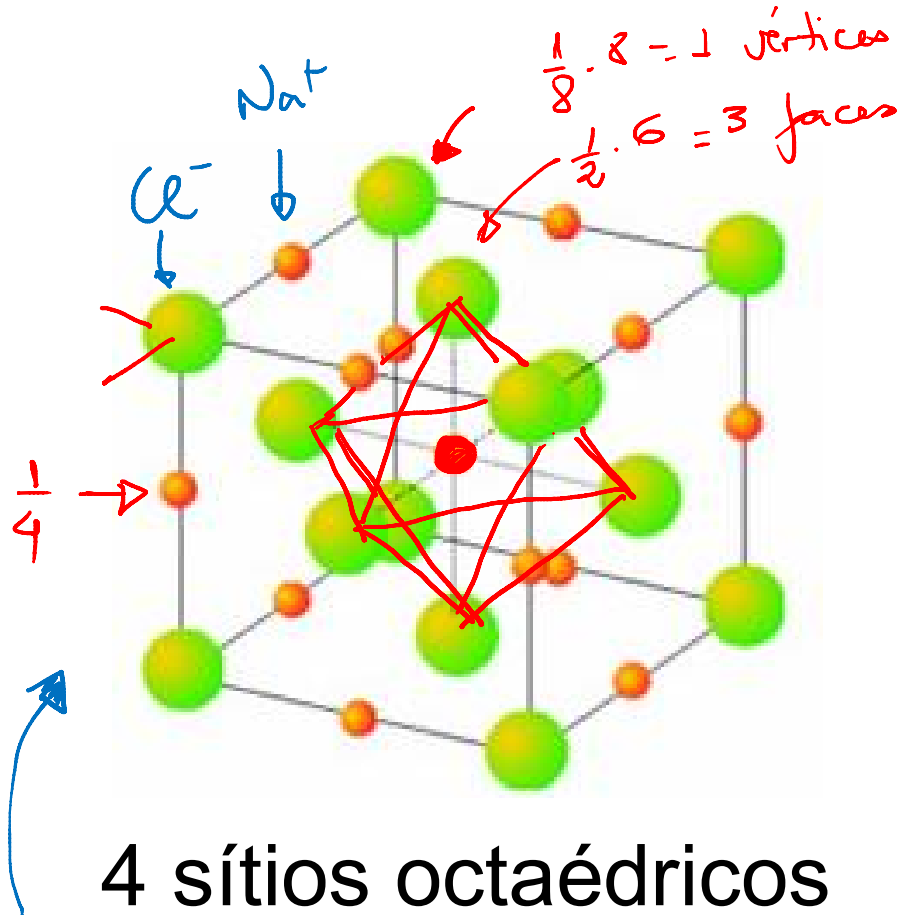
Sítio octaédrico



Sítio tetraédrico



# Sítios intersticiais em um arranjo CFC



8 sítios tetraédricos

$\frac{6}{1} \text{NaCl}$   
 $\frac{1}{1}$

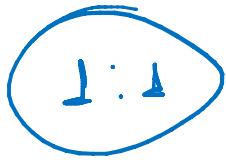
1 centro  
 $\frac{1}{4} \times 12 \text{ arestas} = 3$   
 4 centros intersticiais octaédricos  
 $1:1 = 4:4$

8:4

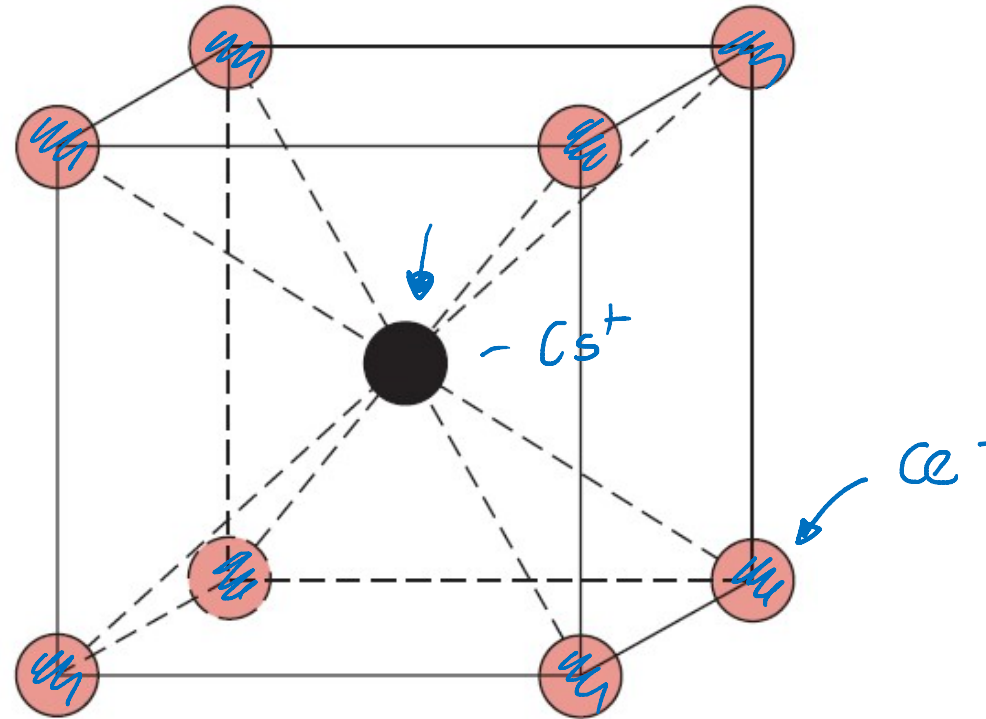
# Sítios intersticiais em um arranjo CS

$$Z = 8 \times \frac{1}{8}$$

vértices



cúbico  
simples

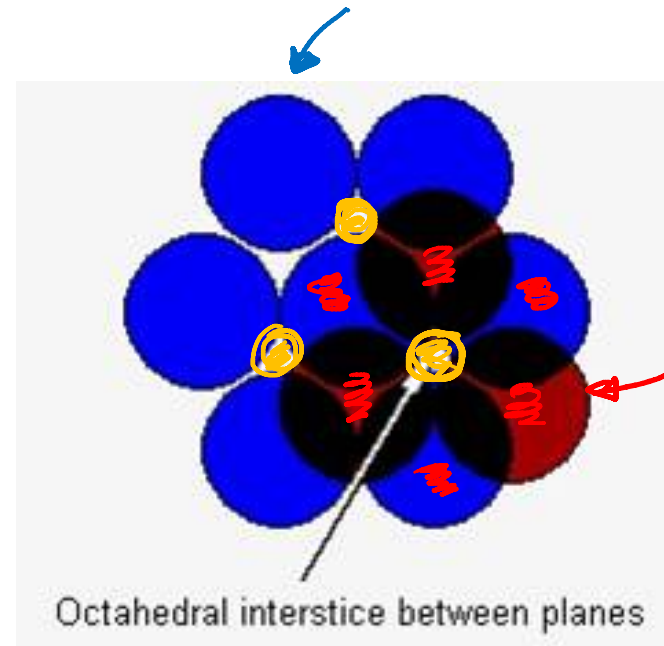
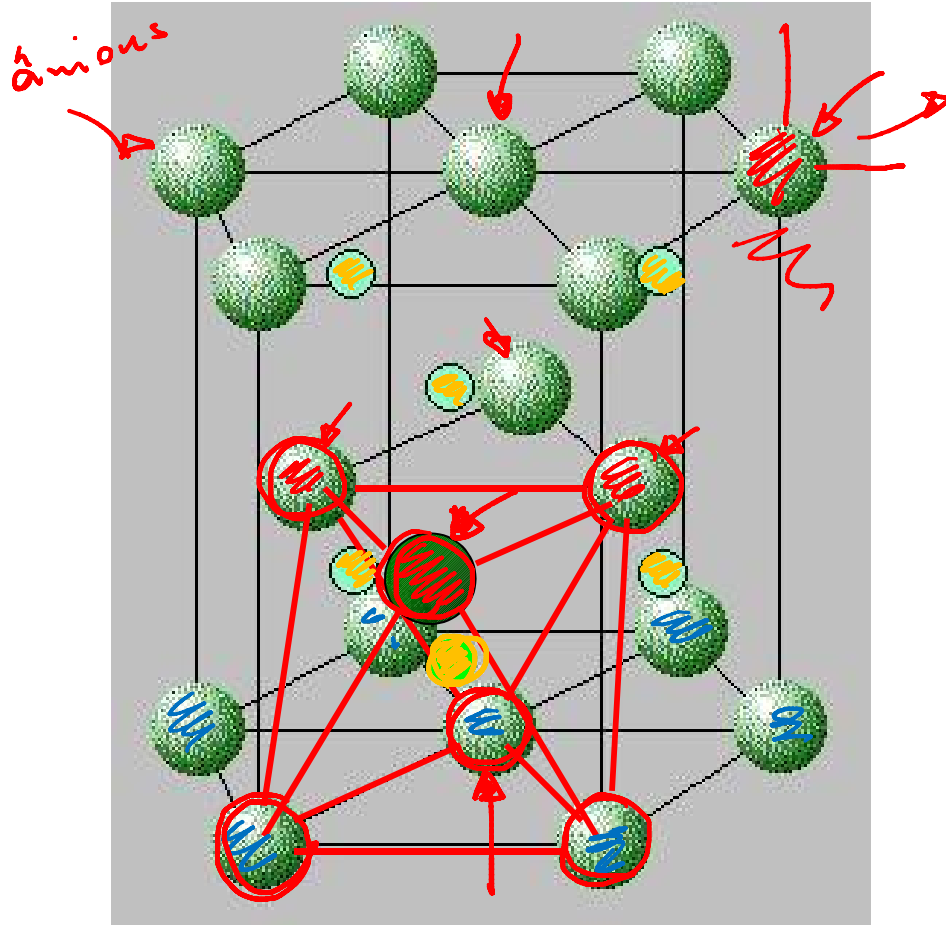


1 sítio cúbico

NC=8

# Sítios intersticiais em um arranjo HC

=



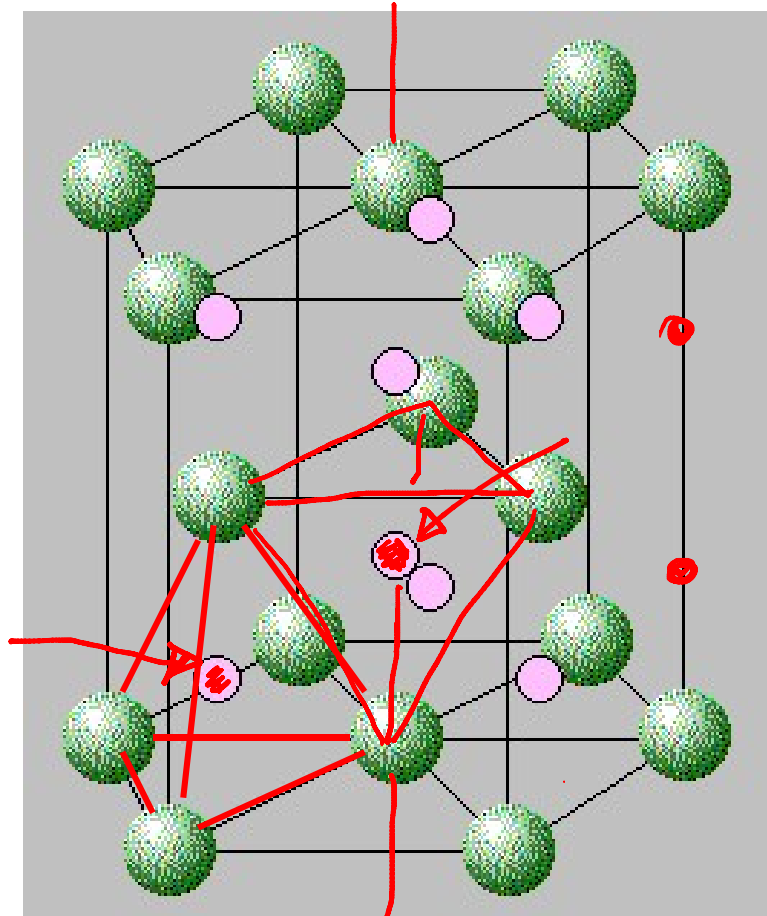
6 sítios octaédricos

$$6 : 6 \equiv \boxed{1 : 1} \leftarrow$$

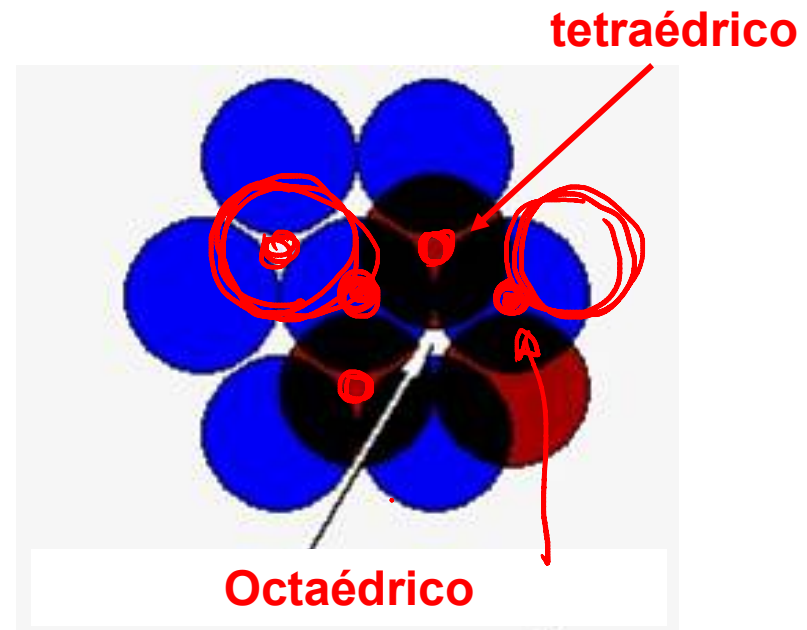
$$\begin{array}{l} 3 \text{ interstices} \\ 2 \text{ bases} \times \frac{1}{2} = 1 \\ 12 \text{ vertices} \times \frac{1}{6} = 2 \end{array} \Bigg| 6$$



# Sítios intersticiais em um arranjo HC

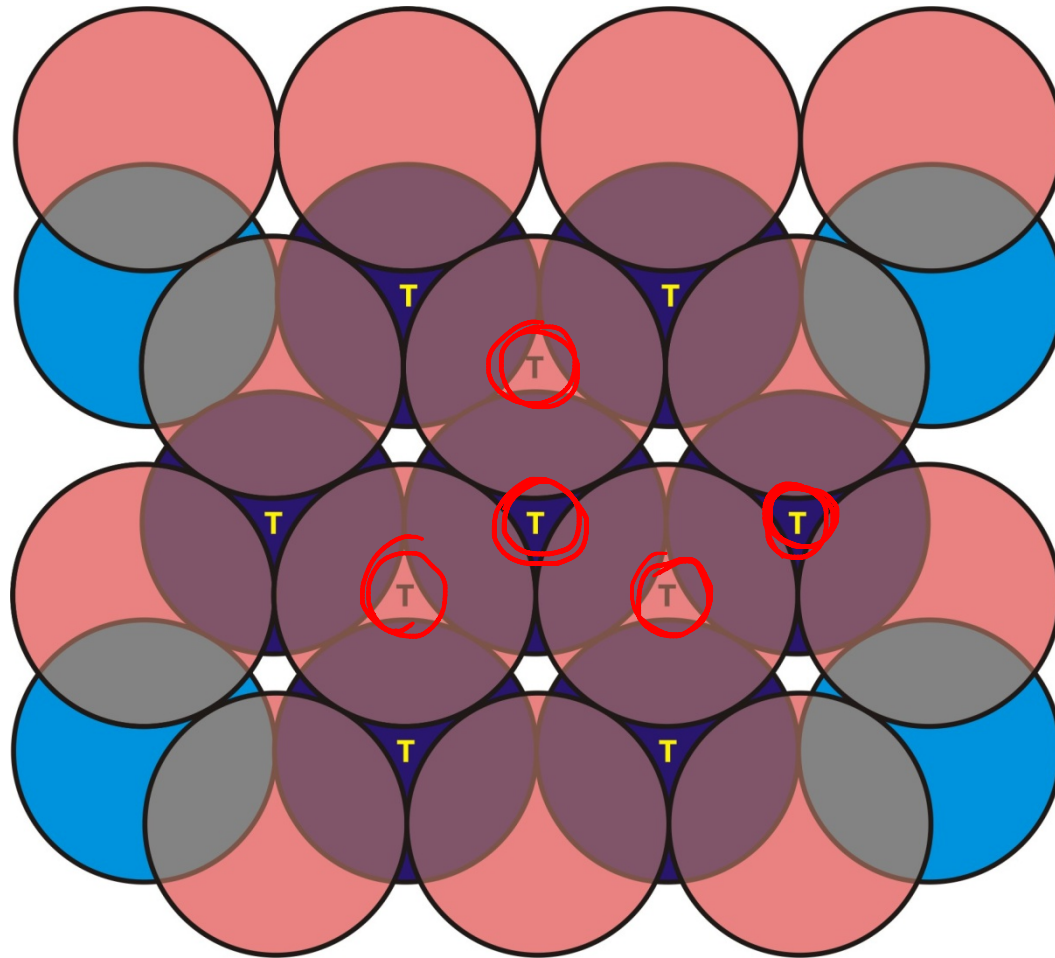


12 sítios tetraédricos



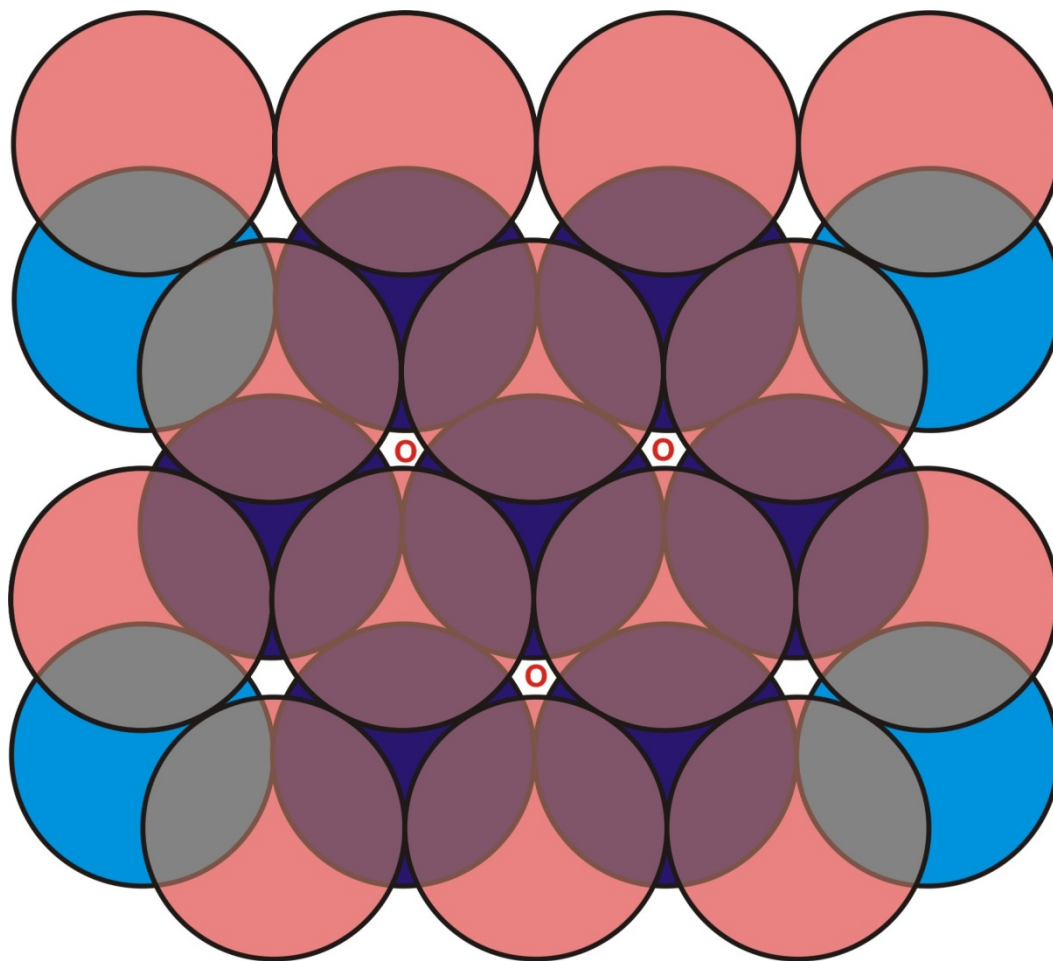
12 : 6  
2 : 4

# Sítios tetraédricos em um arranjo HC



1 eixo central  
 3 interior  
 $6 \times \frac{1}{2}$  aresta = 3  
 3  
 6  
 x  
 2  
 =  
 12

# 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.

$$\frac{r_c}{r_a}$$

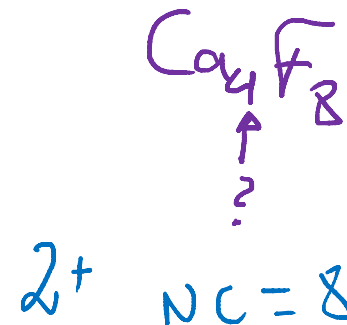
# Estruturas cristalinas de cristais iônicos: quanto à magnitude das cargas

- 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:

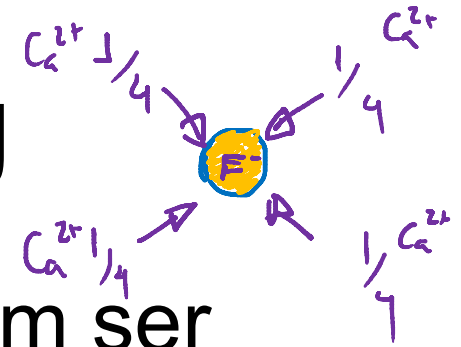
→ CaF<sub>2</sub> = 1 cátion Ca<sup>2+</sup> para cada 2 ânions F<sup>-</sup>

1:2

~~1:1~~



# 2ª. 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.

$$\rightarrow FL \cdot NC_{\text{ânion}} = \text{carga ânion} \rightarrow \frac{1}{4} \cdot NC_{\text{ânion}} = 1$$

$$FL = \frac{\text{carga cátion}}{NC_{\text{cátion}}} = \frac{2}{8} = \frac{1}{4} \quad \therefore NC_{\text{ânion}} = 4$$

$Ca^{2+}$   
 $NC_{\text{cátion}} = 8$  cúbica  
 $F^-$



# 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  $4/4 = 1$
- $\text{Al}^{3+}$  com coordenação octaédrica tem força de ligação  $3/6 = 1/2$
- 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

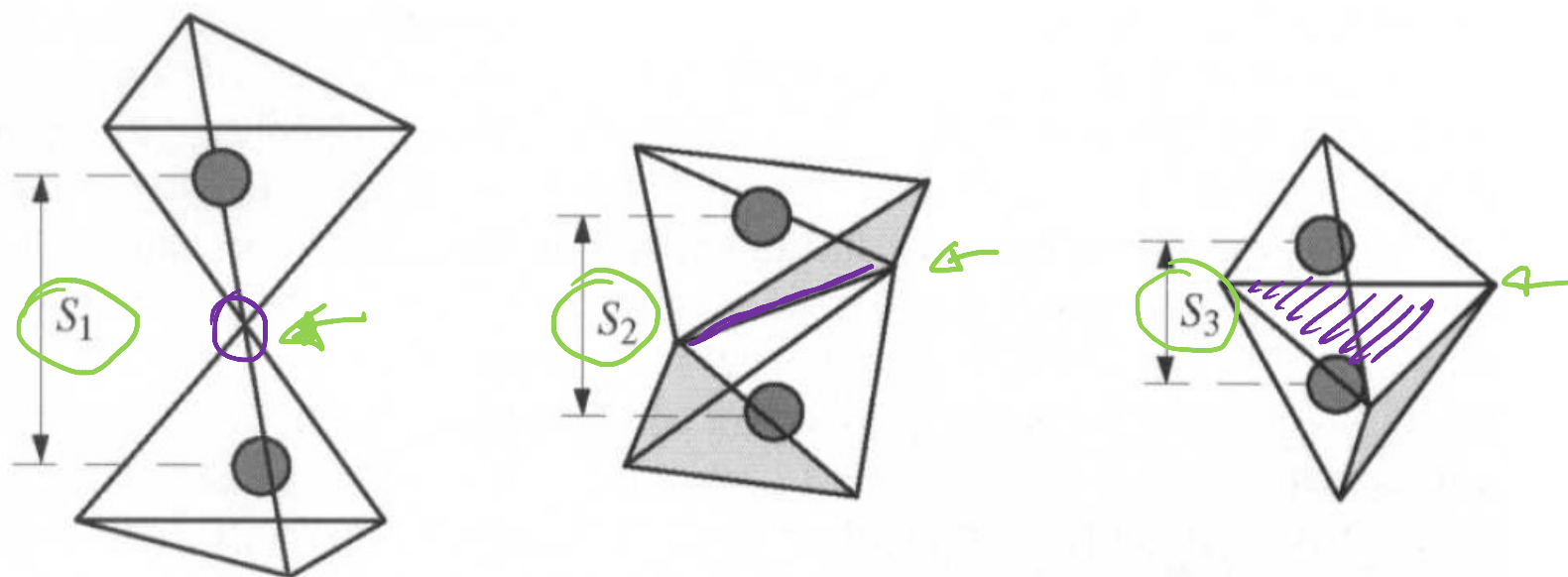
# Força de ligação

- 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  $2-$

## 3<sup>a</sup>. regra de Pauling

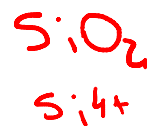
- Poliedros de coordenação ligam-se uns aos outros.
- Os poliedros de coordenação tendem a compartilhar primeiro vértices, depois arestas e depois faces.
- A separação entre cátions em uma estrutura diminui a medida que o poliedro de coordenação compartilha vértices, arestas ou faces (nessa ordem), aumentando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

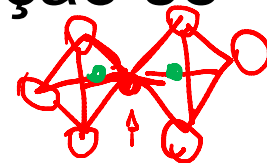


# 4ª. regra de Pauling

- O poliedro formado ao redor de cátions de **baixo número de coordenação** e **carga elevada** tendem mais fortemente ser ligados apenas pelos vértices. (Exemplo:  $\text{SiO}_2$ )
- 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.



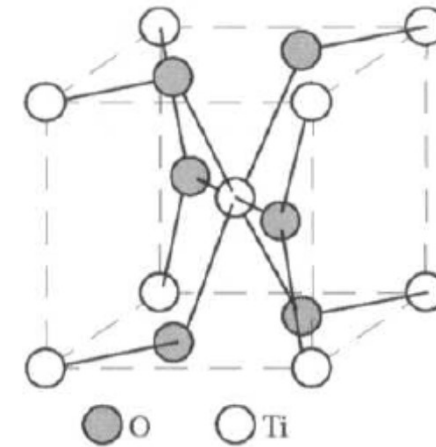
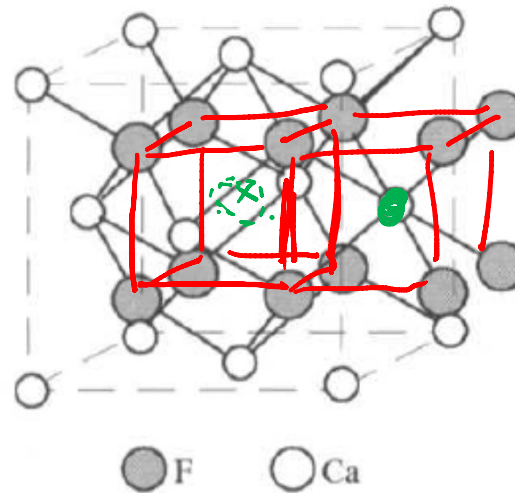
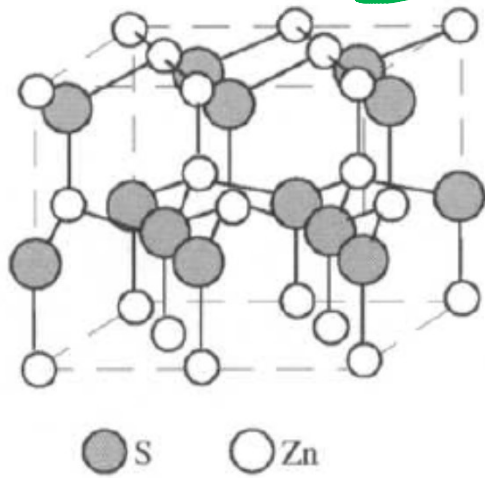
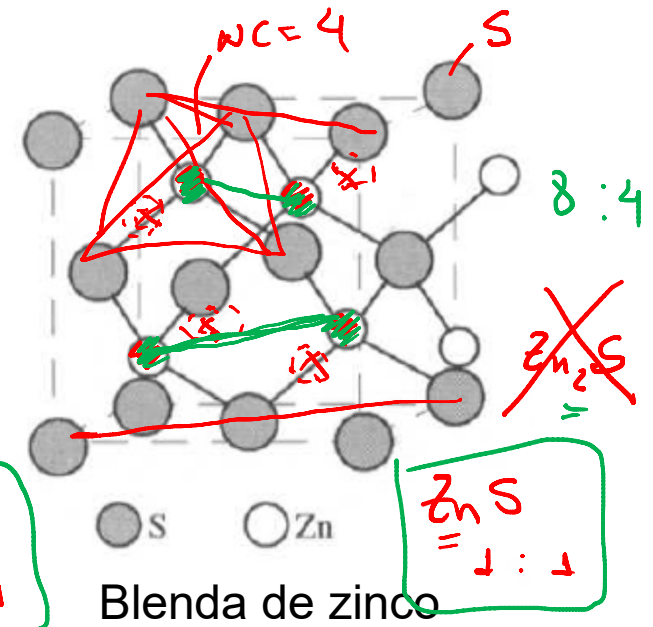
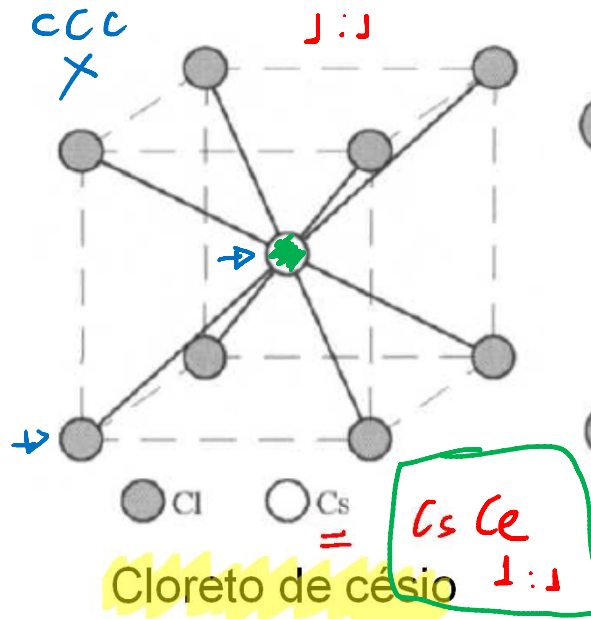
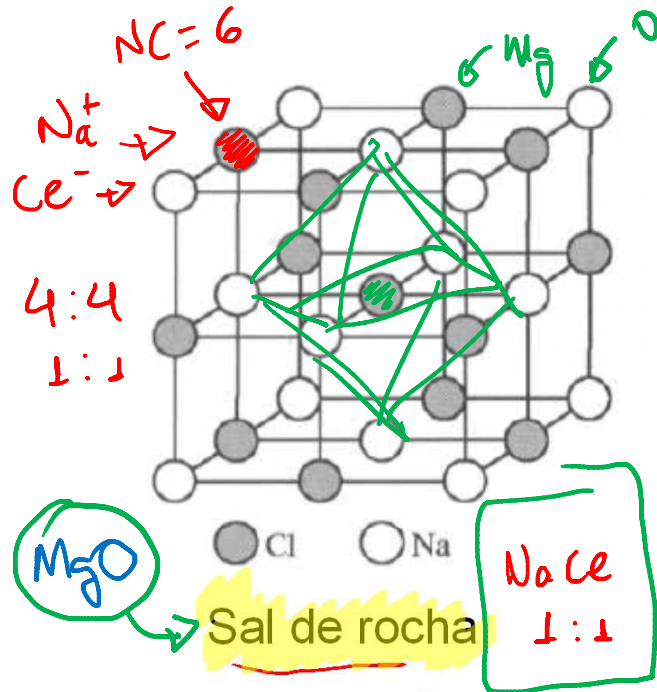
$$\text{NC cation} = 4$$
$$\text{NC anion} = 2$$



# 5<sup>a</sup>. 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





# 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
<b>Binary compounds</b>				
Rock salt	Cubic close-packed CFC	6:6 MX 4:4 MgO NC <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> = 6 NC <sub>O<sup>2-</sup></sub> = 6	All oct.	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Rutile	Distorted cubic close-packed	6:3 MX <sub>2</sub>	1/2 oct.	TiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , NbO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub> , OsO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>
Zinc blende	Cubic close-packed	4:4 MX	1/2 tet.	ZnS, BeO, SiC
Antifluorite	Cubic close-packed	4:8 M <sub>2</sub> X FL = $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$	All tet.	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O, sulfides FL · NC <sub>anion</sub> = C <sub>anion</sub> $\frac{1}{3} \cdot NC_{O^{2-}} = 2 \rightarrow NC_{O^{2-}} = 6$

# 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 <u>hc</u> close-packed	<u>6:6</u> MX	<u>All oct.</u>	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Cadmium iodide	Hexagonal close-packed	6:3 MX <sub>2</sub>	1/2 oct.	CdI <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , MgI <sub>2</sub> , VBr <sub>2</sub>
Corundum	Hexagonal close-packed <u>mc 6:6</u>	6:4 M <sub>2</sub> X <sub>3</sub> ↑ ↑ <u>2 · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub></u>	<u>2/3 oct.</u>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CsCl	Simple cubic	8:8 MX	All cubic	CsCl, CsBr, CsI
Fluorite	Simple cubic	8:4 MX <sub>2</sub>	1/2 cubic	ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , NpO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , AmO <sub>2</sub> , PrO <sub>2</sub>
Silica types	Connected tetrahedra	4:2 MO <sub>2</sub>	—	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>

# 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
<b>Complex structures</b>				
Perovskite	Cubic close-packed	12:6:6 $ABO_3$ <i>Ca<sub>12</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>6</sub></i>	1/4 oct. (B) <i>1/2 = 2/4 oct. A?</i>	CaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrHfO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub>
Spinel (normal)	Cubic close-packed	4:6:4 $AB_2O_4$	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Spinel (inverse)	Cubic close-packed	4:6:4 $B(AB)O_4$	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	FeMgFeO <sub>4</sub> , MgTiMgO <sub>4</sub>
Ilmenite	Hexagonal close-packed	6:6:4 $ABO_3$	2/3 oct. (A, B)	FeTiO <sub>3</sub> , NiTiO <sub>3</sub> , CoTiO <sub>3</sub>
Olivine	Hexagonal close-packed	6:4:4 $AB_2O_4$	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

*cfc = 6:6*  
*↑*

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

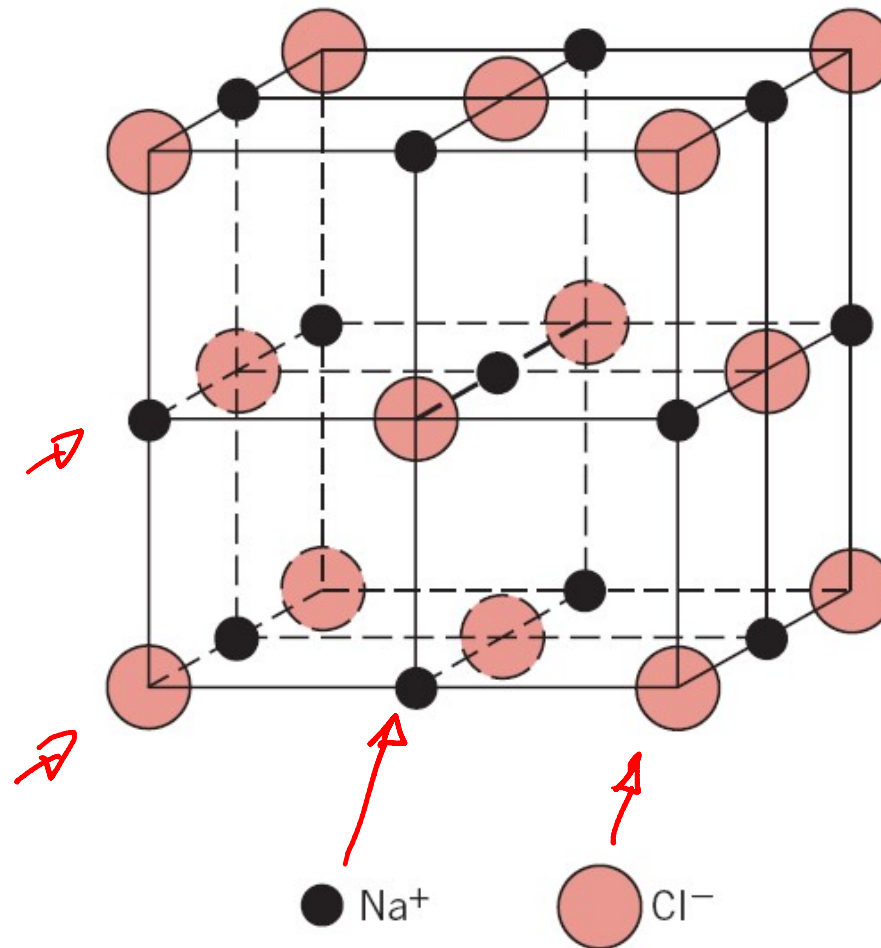
# Cristais Iônicos – estruturas do tipo AX

## 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.



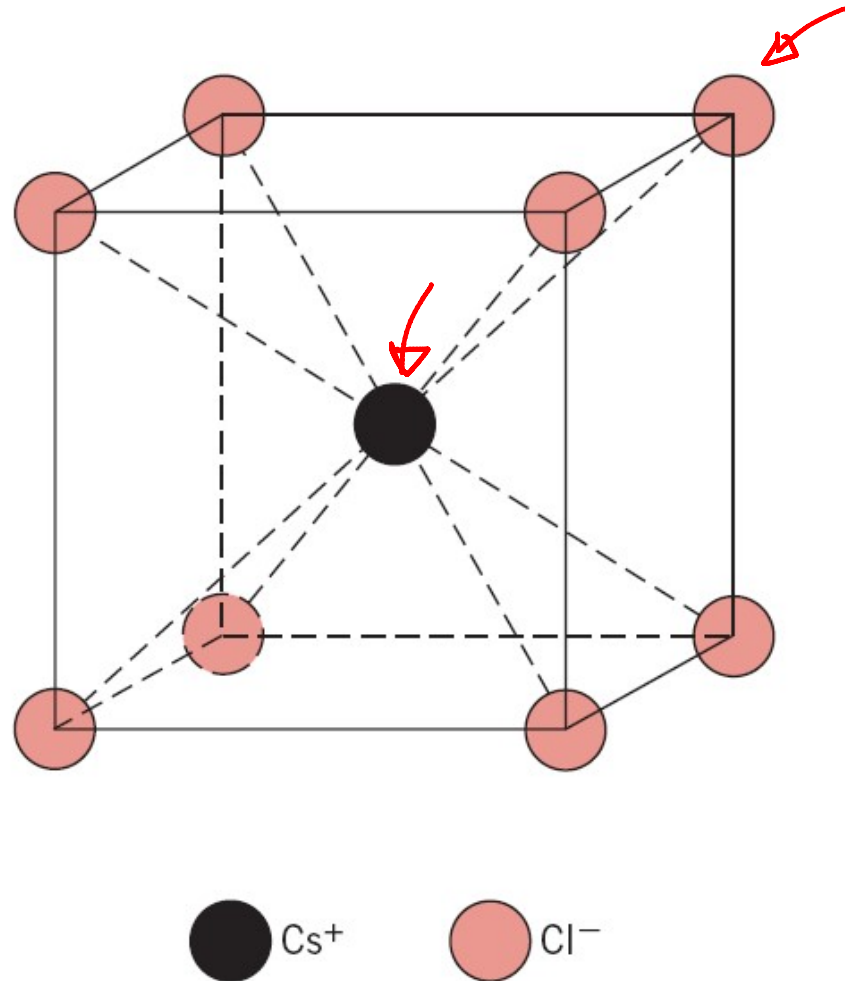
# Cristais iônicos – estruturas do tipo AX

## 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.





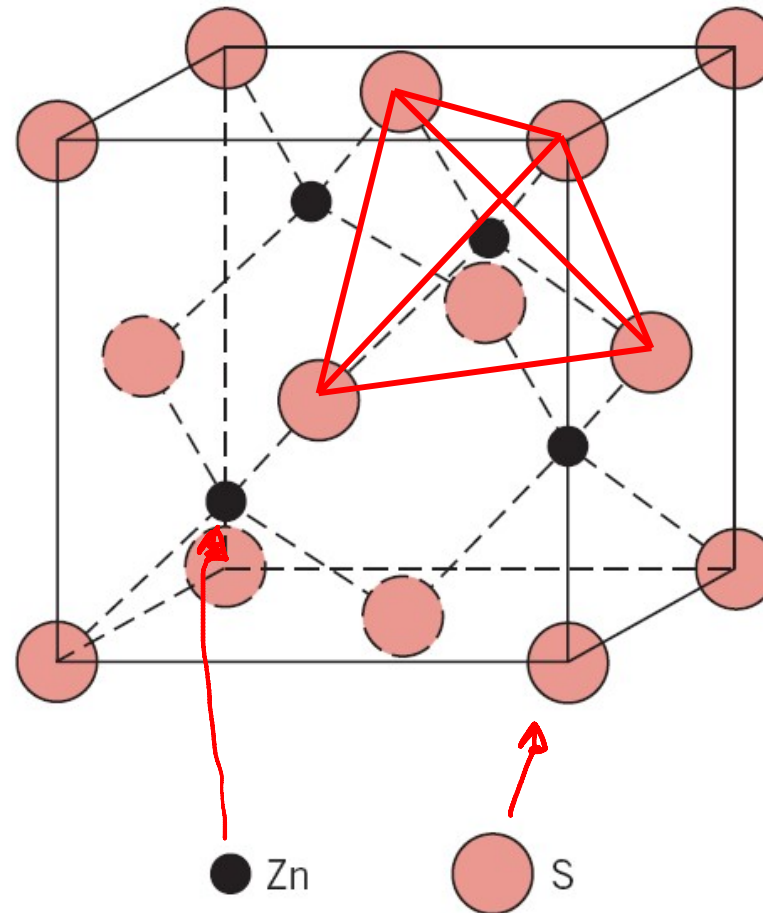
# Cristais Iônicos – estruturas do tipo AX

## 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).



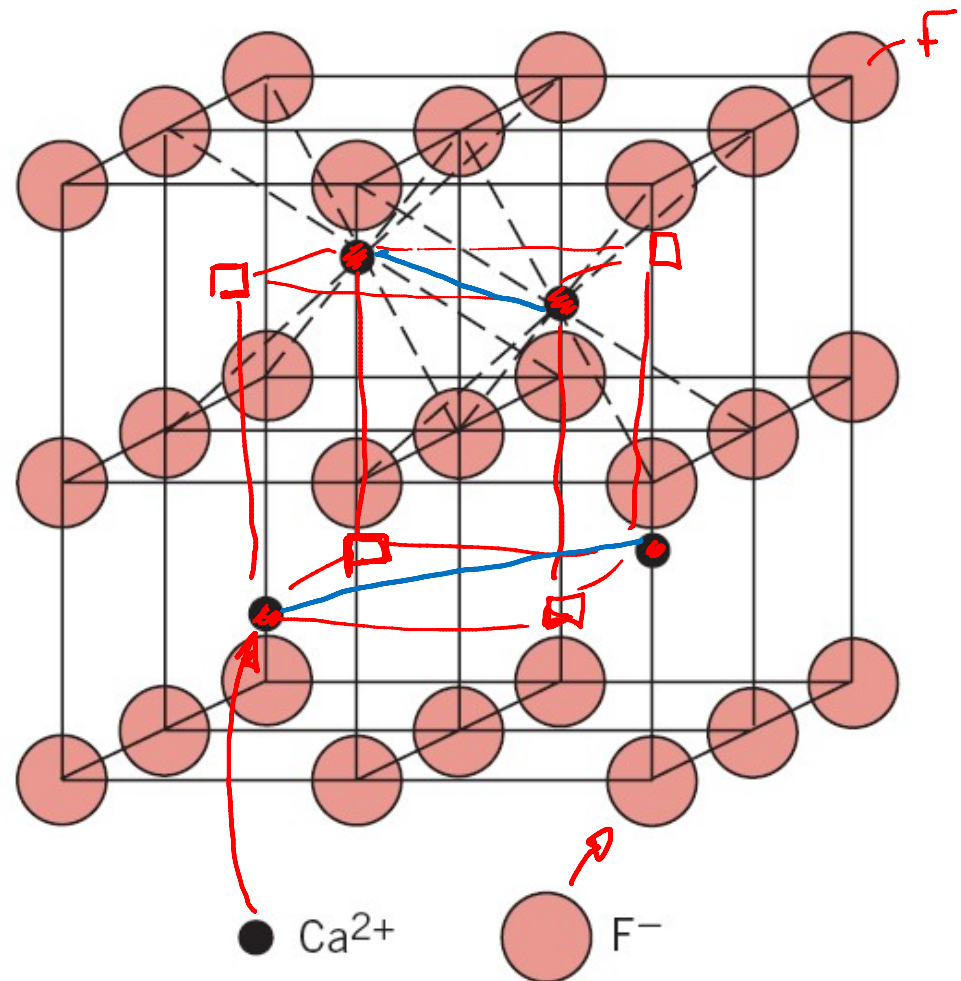
# Cristais Iônicos – estruturas do tipo $A_m X_p$ (m e/ou p $\neq 1$ )

**Ex.: estrutura da  
fluorita ( $CaF_2$ )**

1:2  
NC dos cátions é 8, cúbica;  
dos ânions é 4, tetraédrica.

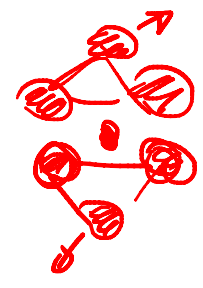
Os ânions estão nos vértices de cubos simples e os cátions ocupam o centro de metade das posições cúbicas. (célula unitária tem 8 cubos)

Ex.:  $UO_2$ ,  $PuO_2$ ,  $ThO_2$ .



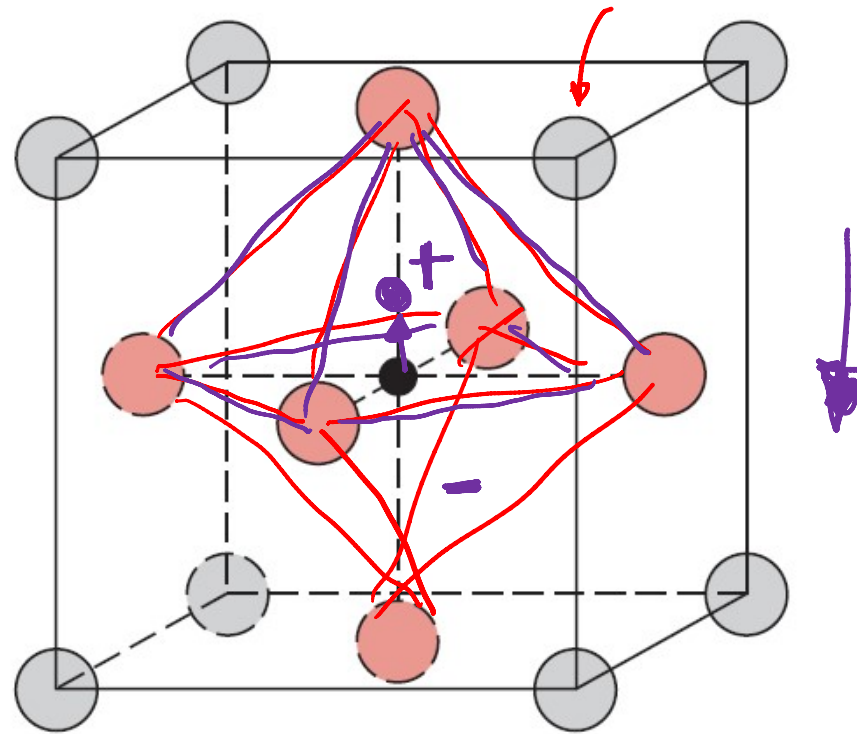


# Cristais Iônicos – estruturas do tipo $A_m B_n X_p$



## 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.:  $BaTiO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $SrSnO_3$ .

Handwritten notes in purple ink:

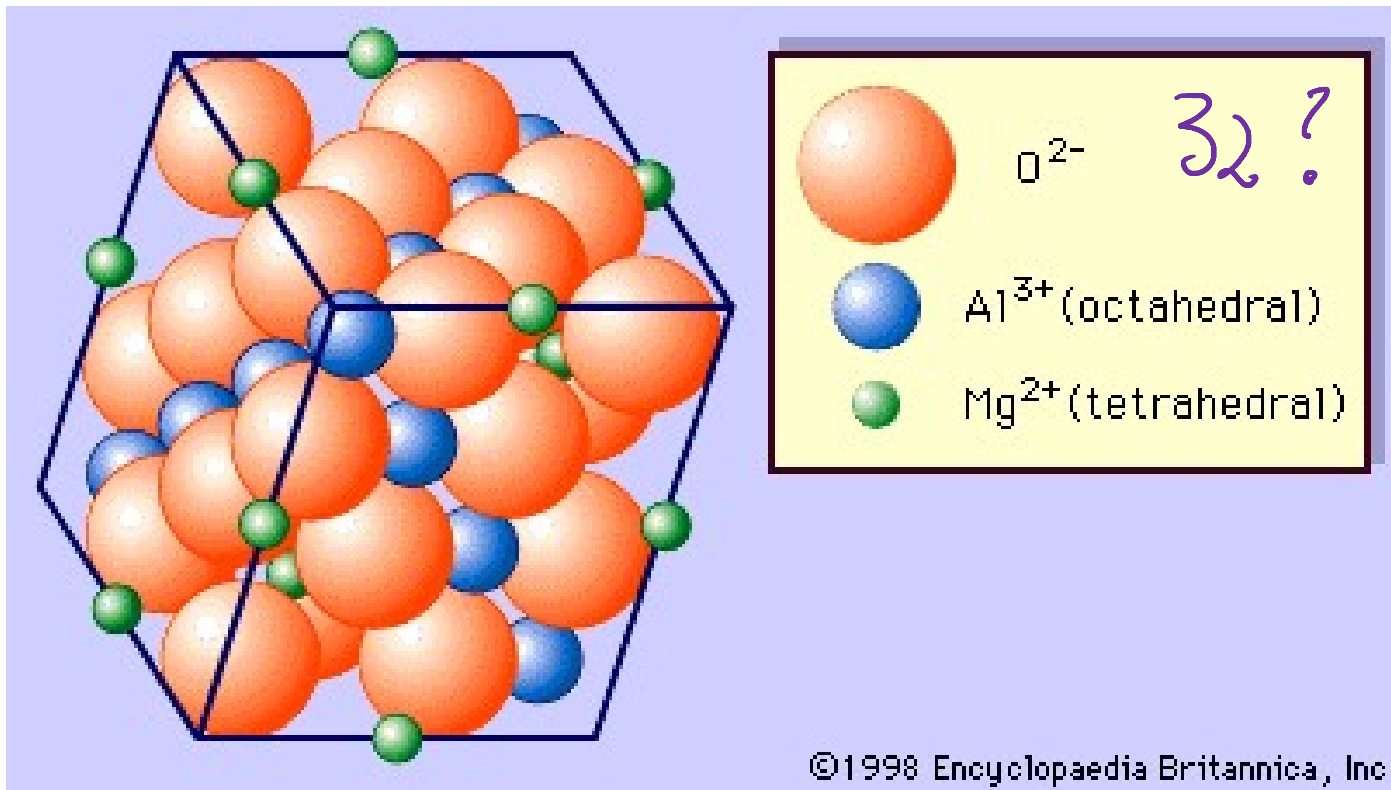
- $Ca^{2+}$
- $M^{2+}$
- $(Ba, Sr)(Ti, Zr)O_3$
- $(Ba, Sr)TiO_3$



# Cristais iônicos – empacotamento denso

Estrutura do espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )

$n = 8?$



# 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 <i>cfc</i>	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX <sub>2</sub>	Simple cubic	8	4	CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>
Perovskite	ABX <sub>3</sub>	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub>
Spinel	AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

**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?
- $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,077 \text{ nm}$
- $r_{\text{O}^{2-}} = 0,140 \text{ nm}$

$$J^{\text{a}} = \frac{0,077}{0,140} = 0,55$$


$\therefore \text{NC} = 6$  octaédrica  
 $\text{Fe}^{2+}$

(FC, he)

$$2^{\pm} \Rightarrow \text{Fl} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$
$$\text{Fl} \cdot \text{NC}_{\text{ânion}} = \text{Carga ânion}$$
$$\frac{1}{3} \cdot \text{NC}_{\text{ânion}} = 2 \rightarrow \text{NC}_{\text{ânion}} = 6$$

# → Cálculo da densidade de cerâmicas com base na estrutura

Sal de rocha  
NaCl



$$\rho = \frac{n \left( \sum A_{Na} + \sum A_{Cl} \right)}{V_C N_A} = \frac{M}{V}$$

Handwritten annotations: A purple arrow points from the '4' in '4 NaCl' to the 'n' in the numerator. Another purple arrow points from the circled 'N<sub>A</sub>' in the denominator to the circled 'M' in the simplified formula. A third purple arrow points from the circled 'N<sub>A</sub>' to the circled 'V' in the simplified formula.

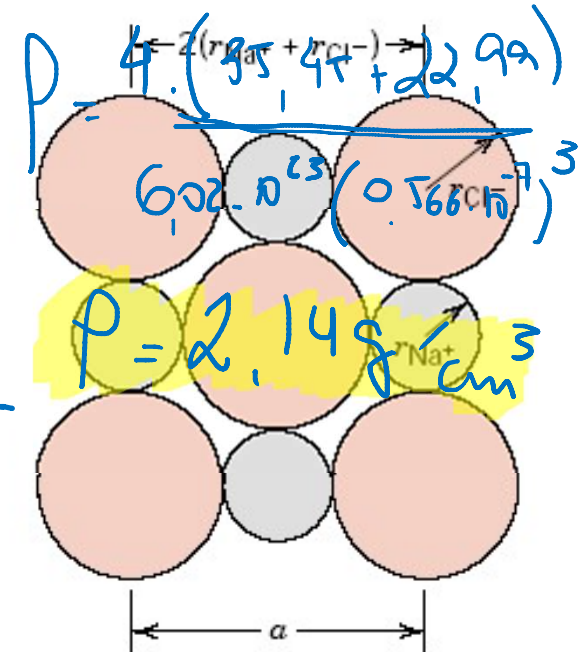
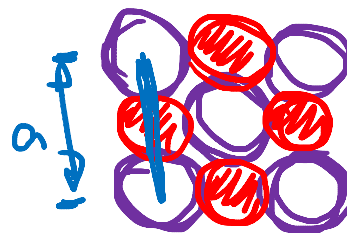
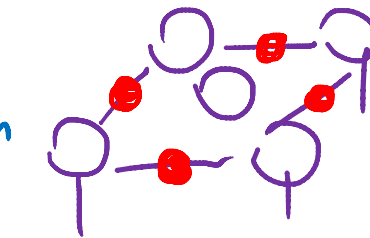
- $n$  = número de unidades da fórmula dentro da célula unitária
- $\sum A_C$  = a soma dos pesos atômicos de todos os cátions na unidade da fórmula
- $\sum A_A$  = a soma dos pesos atômicos de todos os ânions na unidade da fórmula
- $V_C$  = o volume da célula unitária
- $N_A$  = o número de Avogrado,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

$Al_2O_3 \rightarrow n = 2$   
 $(2 \cdot A_{Al} + 3 \cdot A_O)$        $A_O = 16g$        $6,02 \times 10^{23}$

# 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 =  $2,16 \text{ g/cm}^3$ .

- $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$   $181 \text{ pm}$
- $r_{\text{Na}^+} = 0,102 \text{ nm}$   $= 10^{-9} \text{ m}$
- $A_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$
- $A_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$

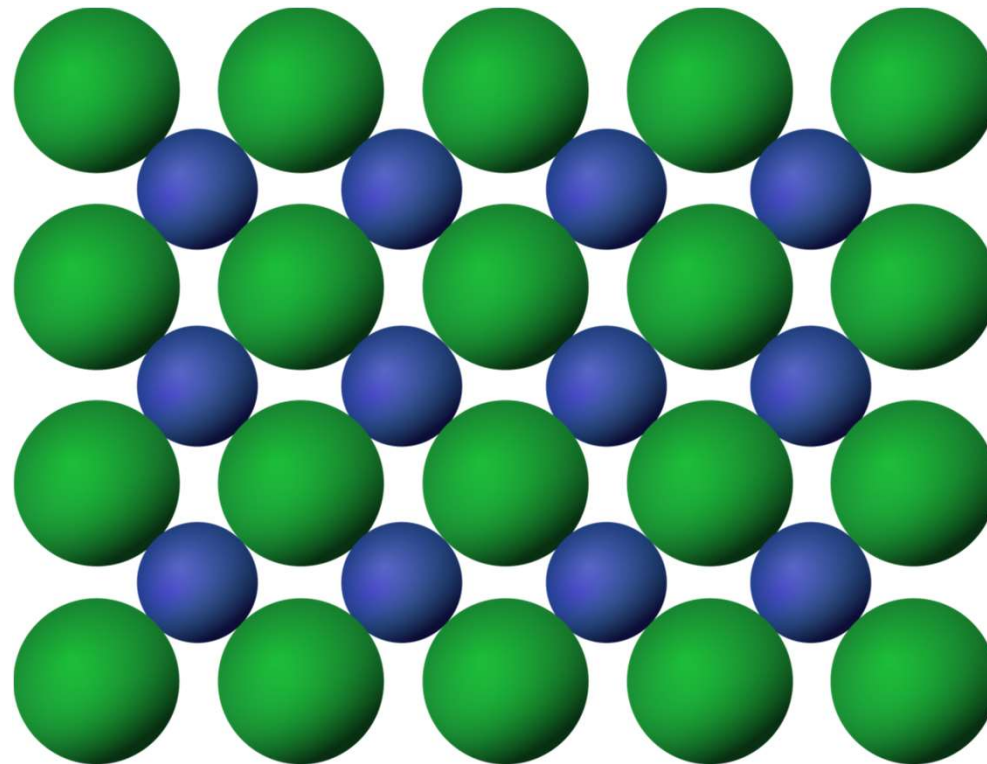


$$a = 2 \cdot r_{\text{Na}^+} + 2 \cdot r_{\text{Cl}^-}$$

$$= 2 \cdot 0,102 \cdot 10^{-7} + 2 \cdot 0,181 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$a = 0,566 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

Calcule a densidade teórica do MgO e compare com resultados experimentais



Crystal ionic radii in pm of elements in function of ionic charge and spin

(*ls* = low spin, *hs* = high spin).

Ions are 6-coordinate unless indicated differently in parentheses

(e.g. **146 (4)** for 4-coordinate  $N^{3-}$ ).<sup>[6]</sup>

Number ↕	Name ↕	Symbol ↕	3- ↕	2- ↕	1- ↕	1+ ↕	2+ ↕	3+ ↕	4+ ↕	5+ ↕	6+ ↕	7+ ↕	8+ ↕
1	Hydrogen	H				-4 (2)							
3	Lithium	Li				90							
4	Beryllium	Be					59						
5	Boron	B						41					
6	Carbon	C							30				
7	Nitrogen	N	132 (4)					30		27			
8	Oxygen	O		126									
9	Fluorine	F			119							22	
11	Sodium	Na				116							
12	Magnesium	Mg					86						
13	Aluminium	Al						67.5					
14	Silicon	Si							54				
15	Phosphorus	P						58		52			
16	Sulfur	S		170					51		43		
17	Chlorine	Cl			167					26 (3py)		41	
19	Potassium	K				152							
20	Calcium	Ca					114						
21	Scandium	Sc						88.5					
22	Titanium	Ti					100	81	74.5				



**Effective ionic radii in pm of elements in function of ionic charge and spin**

(*ls* = low spin, *hs* = high spin).

Ions are 6-coordinate unless indicated differently in parentheses

(e.g. **146 (4)** for 4-coordinate N<sup>3-</sup>).<sup>[6]</sup>

Number ↕	Name ↕	Symbol ↕	3- ↕	2- ↕	1- ↕	1+ ↕	2+ ↕	3+ ↕	4+ ↕	5+ ↕	6+ ↕	7+ ↕	8+ ↕
1	Hydrogen	H				-18 (2)							
3	Lithium	Li				76							
4	Beryllium	Be					45						
5	Boron	B						27					
6	Carbon	C							16				
7	Nitrogen	N	146 (4)					16		13			
8	Oxygen	O		140									
9	Fluorine	F			133							8	
11	Sodium	Na				102							
12	Magnesium	Mg					72						
13	Aluminium	Al						53.5					
14	Silicon	Si							40				
15	Phosphorus	P						44		38			
16	Sulfur	S		184					37		29		
17	Chlorine	Cl			181					12 (3py)		27	
19	Potassium	K				138							

$$N_{av} := 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mole}}$$

$$m_{cation} := 24.305 \frac{\text{gm}}{\text{mole}} \quad m_{anion} := 15.999 \frac{\text{gm}}{\text{mole}}$$

$$massa := \frac{4 \cdot (m_{cation} + m_{anion})}{N_{av}}$$

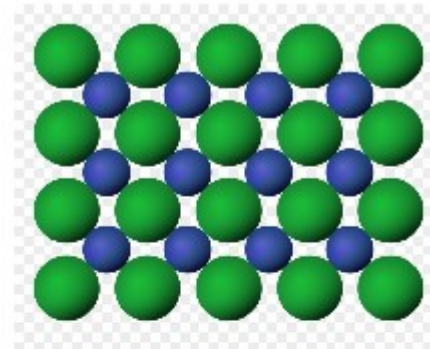
$$r_{cation} := 0.072 \text{nm} \quad r_{anion} := 0.140 \text{nm}$$

$$a := 2 \cdot r_{cation} + 2 \cdot r_{anion}$$

$$\text{Volume} := a^3$$

$$\rho := \frac{\text{massa}}{\text{Volume}}$$

$$\rho = 3.513 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$$



MgO

## Physical Properties of Periclase

<b>Lustre:</b>	Sub-Vitreous
<b>Transparency:</b>	Transparent, Translucent
<b>Colour:</b>	Colorless, grayish white, yellow, brownish yellow, green, black
<b>Streak:</b>	White
<b>Hardness:</b>	5½ on Mohs scale
<b>Tenacity:</b>	Brittle
<b>Cleavage:</b>	Perfect {001} perfect; {111} imperfect.
<b>Parting:</b>	On {011} at times on glide faces. Translation gliding: T{011}, t[110].
<b>Fracture:</b>	Irregular/Uneven
<b>Density:</b>	3.55 - 3.57 g/cm <sup>3</sup> (Measured) 3.581 g/cm <sup>3</sup> (Calculated)



3.6  
3.513  
3.5  
=

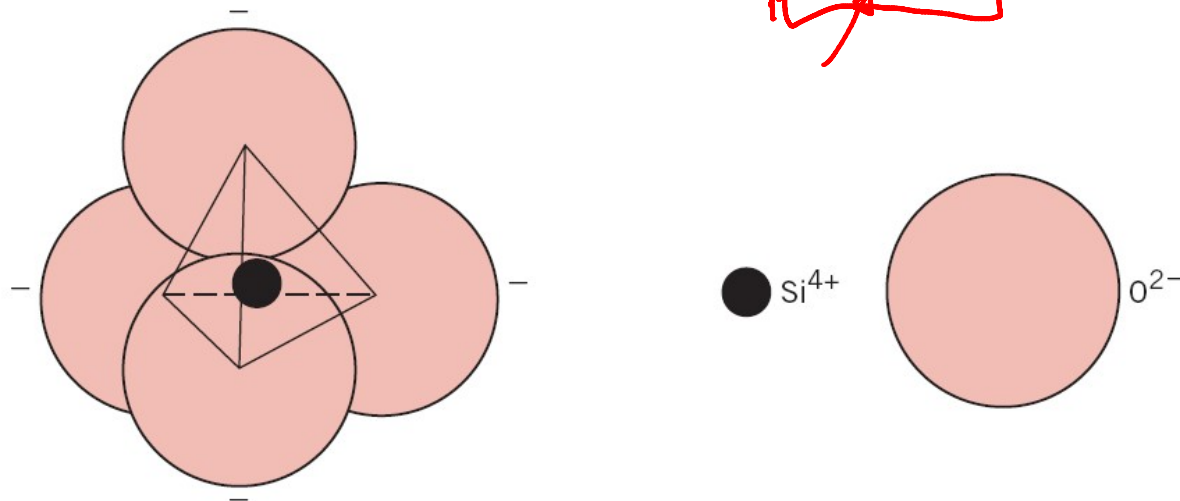


<https://www.mindat.org/min-3161.html>

[https://br.123rf.com/photo\\_58178210\\_pericl%C3%A1sio-magnesita-um-%C3%B3xido-de-magn%C3%A9sio-rara.html](https://br.123rf.com/photo_58178210_pericl%C3%A1sio-magnesita-um-%C3%B3xido-de-magn%C3%A9sio-rara.html)

# Cerâmicas a base de silicato

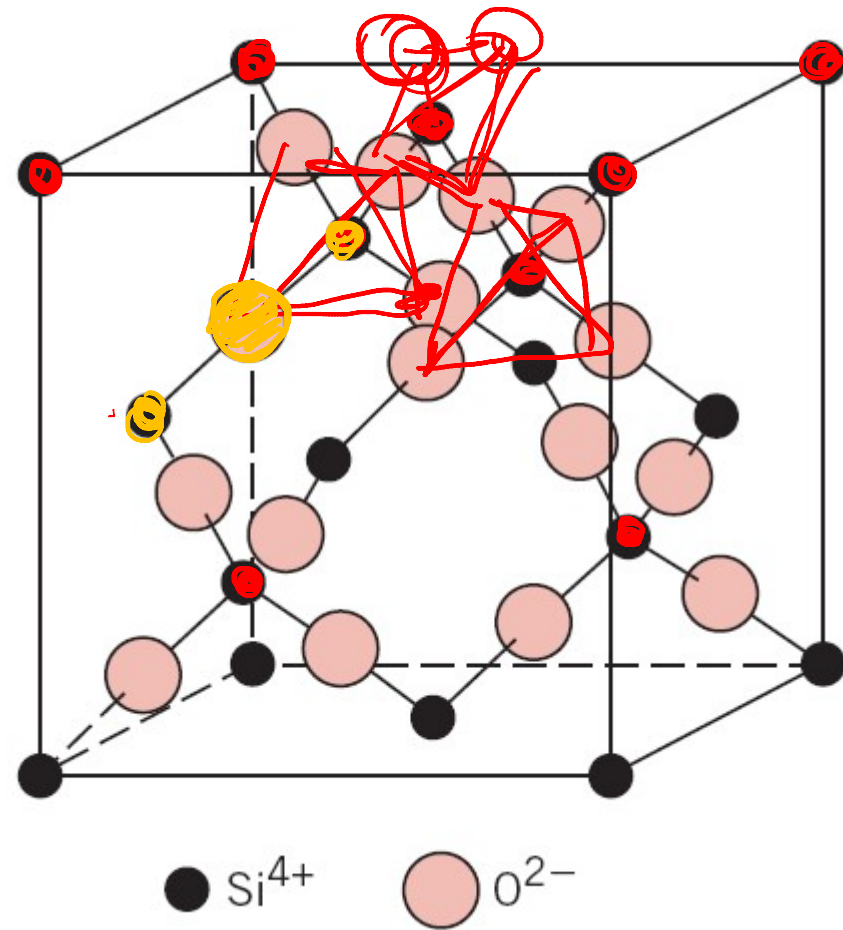
- Silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre  
→ (solos, rochas, argilas e areia)
- As estruturas são entendidas através de arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$



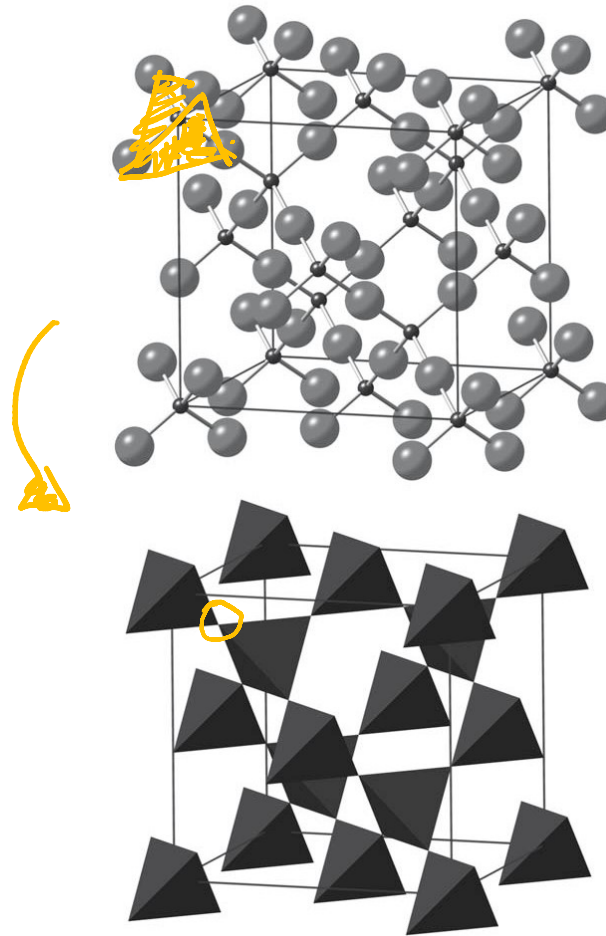
# Cerâmicas a base de silicato

## Sílica (SiO<sub>2</sub>) ou dióxido de silício

- Quimicamente é o material mais simples a base de silicato – uma rede tridimensional de tetraedros de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 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 g/cm<sup>3</sup>). A força da ligação Si-O é forte: T<sub>fusão</sub> = 1710°C.



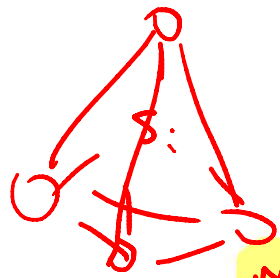
# A estrutura da cristobalita (mesma do slide anterior)



Cristobalita é uma fase de alta temperatura da SiO<sub>2</sub>. A fase mais comum, que ocorre a baixas temperaturas, é o quartzo.

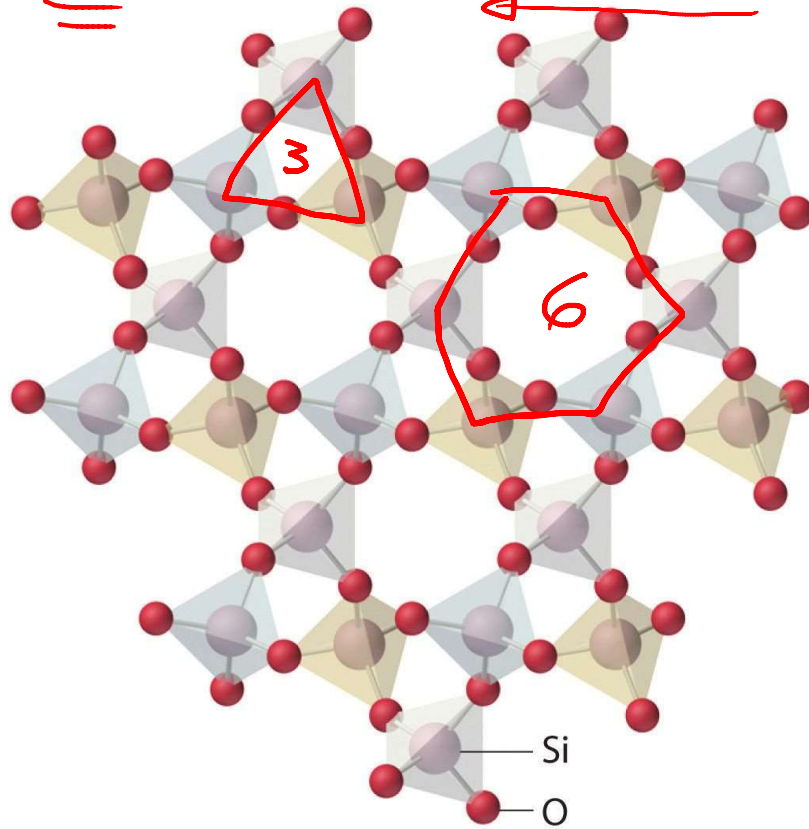


formas polimórficas da  $\text{SiO}_2$



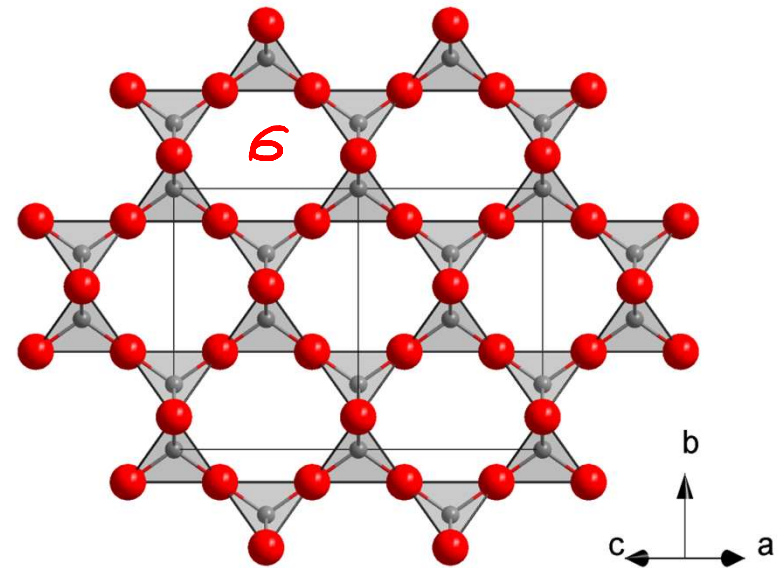
transformação  
polimórfica  
reconstrutiva

Quartzo



Cristobalita

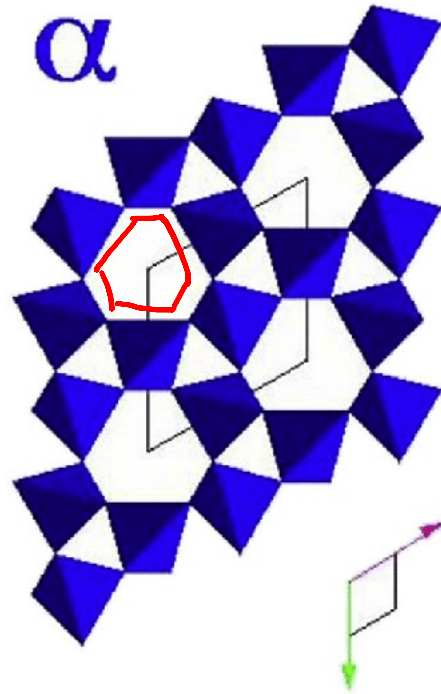
$\text{SiO}_2$



→ Quartzo – transformação  
polimórfica **deslocativa**

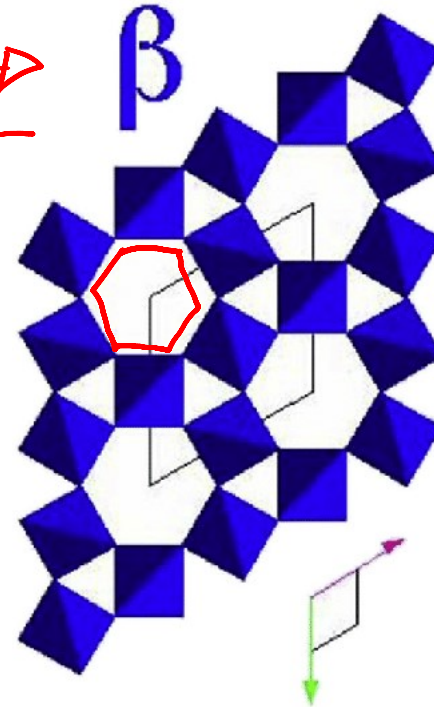
baixa T

$\alpha$



573°C alta T

$\beta$

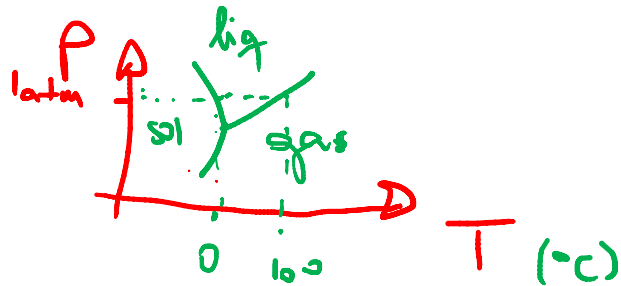
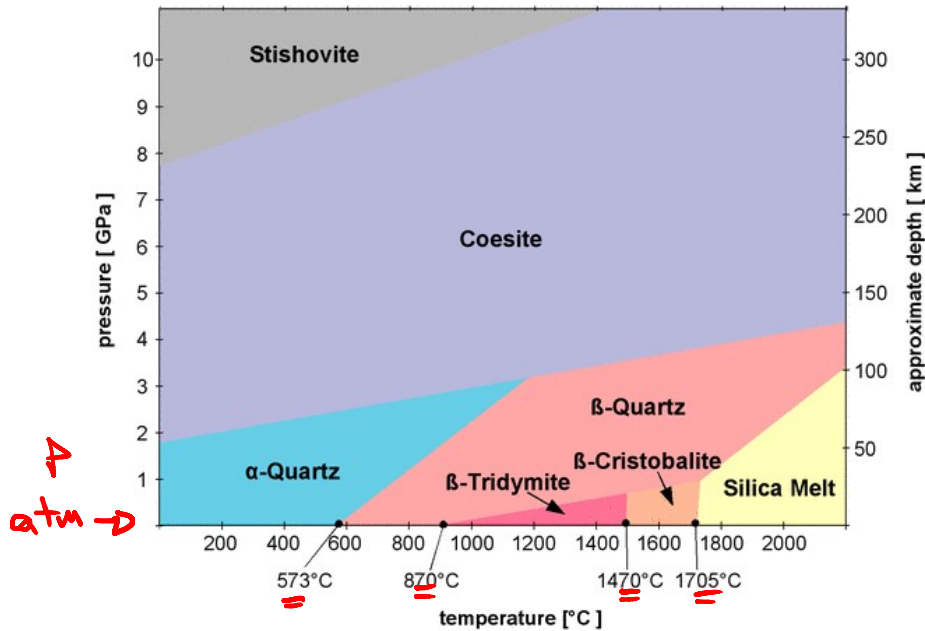


rápida  
"perigosa"  
 $\Delta V$



# Fases polimórficas do SiO<sub>2</sub>

Diagrama de fase unário



$CET_{\text{vidro de panela}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   
 $CET_{\text{em } \alpha} = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   
 $\text{SiO}_2 \text{ J. Iten}$

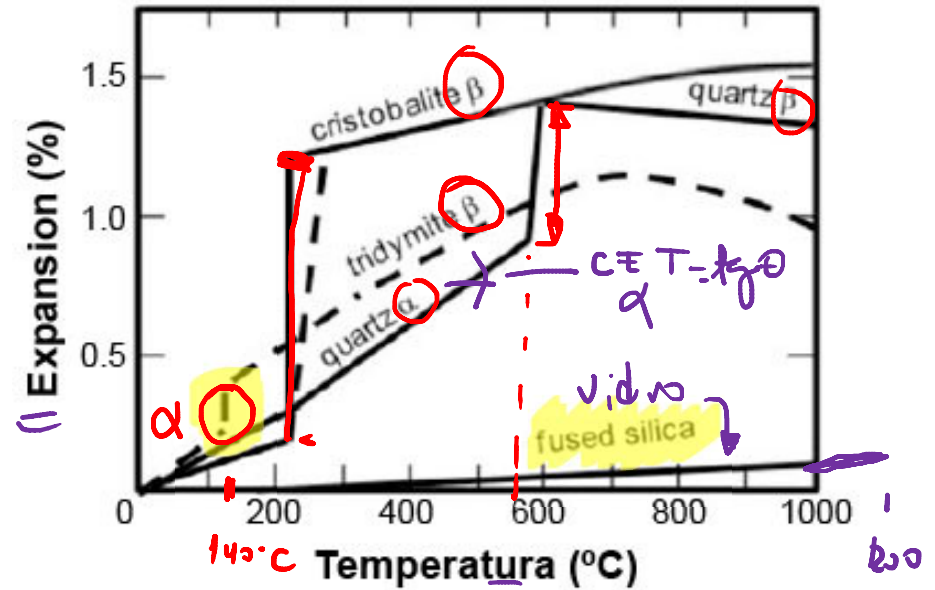
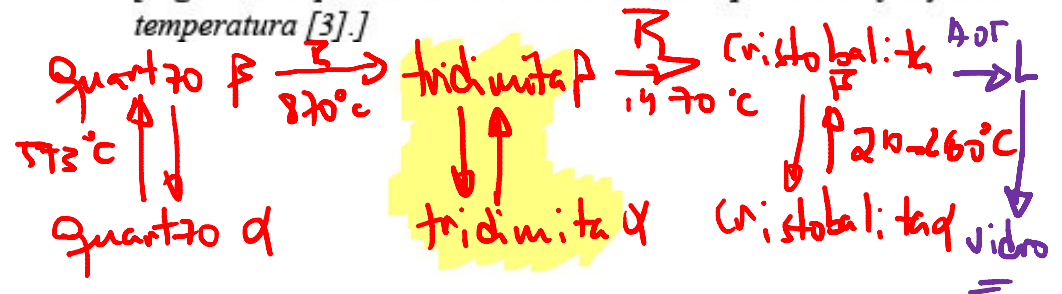
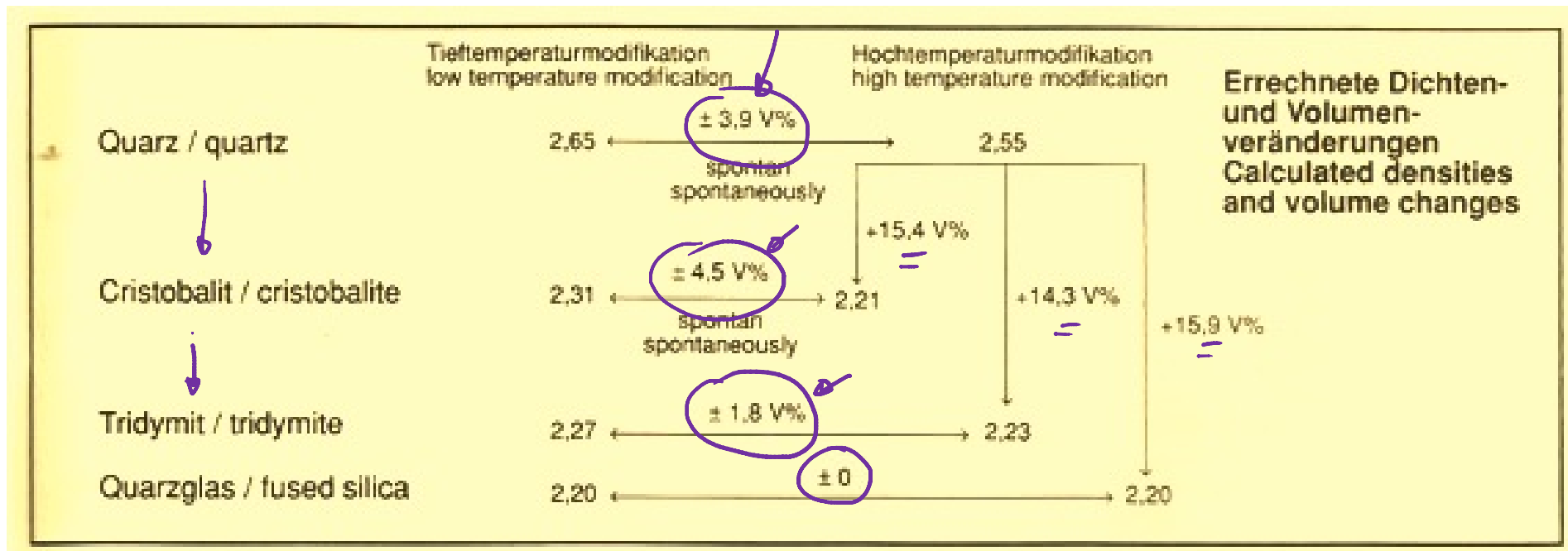


Figure 1: Expansion of diverse quartz crystals as a function of temperature [3].

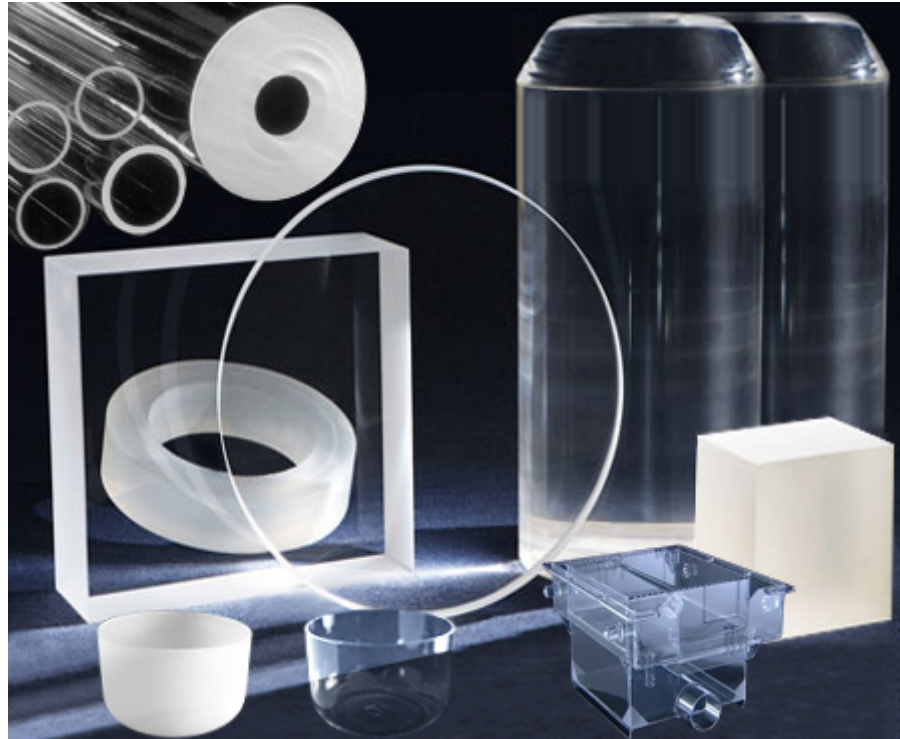
[Figura 1: Expansão de diversos cristais de quartzo em função da temperatura [3].]



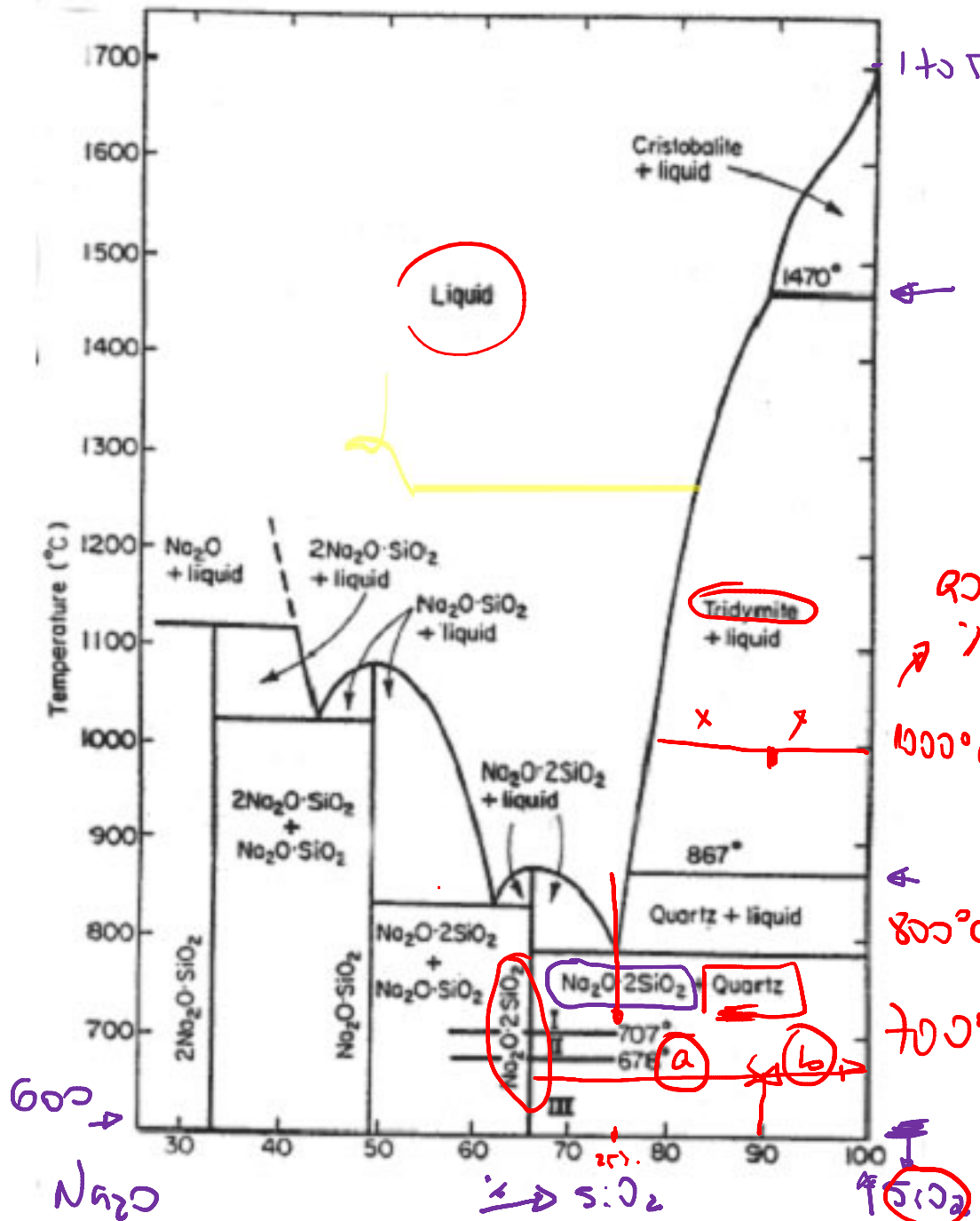
# Fases polimórficas do SiO<sub>2</sub>



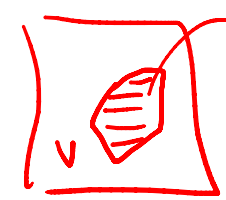
# Vidro de sílica (quartz glass)



Quartzo  
(areia)  
+  
Quartzila  
+  
feldspato  
( $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$   
 $-\text{SiO}_2$ )

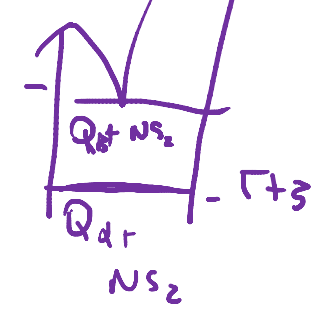


$Q = \text{SiO}_2 - 10 \text{Na}_2\text{O}$   
 $\% Q_p = \frac{a}{a+b}$   
 $\% \text{NS}_2 = \frac{b}{a+b}$



$\% T_c = \frac{x}{x+y}$

$\% L = \frac{y}{x+y}$



1000°C  
800°C  
700°C  
773°C

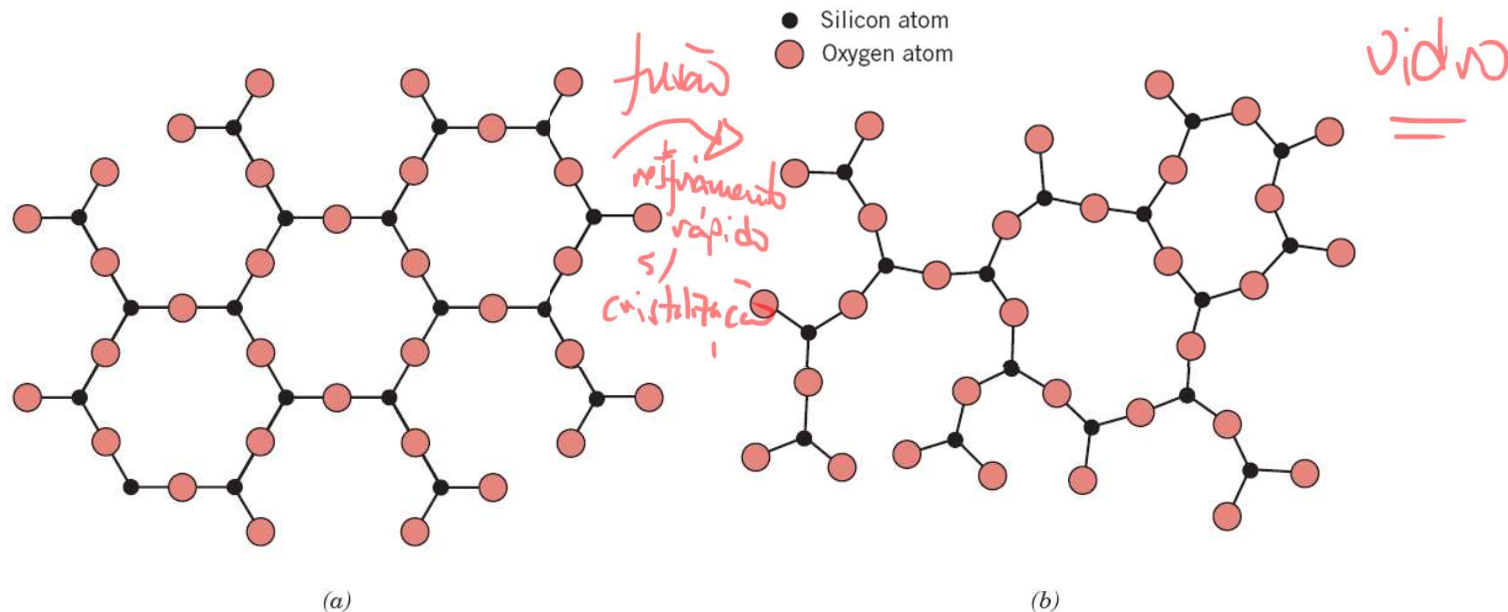
600 →  
Na<sub>2</sub>O

→ SiO<sub>2</sub>

↑ SiO<sub>2</sub>

# Cerâmicas a base de silicato vidros à base de sílica

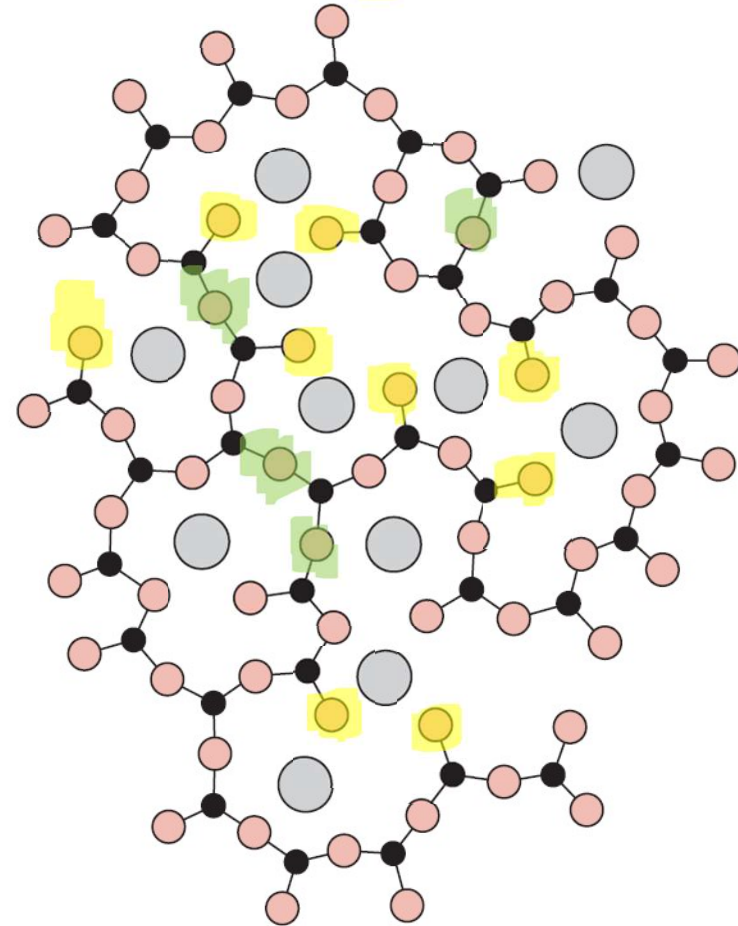
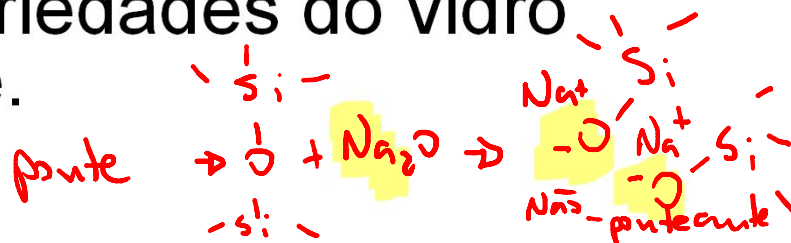
- A sílica também pode ser constituída na forma de um sólido não-cristalino ou vidro.
- Tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  é a unidade básica.



**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**

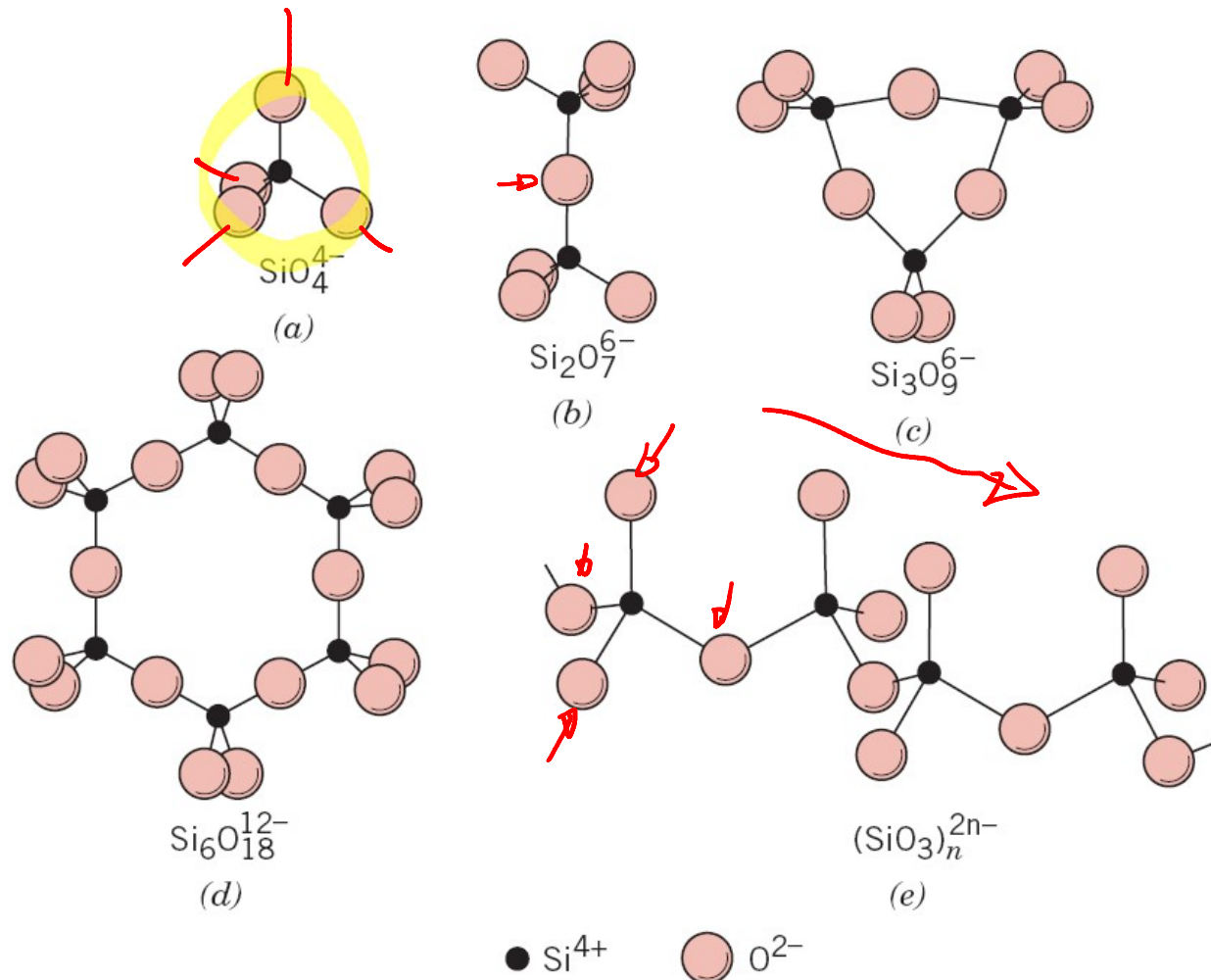
- Outros óxidos (ex.:  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ) podem formar redes tridimensionais amorfas – são os *formadores de vidro*.
- Outros óxidos atuam como *modificadores* (ex.:  $Na_2O$ ,  $CaO$ ) ou *intermediários* (ex.:  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), alterando as propriedades do vidro base.





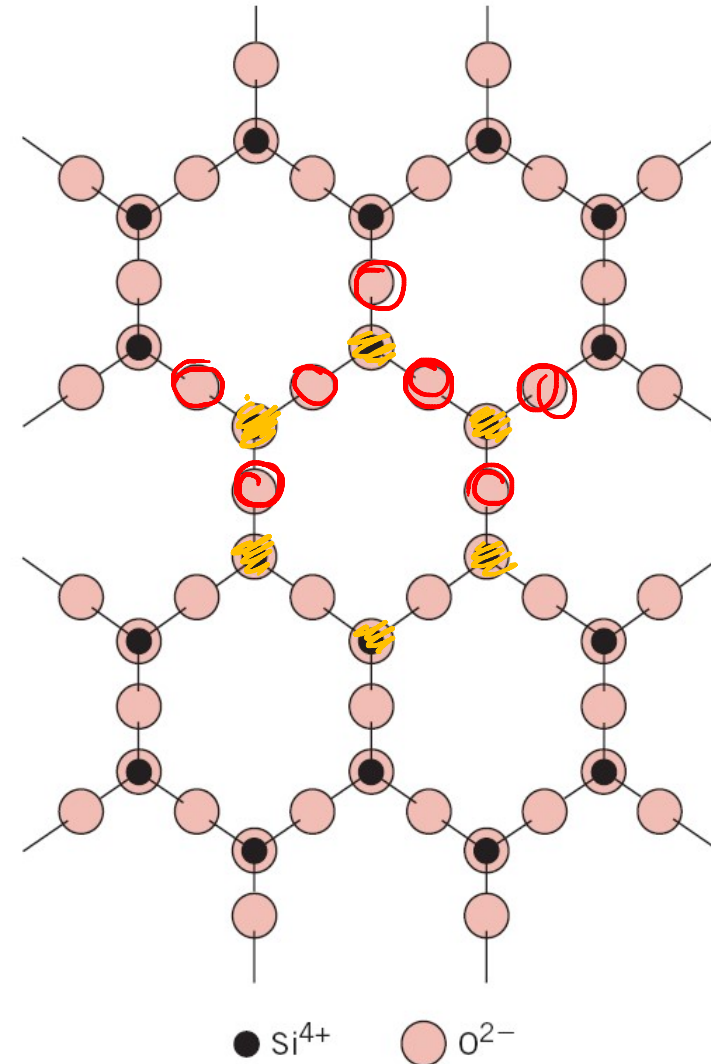
# Cerâmicas a base de silicato – silicatos simples

- Para os vários tipos de silicatos, um, dois ou três dos átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  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

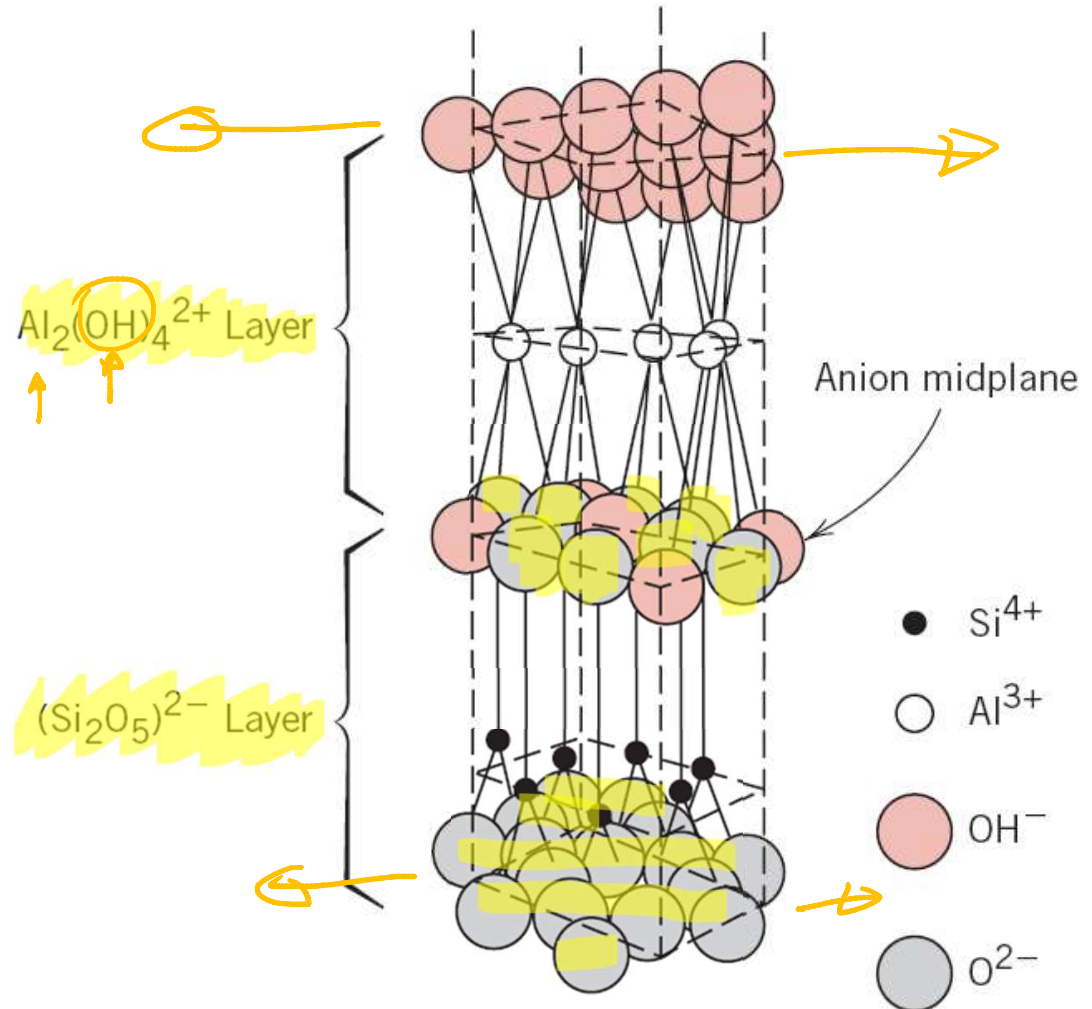
- Estruturas bidimensionais em lâminas podem também ser produzidas pelo compartilhamento de três íons oxigênio de cada tetraedro  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$
- A neutralidade elétrica é estabelecida por uma segunda estrutura laminar planar com um excesso de cátions.

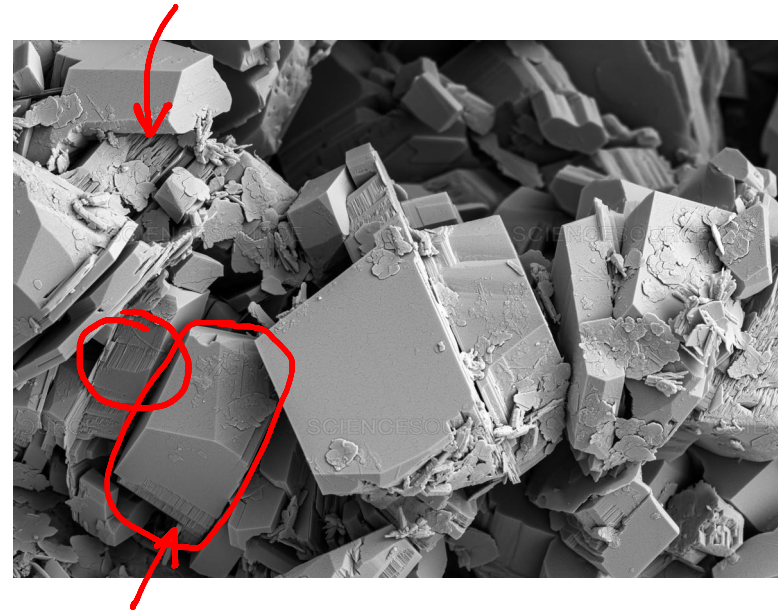
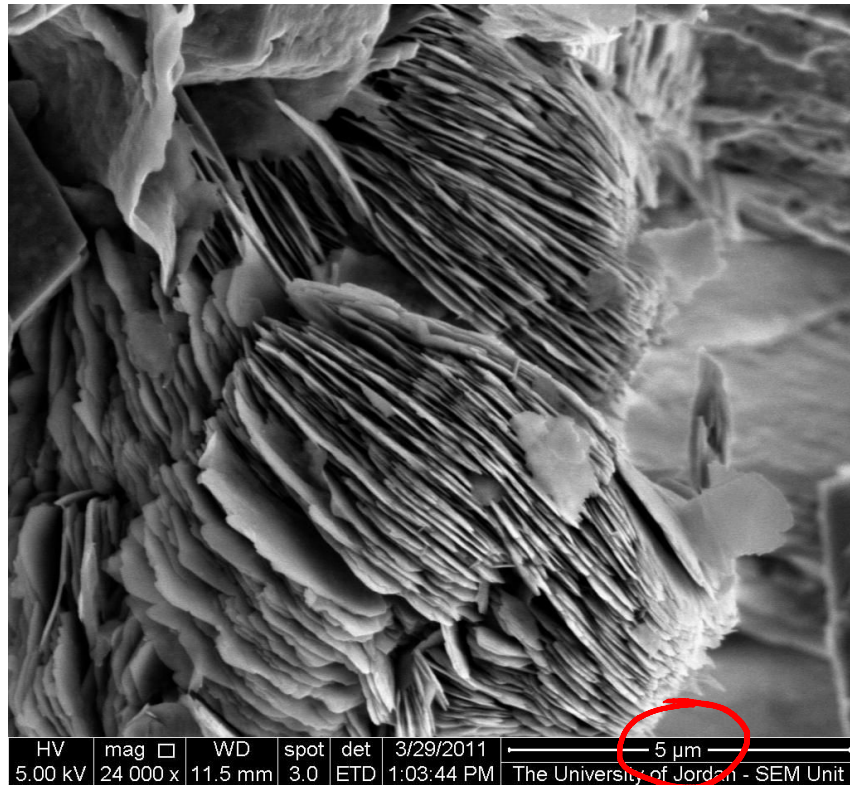




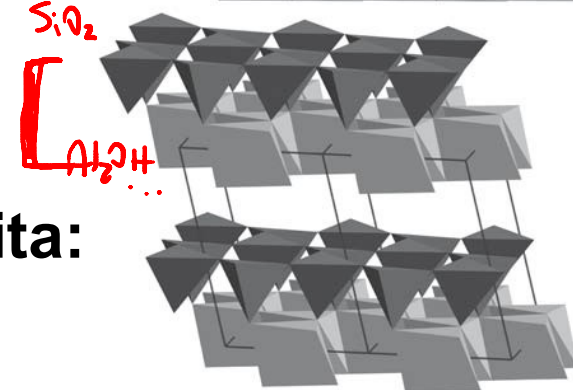
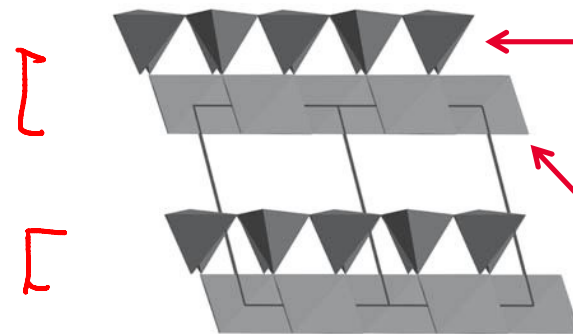
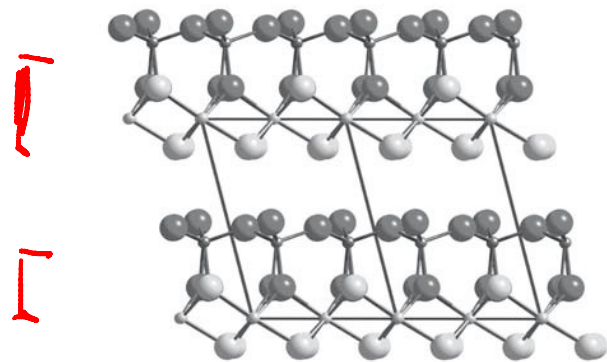
# Cerâmicas a base de silicato – silicatos em camadas – argilas

- 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 gibbsite  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}]$
- 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

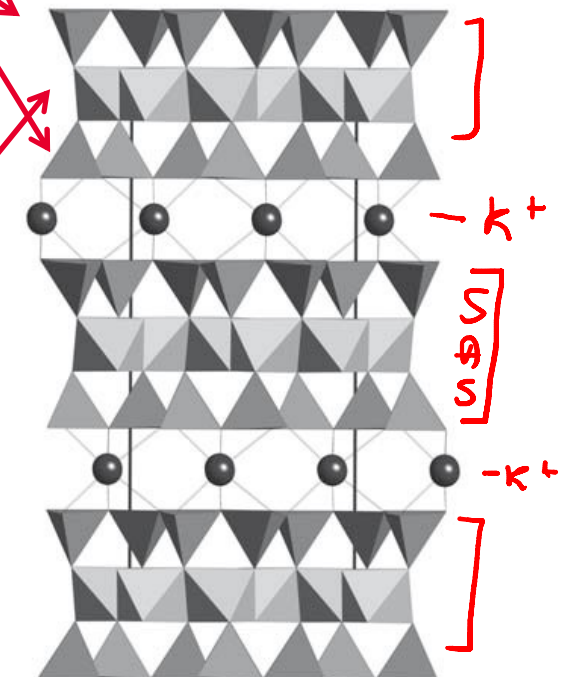
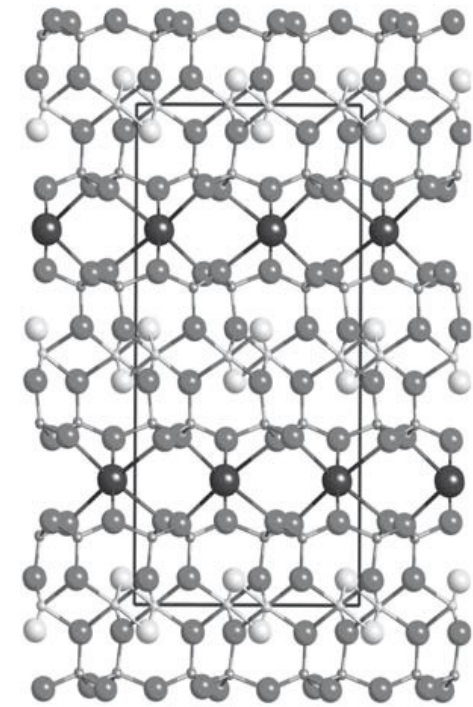


**Caulinita:**

Camadas de tetraedros  
 $[(Si_2O_5)^{-2}]$

Camadas de octaedros  
 $[Al_2(OH)_4]^{2+}$

**Mica: K  
 liga as  
 camadas**



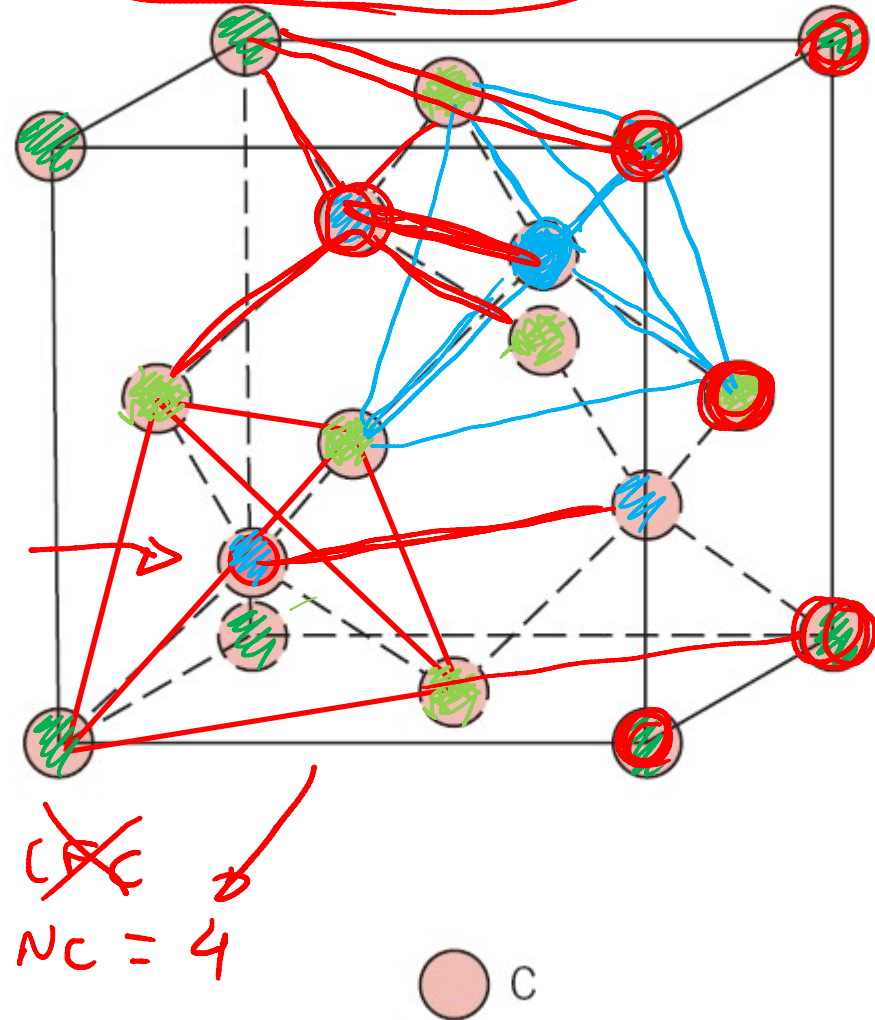
# Carbono

- 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

$N_C = 4$

- 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

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

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

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

Suposição  
 $N_C = 12!$

$$d^2 = a^2 + a^2 \text{ solve, } a \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2} \cdot d}{2} \\ \frac{\sqrt{2} \cdot d}{2} \end{pmatrix}$$

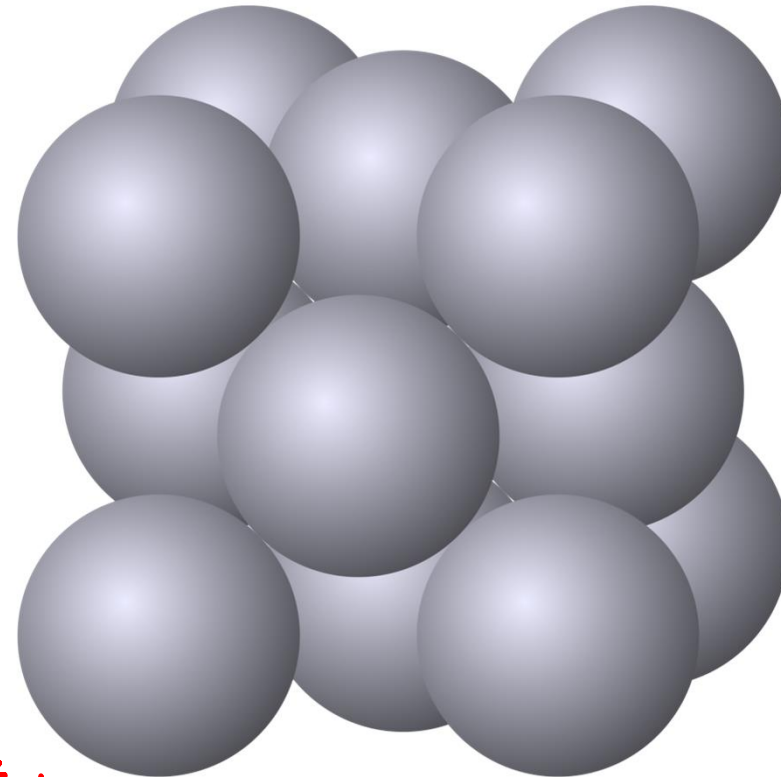
$$a := \frac{\sqrt{2} \cdot (4 \cdot r_C)}{2}$$

$$V := a^3$$

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

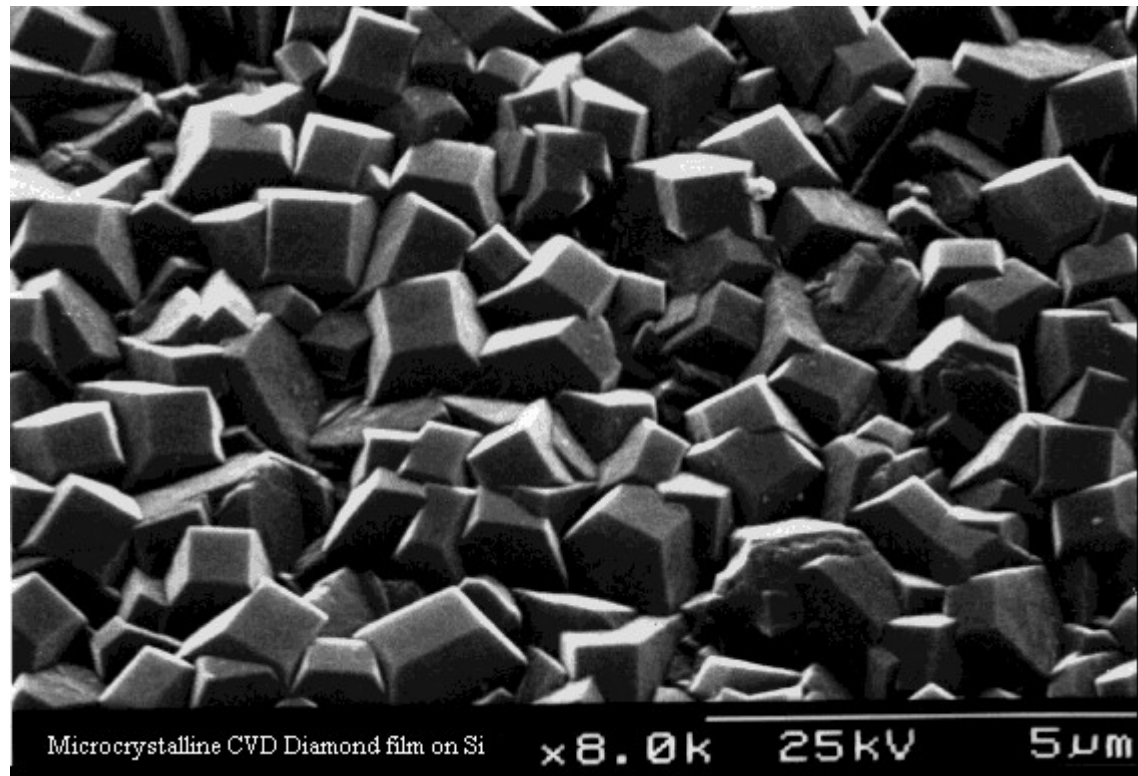
$$\rho = 10.268 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$$

$\rho_{\text{diamante}} = 3.5 \text{ gm/cm}^3!$



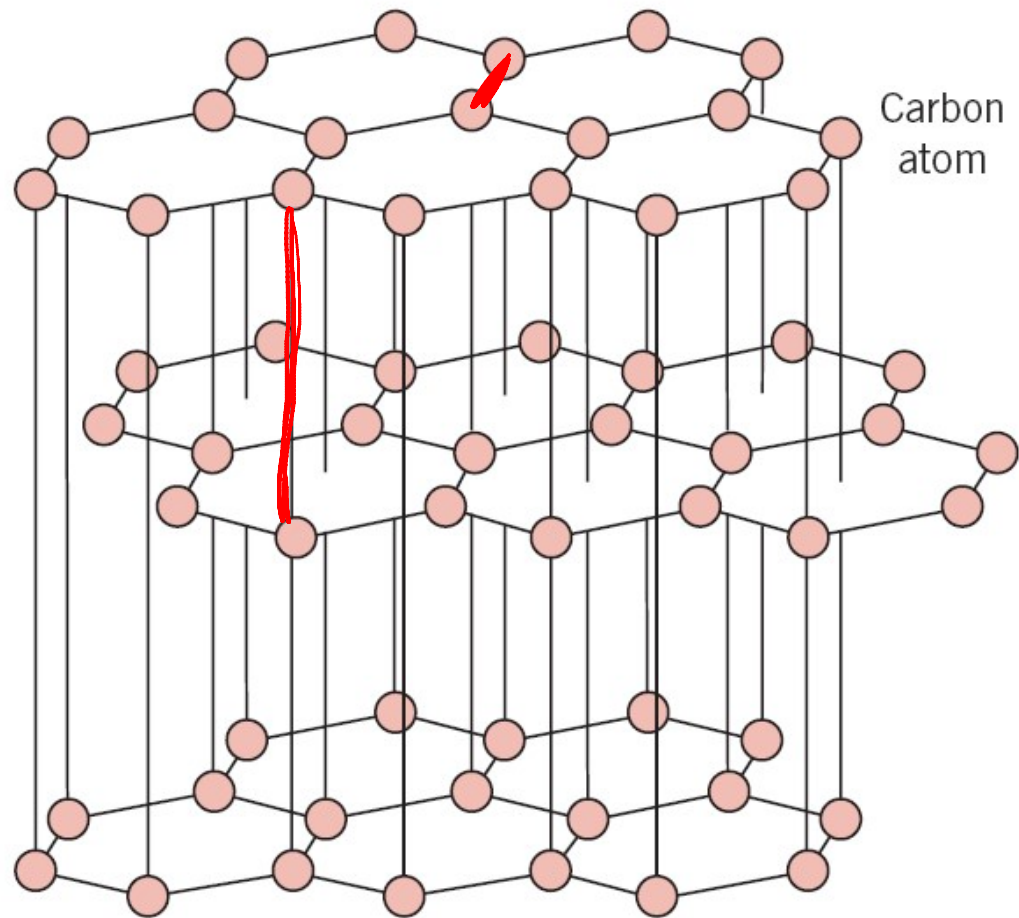
# Carbono – Diamante

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



# Carbono – Grafita

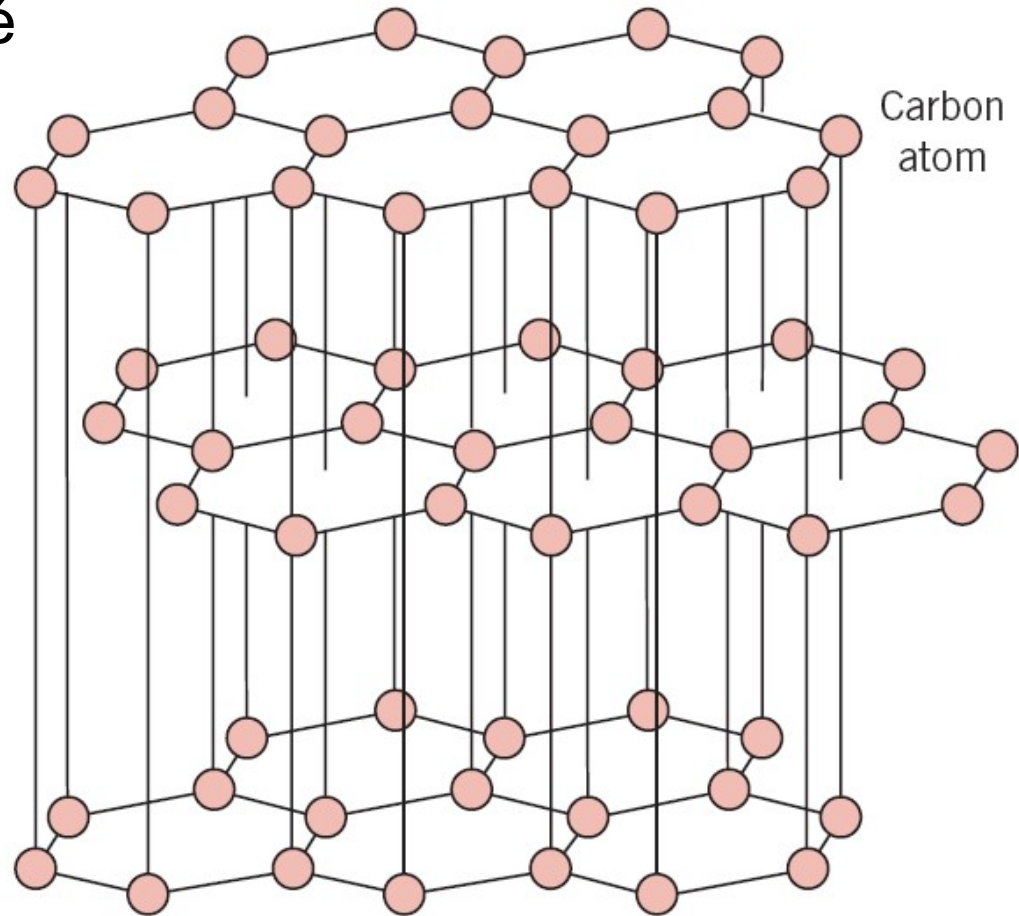
- Estrutura do carbono estável à temperatura e pressão ambiente.
- Arranjo hexagonal em camadas (ligação covalente) empilhadas com ligações de van der Waals entre as camadas.
- Clivagem entre-camadas é fácil, resultando nas propriedades lubrificantes da grafita.





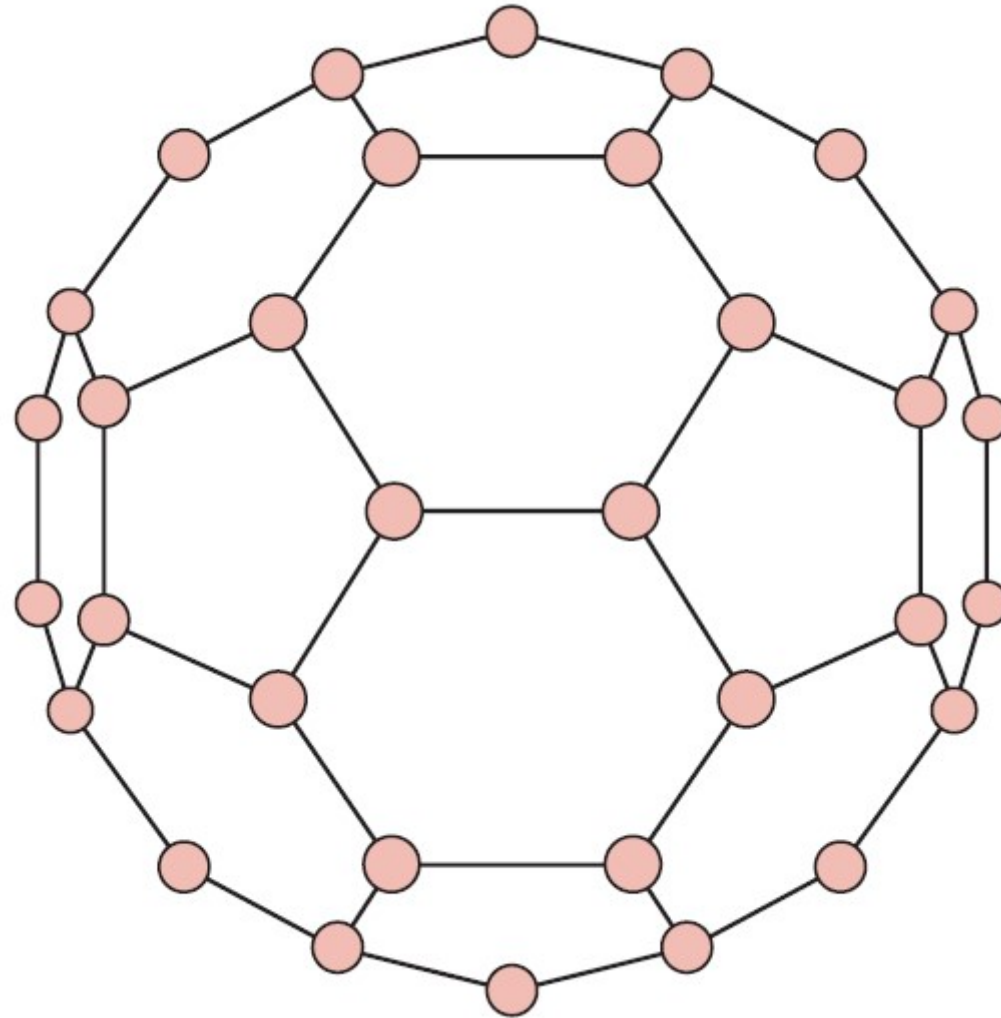
# Carbono – Grafita

- 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

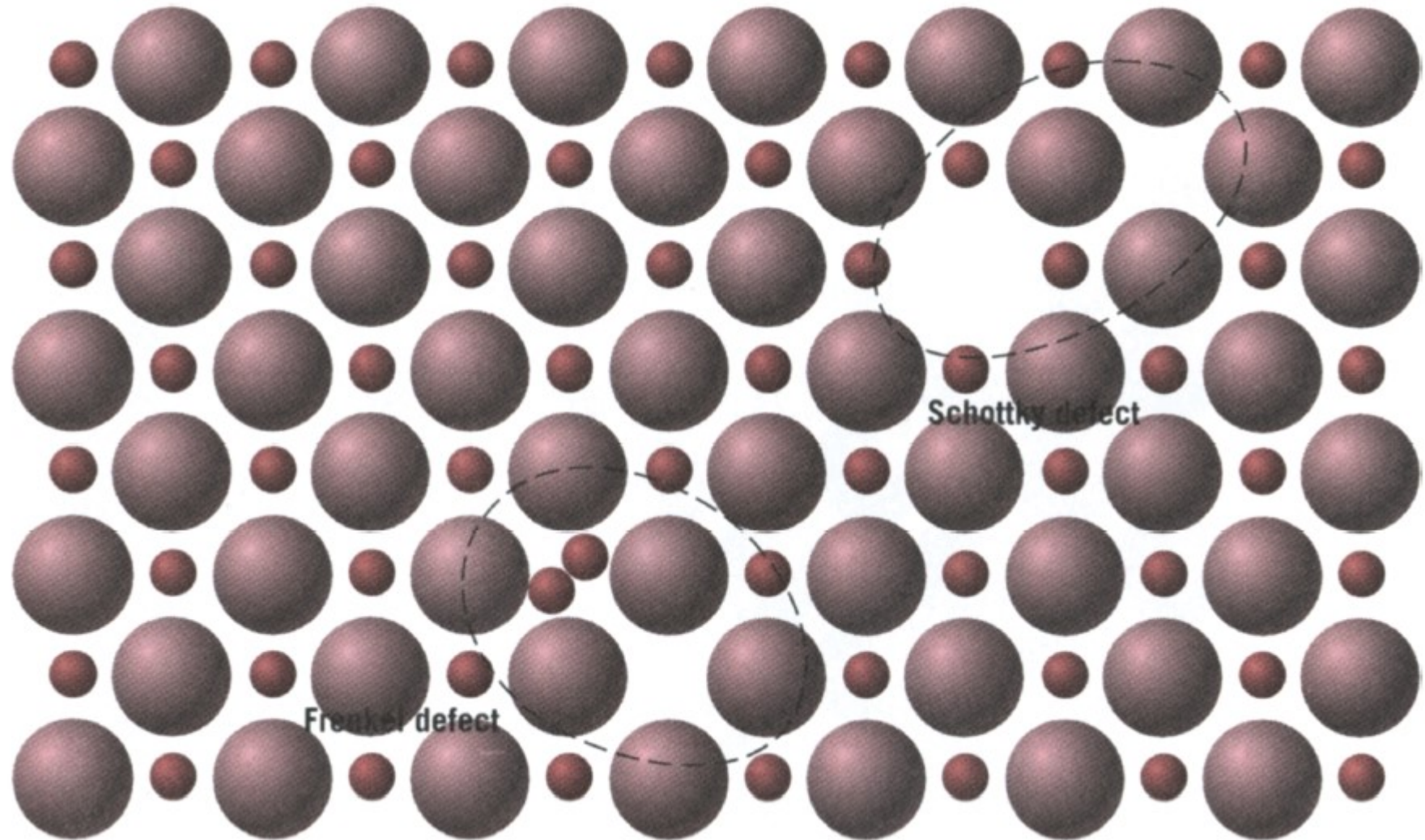


# Carbono – Fullerenos $C_{60}$

→ Grafeos



# Defeitos em cerâmicas

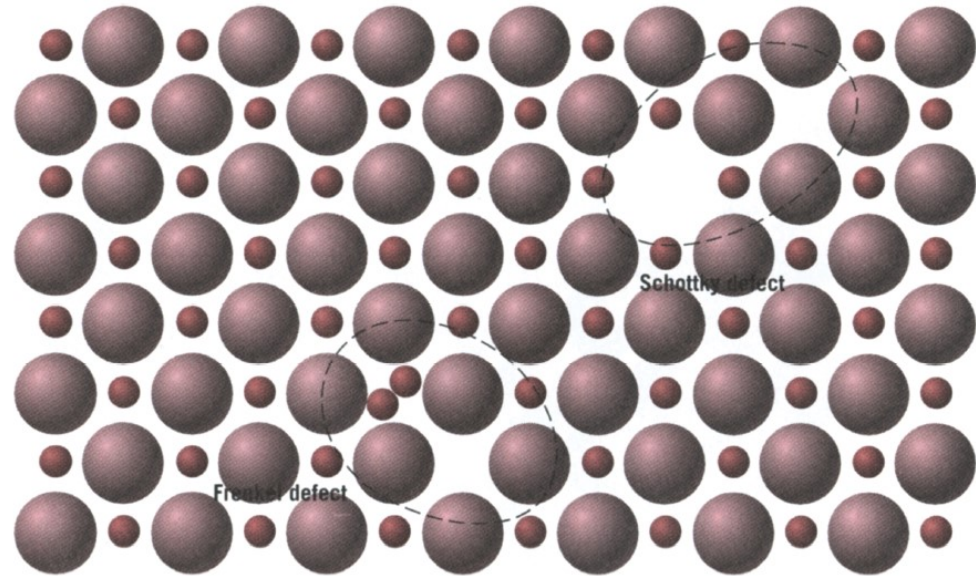


# Defeitos em cerâmicas

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:

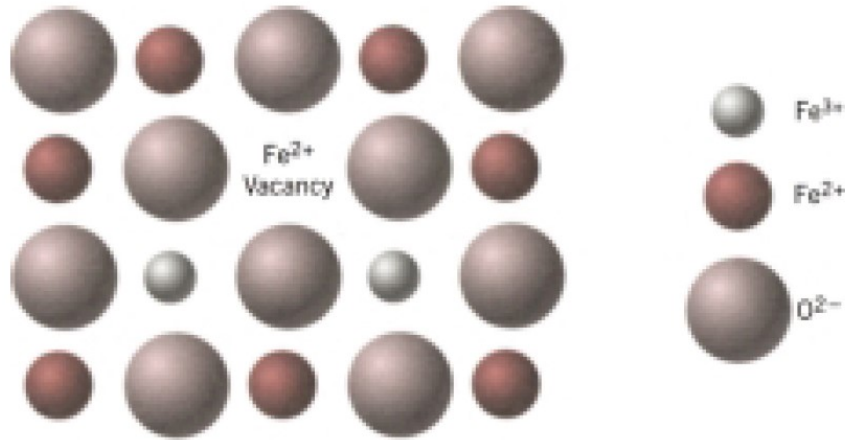
- **Defeito de Frenkel** – uma lacuna de cátion associada a um cátion intersticial.
- **Defeito de Schottky** – uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion.



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**.

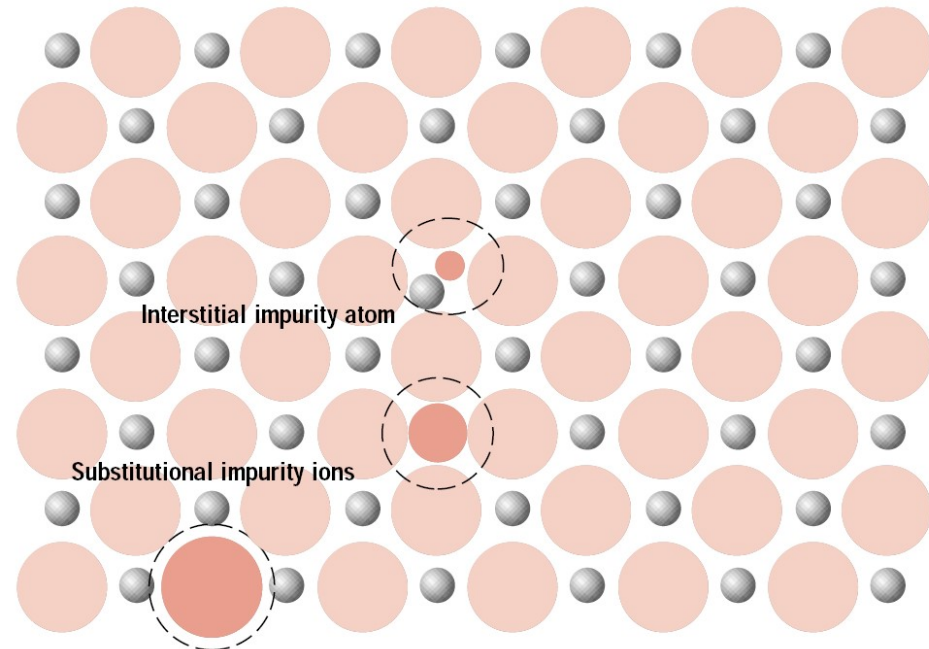


# Defeitos em cerâmicas



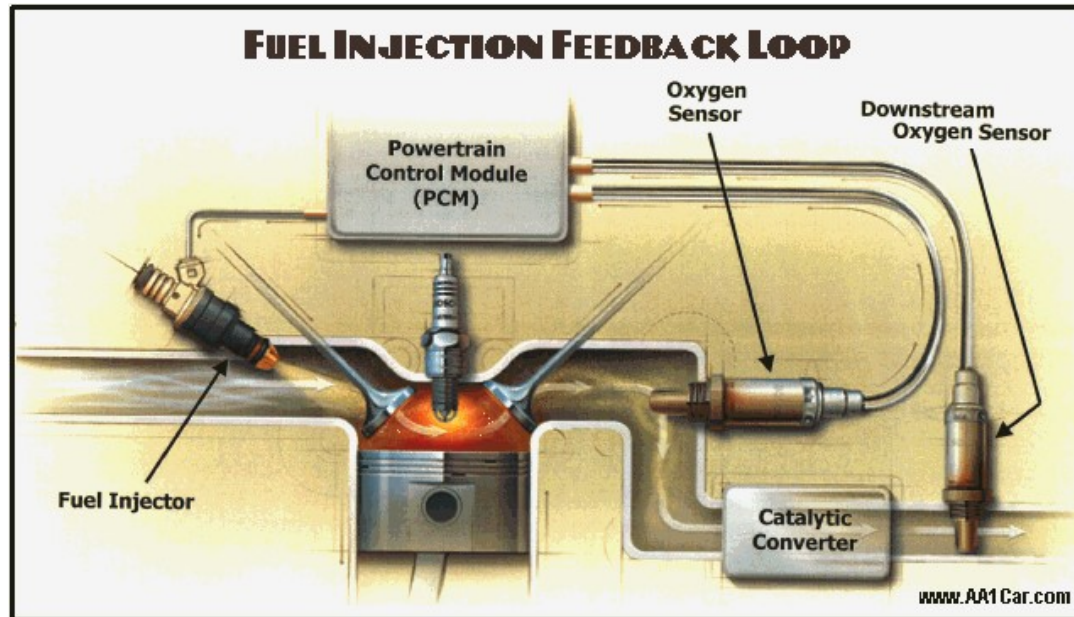
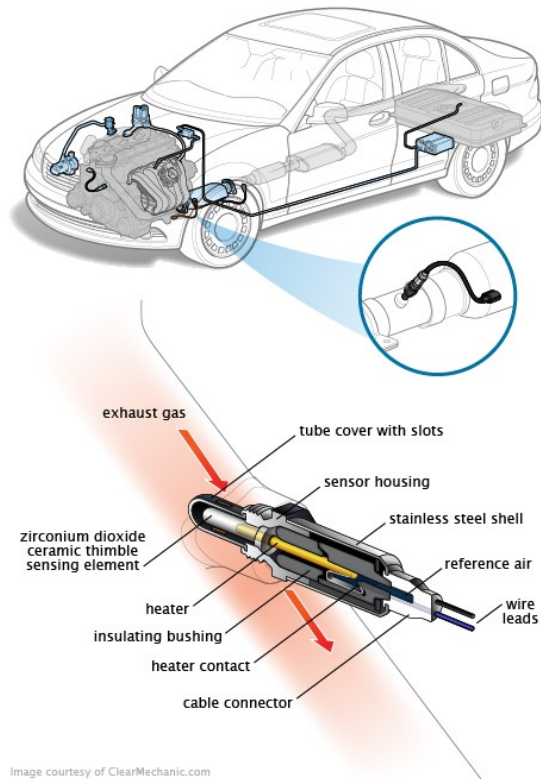
Quando existe algum desvio da razão exata da fórmula (Ex.:  $\text{FeO}$ ), o material é dito ser **não-estequiométrico**. Esse caso pode ocorrer para materiais cerâmicos onde existem dois estados de valência para um dos íons. Ex.:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ .

- 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!

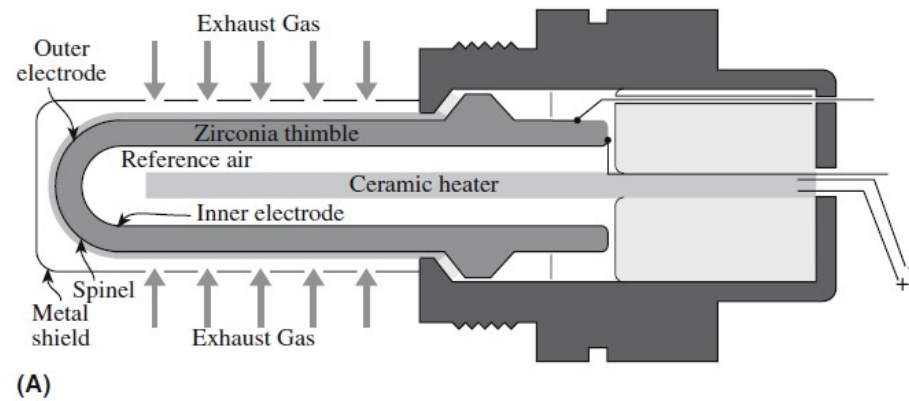




# Sensores de oxigênio



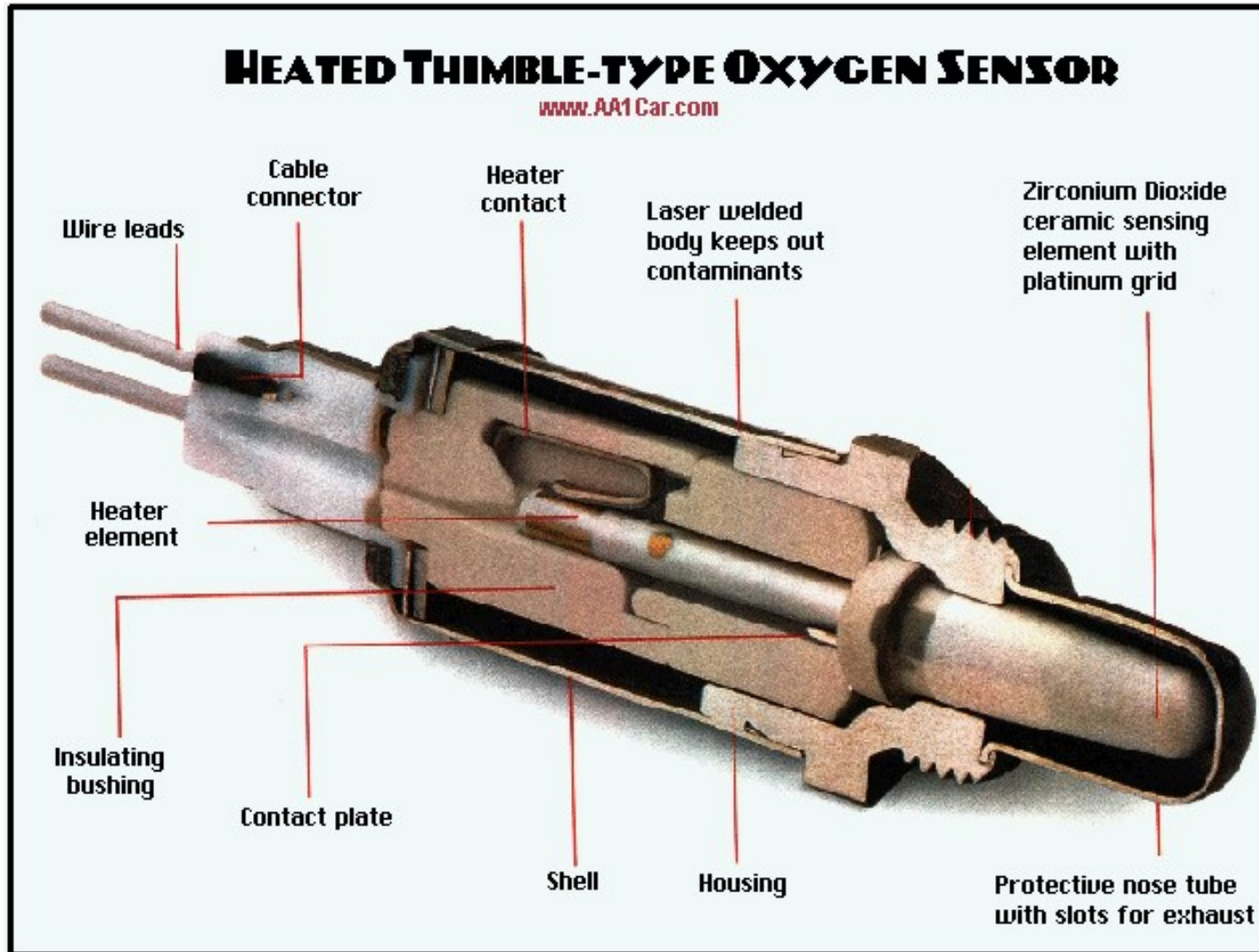
# Sensores de oxigênio



**FIGURE 11.17** Schematic of a ZrO<sub>2</sub>-based oxygen sensor and an actual sensor unit.



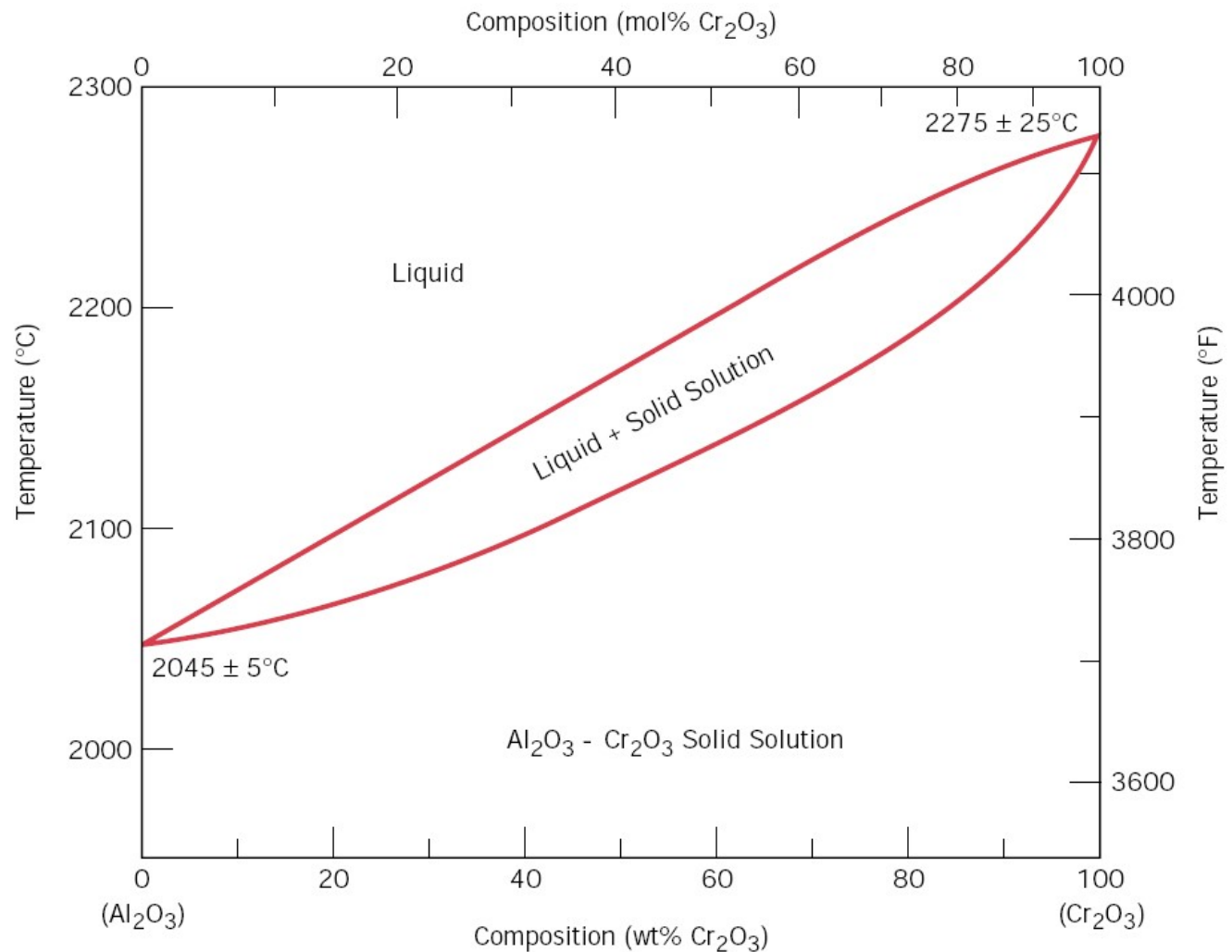
# Sensores de oxigênio



# Diagramas de fases cerâmicos

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

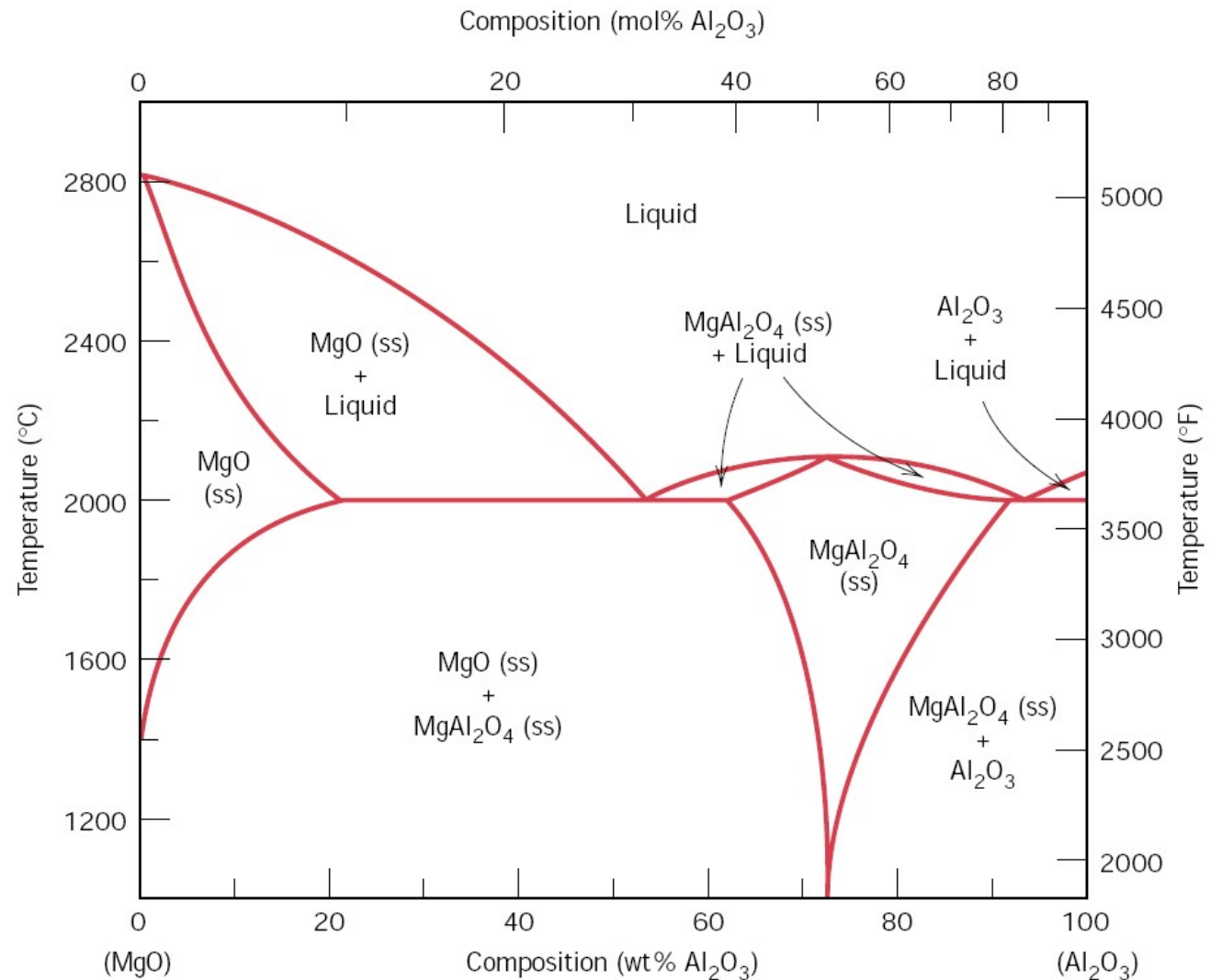
$\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  têm mesma carga elétrica e raios iônicos semelhantes (0,053 nm e 0,062 nm), além disso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  possuem a mesma estrutura cristalina, o que resulta em uma completa solubilidade entre ambos.



# Diagramas de fases cerâmicos

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

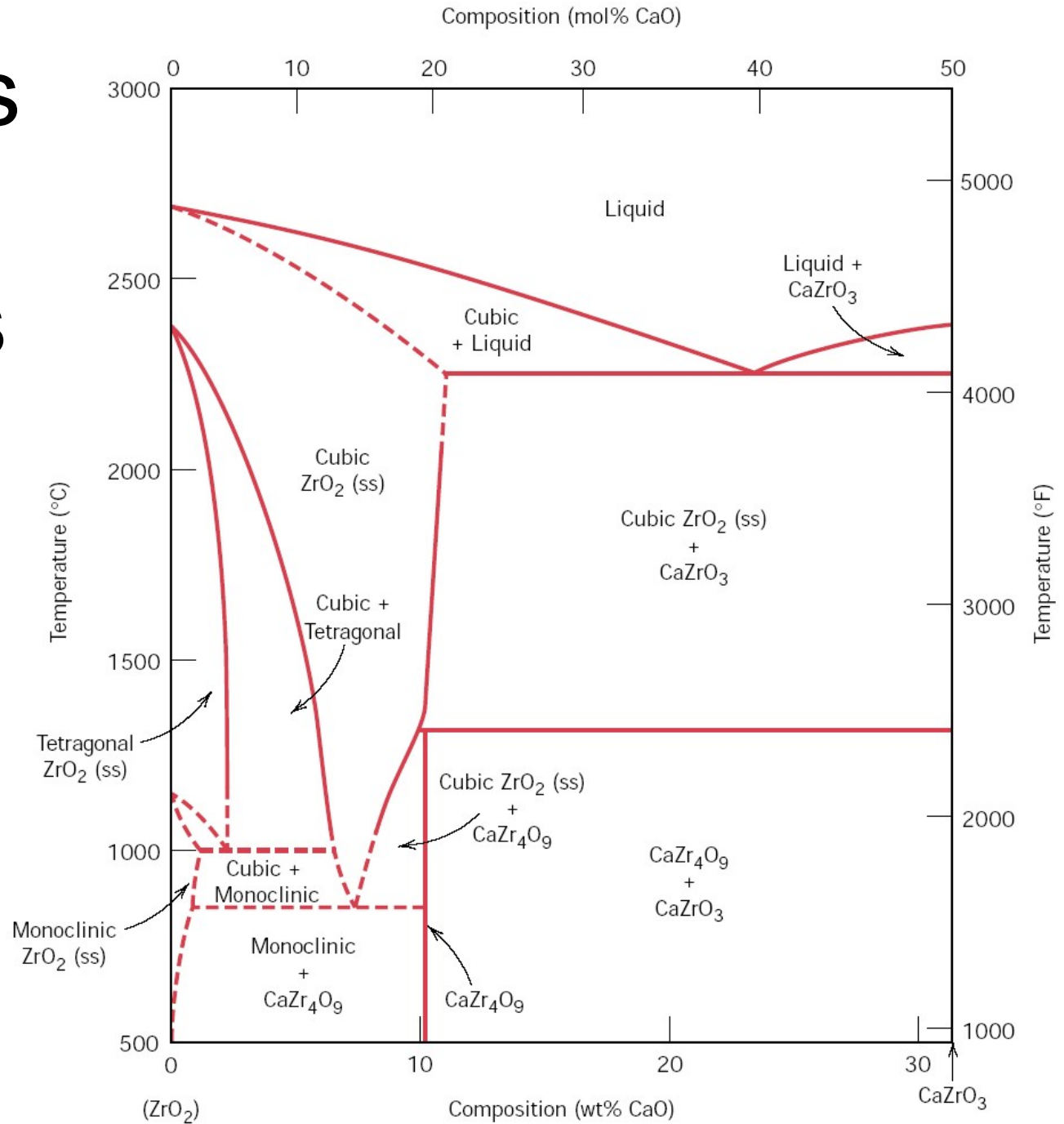
Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup> têm diferentes cargas elétricas e raios iônicos (0,053 nm e 0,072 nm). Além disso, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO cristalizam-se em estruturas também diferentes.



# Diagramas de fases cerâmicos $ZrO_2$ -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.

