

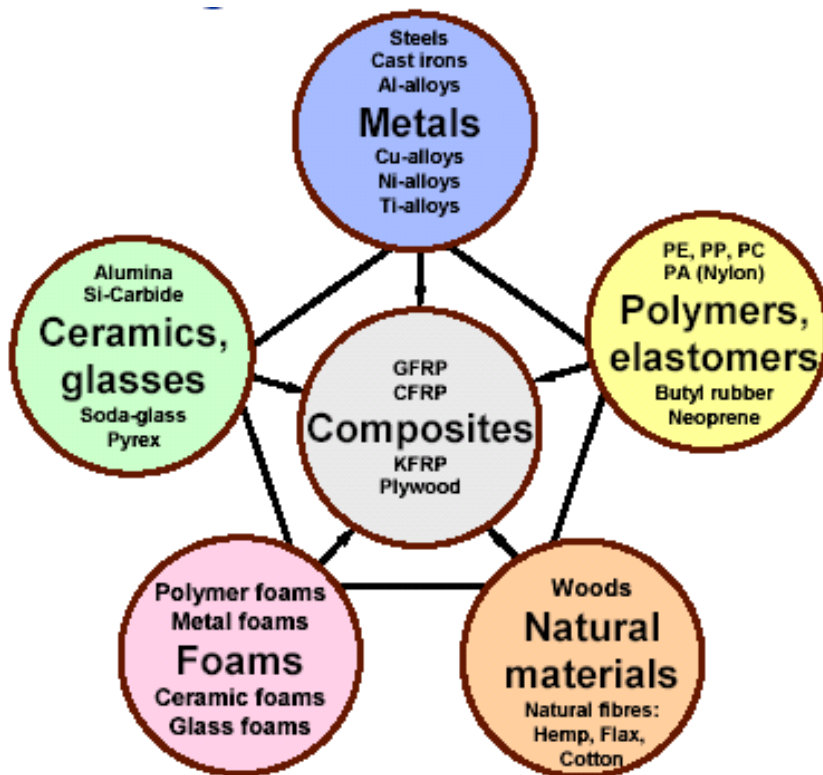


Materiais cerâmicos

**Introdução. Princípios gerais.
Estruturas cristalinas.**

**J. D. Santos, FEUP
jdsantos@fe.up.pt**

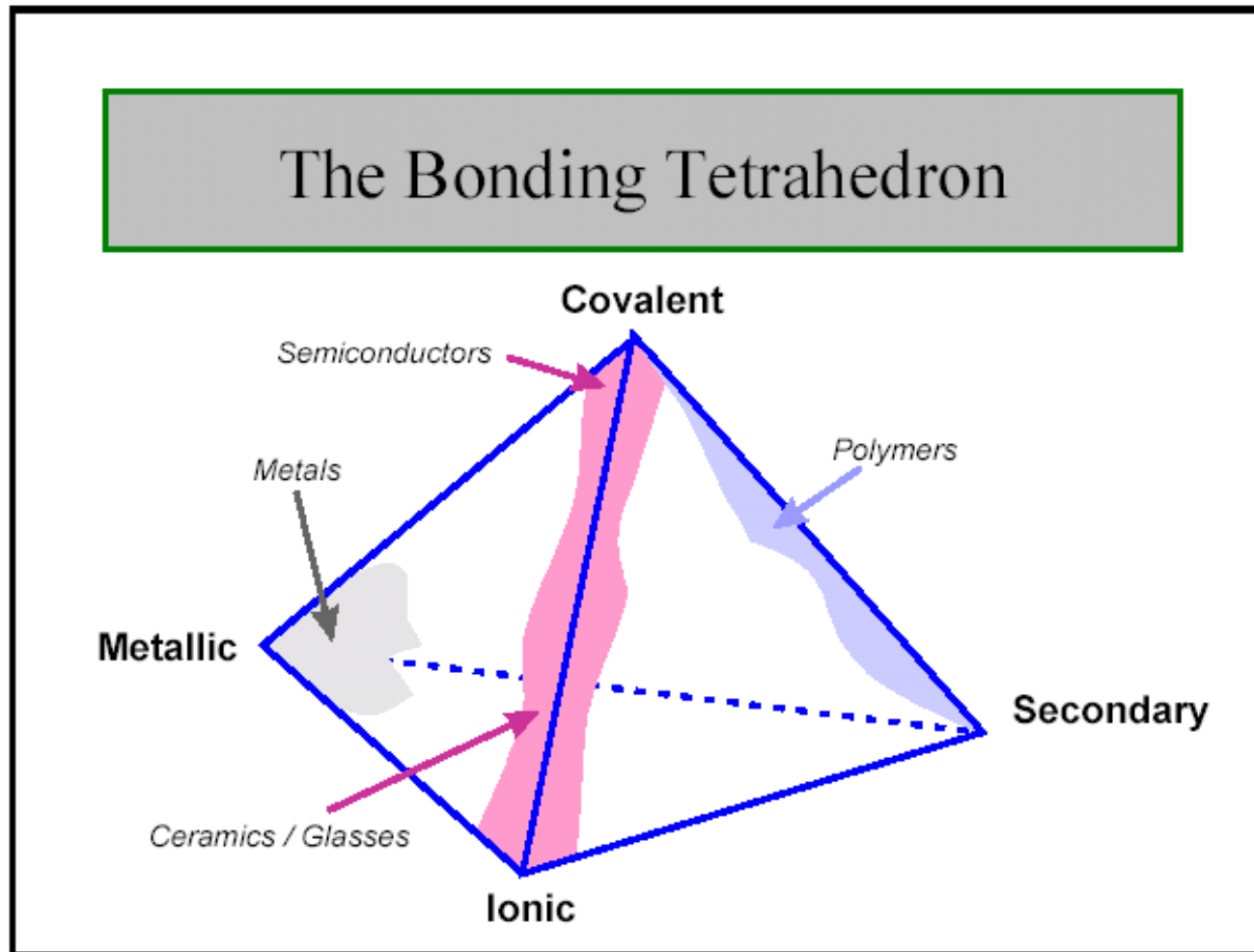
Ligação química



Typical elements in Ceramics

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn

Ligação química





Conceitos básicos

- **Definição**

Compostos inorgânicos formados por **elementos metálicos e não-metálicos** ligados entre si por **ligações covalentes e/ou iônicas**. São materiais que podem existir no **estado cristalino ou vítreo (vidros)**



Propriedades & Classificação

■ PROPRIEDADES

- Elevada resistência mecânica
- Elevada dureza
- Baixa tenacidade (Materiais frágeis)
- Isoladores eléctricos e térmicos (ausência de elect. livres)
- Elevado ponto de fusão
- Elevada inércia química

■ CLASSIFICAÇÃO

- **Cerâmicos tradicionais:** Argila, Sílica e Feldspato
- **Cerâmicos avançados:** Ex: Al_2O_3 , SiC e Si_3N_4

Composição

Óxidos - Ex: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , etc

Não-óxidos - Ex: SiC, B_4C , TiN, etc



Vidros

Óxido formador mais importante: **SiO₂**

Classes principais: **Vidro "de janela"** e **Borosilicatos**

Exemplos de utilização

Vidro	Composição típica (% peso)	Utilização
Soda-cálcio	75SiO ₂ -10CaO-15Na ₂ O	Janelas, garrafas, etc.
Borosilicatos	80SiO ₂ -15B ₂ O ₃ -5Na ₂ O	Formação e moldagem fácil Pyrex, louça cozinha, etc. Resistência a elevada temperatura e Baixo coef. Expansão térmica e resistência ao choque



Vidros cerâmicos

Microestrutura constituída por **Fases Cristalinas** (usualmente Silicatos) envolvidas por uma **Fase Vítreia (SiO_2)**

Processo: Fabrico do vidro e tratamento de cristalização

Cerâmico	Composição típica (% peso)	Utilização
Porcelana, Refractários, louça da China, etc.	Formados a partir de argilas, Ex: $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_4$ + outros minerais inerentes	Isoladores eléctricos, materiais de construção, materiais refractários, etc.



Cerâmicos de engenharia

O desempenho mecânico dos materiais cerâmicos depende:

- a) Tenacidade à fractura (K_{Ic})**
- b) Tamanho e distribuição das fissuras**

Cerâmico	Composição típica (% peso)	Utilização
Alumina densa	Al_2O_3	Ferramentas de corte, implantes médicos, Superfícies sujeitas a desgaste, etc.
Carboneto e nitreto de Si	SiC e Si_3N_4	
Sialons	Si_2AlON_3	
Zircónia cúbica	$ZrO_2 + 5\% MgO$	



Cimentos

Mistura: $[\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3] + \text{H}_2\text{O}$

Tempo de presa

Cimento	Composição típica (% peso)	Utilização
Cimento Portland	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Pavimentos, Construção civil

Cimentos para aplicações médicas: Cimentos de fosfato de cálcio



Cerâmicos naturais

Cerâmicos naturais típicos

Cerâmico	Composição típica (% peso)	Utilização
Granito	Alumino-silicato	Construção civil, etc
Areia	SiO ₂	
Carbonato de cálcio	maiorit. CaCO ₃	



Compósitos cerâmicos

Compósitos Cerâmico - Polímero

Conjugar: Elevado módulo elástico e dureza dos Cerâmicos
Tenacidade à fractura dos Polímeros

Ex: **Fibras de vidro ou de carbono** + polímeros
Osso: **Hidroxiapatite** + Fibras de colagénio

Compósitos Cerâmico - Metal

Conjugar: Ductilidade e Resistência ao choque dos Metais com
Elevada dureza dos cerâmicos

Ex: Metal duro: partículas de **WC+Co**

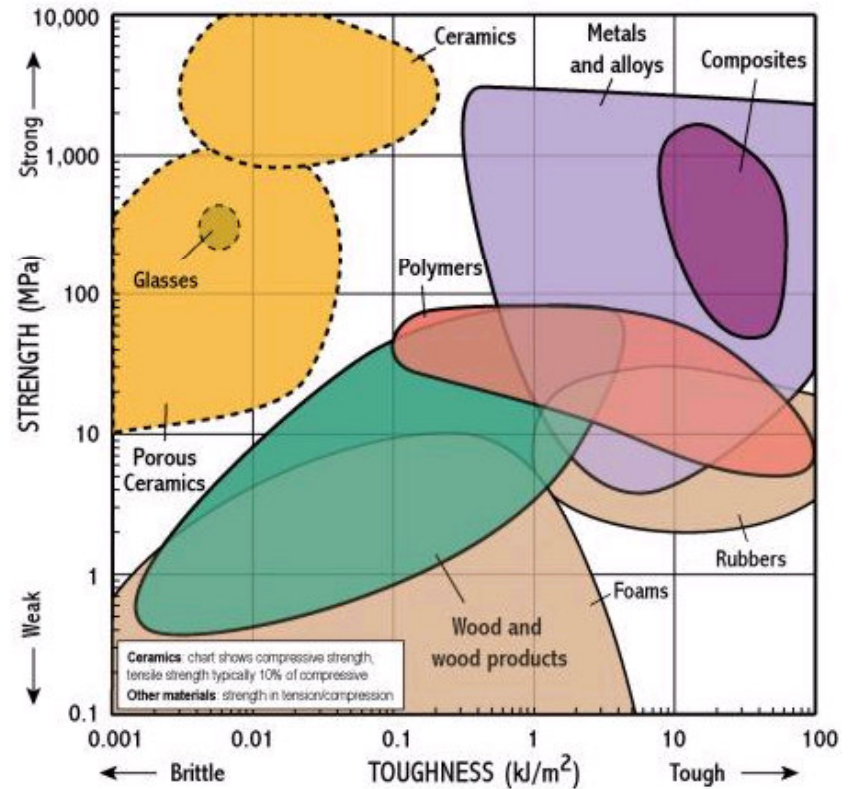
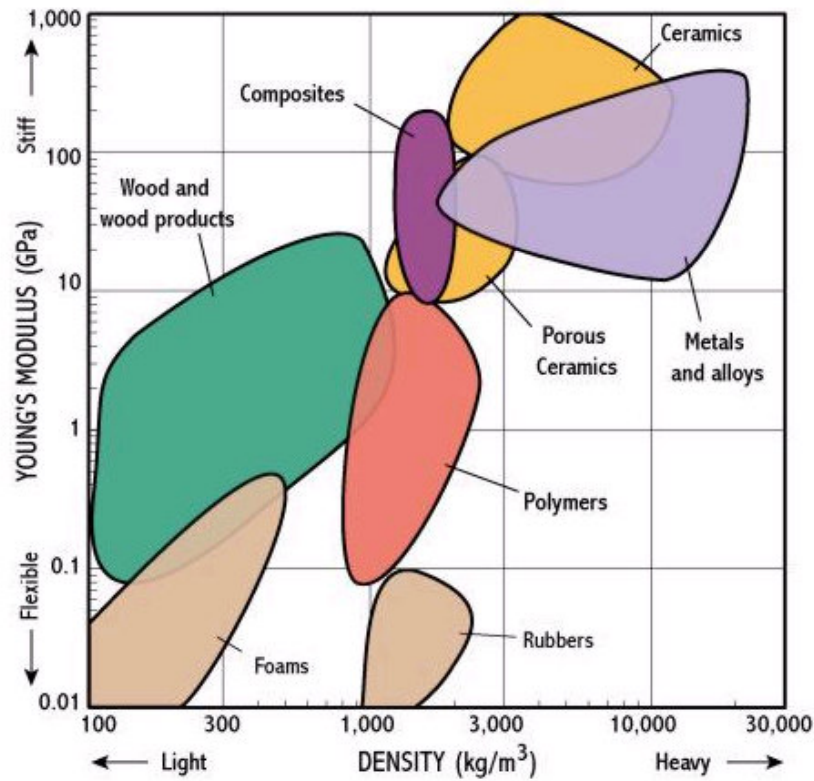


Compósitos cerâmicos

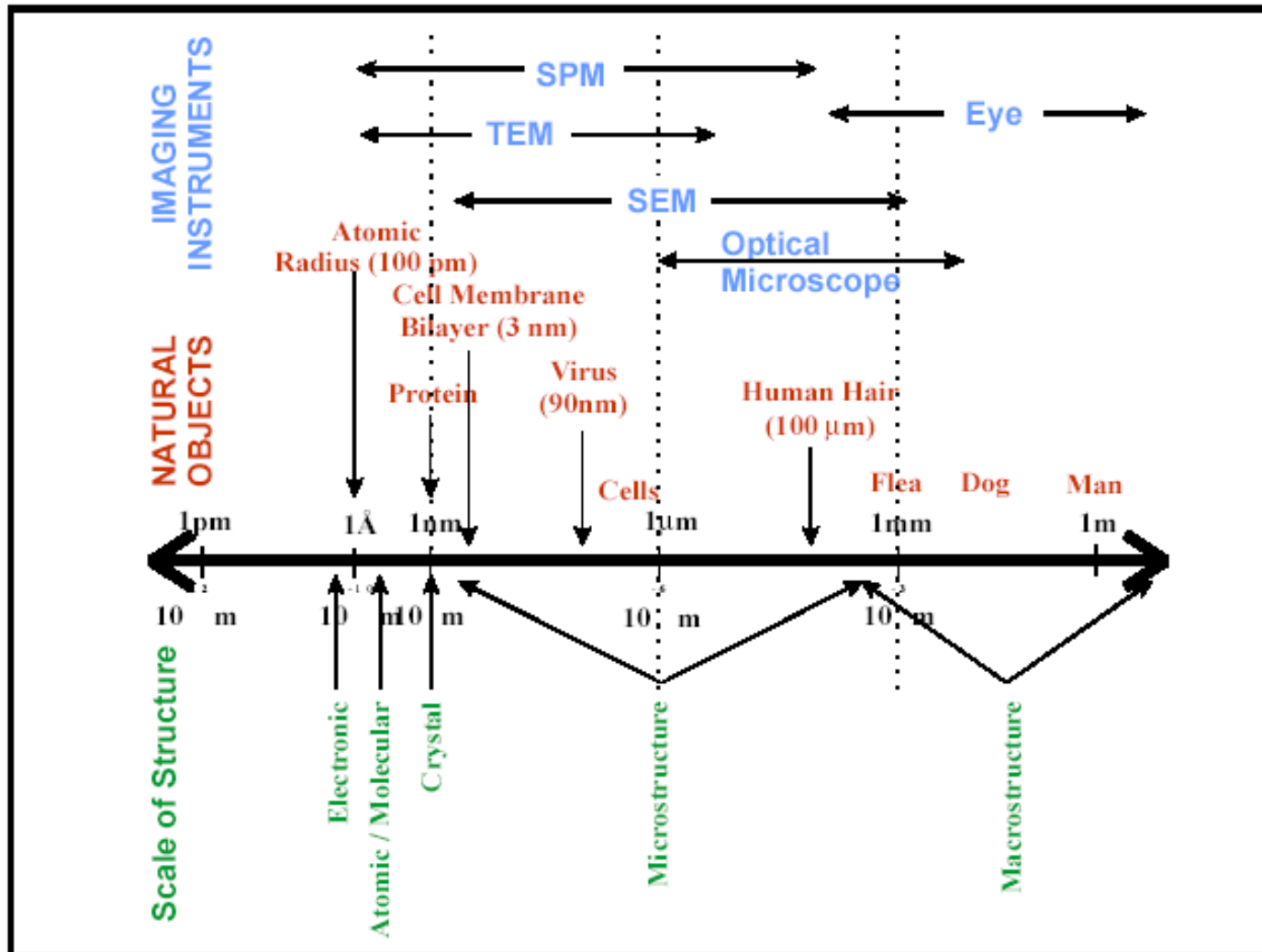
Compósitos cerâmicos típicos

Compósitos Cerâmicos	Componentes	Utilização
Fibras de vidro	Vidro+ polímeros	Estruturas
Metal duro	WC-Co	Ferramentas de corte
Osso	Hidrox + Colagénio	Substituição óssea

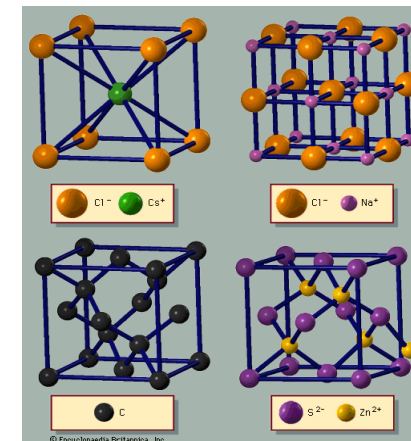
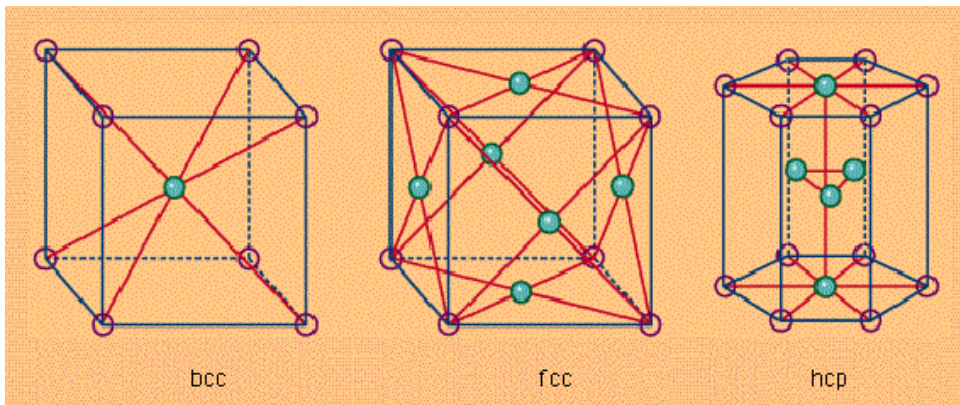
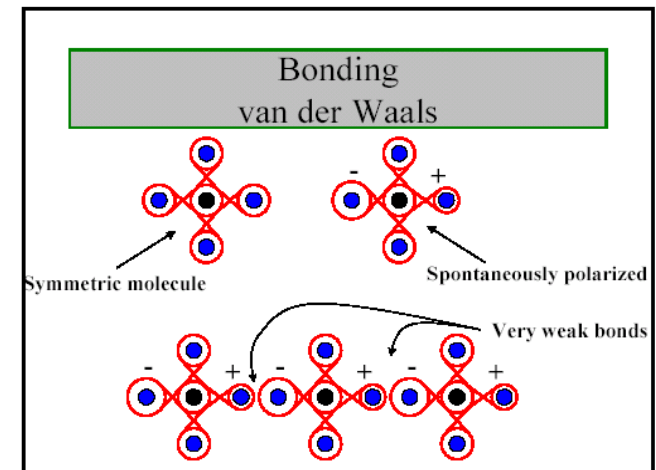
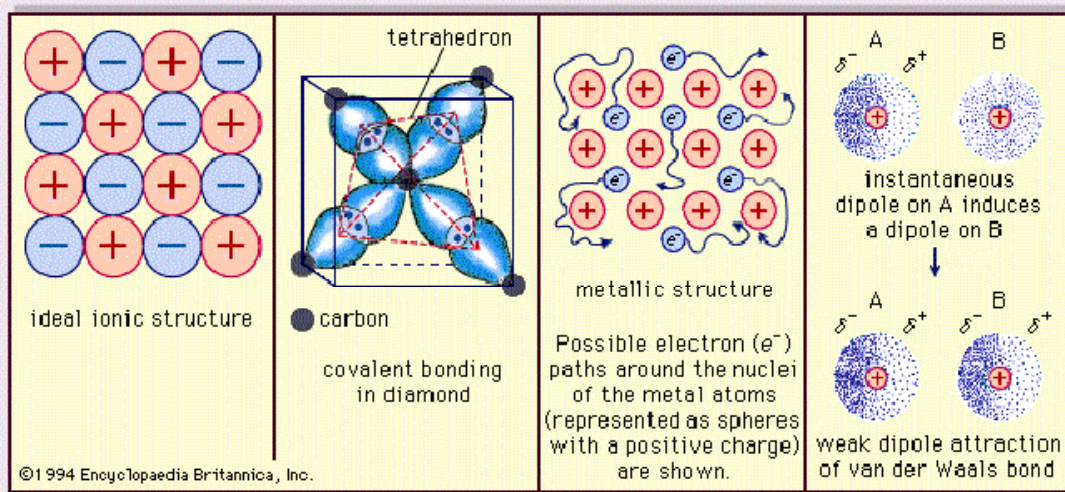
Propriedades



Escalas & Matéria



Estructuras cristalinas



Estruturas cristalinas

Bonding for Common Ceramics

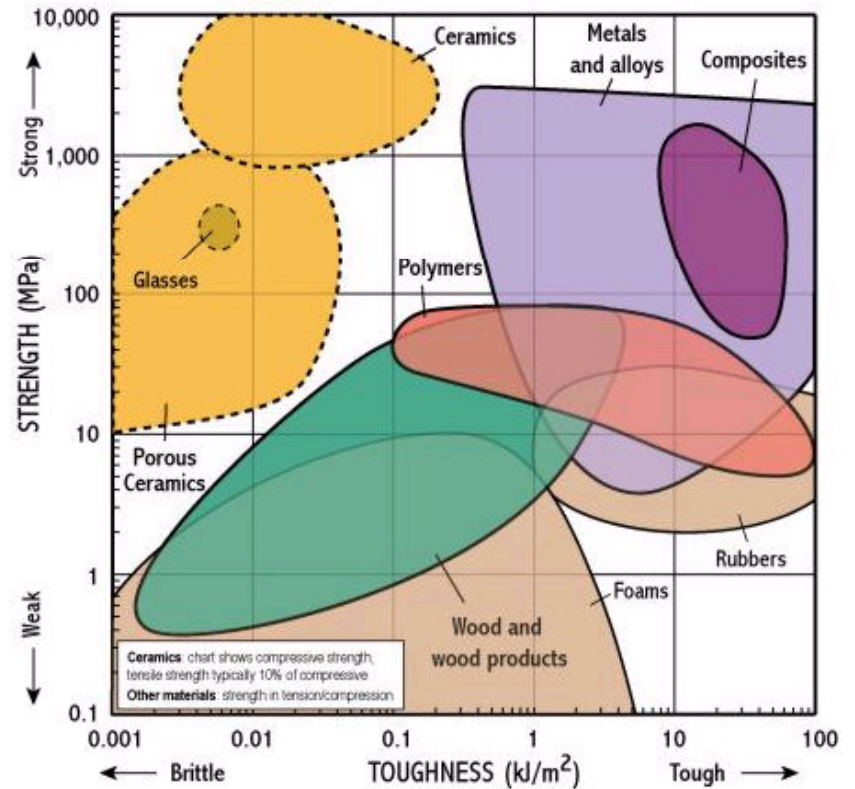
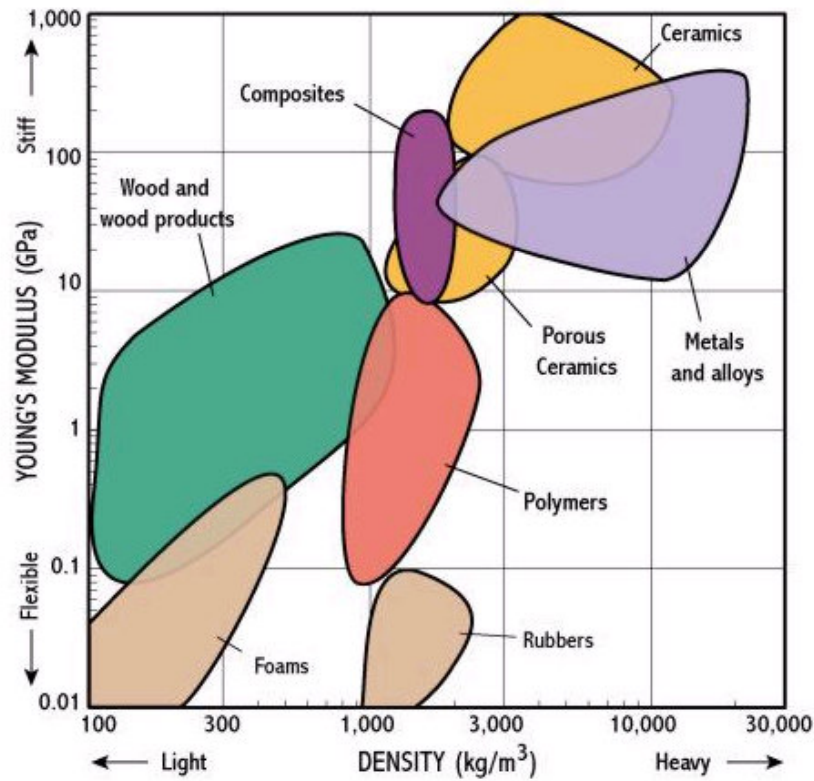
<i>Material</i>	<i>Percent Ionic Character</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

5

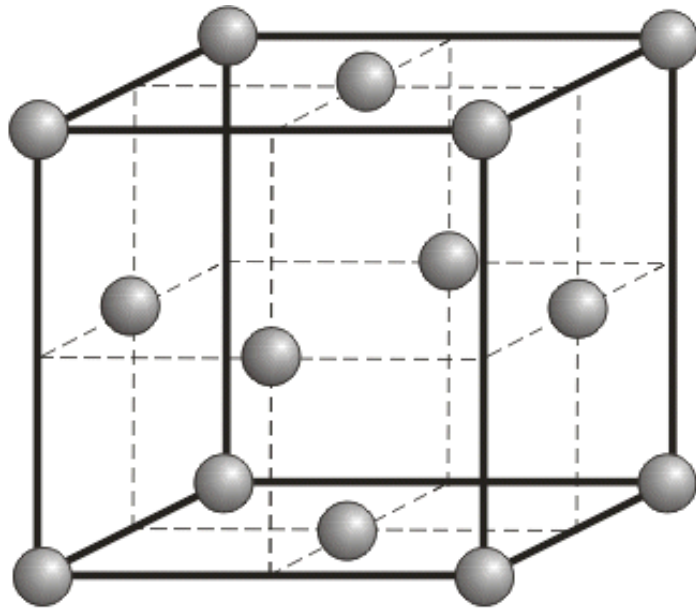
Bonding A Comparison

- Ionic 600 - 1600 kJ/mol
- Covalent 500 - 1250 kJ/mol
- Metallic 100 - 800 kJ/mol
- Van der Waals 2 - 30 kJ/mol
- Hydrogen ~10 kJ/mol

Propriedades

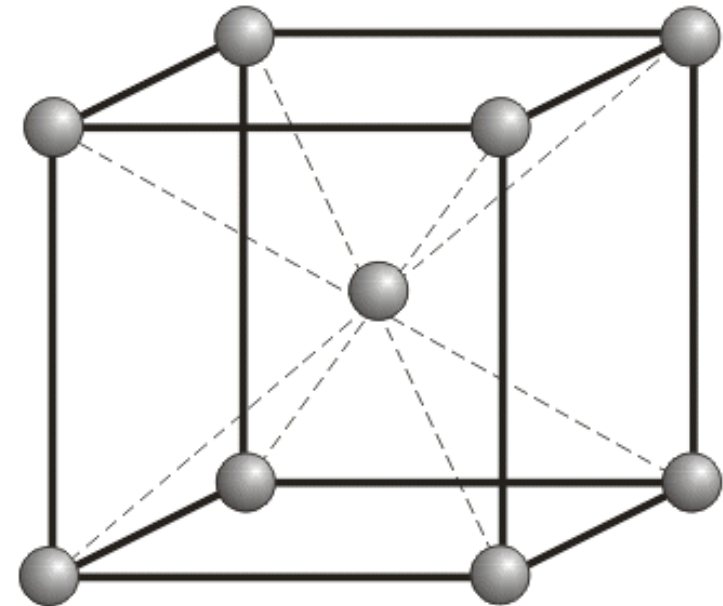


Estruturas FCC e BCC



FCC

4 Átomos por célula unitária

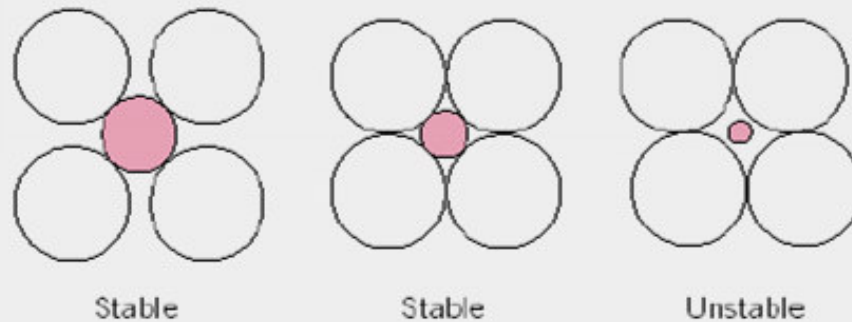


BCC

2 Átomos por célula unitária

Estruturas cristalinas

Atomic Configurations for Ionic Ceramics



- stable structures exist when anions surrounding a cation are all in contact with the cation
- this depends on the relative atomic radius of the anion and cation


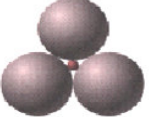
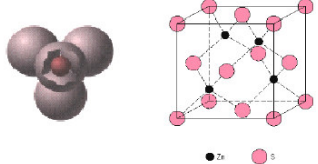
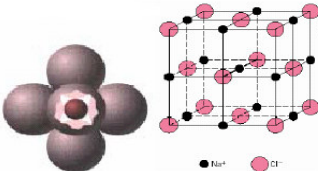
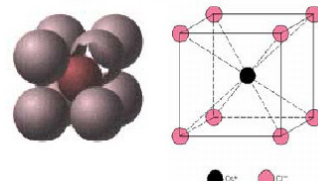
Número de Coordenação & Relação de raio

- **Número de coordenação (CN):** número de aniões que formam a vizinhança mais próxima de um catião central.
- **Relação de raio:** razão entre o raio do catião central e o raio dos aniões que o circundam:

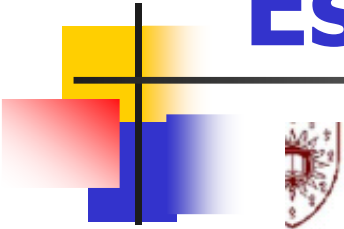
$$r \text{ catião} / R \text{ anião}$$

Chama-se **relação crítica (mínima) de raio** quando o catião contacta os aniões e estes contactam-se entre si.

Número de Coordenação & Relação de raio

Número de Coord. (CN)	Localização	Relação de raio	Representação
2	Linear	0-0,155	
3	Vért. Triângulo	0,155-0,225	
4	Vért. Tetraedro	0,225-0,414	
6	Vért. Octaedro	0,414-0,732	
8	Vért. Cubo	0,732-1,000	

Estrutura dos óxidos



Crystal Structures in Ceramics

Example: Cesium Chloride Structure

Ex: LiMg, AlNi, CsBr, TlBr

CsCl Structure:

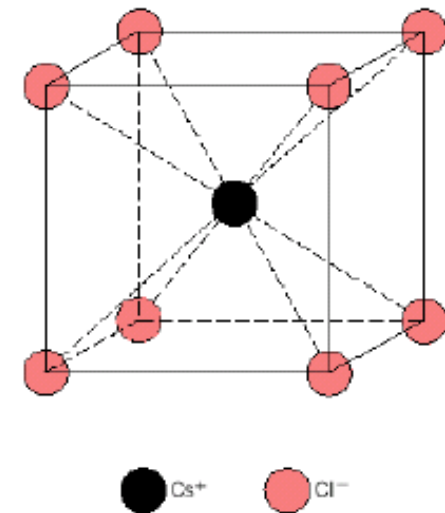
$$r_C = r_{Cs} = 0.170 \text{ nm}$$

$$r_A = r_{Cl} = 0.181 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow r_C / r_A = \dots\dots$$

From the table for stable geometries we see that

$$\text{C.N.} = \dots\dots$$



Conclusion: It is not only the **chemical formula** which determine the crystal structure but also the **Relative sizes** of the cations and anions.

Estrutura dos óxidos

Crystal Structures in Ceramics

Example: *Rock Salt Structure*

NaCl structure:

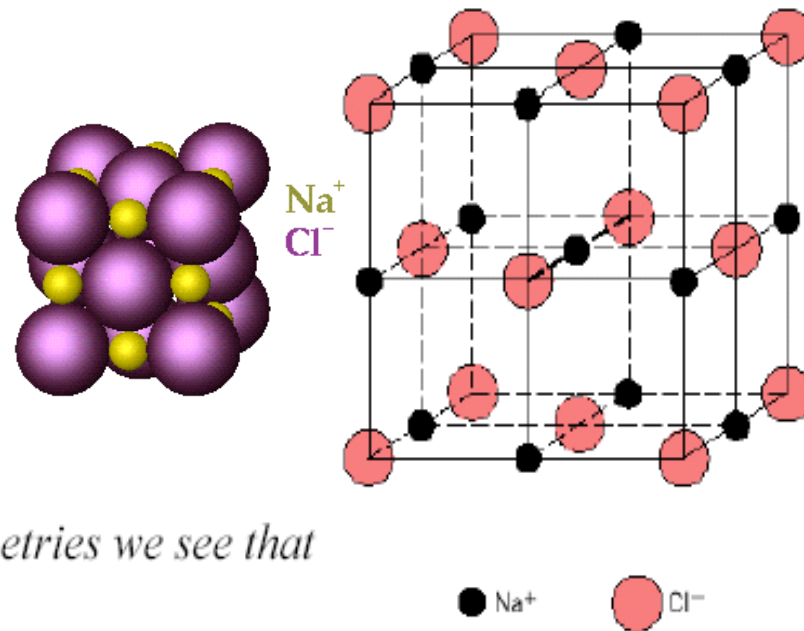
$$r_C = r_{Na} = 0.102 \text{ nm}$$

$$r_A = r_{Cl} = 0.181 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow r_C / r_A = \dots\dots\dots$$

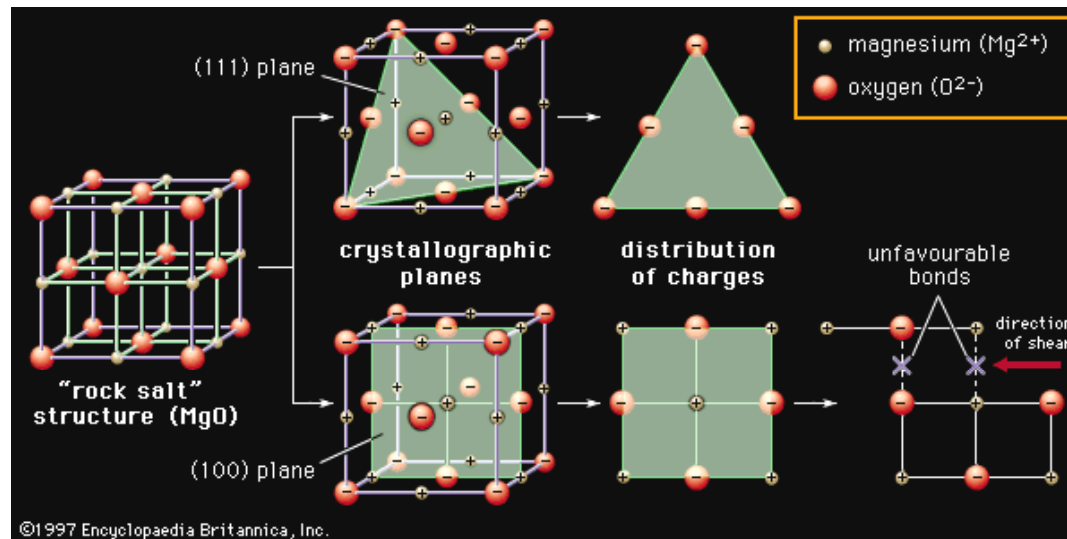
From the table for stable geometries we see that

$$\text{C.N.} = \dots\dots\dots$$

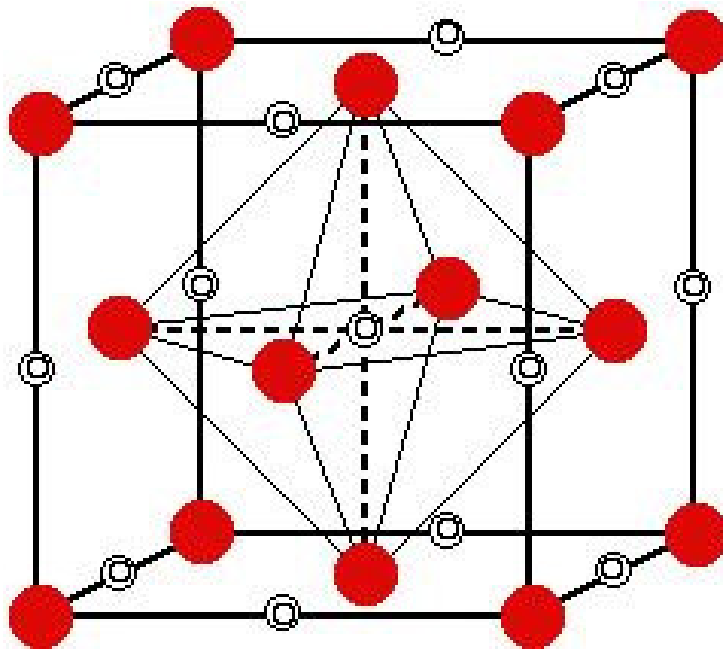


NaCl, MgO, LiF, FeO have this crystal structure **CaO**

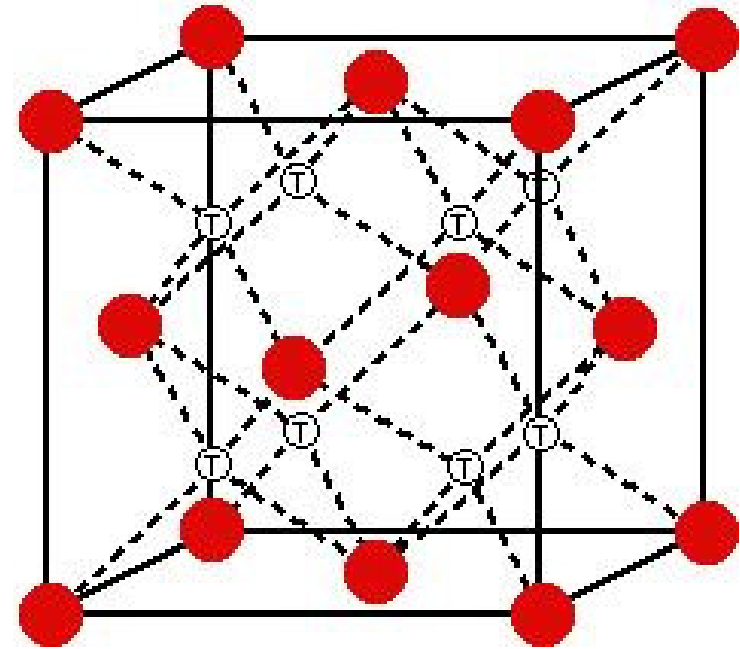
Estrutura dos óxidos



Interstícios Octaédricos & Tetraédricos

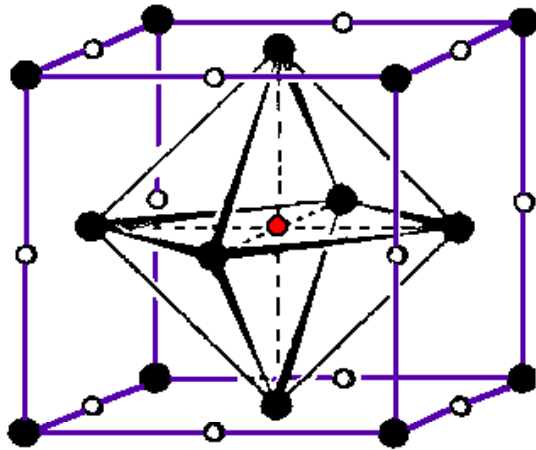


4 Interstícios octaédricos

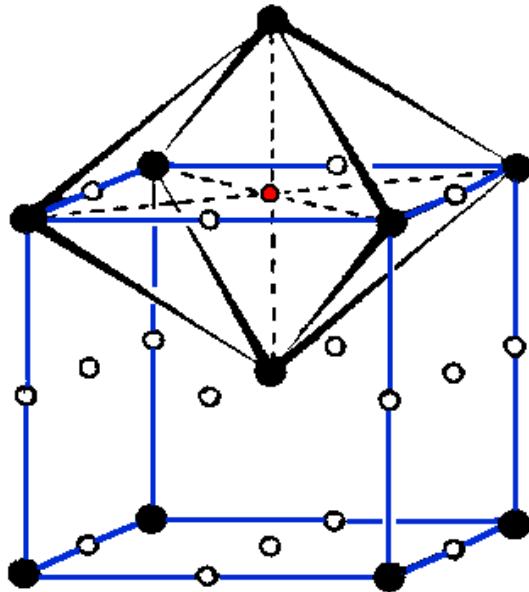


8 Interstícios tetraédricos

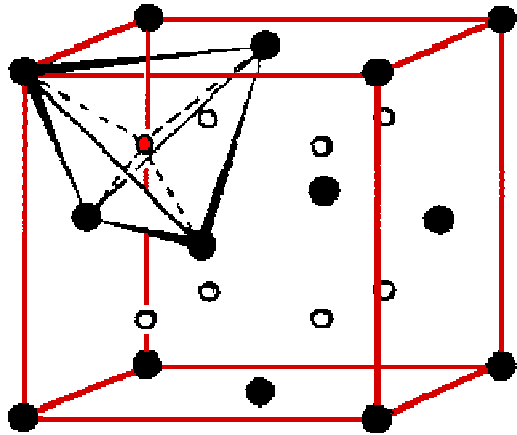
Intersticios octaédricos



4 Int. Oct: 1 centro + $\frac{1}{4}$ x 12 aristas
4 Átomos/célula; 1 Int. Oct. /1 Átomo

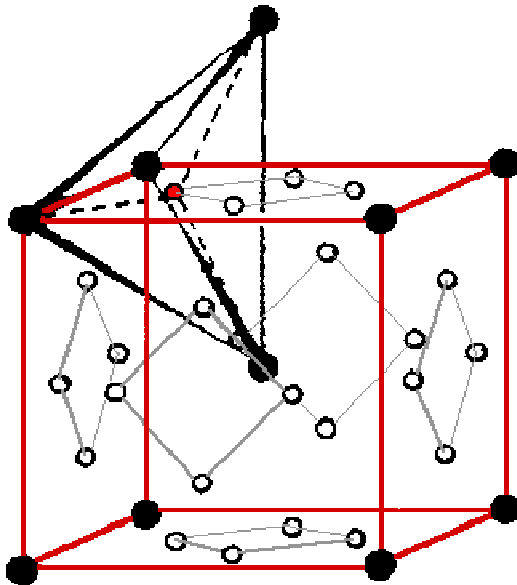


Interstícios tetraédricos

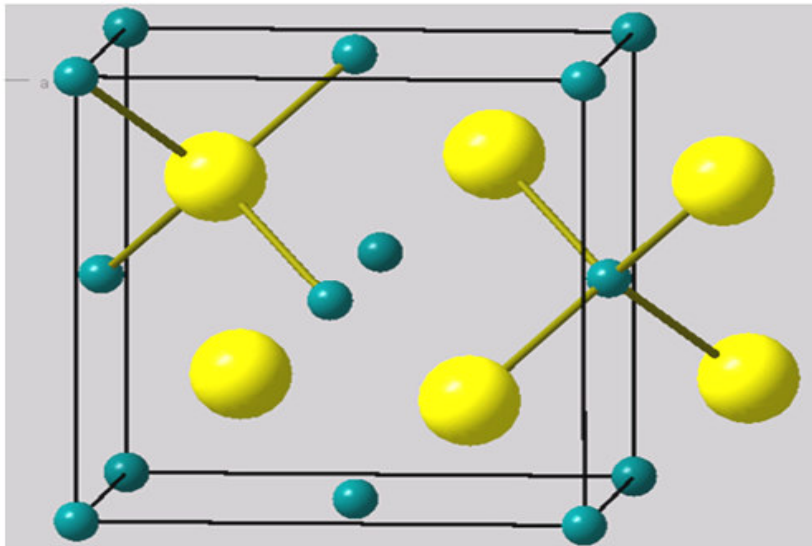


8 Interst. tetraéd. ; 4 Átomos/célula

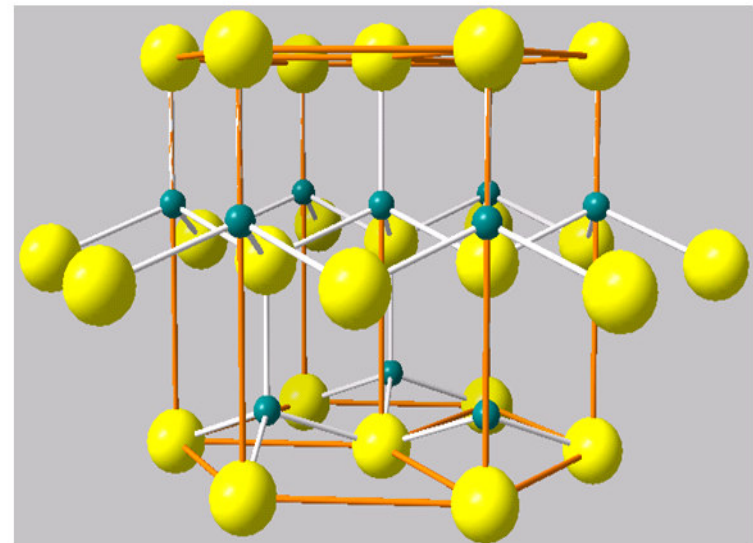
2 Interst. Tetraéd. / 1 Átomo



Estrutura de ZnS



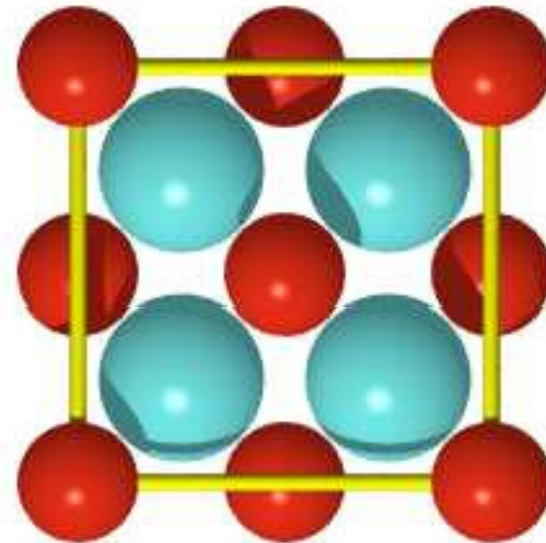
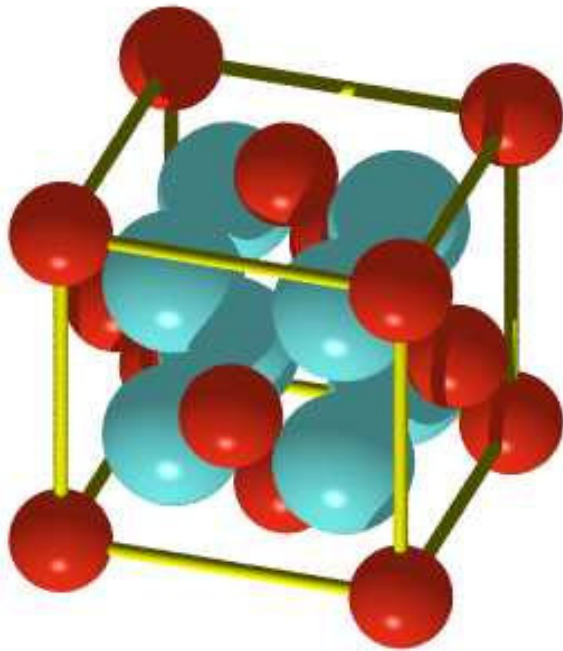
Estrutura da Blenda



Estrutura da Wurtzite

Semicondutores: CdS, InAs InSb, ZnSe

Estrutura de CaF_2



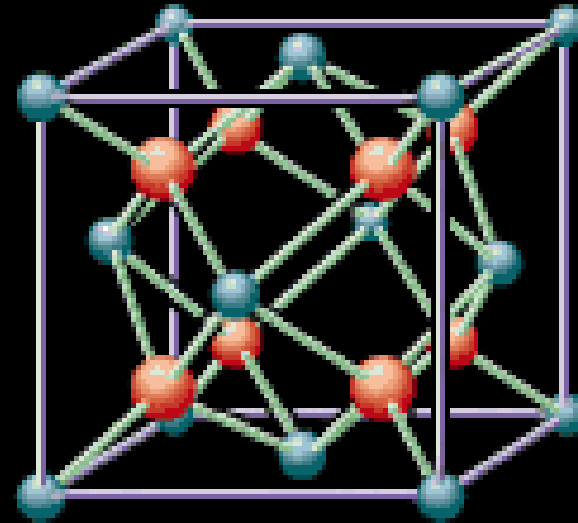
UO_2 , BaF_2 , ZrO_2 , PbMg_2

Anti-Fluorite: Na_2O , K_2O , Li_2O

Estrutura de UO_2

urania (UO_2)

- uranium (U^{4+})
- oxygen (O^{2-})



©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

Estrutura da Al_2O_3

6 Átomos Oxig por célula
6 Interstícios octaédricos
1 Interst octaéd / 1 Átomo
2/3 ocupados por Al^{3+}

Fórmula: Al_2O_3

