

# CERÂMICA FÍSICA



PMT-2200 Ciência dos Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais – EPUSP - 2010



# Estrutura Atômica

- Composição química nos materiais cerâmicos
  - Pode ser bastante complexa.
  - Nas Cerâmicas Tradicionais: óxidos de silício, alumínio, ferro, magnésio; alcalinos e outros alcalino terrosos podem estar presentes, da mesma forma que outros metais de transição.
  - Nas Cerâmicas Avançadas (de Alto Desempenho): não somente óxidos, mas também outros compostos tais como carbetos e nitretos.
- Tipos de ligação nos materiais cerâmicos
  - Caráter misto → iônico-covalente.
    - **Tem cátions e ânions**
  - Ligações geralmente fortes e relativamente direcionais (tanto mais direcionais, quanto maior o caráter covalente da ligação, uma vez que são as ligações covalentes que são direcionais).
  - É necessário obedecer a neutralidade elétrica.



# Microestrutura

- A microestrutura de produtos cerâmicos pode apresentar fases cristalinas, fases amorfas (vítreas) e poros, num mesmo corpo cerâmico (por exemplo, numa xícara de chá ou num tijolo),
- A estrutura cristalina das fases cerâmicas freqüentemente é mais complexa do que as estruturas cristalinas encontradas em materiais metálicos.
- Conhecimentos Básicos ( *pressupostos...* )
  - Princípios gerais de estrutura atômica e ligações químicas.
  - Princípios gerais de estrutura cristalina dos sólidos.
  - *Referência: Capítulos 2 e 3 - Callister, W.D. – Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução.*
- Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos
  - *Referência: Capítulo 1 - Chiang, Y.-M.; Birnie, D.P.; Kingery, W.D. - Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering.*  
*(biblioteca do PMT)*



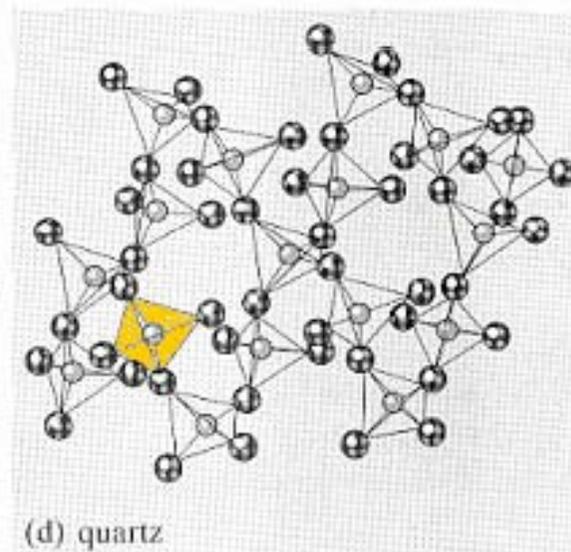
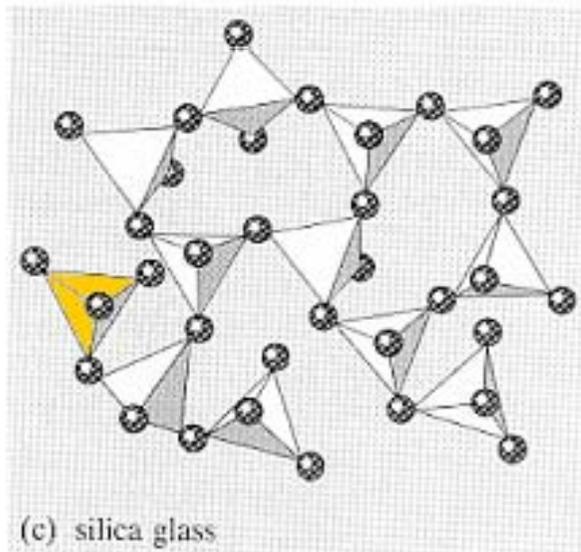
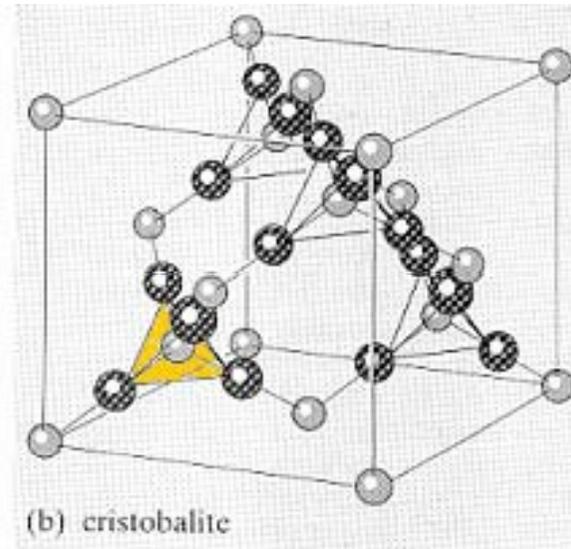
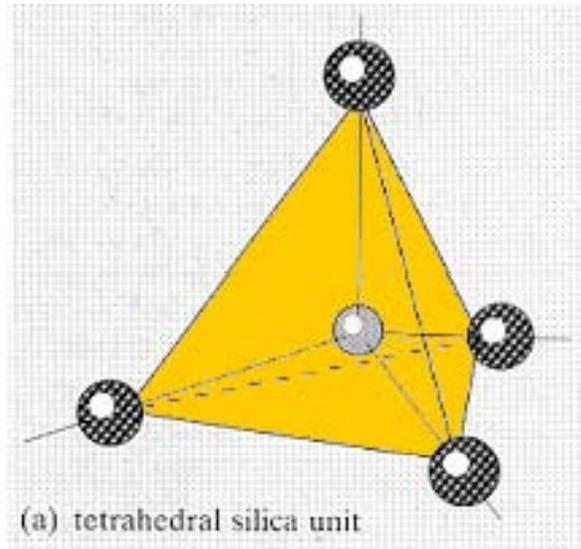
# Sólidos cristalinos e amorfos

- Segundo a distribuição espacial dos átomos, moléculas ou íons, os materiais sólidos podem ser classificados em:
  - **cristalinos**: compostos por átomos, moléculas ou íons arranjados de uma forma periódica em três dimensões. As posições ocupadas seguem uma ordenação que se repete para grandes distâncias atômicas (de longo alcance).
  - **amorfos**: compostos por átomos, moléculas ou íons que não apresentam uma ordenação de longo alcance. Podem, no entanto, apresentar ordenação de curto alcance.



# Sólidos Cristalinos e Sólidos Amorfos

*Estruturas  
da  
sílica*





## REGRAS DE PAULING - *Premissas*

- Baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de íons de diferentes tamanhos + estabilidade eletrostática.
- Íons são considerados esferas rígidas (uma *simplificação*).
- Raios iônicos variam com a valência e com o número de coordenação.



# REGRAS DE PAULING

---

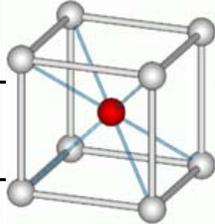
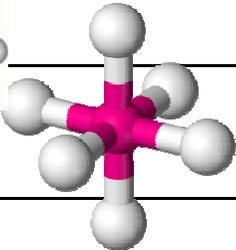
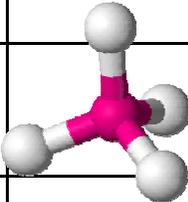
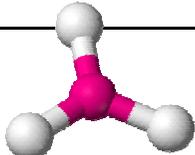
## REGRA 1

- CADA CÁTION SE COORDENARÁ COM UM POLIEDRO DE ÂNIONS, QUE POSSUIRÁ UM NÚMERO DE ÍONS DETERMINADO PELA RELAÇÃO ENTRE OS TAMANHOS DO CÁTION E DO ÂNION.



# Número de Coordenação

- Estrutura cristalina depende muito do número de coordenação: o número de vizinhos mais próximos, sejam eles íons ou átomos

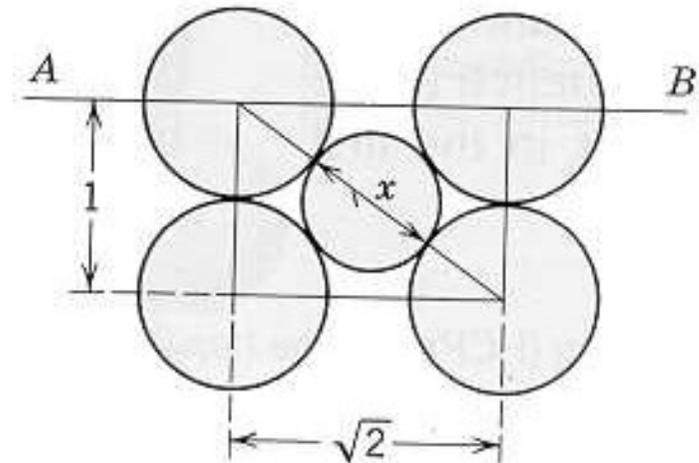
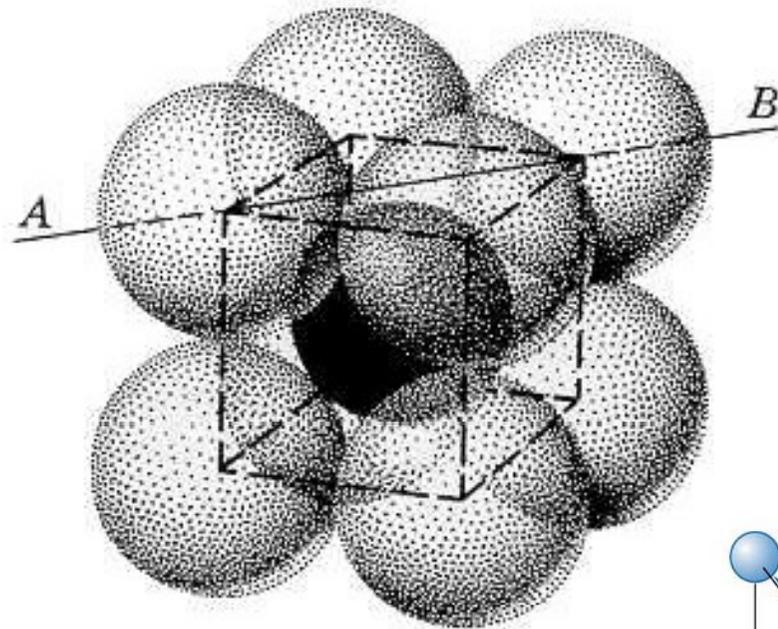
Número de coordenação	Disposição dos íons em torno do íon central	Faixa da relação raio do cátion / raio do ânion	Geometria de coordenação
8	Vértices de um cubo	$\geq 0,732$	
6	Vértices de um octaedro	$\geq 0,414$	
4	Vértices de um tetraedro	$\geq 0,225$	
3	Vértices de um triângulo	$\geq 0,155$	
2	Linear	$< 0,155$	

*Geralmente o cátion tem menor raio e ânion tem maior raio*

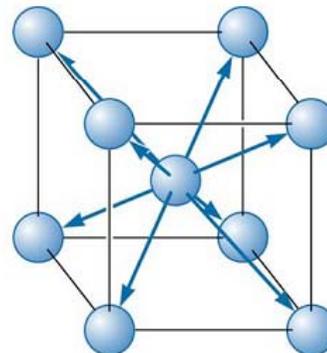


# Número de Coordenação

## Coordenação Cúbica (NC=8)



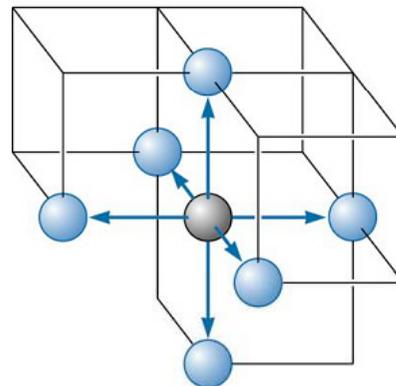
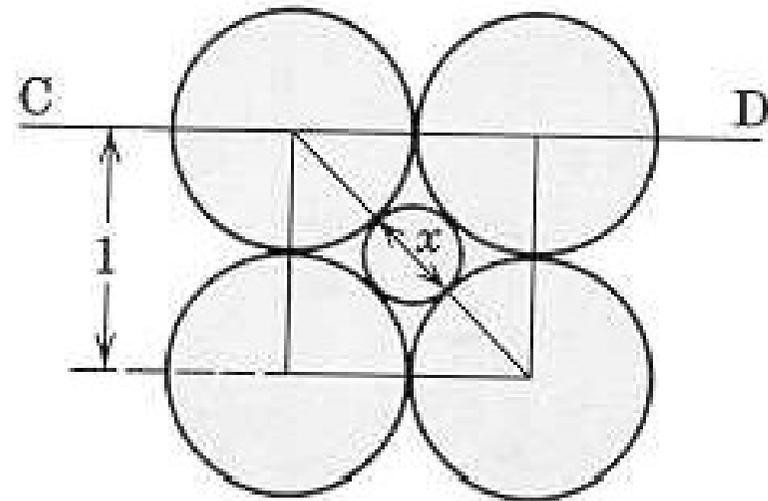
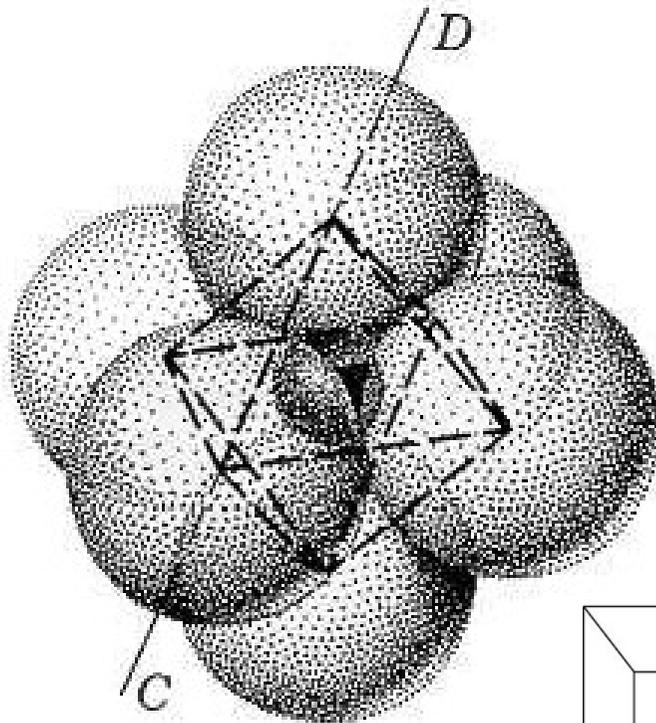
$$(1 + x)^2 = (1)^2 + (\sqrt{2})^2$$
$$1 + x = \sqrt{1 + 2} = 1.732$$
$$x = 0.732$$





# Número de Coordenação

## Coordenação Octaédrica (NC=6)

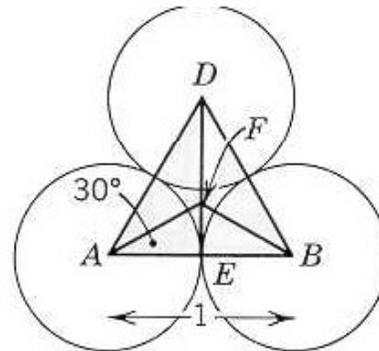
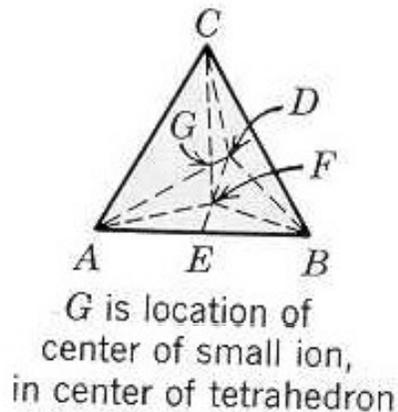
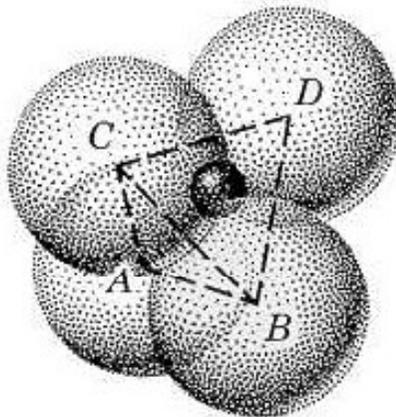


$$(1 + x)^2 = (1)^2 + (1)^2$$
$$1 + x = \sqrt{2} = 1.414$$
$$x = 0.414$$



# Número de Coordenação

## Coordenação Tetraédrica (NC=4)



In base triangle

$$\cos 30^\circ = \frac{AE}{AF}$$

$$\therefore AF = \frac{AE}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ}$$

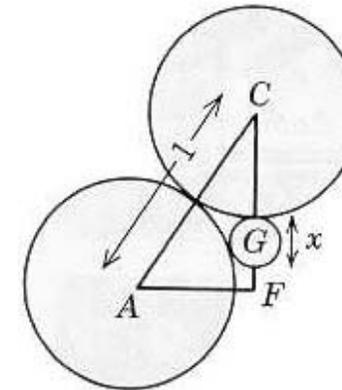
$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

In vertical triangle CAF

$$CF = \sqrt{AC^2 - AF^2} =$$

$$\sqrt{(1)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{3}}$$

$$\sqrt{\frac{2}{3}} = .81649$$



Also  $CG = \frac{3}{4} CF$ , because center of tetrahedron G is  $\frac{1}{4}$  up from the base.

Furthermore  $CG = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x = \frac{3}{4} \cdot .81649 = .6124$$

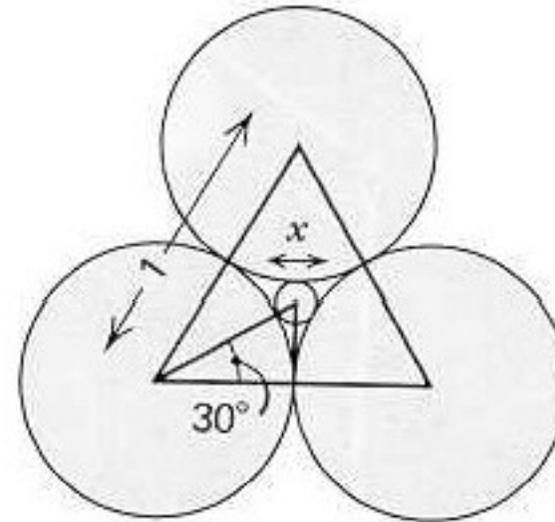
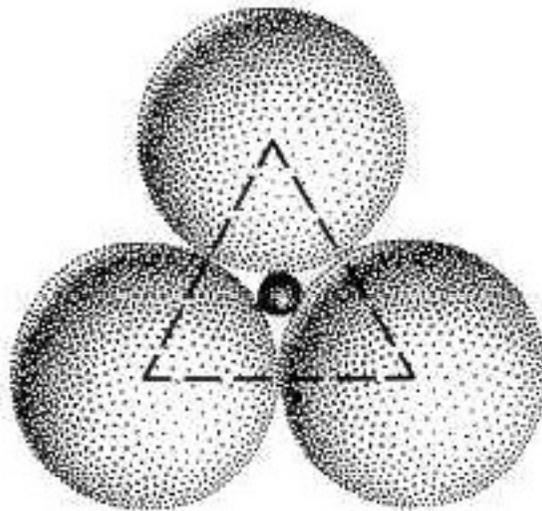
$$\therefore \frac{1}{2}x = .612 - .5 = .1124$$

$$x = 0.225$$



# Número de Coordenação

## Coordenação Triangular (NC=3)



$$\cos 30^\circ = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} x}$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} x = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{0.8660} = 0.5774$$

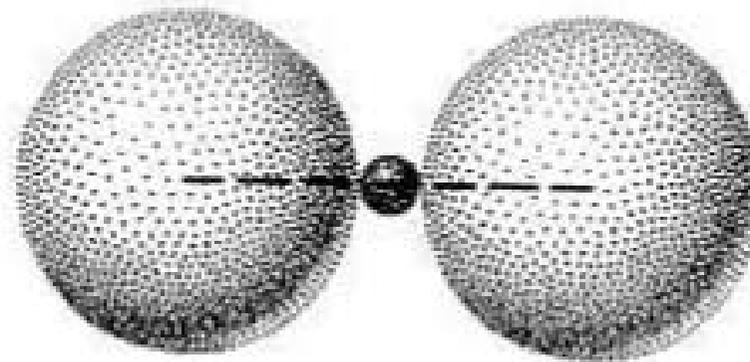
$$\frac{1}{2} x = 0.5774 - 0.50 = 0.0774$$

$$x = 0.155$$



# Número de Coordenação

## Coordenação Linear (NC=2)



Linear or 2-coordination of  $X$  ions about an  $A$  ion.  $R_A : R_X < 0.155$ .



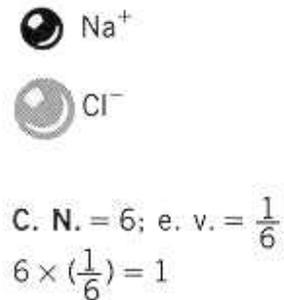
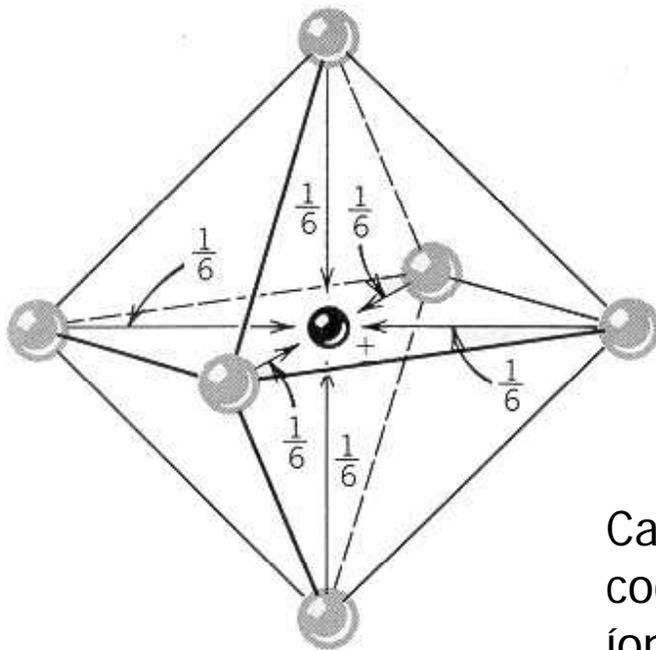
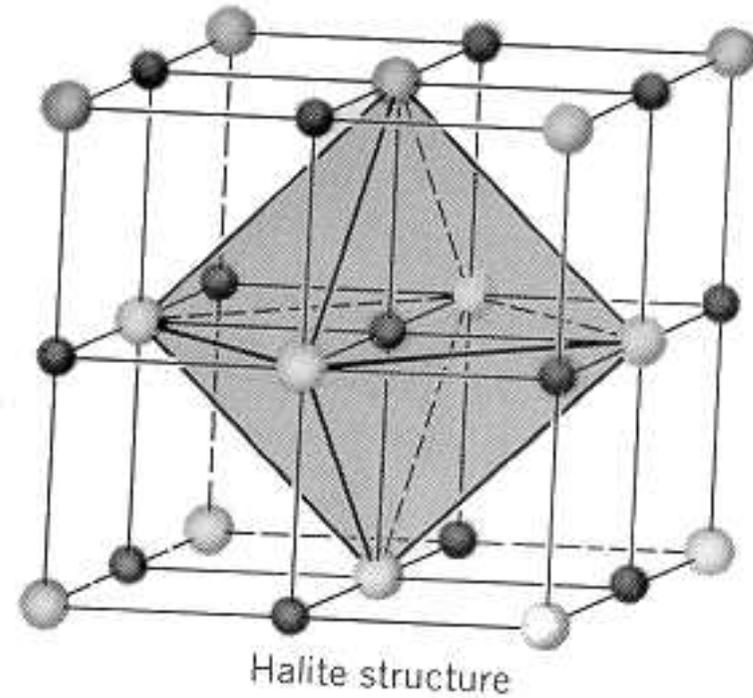
# REGRAS DE PAULING

## REGRA 2

- NUMA ESTRUTURA CRISTALINA ESTÁVEL, OS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO BÁSICOS SE ARRANJAM NAS TRÊS DIMENSÕES DE FORMA TAL A PRESERVAR A NEUTRALIDADE DE CARGA LOCAL.
- Contribuição de cada íon = valência do íon / NC



# REGRAS DE PAULING



*Estrutura do NaCl*

Cada Na<sup>+</sup> deve ser  
coordenado por 6  
íons Cl<sup>-</sup>



# REGRAS DE PAULING

---

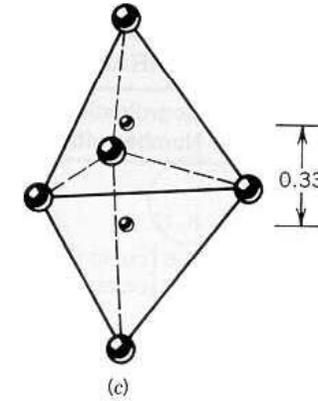
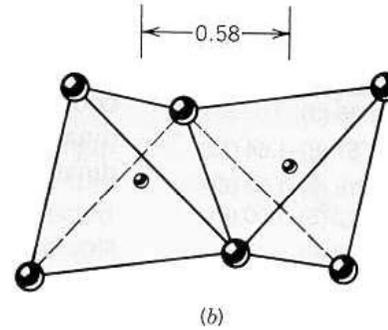
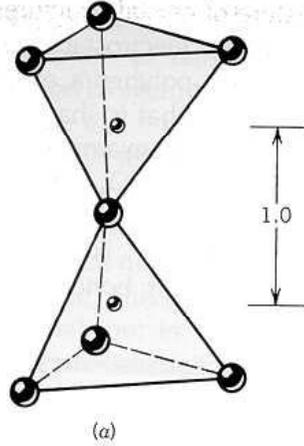
## REGRA 3

- OS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO "PREFEREM", EM ORDEM DE ESTABILIDADE, COMPARTILHAR VÉRTICES A COMPARTILHAR ARESTAS, E COMPARTILHAR ARESTAS A COMPARTILHAR FACES INTEIRAS.



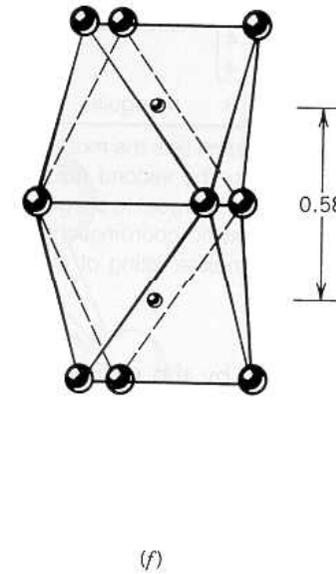
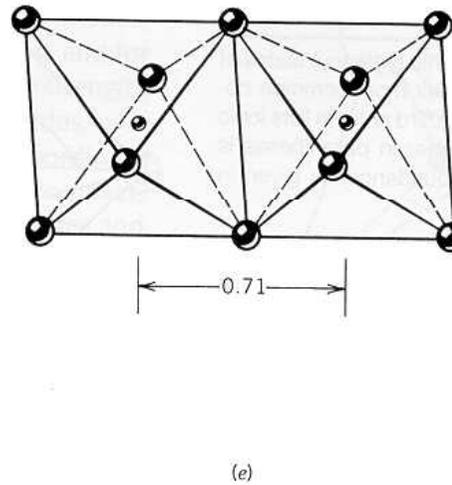
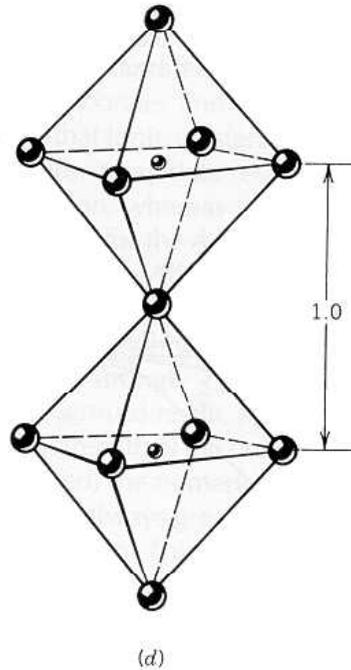
# REGRAS DE PAULING

Coordenação tetraédrica



● cation  
● anion

Coordenação octaédrica





# REGRAS DE PAULING

---

## REGRA 4

- A REGRA 3 TORNA-SE MAIS IMPORTANTE QUANTO MENOR É O NÚMERO DE COORDENAÇÃO E MAIS ELEVADA É A VALÊNCIA DO CÁTION (*maximizar separação entre os cátions*)

## REGRA 5

- ESTRUTURAS SIMPLES SÃO SEMPRE PREFERIDAS EM RELAÇÃO A ESTRUTURAS MAIS COMPLICADAS. O número de tipos de “constituintes” diferentes num cristal tende a ser pequeno.



# Aplicação das Regras de Pauling

- QUEM É O MAIOR : CÁTION OU ÂNION?
- SE O ÂNION É O MAIOR ( *o mais comum* ), SUPÕE-SE UM ARRANJO COMPACTO DE ÂNIONS, COM OS CÁTIONS NOS INTERSTÍCIOS.
- A RELAÇÃO ENTRE OS RAIOS IÔNICOS VAI INDICAR QUAIS SERÃO AS POSIÇÕES OCUPADAS (*as mais comuns são as tetraédricas e as octaédricas*).



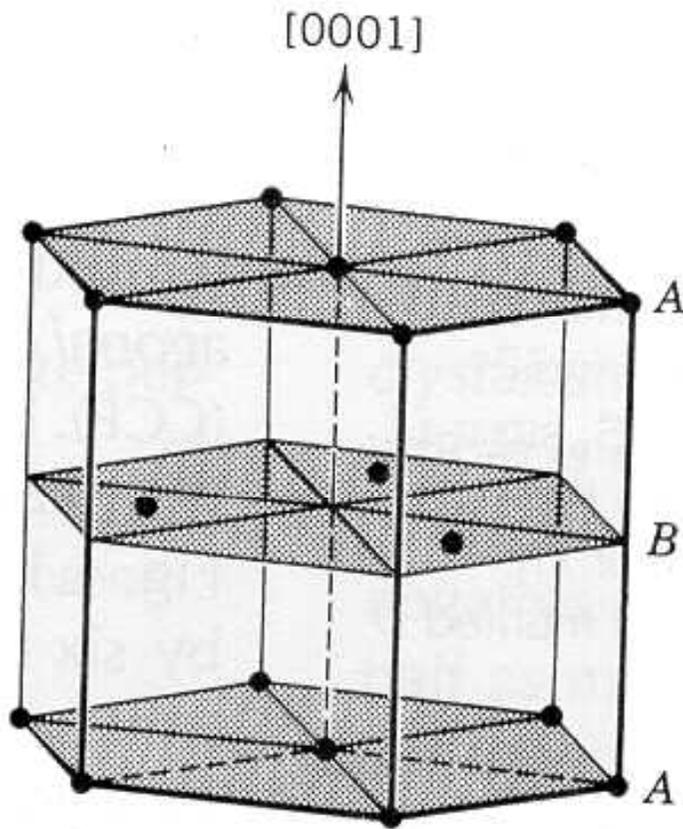
## Estruturas Cristalinas mais Comuns

---

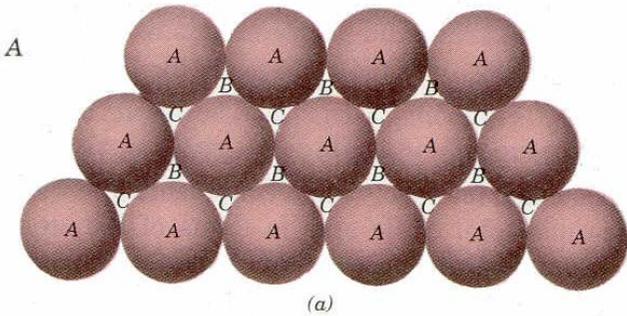
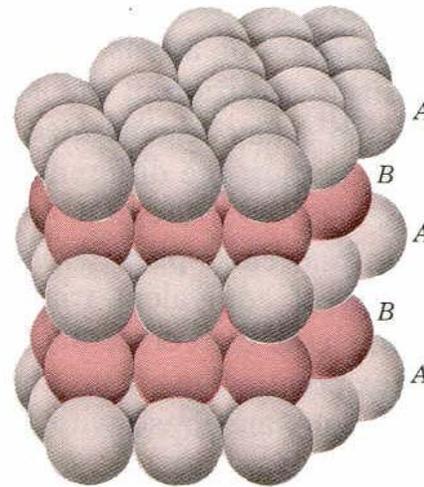
- Parte significativa dos compostos cristalinos que formam as cerâmicas se apresentam em estruturas baseadas no empacotamento compacto de ao menos um dos elementos que os compõem.
- Os empacotamentos
  - CFC (*em inglês FCC*);
  - HC (*em inglês HCP*).



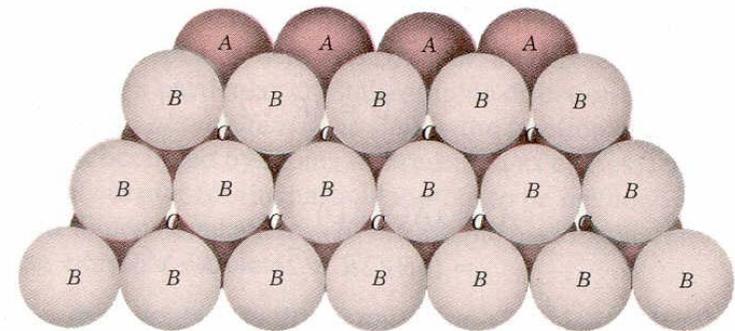
# Empacotamento HC (HCP)



Hexagonal close-packed (HCP)



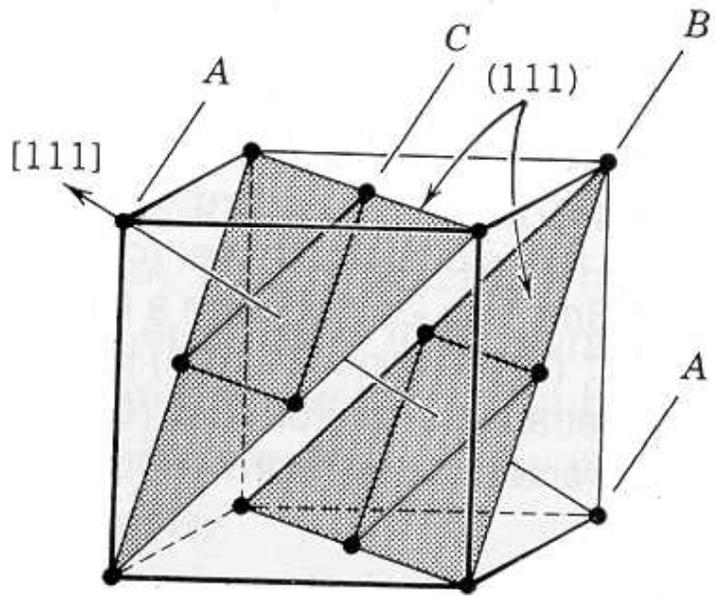
(a)



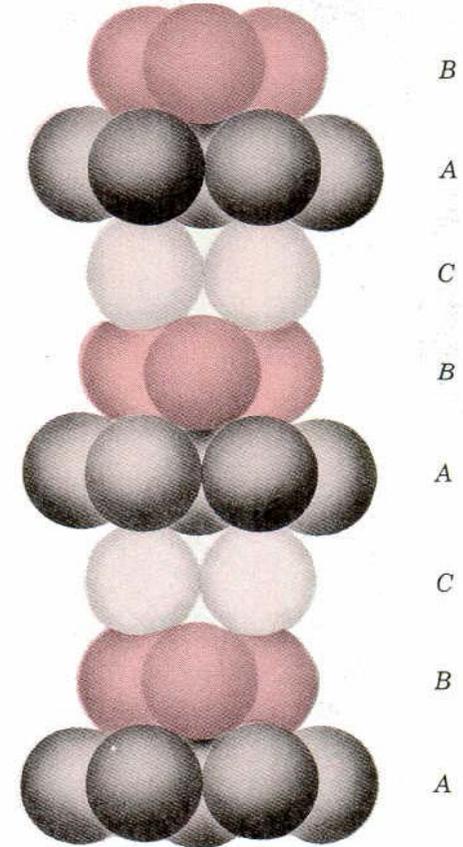
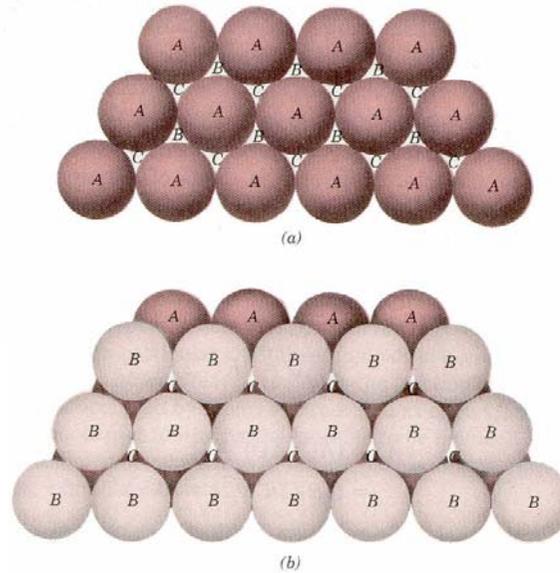
(b)



# Empacotamento CFC (FCC)



Cubic close-packed (CCP)



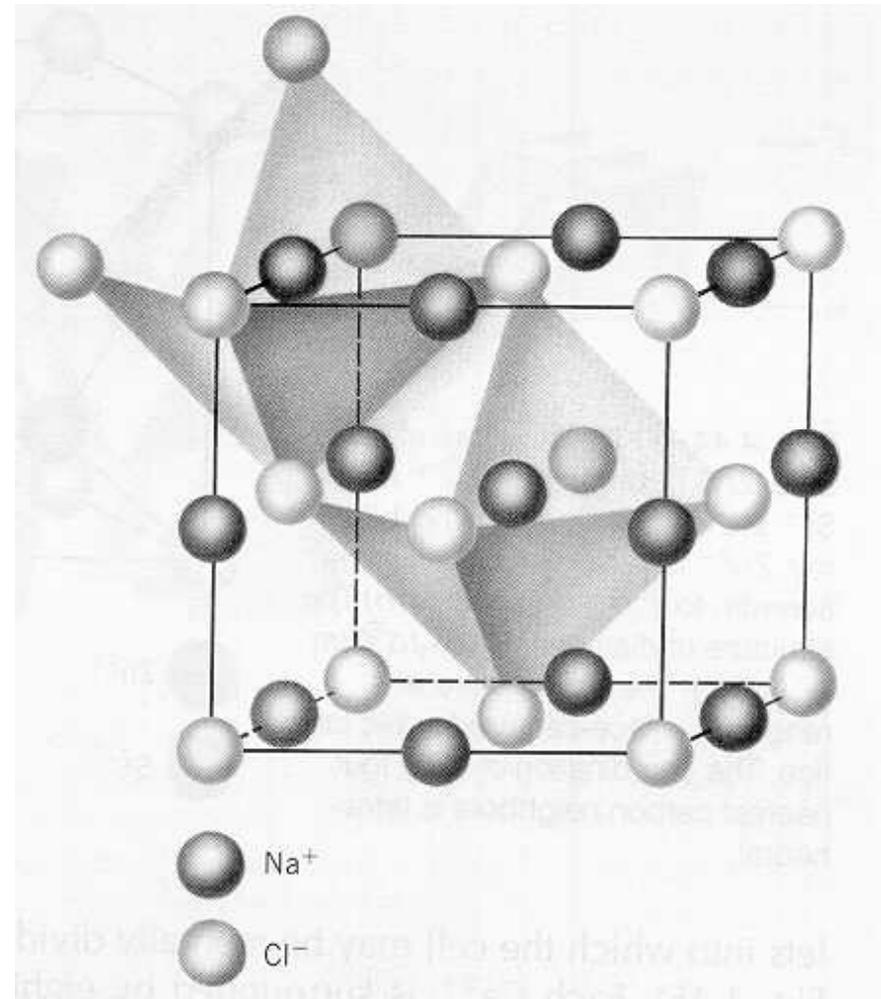


## Exercício 1

**Demonstre, com base na figura abaixo, que o número de interstícios octaédricos por célula unitária é igual ao número de sítios aniônicos, na estrutura CFC.**

**Quais as estequiometrias dos compostos que podem ter essa estrutura?**

**Qual a razão de raios iônicos que favorece esses compostos?**





## Exercício 2

- **Calcule a densidade do composto FeO supondo-o estequiométrico e sabendo que sua estrutura cristalina é igual à do sal de cozinha**
- **Dados:**
- **Raio iônico do  $\text{Fe}^{2+}$  = 0,077 nm**
- **Raio iônico do  $\text{O}^{2-}$  = 0,14 nm.**
- Dados: Fe=55,8 g/mol
- O=16 g/mol



## É possível prever a estrutura cristalina de um composto?

- Se o cátion é menor do que o ânion, o que frequentemente é o caso, podemos deduzir que ocorrerá um empacotamento compacto (CFC ou HC) de ânions.
- A relação (raio do cátion / raio do ânion) nos ajuda a decidir quais posições intersticiais serão ocupadas; as mais comuns de serem ocupadas são as posições octaédricas e tetraédricas.
- A seguir, tendo em mente a relação existente entre o número de posições intersticiais disponíveis nos empacotamentos CFC e HC, devemos examinar a estequiometria do composto.
  - Por exemplo, num óxido metálico do tipo MO, temos uma relação estequiométrica 1:1 entre cátion (M) e ânion (O). Como a relação entre posições nos empacotamentos compactos e posições intersticiais octaédricas também é 1:1, caso a relação entre os raios for favorável à coordenação octaédrica, essa será a preferida, e todas as posições intersticiais octaédricas serão ocupadas.

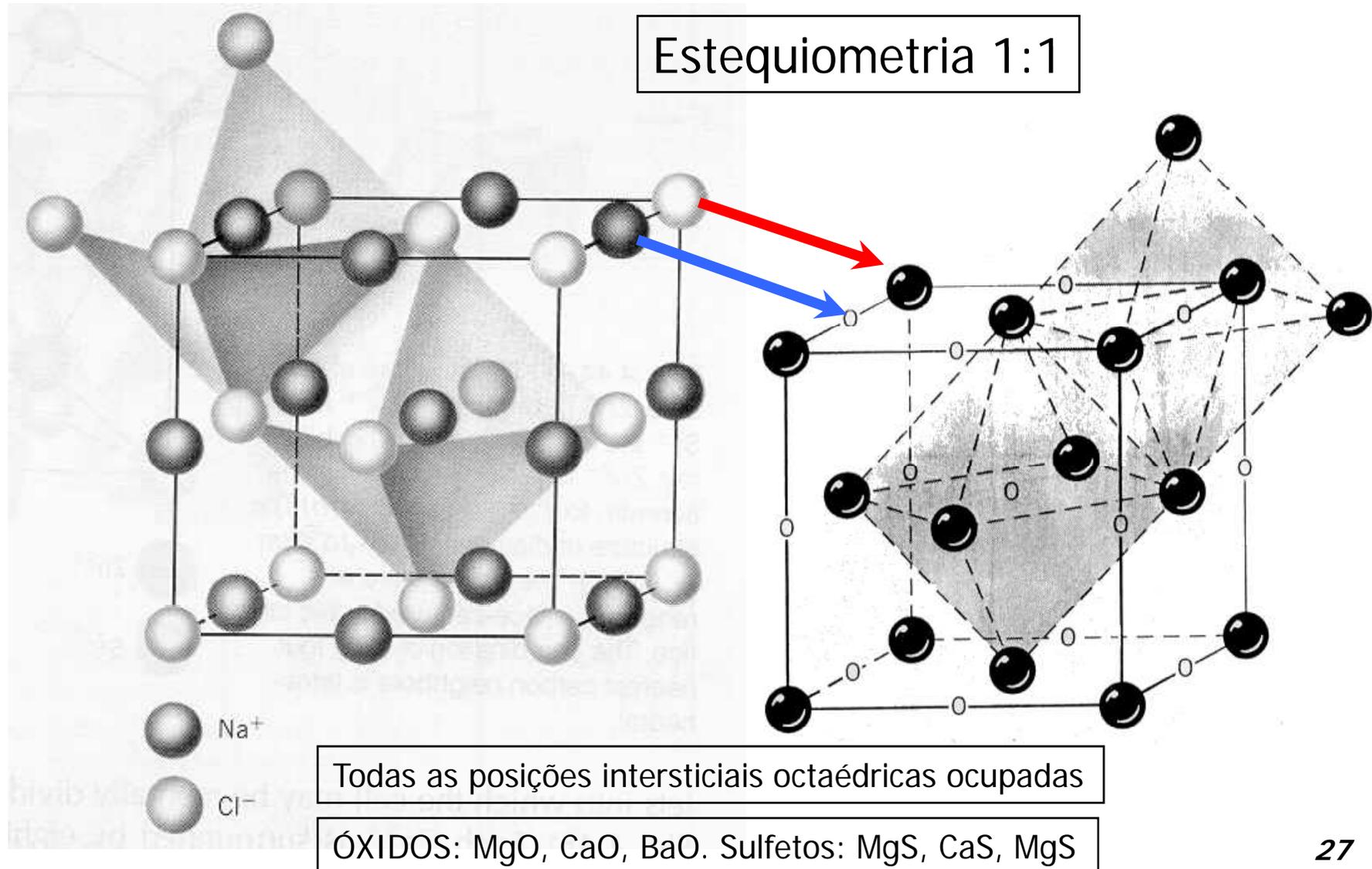


## É possível prever a estrutura cristalina de um composto?

- ... devemos examinar a estequiometria do composto.
  - Ainda o exemplo do óxido metálico do tipo MO: se, no entanto, a relação entre os raios for favorável a uma coordenação tetraédrica, somente metade das posições intersticiais tetraédricas será ocupada para respeitar a estequiometria, uma vez que a relação entre posições nos empacotamentos compactos e posições intersticiais tetraédricas também é 1:2.
- No caso de não haver a ocupação de todas as posições intersticiais disponíveis, todas as posições que serão “preenchidas” devem ser ocupadas de forma a maximizar a separação entre os cátions, devido à repulsão eletrostática.



# Exemplo: SAL DE ROCHA (NaCl), baseada em CFC





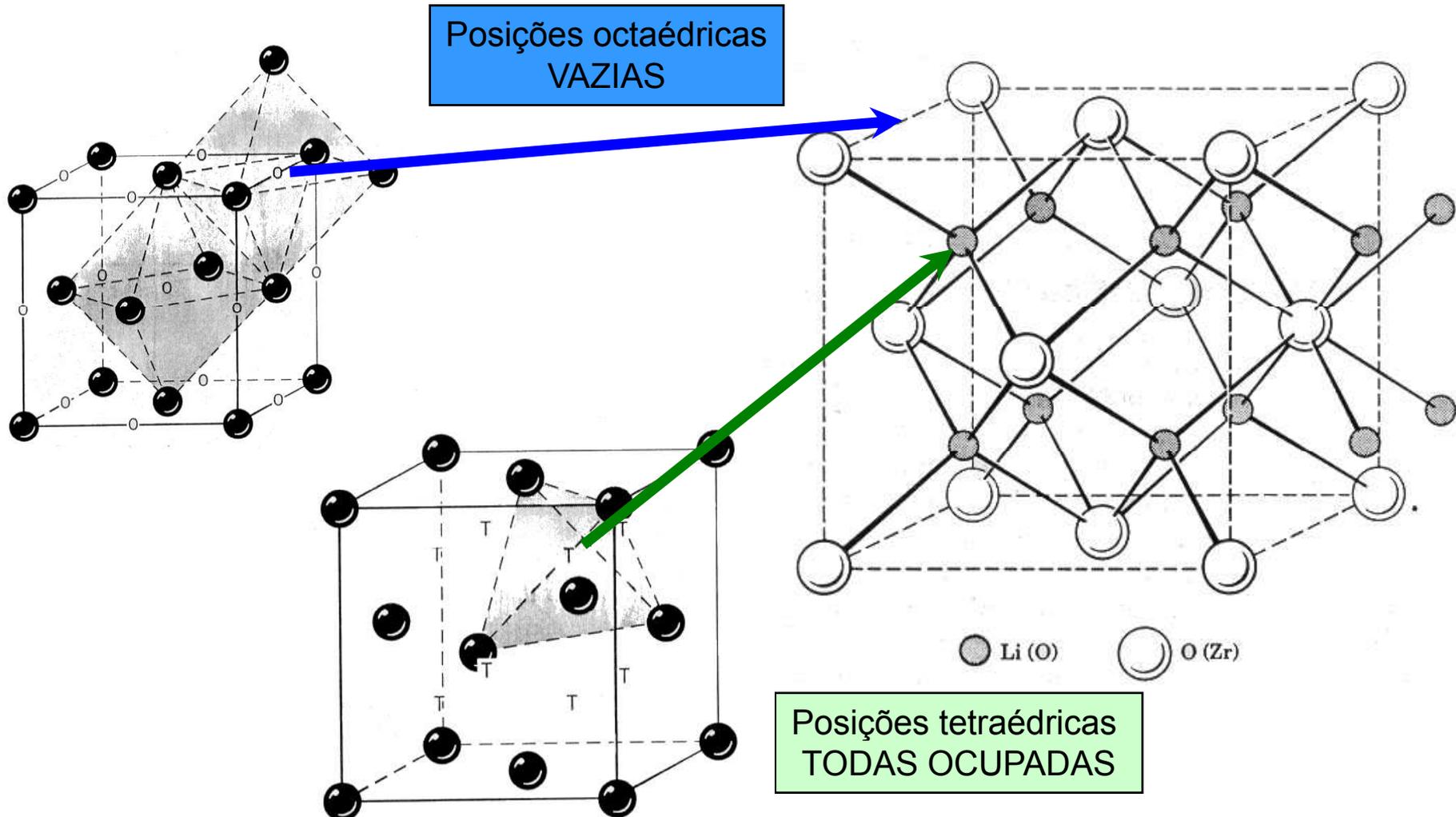
## Compostos tipo FLUORITA ( $M_2X$ )

- Compostos baseados no empacotamento CFC
- posições tetraédricas ocupadas; posições octaédricas vazias
- Fluorita : ânions nas posições tetraédricas, e cátions formando empacotamento CFC; Antifluorita : posições dos íons invertidas → posições com coordenações diferentes.  
Fluorita: NC cátion=8; NC ânion=4



# Compostos tipo FLUORITA e ANTI-FLUORITA ( $M_2X$ )

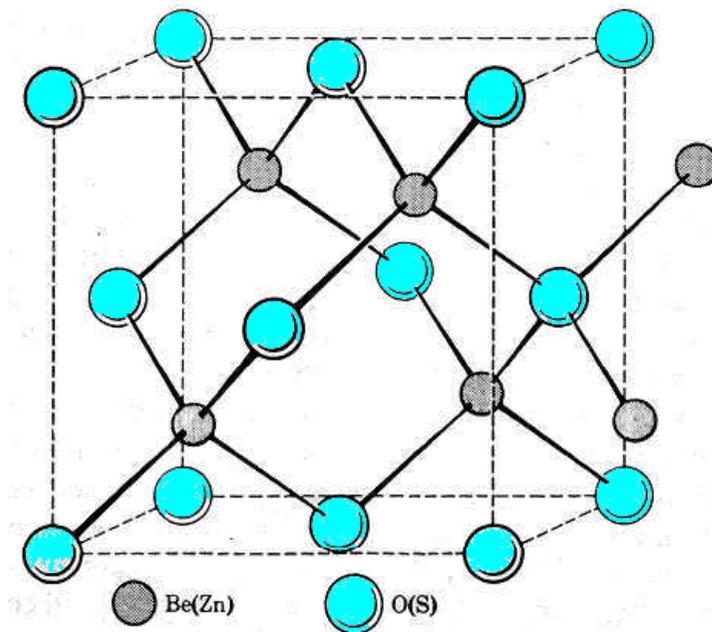
$Li_2O$  : *antifluorita* ;  $ZrO_2$  : *fluorita* )





## Blenda de Zinco (MX)

- Cátions ocupam apenas a metade das posições tetraédricas → cátions pequenos se “sentem melhor” em coordenação tetraédrica
- Cátions e ânions tem coordenação tetraédrica

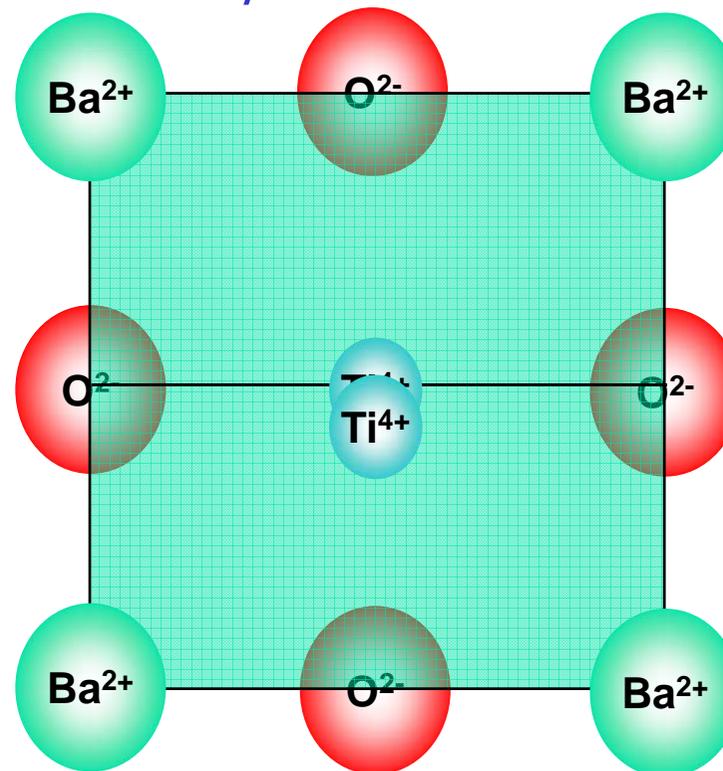




# Polimorfismo

- **POLIMORFISMO DE EMPACOTAMENTO:** transformações entre as fases podem ocorrer simplesmente através de deslocamentos de átomos (= *displacive transformations*).
- Fases polimorfas podem apresentar simetria cristalina diferente e diferenças entre distâncias interatômicas e entre planos cristalinos, **MAS fases polimorfas tem sempre a mesma coordenação de cátions e de ânions.**

Titanato de  
Bário -  
 $\text{BaTiO}_3$

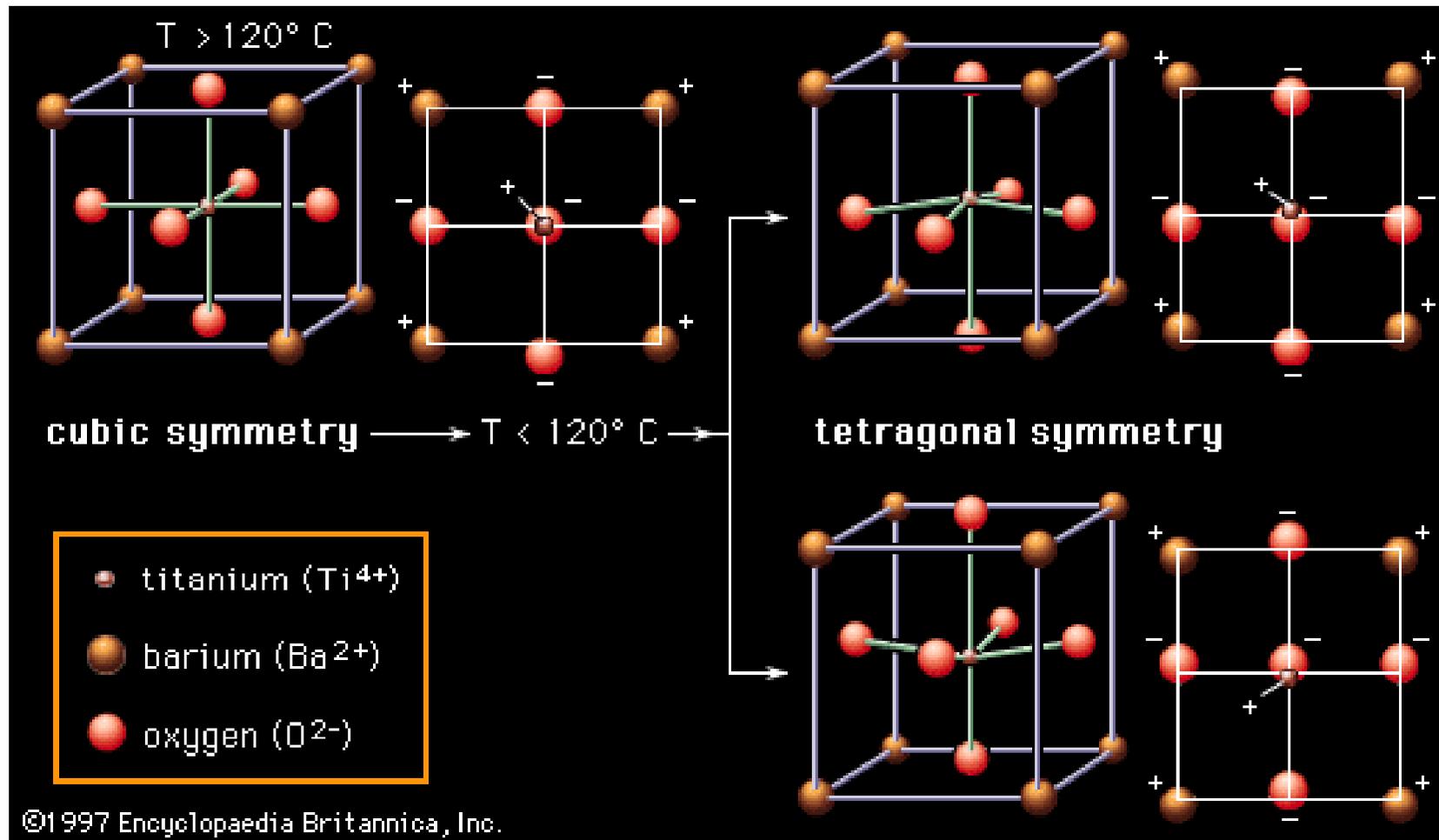


Cúbico ( $T > 120^\circ \text{C}$ )  
Tetragonal ( $T < 120^\circ \text{C}$ )



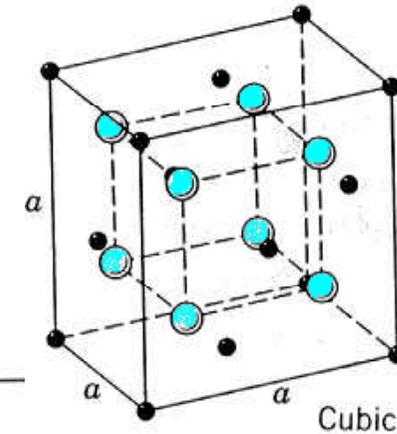
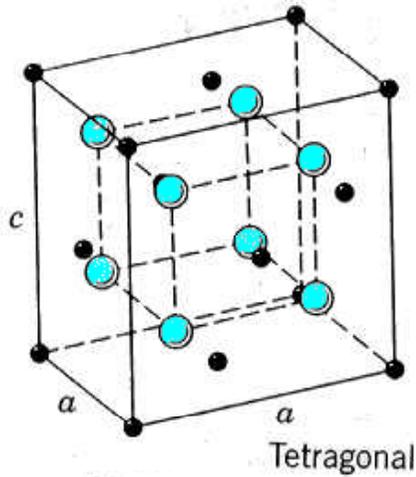
# Polimorfismo

## Titanato de Bário - $\text{BaTiO}_3$



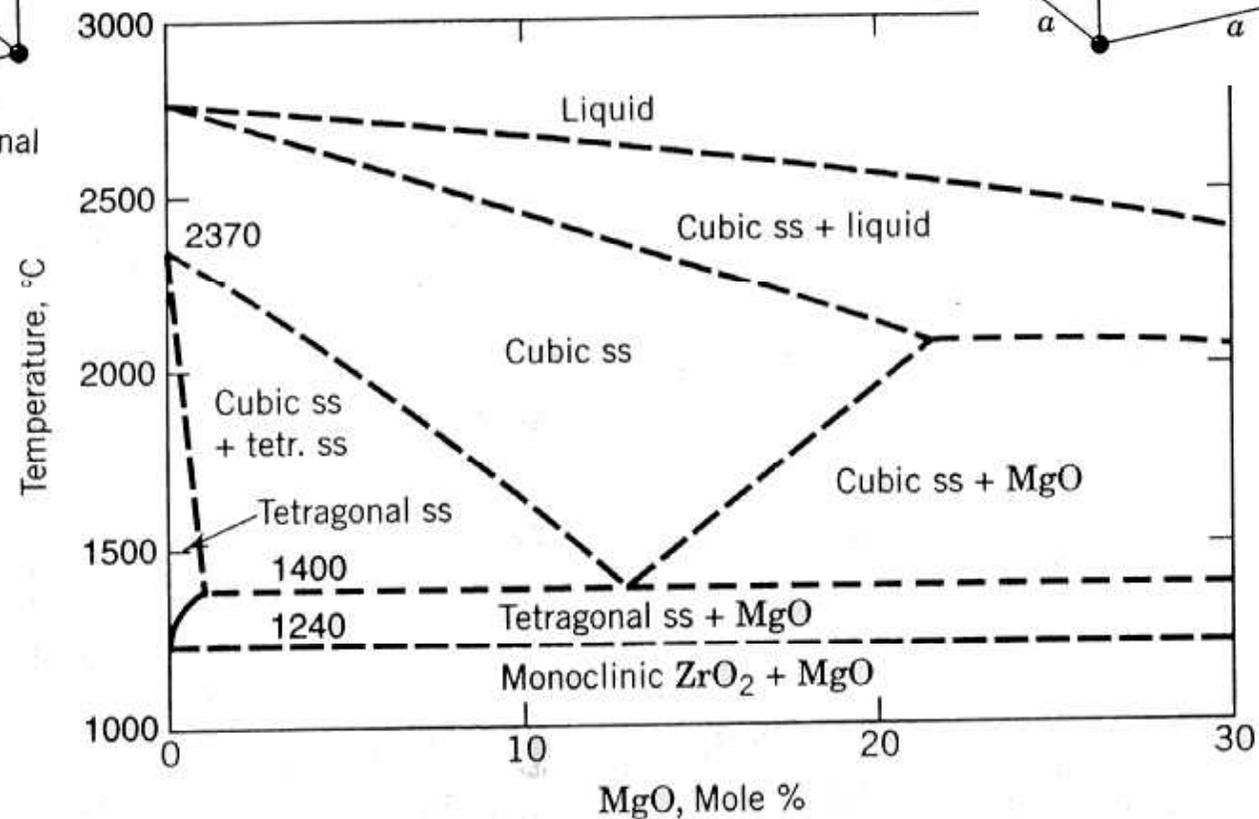
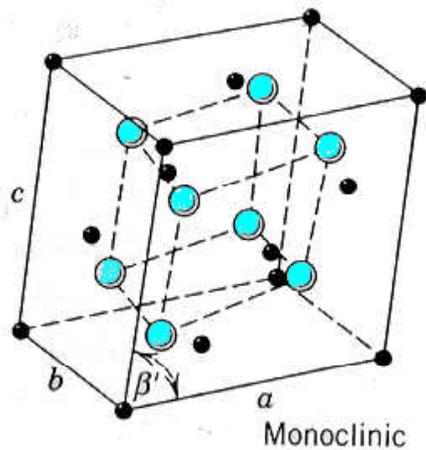


# Polimorfismo da zircônia



*“ Transformation toughening ”*

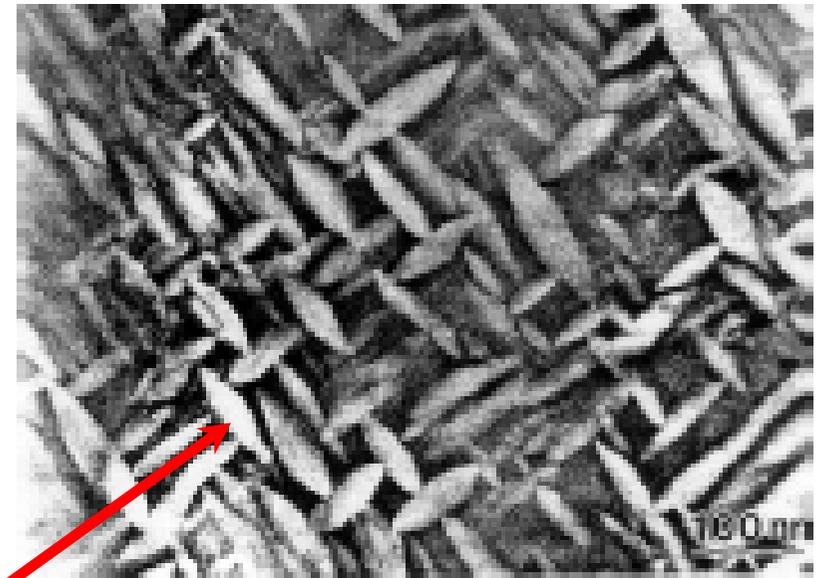
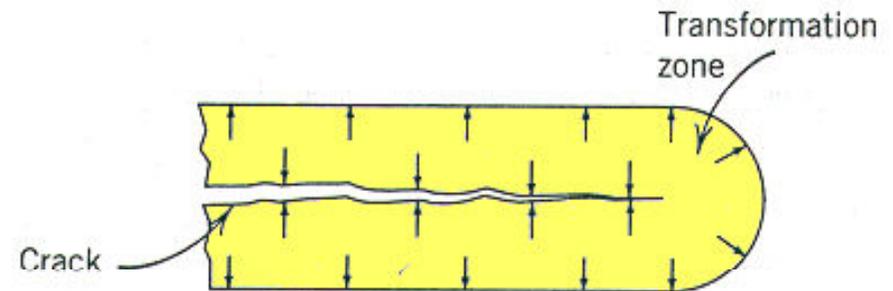
→ Transformação de tetragonal a monoclinico envolve expansão volumétrica de 4,7%





## T T Z (*Transformation-Toughened Zirconia*)

- A transformação de fase tetragonal - monoclínica é a base para a “*transformation toughening*”.
- A zircônia parcialmente estabilizada (dopada com Mg) consegue manter a estrutura [tetragonal+cúbica] na temperatura ambiente.
- O corpo da peça é formado de uma matriz da fase cúbica na qual estão imersas partículas da fase tetragonal,
- Quando uma trinca se propaga, há concentração de tensão na sua ponta (vide aula 4). Isso induz a transformação da fase tetragonal para monoclínica, acompanhada por expansão volumétrica, que diminui a concentração de tensão, dificultando a propagação da trinca.

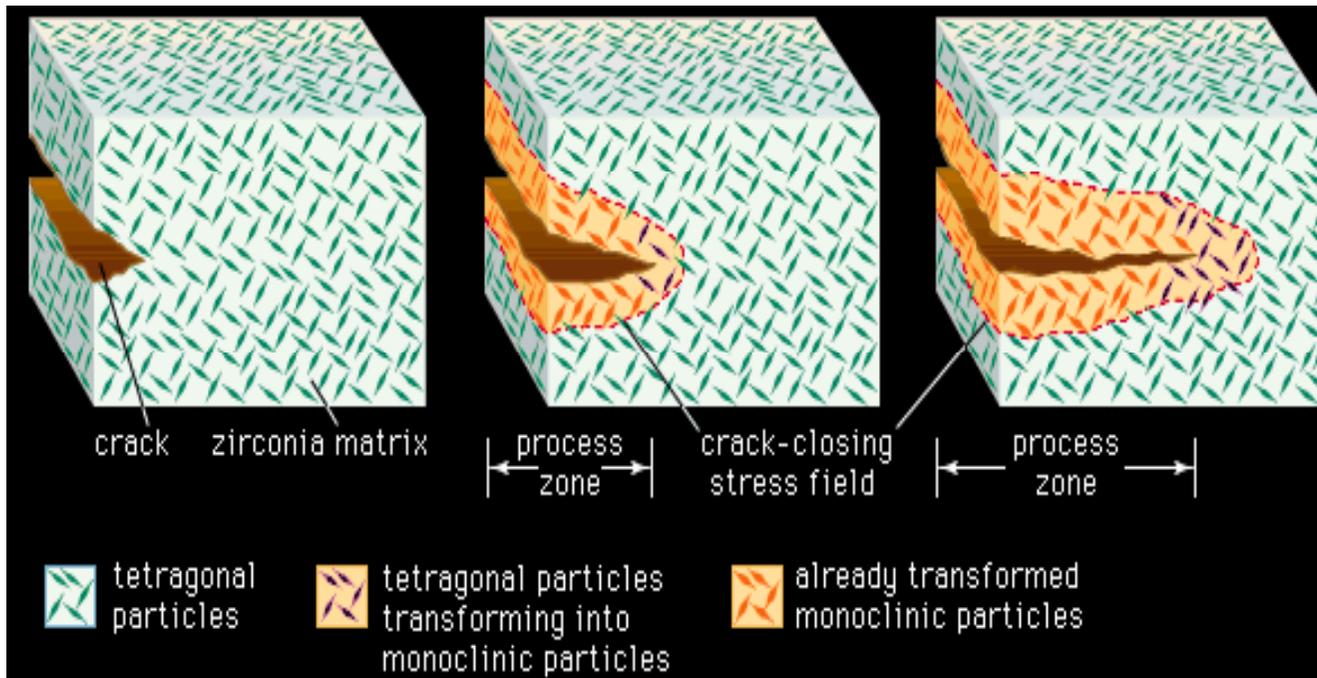
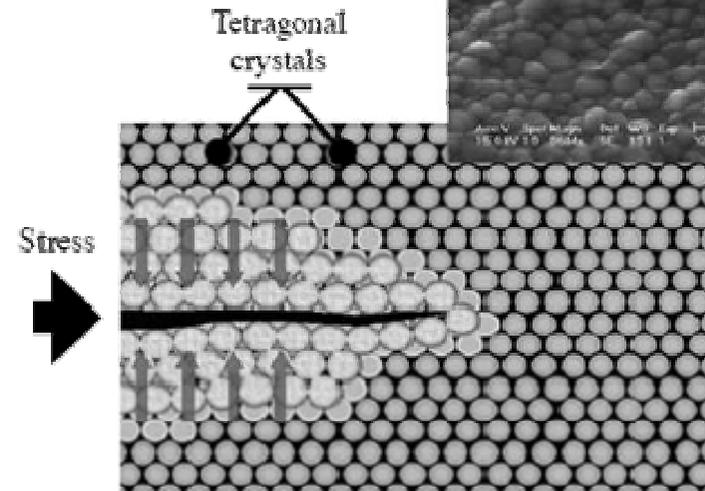
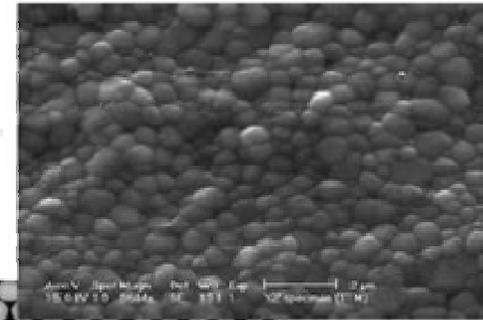


Cristais da fase tetragonal,  
imersos numa matriz da fase cúbica

Fig. 2.16. Microstructure of one form of transformation-toughened zirconia. Source: David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, New York, 1992.

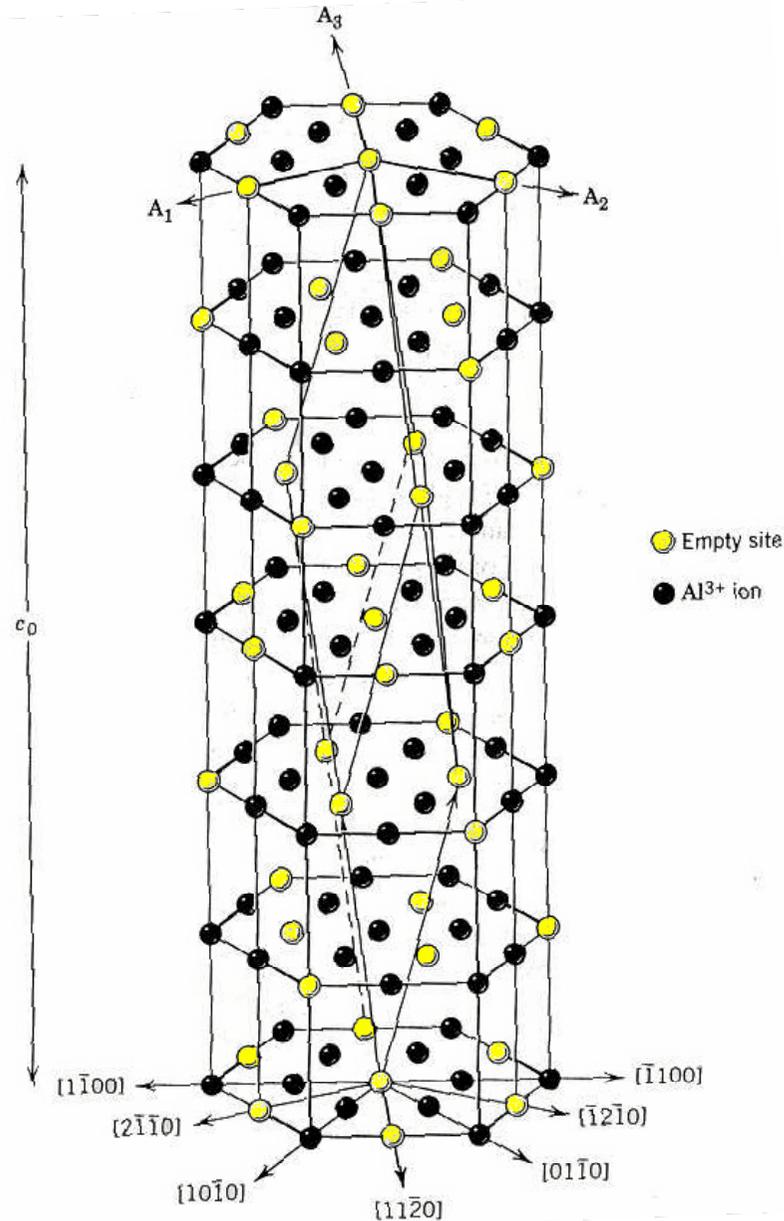


# T T Z (*Transformation-Toughened Zirconia*)





# Exemplo de estruturas cristalinas mais complexas



Cela unitária do coríndon (alumina-alfa), mostrando apenas as posições catiônicas



- Fim da 1ª parte
- Teste será divulgado na 5a e pode ser respondido até domingo as 24h.



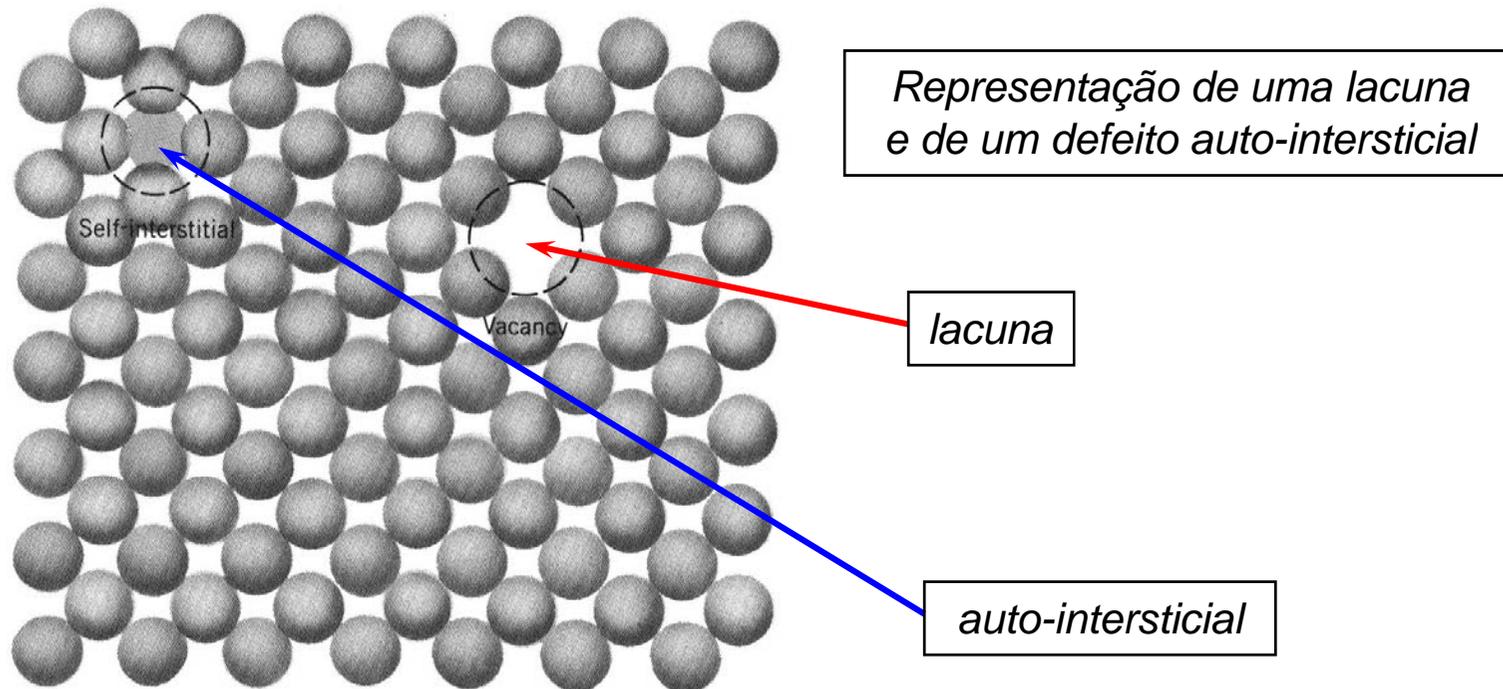
# Defeitos cristalinos

- Existem defeitos que são observados na escala abaixo de 1 nm
  - Defeitos puntiformes
    - Lacunas
    - Auto-intersticiais
    - Schottky
    - Frenkel
  - Não-estequiometria
- As discordâncias são praticamente imóveis, na  $T_{amb}$  → comportamento frágil.



## Defeitos puntiformes : Lacunas e Auto-Intersticiais

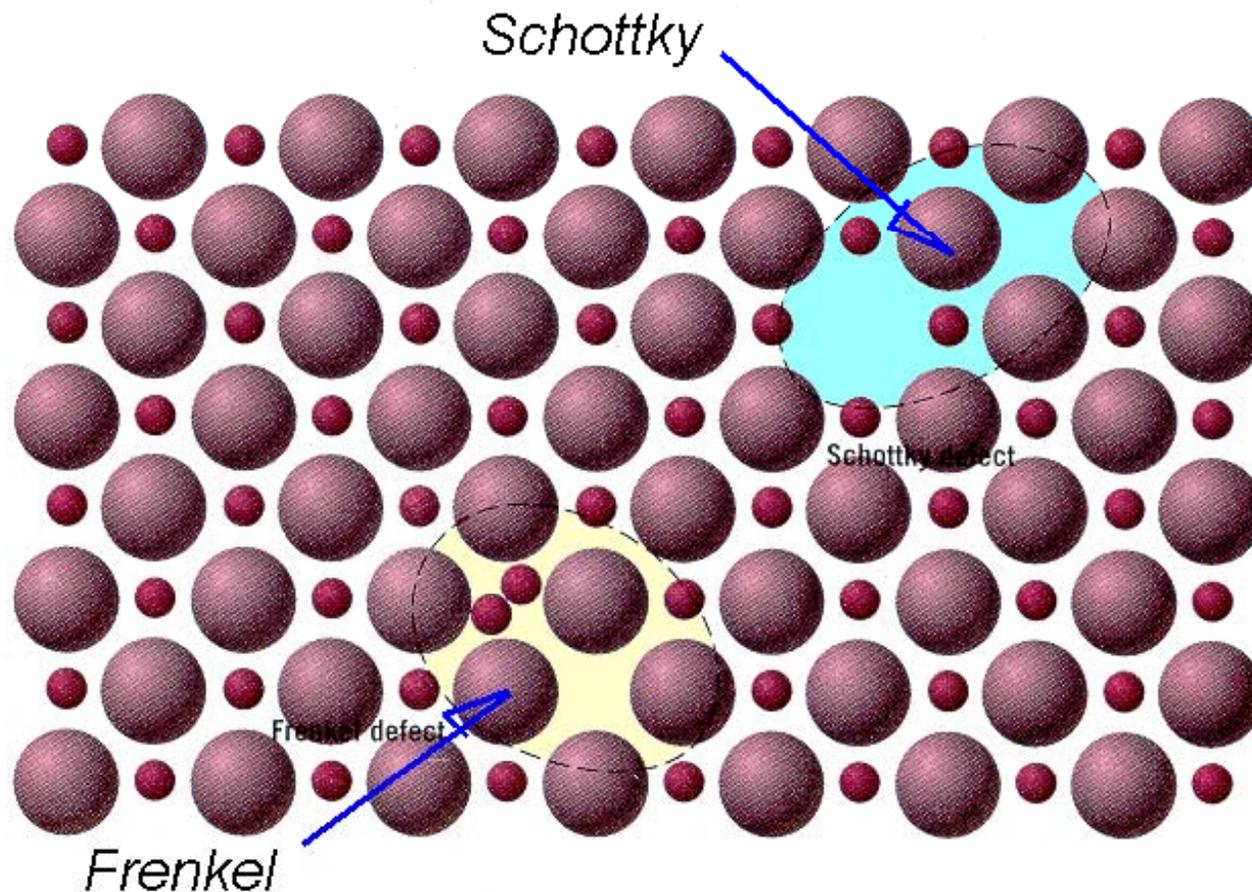
- Auto-intersticial: é um átomo que ocupa um interstício da estrutura cristalina.
- Os defeitos auto-intersticiais causam uma grande distorção do reticulado cristalino a sua volta.





## Defeitos puntiformes em sólidos iônicos

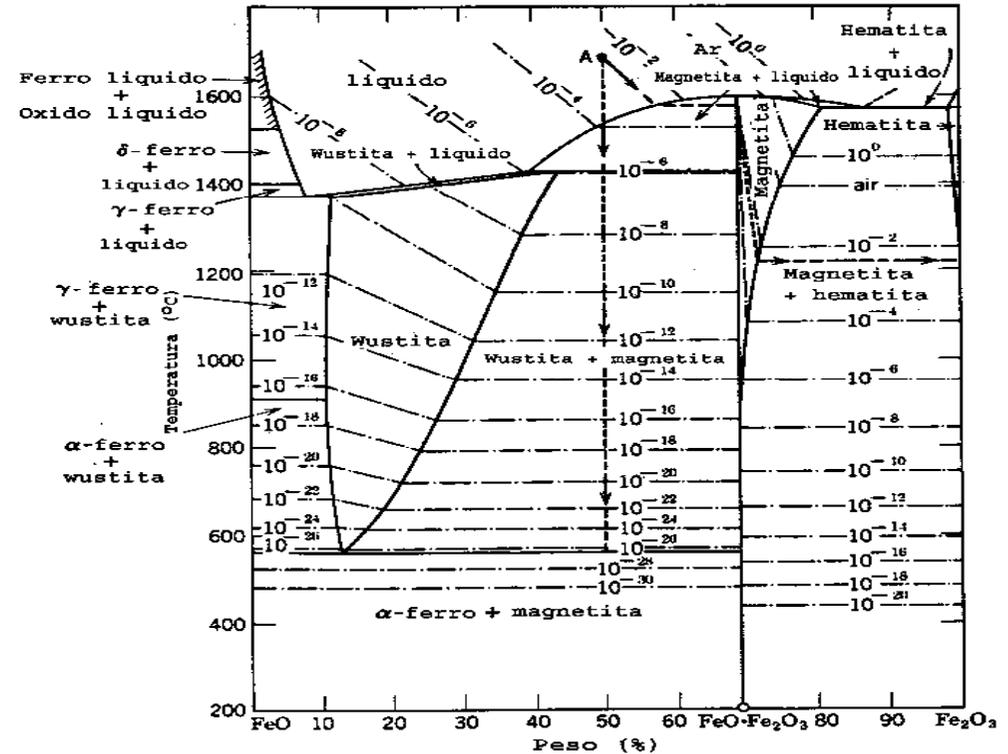
- A ***neutralidade elétrica*** tende a ser respeitada.
- ***Defeito de Schottky*** : lacuna aniônica + lacuna catiônica
- ***Defeito de Frenkel*** : cátion intersticial + lacuna catiônica





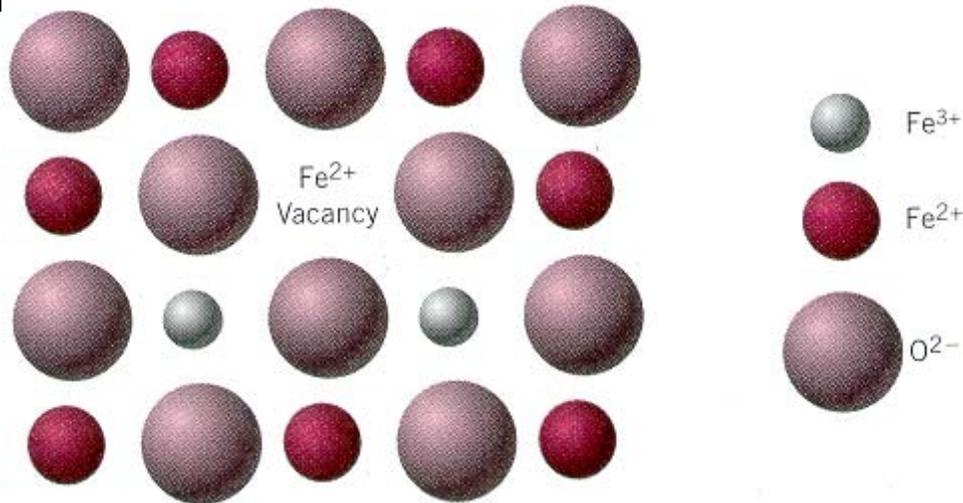
## Exercício 3

- O diagrama de equilíbrio Fe-O mostra que o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não é estequiométrico, em altas temperaturas. Esse composto pode absorver uma certa quantidade de íons oxigênio, caso parte dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  seja oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ .
- a) Escreva a estequiometria da reação de oxidação, levando em conta que a eletroneutralidade do produto deve ser mantida.:
- $w\text{Fe}^{2+} + z\text{O}_2 = x\text{Fe}^{3+} + y\text{O}^{2-}$
- Considerando que o anion  $\text{O}^{2-}$  dificilmente ocupará um sítio intersticial, inclua na estequiometria da reação a necessária lacuna catiônica a ser criada.
- $w\text{Fe}^{2+} + z\text{O}_2 = x\text{Fe}^{3+} + y\text{O}^{2-} + tV_c$



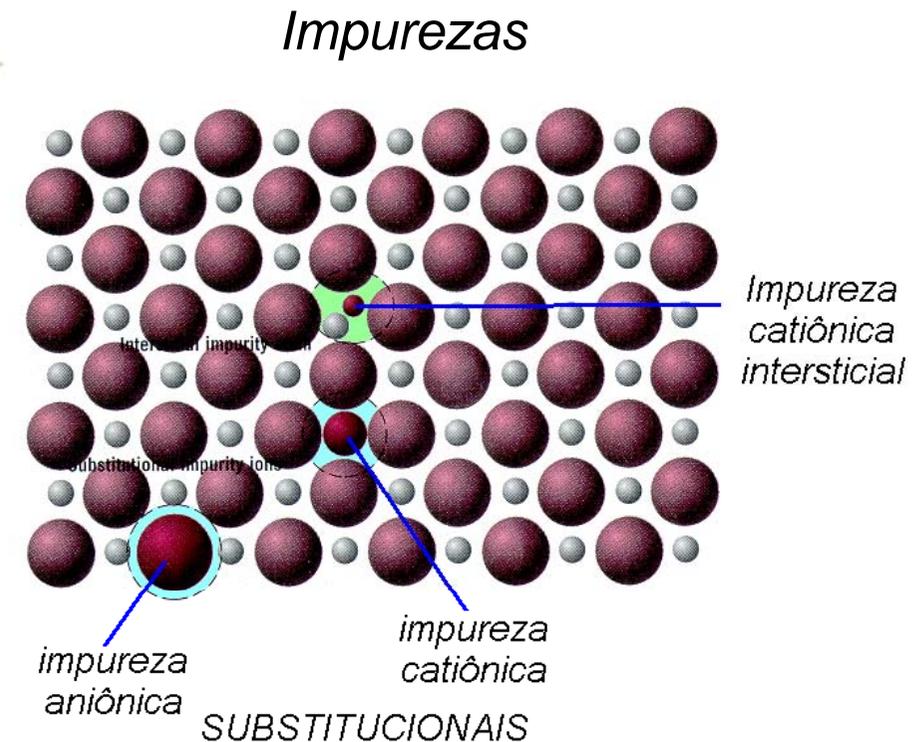


## Defeitos puntiformes em sólidos iônicos



### Não-estequiometria

- **Exemplos de aplicação**
  - Resistências de fornos elétricos (condutividade elétrica de cerâmicas em alta temperatura).
  - Sensores de gases.
  - Materiais com propriedades magnéticas interessantes.





## Processamento e microestrutura

---

- Principais etapas do processamento de cerâmicas (cristalinas):
  - Conformação
    - A seco ou úmida
  - Secagem
  - Sinterização (queima)



# conformação

- Na conformação por compactação:
  - Cerâmicas são indeformáveis, normalmente.
  - Função da compactação é aproximar as partículas.
  - Dependendo da forma das partículas de matéria-prima e da sua distribuição granulométrica, varia a porosidade.



# Animação da Compactação







## densificação

---

- Densidade aparente do pó : <50%
- Densidade a verde do compactado: 60-70%
- Densidade do sinterizado: 90-95%
- Densidade do material: 100%

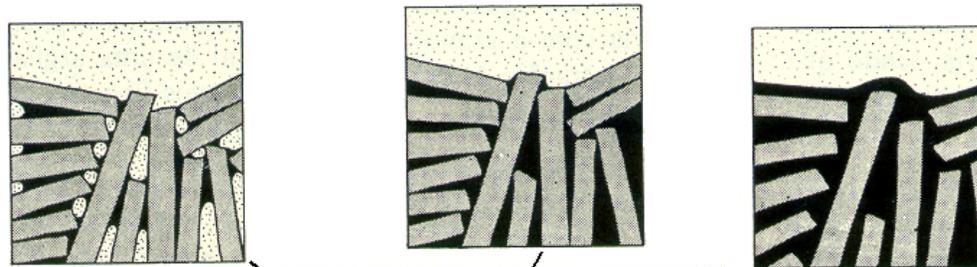


# Secagem

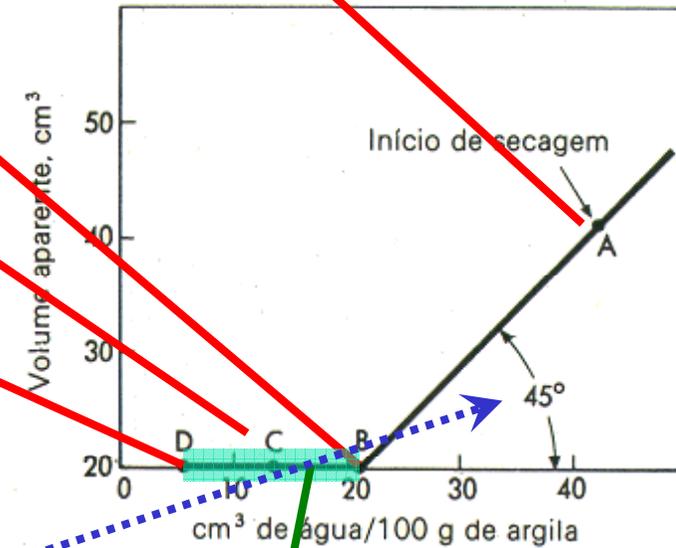
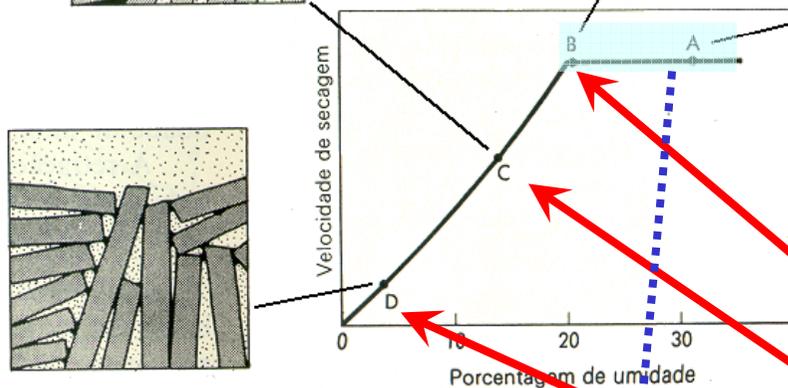
- Durante a secagem:
  - O processo de conformação vai afetar o processo de secagem (maior ou menor porcentagem de água).
  - Trincas podem ser formadas devido a retrações que geralmente ocorrem durante a secagem.
  - Velocidade de perda de água pode levar a defeitos.
  - A geometria do corpo cerâmico pode afetar o processo de secagem.



# Perda de Água e Retração na Secagem



*Se a perda de água for muito rápida, pode haver formação de trincas e mesmo mudança de forma da peça cerâmica.*



*Velocidade de perda de água constante; as partículas ainda não se tocaram e a variação de volume na secagem idealmente é igual à variação da quantidade de água que sai*

*Não há mais retração, mas continua a haver perda de água*



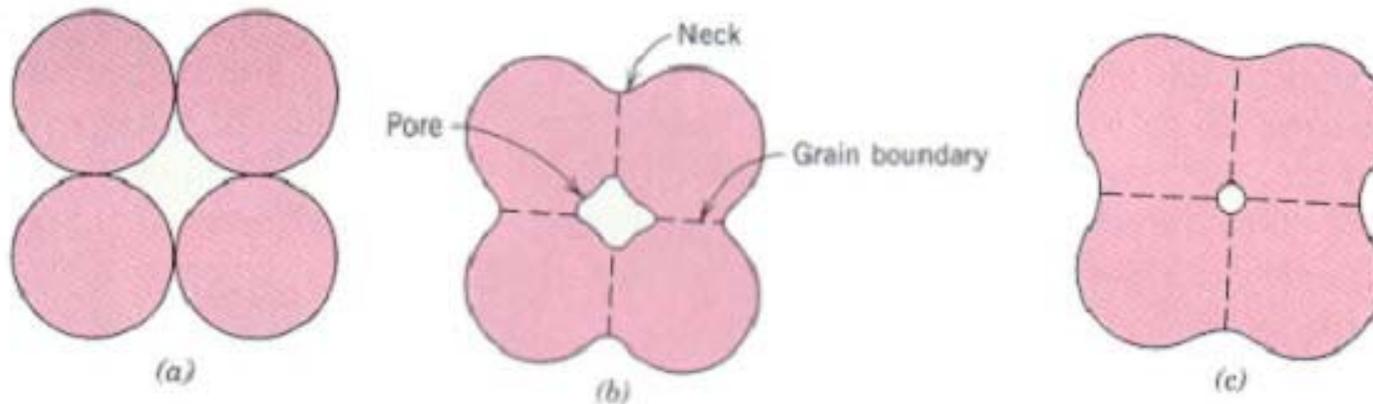
## “queima” e sinterização

- A *sinterização* é um fenômeno que acontece durante o processo de “**queima**”: estabelecimento de junções (com ligações químicas primárias) entre partículas submetidas a altas temperaturas por meio de processos de difusão (em volume e/ou em superfície), sem que necessariamente haja fusão.
- Ao longo da sinterização podem ocorrer:
  - Redução da área específica, redução do volume aparente e redução da porosidade → *densificação*
  - *Aumento da resistência mecânica* .
- O acerto da forma final de um sinterizado depende do conhecimento da contração durante a sinterização



## Sinterização em estado sólido

pescoço



Alguma porosidade sempre resta.  
Certas aplicações exigem a porosidade: filtros.



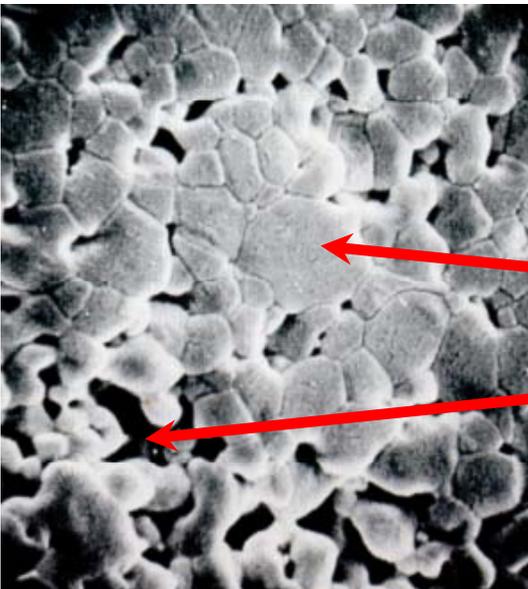
## Exercício 4

- O tempo necessário para a densificação de uma cerâmica, durante a sinterização, é fortemente dependente da granulometria do pó. Esse efeito está representado na “Lei de Herring” (C. Herring, J. Appl. Phys., 21, 201, 1950). Sabendo que um valor típico é  $p=3$ , calcule a economia de tempo de sinterização se o tamanho de partícula diminuir de 1 para  $0,1\mu\text{m}$ .

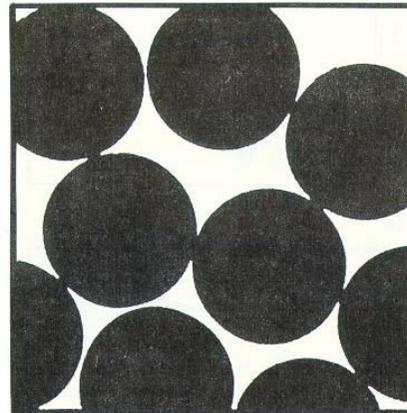
$$\frac{t(r_2)}{t(r_1)} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^p$$



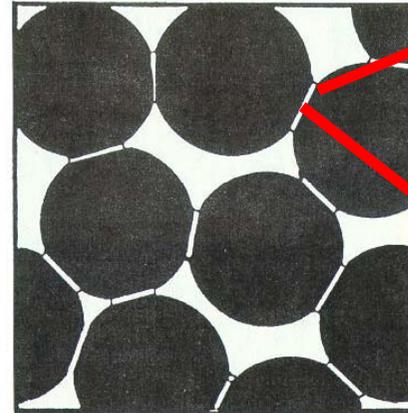
# Sinterização - Processos



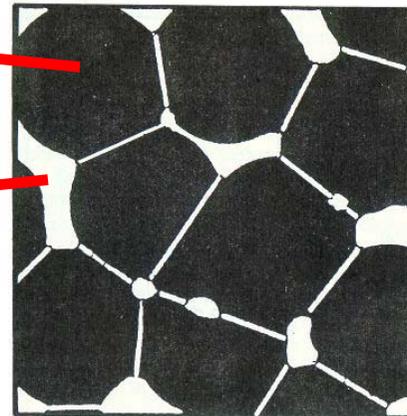
poros



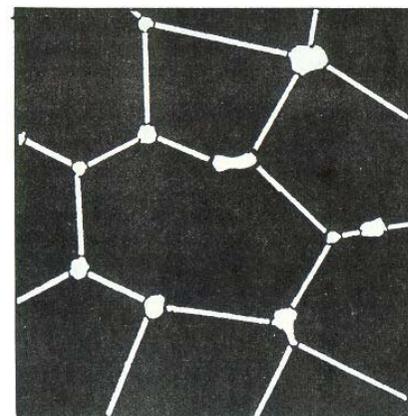
(a)



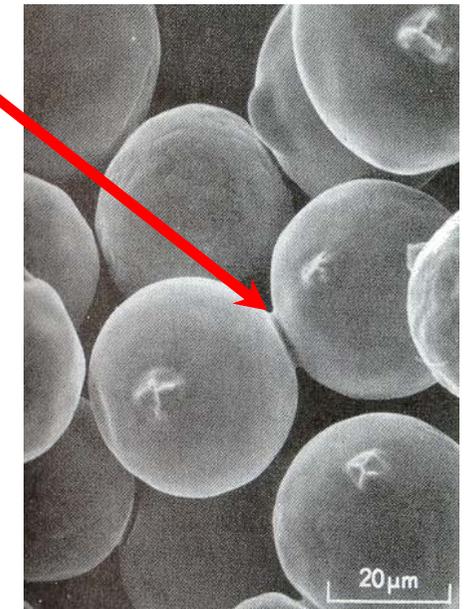
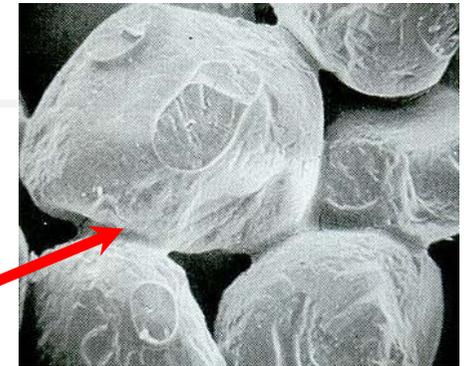
(b)



(c)



(d)



Formação de "Pescoço"



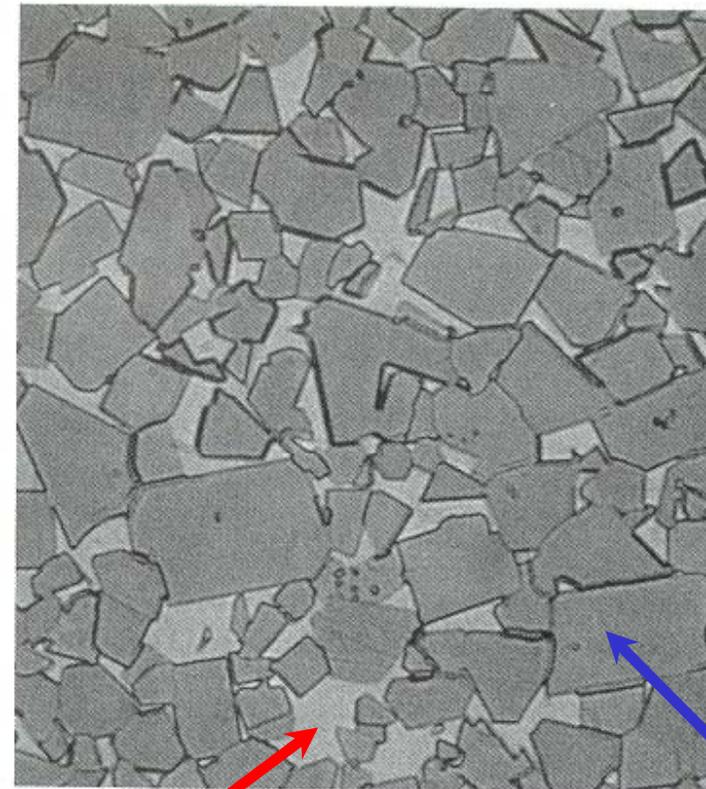
## Sinterização com fase líquida

- Dependendo da composição química, pode haver uma fração de fase líquida durante a sinterização.
- Na solidificação, a fase líquida origina uma fase cristalina ou vítrea.
- A densificação é mais rápida, pois a difusividade na fase líquida é maior.



## Microestrutura de WC sinterizado

- Ferramenta de corte usa partículas cerâmicas de WC, de alto ponto de fusão, numa matriz de cobalto, que é líquido durante a sinterização.



WC

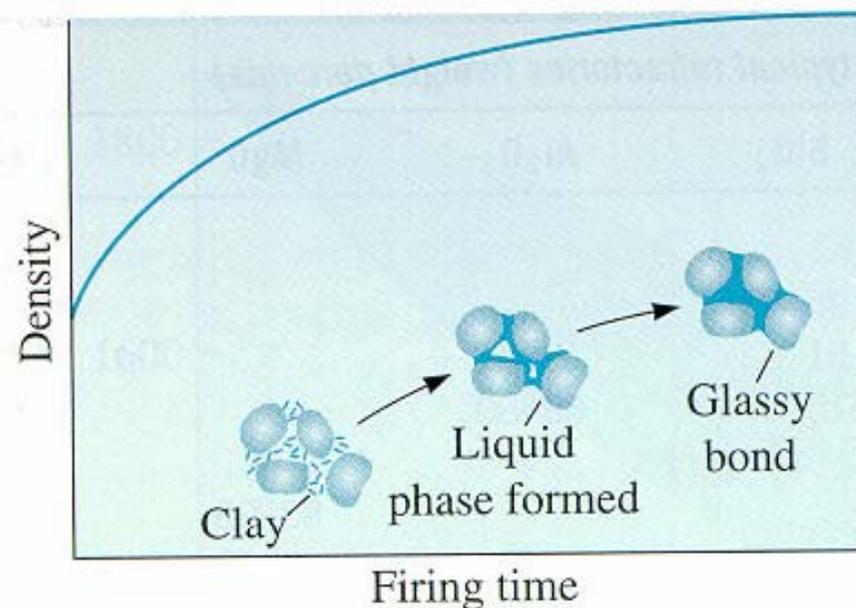
Fase líquida durante a sinterização

Scanning electron micrograph of a liquid phase sintered WC-Co composition containing angular carbide grains dispersed in the solidified liquid. The angular grain shape indicates anisotropic solid-liquid surface energy and reaction-controlled grain growth.



## Fases vítreas

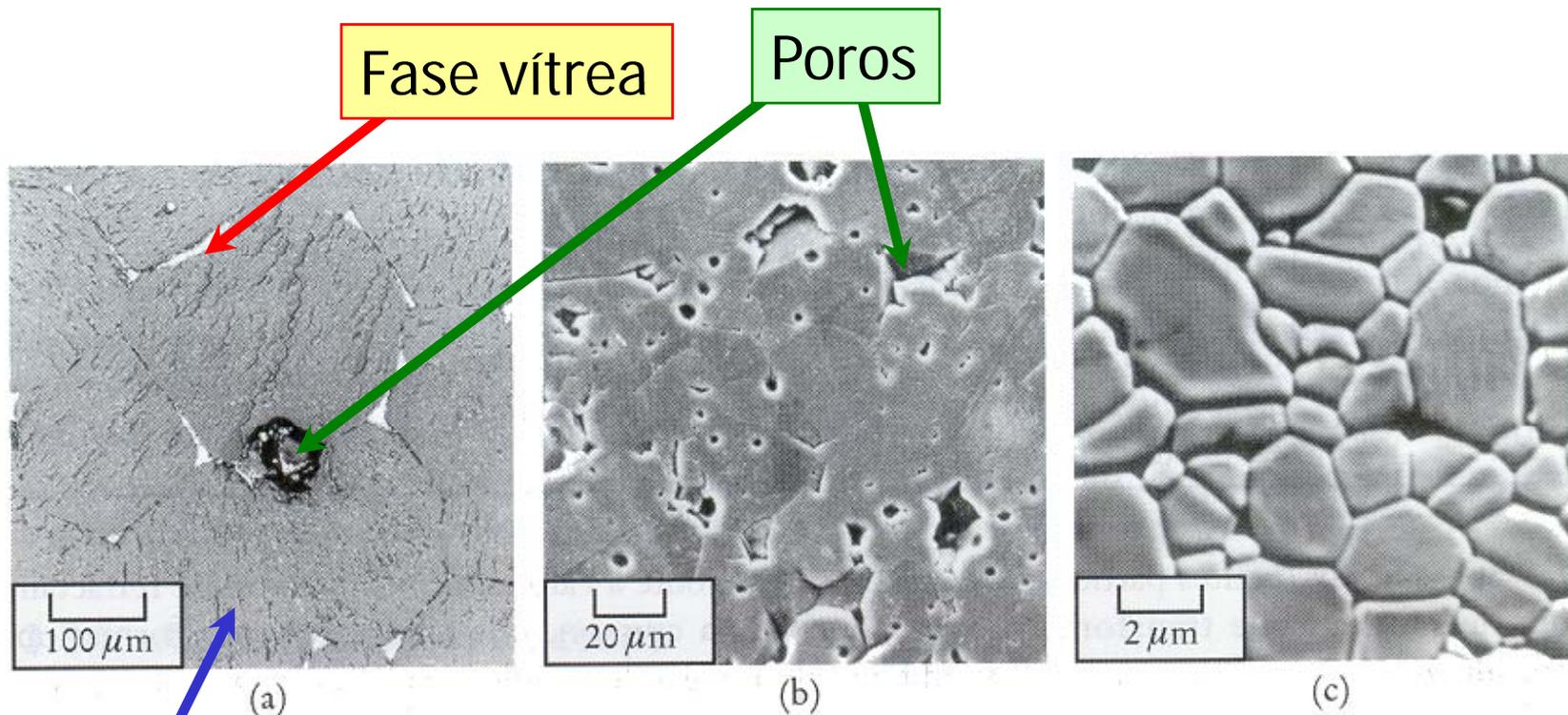
- A resistência mecânica adequada pode ser obtida também através da ligação das partículas cristalinas que constituem o corpo cerâmico com uma fase vítrea, formada ao longo da queima.
- Também pode ocorrer densificação com a formação de fase líquida (pode ser vítrea).





# Microestrutura : Fases vítreas e poros

- A presença de fases vítreas nos corpos queimados é fundamental para a produção de produtos de cerâmica tradicional: é inevitável que sobrem poros.

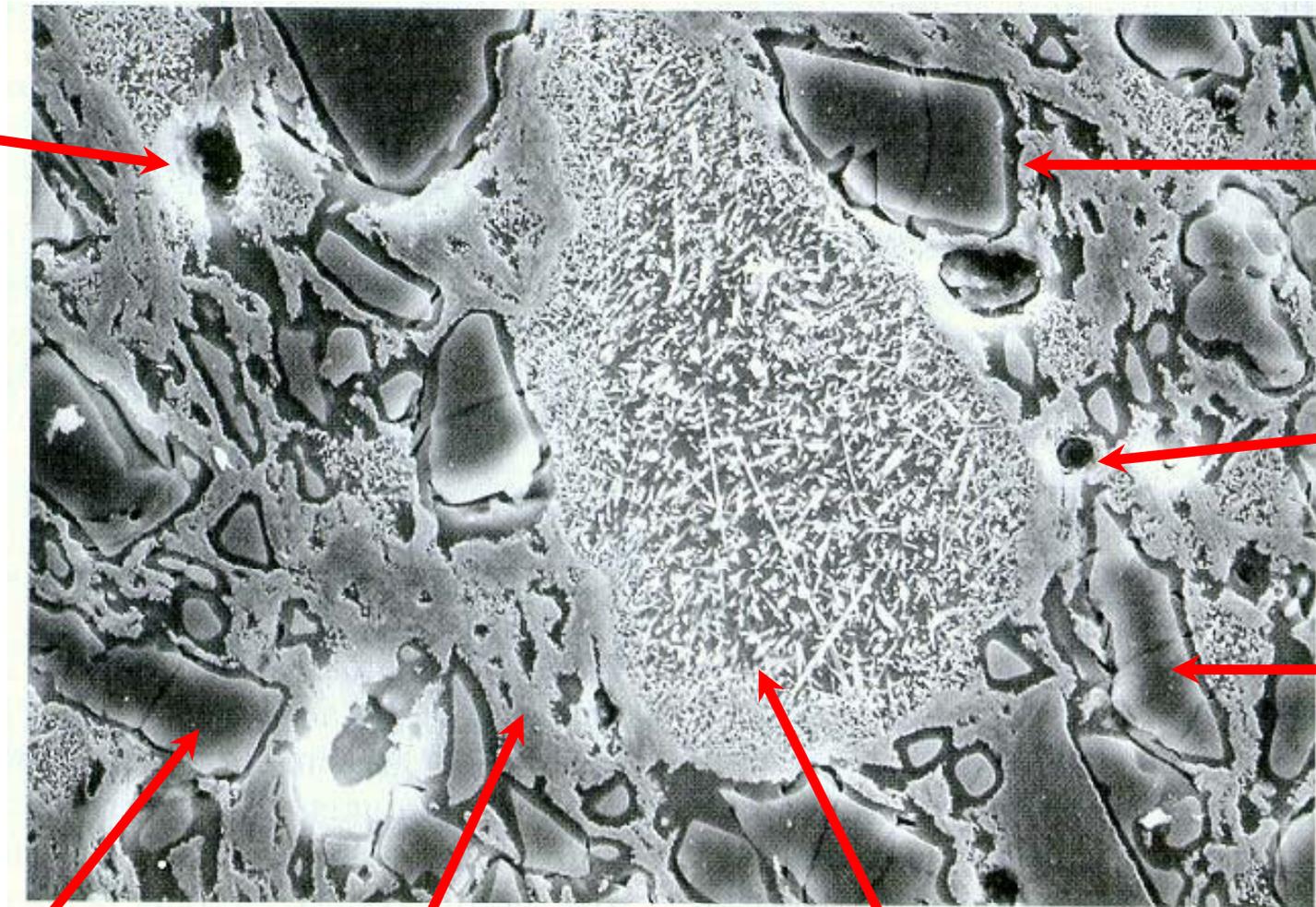


Cristal

Micrographie de trois céramiques : a) brique réfractaire : entre les grains cristallins, il y a présence d'une phase vitreuse et de pores (*photo* : René Crescent) ; b) alumine (98 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilisée comme isolant électrique ; c) alumine frittée dense à grains fins (99,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



# Microestrutura - Porcelana



Poros

Fase Vítrea

Poros

Trinca

Quartzo (trincado)

Fases alteradas  
(argilominerais, feldspato)

Mulita (em forma de agulhas)

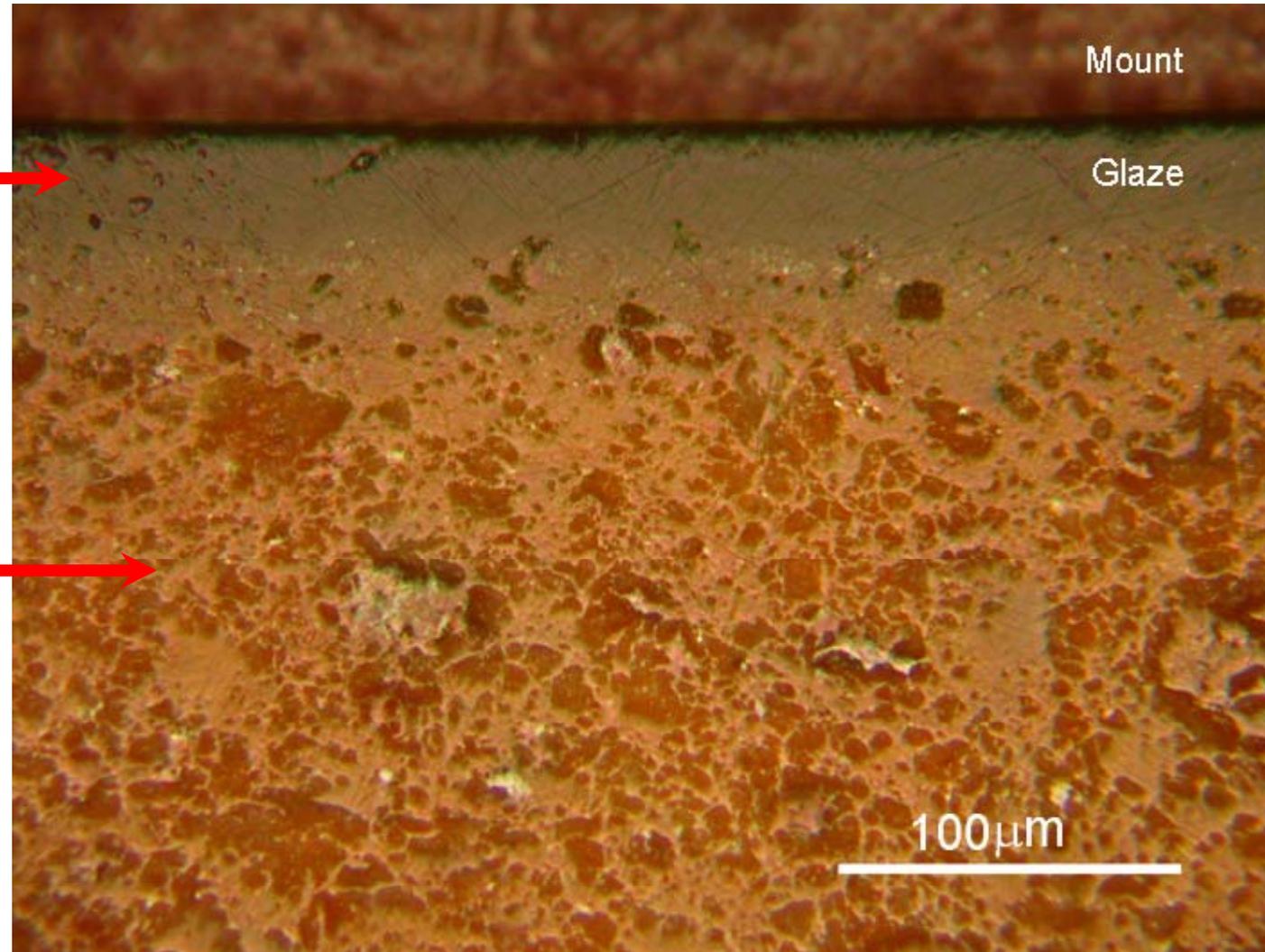


# Cerâmicas Tradicionais - Terracota

Vidrado



Corpo da Peça





## Referências

- **Chiang, Y.-M.; Birnie, D.P.; Kingery, W.D.** - Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley. Nova York. 1997. Cap.1.
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** – The Science and Engineering of Materials. 4<sup>a</sup> ed. Brooks/Cole-Thomson. EUA. 2003. Cap.6 (para estatística de Weibull; texto disponível no CoL).
- **Klein, C.; Hurlbut Jr., C.S.** – Manual of Mineralogy. 21<sup>a</sup> ed. Wiley. Nova York. 1993.