# Materiais

## Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

M. Clara Gonçalves
clara.goncalves@ist.utl.pt
http://web.ist.utl.pt/ist12456
Tel. 3934
Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

Lisboa, 2019

Os Engenheiros fazem coisas – e estas coisas são feitas de **Materiais**!

**Sem Materiais não há engenharia!**

# Questões a abordar

**Classes de materiais cerâmicos**

cerâmicos tradicionais/ cerâmicos avançados

refractários

**Estrutura**

regras de Pauling

cerâmicos (puramente) covalentes – ex. estruturas C

cerâmicos (carácter) iónico – ex. AX, $AX_2$, $AX_3$, $ABX_3$

defeitos em cerâmicos

**Processos de fabrico**

pós cerâmicos (via húmica, via seca)

sinterização

# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

## CerâmicaTraditional

Louça mesa

http://www.construindominhacasaclean.com

sanitários

http://www.decoracaoeideias.com

tijolo

http://www.nexus.globalquakemodel.org

Azulejo

# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

## CerâmicaTraditional

**Stoneware / Grés**

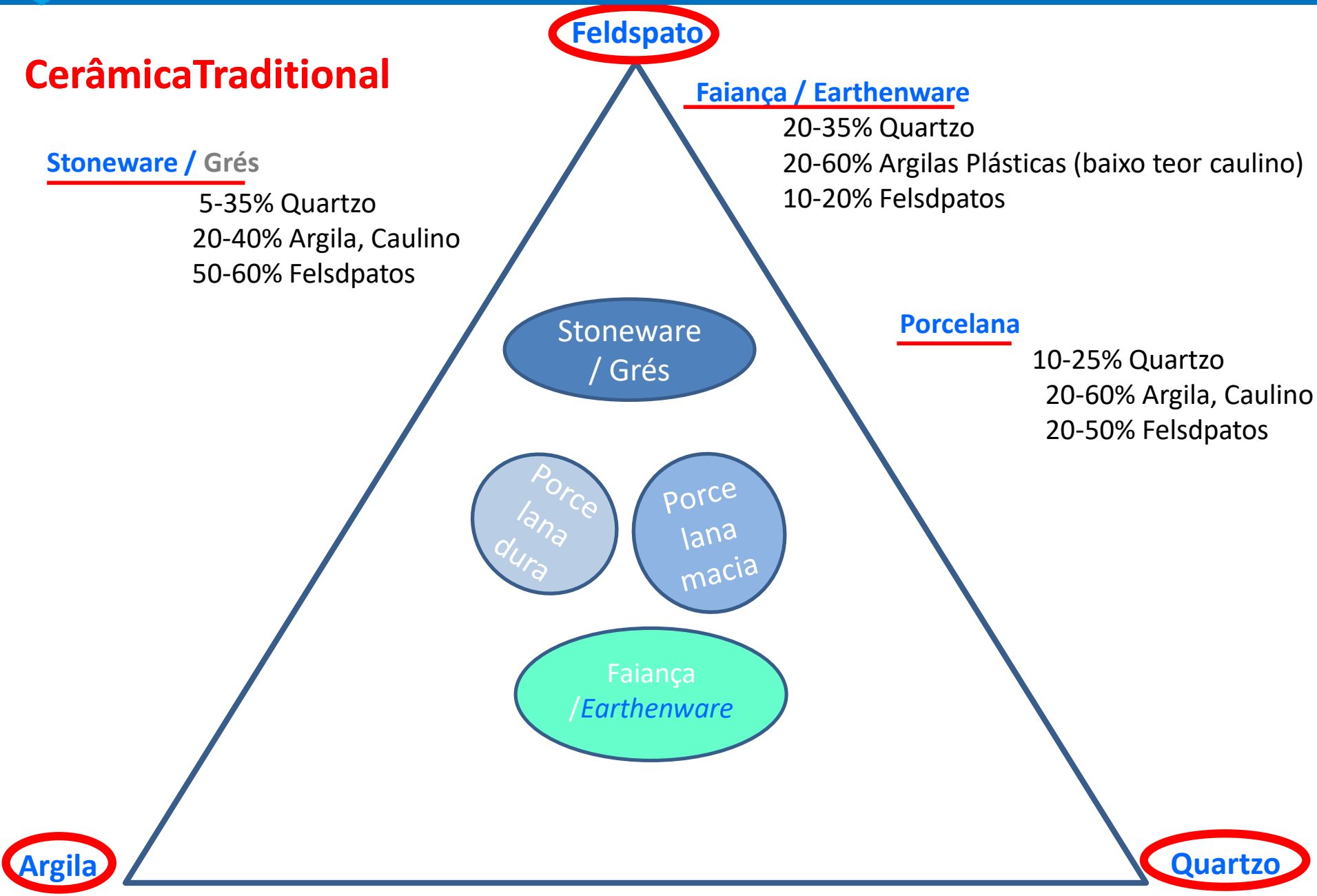
5-35% Quartzo
20-40% Argila, Caulino
50-60% Felsdpatos

**Faiança / Earthenware**

20-35% Quartzo
20-60% Argilas Plásticas (baixo teor caulino)
10-20% Felsdpatos

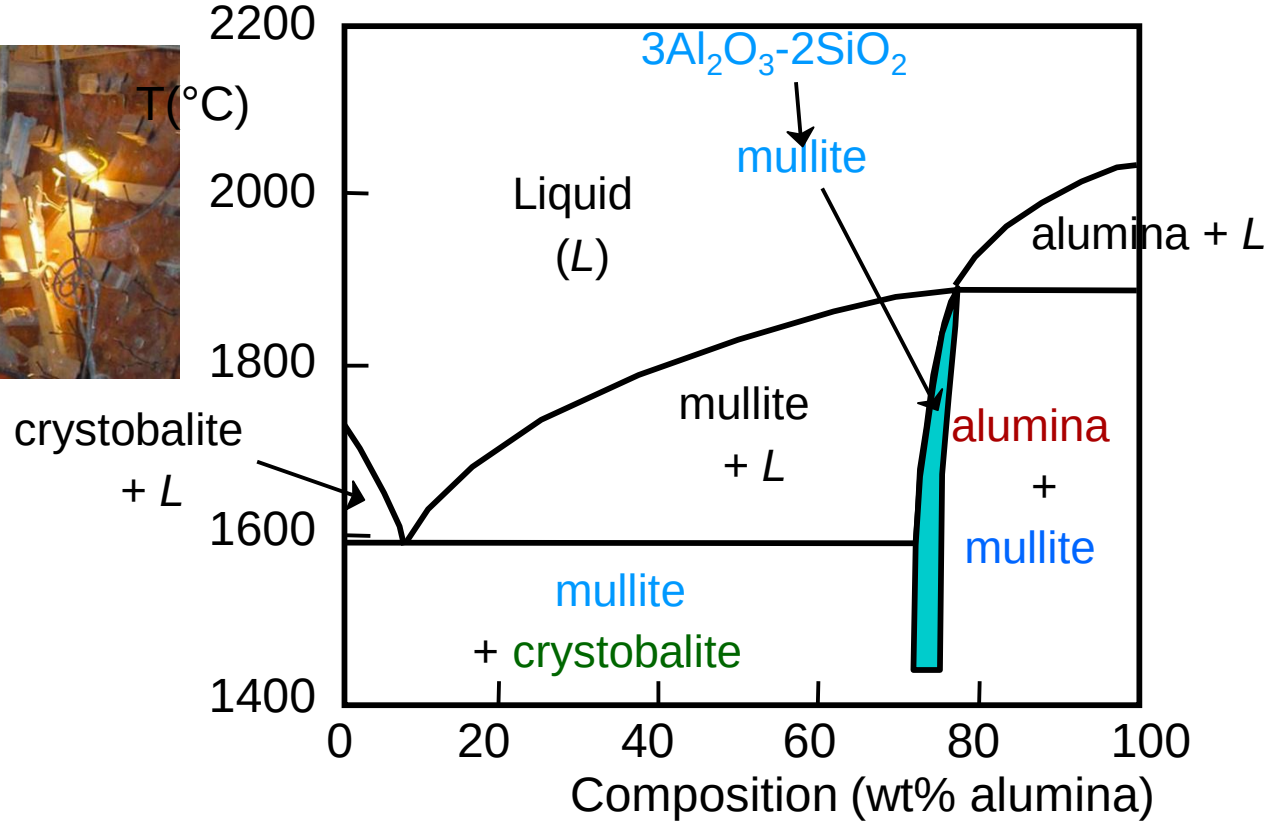
**Porcelana**

10-25% Quartzo
20-60% Argila, Caulino
20-50% Felsdpatos



# Refractários

## Refractários




- Material para serviço em fornos de elevada temperatura
- Considere o sistema Sílica ($SiO_2$) - Alumina ($Al_2O_3$)
- Diagrama de fases evidencia :
  mulite, alumina, e cristobalite excelentes refractários

# Ferramentas de corte

## Ferramentas de corte

- **Ferramentas**:
  -- para corte de vidro, tungsténio, carbonetos, ou cerâmicos (lâminas)
  -- para corte de **bolachas de Si** (lâminas)
  -- perfuração a óleo (brocas)

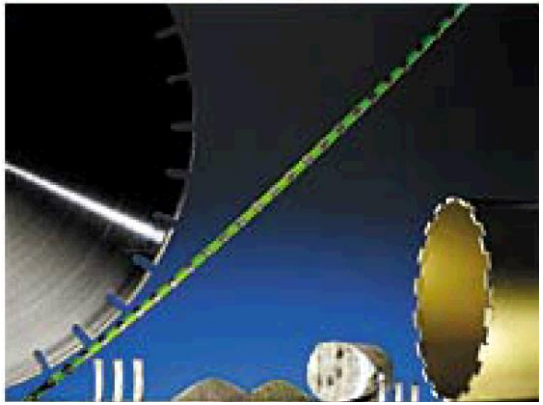
- **Aplicações**

  -- **diamante** mono- ou policristalino

  -- revestimentos (e.g., **Ti** para reforçar ligação de diamante a matriz de **Co**)

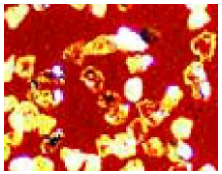
  -- **diamante policristalino** obtido por microfractura

broca



lâminas

**Revestimento de monocristais de diamante**

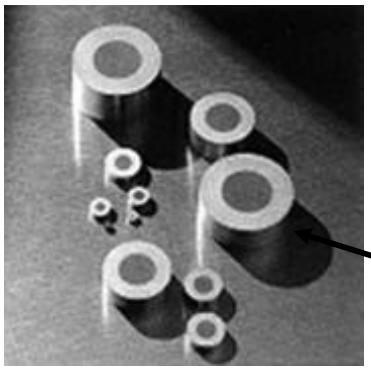


**Diamante policristalino** numa matriz de resina

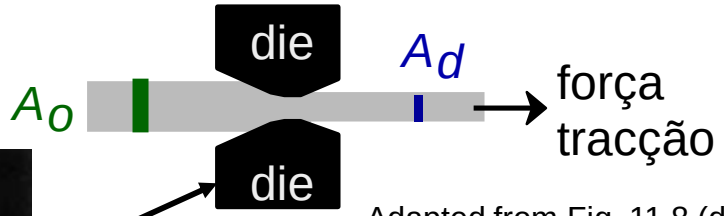
Photos courtesy Martin Deakins, GE Superabrasives, Worthington, OH. Used with permission.

# Moldes

- -- resistência ao desgaste!



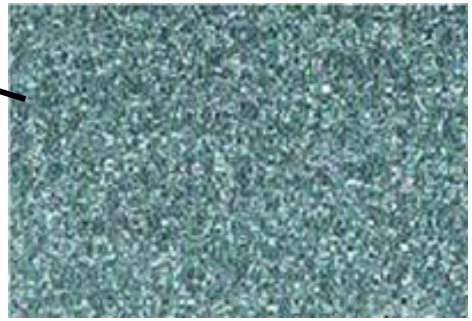
Courtesy Martin Deakins, GE Superabrasives, Worthington, OH. Used with permission.




Adapted from Fig. 11.8 (d), *Callister 7e*.

- **Superfície molde**

-- 4 mm de partículas de **diamante policristalino**, sinterizadas sobre um substrato de **carboneto de tungsténio**

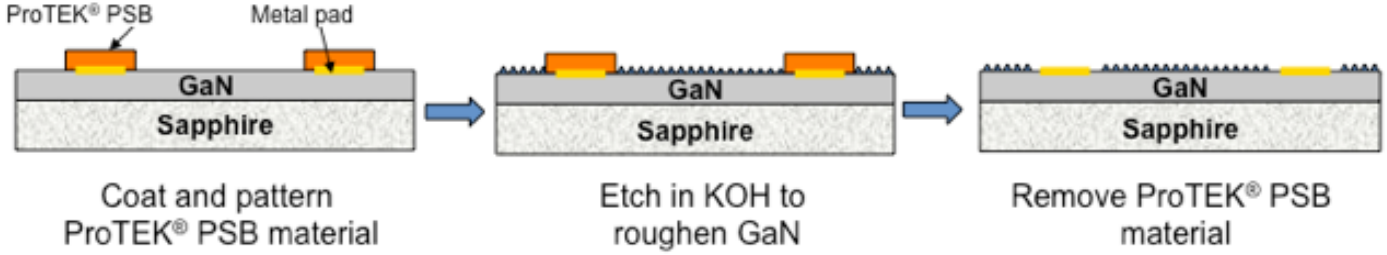


Courtesy Martin Deakins, GE Superabrasives, Worthington, OH. Used with permission.

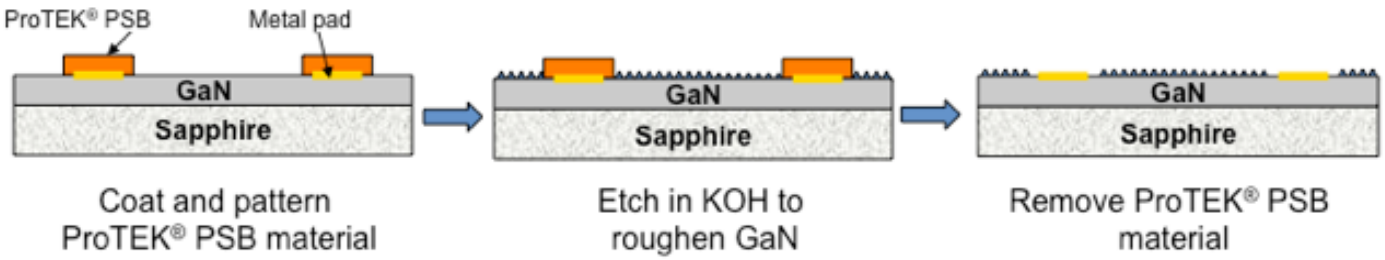
-- **diamante policristalino** diminui a fractura e confere dureza uniforme em todas as direcções

# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

## Electrónica



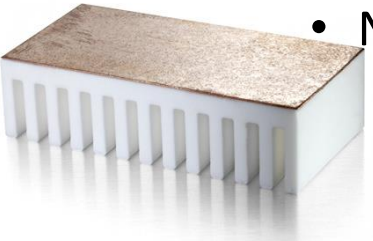
## Electrónica



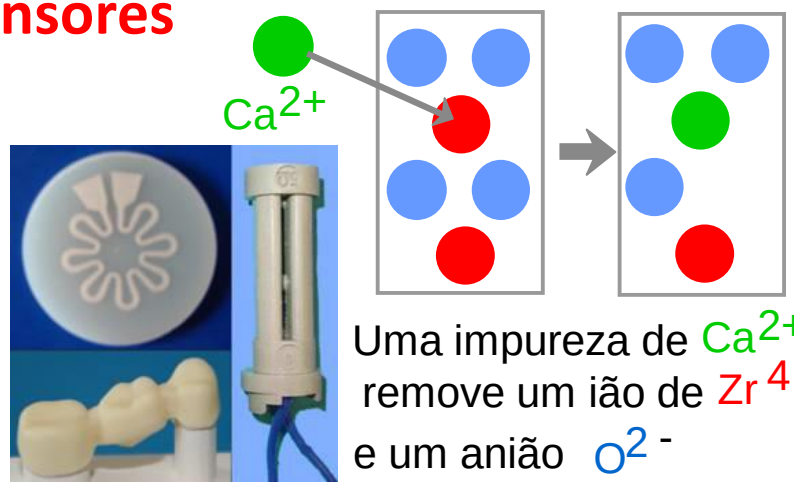

- Vantagens
- Suporte em microelectrónica
- deve ajustar-se aos coeficiente de expansão térmico do chip microelectrónico e do suporte

- Requisitos adicionais
  - Adequado coeficiente de transferência de calor
  - Baixa conductividade eléctrica

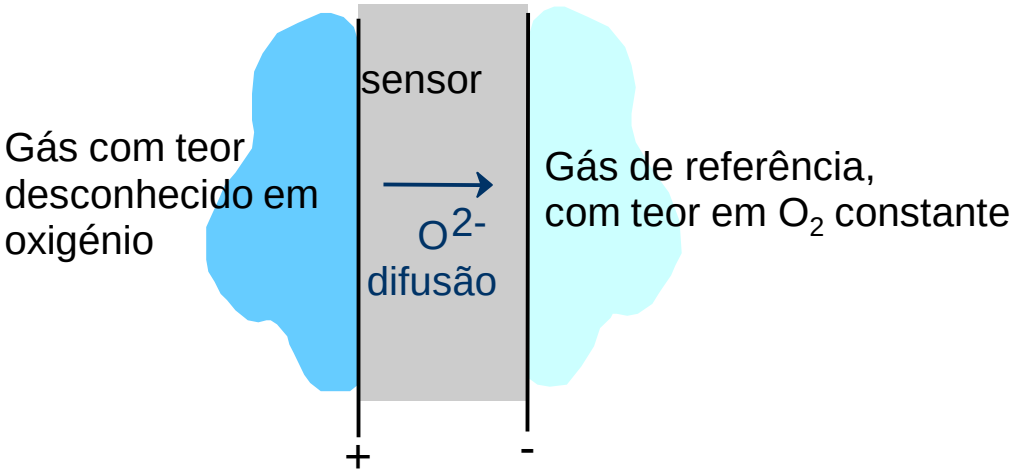
- Materiais mais usados
  - Nitreto boro (**BN**)
  - Carboneto silício (**SiC**)
  - Nitreto alumínio (**AlN**)
    - Conductividade térmica 10x > **Alumina**
    - Coef expansão próximo do do Si



## Sensores




Uma impureza de $Ca^{2+}$ remove um ião de $Zr^{4+}$ e um anião $O^{2-}$




Diferença de potencial produzida!

## Sensores

- **Exemplo** Sensor de oxigénio **$ZrO_2$**
- **Princípio** Promover uma rápida difusão para uma resposta eficiente

- **Abordagem**

  Adicionar impurezas Ca a **$ZrO_2$**:

  -- aumento dos vazios em **$O^{2-}$**

  -- aumento da velocidade de difusão em **$O^{2-}$**

- **Como funciona**

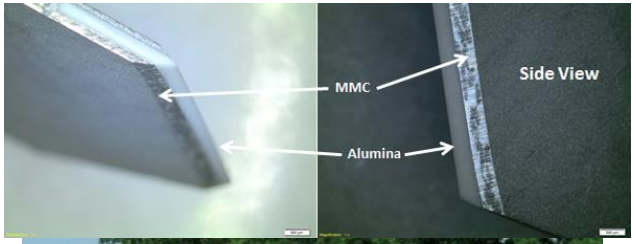
  -- diferença de potencial produzida pela difusão de iões **$O^{2-}$** da superfície externa do sensor até ao gás de referência

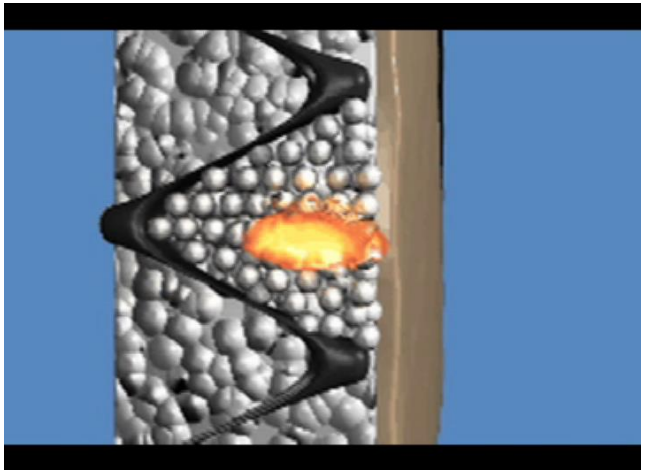
# Cerâmicos à prova de bala

http://www.defensereview.com/prototype-mini-battle-shieldmini-combat-shield-gets-shoot-tested-pics/

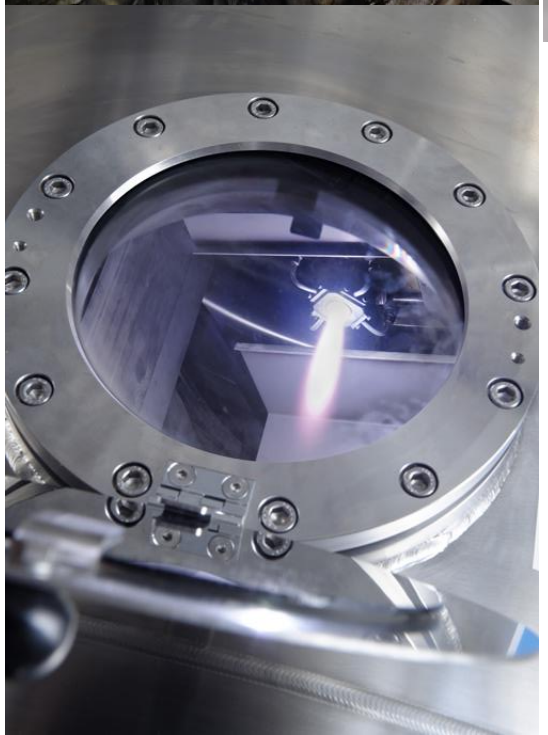
## Cerâmicos à prova de bala

- $Al_2O_3$, $B_4C$, SiC , $TiB_2$
- Materiais extremamente duros
  - estilhaça projécteis
  - absorve a energia de impacto





## Aeronáutica



## Aeronáutica

### Motores

- **Vantagens**:
  - Elevada temperatura de serviço
  - Excelente resistência ao desgaste e corrosão
  - Baixas perdas por fricção
  - Possibilidade de operar sem sistema de arrefecimento
  - Baixa densidade

- **Desvantagens**:
  - Fragil
  - Difícil de maquinar

- **Peças** – caixa motor, revestimento de pistão, motor

  Ex: **$Si_3N_4$, SiC, e $ZrO_2$**

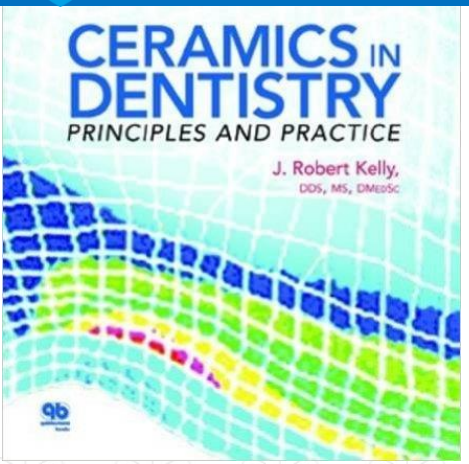
## Saúde

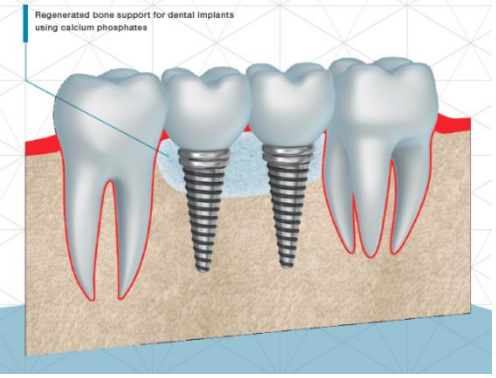
Dente cerâmico
http://dentaltech.hu

8-Stage π Water Filtration System
Magnetic Stones
EC3000 FIR Energy Beads
Activated Granular Carbon
KDF
Mineral Beads
Activated Granular Carbon
Ion Exchange Resins
Ceramic Media
Filtro água
http://anti-aging/hexagon-water-purifier

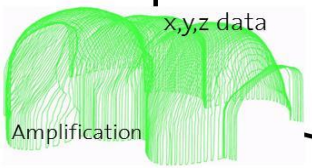
Implante anca cerâmico
http://zdravie.pravda.sk

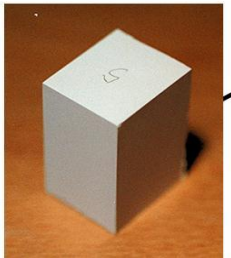
# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos



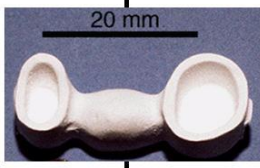
Cercon® system



Ceramic pre-sintered blank

Machining




Framework before firing

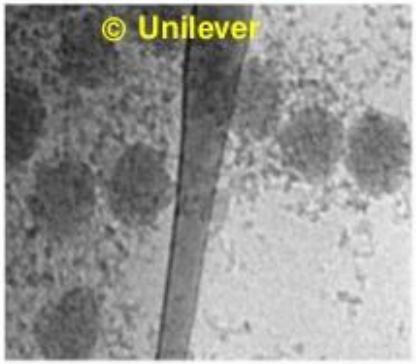
Sintered framework

All-ceramic dental bridge

# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

## Nano-$TiO_2$ for Cosmetics

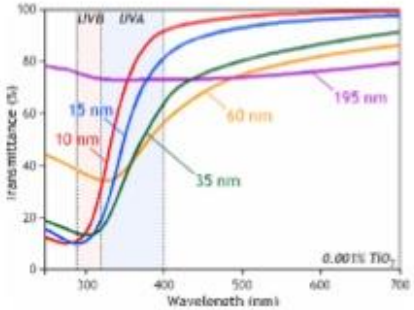
### $TiO_2$ USED AS NANOPIGMENT & NANOEMULSION



Milky $TiO_2$ (nanoemulsion)

Nano$TiO_2$ cluster (nanopigment)

Transmittance varies with respect to the




ence-cosmetics-europe/products-and-ingredients/nanotechnology-.html

**UV-protection**

How to improve UV protection factor (UPF) of textiles

**Fabric design**
-Tighter weaving or knitting
-Higher weight

**Textile finishing**
-Organic dyes absorbing UV light
- Optical brighteners (in detergents)
- Dark coloration

**Fibermodification**
-$TiO_2$, ZnO nano pigments for dulling of chemical fibers
-Coating – to prevent photocatalytic reactions

Fiber Raw Materials:
1) Polyester (PET, PPT, PBT)
2) Polyamide (PA 6, PA 6,6)
3) Natural fibers (CO, WO, LI)

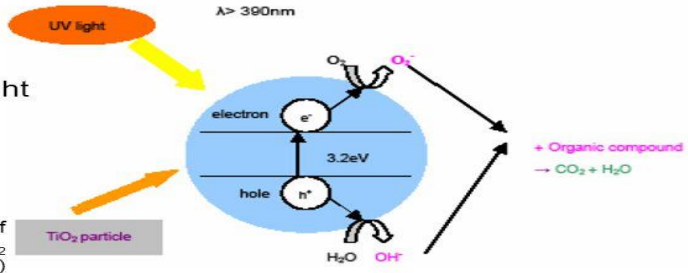
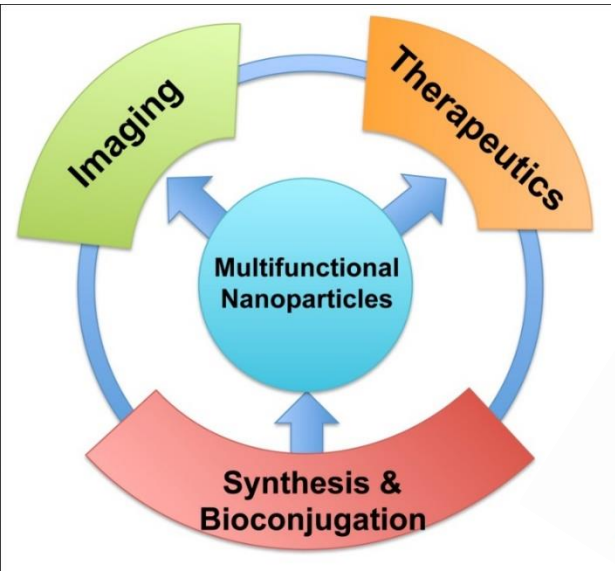
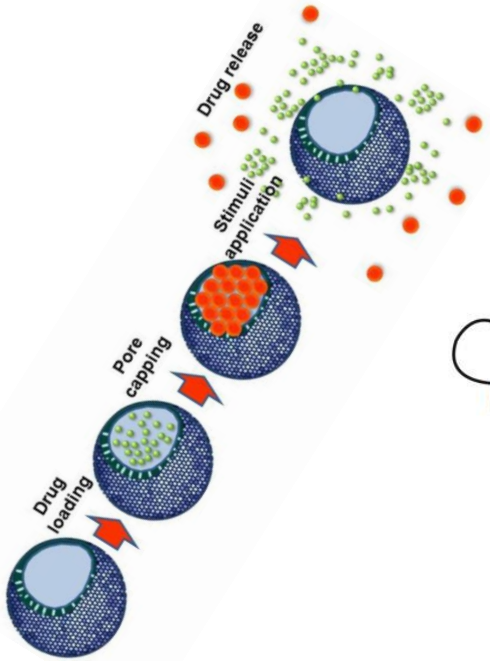
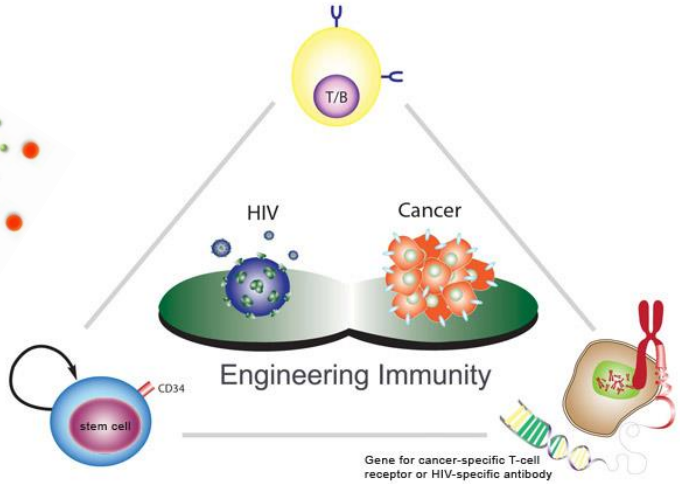


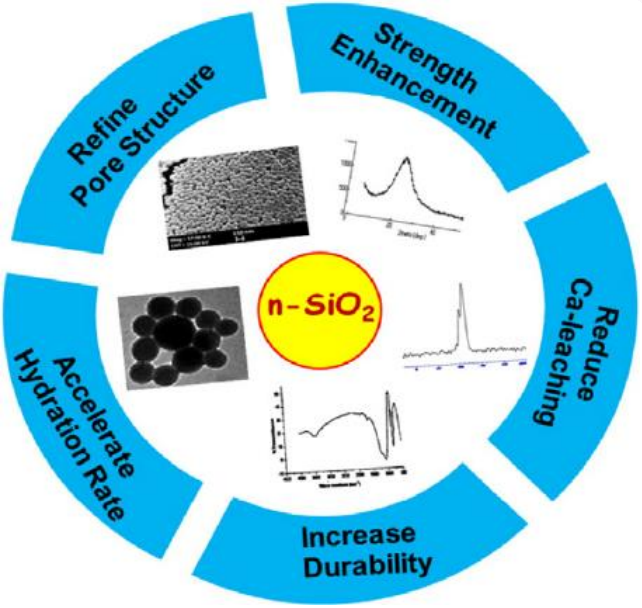

Photo catalysis mechanism of $TiO_2$
(Source: Samal *et al.*, 2010)

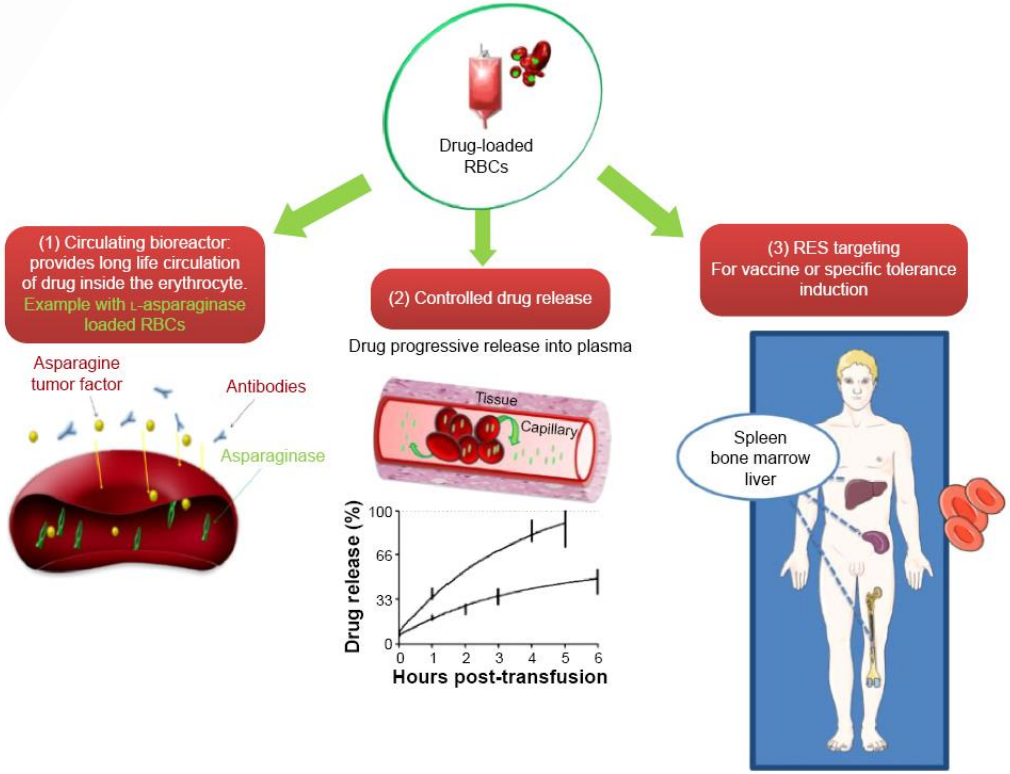
# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos



# Estrutura e Propriedades de Cerâmicos

**UV-protection**

How to improve UV protection factor (UPF) of textiles

**Fabric design**
-Tighter weaving or knitting
-Higher weight

**Textile finishing**
-Organic dyes absorbing UV light
- Optical brighteners (in detergents)
- Dark coloration

**Fibermodification**
-$TiO_2$, ZnO nano pigments for dulling of chemical fibers
-Coating – to prevent photocatalytic reactions

Fiber Raw Materials:
1) Polyester (PET, PPT, PBT)
2) Polyamide (PA 6, PA 6,6)
3) Natural fibers (CO, WO, LI)

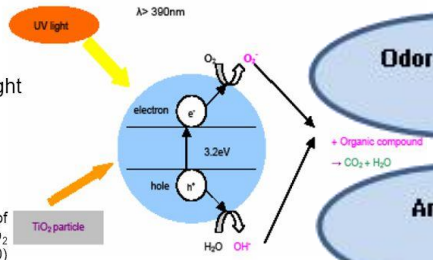



Photo catalysis mechanism of $TiO_2$
(Source: Samal *et al.*, 2010)

**Nanotechnology applications in Textiles**

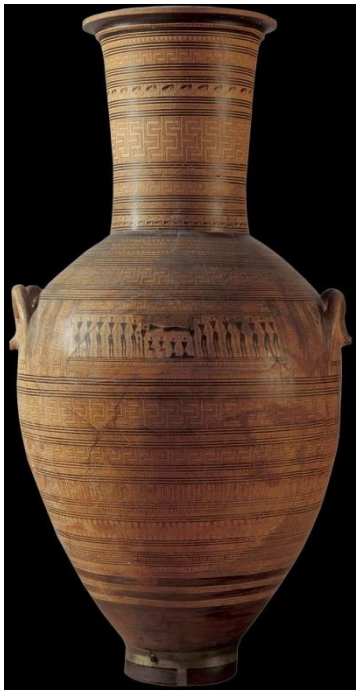
- Self-cleaning fabric
- Antistatic
- Odor fight finish
- Anti-pollen finish
- Flame retardant

- Functional finishes wrinkle, stain & static resistant
- Protection against chemical & biological threats
- Spinning of functional nano-fibers/yarns
- Smart, comfort & medical textiles
- Functionalized fabrics for UV protection & de-odorizing

## Cerâmicos na história

29000 b.C. - 25000 b.C.
Věstonice, República Checa

Chan Chan – Pre-Coulombiano, América do Sul,
Cidade em tijolo (não cozido)



750 b.C. Dipylon, Atenas

209-210 b.C.
Guerreiros de terracota de Qin
Shi Huangin, China.
8,000 soldados, 130 carruagens
de 520 cavalos mais 150 cavalos
de cavalaria.

Dinastia Ming (1368-1644)
Embaixada Francesa, Lisboa

# Do passado...

40 000 aC (?)
Ponta de lança

29000 - 25000 aC
Věstonice, República Checa

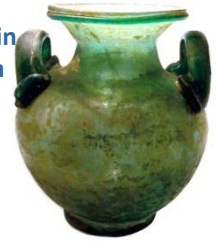
3 000 aC
*Tablet* terracota, Mesopotâmia

Porta de Ishtar 575 aC

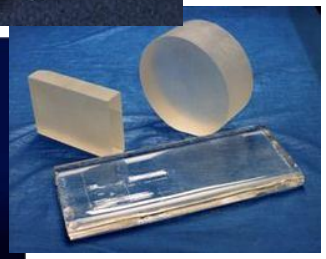
II-I aC
Vidro Egípcio

209-210 aC
Os Guerreiros de Qin Shi Huangin, China

III-IV
Vidros mediterrânicos



## Membranas e filtros



## Componentes ópticos e optoelectrónicos

# ... para o Futuro

# COMPOSIÇÕES DE CERÂMICOS

**1950…**

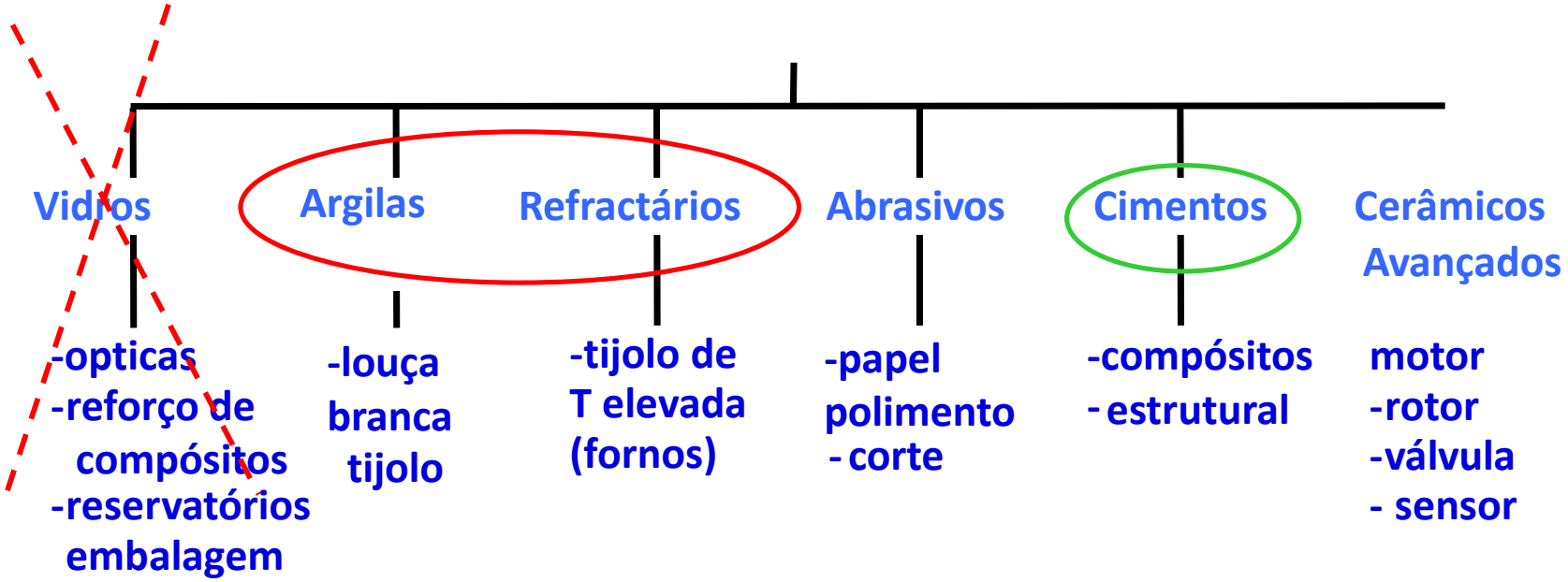
| | PROPRIEDADES | COMPOSIÇÃO | |
|---|---|---|---|
| ELÉCTRICAS | ISOLANTE<br>FERROELÉCTRICO<br>PIEZOELÉCTRICO<br>SUPERCONDUTOR | $\alpha$-$Al_2O_3$, MgO, porcelana<br>$BaTiO_3$, $SrTiO_3$<br>$PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$<br>$Ba_2YCu_3O_{7-x}$ | |
| | FERRITES | $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ | MAGNÉTICAS |
| | REFRACTÁRIO ESTRUTURAL<br>RESISTÊNCIA MECÂNICA<br>CORTE/ABRASÃO<br>CONSTRUÇÃO CIVIL (TIJOLO, TELHA, CIMENTO) | $\alpha$-$Al_2O_3$, MgO, SiC, $Si_3N_4$, $Al_6Si_2O_{13}$<br>$\alpha$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, SiC, $Si_3N_4$<br>$\alpha$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, SiC, TiC, $Si_3N_4$, SIALON<br>$Al_2O_3$-$SiO_2$, CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ | MECÂNICAS |
| | FAIANÇA / PORCELANA | FAIANÇA,<br>PORCELANA,<br>CaO-$SiO_2$-$H_2O$ | FUNCIONAIS |

# COMPOSIÇÕES DE CERÂMICOS

2019…

| | PROPRIEDADES | COMPOSIÇÃO |
|---|---|---|
| ELÉCTRICAS | ISOLANTE<br>FERROELÉCTRICO<br>PIEZOELÉCTRICO<br>SUPERCONDUTOR | $\alpha$-$Al_2O_3$, MgO, porcelana<br>$BaTiO_3$, $SrTiO_3$<br>$PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$<br>$Ba_2YCu_3O_{7-x}$ |
| MAGNÉTICAS | FERRITES | $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ |
| NUCLEAR | COMBUSTÍVEL<br>REVESTIMENTO/ PROTECÇÃO | $UO_2$, $UO_2$- $PuO_2$<br>SiC, $B_4C$ |
| ÓPTICAS | TRANSPARÊNCIA<br>COR<br>MEMÓRIA | $\alpha$-$Al_2O_3$, $MgAl_2O_4$<br>$ZrSiO_4$, $ZrO_2$, $Al_2O_3$ dopados<br>$PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ |
| MECÂNICAS | REFRACTÁRIO ESTRUTURAL<br>RESISTÊNCIA MECÂNICA<br>CORTE/ABRASÃO<br>CONSTRUÇÃO CIVIL (TIJOLO, TELHA, CIMENTO) | $\alpha$-$Al_2O_3$, MgO, SiC, $Si_3N_4$, $Al_6Si_2O_{13}$<br>$\alpha$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, SiC, $Si_3N_4$<br>$\alpha$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, SiC, TiC, $Si_3N_4$, SIALON<br>$Al_2O_3$-$SiO_2$, CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ |
| TÉRMICAS | ISOLANTE | $\alpha$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, $Al_6Si_2O_{13}$, $SiO_2$ |
| QUÍMICAS | RADIADOR<br>SENSOR GÁS<br>SUPORTE CATALISADOR<br>ELÉCTRODO<br>FILTRO<br>REVESTIMENTO | $ZrO_2$, $TiO_2$<br>ZnO, $ZrO_2$, $SnO_2$, $Fe_2O_3$<br>$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, $Al_2O_3$<br>$TiO_2$, $TiB_2$, $SnO_2$, ZnO<br>$SiO_2$, $\alpha$-$Al_2O_3$<br>NaO-CaO-$Al_2O_3$-$SiO_2$ |
| BIOLÓGICAS | PRÓTESE<br>CIMENTO | $\alpha$-$Al_2O_3$, PORCELAIN<br>$CaHPO_4.2H_2O$ |
| FUNCIONAIS | FAIANÇA / PORCELANA | FAIANÇA,<br>PORCELANA,<br>CaO-$SiO_2$-$H_2O$ |

## Classificação de cerâmicos




Vidros serão abordados separadamente!

## Propriedades de cerâmicos

- **Propriedades**

  -- $T_m$ elevado

  -- baixa dureza, baixa ductilidade; elevado moduli & elevada resistência à fluência

- **Aplicação**

  -- elevada *T*, elevada resistência ao desgaste, novas aplicações com electroneutralidade de carga.

- **Fabrico**

  -- - síntese por via química húmida (precipitação e co-precipitação)

  - síntese de pós por via colloidal

  - processamento de pós

# Estrutura de cerâmicos

## Não metais na TP

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

- Metais alcalinos
- Metais alcalino-terrosos
- La — Lantanídeos
- Ac — Actinídeos
- Metais de transição
- Metais não nobres
- Semi-metais
- Não metais

## Estrutura de cerâmicos

- Os cerâmicos são **sólidos cristalinos inorgânicos**, cosntituídos por **óxidos de elementos** dos grupos IA, IIA,IIIA, IVA, IIIB e IVB.

- Os cerâmicos apresentam uma **ligação química** predominantemente **iónica ou covalente**

- Os cerâmicos apresentam **estruturas cristalinas 3D** relativamente compactas, **hc** ou **cfc**, com **ocupação de posições intersticiais**

- Os minerais naturais de **aluminosilicatos** apresentam estrutura em **camadas** ou **cadeias**.

## Estrutura de cerâmicos

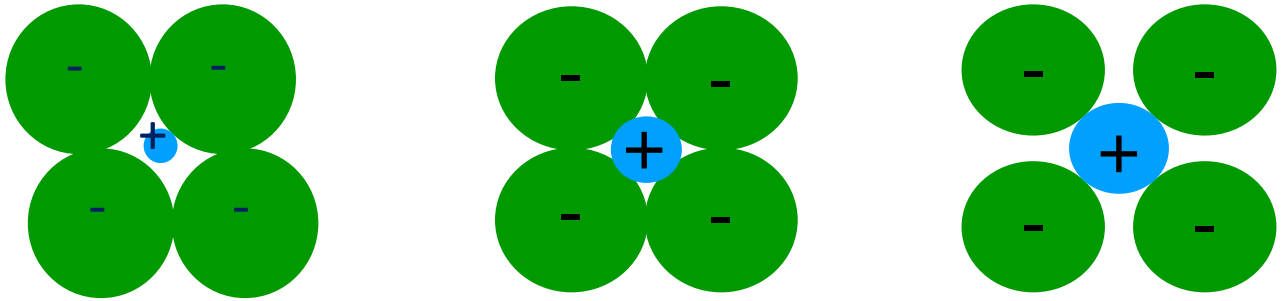
Que tipo de interstício será ocupado por um ião?

1. **Tamanho do interstício**
   - O catião cabe no interstício?
2. **Estequiometria**
   - Se um tipo de interstício está completamente ocupado, inicia-se a ocupação de outra posição intersticial!
3. **Hibridação**

## Cerâmicos iónicos

**1. Tamanho** - Estabilidade da estrutura

--maximizer o # de 1º vizinhos de carga oposta




instável estável estável

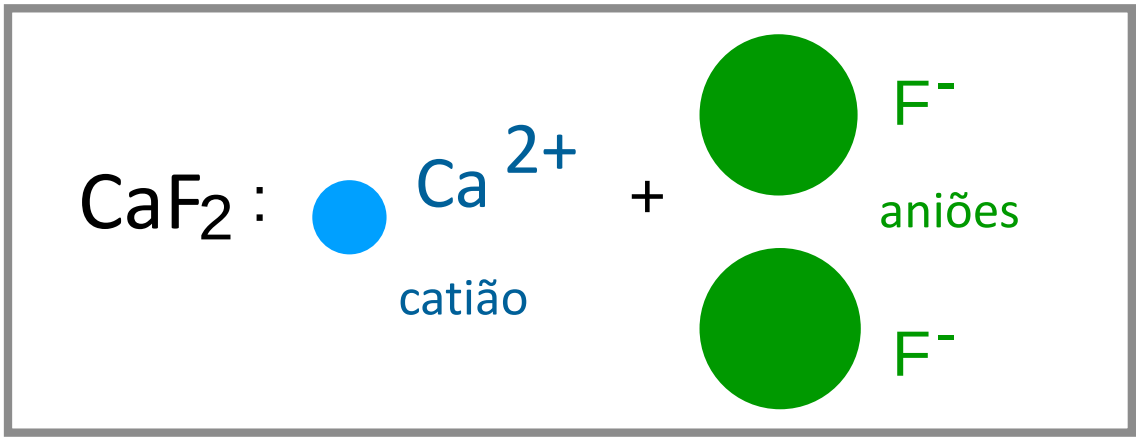
## Cerâmicos iónicos

**2. Neutralidade de cargas**:

--Balanço de cargas nulo

--Fórmula geral: $A_m X_p$

m, p determinados por electro-neutralidade

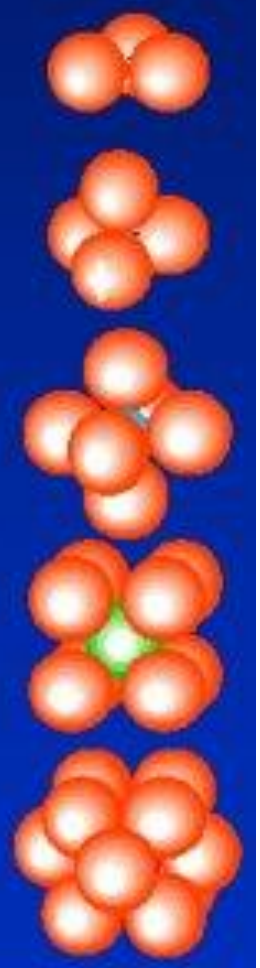


## Interstícios octaédricos e tetraédricos

https://www.youtube.com/watch?v=F4Du4zI4GJ0

## Regras de Pauling

| No. Coord. | R. Catião/R. Anião | Estrutura |
|---|---|---|
| CN = 3 | 0.155 | Triangulo |
| CN = 4 | 0.225 | Tetraedro |
| CN=6 | 0.414 | Octaedro |
| CN=8 | 0.732 | Cubo |
| CN=12 | 1.0 | Dodecaedro |

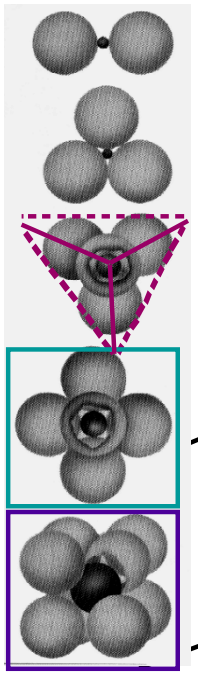


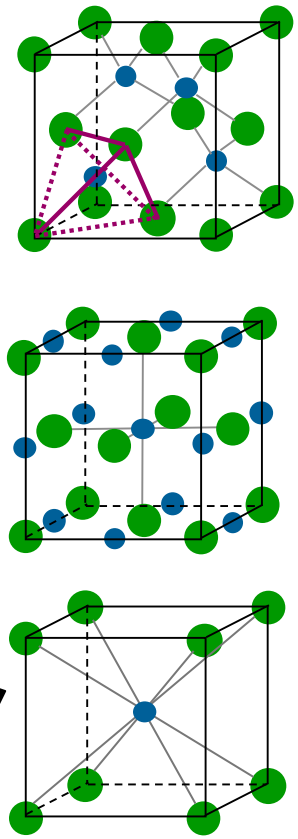
## Regras de Pauling

- **NC** aumenta com $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$

**Quantos aniões pode colocar em torno de um catião?**

| $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$ | Coord # | |
|---|---|---|
| < 0.155 | 2 | linear |
| 0.155 - 0.225 | 3 | triangular |
| 0.225 - 0.414 | 4 | $T_D$ |
| 0.414 - 0.732 | 6 | $O_H$ |
| 0.732 - 1.0 | 8 | cubic |





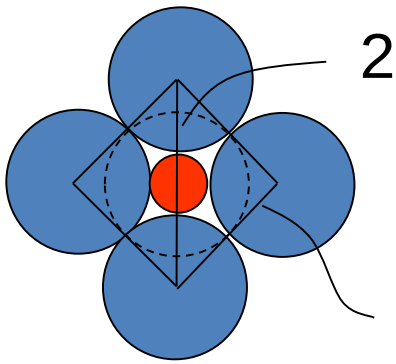
ZnS (blenda)

NaCl (cloreto sódio)

CsCl (cloreto césio)

## Determinação do tamanho do interstício

- Determine o valor mínimo para $r_{catião}/r_{anião}$ na posição $O_H$ (CN = 6)



$$2r_{anion} + 2r_{cation} = \sqrt{2}a$$

$$a = 2r_{anião}$$

$$2r_{anion} + 2r_{cation} = 2\sqrt{2}r_{anion}$$

$$r_{anion} + r_{cation} = \sqrt{2}r_{anion} \qquad r_{cation} = (\sqrt{2} - 1)r_{anion}$$

$$\boxed{\frac{r_{cation}}{r_{anion}} = 0.414}$$

## Escolha da posição interstícial

Estequiometria

– Se um dado tipo de posição intersticial está completamente preenchida, iniciar-se-á a ocupação de nova posição intersticial

Ex: cfc com 4 $O_H$ e 8 $T_D$

If for a specific ceramic each unit cell has 6 cations and the cations prefer $O_H$ sites

4 in $O_H$

2 in $T_D$

## Escolha da posição interstícial

3. **Hibridação** – elevada percentagem covalente
   - Orbitais hibridadas podem ter elevado impacto quando existe elevada caracter covalente
   - Ex. **SiC**
     - $X_{Si} = 1.8$ e $X_C = 2.5$

$$\%\ ionic\ \text{character} = 100\,\{1 - \exp[-0.25(X_{Si} - X_C)^2]\} = 11.5\%$$

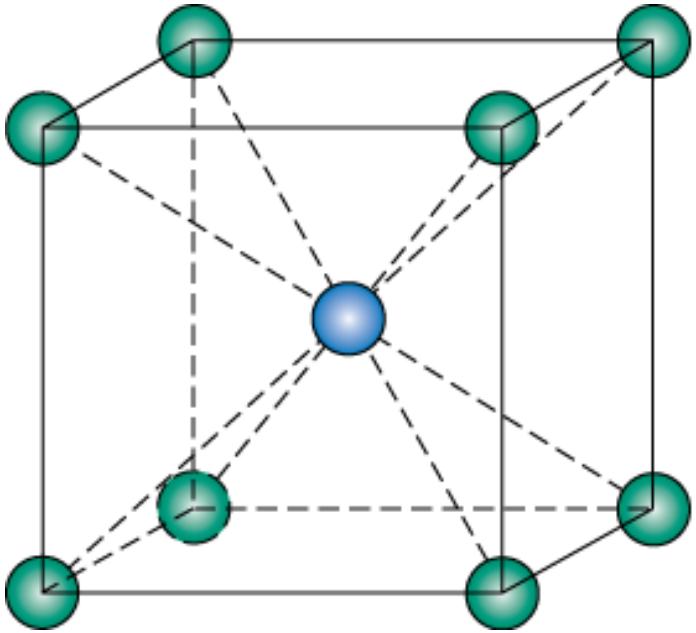
- ca. **89%** caracter **covalente**
- Si e C exibem **hibridação *sp*³**

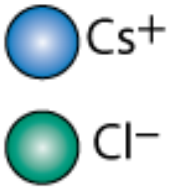
## Cloreto Césio

https://www.youtube.com/watch?v=TxHi5FtMYKk

## Estrutura cristalina AX – NaCl, CsCl, ZnS

### Cloreto Césio





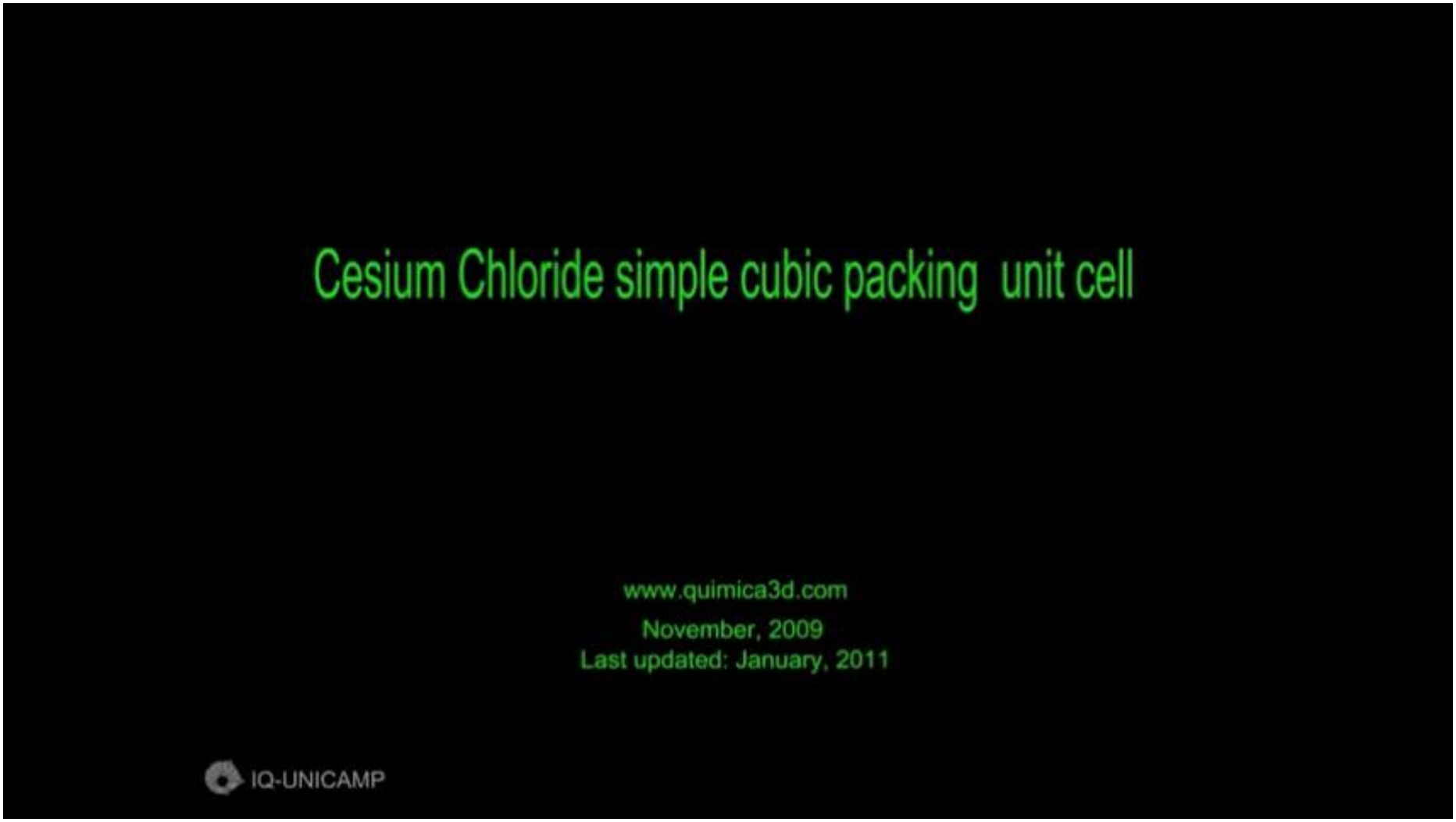

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0.170}{0.181} = 0.939$$

∴ Ocupação de **interstícios cúbicos**

Cada **$Cs^+$** tem **8** vizinhos **$Cl^-$**

Adapted from Fig. 12.3, *Callister 7e.*

## Cloreto Césio

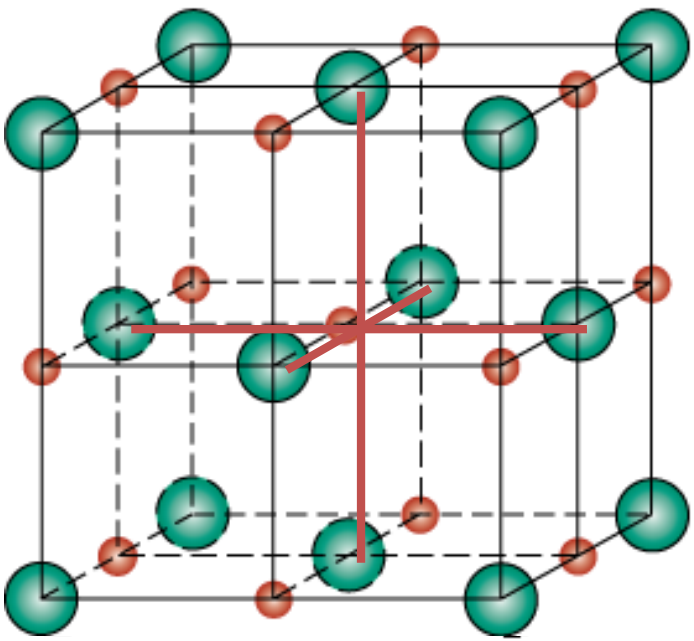



https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

## Cloreto Sódio

Same concepts can be applied to ionic solids in general.

Example: NaCl (rock salt) structure



Adapted from Fig. 12.2, *Callister 7e.*

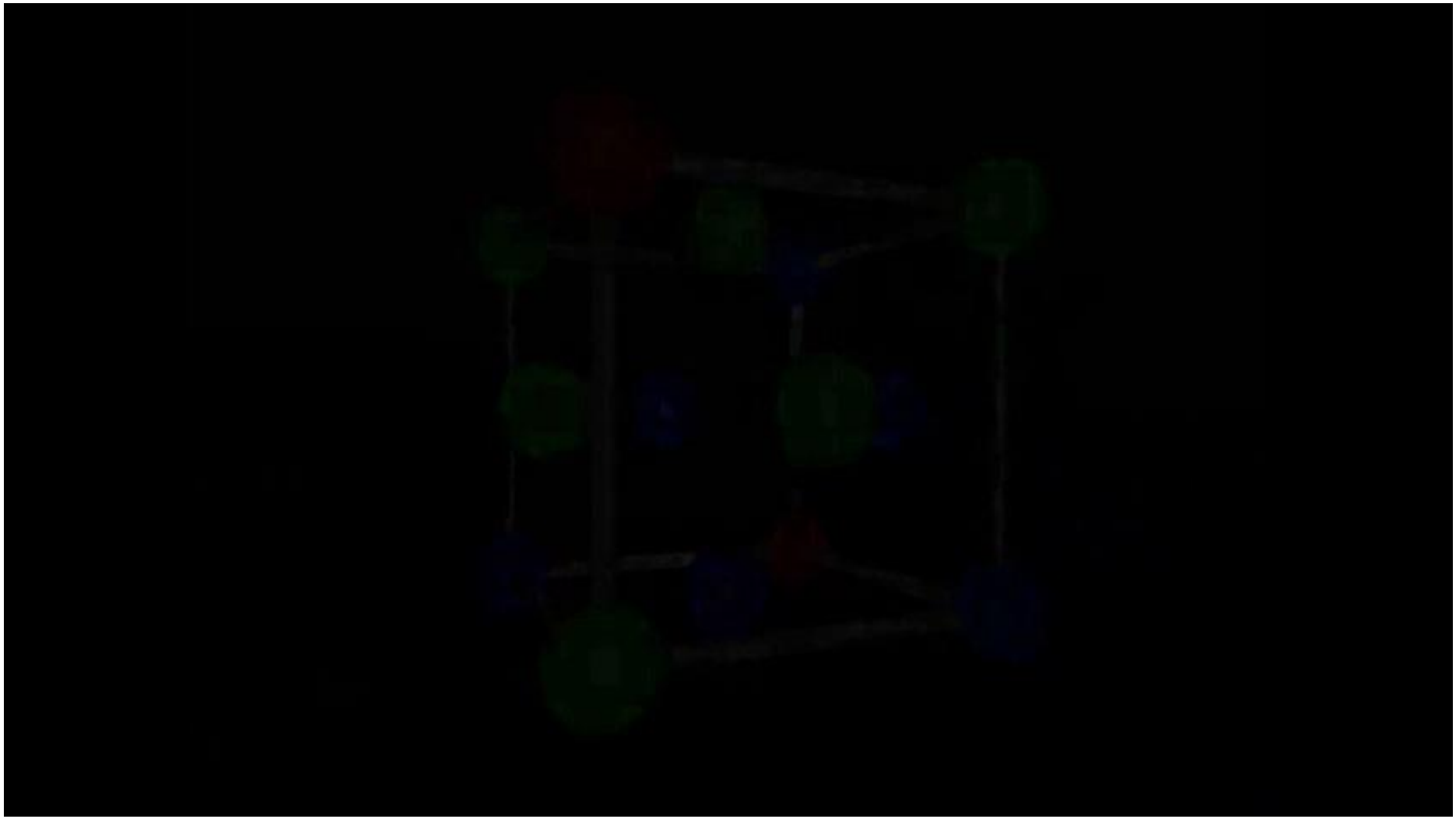
$Na^+$ $r_{Na}$ = 0.102 nm

$Cl^-$ $r_{Cl}$ = 0.181 nm

$r_{Na}/r_{Cl}$ = 0.564

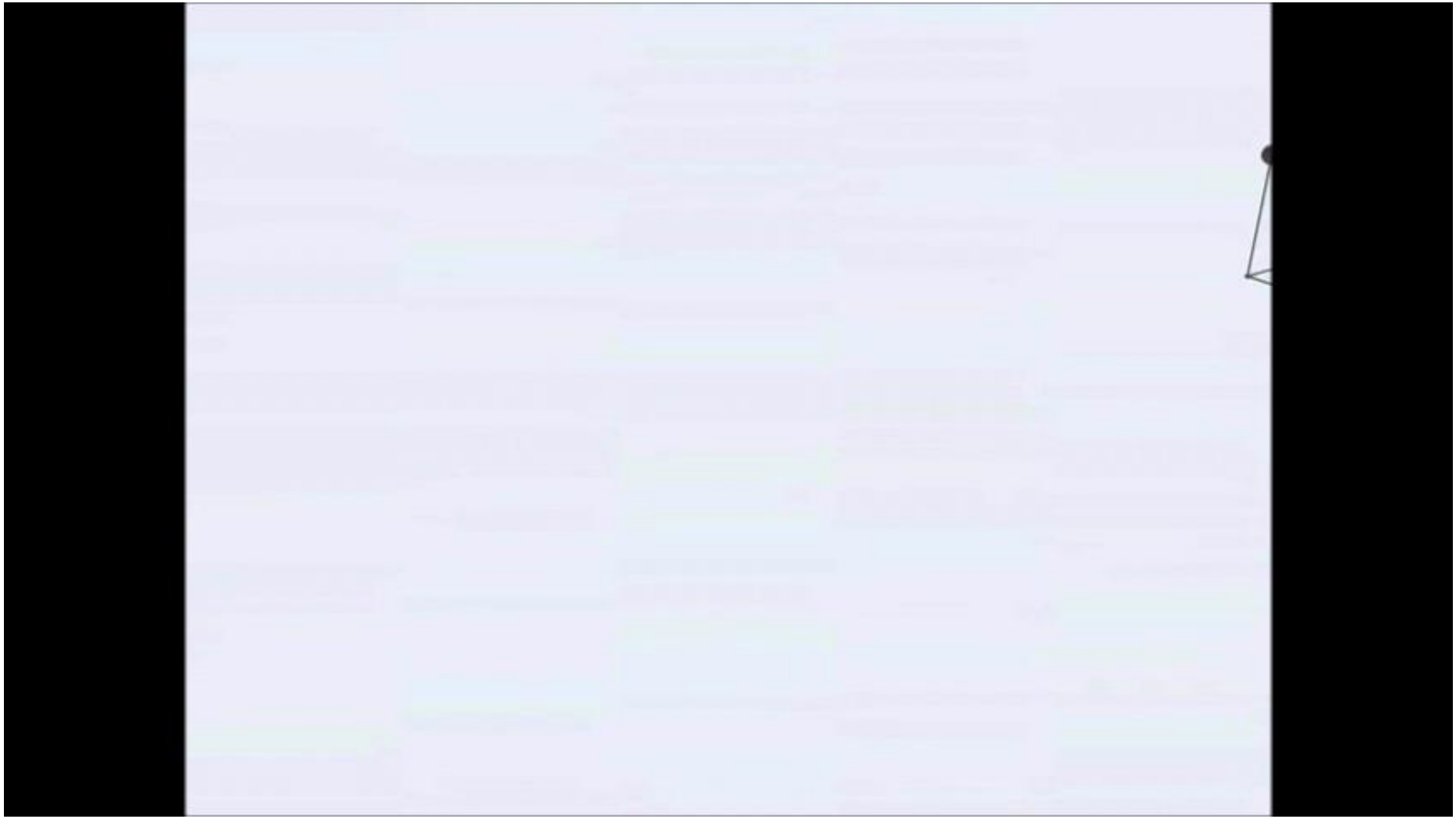
∴ cations prefer $O_H$ sites

## Cloreto Sódio



https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

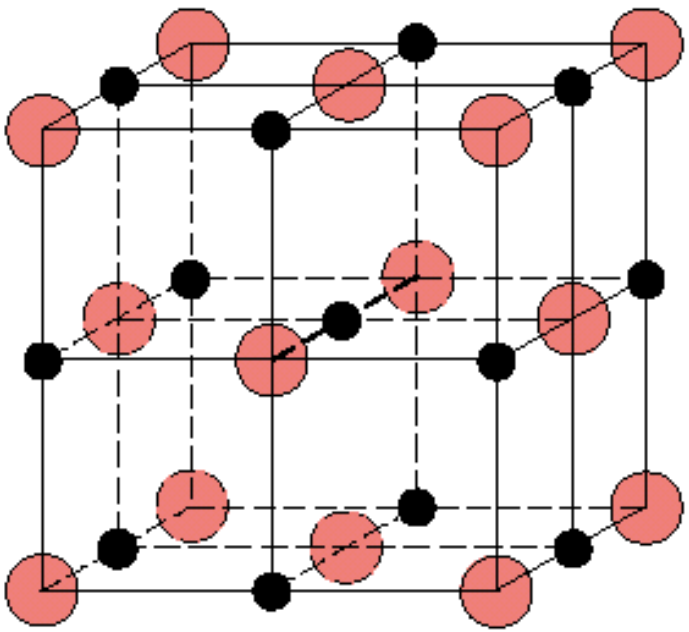
## Cloreto Sódio



https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

## MgO e FeO

MgO e FeO apresentam a estrutura de NaCl



$O^{2-}$ $r_O = 0.140$ nm

$Mg^{2+}$ $r_{Mg} = 0.072$ nm

$r_{Mg}/r_O = 0.514$

$\therefore$ catiões em interstícios $O_H$

Cada O tem 6 vizinhos $Mg^{2+}$

Adapted from Fig. 12.2, *Callister 7e.*

## EXEMPLO: Prever a estrutura de FeO

- Com base no raio iónico, qual a estrutura prevista para FeO?

| Catião | Raio iónico (nm) |
|---|---|
| $Al^{3+}$ | 0.053 |
| $Fe^{2+}$ | 0.077 |
| $Fe^{3+}$ | 0.069 |
| $Ca^{2+}$ | 0.100 |

| Anião | |
|---|---|
| $O^{2-}$ | 0.140 |
| $Cl^{-}$ | 0.181 |
| $F^{-}$ | 0.133 |

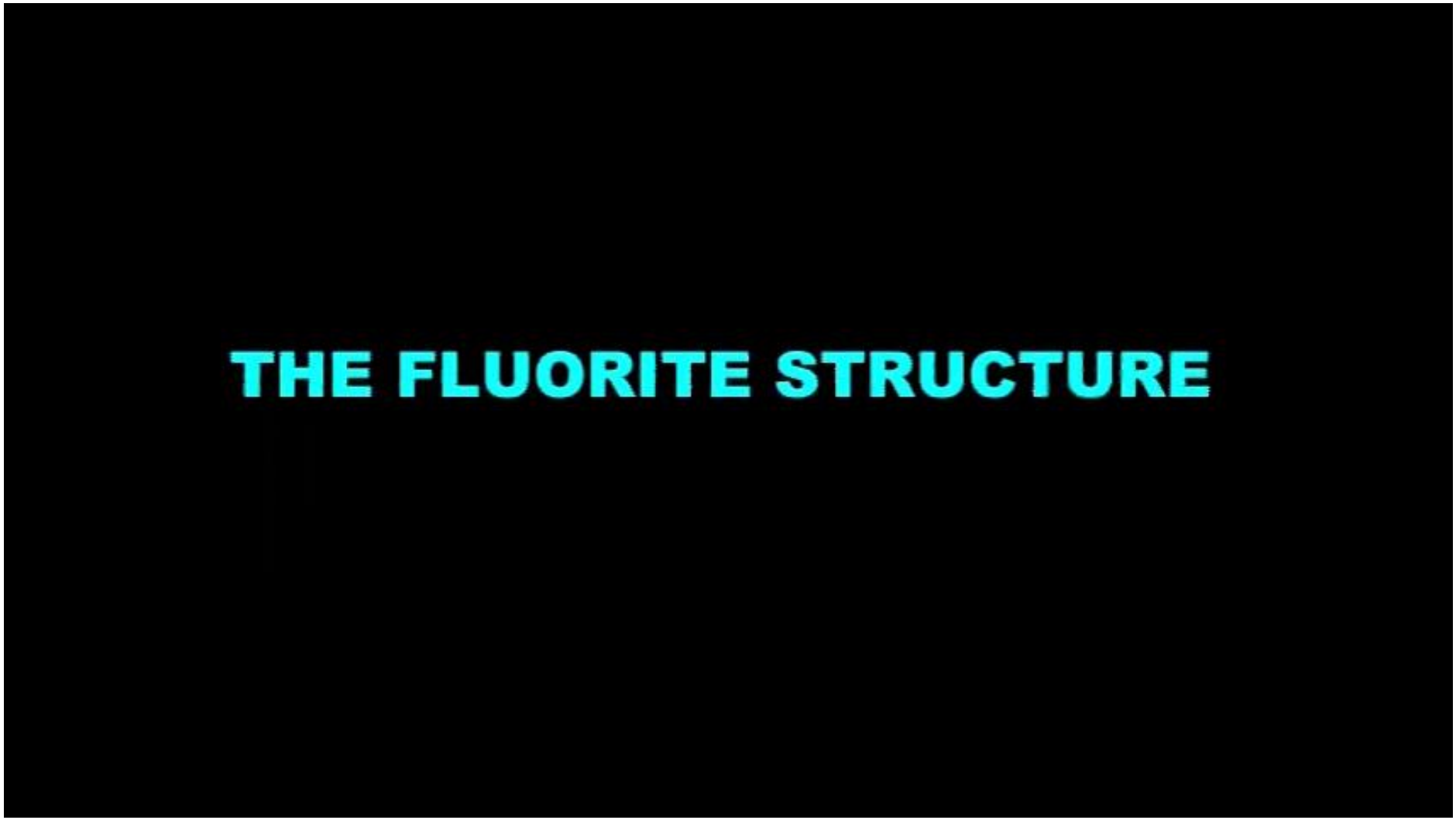
Data from Table 12.3, *Callister 7e.*

- Resposta:

$$\frac{r_{cation}}{r_{anion}} = \frac{0.077}{0.140} = 0.550$$

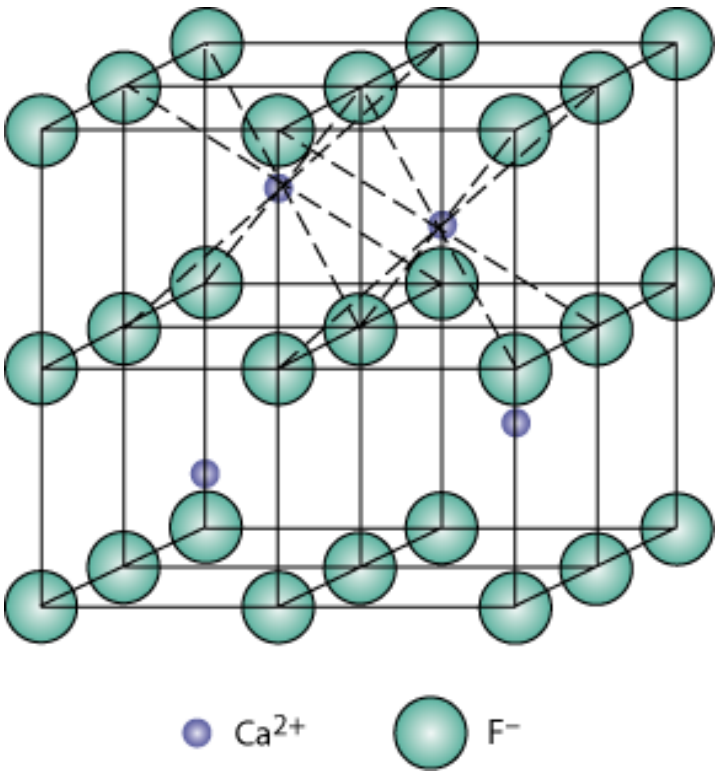
Com base no raio,
--coord # = 6
--estrutura = NaCl

## Fluorite




https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

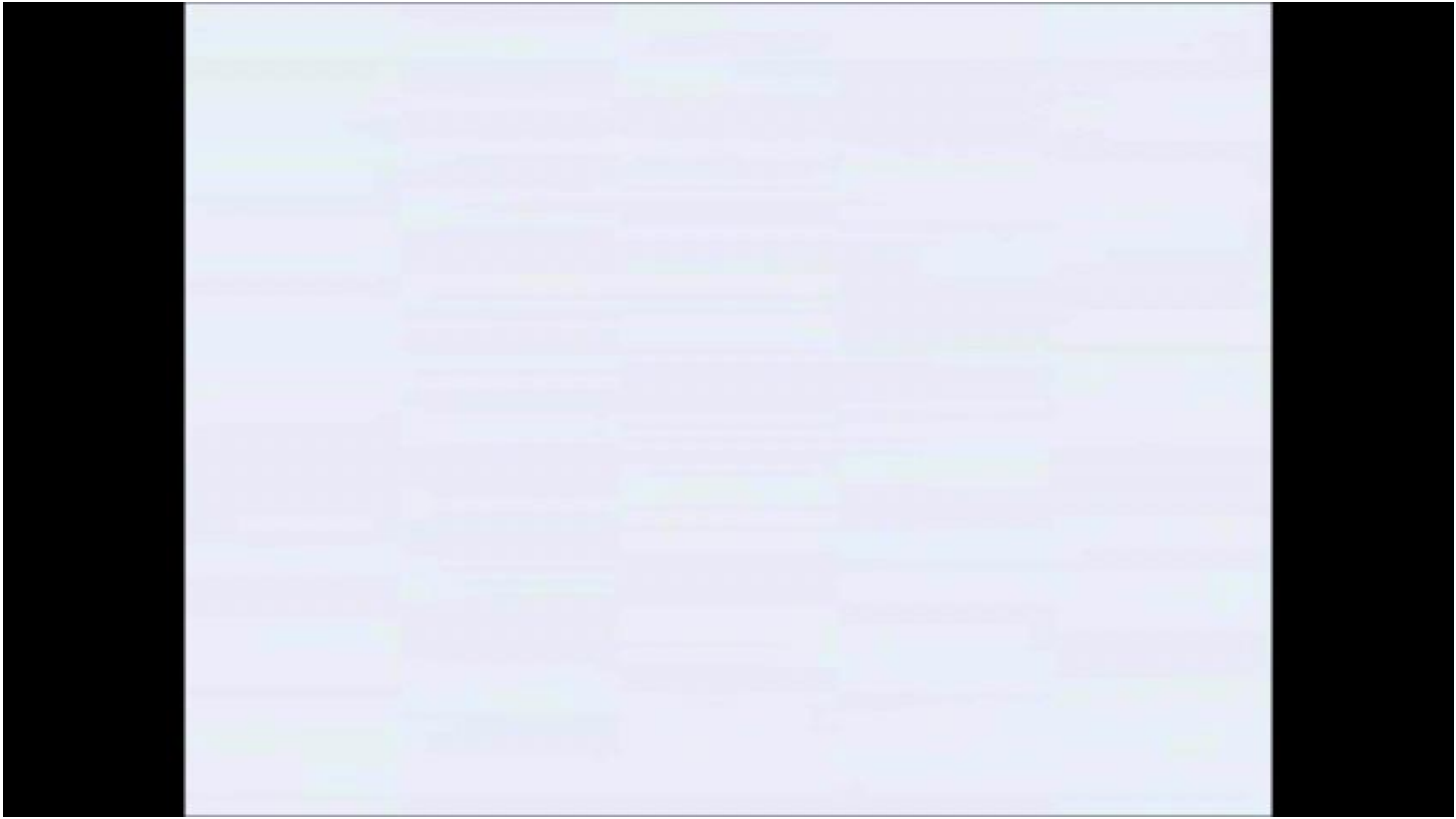
## Estruturas $AX_2$ - Fluorite




Adapted from Fig. 12.5, *Callister 7e.*

- fluorite cálcio (**$CaF_2$**)
- catiões em interstícios cúbicos
- **$UO_2$, $ThO_2$, $ZrO_2$, $CeO_2$**
- estrutura anti-fluorite – catiões e aniões em posições invertidas

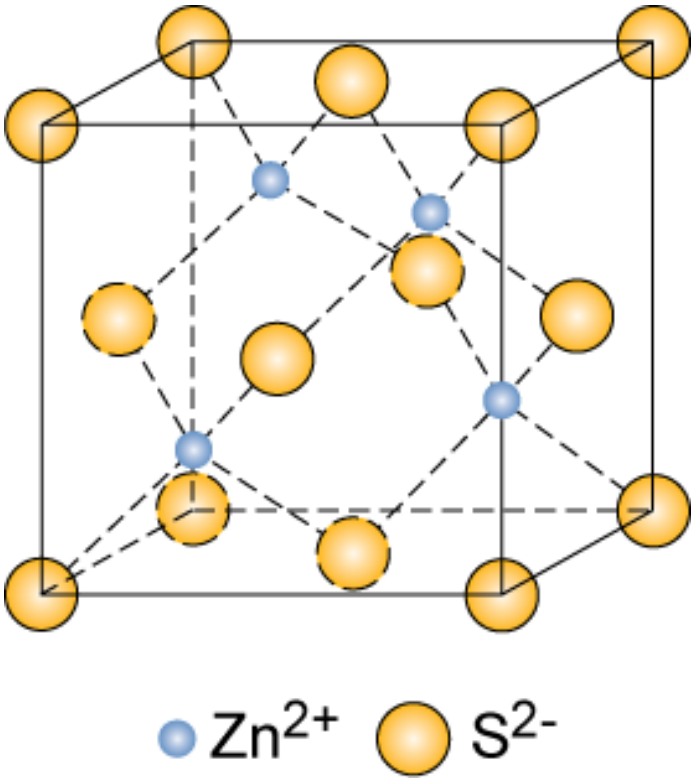
## Blenda



https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

## Blenda

## Estrutura Blenda - ZnO, ZnS, SiC




- Regras de Pauling prevêm $Zn^{2+}$ em interstícios $O_H$

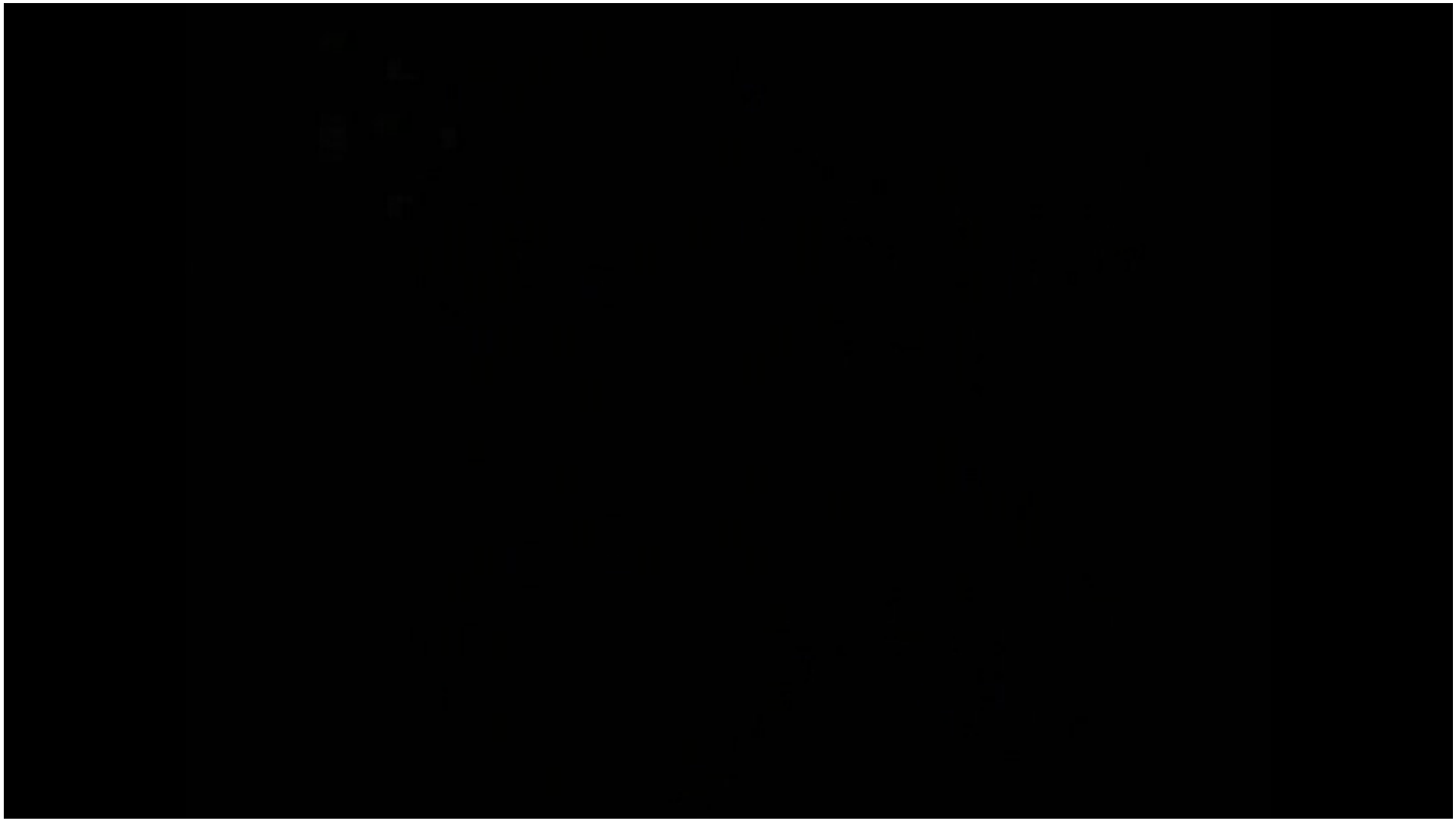
$$\frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.074}{0.140} = 0.529 \Rightarrow O_H??$$

- Porém, $Zn^{2+}$ encontra-se em interstícios $T_D$

– Hibridação de Zn favorece posições $T_D$

Cada $Zn^{2+}$ está rodeado por 4 $O^{2-}$

## Resumo

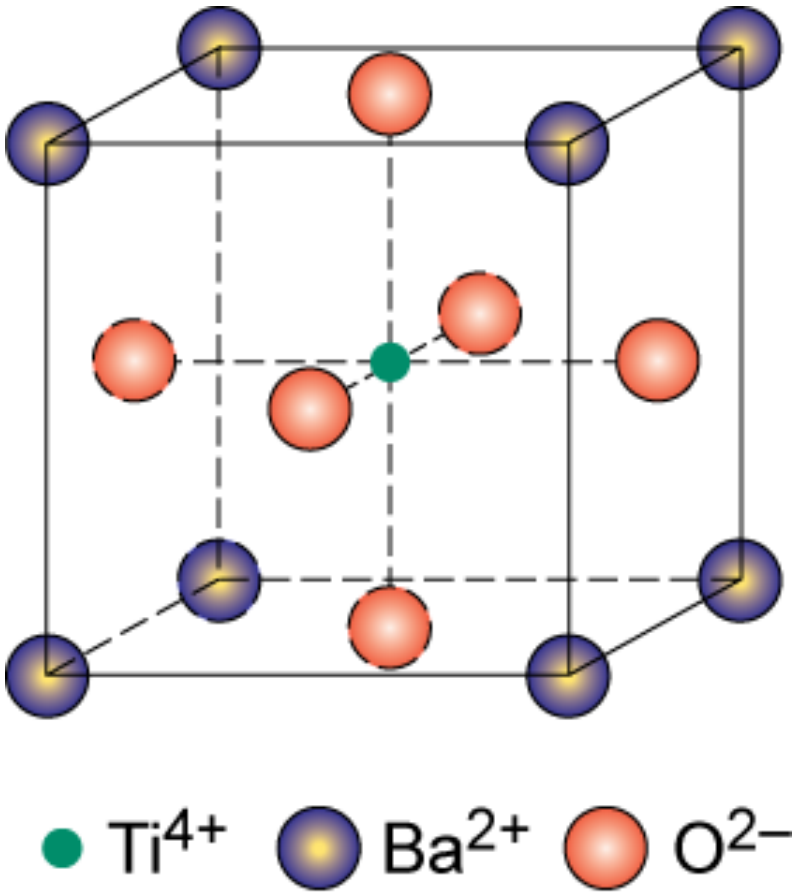


https://www.youtube.com/watch?v=DjDQnOXQ88c

## $ABX_3$ Perovskite – $BaTiO_3$

- Perovskite

Ex:$BaTiO_3$



## Formas de Carbono

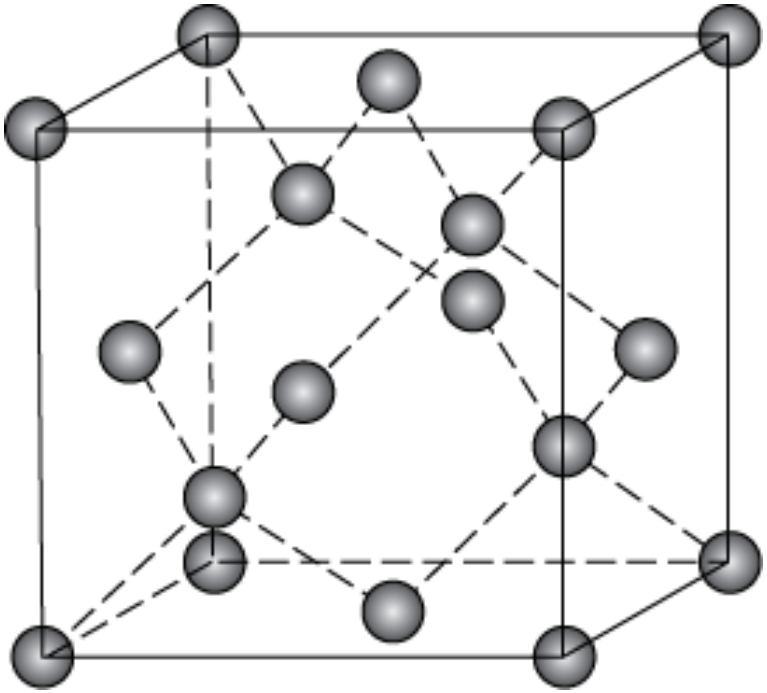
https://www.youtube.com/watch?v=vYkyUqUa6vU

## Formas de Carbono

- **Carbono negro** – amorfo – área superficial ca. 1000 $m^2/g$
- **Diamante**
  - C tetrédrico
    - duro – sem planos de escorregamento fácil
    - frágil

    Diamante grandes – ourivesaria

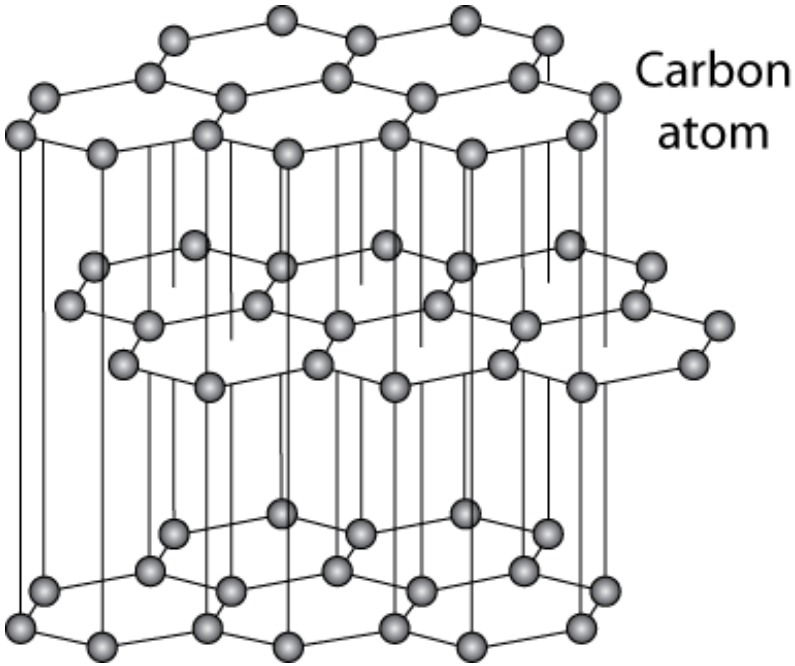
    Diamantes pequenos
    - Geralmente manufacturados- usados em ferramentas de corte e polimento
    - Filmes de diamante
    - Revestimento de elevada dureza – ferramentas corte, dispositivos médicos, etc.



Adapted from Fig. 12.15, *Callister 7e.*

## Formas de Carbono

- **Grafite**
- Estrutura em camadas

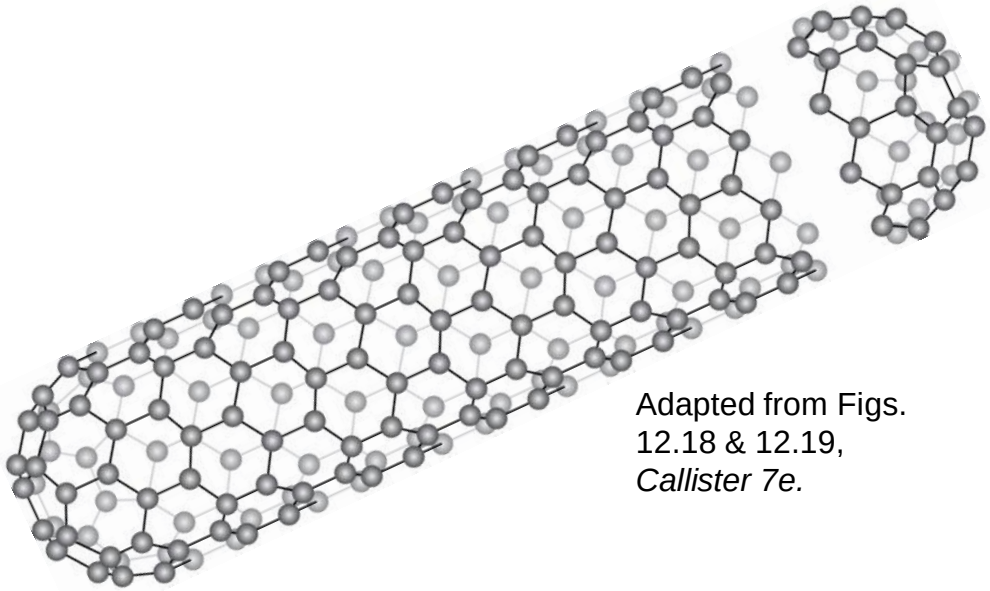



  – forças de van der Waals entre camadas
  – fácil escorregamento entre planos, bom lubrificante

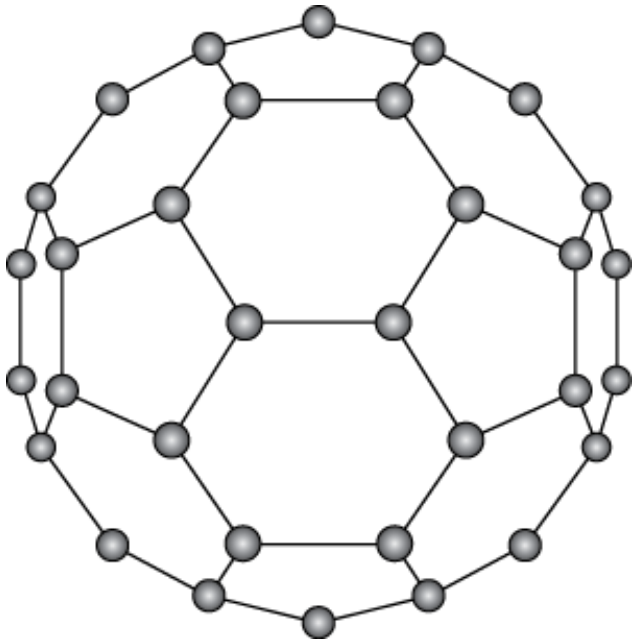
Adapted from Fig. 12.17, *Callister 7e.*

## Formas de Carbono

- **Fullerenes e nanotubos**
  - Folha de grafite enrolada, em bolas ou tubos
  - Buckminister fullerenes
    - Como bola de soccer $C_{60}$ - $C_{70}$ + outras formas



Adapted from Figs. 12.18 & 12.19, *Callister 7e.*



# Defeitos em Sólidos

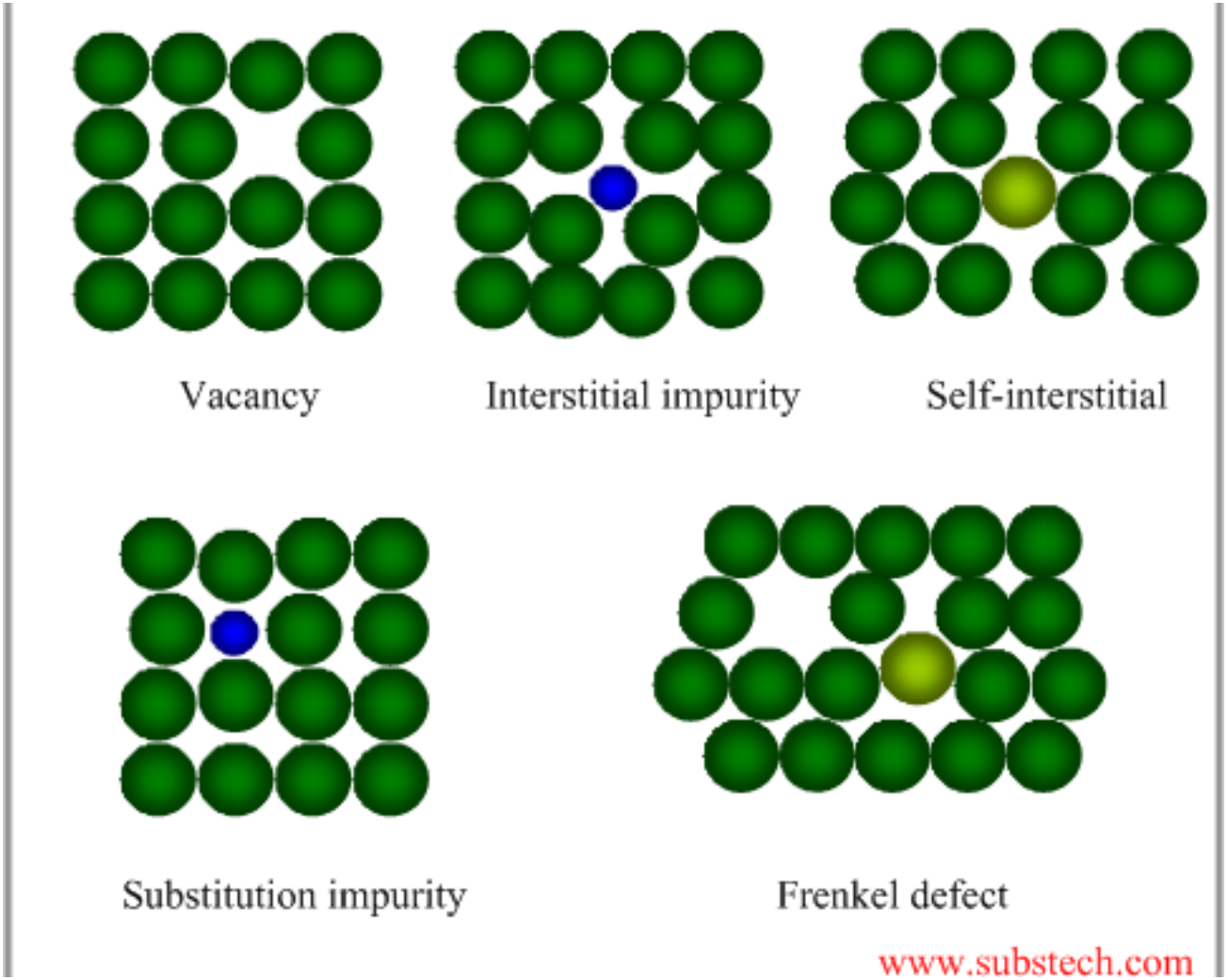
DEFEITOS CRISTALINOS — FORA DE EQUILÍBRIO

| DIMENSÃO | NOME | EXEMPLO |
|---|---|---|
| 0-D | DEFEITO PONTUAL | LACUNA – EX. LACUNA (METAIS) IN EQUILIBRIUM<br>SCHOTTKY (CERÂMICOS)<br>INTERSTICIAL – EX. INTERSTICIAL (METAIS)<br>FRENKEL (CERÂMICOS)<br>ÁTOMOS MAL COLOCADOS<br>ASSOCIAÇÃO DE CENTROS<br>SOLUÇÃO SÓLIDA (SUBSTITUCIONAL OU INTERSTICIAL) |
| 1-D | DEFEITO LINEAR | DESLOCAÇÃO – EX. CUNHA, PARAFUSO (METAIS) |
| 2-D | DEFEITO BIDIMENSIONAL (NO PLANO) | INTERFACE (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS)<br>FRONTEIRA DE GRÃO (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS) |
| 3-D | DEFEITO TRIDIMENSIONAL (EM VOLUME) | INCLUSÕES (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS)<br>PORO (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS)<br>FISSURAS/FENDAS (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS) |

# Defeitos em Sólidos

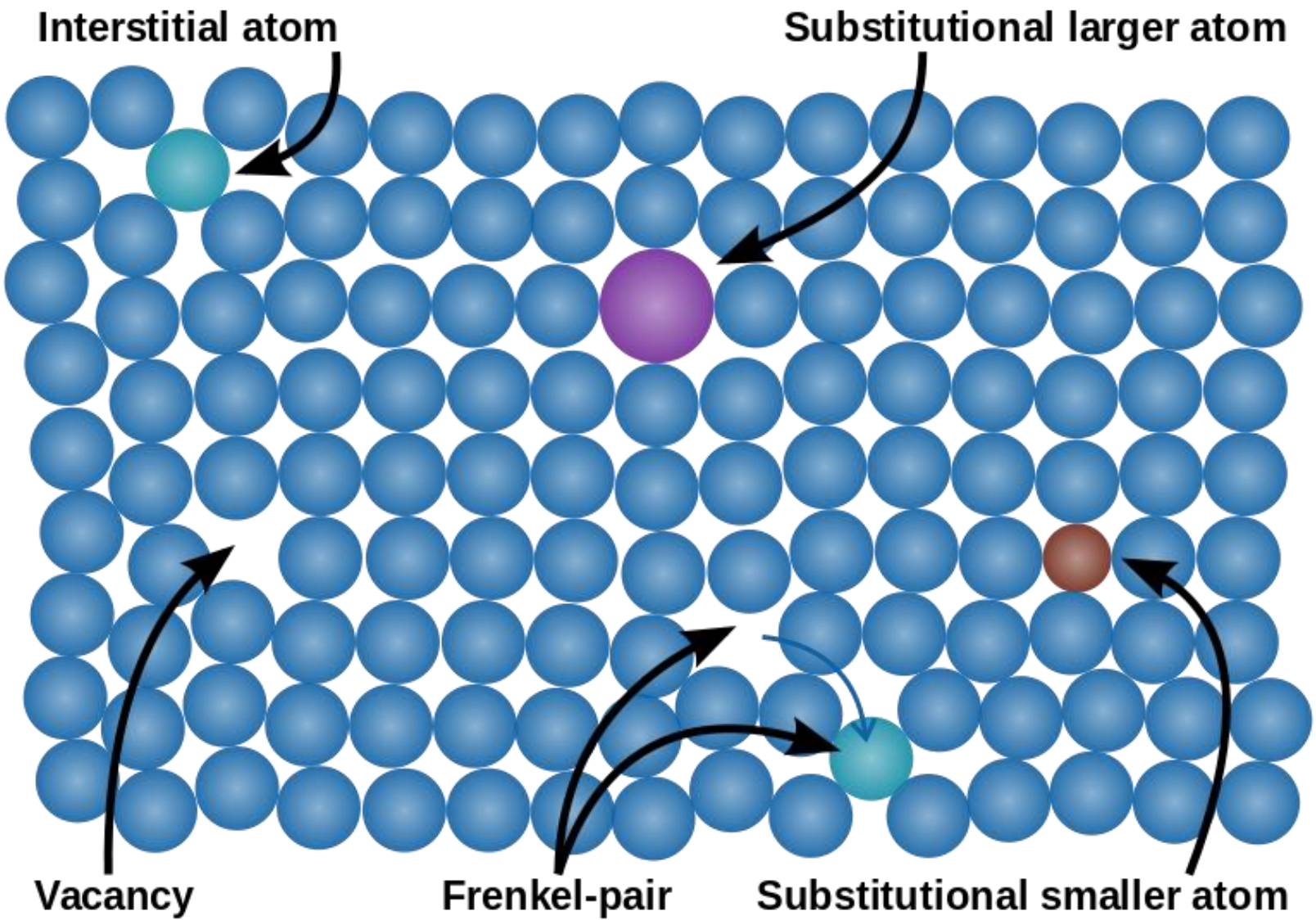
## 0-D

## Defeitos Pontuais



# Defeitos em Sólidos

## 0-D Defeitos Pontuais



# Defeitos em Sólidos

https://www.youtube.com/watch?v=q8ky2JmmWYA

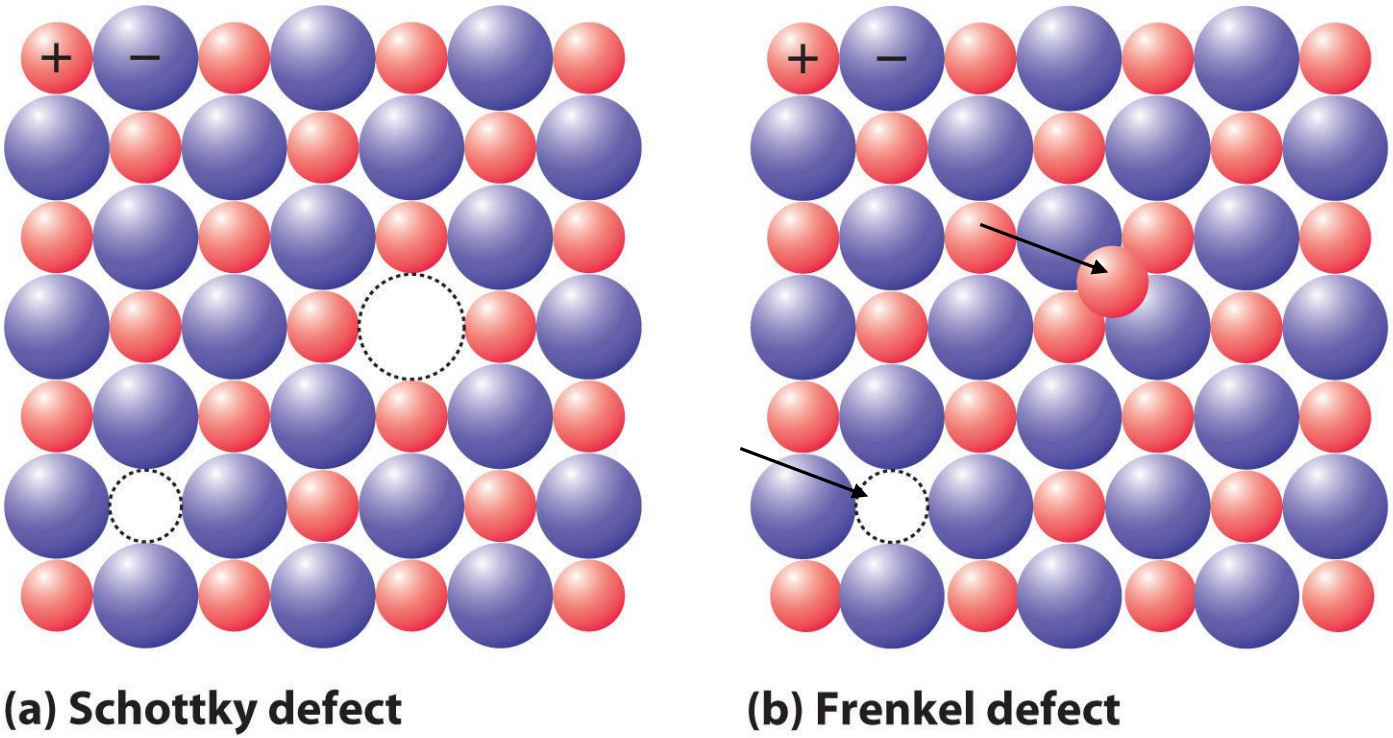
# Defeitos em Sólidos

https://www.youtube.com/watch?v=tx3HjWz8Ja0

# Defeitos em Sólidos

## 0-D

## Defeitos Pontuais




**CONJUNTO DE LACUNAS (COM CARGA CONTRÁRIA) QUE RESULTA DA REMOÇÃO DE UM ÁTOMO POR CADA ÁTOMO PRESENTE NA FÓRMULA QUÍMICA**

**Ex:**

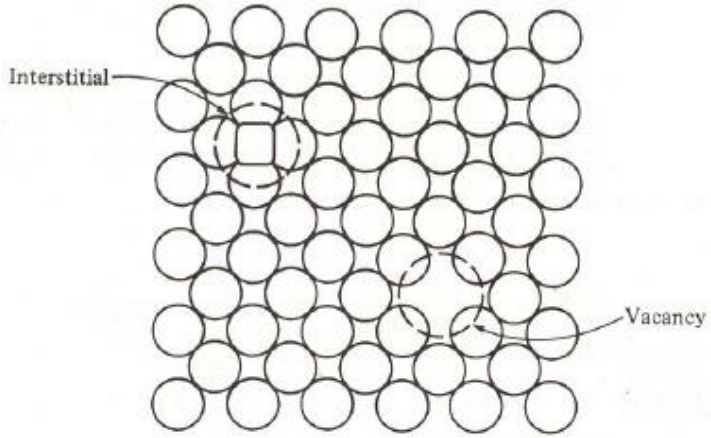
$NaCl$ - $Na^{+}$ $Cl^{-}$

$ZnFe_2O_4$ - $Zn^{2+}$, $2Fe^{3+}$, $4O^{2-}$

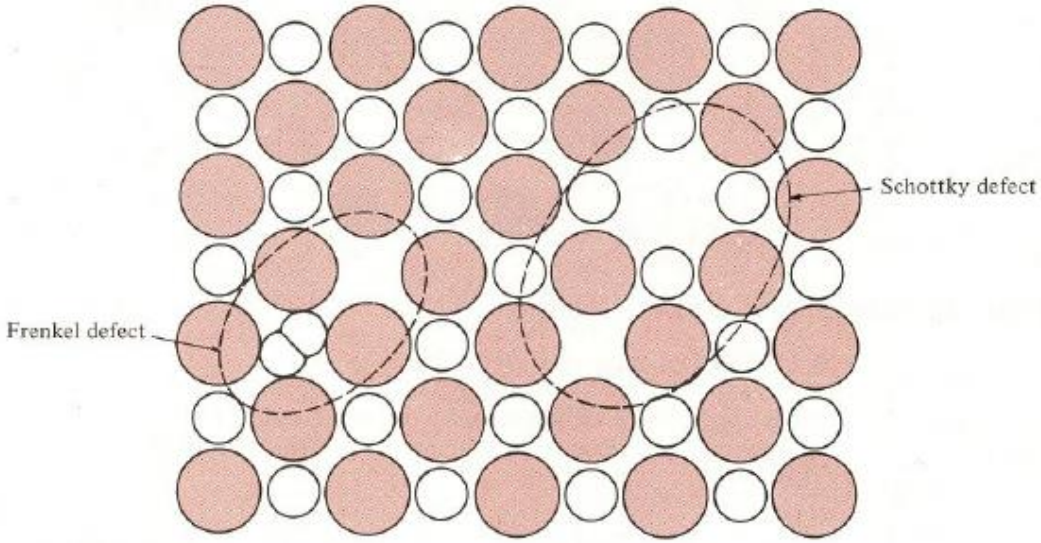
**PAR LACUNA-INTERSTICIAL**

# 0-D Defeitos Pontuais

Defeitos estruturais existem em materiais reais independentemente das impurezas químicas




**lacuna** é um sítio atómico vazio na estrutura cristalina (e pode ocorrer independentemente dos factores químicos)
**intersticiais** são átomos que ocupam um sítio intersticial normalmente não ocupado na estrutura cristalina perfeita, ou quando um átomo extra é inserido num sítio da estrutura cristalina já ocupado por outro




**Defeito de Schottky** é um par de lacunas com cargas contrárias
**Defeito de Frenkel** é uma combinação lacuna-intersticial

defeito pontual: imperfeição que apenas envolve alguns (poucos) átomos no máximo

# 0-D Defeitos Pontuais

## VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE GIBBS

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta E + T\Delta V$$

Variação da energia interna

$$\Delta G = \Delta E + P\,\Delta V - \cancel{T\Delta S}$$

0

Em transformações sólido/sólido ou sólido/líquido $\Delta V$ das fases é relativamente pequeno, podendo considerar-se que o processo ocorre a V constante, pelo que $\Delta V=0$

$$\Delta G = \Delta E - T\,\Delta S$$

## ENERGIA ARMAZENADA

**LACUNA** ~ 0 Ev (energia para formação de um vazio < 1 eV)

**INTERSTICIAL**

$$U = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 V$$

$\varepsilon$- energia necessária para adaptar um defeito à sua cavidade

E – constante elástica

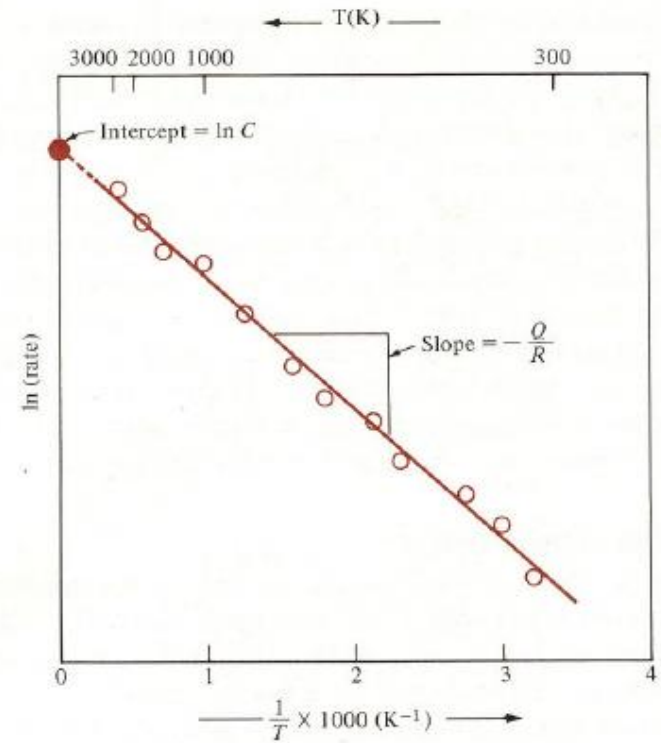
V – volume (resultado de expansão local) causado elo intersticial

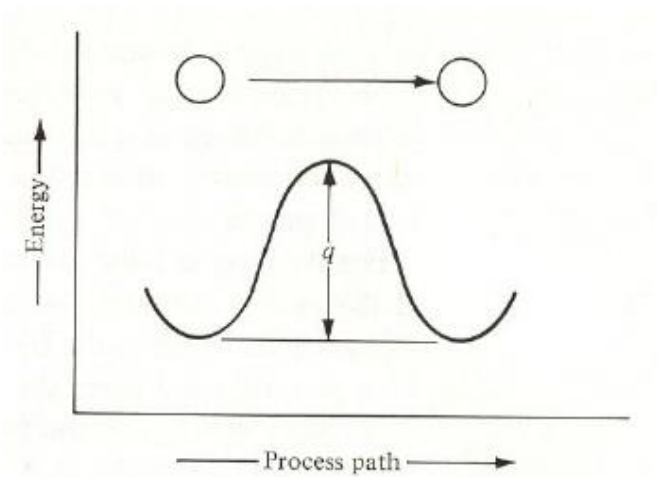
# 0-D Defeitos Pontuais

Muitos processos em materiais têm velocidades que aumentam exponencialmente com a temperatura

$$v = Ce^{-Q/RT}$$

$$\ln(v) = \ln C - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}$$



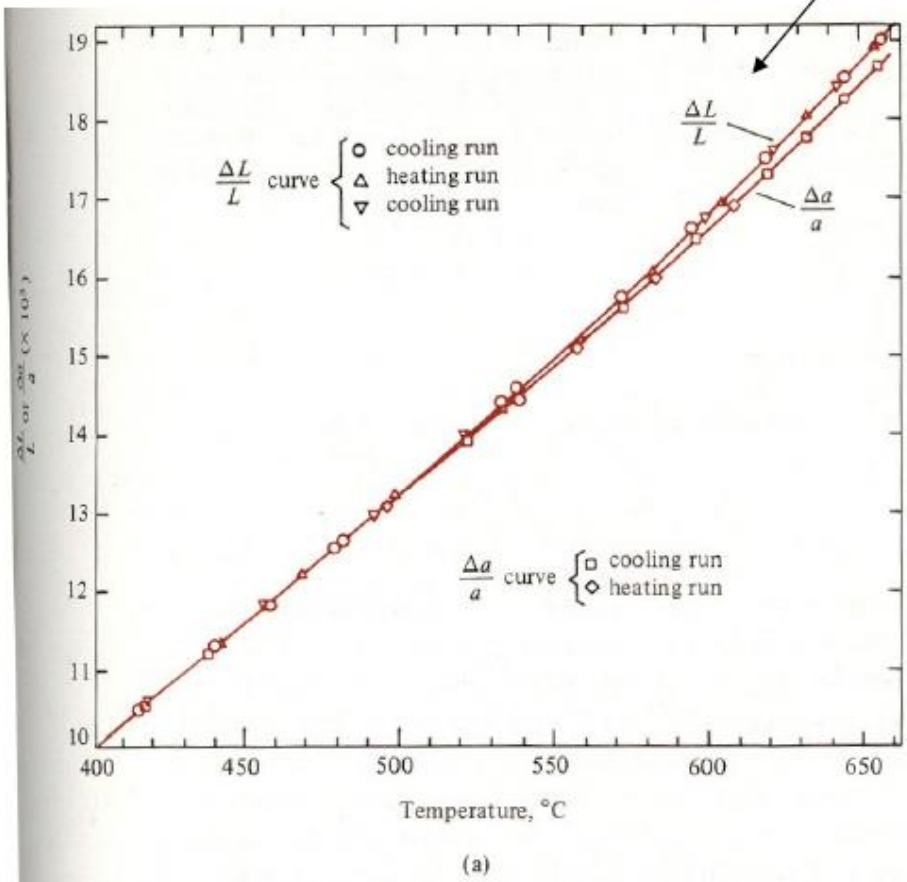

$P \propto e^{-\Delta E/kT} \longrightarrow v = Ce^{-q/kT}$

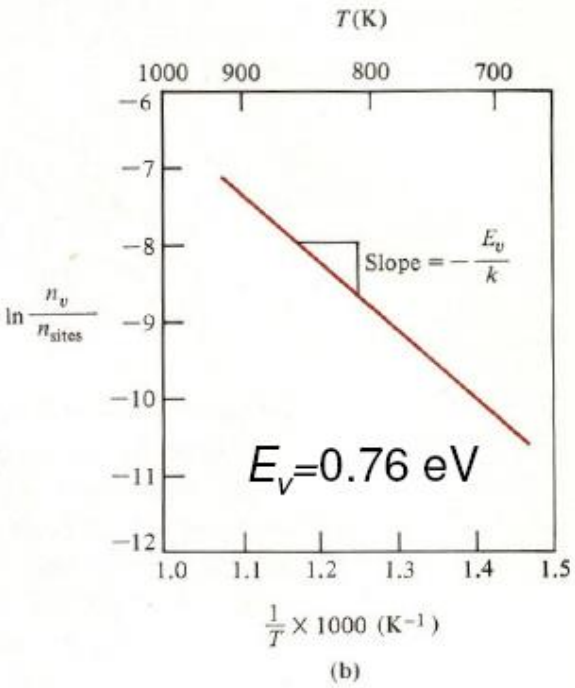
*processos termicamente activados*

# 0-D Defeitos Pontuais

$$\frac{n_{defects}}{n_{sites}} = Ce^{-(E_{defect}/kT)}$$

Expansão térmica global ($\Delta L/L$) é maior do que a expansão do parâmetro de rede ($\Delta a/a$) devido à criação de lacunas



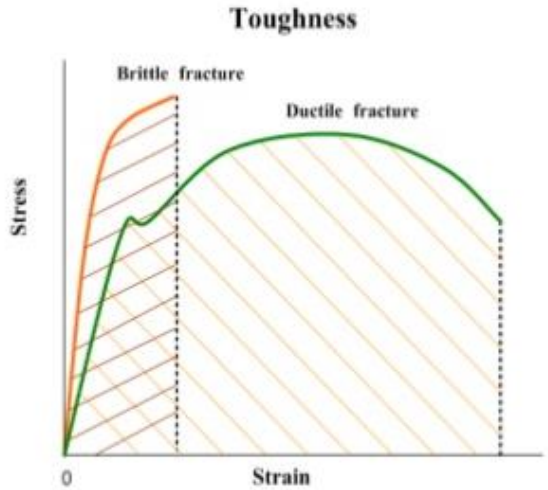



## Propriedades Mecânicas

Sabemos que os cerâmicos são frágeis. Porquê?

- Consider o mecanismo de deformação plástica
  - Escorregamento de deslocações ao longo de planos de máxima compacidade
    - Em sólidos iónicos este mecanismo é (quase) impossível
    - Necessária muita energia para mover um ião (tendo uma 1ª vizinhança de iões de sinal contrário!)

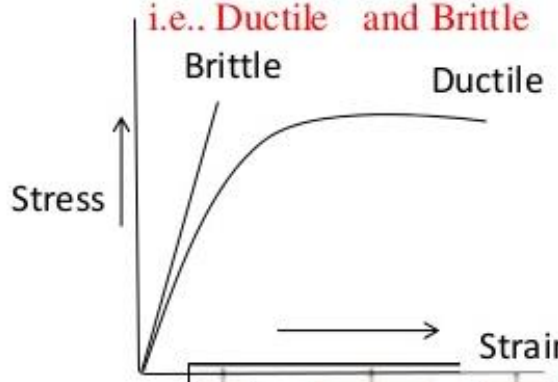
## Propriedades Mecânicas




**Modes of Fractures:**

- Two fracture modes are possible; classification is based on the ability of a material to experience plastic deformation.

i.e.. Ductile and Brittle




Tensile Stress-strain behavior of both fracture type as shown in figure

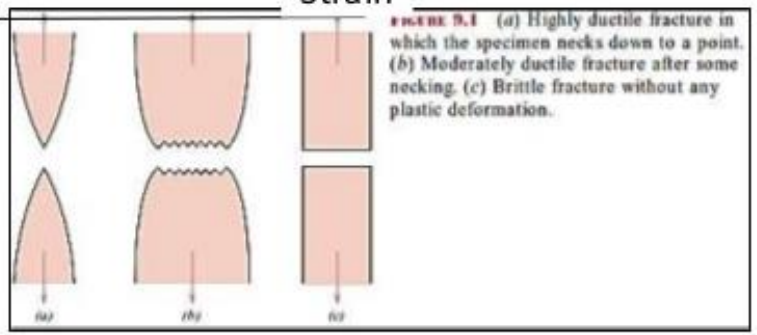


FIGURE 9.1 (a) Highly ductile fracture in which the specimen necks down to a point. (b) Moderately ductile fracture after some necking. (c) Brittle fracture without any plastic deformation.

(a) **Very ductile: soft metals** (e.g. Pb, Au) at room T, polymers, glasses at high T

(b) **Moderately ductile fracture** typical for metals

(c) **Brittle fracture:** ceramics, cold metals, cast iron,

## Densidade de um cerâmico

Número de unidades estequiométricas / célula unitária

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A}$$

Volume de célula unitária

## Densidade de um cerâmico

- Cerâmicos exibem **ligação covalente & iónica**

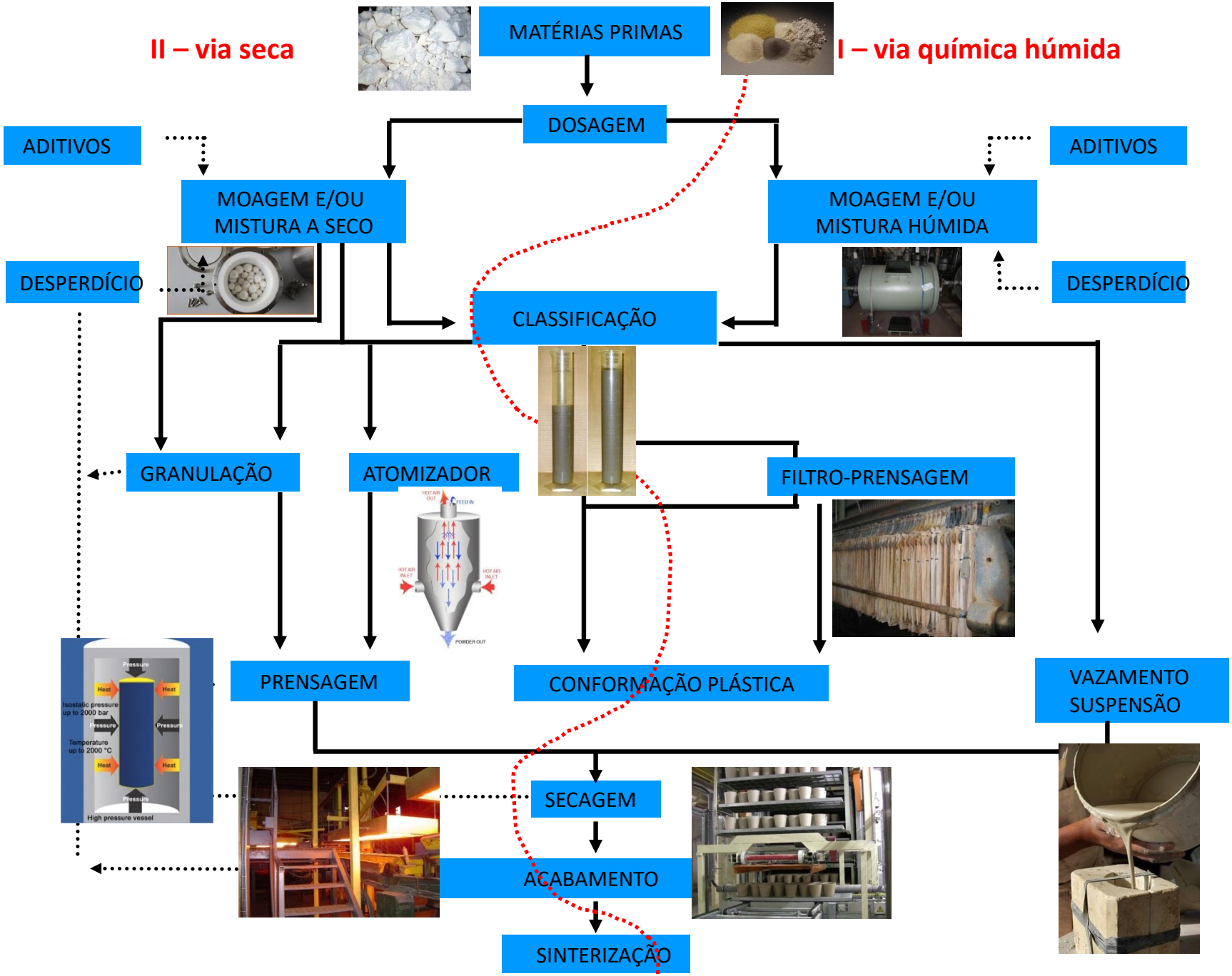
- Estruturas cerâmicas baseiam-se em**:**
  **-- electroneutralidade de cargas**
  -- **maximização do nº 1º vizinhos de carga oposta**

- **Estruturas** cerâmicas podem prever-se com base em:
  -- **razão raio catiónico /raio aniónico**

- **Defeitos**
  -- devem manter **electroneutralidade**
  -- exibem uma concentração que varia exponencialmente com **w/*T*.**

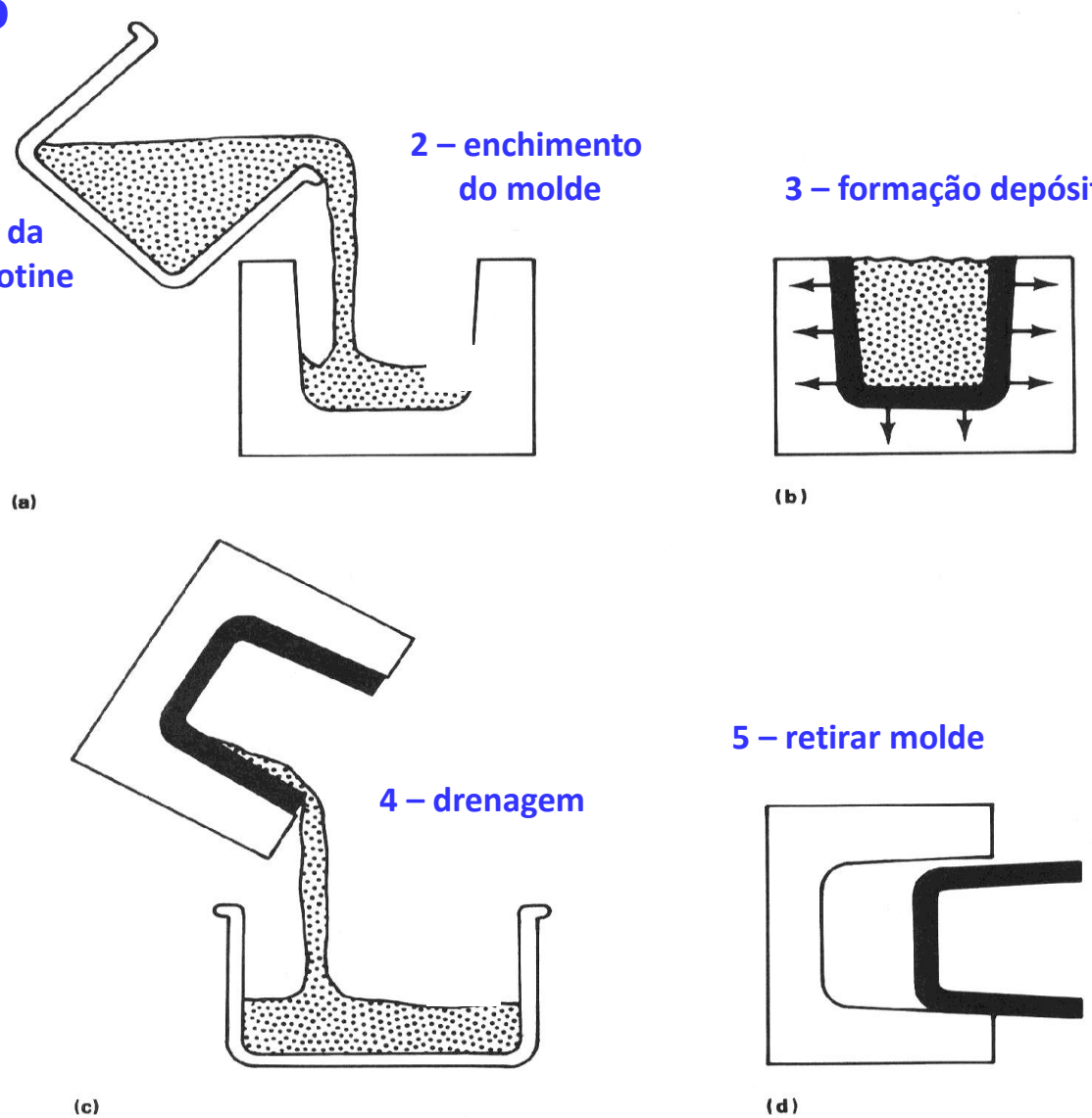
- À temperature ambiente a resposta mecânica é **elástica**, com **fractura frágil**, sem deformação apreciável

# Fabrico de cerâmicos




Fluxograma de fabrico de cerâmicos

# Vazamento de suspensão (slip casting)

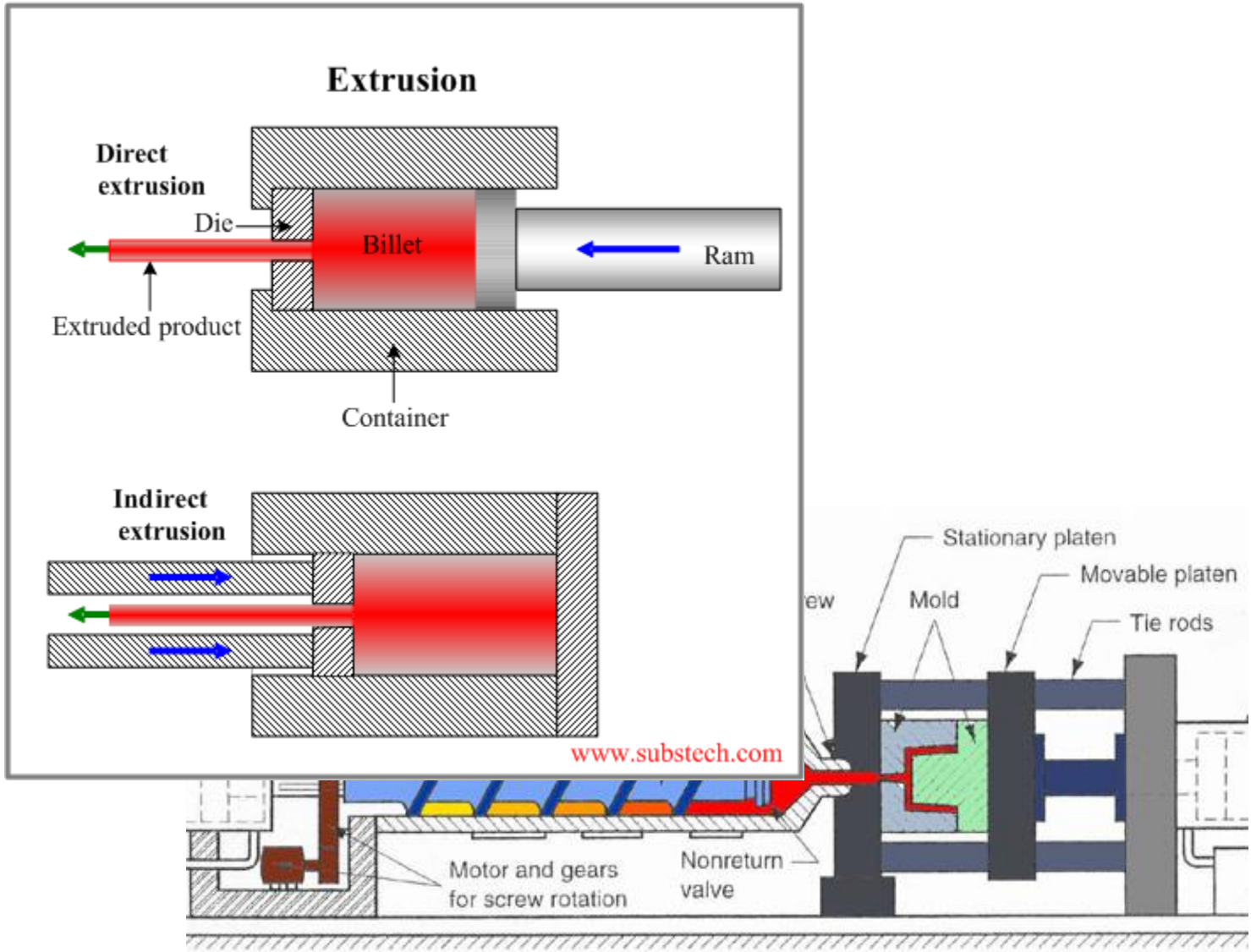



Drain casting illustration. (a) Permeable mold is filled with slip. (b) Liquid is extracted from the mold, while forming compacts along mold walls. (c) Excess slip is drained. (d) Casting is removed after partial drying.

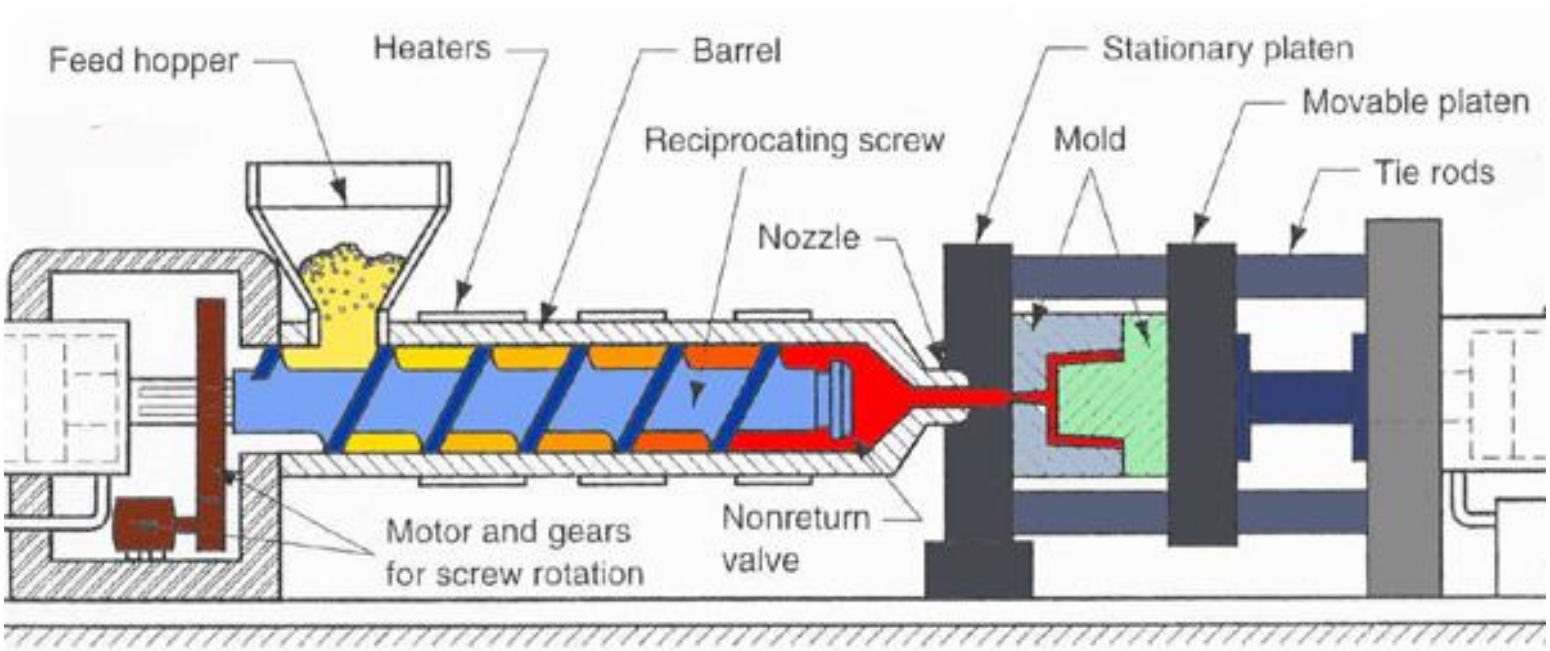
## Vazamento de suspensão (*slip casting*)

https://www.youtube.com/watch?v=W1YCRs6QtEY

## Injecção por molde



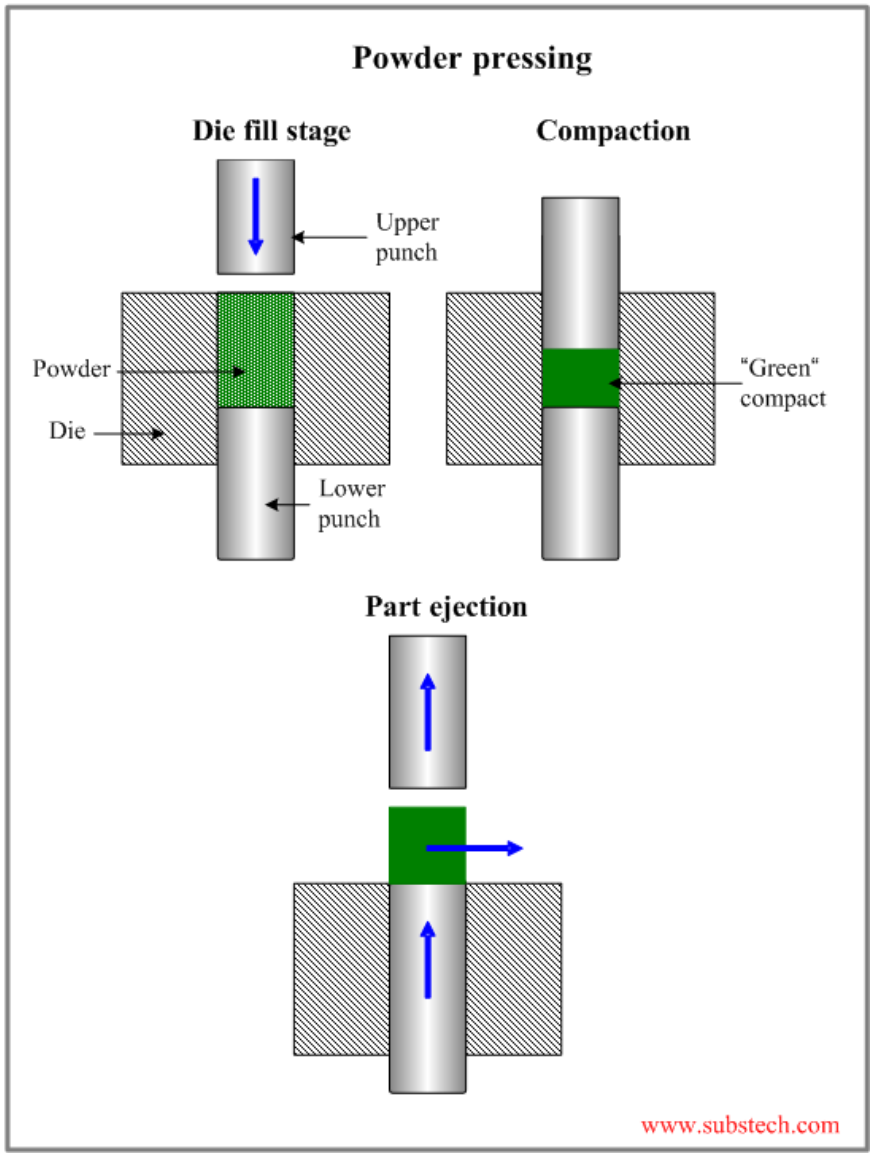
## Injecção por molde



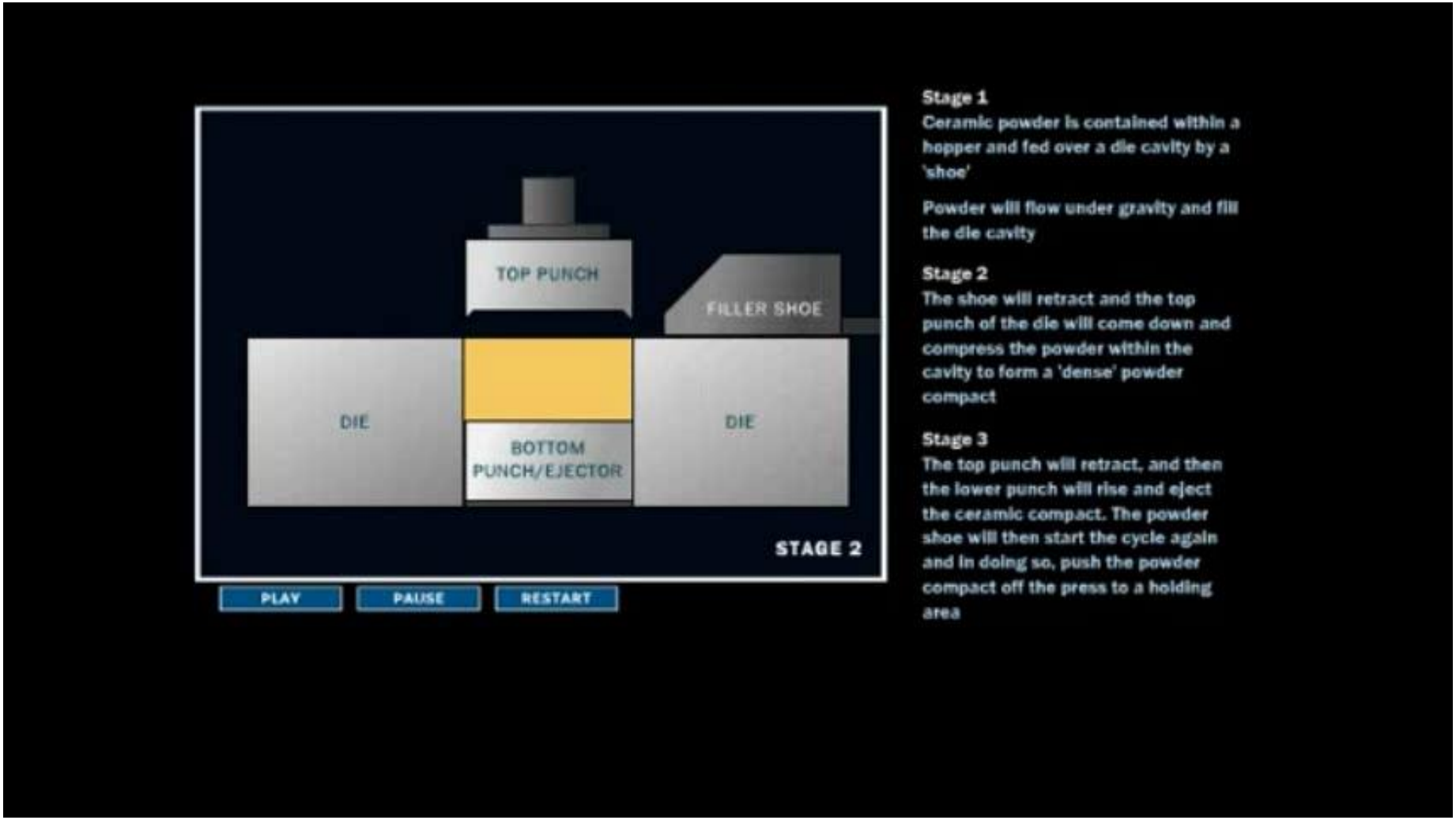
## Injecção por molde

https://www.youtube.com/watch?v=0hI7wVDa9Ww

## Prensagem de pós cerâmicos



## Prensagem de pós cerâmicos

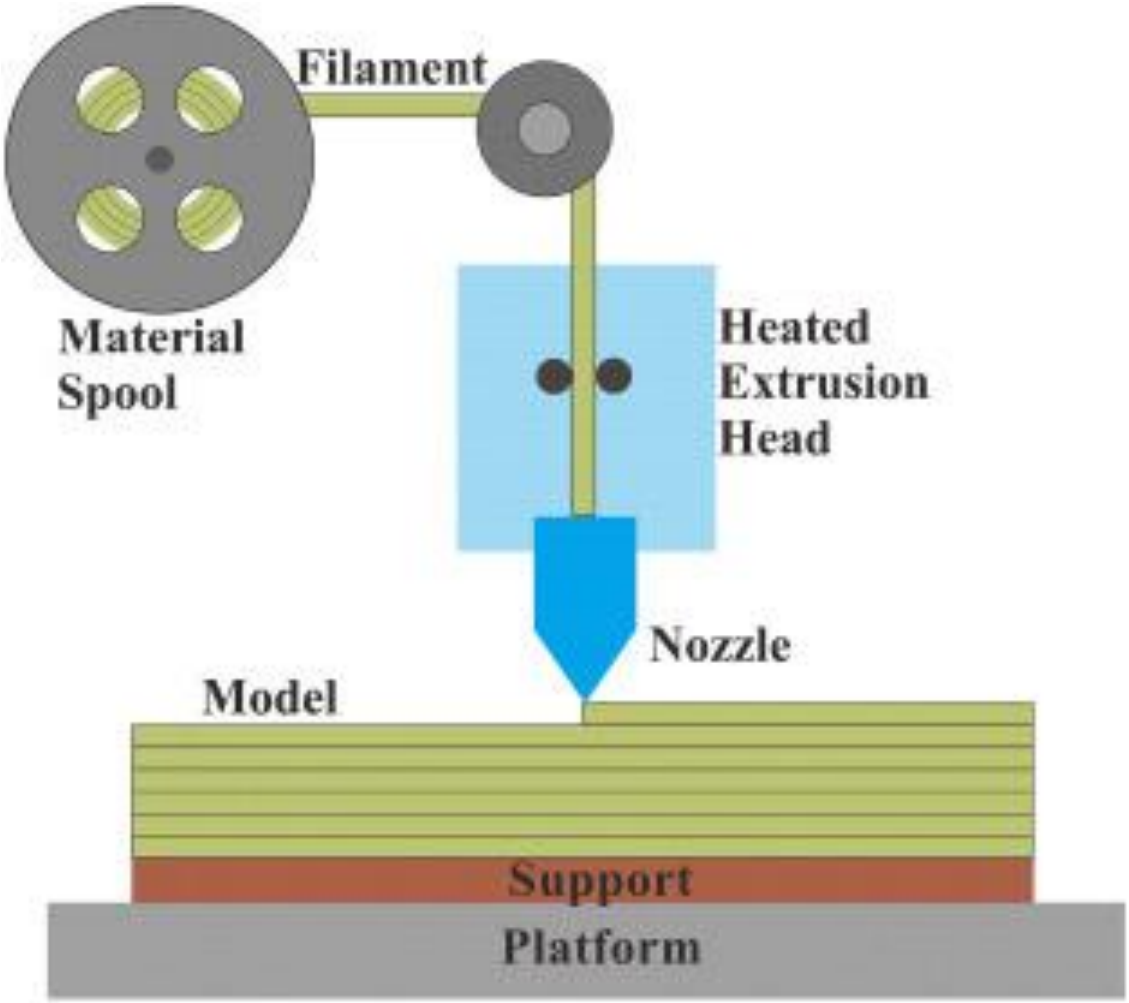



https://www.youtube.com/watch?v=6O3FQ7SI6Yc

## Prensagem de pós cerâmicos

https://www.youtube.com/watch?v=-RGOXAGCV5c

## Impressão 3D (*robotcasting*)



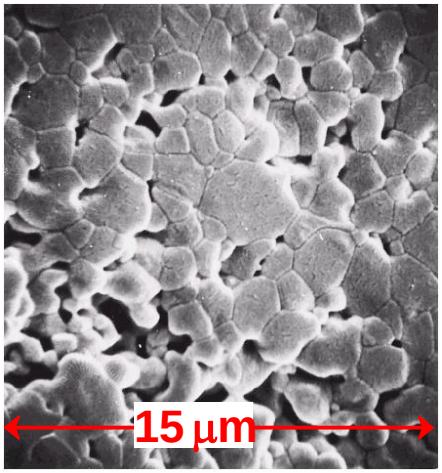
## Impressão 3D (*robotcasting*)

## Sinterização de Pós Cerâmicos

**Sinterização**: em cerâmicos tradicionais e cerâmicos técnicos

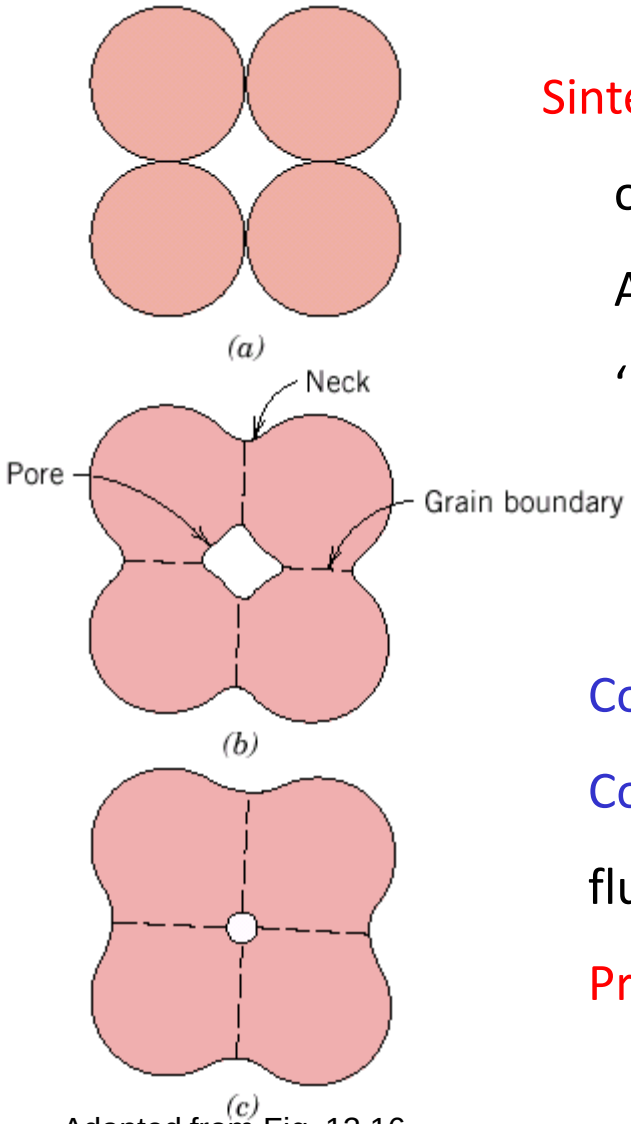
- Procedimento:
  -- produzir partículas cerâmicas por moagem
  -- colocar as partículas no molde
  -- prensar a T elevada, para reduzir (eliminar) a porosidade

- ex. Pós $Al_2O_3$:
  -- sinterização a 1700°C
  durante 6 minutos.




Adapted from Fig. 13.17, *Callister 7e*. (Fig. 13.17 is from W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., 1976, p. 483.)

## Sinterização de Pós Cerâmicos




Adapted from Fig. 13.16, *Callister 7e*.

Sinterização – partículas de pó quando em contacto dão origem à formação de 'pescoço

A presença de aditivos pode ajudar o crescimento do 'pescoço'

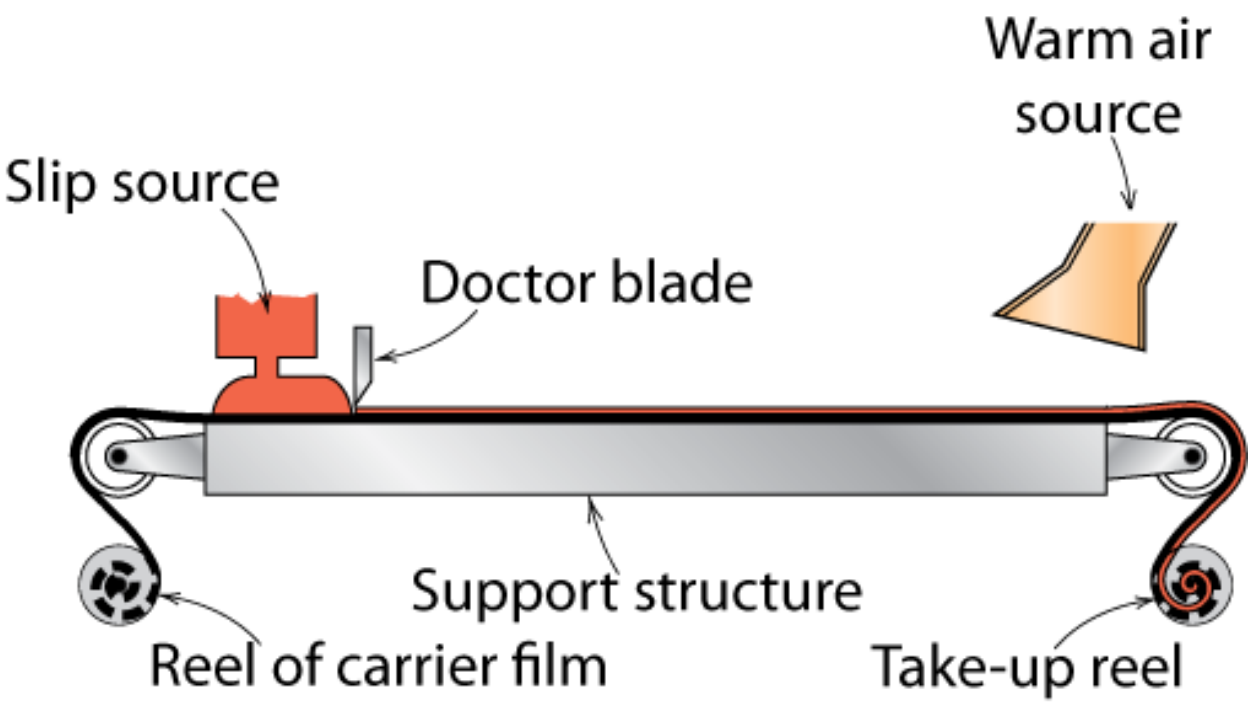
Compressão uniaxial - compacta numa única direcção

Compressão (hidrostática) isostática – P aplicada por um fluido – pó revestido por material polimérico

Pressagem a quente- P + Q

## Vazamento fitas cerâmicas

- Camadas finas de pasta cerâmica em verde são vazadas sobre superfície
- Usado em circuitos integrados e condensadores
- Vazamento a partir de suspensão (líquida) cerâmica (cerâmico + água + aditivos)



## Cementação

- Produção em grandes quantidades
- Cimento Portland:

  -- mistura de argilas e cal (material suporte)

  -- calcários (aquecimento até 1400°C)

  -- constituintes primários:

  silicato tri-calcium

  silicato bi-calcium

- Adição de água

  -- produção de uma pasta que endurece no tempo

  -- endurecimento ocorre por hidratação

- Forma: ocorre alguns minutos após o início da hidratação

# Sumário

- Cerâmicos exibem ligação **covalente & ionica**

- Estruturas **baseiam-se:**
  **-- electroneutralidade**
  -- **maximização # dos primeiros vizinhos de carga oposta**

- Estruturas podem prever-se com base em:
  -- **razão do raio aniónico e catiónico**

- **Defeitos**
  -- devem manter **electroneutralidade**
  -- apresentar uma **concentração** que **varie exponencialmente c/*T*.**

- À T amb a resposta mecânica é elastica, com fractura fragil, com deformação não considerável

# Problemas

# Problemas Estrutura Cristalina

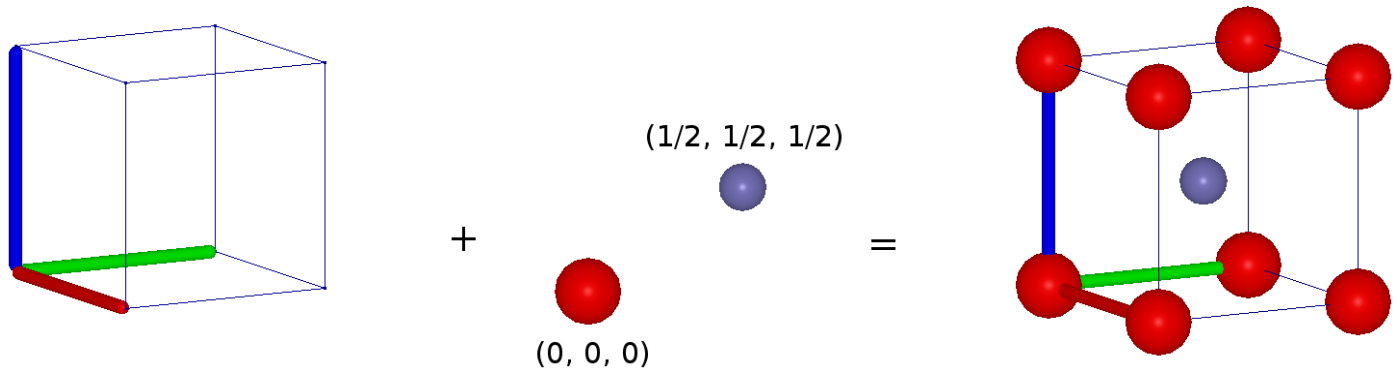
*Problema 1*

O brometo de tálio (TlBr) apresenta estrutura cristalina de cloreto de césio (CsCl). Os pesos atómicos e os raios iónicos do $Tl^+$ e do $Br^-$ são, respectivamente, 204.37 g/mol e 79.91 g/mol, e 0.140 nm e 0.195 nm. Número de Avogadro: $N_A = 6,023 \times 10^{23}/mol$.

(a) Qual a rede cristalina do TlBr? cúbica simples

Estrutura TlBr = Estrutura CsCl = rede cúbica simples + unidade estrutural com dois iões por nó, com coordenadas (0, 0, 0) e (1/2, 1/2, 1/2)

(b) Faça um esboço da célula unitária/estrutural do TlBr;




(c) Calcule o parâmetro de rede a do TlBr; 0.3868 nm

$$\sqrt{3}a = 2r_{Tl^+} + 2r_{Br^-} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_{Tl^+} + r_{Br^-}) = \frac{2}{\sqrt{3}}(0.140 + 0.195) = 0.3868\ nm$$

# Problemas Estrutura Cristalina

*Problema 1*

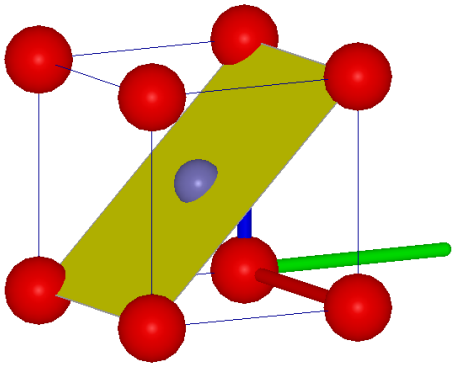
(d) Calcule o factor de compacidade iónica do TlBr; 0.7352

$$F_c = \frac{(8\times\frac{1}{8})\frac{4}{3}\pi r^3_{Br^-} + 1\times\frac{4}{3}\pi r^3_{Tl^+}}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(0.140^3+0.195^3)}{0.3868^3} = 0.7353$$

(e) Calcule a densidade teórica do TlBr, em kg/m$^3$; 8154 $Kg/m^3$

$$\rho = \frac{(8\times\frac{1}{8})\frac{PA_{Br}}{N_A} + 1\times\frac{PA_{Tl}}{N_A}}{a^3} = \frac{204.37+79.91}{6.023\times10^{23}\times0.3868^3} = 815.6\times10^{-23} g/nm^3 = 8156\ Kg/m^3$$

(f) Calcule o número de iões/mm$^2$ nos planos $\{0\bar{1}1\}$, distinguindo entre iões $Tl^+$ e $Br^-$; $4.726\times10^{12}$ iões/mm$^2$



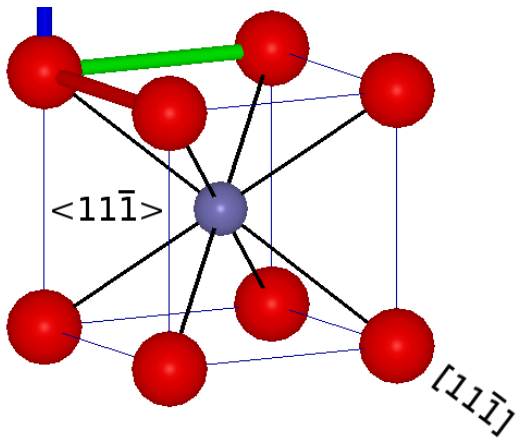
$$\frac{N}{A} = \frac{4\times\frac{1}{4}+1}{\sqrt{2}a\times a} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} = \frac{\sqrt{2}}{(0.3868\times10^{-6})^2} = \frac{\sqrt{2}}{0.3868^2}\times10^{12} = 9.452\times10^{12}\ \text{iões/mm}^2$$

$$\Rightarrow \text{iões de } Tl^+ = \text{iões de } Br^- = \frac{9.452\times10^{12}}{2} = 4.726\times10^{12}\ \text{iões}/mm^2$$

# Problemas Estrutura Cristalina

*Problema 1*

(g) Faça um esquema onde mostre a disposição dos iões nas direcções $<11\bar{1}>$ do TlBr;




(h) Calcule a densidade linear nas direcções referidas na alínea (g) distinguindo entre iões $Tl^+$ e $Br^-$; 1.4925 iões/nm

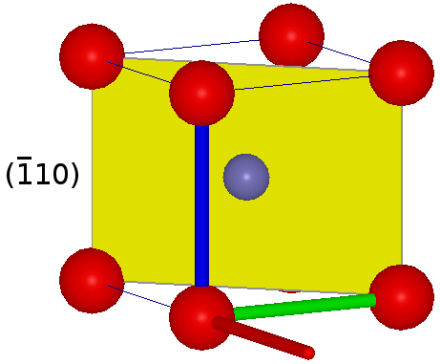
$$\frac{N}{L} = \frac{2\times\frac{1}{2}+1}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3}\times 0.3868} = 2.9853 \text{ iões/nm}$$

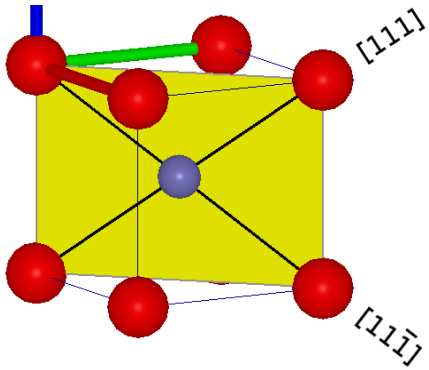
$$\Rightarrow \text{iões de } Tl^+ = \text{iões de } Br^- = \frac{2.9853}{2} = 1.4927 \text{ iões/nm}$$

(i) Quais os índices das direcções da família $<11\bar{1}>$ que estão contidas no plano $(\bar{1}10)$ do TlBr?
$[111]$ e $[11\bar{1}]$

# Problemas Estrutura Cristalina

*Problema 1*



# Problemas Estrutura Cristalina

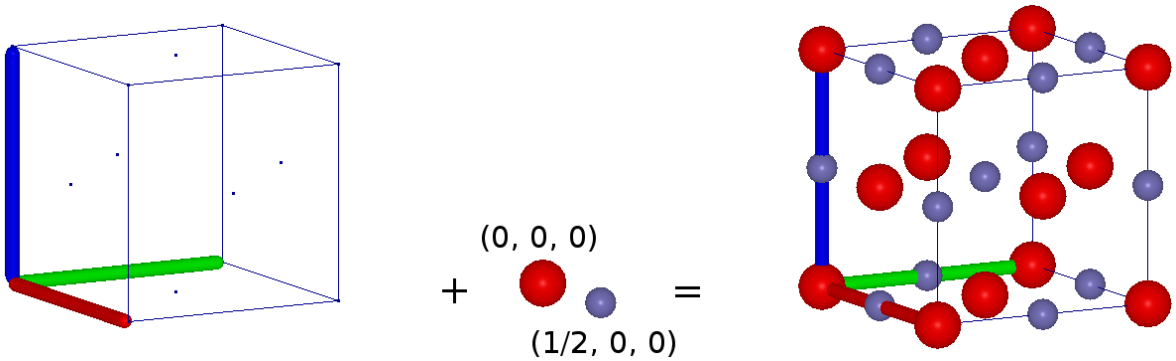
*Problema 2*

Considere o óxido de ferro (FeO) que apresenta a estrutura do NaCl. Os raios iónicos do $Fe^{2+}$ e do $O^{2-}$ são, respectivamente, 0.087 nm e 0.132 nm Os pesos atómicos do Fe e do O são, respectivamente, 55.847 g/mol e 16.000 g/mol.

(a) A rede cristalina do FeO é:

| | |
|---|---|
| 1 | cúbica de faces centradas |
| 2 | cúbica de corpo centrado |
| 3 | cúbica simples |

estrutura FeO = estrutura NaCl = rede cúbica de faces centradas + unidade estrutural com dois iões por nó, com coordenadas (0, 0, 0) e (1/2, 0, 0)




(b) O número de coordenação do FeO é:

| | |
|---|---|
| 1 | 4 |
| 2 | 6 |
| 3 | 8 |

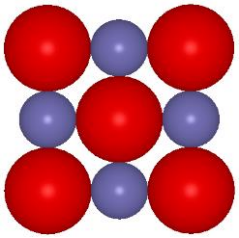
# Problemas Estrutura Cristalina

*Problema 2*

$NC_{O^{2-}} = 6 \qquad NC_{Fe^{2+}} = 6$

(c) O parâmetro de rede (a) da célula estrutural do FeO é:

| | |
|---|---|
| 1 | 0.566 nm |
| 2 | 0.253 nm |
| 3 | 0.438 nm |



$$a = 2r_{Fe^{2+}} + 2r_{O^{2-}} = 2 \times 0.087 + 2 \times 0.132 = 0.4380\ nm$$

(d) A densidade do FeO, em g/cm$^3$, é:

| | |
|---|---|
| 1 | 5.678 |
| 2 | 4.259 |
| 3 | 2.839 |

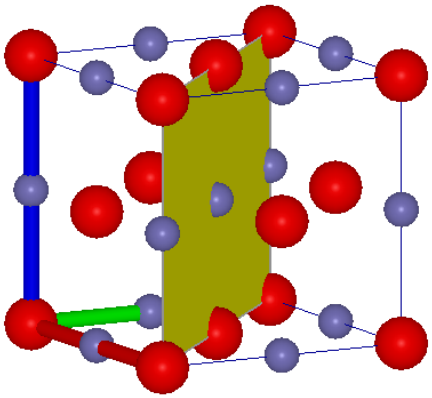
$$\rho = \frac{(8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2})\frac{PA_O}{N_A}+(1+12\times\frac{1}{4})\times\frac{PA_{Fe}}{N_A}}{a^3} = \frac{4\times(55.847+16.00)}{6.023\times10^{23}\times0.4380^3}$$
$$= 567.8 \times 10^{-23} g/nm^3 = 5.678\ g/cm^3$$

(e) A densidade planar, em iões por nanómetro quadrado, nos planos (110) do FeO é:

| | |
|---|---|
| 1 | 7.3715 |
| 2 | 14.743 |
| 3 | 5.5286 |

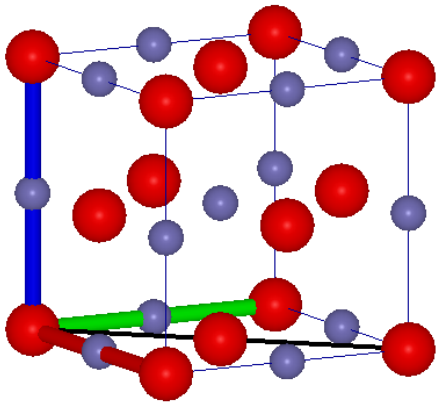
# Problemas Estrutura Cristalina

*Problema 2*



$$\frac{N}{A} = \frac{4\times\frac{1}{4}+4\times\frac{1}{2}+1}{\sqrt{2}a\times a} = \frac{4}{\sqrt{2}a^2}$$
$$= \frac{4}{\sqrt{2}\times 0.438^2} = 14.743 \text{ átomos/nm}^2$$

(f) A densidade linear, em iões por nanómetro, na direcção [110] do FeO é:

| | |
|---|---|
| 1 | 6.4576 |
| 2 | 3.2288 |
| 3 | 4.8432 |

$$\frac{N}{L} = \frac{2\times\frac{1}{2}+1}{\sqrt{2}a} = \frac{\sqrt{2}}{a}$$
$$= \frac{\sqrt{2}}{0.438} = 3.2288 \text{ átomos/nm}$$