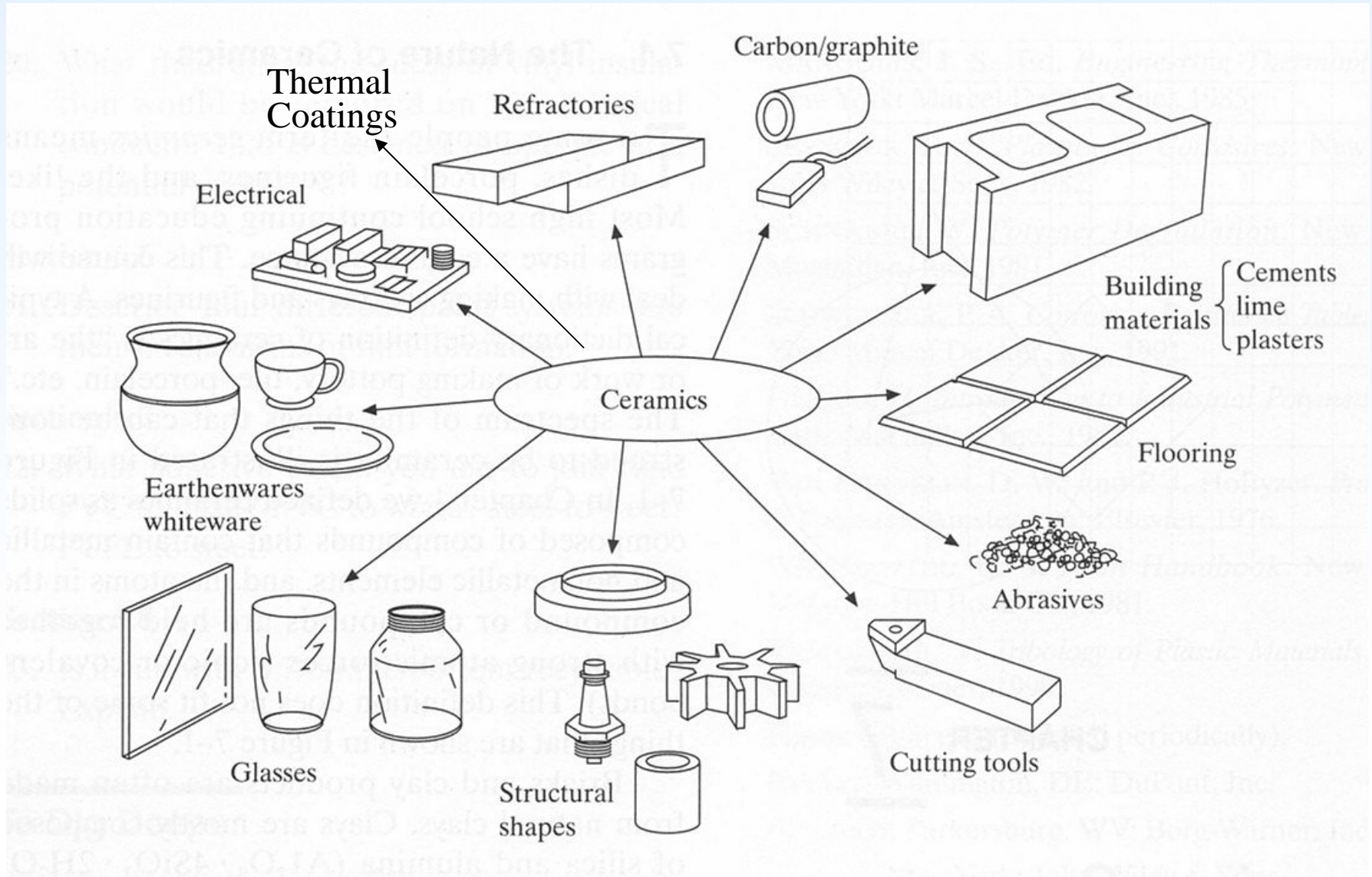


Ceramics

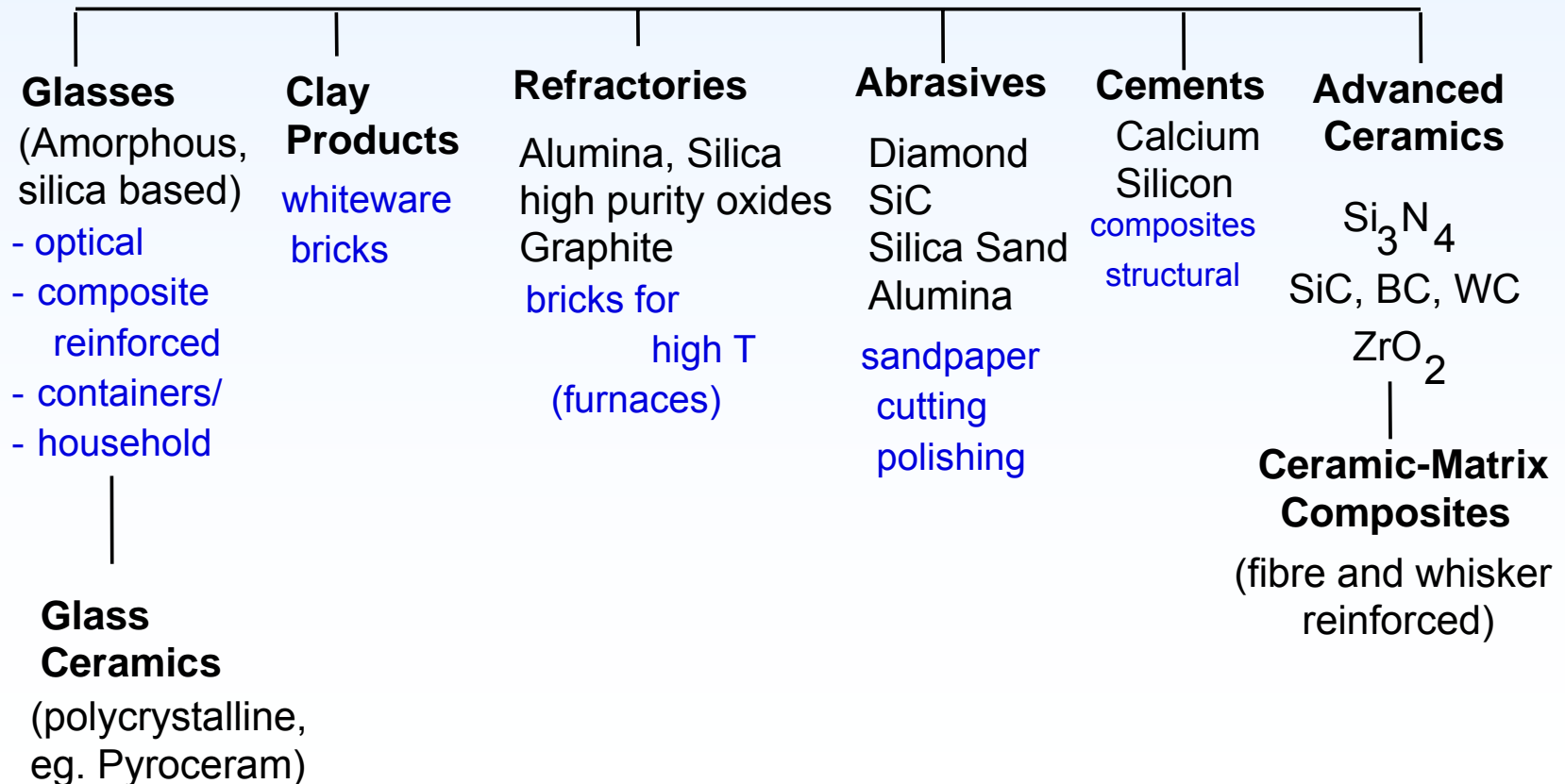


Classification of Ceramics

There are two main classes of ceramics

→ Traditional

→ Advanced or Technique



Classes of Traditional Ceramics

- Terracotta
 - Firing Temperature: $> 900^{\circ}\text{C}$
- Earthenware - *louça de "barro"*
 - Firing Temperature: $900 - 1200^{\circ}\text{C}$
- Stoneware - *faiança*
 - Firing Temperature: $1200 - 1350^{\circ}\text{C}$
- Porcelain
 - Firing Temperature: $1280 - 1400^{\circ}\text{C}$ or higher

What are ceramics?

- Inorganic compounds of **metallic and nonmetallic elements**, for which **the inter atomic bonding is predominantly ionic**.
- They tend to be **oxides, carbides, nitrides ... of metallic elements**.
- Their mechanical properties are usually good: **high strength**, especially at elevated temperature.
- However, they exhibit **low to nil-ductility**, and have **low fracture toughness**.
- Ceramics are typically: hard and brittle, high melting point materials, with low electrical and thermal conductivities, good chemical and thermal stability, high **compressive** strengths

Compound	melting temperature, °C	Compound	melting temperature, °C
Hafnium carbide, HfC	3950	Boron carbide, B ₄ C	2450
Titanium carbide, TiC	3120	Aluminum oxide, Al ₂ O ₃	2050
Tungsten carbide, WC	2850	Cristobalite, SiO ₂	1715
Magnesium oxide, MgO	2798	Silicon nitride, Si ₃ N ₄	1900
Silicon carbide, SiC	2500	Titanium dioxide, TiO ₂	1605

Why are ceramics brittle?

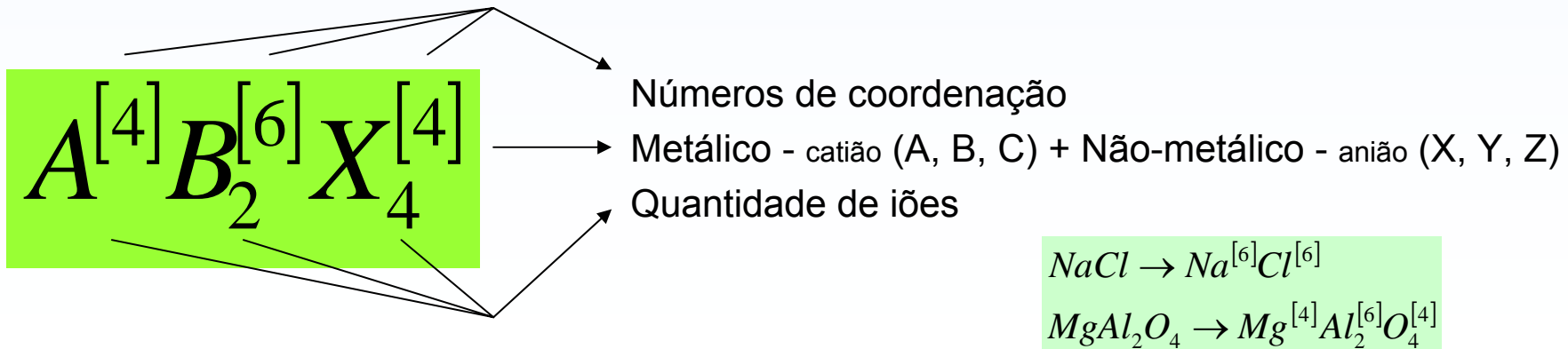
It is hard for dislocations to move.

Low density planes and directions

Ions

1. Estruturas cristalinas de materiais cerâmicos

- Os cerâmicos são constituídos por elementos metálicos e não-metálicos
 - Têm estruturas algo diferentes dos metais
 - Ligações de carácter predominantemente iónico
- Iões em posições intersticiais → defeitos
- Conceitos
 - *Factor de Empacotamento Iónico (IPF)*: fracção de volume da célula unitária ocupado pelos iões (volume da célula/volume dos iões)
 - Densidade linear de átomos (ou iões)
 - Densidade superficial (planar) de átomos (ou iões)
- *Fórmula de Coordenação* = fórmula química + números de coordenação



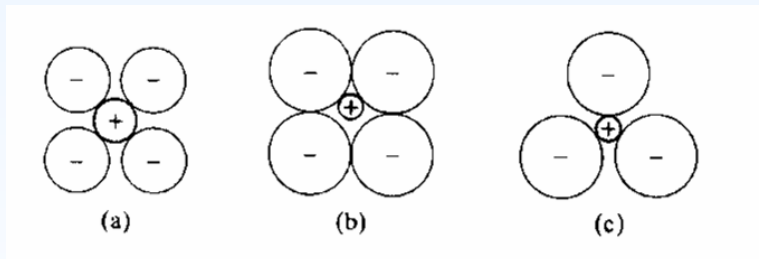
1. Estruturas cristalinas de materiais cerâmicos

1.1. Conceitos de cristalografia química

- A estrutura cristalina é determinada por:

- Tamanho relativo dos iões (ou átomos)

Número de coordenação do ião intersticial



- Balanceamento de carga eléctrica para garantir a neutralidade da célula unitária

Número de coordenação dos iões exteriores

$$\frac{|Valência_{Catião}|}{N.C._{Catião}} = \frac{|Valência_{Anião}|}{N.C._{Anião}}$$

- Grau de direcionalidade das ligações (covalentes)

TABLE 2-4.1 Coordination Numbers versus Minimum Radii Ratios (modelo de esferas)

COORDINATION NUMBER	RADII RATIOS, r/R^*	COORDINATION GEOMETRY
3-fold	≥ 0.15	
4	≥ 0.22	
6	≥ 0.41	
8	≥ 0.73	
12	1.0	—

* r —smaller radius; R —larger radius.

Exemplo

Na⁺ tem raio iónico de 1,16 Å e Cl⁻ tem raio iónico de 1,67 Å
N.C. de Na⁺ = N.C. de Cl⁻ = 6

A estrutura é formada por igual número de iões positivos e negativos dispostos em CFC

1. Estruturas cristalinas de materiais cerâmicos

1.2. Imperfeições estruturais

A estrutura cristalina é determinada por:

- Tamanho relativo dos iões (ou átomos)
- Balanceamento de carga eléctrica para garantir a neutralidade da célula unitária
- Grau de direcionalidade das ligações (covalentes)

• Soluções sólidas

– Substitucionais

- O grau de solubilidade de dois elementos no estado sólido depende de:

Regras de Hume-Rothery

- » os raios atómicos não diferirem mais de 15%
- » terem a mesma estrutura cristalina
- » as electronegatividades não serem muito diferentes
- » terem a mesma valência

– Intersticiais

- Valor reduzido para o raio atómico do soluto - H_2 , N_2 , O_2 , Carbonetos

• Estruturas não ordenadas

- Raios iónicos de valor próximo

• Estruturas não-estequiométricas

- Existência de lacunas ou iões intersticiais

• Estruturas "de recheio" (*stuffing*)

- Introdução de um ião adicional para compensar a carga de um ião de valência mais baixa que está a substituir um de maior valência

• Estruturas distorcidas

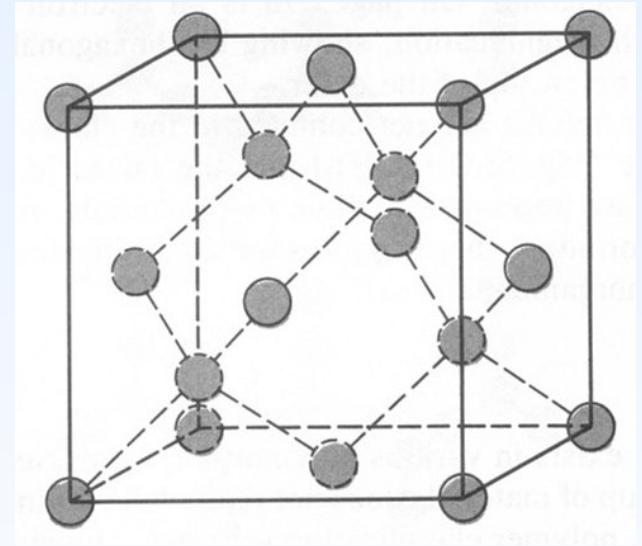
- Introdução de um ião de maior raio (por substituição ou inserção)

1.3. Estruturas cerâmicas com um único elemento

- [Diamante] → C[4]
 - distribuição, em estrutura cúbica, de átomos unidos por ligações covalentes
- elevada energia de ligação → elevado módulo de elasticidade
- a maior dureza entre os materiais em estado natural
- boa estabilidade à temperatura ($T_f = 3550^\circ\text{C}$)
- Grafite
- átomos de carbono, unidos por ligações covalentes, formam camadas com arranjos hexagonais
- ligações secundárias fracas entre camadas explicam escorregamento e propriedades lubrificantes

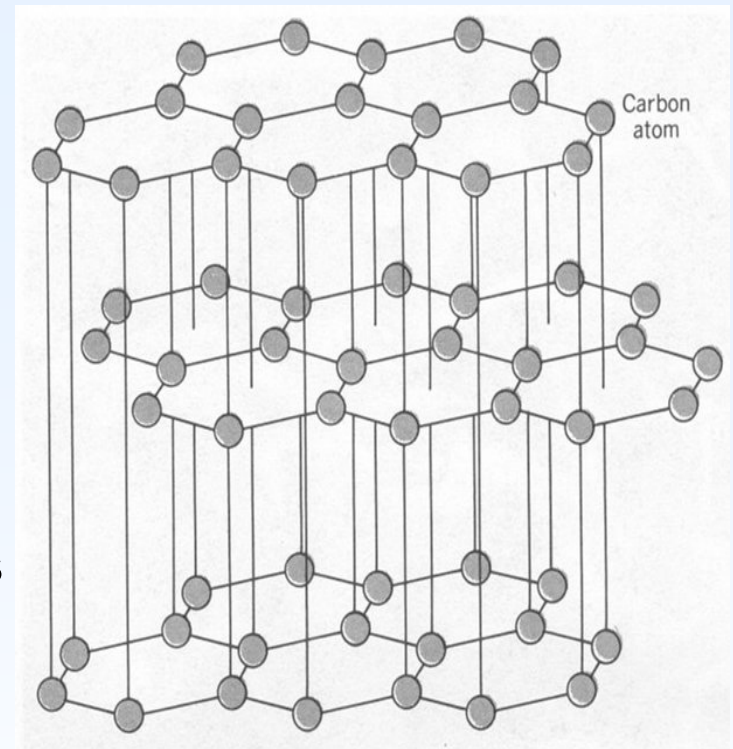
Estrutura [diamante]

- AX type crystal structure similar to that of ZnS.
- Each carbon atom is covalently bonded to four other C atoms in a *diamond-cubic* crystal structure.
- The material is optically transparent and extremely hard (hardest natural material known) and durable.
- In engineering applications, cruder ([grosseiras](#)) or industrial forms of diamond, that are much less expensive than the gemstone forms, are used as abrasives, indentors, and coatings (especially thin films) for a variety of applications.

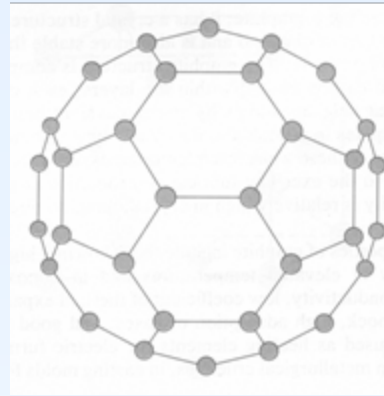


Grafite

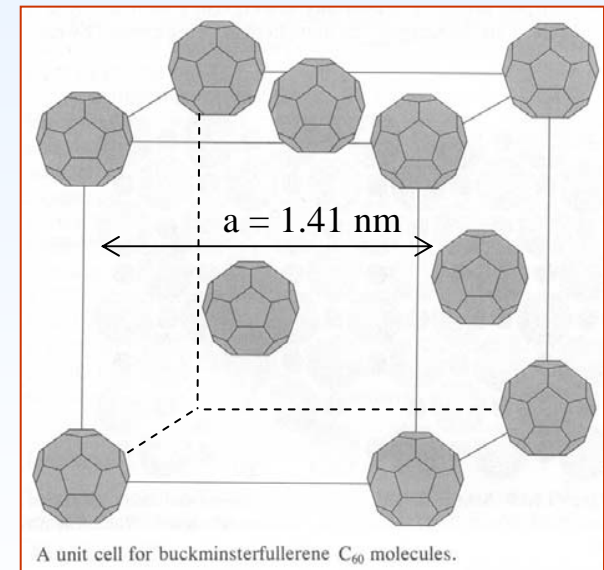
- Layers of hexagonally arranged and covalently bonded C atoms.
- Between layers, weaker Van der Waals bonds are active, giving easy slip on the {0001} crystallographic planes.
- Excellent as a dry lubricant, relatively high strength at elevated temperatures, high thermal and electrical conductivity, low thermal expansion, resistance to thermal shock, and good machinability.
- Usage: electrodes, heating elements, crucibles, casting molds, rocket nozzles, and other applications.



Fullerenes, C₆₀



- Fullerenes, C₆₀, are a newly discovered carbon polymorph with interesting properties.
- Molecular form of carbon with a hollow spherical structure resembling a geodesic dome (soccer ball).
- Called *buckyballs* after R. Buckminster Fuller, who pioneered the geodesic dome (*cúpula*).
Discovered in 1985 and have since been found to occur naturally in several sources.
- In the solid crystalline state, C₆₀ molecules pack together in a FCC unit cell arrangement with a lattice parameter $a = 1.41$ nm.
- The pure solid material density is about 1.65 g/cm³ and it is relatively soft and is non-conducting since it has no free electrons.



Calculate the theoretical density of pure C₆₀ based on a FCC unit cell as shown:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{4(60)(12.011)}{(1.41 \times 10^{-7})^3 N_A}$$
$$= 1.71 \text{ g/cm}^3$$

(actual = 1.65 g/cm³)

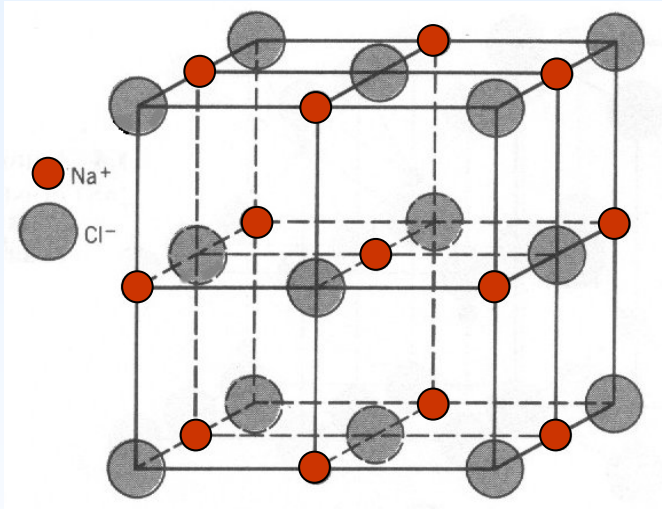
1.4. Estruturas cerâmicas binárias $A^{[n]}X^{[m]}$

2 posições distintas para catião e para anião (de elementos diferentes)

Designação	Fórmula de coordenação	Empilhamento aniões	Interstícios catiões	Exemplos
[sal-gema]	$A^{[6]}X^{[6]}$	CFC	todos octaédricos	NaCl, KCl, LiF, MgO
[cloreto-de-césio]	$A^{[8]}X^{[8]}$	cúbica	cúbico	CsCl, CsBr, CsI
[blenda]	$A^{[4]}X^{[4]}$	CFC	metade tetraédricos	ZnS, BeO, β -SiC
[wurtzita]	$A^{[4]}X^{[4]}$	HC	metade tetraédricos	ZnS, ZnO, α -SiC, CdS
[arsenieto-níquel]	$A^{[6]}X^{[6]}$	HC	todos octaédricos	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
[fluorite]	$A^{[8]}$	todos (8) tetraédricos	CFC	CaF ₂ , UO ₂ , ZrO ₂
[rutilo]	$A^{[6]}$	metade (4) tetraédricos	tetragonal corpo centrado	TiO ₂ , GeO ₂ , PbO ₂
estruturas da sílica	$A^{[4]}$	tetraedros ligados	----	SiO ₂ , GeO ₂
[antifluorite]	$X^{[8]}$	CFC	todos (8) tetraédricos	Li ₂ O, Na ₂ O
[corindo]		HC	2/3 octaédricos	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃

[Sal-Gema] \rightarrow $A^{[6]}X^{[6]}$

ligações de carácter predominantemente iónico, em especial nos monovalentes

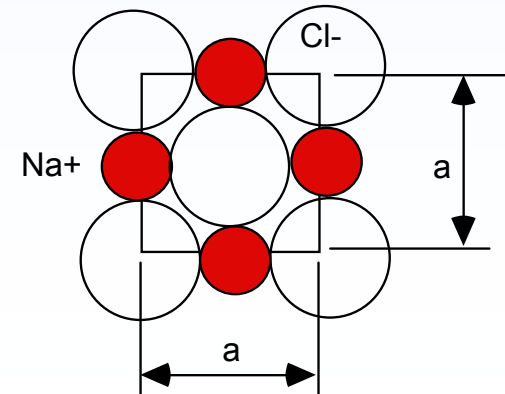


Cálculo da densidade com base na estrutura cristalina

$$\rho = \frac{\text{Massa dos iões contidos no cristal base}}{\text{Volume do cristal base}}$$

- 4 iões Na^+ e 4 aniões Cl^-
(com massa em gramas/mol)
- Para a estrutura NaCl verifica-se a seguinte **relação entre o parâmetro da rede cristalina e os raios iónicos**:

$$a = 2 (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}),$$



$$\begin{aligned} \rho &= \frac{M}{V} = \frac{4(A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})}{a^3 N_A} \\ &= \frac{4 \text{ ions } (22.99 + 35.45) \text{ g/mol}}{2[(0.102 \times 10^{-7} + 0.181 \times 10^{-7})]^3 (6.023 \times 10^{23}) \text{ ions/mol}} \\ &= 2.14 \text{ g/cm}^3 \\ &(\text{actual} = 2.16 \text{ g/cm}^3) \end{aligned}$$

Densidade Cristalográfica

Se forem conhecidos:

- a estrutura cristalina,
 - o raio atómico (ou iónico), e
 - o peso atómico (ou iónico),
- pode calcular-se a densidade cristalográfica de um material.

n = número de átomos/ célula unitária

A = massa atómica (gramas/mol)

V_c = volume da célula unitária

N_A = número de Avogadro

Exemplo

O cobre tem raio atómico de 0,128 nm, estrutura cristalina CFC (FCC) e massa atómica de 63,5 g/mol. Calcular a densidade cristalográfica.

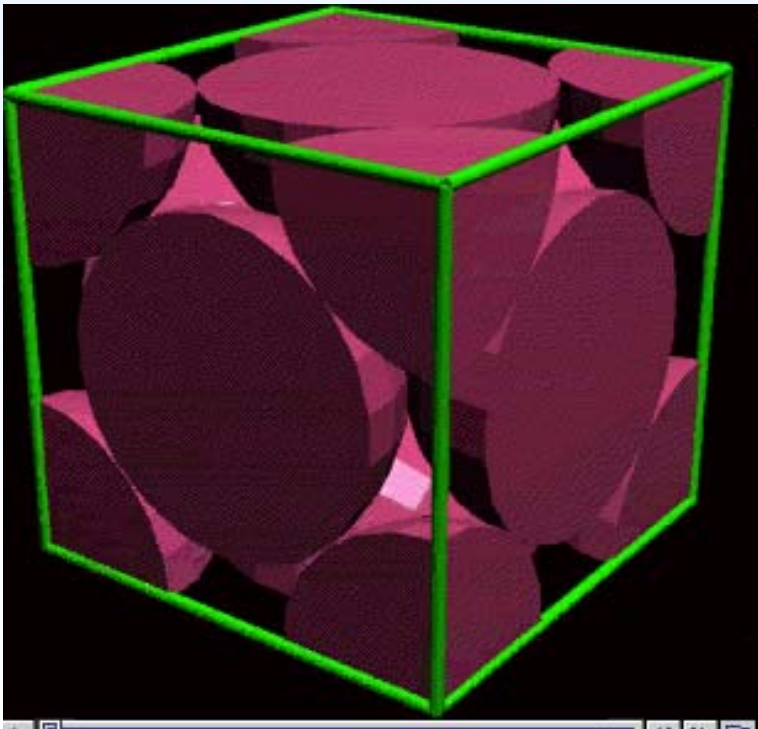
- número de átomos /célula unitária = 4 (6/2 + 8/8)
- massa atómica = 63,5 g/mol
- volume da célula unitária = $16R^3\sqrt{2}$ [$a^3 = (2R\sqrt{2})^3$]
- número de Avogadro's = 6.02×10^{23} átomos/mol
- $d = 8,89 \text{ g/cm}^3$ - valor experimental = $8,94 \text{ g/cm}^3$

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$$
$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

Atomic Packing Factor - FCC

$$\text{APF} = \frac{\text{volume of atoms in unit cell}}{\text{total cell volume}}$$

Fraction of solid sphere volume in a unit cell

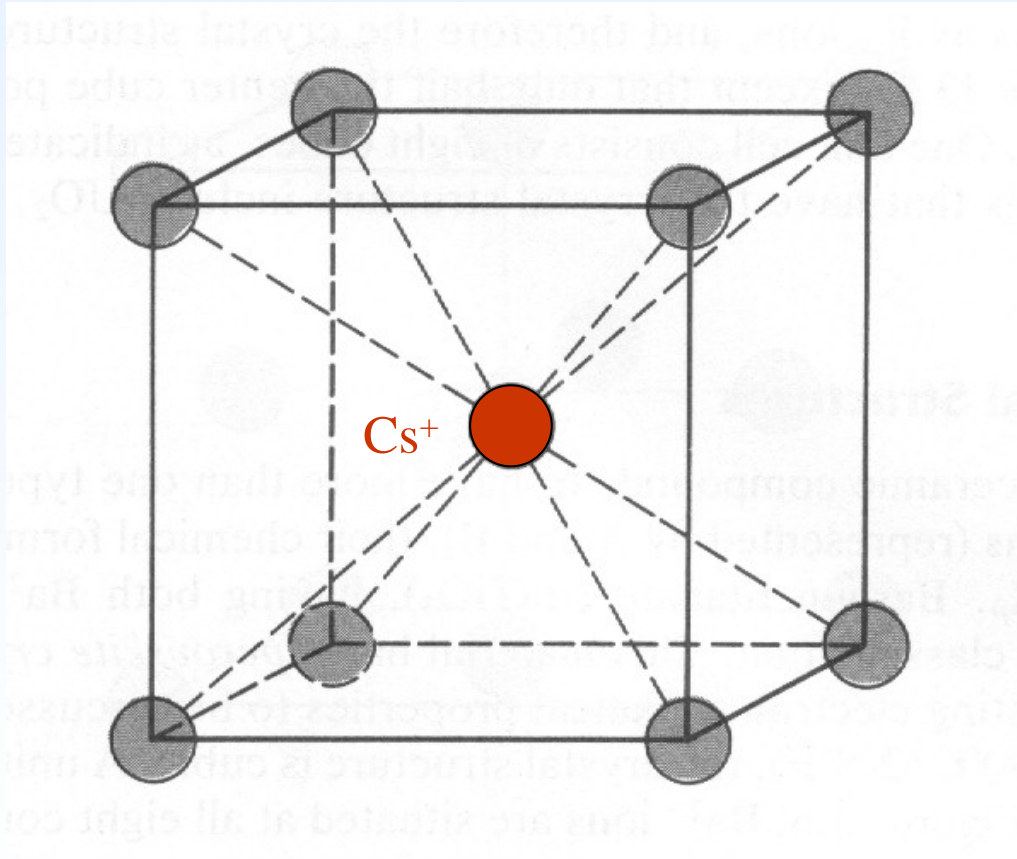


- There are 4 spheres in the cell
- Volume of the spheres:

$$4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{16}{3} \pi R^3$$

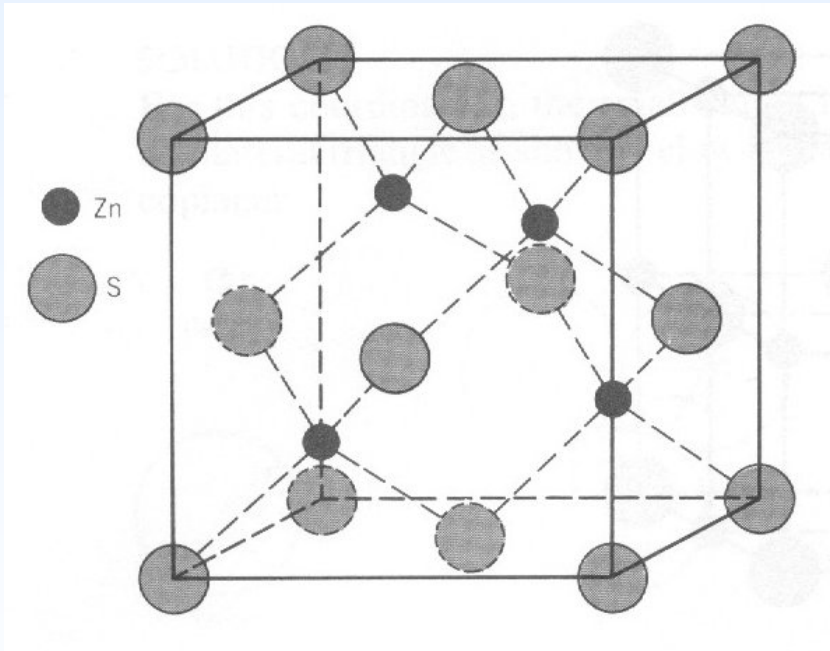
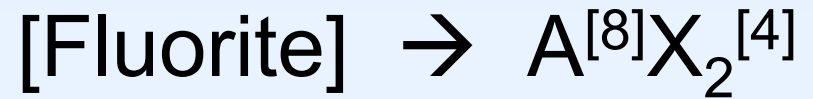
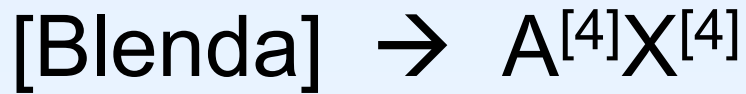
- What is the volume of the cube?
 - a^3 (length of side cubed)
- What is that in terms of R? (sphere radius)
 - $a = 2R\sqrt{2}$
 - $(2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$
- The atomic packing factor for FCC is 0.74 → (74% of the space is filled)

$$\begin{aligned} & \frac{16}{3} \pi R^3 \\ &= \frac{16 \pi R^3}{16 R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3 \sqrt{2}} \\ &= 0.74 \end{aligned}$$



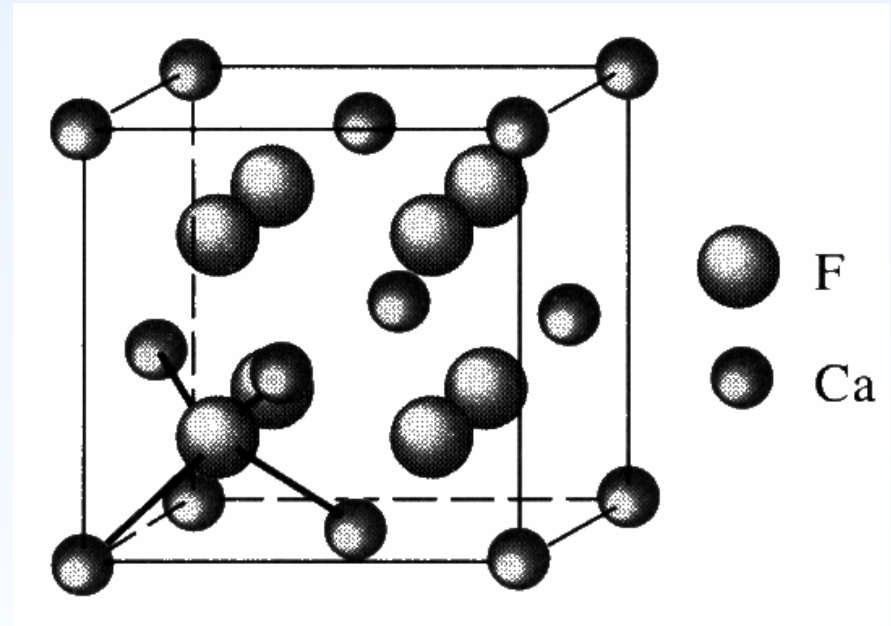
Note:

This is not a BCC structure.



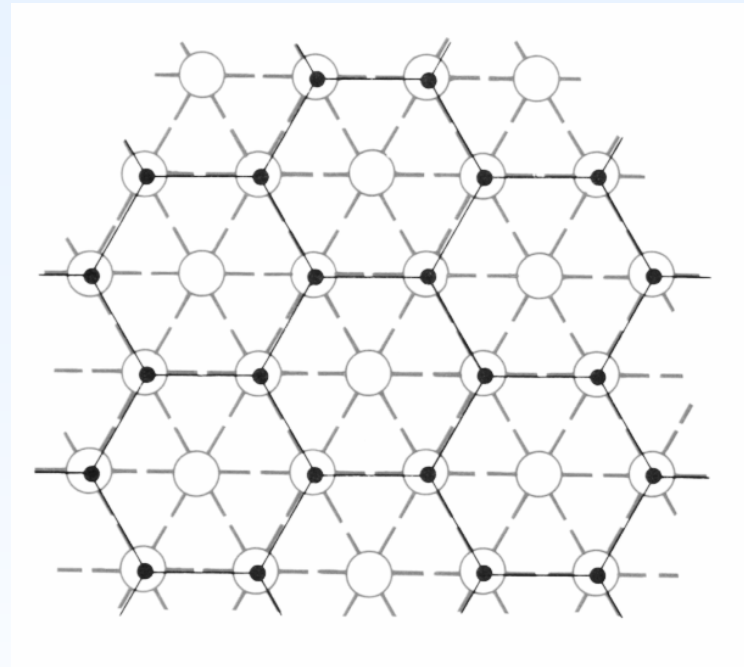
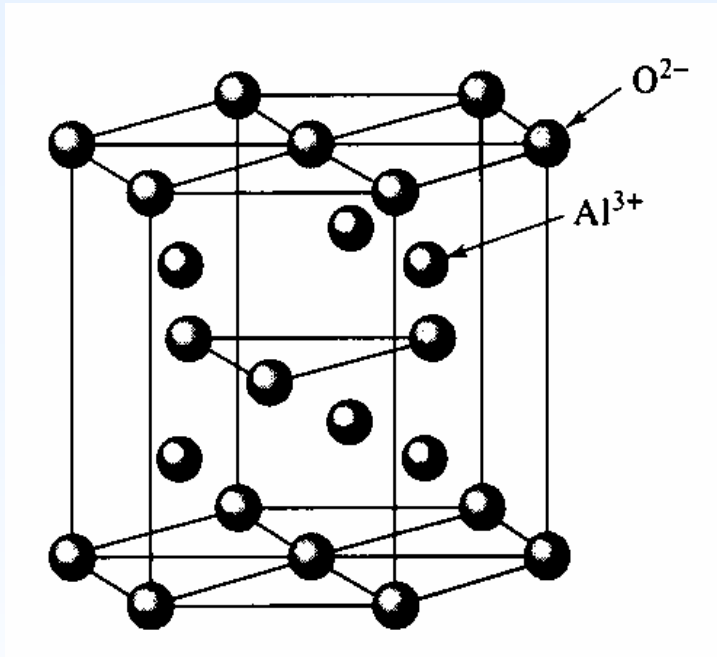
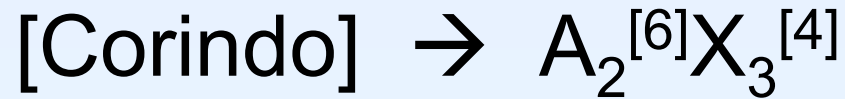
Zincblende

- FCC with 4 tetrahedral sites
- Anions (S) at tetrahedral sites



Fluorite structures

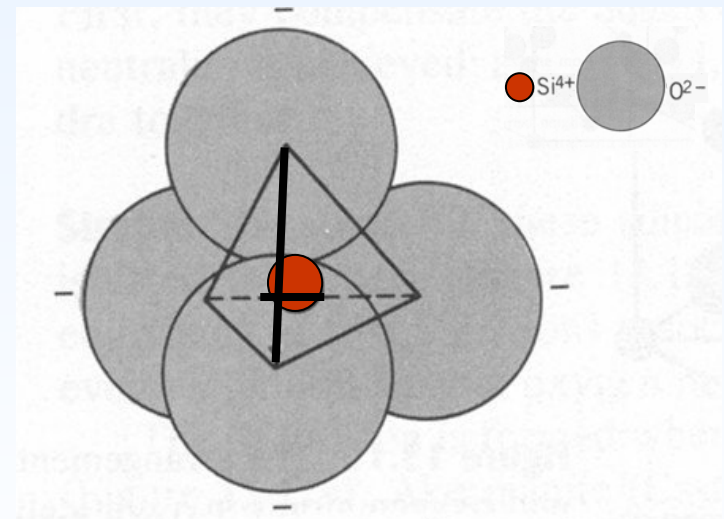
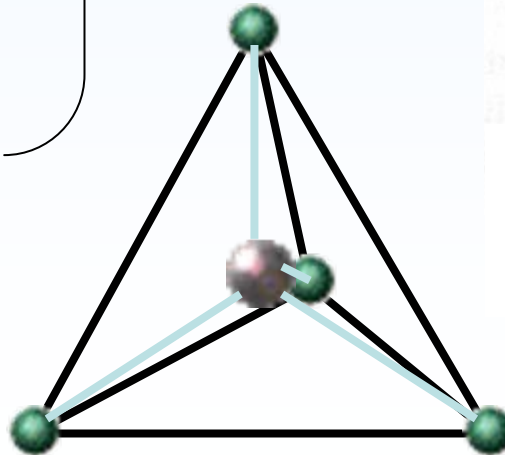
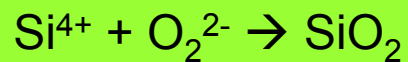
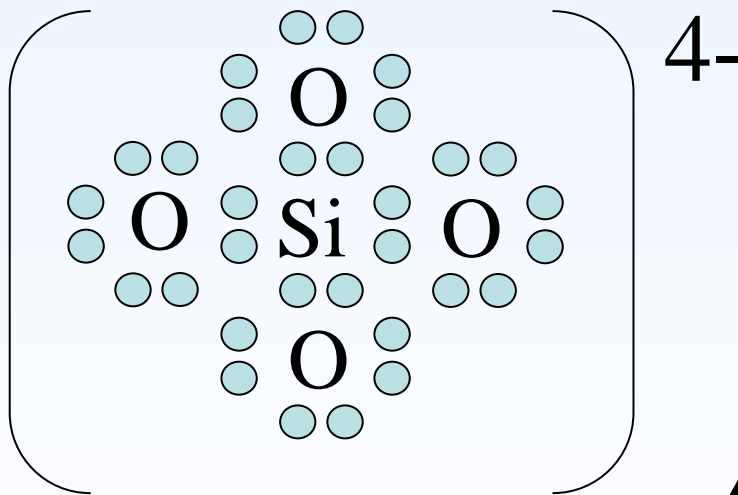
- FCC with 8 tetrahedral sites
- Anions (F) at tetrahedral sites



- Estrutura romboédrica muito próxima da rede hexagonal
- Iões oxigénio (O^{2-}) localizados nas posições da rede HCP da célula unitária
- Iões Alumínio (Al^{3+}) localizados em 2/3 dos intertícios octaédricos
- O espaçamento entre os planos de Al-Al difere muito pouco do espaço entre os planos Al-FCC (111) da rede; Al_2O_3 is “coerente” com o alumínio subjacente
- Boa resistência à corrosão
- A camada de alumina em contacto com o ar auto-regenera-se quando danificada
- 30 iões por célula, sendo 12 Al e 18 O

Estruturas da sílica → $A^{[4]}X_2^{[2]}$

- Silício e Oxigênio são os dois elementos mais abundantes à superfície da Terra
- A ligação é predominantemente covalente
 - A estrutura é direccional (ângulos de ligação fixos) e não fechada
 - A estrutura tem forma tetraédrica



SiO_4^{4-}
unidade estrutural
dos silicatos

Silicatos

- Os silicatos têm estrutura baseada no tetraedro
- Um tetraedro isolado SiO_4^{4-} precisa de cátions para atingir a neutralidade de carga

– Estruturas em ilha: $\text{SiO}_4^{4-} + \text{metal}^+ \rightarrow$ estrutura ternária $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ **olivina**

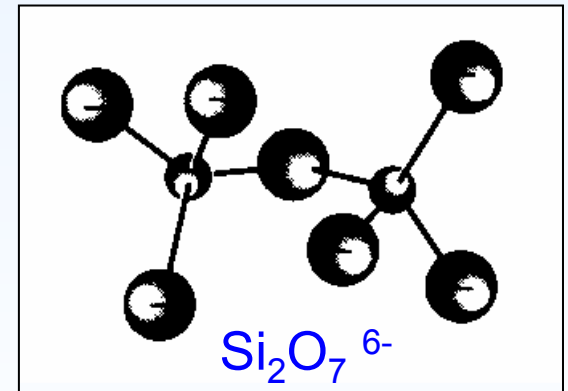
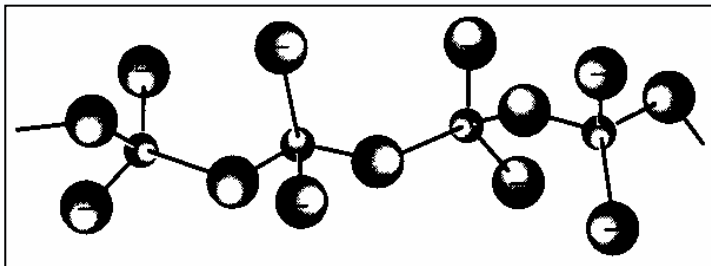
– Dois tetraedros podem partilhar um vértice:

– ou um canto: $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$

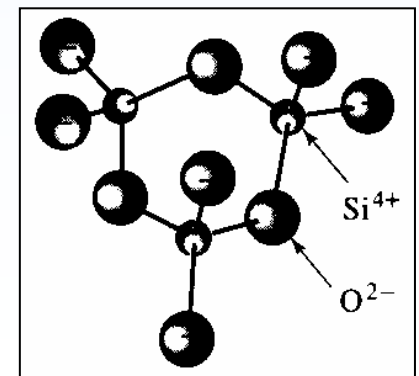
– ou uma face - estruturas em camada:

$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ **argilas, mica, talco**

– Estruturas em cadeia **amianto**



Estruturas em anel



Estruturas tridimensionais da sílica

- A sílica pura - SiO_2 - é formada por uma estrutura em que os tetraedros partilham as faces
- A forma da estrutura é muito dependente da pressão e temperatura
- Formas alotrópicas (por temperatura decrescente):

- *Cristobalite*

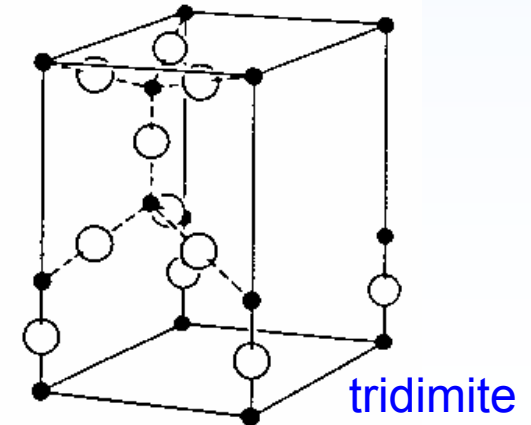
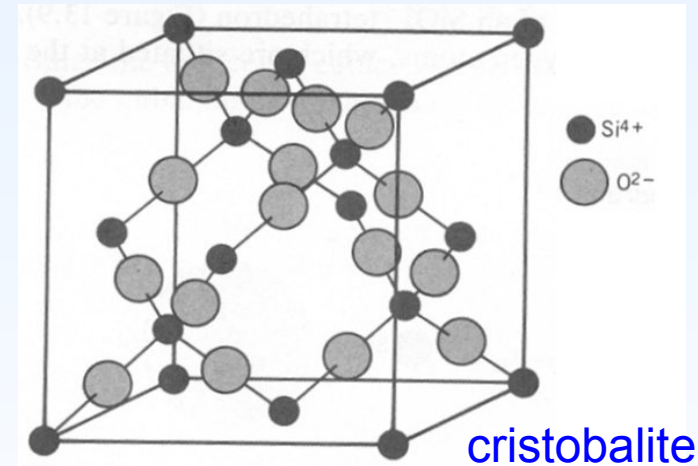
- Rede CFC com 6 iões (2 Si + 4 O)
- 24 iões na célula unitária
- Tetraedros - SiO_4 - interligados

(Notar como a partilha de iões O_2 por tetraedros adjacentes leva à fórmula química SiO_2)

- *Tridimite*

- Quartzo é a forma alotrópica à temperatura ambiente:

- *Quartzo- α*
- *Quartzo- β*



1.5. Estruturas cerâmicas ternárias $A^{[o]}B^{[n]}X^{[m]}$

2 posições distintas para cátions e uma terceira para anião (de elementos diferentes)

- Other chemical formula, $M'M''X_3$, where M' and M'' are the metallic elements and X is the non-metallic element
 - Important material- Perovskite ($CaTiO_3$)
 - Simple cubic Bravais lattice
 - Different atoms occupy the corner (Ca^{++}), body centered (Ti^{4+}), and face centered (O^{--}) positions
 - 5 ions per lattice point with one Ca, one Ti, and three O per unit cell.
 - Properties
 - Have important ferroelectric and piezoelectric properties
 - Related to the relative locations of cations and anions as a function of T
- Other chemical formula, $M'M''_2X_4$, involves magnetic ceramics based on the spinel structure ($MgAl_2O_4$)
 - 56 ions per unit cell with 8 Mg, 16 Al, and 32 O
 - Important materials- $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, and $ZnFe_2O_4$
 - Mg are in tetrahedral positions that are coordinated by 4 oxygens with the Al in octahedral positions
- Other chemical formula, $M''(M'M'')X_4$, include $Fe(MgFe)O_4$, $FeFe_2O_4$, $Fe(NiFe)O_4$, and many other commercially important ferrites or ceramics