

SMM-0194

ENGENHARIA E CIÊNCIA

DOS MATERIAIS II



- ✓ **Ligação química**
- ✓ **Estrutura cristalina de cerâmicas cristalinas**

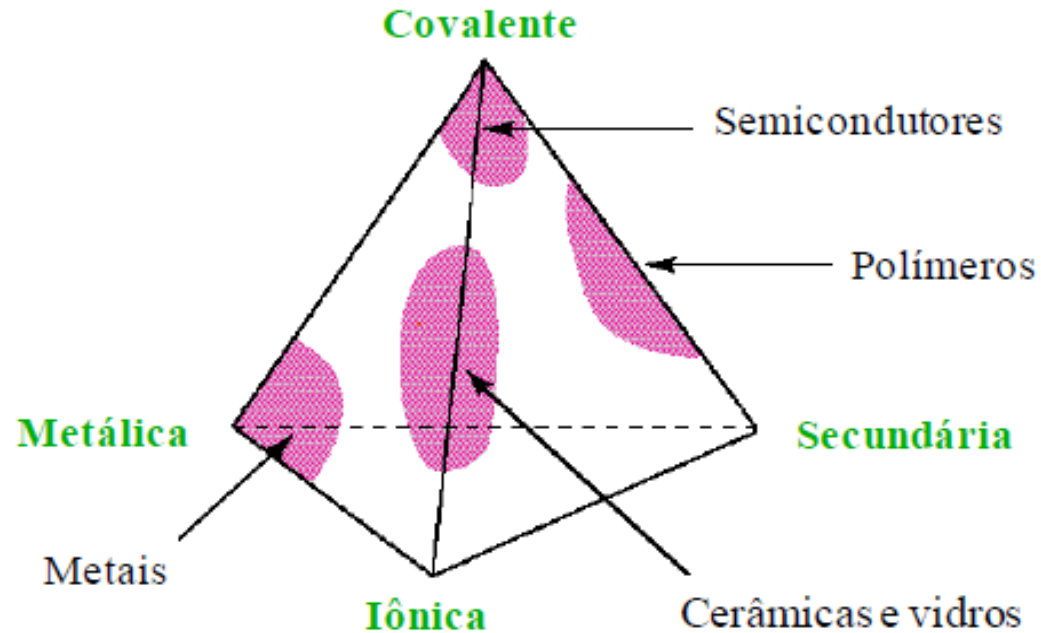
Ligação química

3

- **% de caráter iônico = $\{1 - \exp[-(0,25)(X_A - X_B)^2]\} \cdot 100$**
onde X_A e X_B são as eletronegatividades dos elementos A e B
(A é o elemento mais eletronegativo)
- Percentual de caráter covalente será: $(1 - \% \text{ de caráter iônico})$

Caráter iônico e covalente de um cerâmico

Podemos classificar quanto a ligação atômica !?

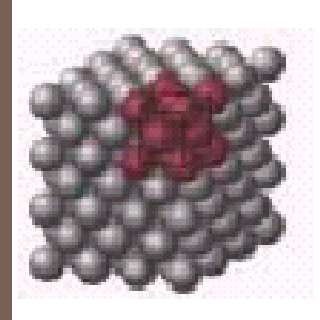
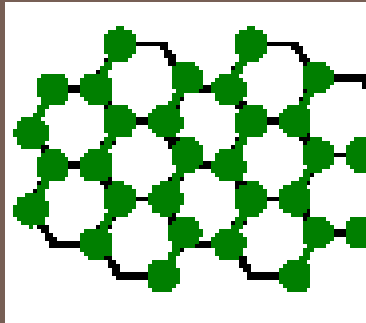


Caráter iônico e covalente de alguns cerâmicos

Composto	Átomos	Diferença de eletronegatividade	% de caráter iônico	% de caráter covalente
MgO	Mg-O	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	Al-O	2,0	63	37
SiO ₂	Si-O	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	Si-N	1,2	30	70
SiC	Si-C	0,7	11	89


ESTRUTURA CRISTALINA

Suposição: os átomos comportam-se como esferas rígidas



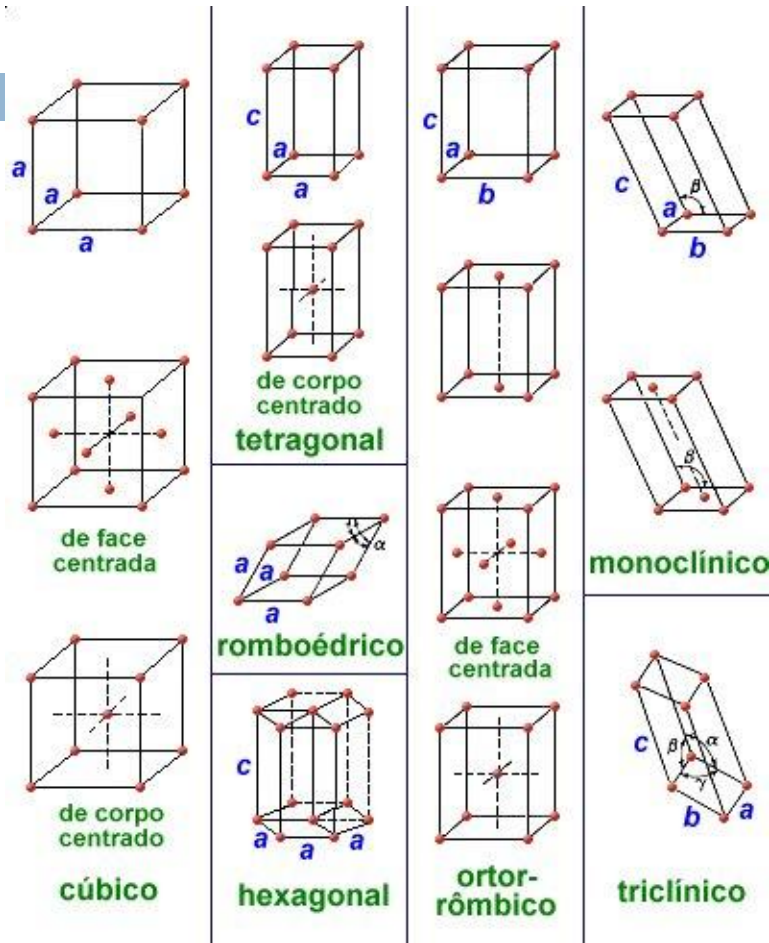
- **Estrutura cristalina:** rede de pontos equivalentes aos centros dos átomos (esferas)
- **Número de Coordenação:** número de primeiros vizinhos aos quais um determinado átomo está ligado.

□ Cerâmicas: são cristalinos



□ Vidros: Amorfos

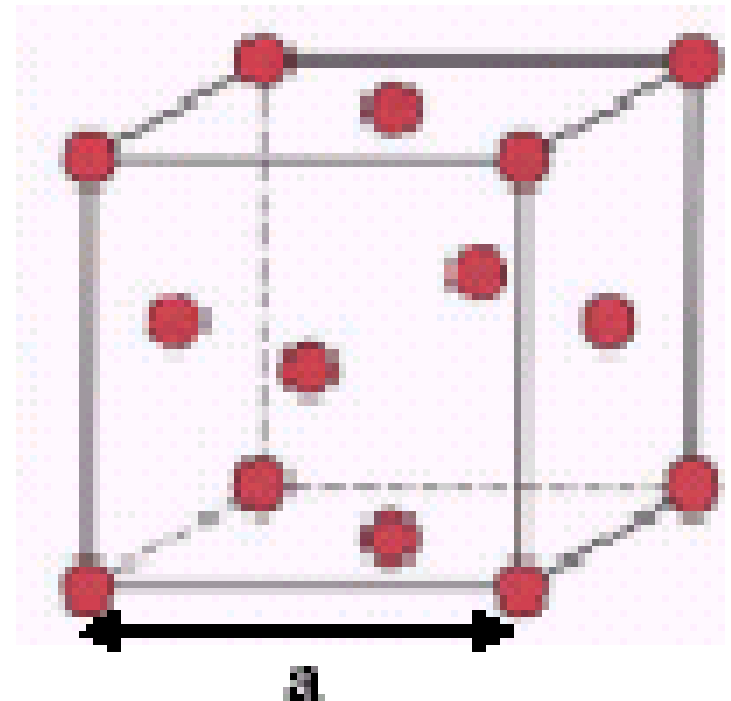
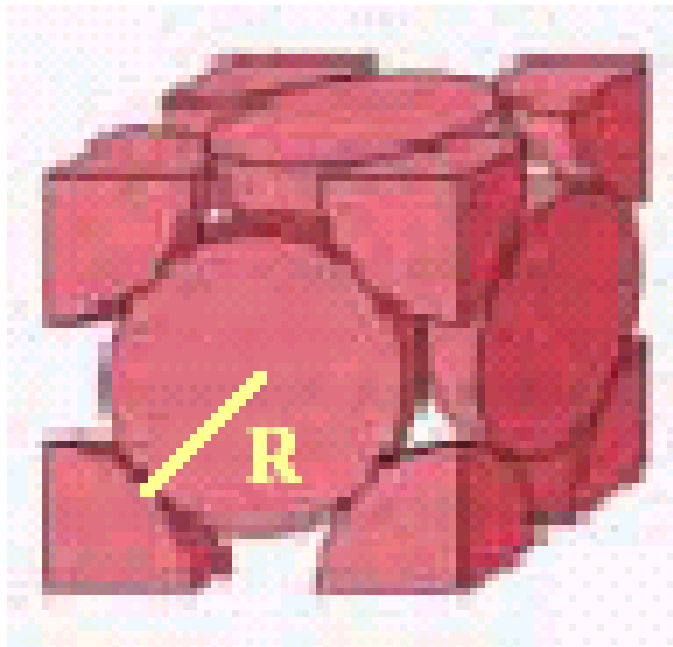
Sistemas cristalinos



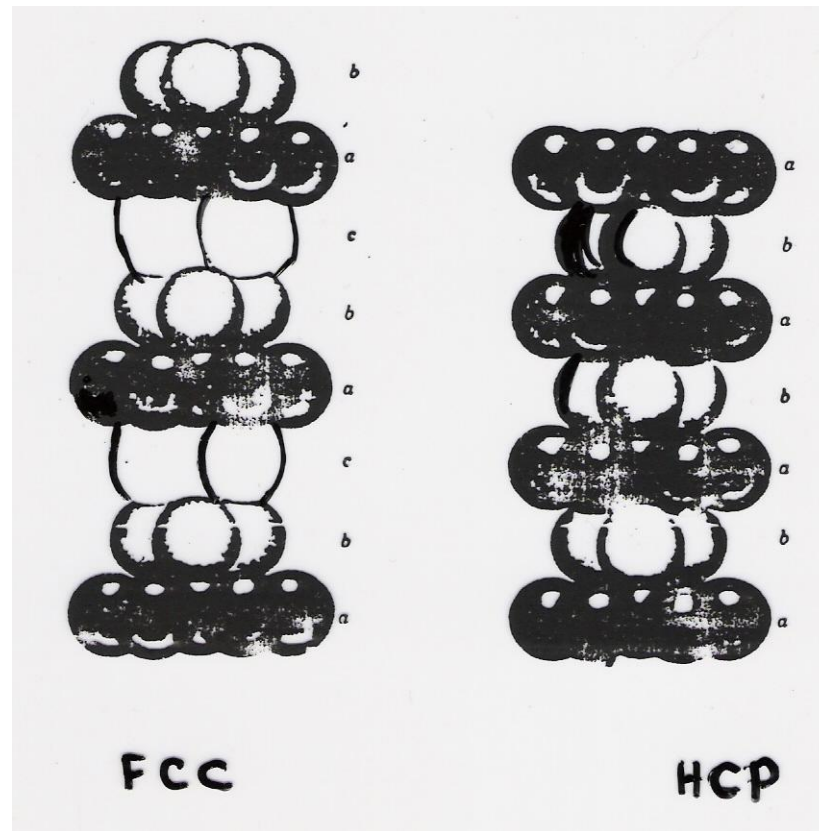
Exemplo de estrutura cristalina de materiais metálicos:

Cúbica de faces centradas

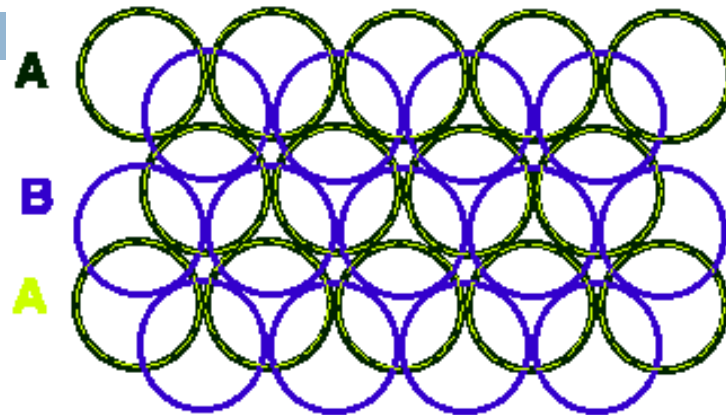
Exemplos: Cr, β -Fe, Mo



Estruturas hexagonal compacta e Cúbica de faces centradas

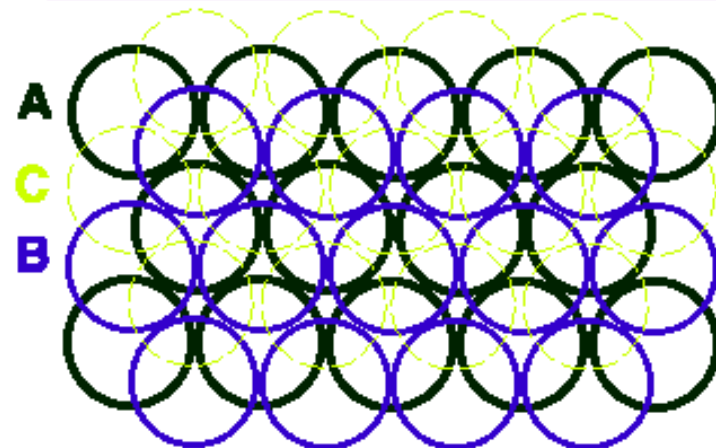


3 Layers

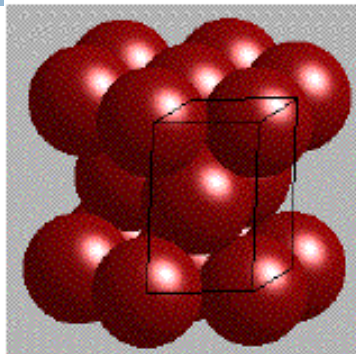


ABA Hexagonal Close-Packing (HCP)

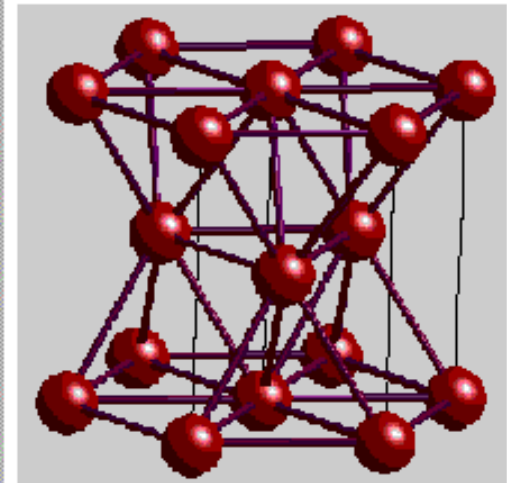
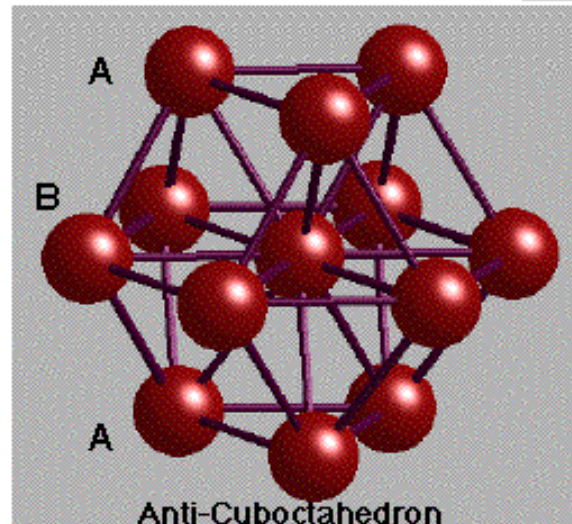
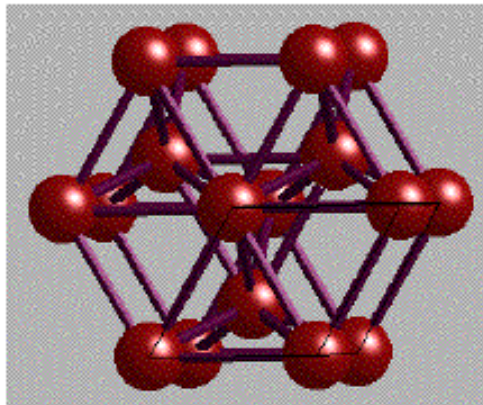
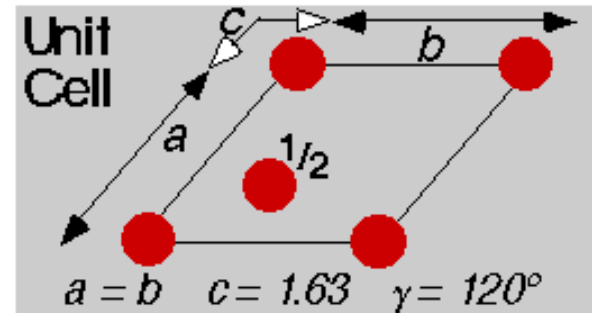
ABC Cubic Close-Packing (CCP)



Empacotamento hexagonal compacto

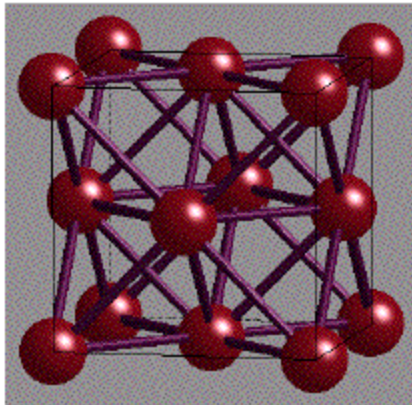


HEXAGONAL CLOSE-PACKING



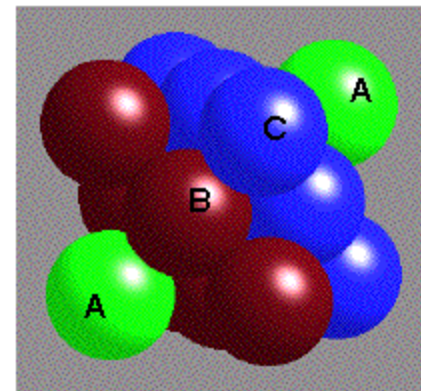
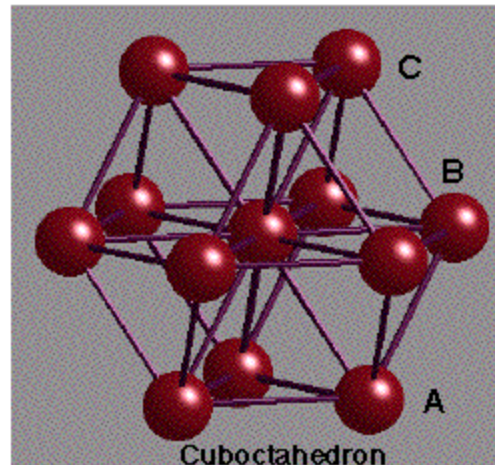
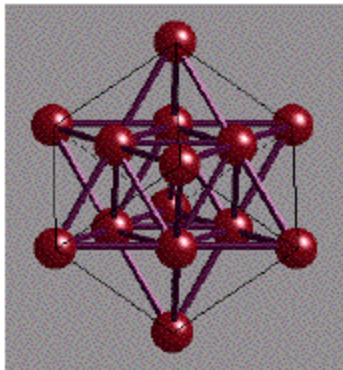
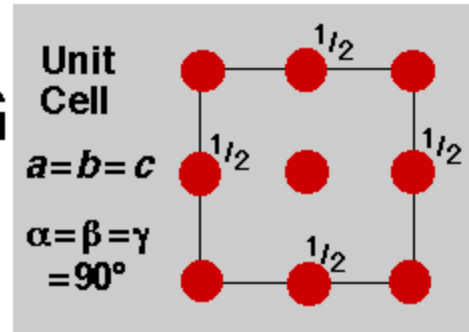
2 átomos por célula unitária $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$

Cúbica de faces centradas



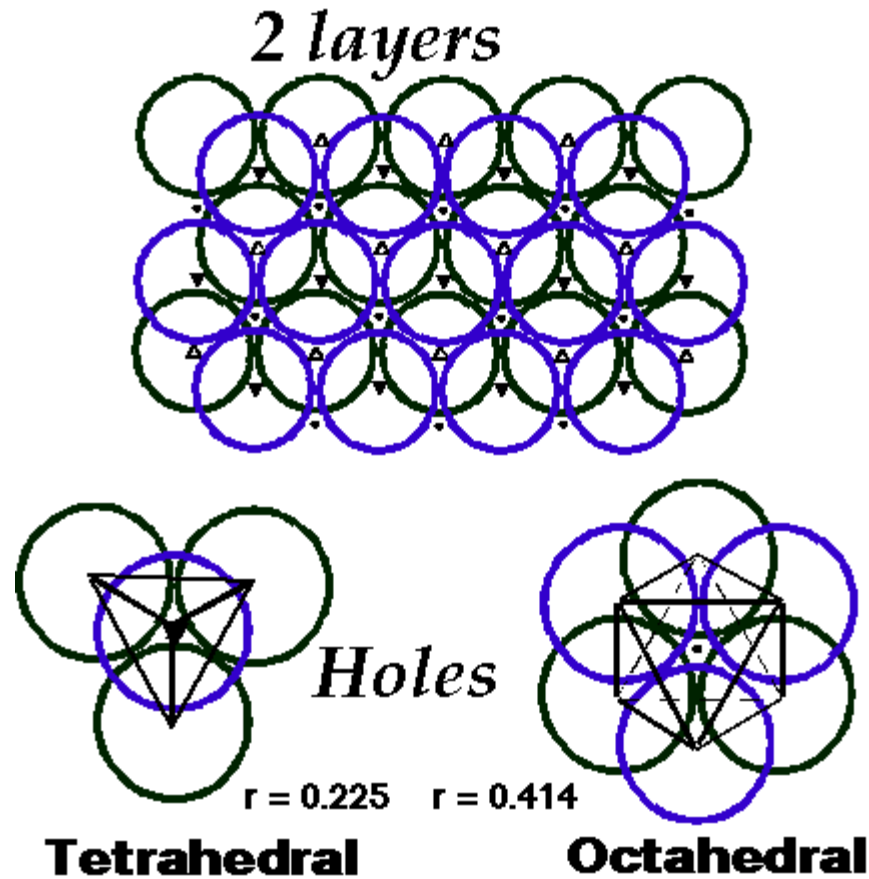
CUBIC CLOSE-PACKING

Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell



4 átomos por célula unitária $(0, 0, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 0)$

Interstícios



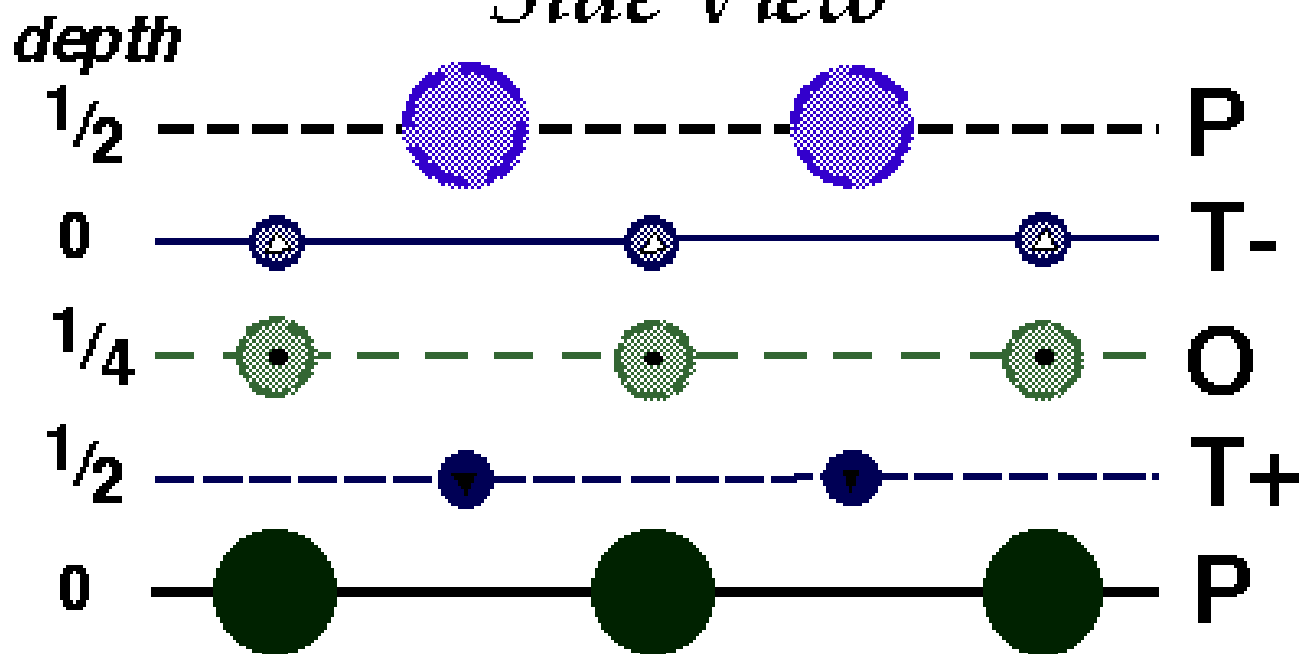


OCTAHEDRON

TETRAHEDRON

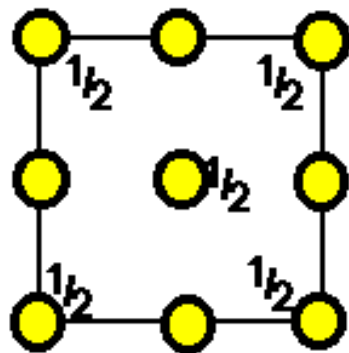
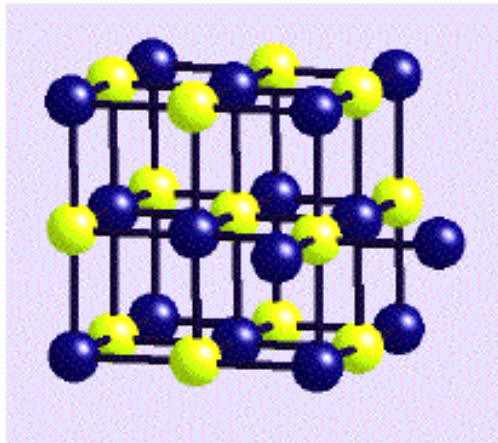


Side View

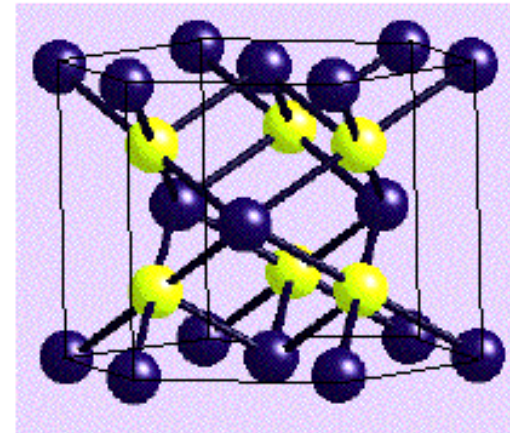


Interstícios

CCP

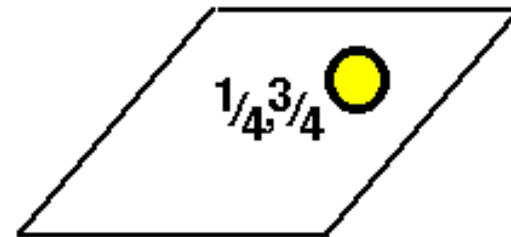


HCP



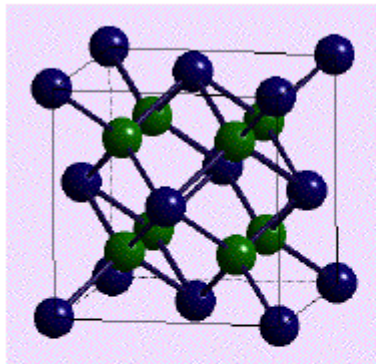
Location
of
OCTAHEDRAL
Interstitial
Holes

1 per sphere

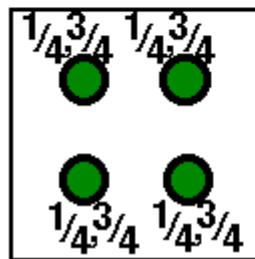
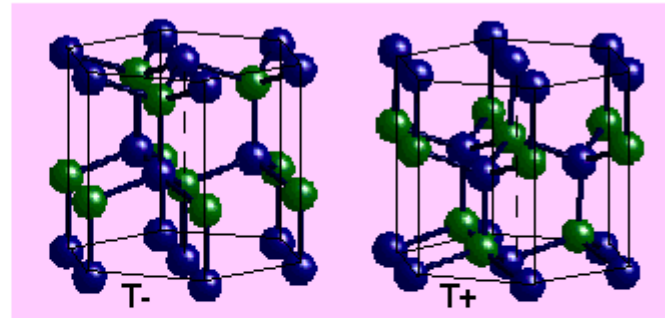


Interstícios em estruturas compactas

CCP

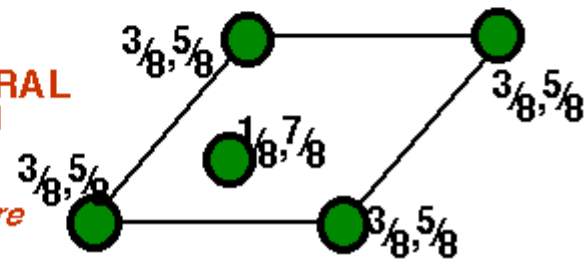


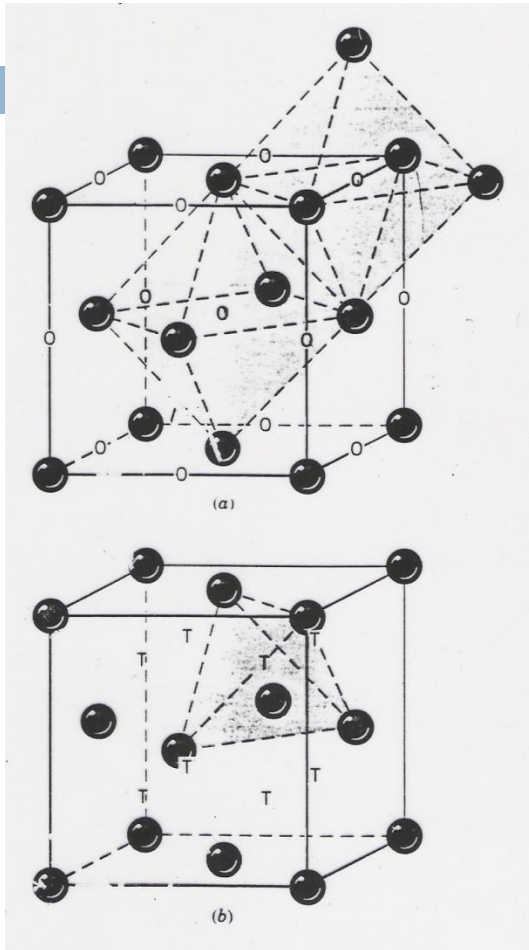
HCP



Location
of
TETRAHEDRAL
Interstitial
Holes

2 per sphere





O número de interstícios nas estruturas baseadas tanto no arranjo hexagonal como no cúbico de faces centradas é o mesmo:

CFC: 8 tetraedrais

4 octaedrais

HC: 12 tetraedrais

6 octaedrais

Estruturas de óxidos

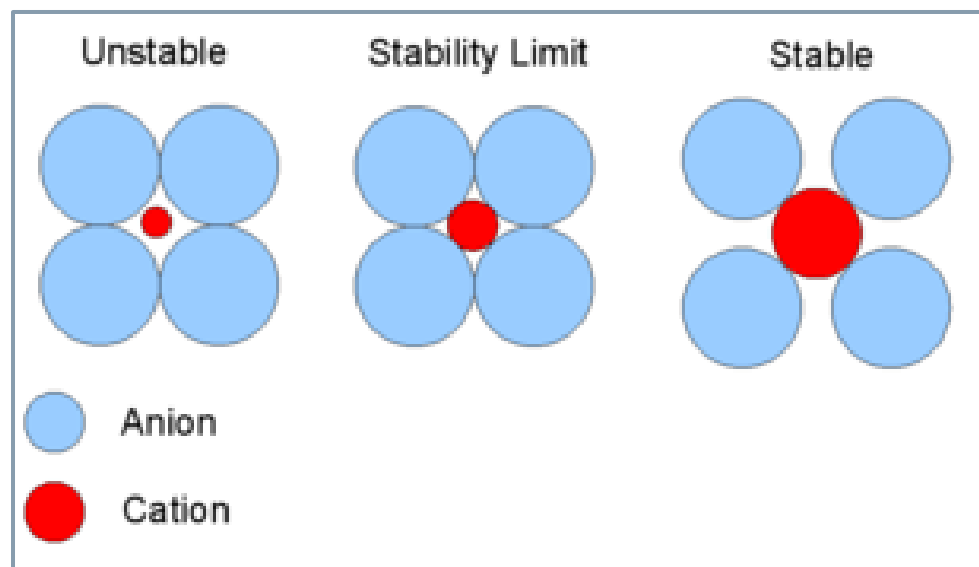
As estruturas de óxidos cerâmicos podem ser descritas como **cátions localizados em interstícios (ou vazios) tetraedrais ou octaedrais**, dentro de arranjos altamente empacotados de ânions, normalmente o oxigênio.

Regras de Pauling

Formação de sólidos iônicos

1) Primeira regra

Os cátions permanecem em contato direto com os ânions. Assim, a **razão entre os raios do cátion e do ânion, R_C/R_A** determina o **número de coordenação**. A estrutura mais estável é aquela que apresenta o maior estado de coordenação permitido.



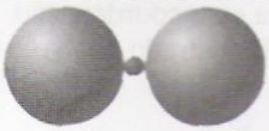
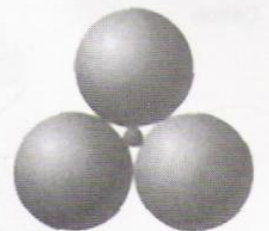
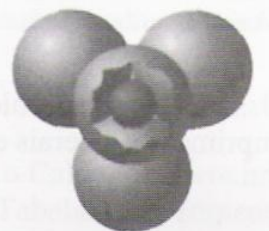
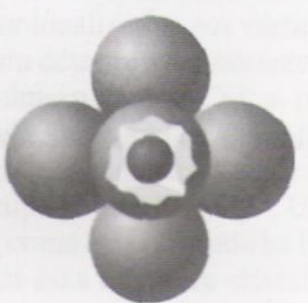

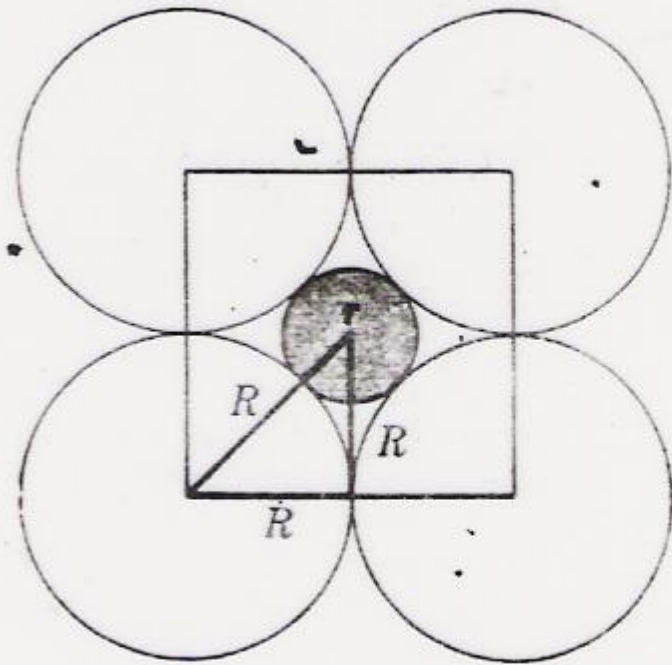
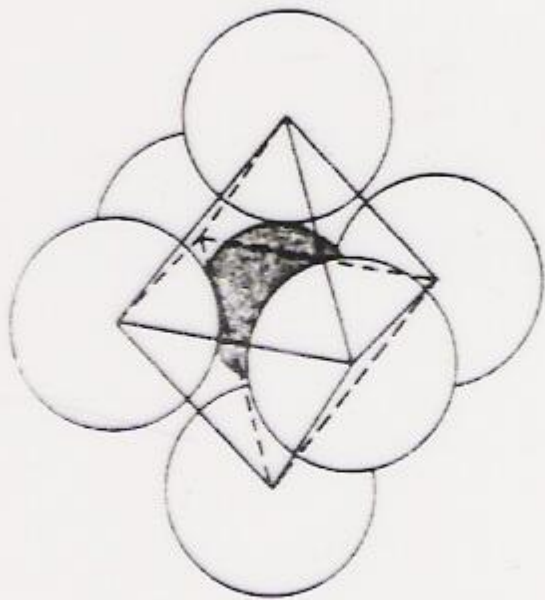
Número de Coordenação	Razão entre Raios Cátion-Ânion	Geometria de Coordenação
2	$<0,155$	
3	$0,155-0,225$	
4	$0,225-0,414$	
6	$0,414-0,732$	
8	$0,732-1,0$	

TABLE 3.11 Effective Ionic Radii (In Å) for Ions Commonly Found In Minerals*

I	II	Transition elements										III	IV	V	VI	VII	←Column
Li⁺ 0.59 [4] 0.74 [6] 0.92 [8]	Be²⁺ 0.16 [3] 0.27 [4] 0.45 [6]											B³⁺ 0.11 [4] 0.27 [6]	C⁴⁺ -0.08 [3] 0.15 [4] 0.16 [6]	N⁵⁺ -0.10 [3] 0.13 [6]	O²⁻ 1.36 [3] 1.38 [4] 1.40 [6] 1.42 [8]	F⁻ 1.31 [4] 1.33 [6]	Row 2
Na⁺ 0.99 [4] 1.02 [6] 1.18 [8] 1.24 [9] 1.39 [12]	Mg²⁺ 0.57 [4] 0.72 [6] 0.89 [8]											Al³⁺ 0.39 [4] 0.48 [5] 0.54 [6]	Si⁴⁺ 0.26 [4] 0.40 [6]	P⁵⁺ 0.17 [4] 0.29 [5] 0.38 [6]	S²⁻ <i>1.84 [4]</i> S⁶⁺ 0.12 [4] 0.29 [6]	Cl⁻ <i>1.81 [6]</i>	3
K⁺ 1.38 [6] 1.51 [8] 1.55 [9] 1.59 [10] 1.64 [12]	Ca²⁺ 1.00 [6] 1.12 [8] 1.18 [9] 1.23 [10] 1.34 [12]	Sc³⁺ 0.75 [6] 0.87 [8]	Ti⁴⁺ 0.42 [4] 0.61 [6] 0.74 [8]	V⁵⁺ 0.36 [4] 0.46 [5] 0.54 [6]	Cr³⁺ 0.62 [6] Cr⁴⁺ 0.41 [4] 0.55 [6] Cr⁶⁺ 0.26 [4]	Mn²⁺ 0.83 [6] 0.96 [8] Mn³⁺ 0.65 [6] Mn⁴⁺ 0.53 [6]	Fe²⁺ 0.63 [4] 0.78 [6] 0.92 [8] Fe³⁺ 0.65 [6] 0.78 [8]	Co²⁺ 0.74 [6] 0.90 [8]	Ni²⁺ 0.55 [4] 0.69 [6]	Cu⁺ 0.46 [2] Cu²⁺ 0.77 [6] 0.57 [4] 0.65 [5] 0.73 [6]	Zn²⁺ 0.60 [4] 0.74 [6] 0.90 [8]	Ga³⁺ 0.47 [4] 0.55 [5] 0.62 [6]	Ge⁴⁺ 0.39 [4] 0.53 [6]	As³⁺ 0.58 [6] As⁵⁺ 0.34 [4] 0.46 [6]	Se²⁻ <i>1.98 [6]</i>	Br⁻ <i>1.96 [6]</i>	4
Rb⁺ 1.52 [6] 1.61 [8] 1.66 [10] 1.72 [12]	Sr²⁺ 1.18 [6] 1.26 [8] 1.36 [10] 1.44 [12]	Y³⁺ 0.90 [6] 1.02 [8]	Zr⁴⁺ 0.72 [6] 0.78 [7] 0.84 [8] 0.89 [9]	Nb⁵⁺ 0.64 [6] 0.69 [7] 0.74 [8]	Mo⁴⁺ 0.65 [6] Mo⁶⁺ 0.41 [4] 0.59 [6]			Rh⁴⁺ 0.60 [6]	Pd²⁺ 0.64 [4] 0.86 [6]	Ag⁺ 1.15 [6] 1.28 [8]	Cd²⁺ 0.58 [4] 0.74 [6] 0.90 [8]	In³⁺ 0.62 [4] 0.80 [6] 0.92 [8]	Sn⁴⁺ 0.69 [6] 0.81 [8]	Sb³⁺ <i>0.76 [6]</i> Sb⁵⁺ 0.60 [6]	Te²⁻ <i>2.21 [6]</i>	I⁻ <i>2.20 [6]</i>	5
Cs⁺ 1.67 [6] 1.74 [8] 1.81 [10] 1.85 [11] 1.88 [12]	Ba²⁺ 1.35 [6] 1.42 [8] 1.47 [9] 1.52 [10] 1.61 [12]	La³⁺ 1.03 [6] 1.16 [8] 1.22 [9] 1.27 [10]	Hf⁴⁺ 0.71 [6] 0.76 [7] 0.83 [8]	Ta⁵⁺ 0.64 [6] 0.69 [7] 0.74 [8]	W⁶⁺ 0.42 [4] 0.51 [5] 0.60 [6]	Re⁴⁺ 0.63 [6] Re⁷⁺ 0.38 [4] 0.53 [6]			Pt²⁺ 0.80 [6]		Hg²⁺ 0.94 [4] 1.01 [6] 1.14 [8]		Pb²⁺ 1.19 [6] 1.29 [8] 1.35 [9] 1.40 [10]	Bi³⁺ 0.96 [5] 1.03 [6] 1.17 [8]			6

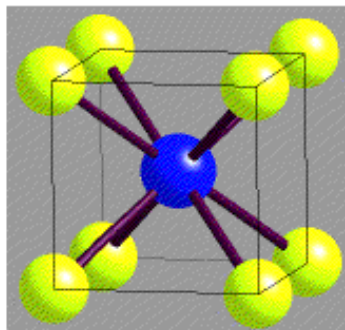
Th⁴⁺ 0.94 [6] 1.05 [8] 1.09 [9] 1.13 [10]		U⁴⁺ 0.89 [6] 1.00 [8] U⁶⁺ 0.52 [4] 0.73 [6]	
---	--	--	--

*Numbers in square brackets are the coordination numbers of the ions. Radii in upright digits are from Shannon (1976). Radii in upright digits are from Pauling (1960), revised and supplemented by Ahrens (1952). For complete references see reference list at end of chapter.



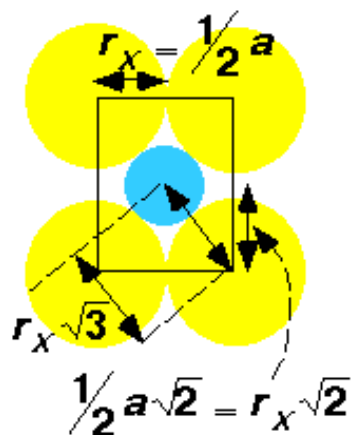
Limiting Radius Ratios

CsCl 8:8



unit cell

cell side a

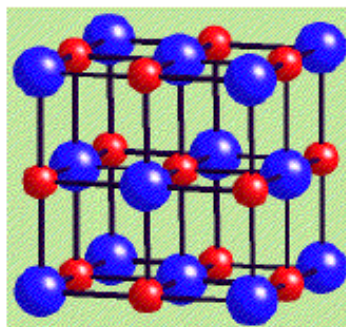


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

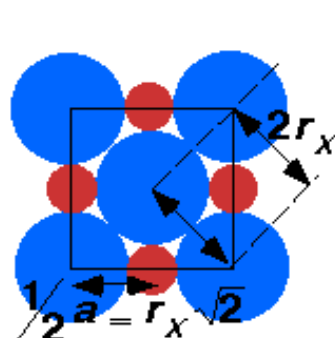
$$= 0.732$$

NaCl 6:6



unit cell

face diagonal $a\sqrt{2}$

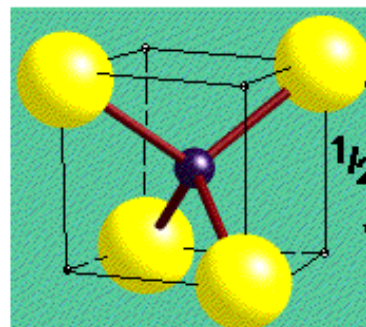


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

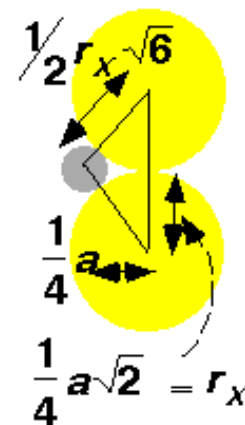
$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$

ZnS 4:4



1/8th unit cell



$$r_M + r_X = \frac{1}{2} r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

2) Segunda regra

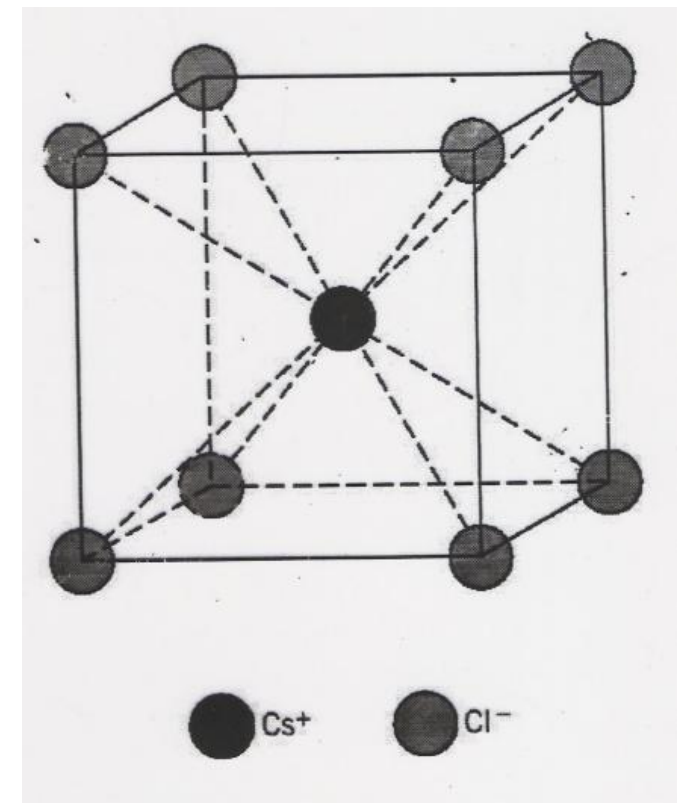
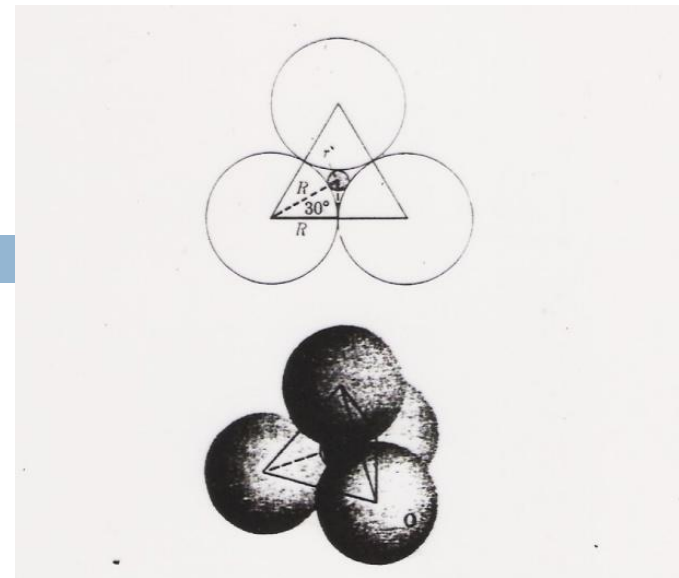
A neutralidade elétrica deve ser mantida.

Isso significa que a **somatória das forças de ligação do ânion (em relação a todos os cátions aos quais está ligado) deve ser igual a valência do ânion**. Se definirmos a força de ligação como sendo $f.l. = V_c / NC(\text{cátion})$, essa regra estabelece que $V_a = S \cdot NC(\text{ânion})$ e portanto:

$$V_a / V_c = n_a / n_c,$$

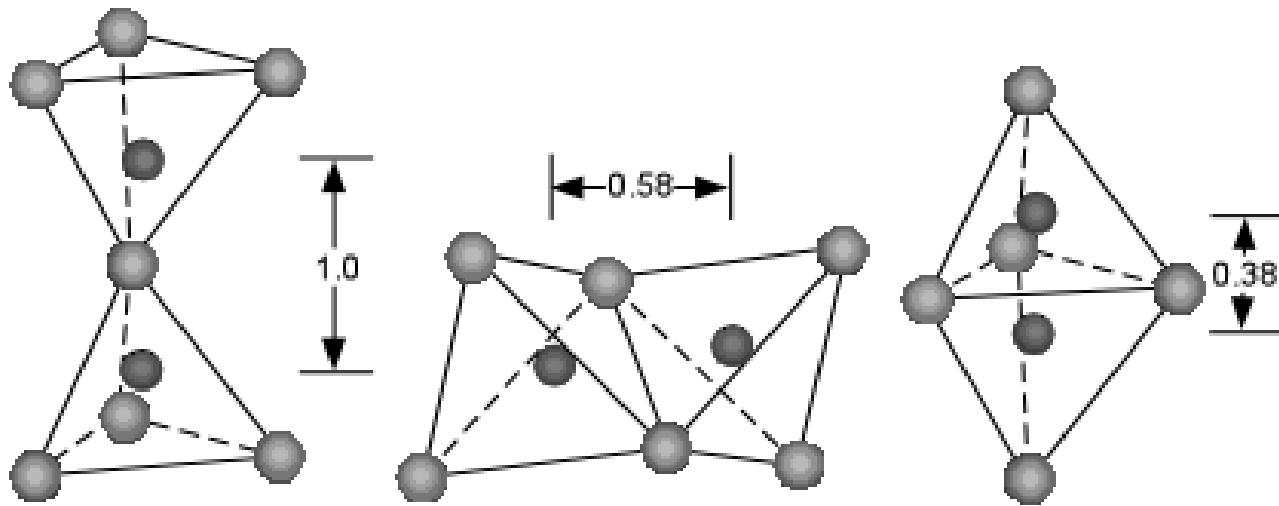
onde n_c e n_a são os números de coordenação do cátion e do ânion, respectivamente.

Os poliedros de coordenação, que podem ser visualizados como tendo um cátion central, rodeado pelos ânions, comportam-se como unidades discretas.



3) Terceira regra

Preferencialmente, os poliedros de coordenação unem-se entre si pelos vértices. As uniões feitas pelas faces e lados diminuem a estabilidade da estrutura devido ao aumento da repulsão eletrostática dos cátions centrais.



Essa lei baseia-se no fato de que os cátions tendem a maximizar as suas distâncias a fim de se minimizar a repulsão eletrostática entre eles.

4) A Regra 3 torna-se mais importante quando o NC é pequeno ou a valência do cátion é grande

5) Estruturas simples são sempre preferíveis à estruturas mais complexas.

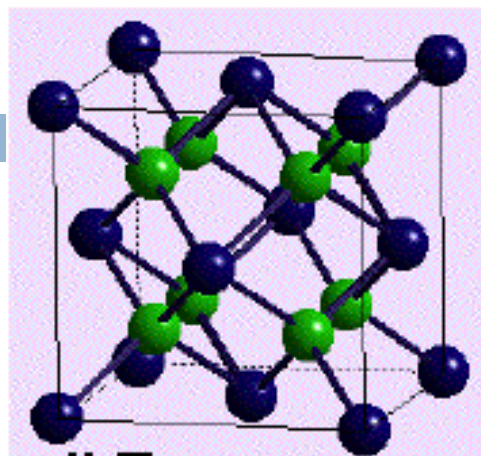
A **energia de ligação** (que determina as principais propriedades dos sólidos) depende basicamente dos seguintes fatores:

- a valência do íon,
- a distância de equilíbrio, e
- o arranjo espacial dos átomos (estrutura atômica).

Assim, é importante conhecer as classes mais comuns de estruturas atômicas de cerâmicas. Considere-se uma sub-rede de oxigênio em um óxido cerâmico cristalino. A seqüência de empilhamento dos ânions (oxigênio) é ABCABCABCA (no arranjo HCP, é ABABA). Muitos materiais cerâmicos podem ser encaixados nessa estrutura.



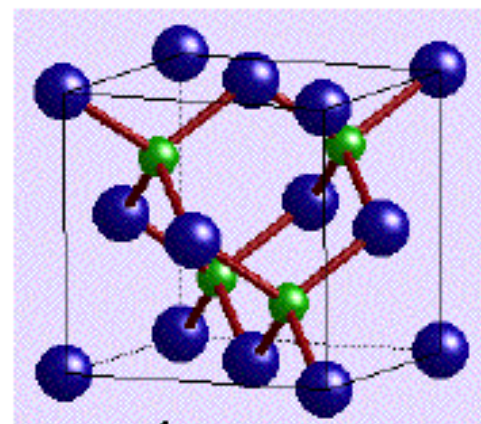
Tipos de estruturas



all T

CaF₂

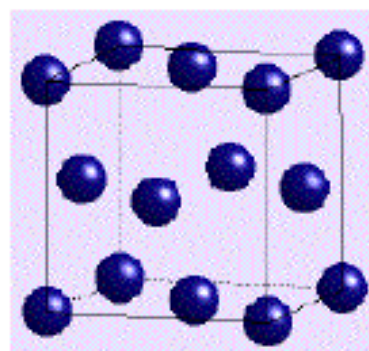
ZnS



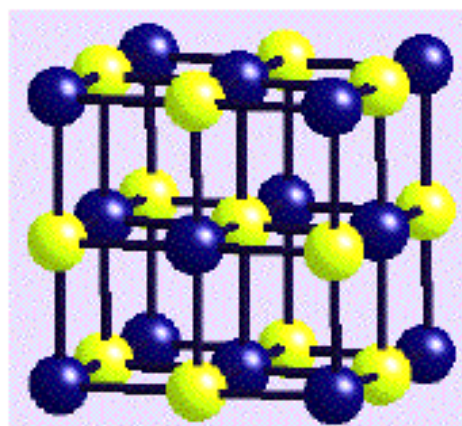
$\frac{1}{2}$ T (T+ only)

all O & T

all O

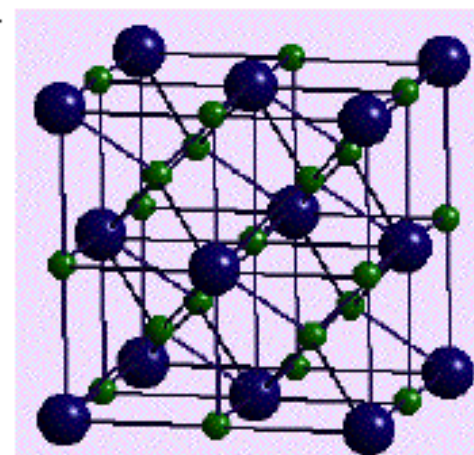


CCP



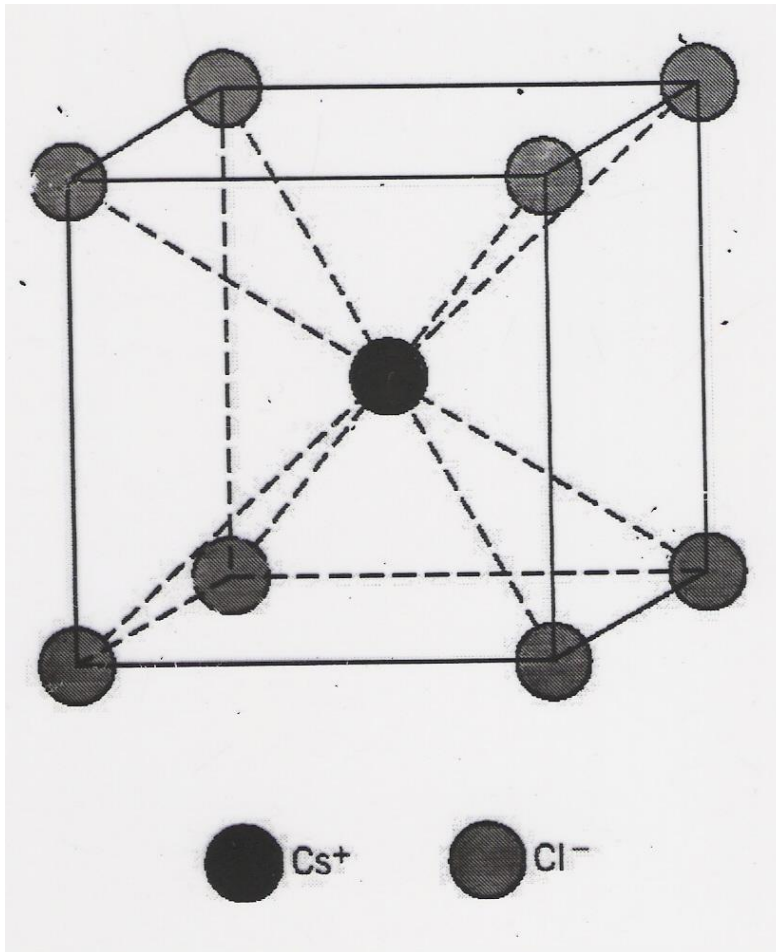
NaCl

Li₃Bi



Estrutura cúbica simples

Estrutura do cloreto de césio



**.Aplicação das
regras de Pauling**

$$R(\text{Cl}^{-1})=0.181 \text{ nm}$$

$$R(\text{Cs}^{+1})=0.167 \text{ nm}$$

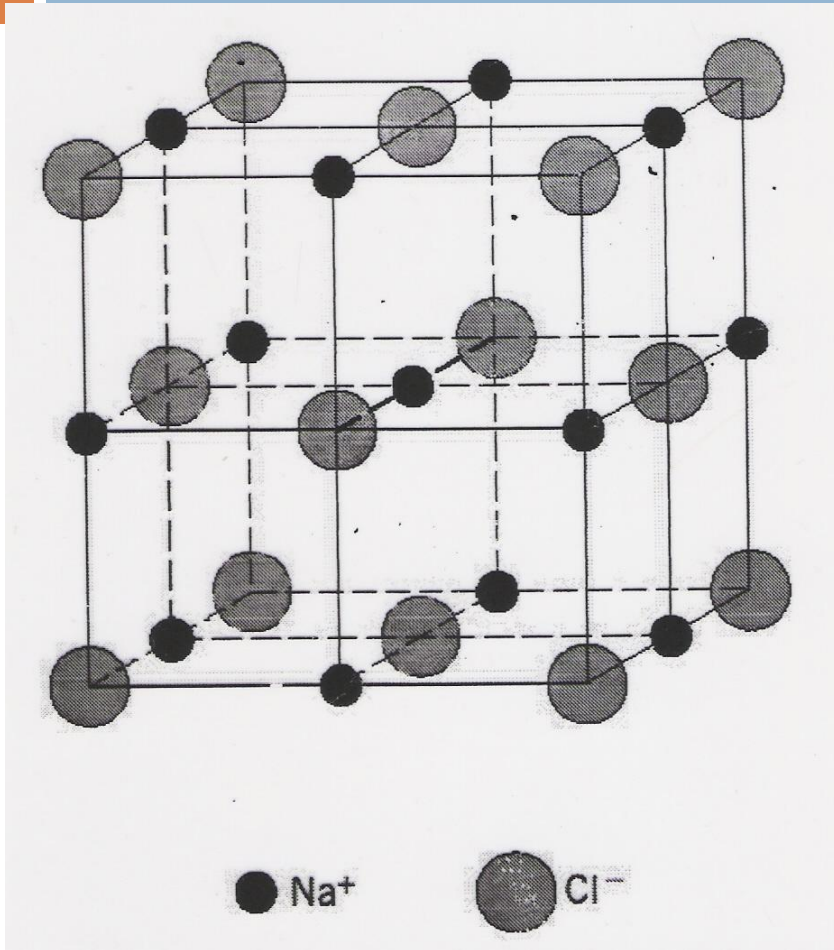
- Compostos com estrutura do tipo cloreto de cézio são raros pois a razão entre os raios é próxima de 1 e há um **grande número de interstícios vazios**. Além disso, para que a neutralidade elétrica seja mantida, os poliedros aniônicos devem compartilhar faces, o que é desfavorável do ponto de vista energético.

Estruturas cúbicas de faces centradas CFC

1) Estrutura do tipo **Sal de Rocha ou Halita** (NaCl)

Essa é a estrutura dos óxidos de Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Fe, Co, Ni. Ela pode ser visualizada como sendo 2 redes de cátions interpenetrantes, onde **todos os sítios OCTAEDRAIS** são preenchidos por ânions de oxigênio. Para esse arranjo, $r_c/r_a = 0.414$ to 0.732 . Os materiais cerâmicos dessa família mais conhecidos são MgO e o CaO.

Sal de Rocha

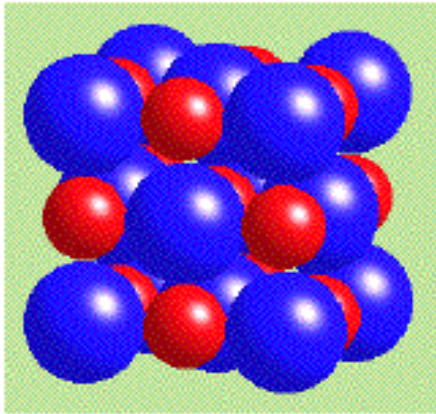


Como a relação entre os sítios octaédricos e o número de átomos é de 1:1, compostos desse tipo tem estequiometria MX.

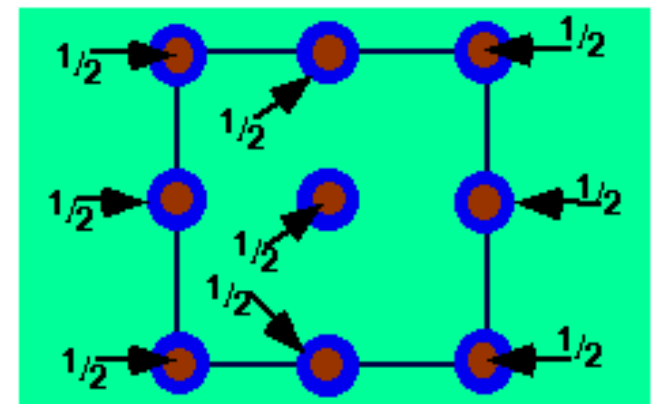
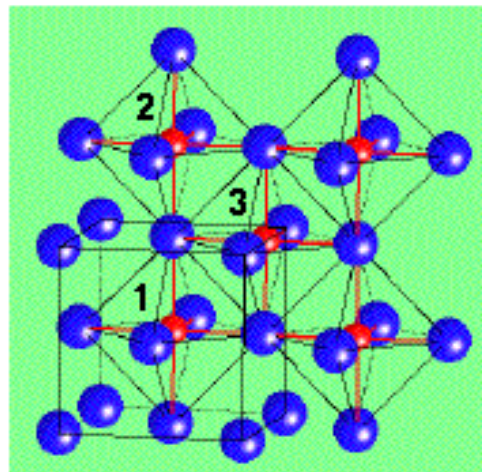
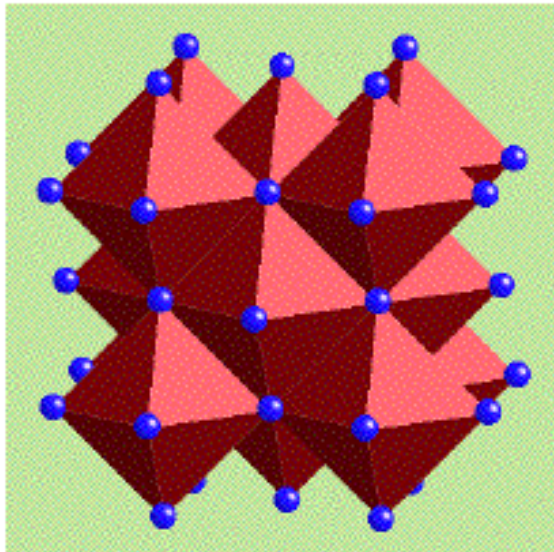
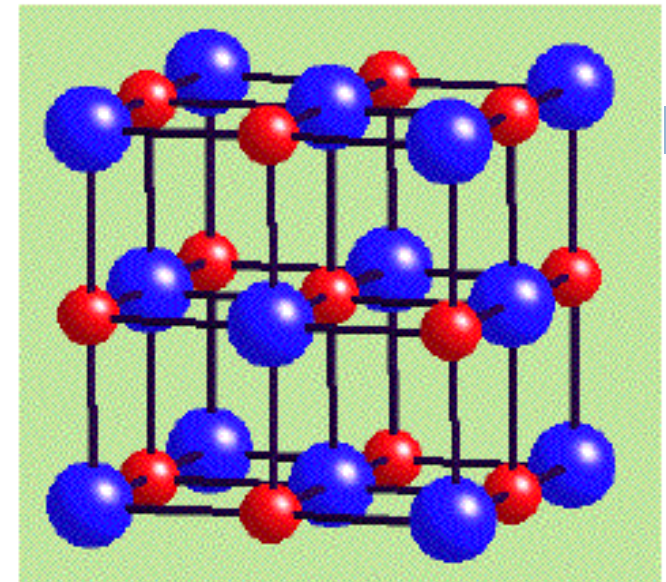
Ex.: NiO

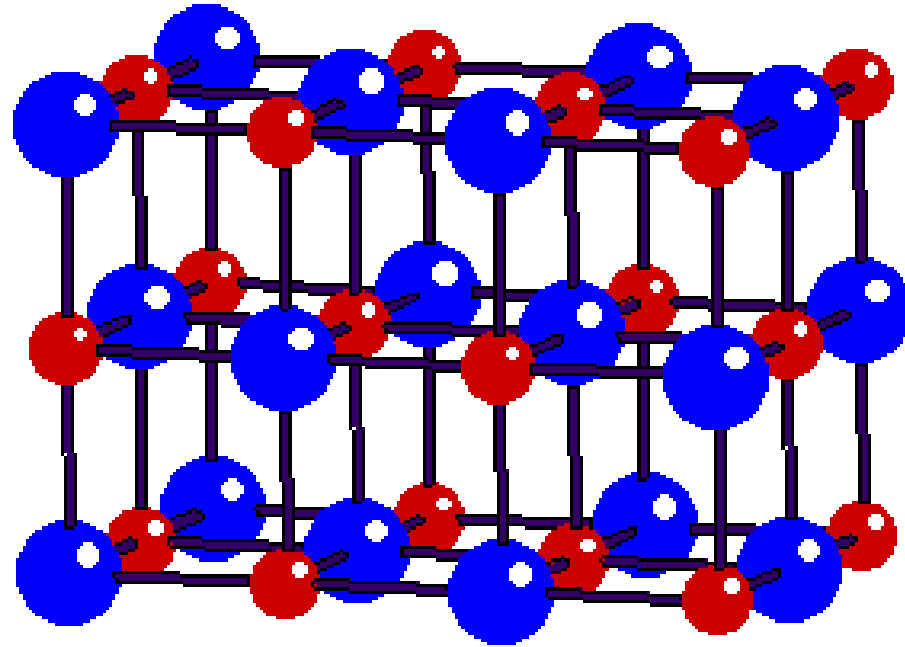
$R(\text{Ni}^{+2})=0.069$ nm

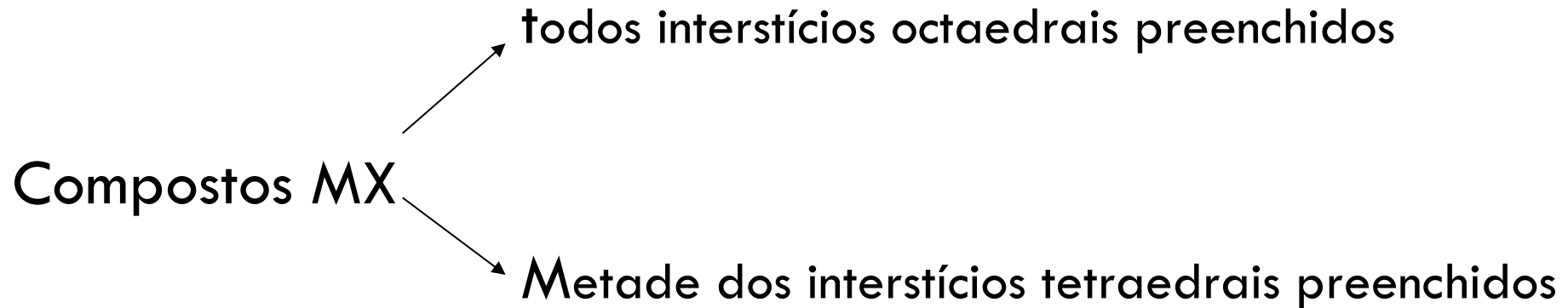
$R(\text{O}^{+2})=0.140$ nm



NaCl
Rock Salt
(Halite)







Ex.: Calcule a densidade do MgO

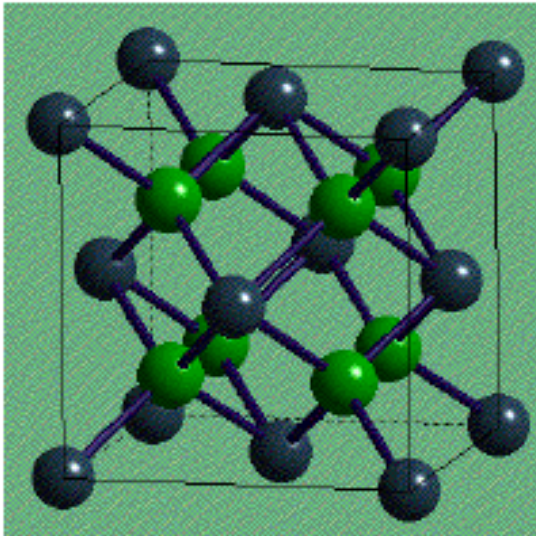
2) Fluorita e Anti-fluorita

- Compostos cujas estruturas são baseadas em um empacotamento CFC com **todos os interstícios tetraedrais preenchidos**. Como o número de interstícios tetraedrais é o dobro do número de átomos, a **estequiometria é M_2X** . É o caso, por exemplo, do Li_2O , Na_2O e K_2O . Cada tetraedro divide dois de seus oxigênios com o tetraedro vizinho.

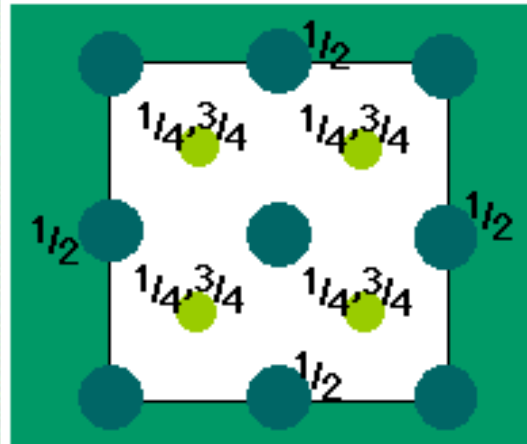
Lembrando: **o número de interstícios tetraedrais é o dobro do número de átomos no empacotamento CFC.** Cada tetraedro divide dois de seus oxigênios com os tetraedros vizinhos.

- O nome fluorita se dá graças ao mineral **fluorita**: CaF_2 .
- Óxidos com essa estrutura, como ZrO_2 , UO_2 e CeO_2 têm uma grande importância tecnológica devido às aplicações estruturais, elétricas e químicas. Ocorre em **compostos binários onde o cátion é grande o suficiente para que haja coordenação octaedral ($\text{NC}=8$)**. A estrutura baseia-se no empacotamento CFC de cátions com os ânions **preenchendo todos os interstícios tetraedrais**. Pode ser visualizada simplesmente revertendo-se as posições catiônicas e aniônicas da estrutura antifuorita.

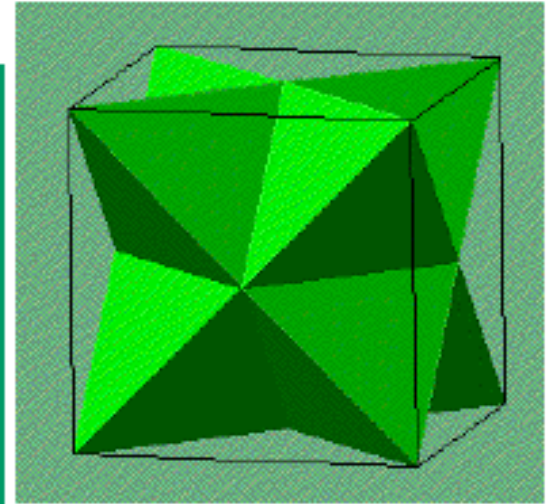
Fluorita e Anti-fluorita



Fluorite A-cell



Plan view



FCa_4 Tetrahedra

□ Ex: Li_2O

□ $R(\text{Li}^{+1}) = 0.059 \text{ nm}$

□ $R(\text{O}^{+2}) = 0.138 \text{ nm}$

Os íons de Li são um pouco maiores do que os previstos pela 1ª regra de Pauling, porém o número de sítios octaédrais é insuficiente para acomodar 8 átomos de lítio. Assim, é preferível a ocupação dos sítios tetraédrais.

3) Estrutura do tipo Blenda

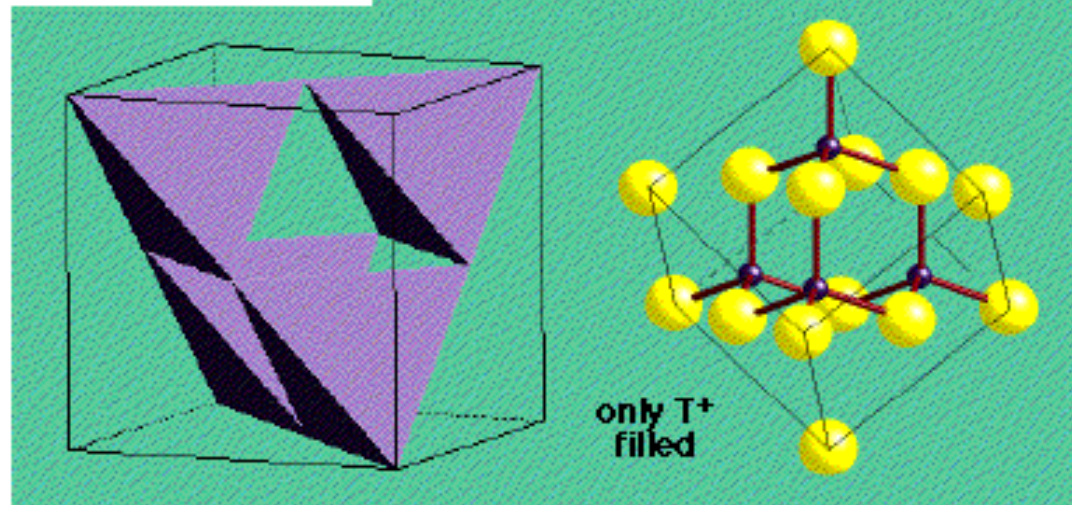
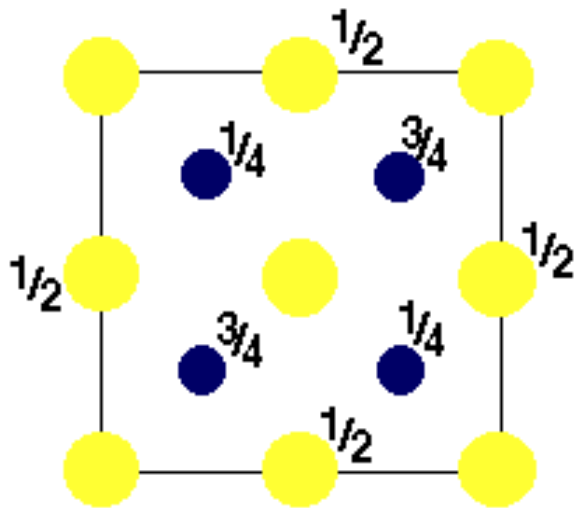
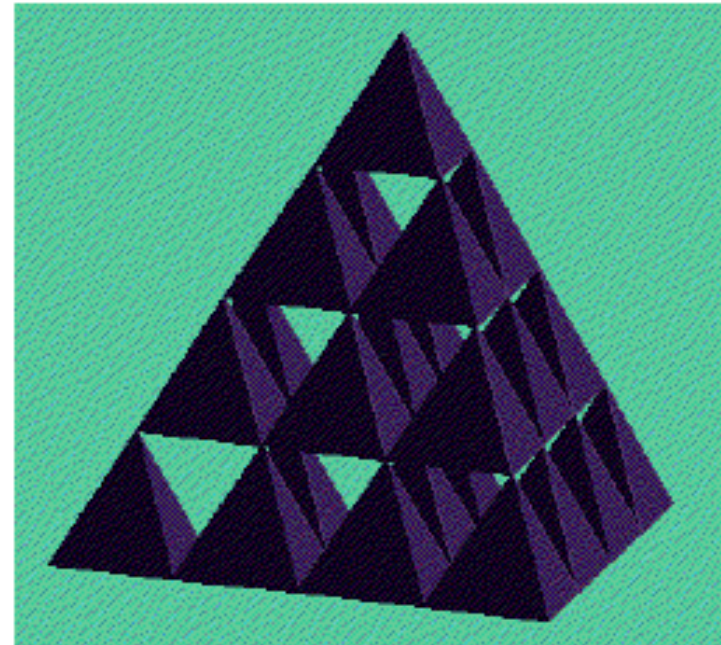
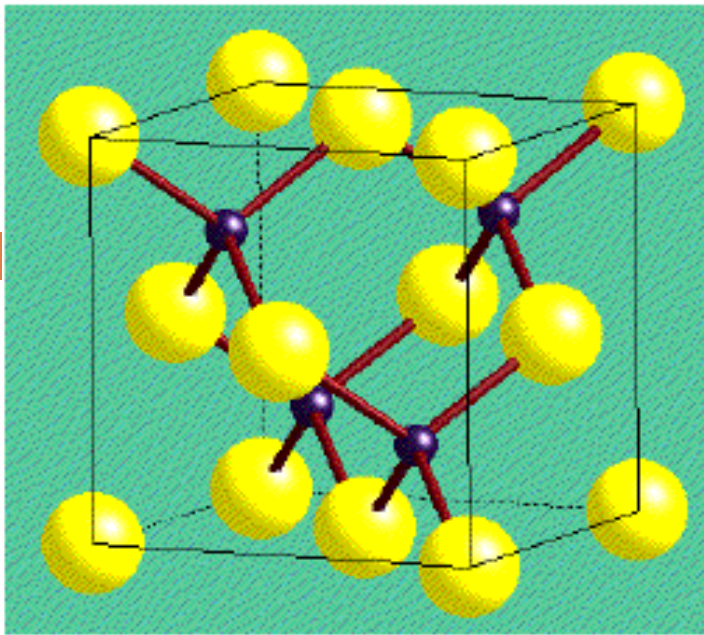
Óxidos e sulfetos com cátions menores que apresentam coordenação tetraédral tendem a formar essa estrutura, assim como compostos covalentes.

Ex.: ZnO, ZnS, BeO

SiC, BN, GaAs

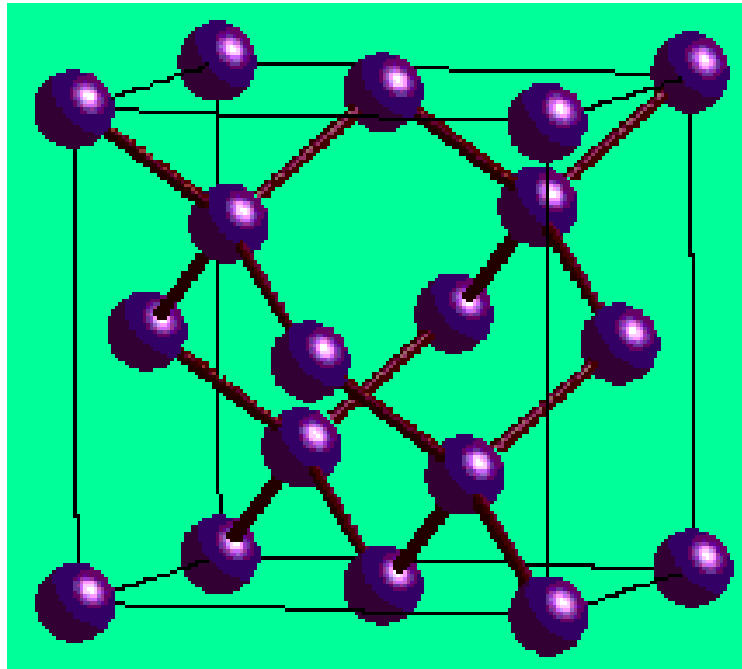
Somente **metade dos sítios tetraedrais** estão preenchidos com os cátions bivalentes, para que seja satisfeita a estequiometria MX. Quatro ânions coordenam o cátion (F.L.=2/4). Cada ânion, por sua vez, é coordenado por 4 cátions.

Os tetraedros de coordenação dividem somente vértices. Se todos os átomos da estrutura conhecida como blenda forem iguais, obtém-se a estrutura do diamante.



➤ Os tetraedros de coordenação dividem somente vértices.

Diamante



Diamond

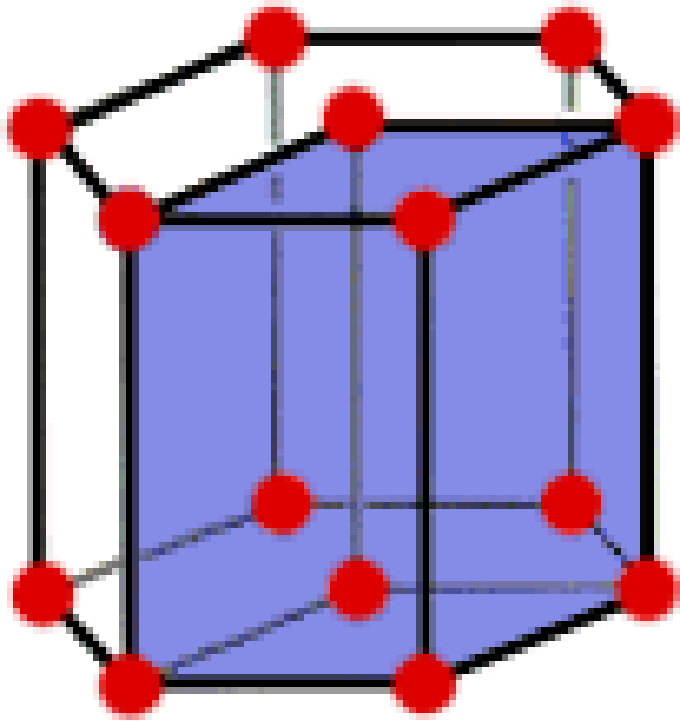
The diamond network with a single atom type

- **Se todos os átomos da estrutura conhecida como blenda forem iguais, obtém-se a estrutura do diamante.**

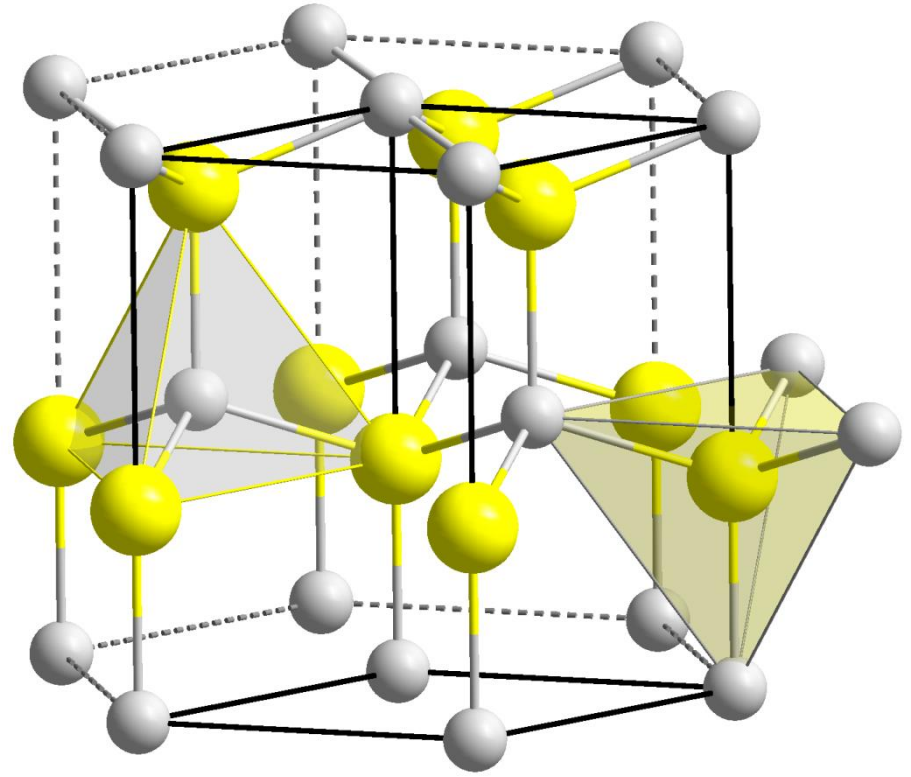
Estruturas baseadas no empacotamento hexagonal

1) Estrutura do tipo wurtzita

- A estrutura da wurtzita baseia-se no empacotamento hexagonal compacto, com **metade dos sítios tetraedrais ocupada pelos cátions**. O número de coordenação de cada íon é 4.
- Ex.: ZnO ; apenas os interstícios tetraedrais com o ápice voltado para cima são preenchidos. A coordenação dos ânions ao redor dos cátions é 4 e vice-versa, semelhante à estrutura da blenda. Porém, a célula unitária é menor, contendo somente duas fórmulas MX por célula unitária.
- Ex.: AlN e α -SiC



Hexagonal



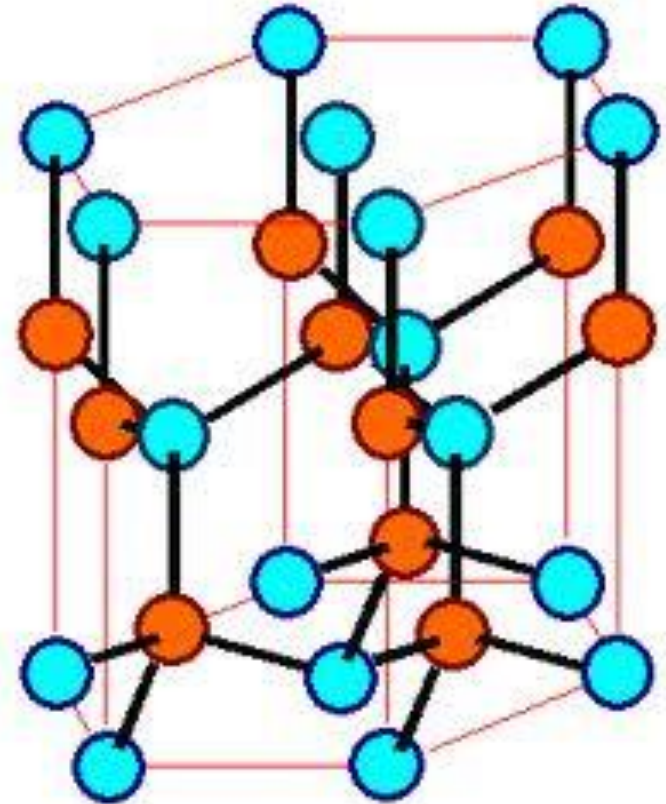
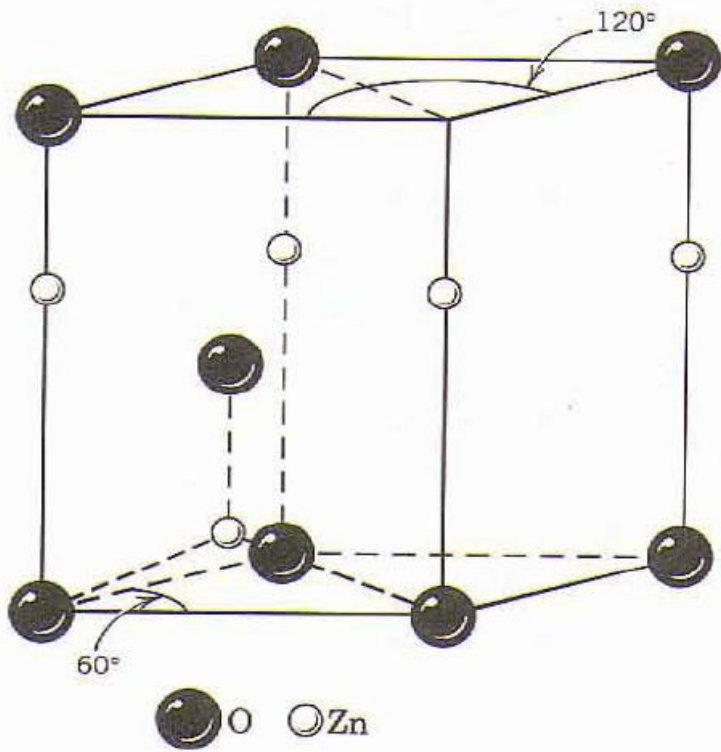
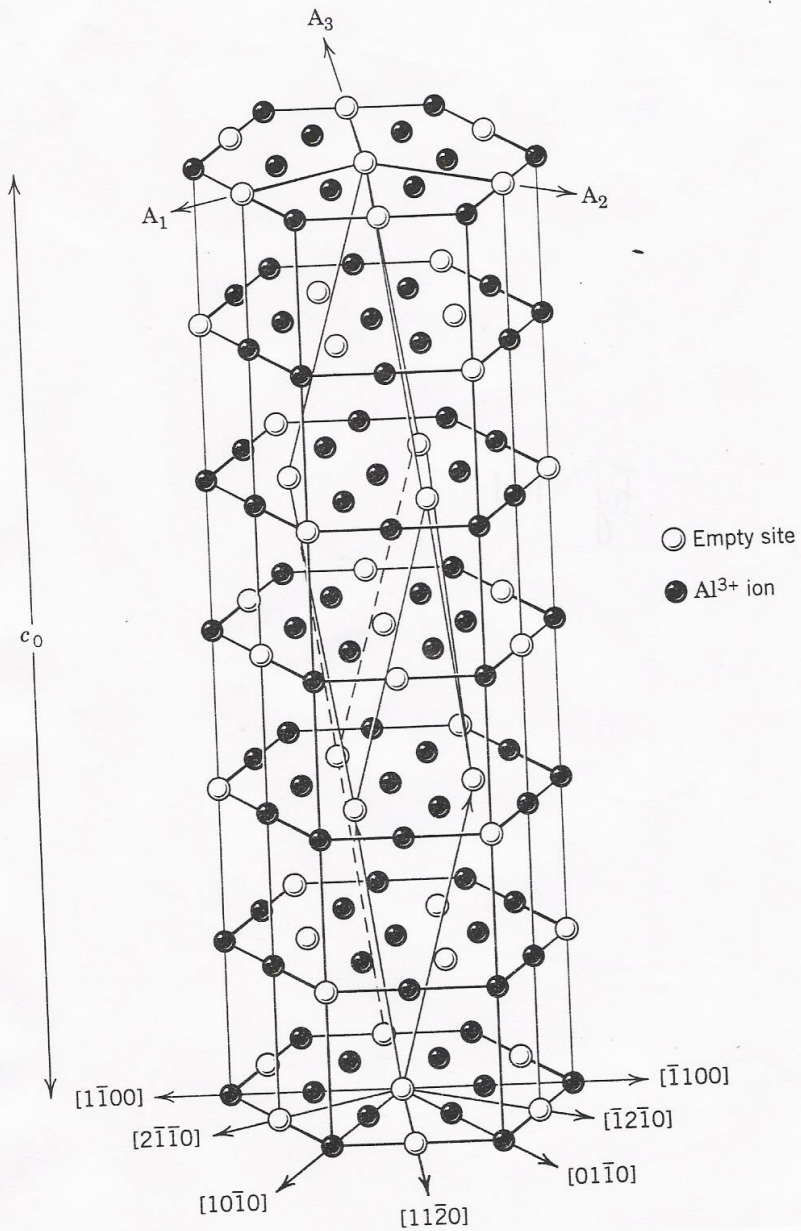


Fig. 1.18 Unit cell of the wurtzite structure.

2) Coríndon

- Baseado na estequiometria de 2 cátions para 3 ânions, apresentada por esses compostos, os cátions que apresentam coordenação octaedral devem ocupar $2/3$ dos interstícios disponíveis. O quociente R_c/R_A favorece coordenação octaedral.

- Ex: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e Cr_2O_3



3) Ilmenita e niobato de lítio

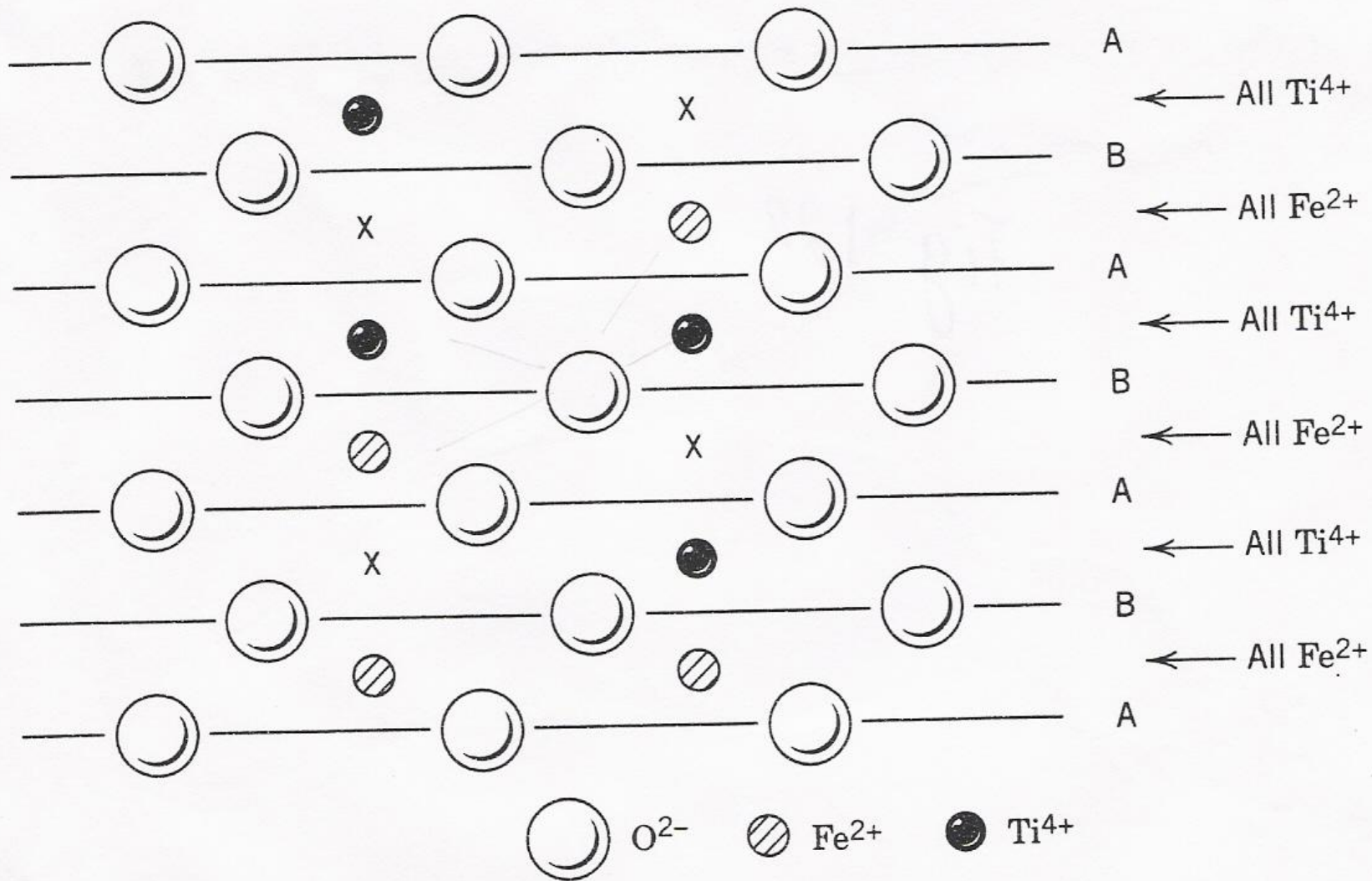
□ Ilmenita

Ex.: FeTiO_3 : estrutura semelhante à do corundum, porém o **Al é substituído por Fe e Ti, em camadas alternadas.**

$$\text{F.L.}(\text{Fe}) = 2/6$$

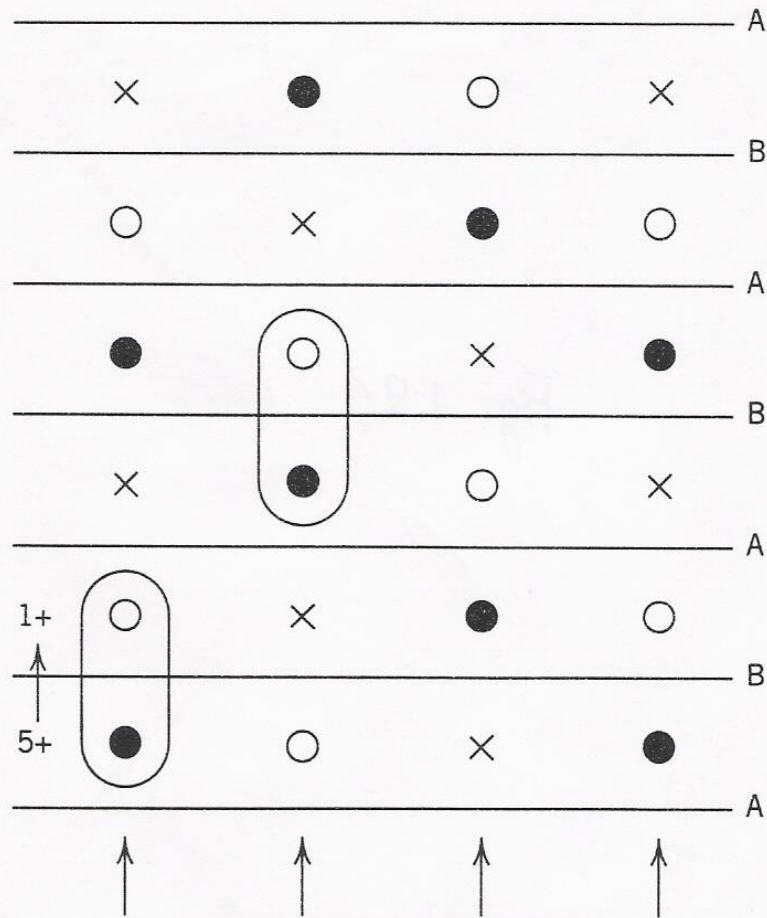
$$\text{F.L.}(\text{Ti}) = 4/6$$

$$\text{F.L.} = 2 \cdot (2/6) + 2 \cdot (4/6) = 2$$

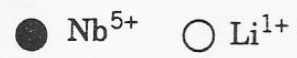


4) Niobato de lítio

- Para o LiNbO_3 , cada plano apresenta $2/3$ dos sítios octaédrais ocupados por um mesmo número de íons Li e Nb.



Columns of octahedral sites

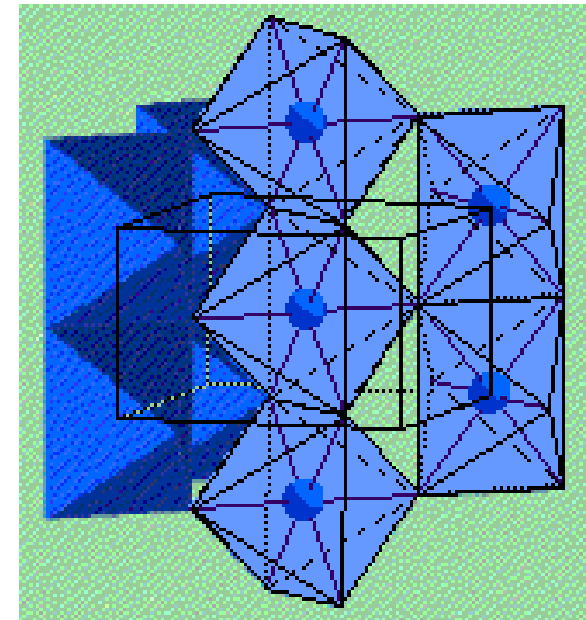
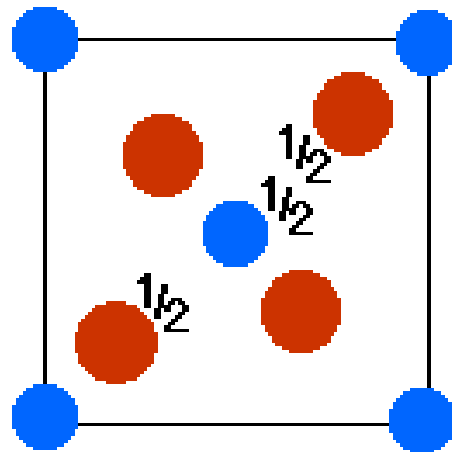
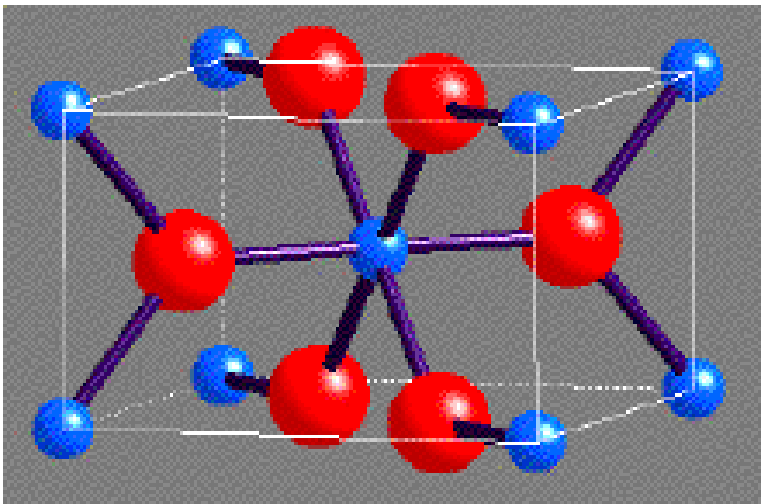


5) Rutilo

Coordenação octaédrica, com os cátions ocupando somente metade dos sítios octaédricos disponíveis.

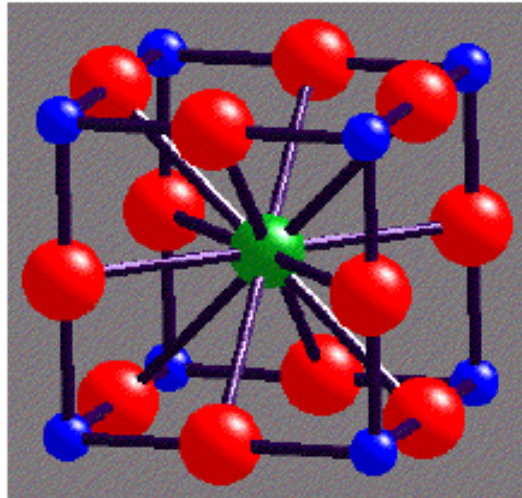
- Estrutura quasi-HCP: embora os cátions ocupem metade dos interstícios HCP, a célula unitária resultante é tetragonal.

Observando a figura, é possível deduzir que esse arranjo resulta em propriedades de difusão anisotrópicas para alguns cátions. Alguns cátions pequenos são capazes de se difundir intersticialmente através dos sítios octaédricos não-ocupados e, dessa maneira, difundem-se mais rapidamente na direção a .

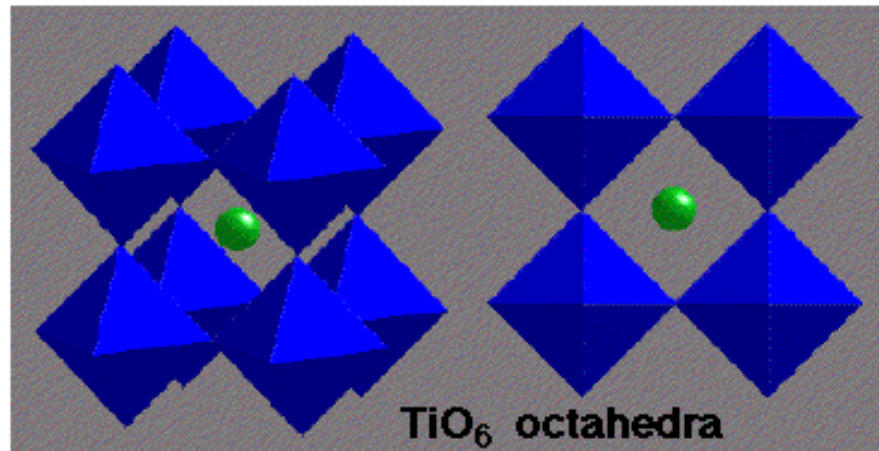
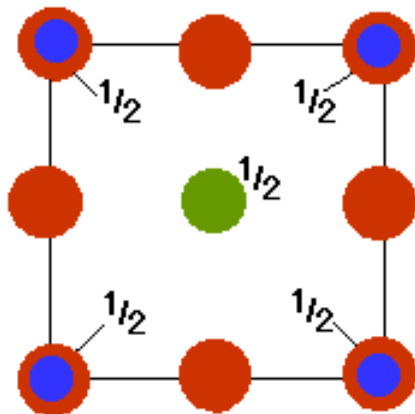


Outras estruturas

□ Perovisquita



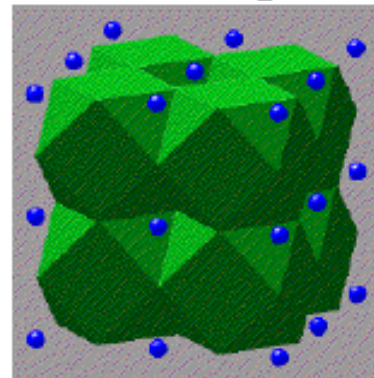
A-Cell



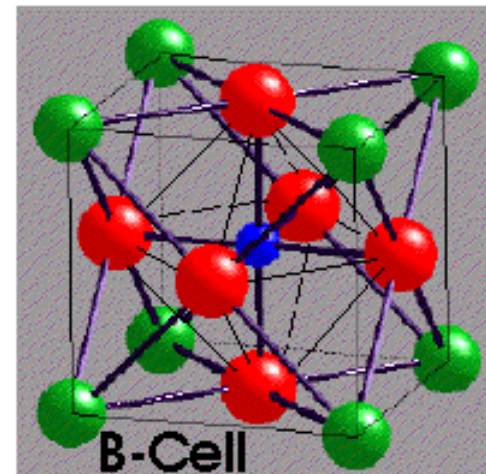
TiO₆ octahedra

Perovskite CaTiO₃

● Ca ● Ti ● O

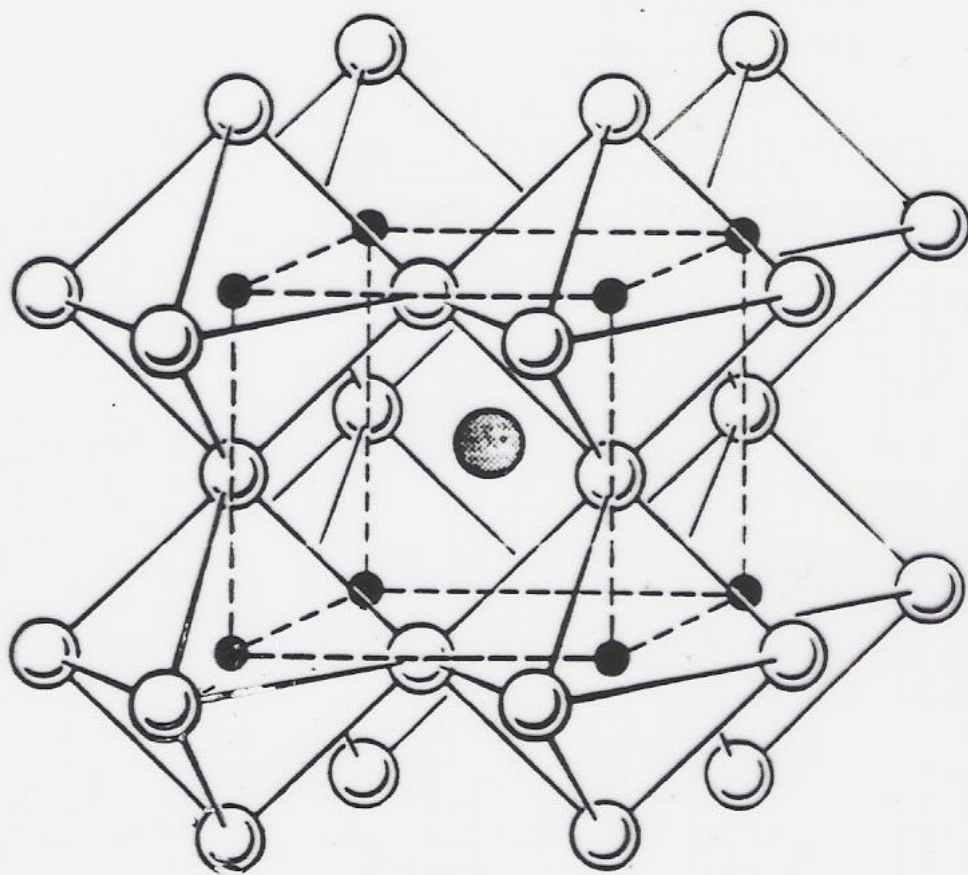
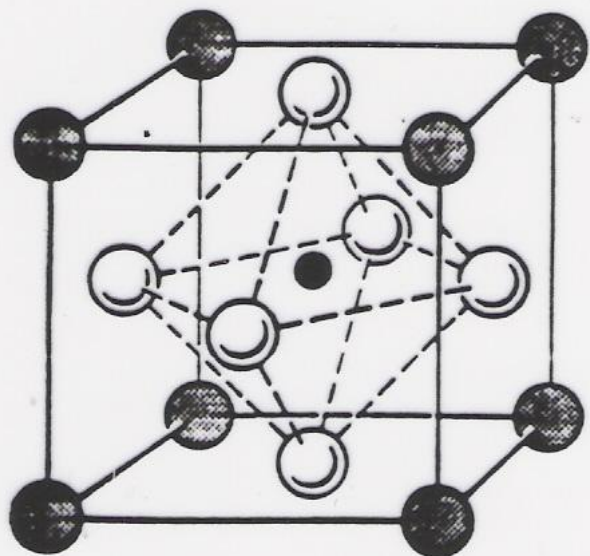


CaO₁₂ cuboctahedra

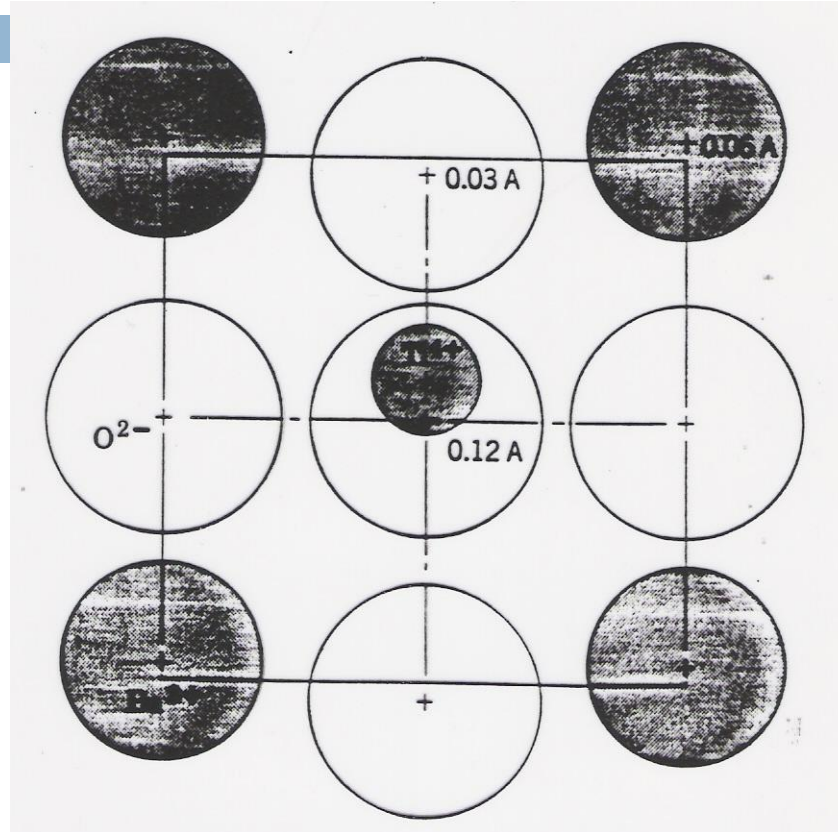


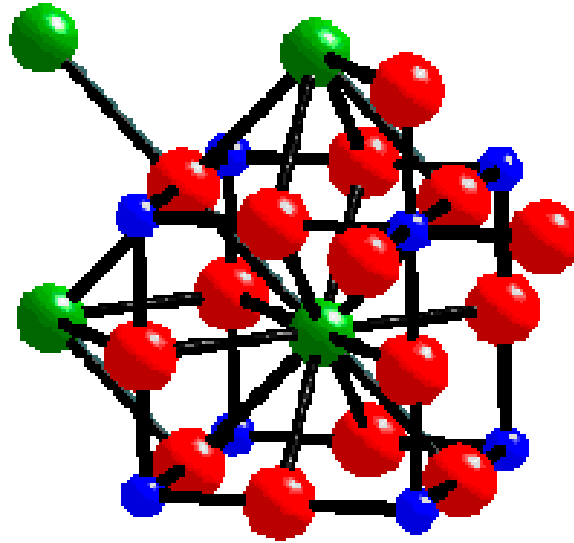
B-Cell

- Ti (0, 0, 0); Ca (1/2, 1/2, 1/2); 3O (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2)
- Ca (cuboctaedral)
- Ti⁶⁻ 12-coordenado pelos O (octaedral)
- Força de ligação O: (4_xCa + 2_xTi)
- Octaedro de TiO₆ compartilha somente vértices
- CaO₁₂ cubooctaedro compartilha faces
- *Exemplos:* NaNbO₃ , BaTiO₃ , CaZrO , YAlO₃ , KMgF₃
- Muitos desses são ligeiramente assimétricos: ex.:
BaTiO₃ é *ferroeletrico*



(002)



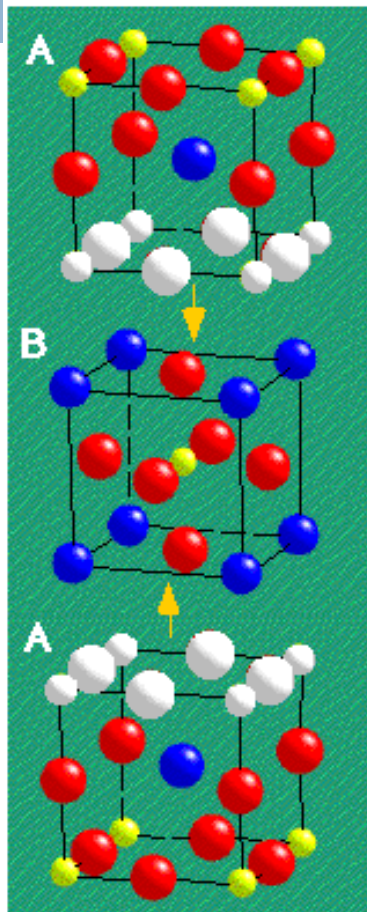


- ▣ Ca^{2+} é coordenado por 12 O^{2-} Ca-O tem f. l. = $2/12 = 1/6$
- ▣ Ti^{4+} é coordenado por 6 O^{2-} Ti-O tem f. l. = $4/6 = 2/3$

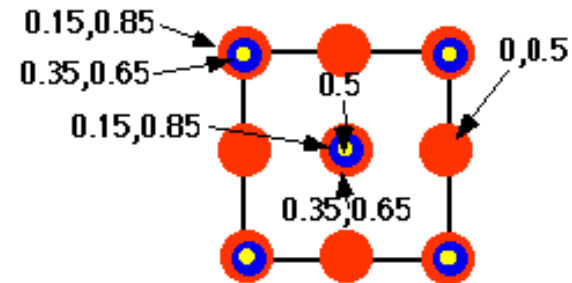
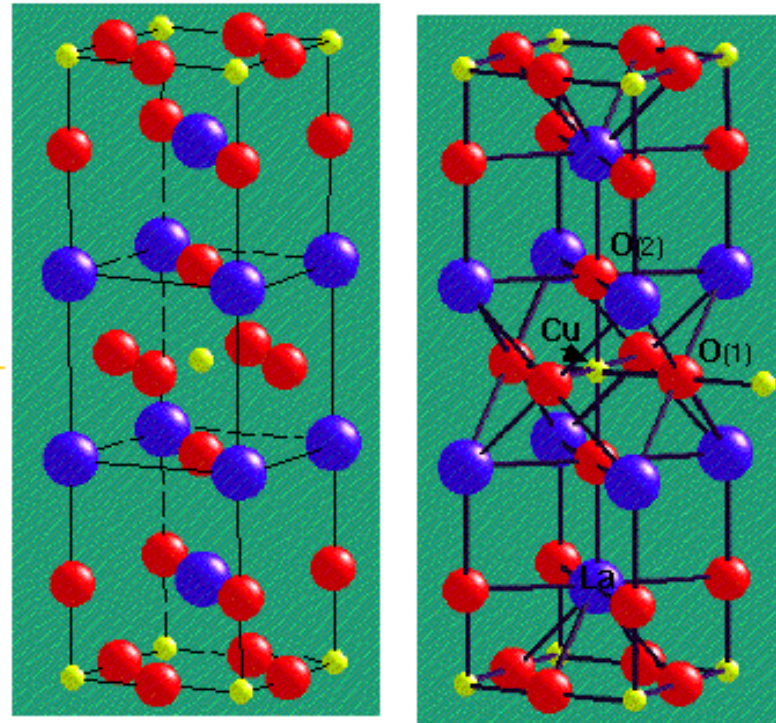
{Verde = Ca; Azul = Ti; Vermelho = O}

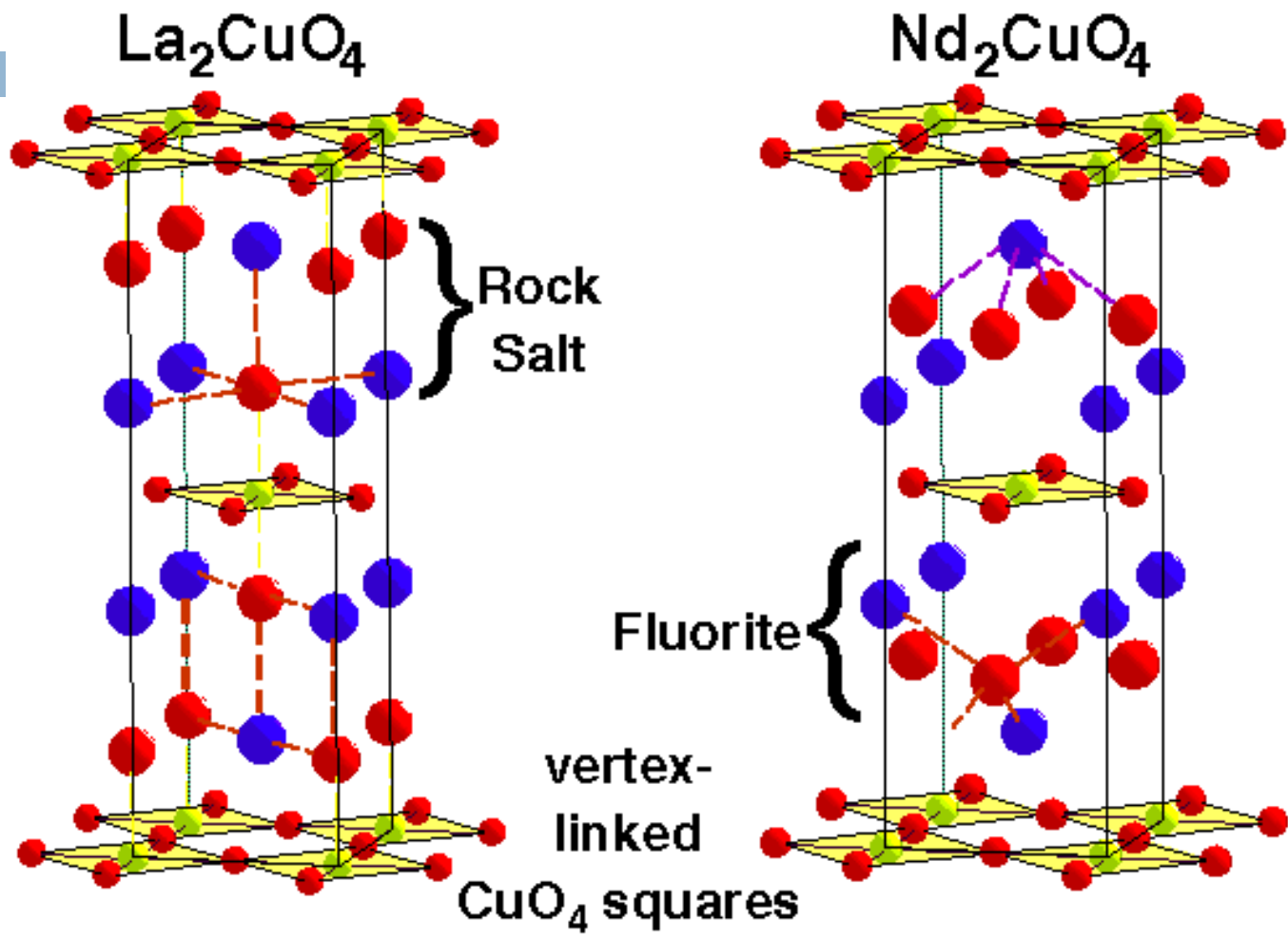
O^{2-} tem valência total=2, satisfeita por
 $\{4 \times \text{Ca}^{2+}(1/6)\} + \{2 \times \text{Ti}^{4+}(2/3)\}$

Estrutura de supercondutores



Stacked Perovskites
(\circ = missing atom)





$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - the 1:2:3 Superconductor

