

SMM-0194

ENGENHARIA E CIÊNCIA

DOS MATERIAIS II



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

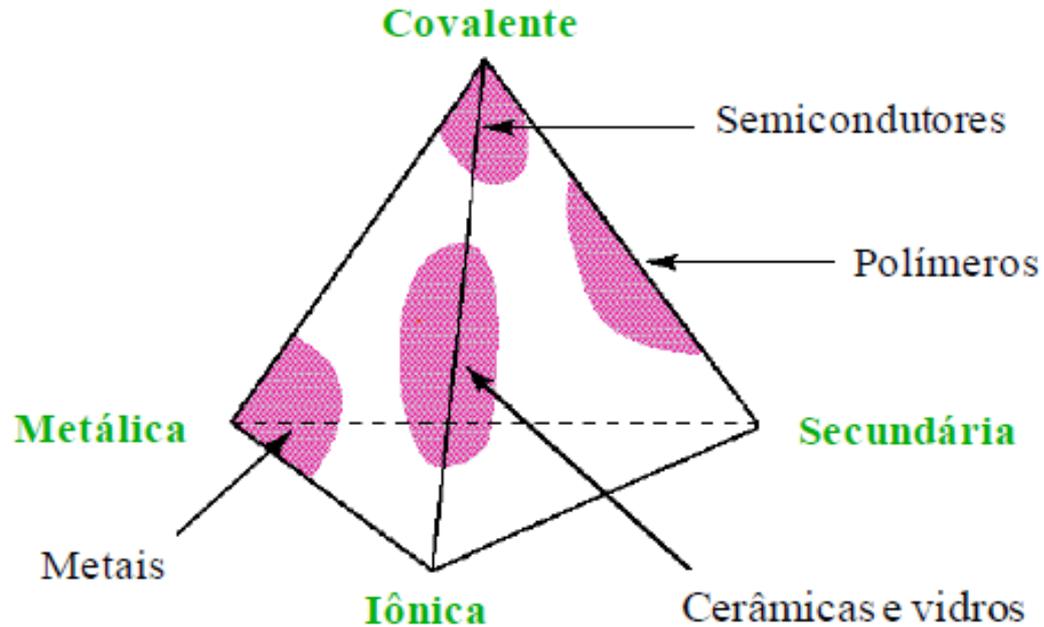
Ligação química

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 !?

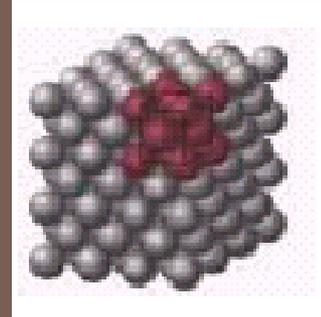
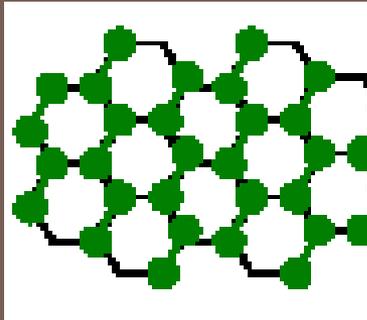


Caráter iônico e covalente de alguns cerâmicos

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



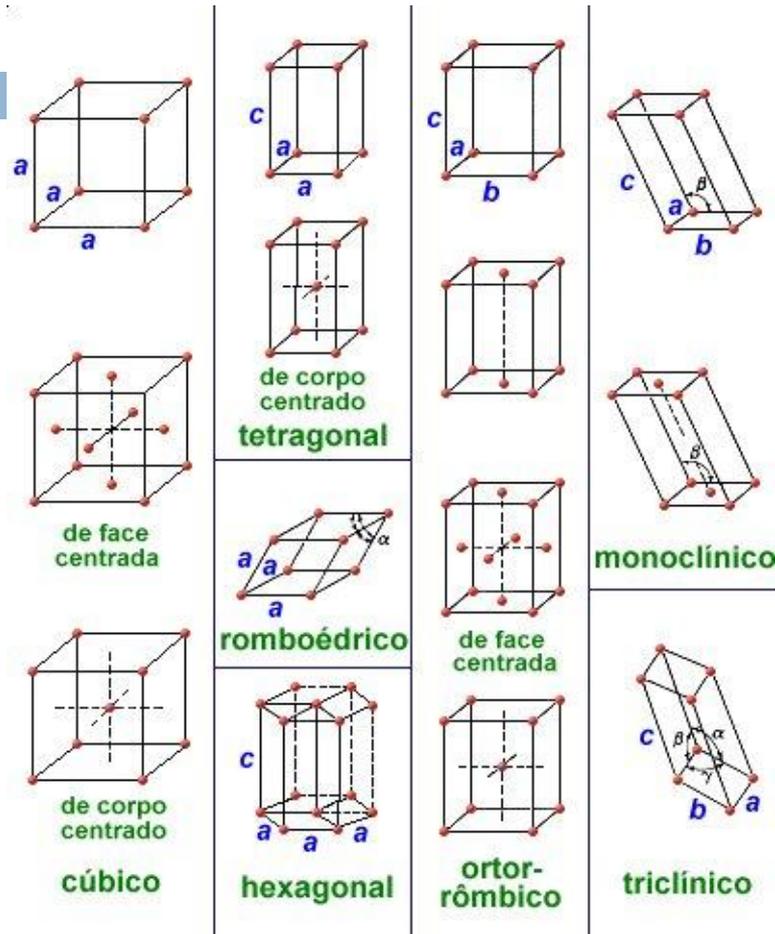
- **Estrutura cristalina:** rede de pontos equivalentes aos centros dos átomos (esferas)
- **Número de Coordenação:** número de primeiros vizinhos aos quais um determinado átomo está ligado.

□ Cerâmicas: são cristalinos



□ Vidros: Amorfos

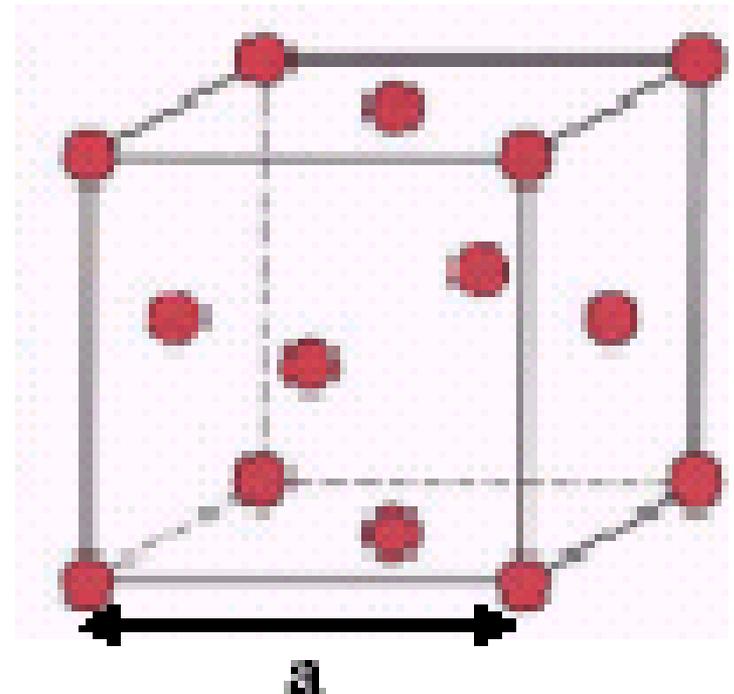
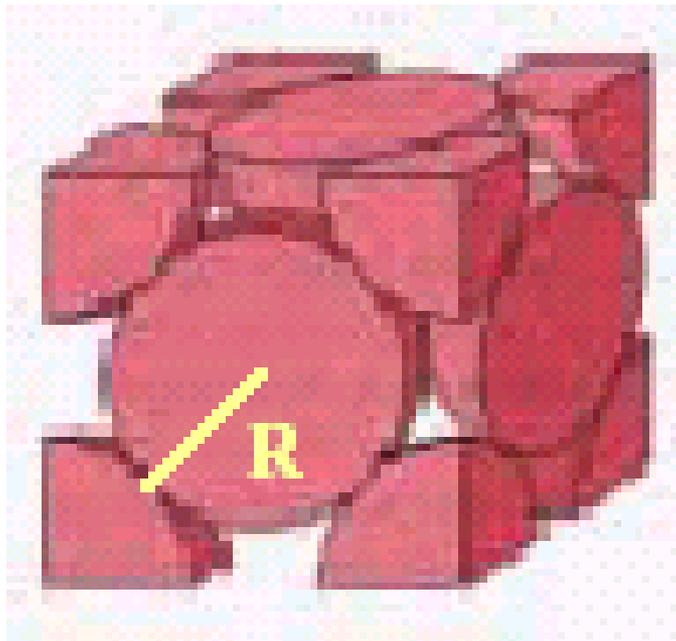
Sistemas cristalinos



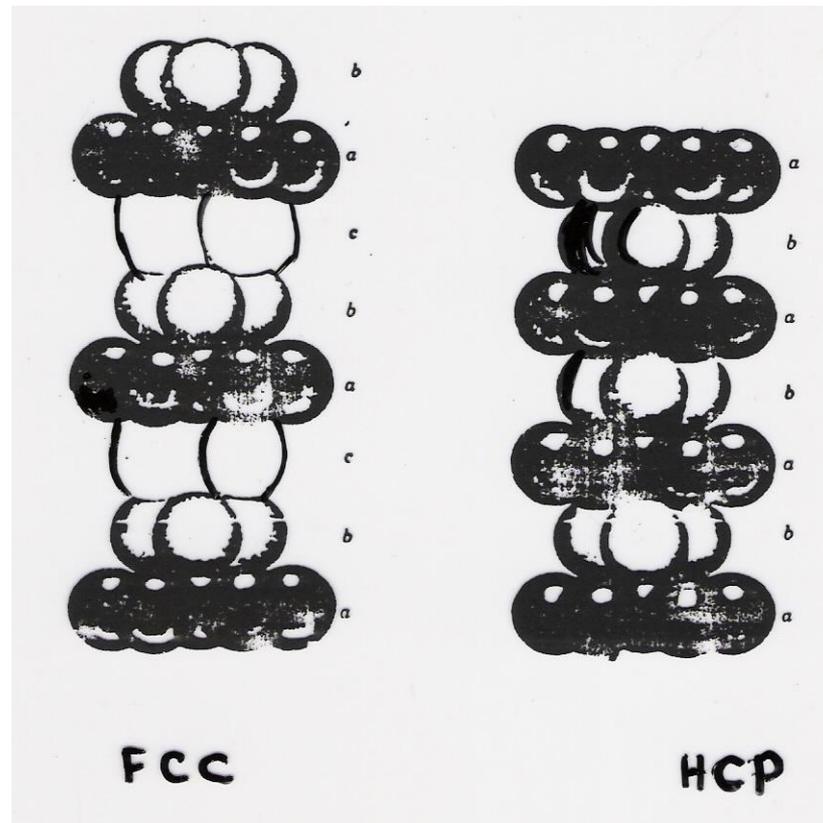
Exemplo de estrutura cristalina de materiais metálicos:

Cúbica de faces centradas

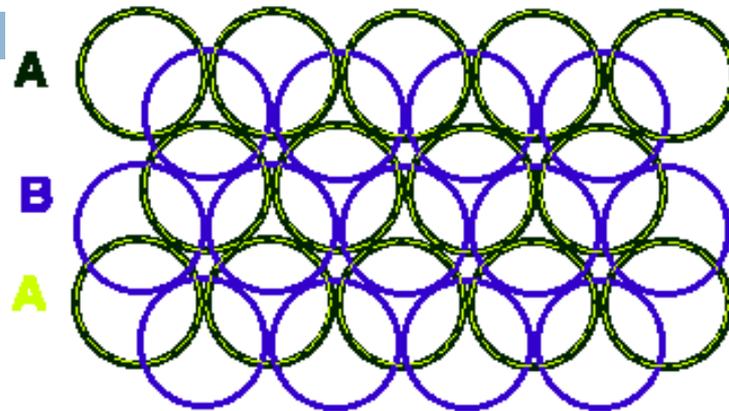
Exemplos: Cr, β -Fe, Mo



Estruturas hexagonal compacta e Cúbica de faces centradas

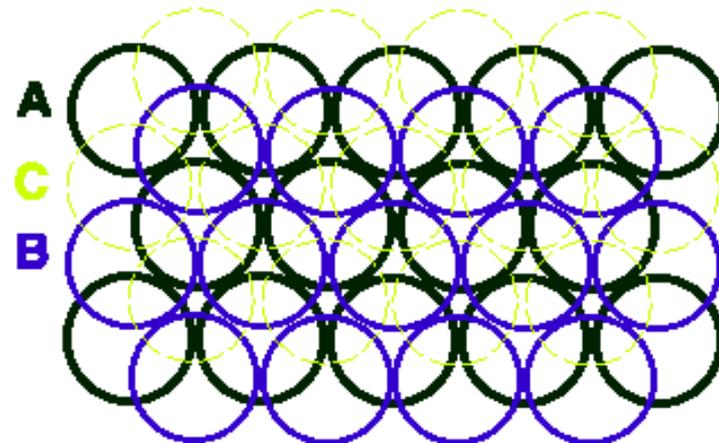


3 Layers

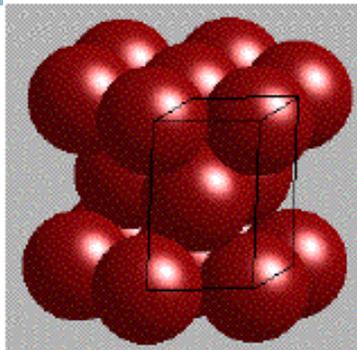


ABA Hexagonal Close-Packing (HCP)

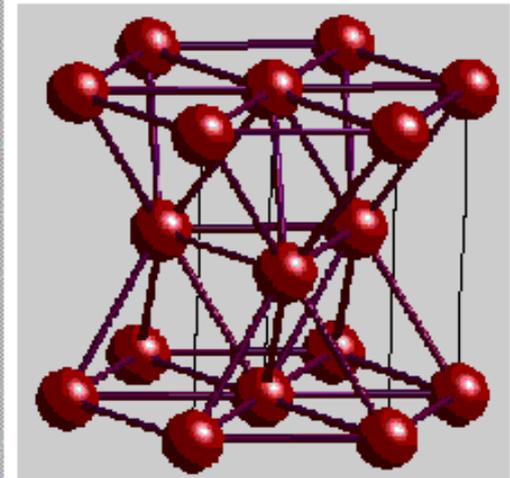
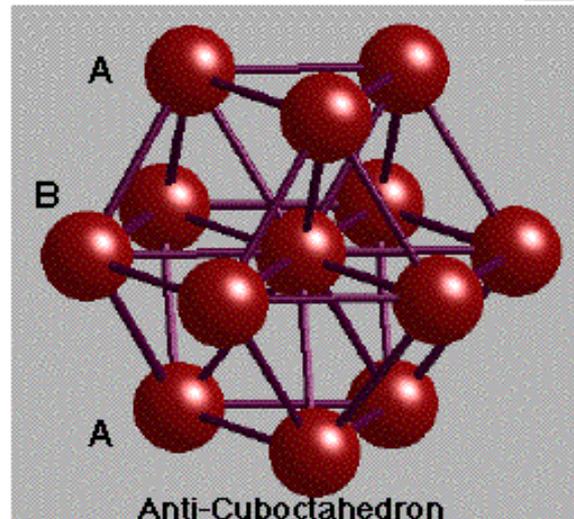
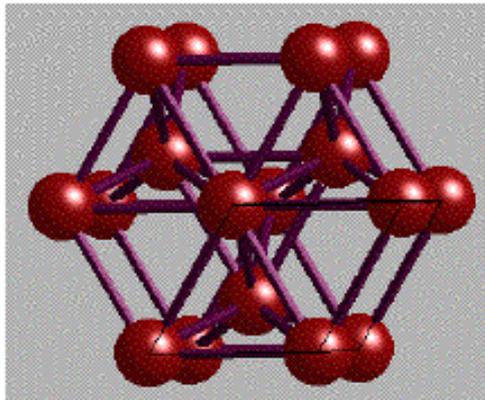
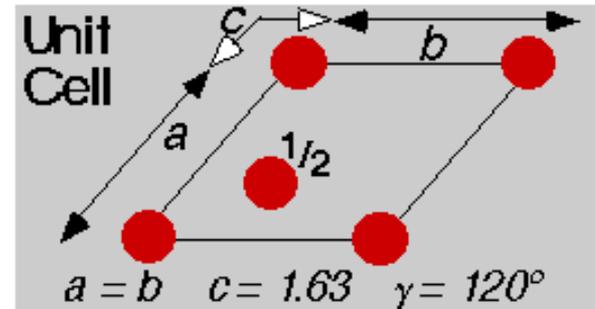
ABC Cubic Close-Packing (CCP)



Empacotamento hexagonal compacto

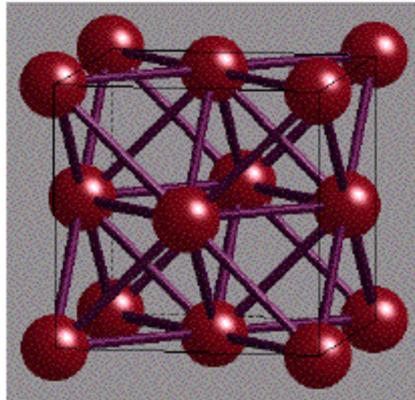


HEXAGONAL CLOSE-PACKING



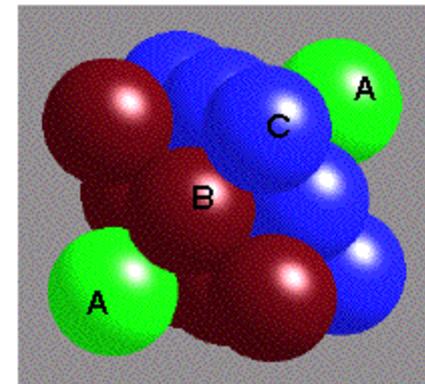
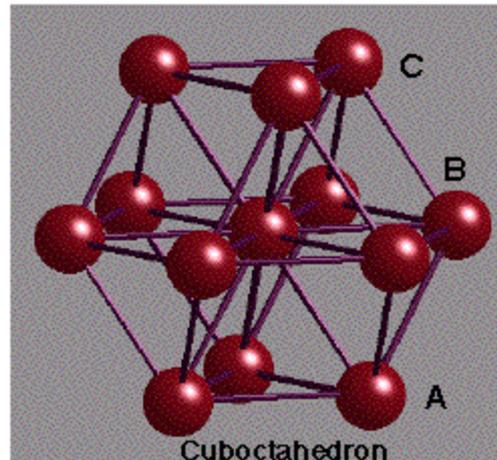
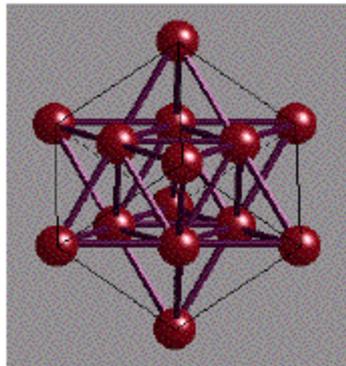
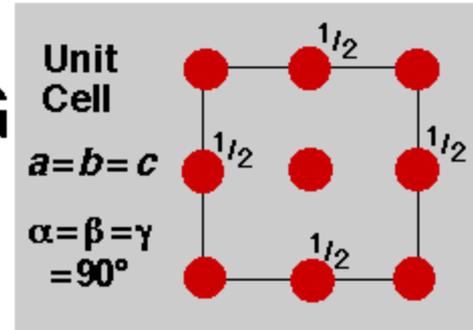
2 átomos por célula unitária $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$

Cúbica de faces centradas



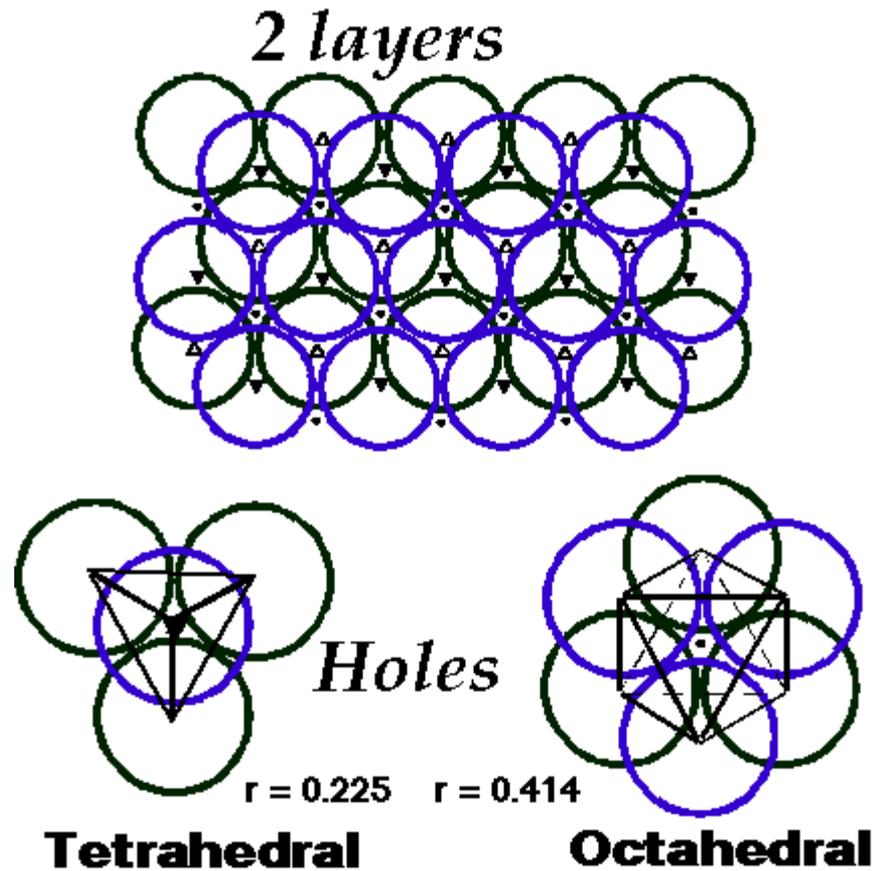
CUBIC CLOSE-PACKING

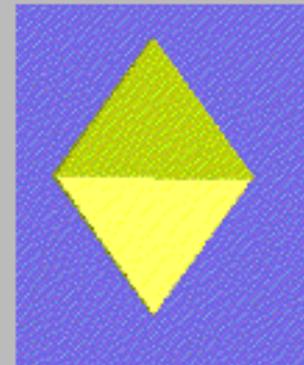
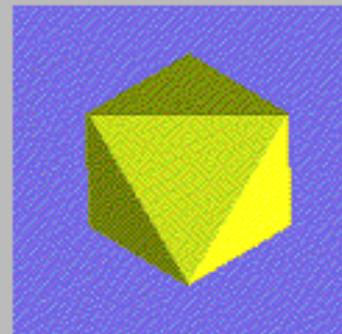
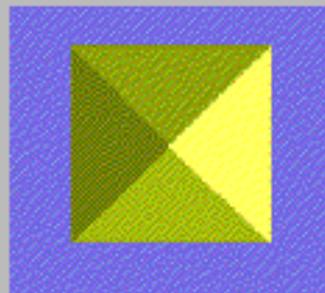
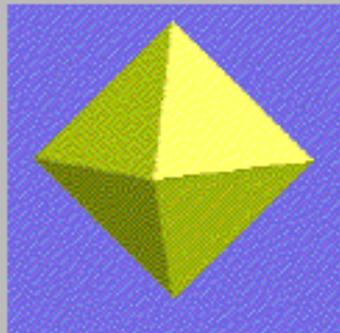
Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell



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

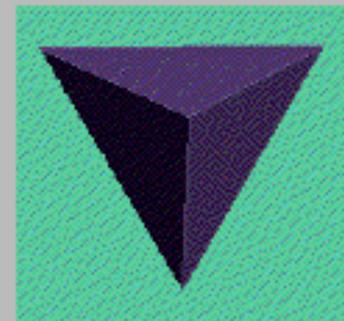
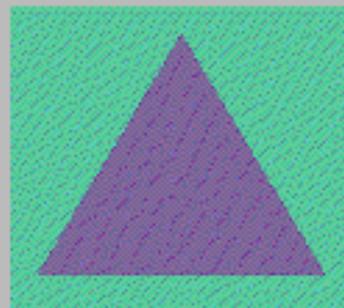
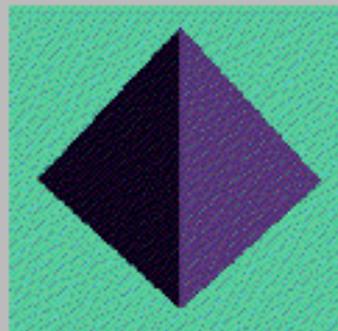
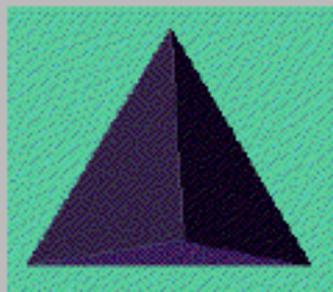
Interstícios



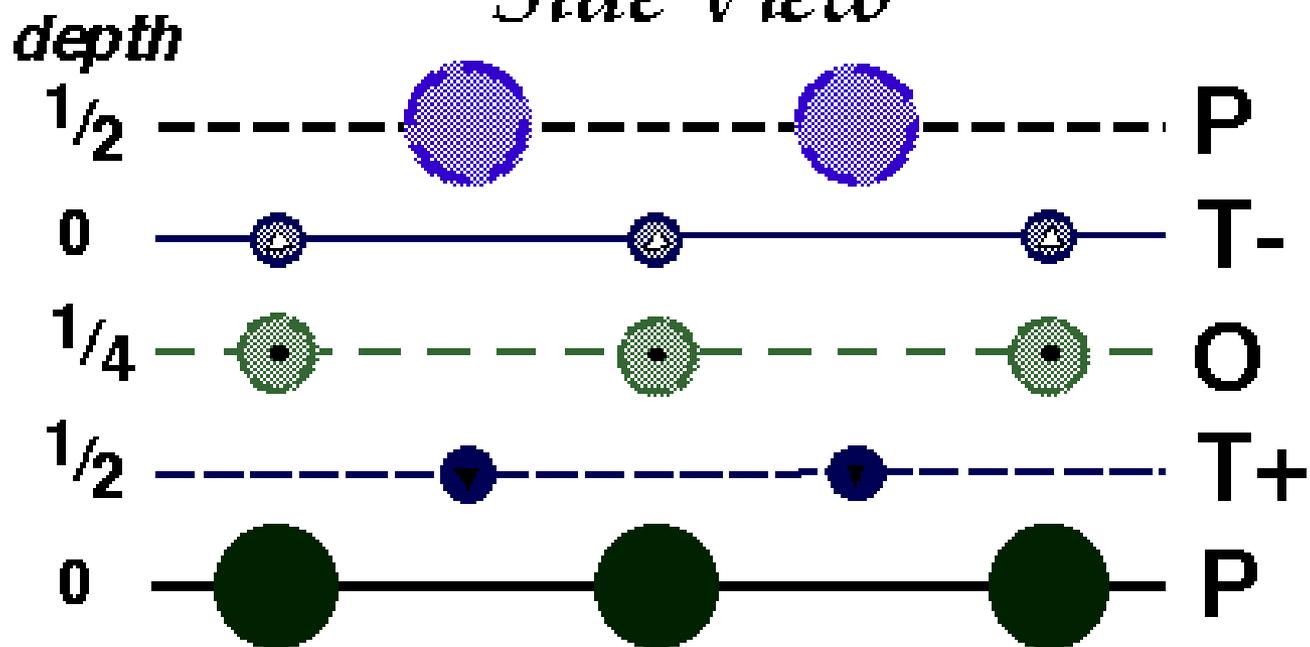


OCTAHEDRON

TETRAHEDRON

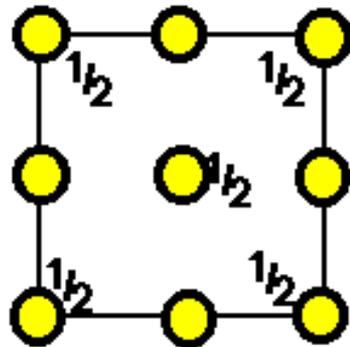
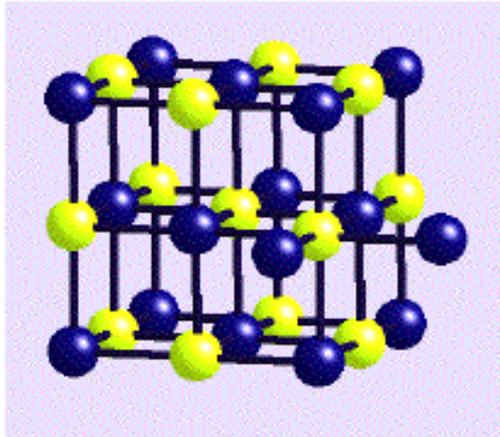


Side View

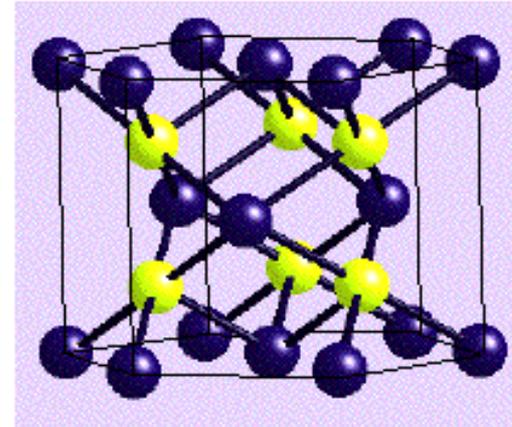


Interstícios

CCP



HCP



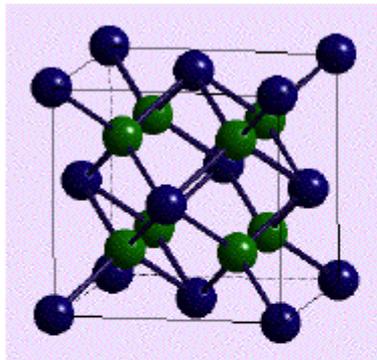
Location
of
OCTAHEDRAL
Interstitial
Holes

1 per sphere

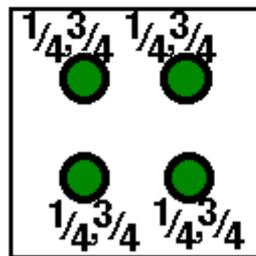
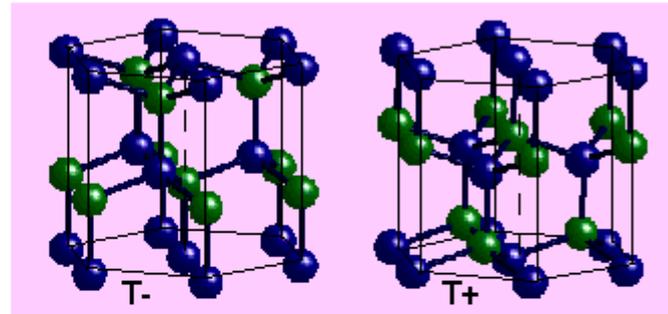


Interstícios em estruturas compactas

CCP

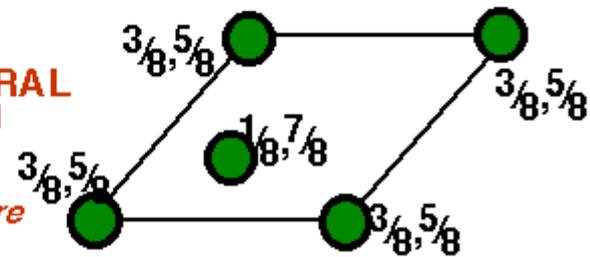


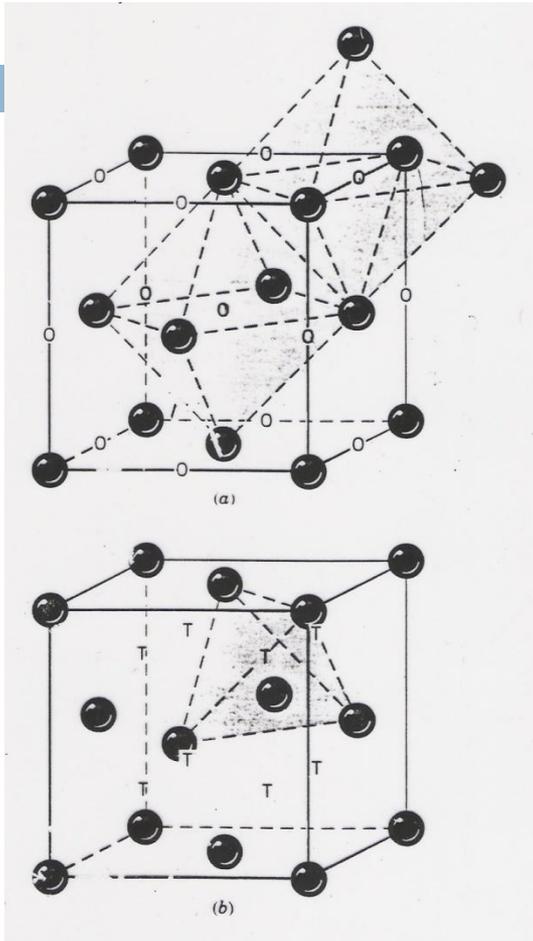
HCP



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

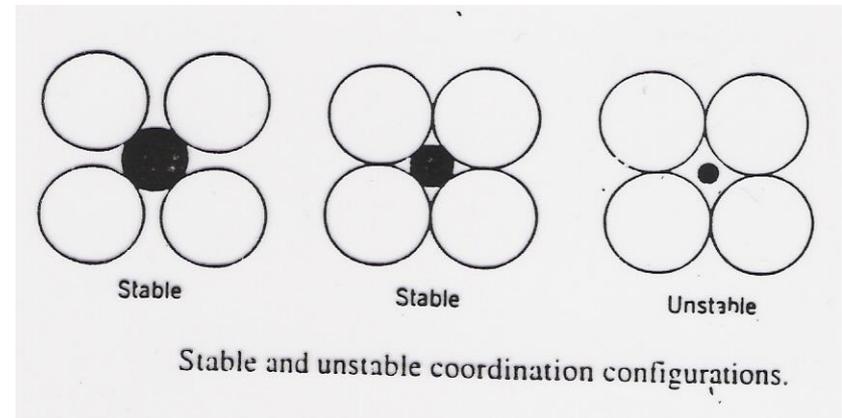
6 octaedrais

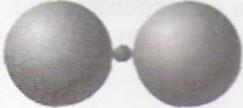
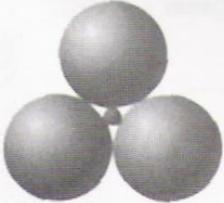
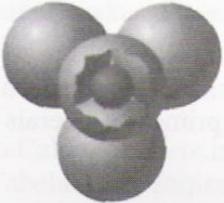
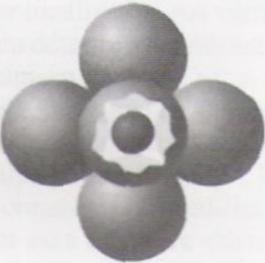
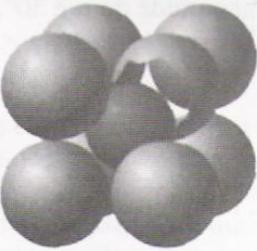
Estruturas de óxidos

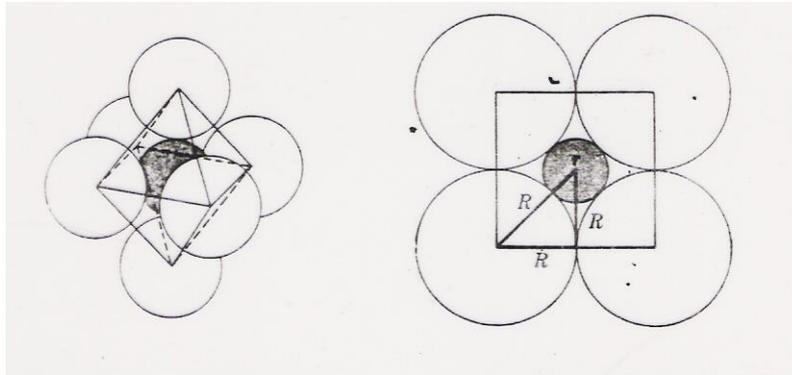
As estruturas de óxidos cerâmicos podem ser descritas como **cátions localizados em interstícios (ou vazios) tetraedrais ou octaedrais**, dentro de arranjos altamente empacotados de ânions, normalmente o oxigênio.

Regras de Pauling para formação de sólidos iônicos

- 1) 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.

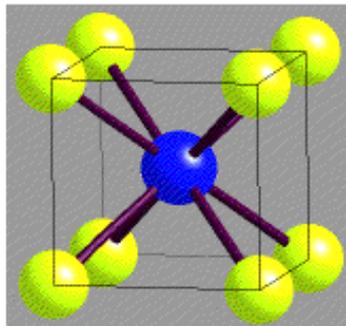


<i>Número de Coordenação</i>	<i>Razão entre Raios Cátion-Ânion</i>	<i>Geometria de Coordenação</i>
2	<0,155	
3	0,155–0,225	
4	0,225–0,414	
6	0,414–0,732	
8	0,732–1,0	



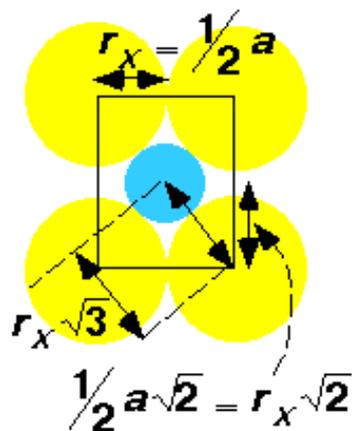
Limiting Radius Ratios

CsCl 8:8



unit cell

cell side a

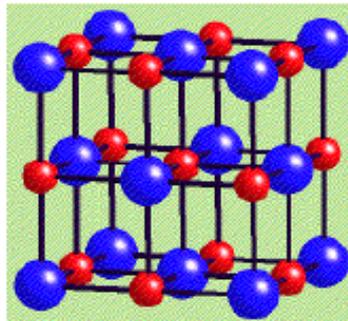


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

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

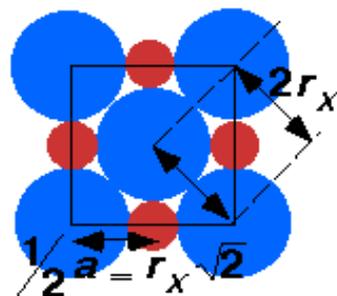
$$= 0.732$$

NaCl 6:6



unit cell

face diagonal $a\sqrt{2}$

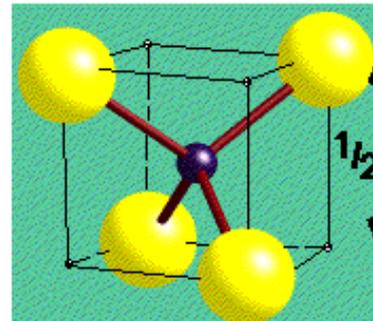


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

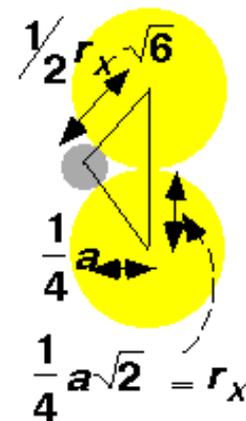
$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$

ZnS 4:4



1/8th unit cell



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

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

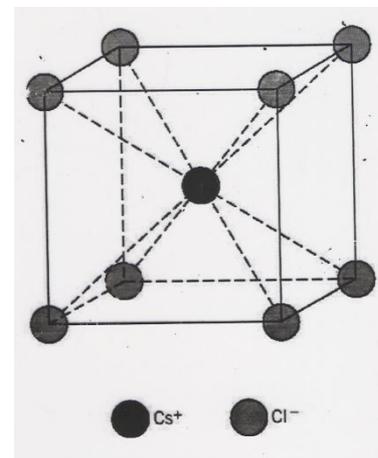
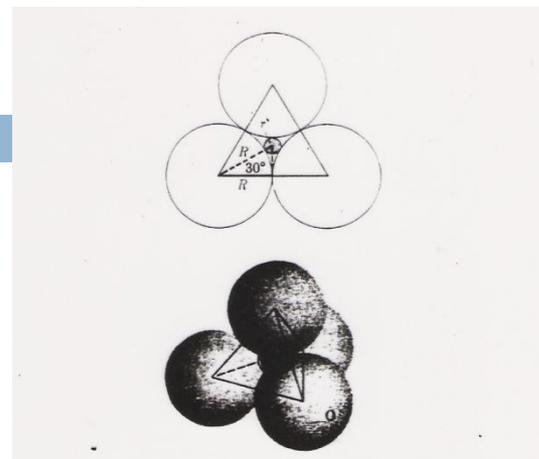
$$= 0.225$$

2) 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 $S = V_c / NC(\text{cátion})$, 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) 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.

Devemos observar que, na realidade, os íons não são esferas rígidas. A tendência para polarização (e desvio dos princípios de Pauling) aumenta se o cátion central ou os ânions periféricos são grandes.

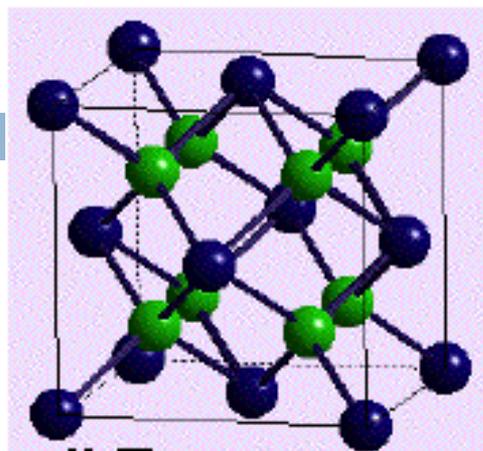
4) A Regra 3 torna-se mais importante quando o NC é pequeno ou a valência do cátion é grande

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:

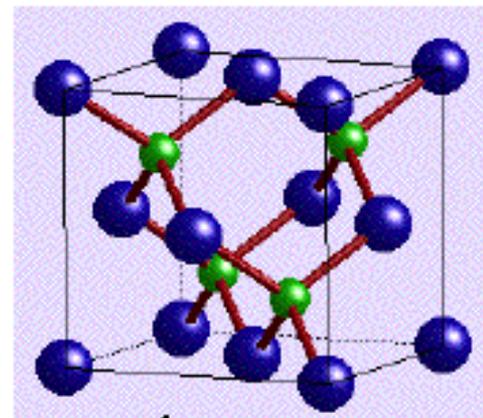
- a valência do íon,
- a distância de equilíbrio, e
- o arranjo espacial dos átomos (estrutura atômica).

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.



all T

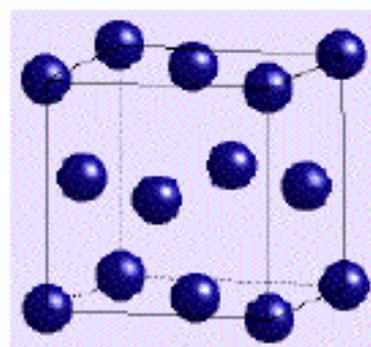
ZnS



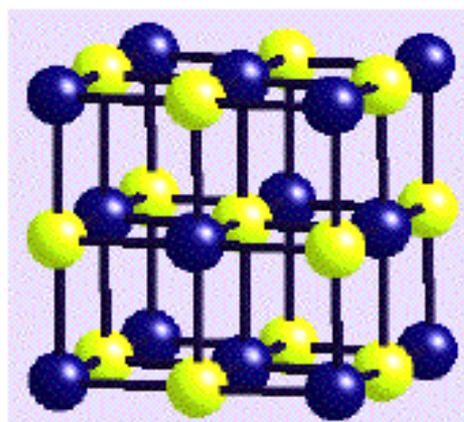
$\frac{1}{2}$ T (T+ only)

all O & T

all O

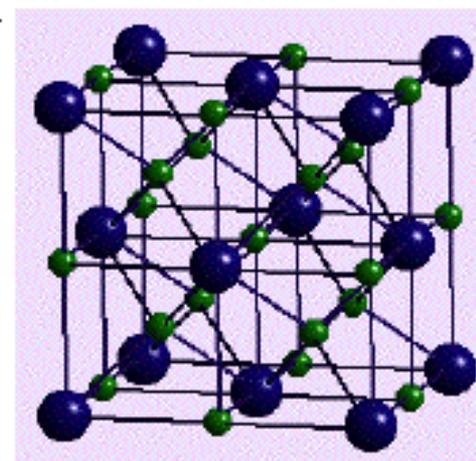


CCP



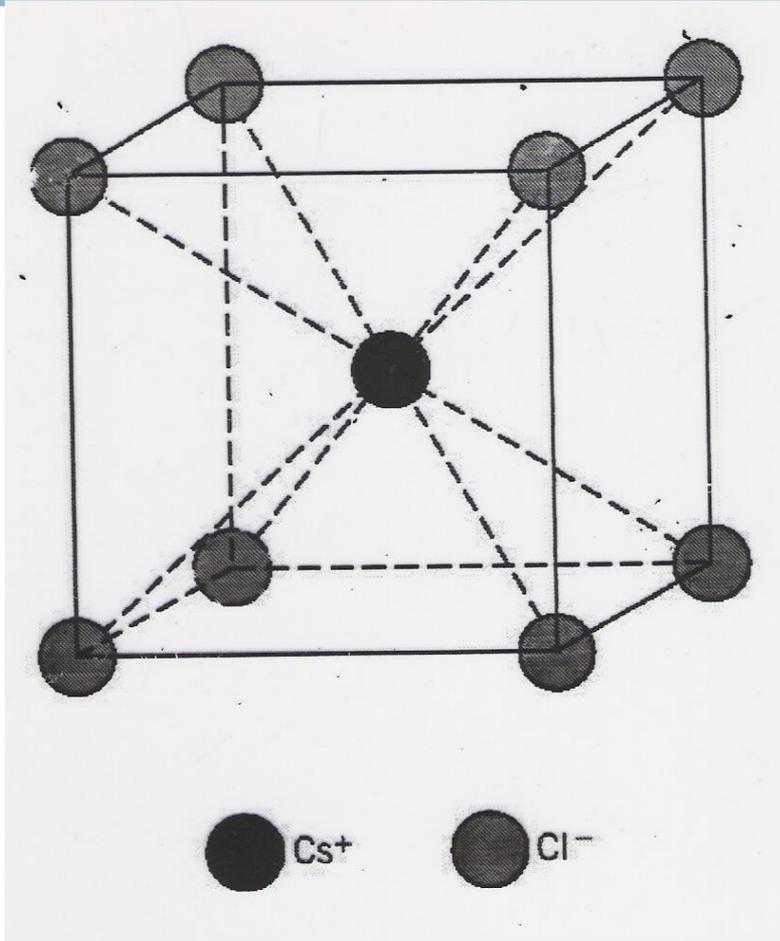
NaCl

Li₃Bi



Estrutura cúbica simples

Estrutura do cloreto de céσιο



**.Aplicação das
regras de Pauling**

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

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

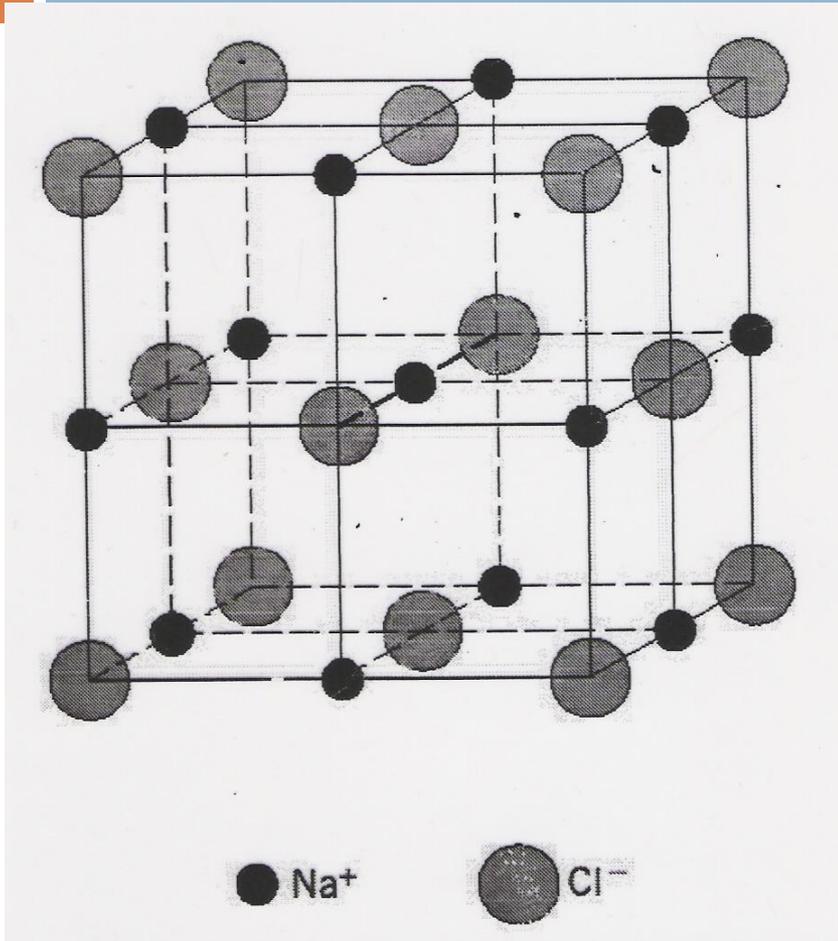
- Compostos com estrutura do tipo cloreto de céσιο são raros pois a razão entre os raios é próxima de 1 e há um **grande número de interstícios vazios**. Além disso, para que a neutralidade elétrica seja mantida, os poliedros aniônicos devem compartilhar faces, o que é desfavorável do ponto de vista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

Estruturas cúbicas de faces centradas CFC

1) Estrutura do tipo **Sal de Rocha 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

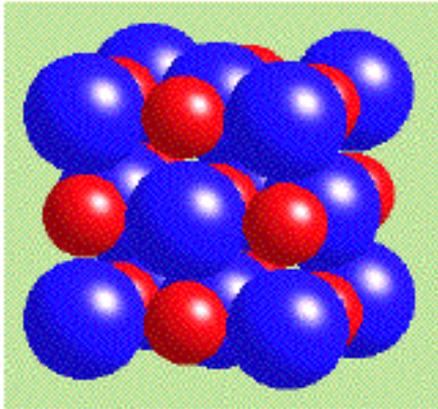


Como a relação entre os sítios octaédricos e o números de átomos é de 1:1, compostos desse tipo tem estequiometria MX.

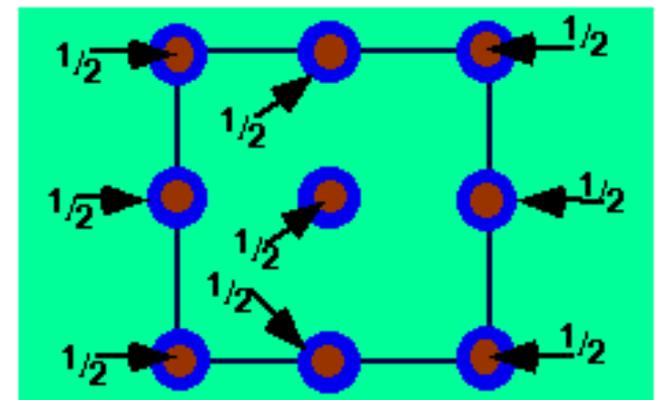
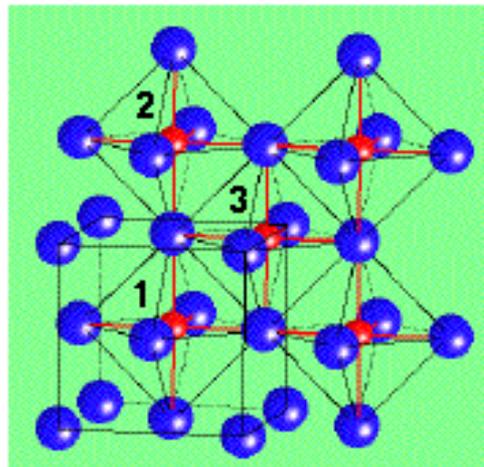
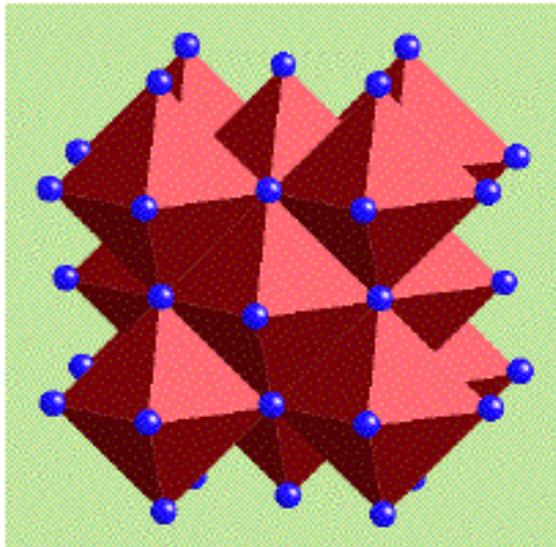
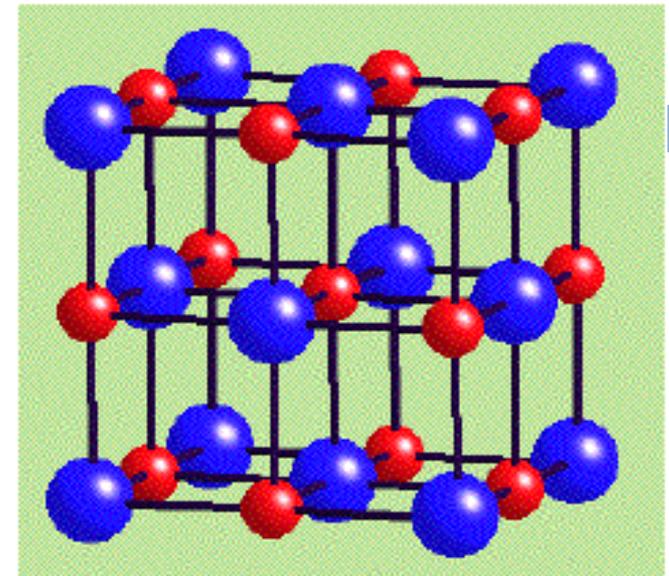
Ex.: NiO

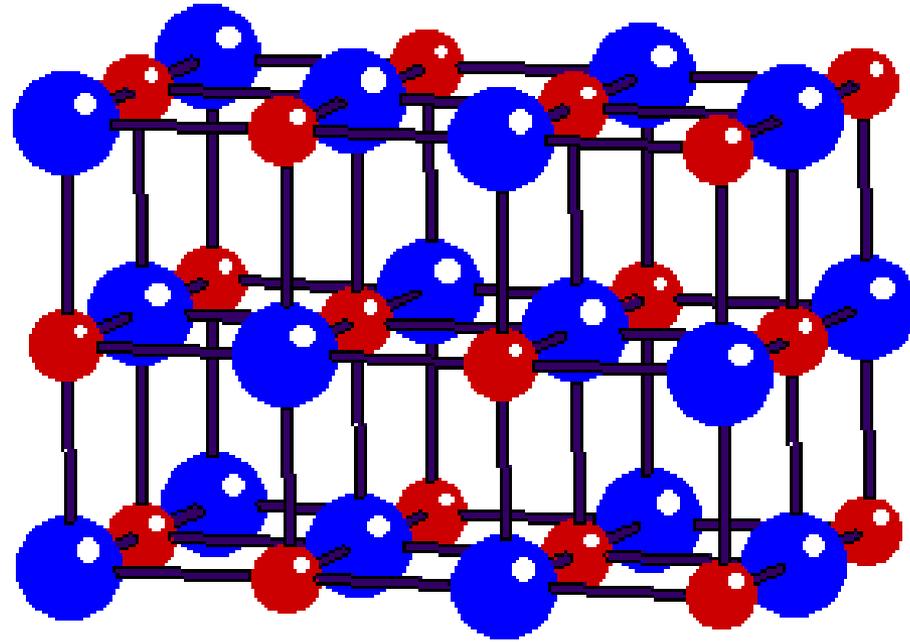
$R(\text{Ni}^{+2})=0.069 \text{ nm}$

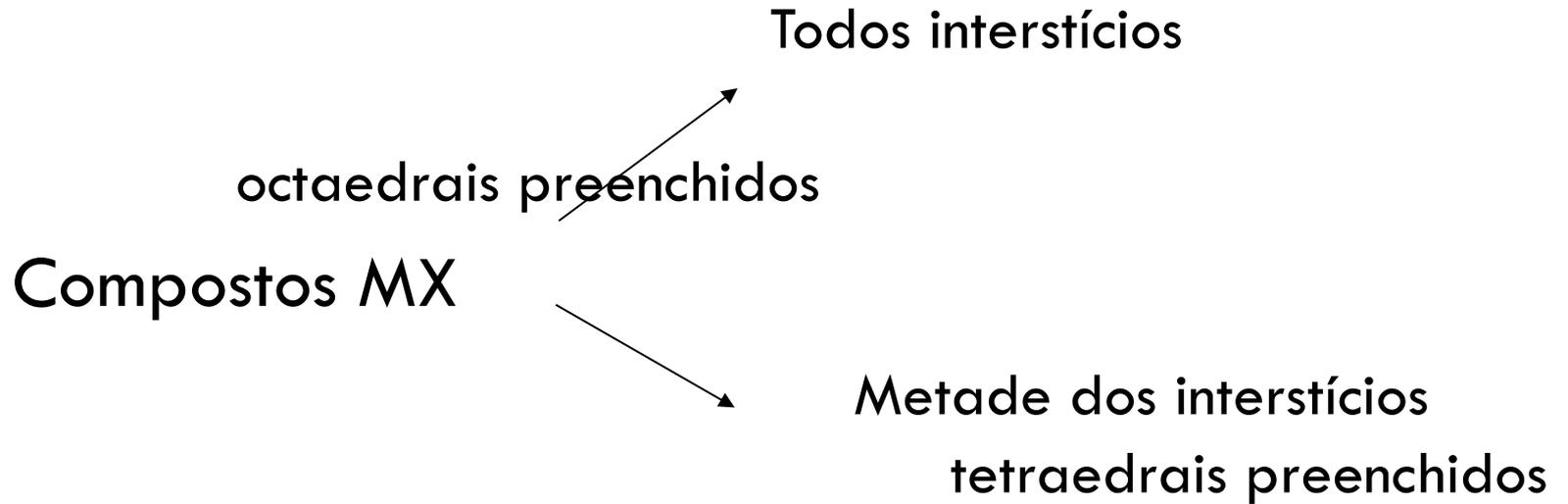
$R(\text{O}^{+2})=0.140 \text{ nm}$



NaCl
Rock Salt
(Halite)







Ex.: Calcule a densidade do MgO

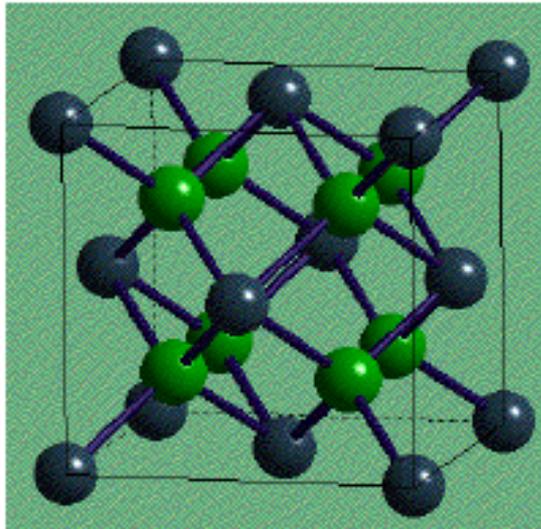
Fluorita e Anti-fluorita

- 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.

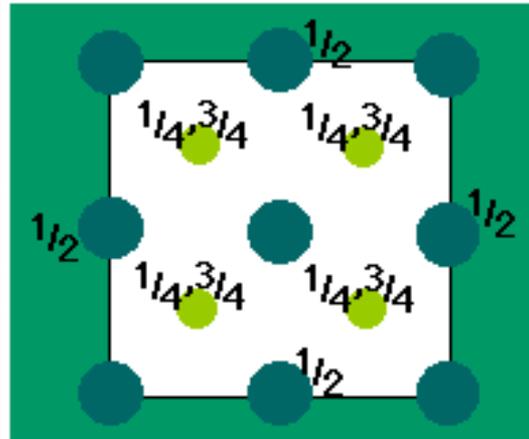
Lembrando: o número de interstícios tetraedrais é o dobro do número de átomos no empacotamento CFC. Cada tetraedro divide dois de seus oxigênios com os tetraedros vizinhos.

□ 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 octaédrica ($\text{NC}=8$)**. A estrutura baseia-se no empacotamento CFC de cátions com os ânions preenchendo todos os interstícios tetraédricos. Pode ser visualizada simplesmente revertendo-se as posições catiônicas e aniônicas da estrutura antifluorita.

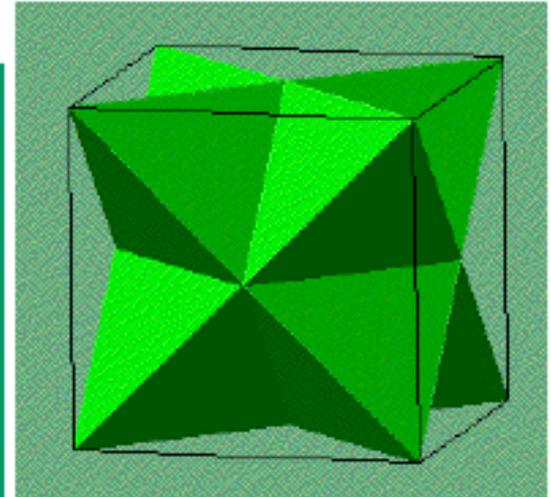
Fluorita e Anti-fluorita



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.

Blenda

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

Ex.: ZnO, ZnS, BeO

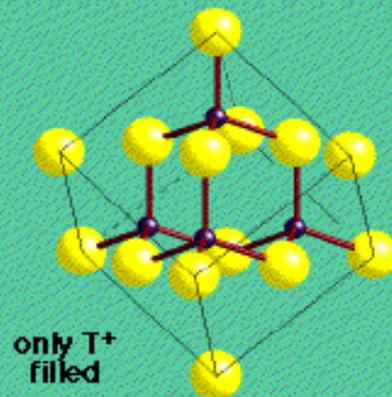
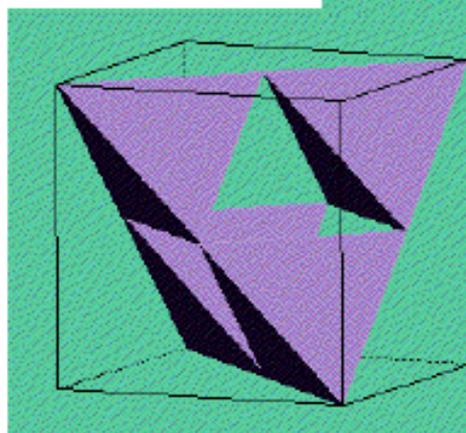
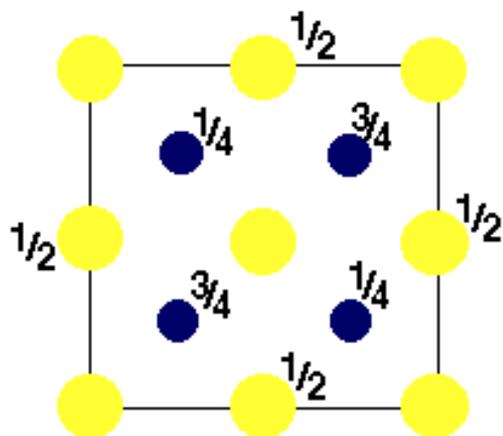
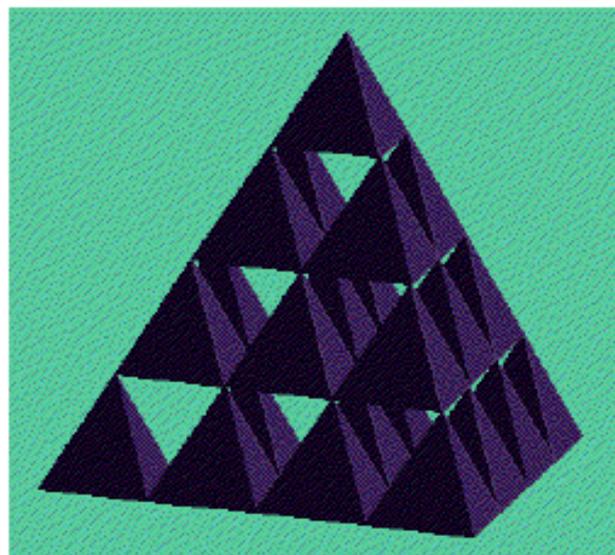
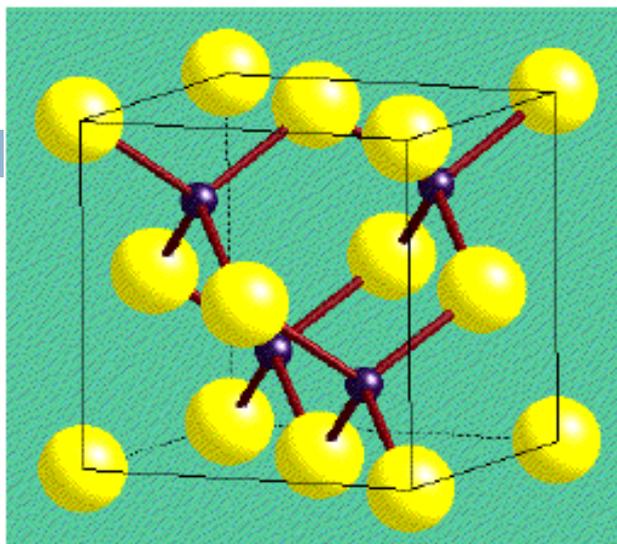
SiC, BN, GaAs

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.

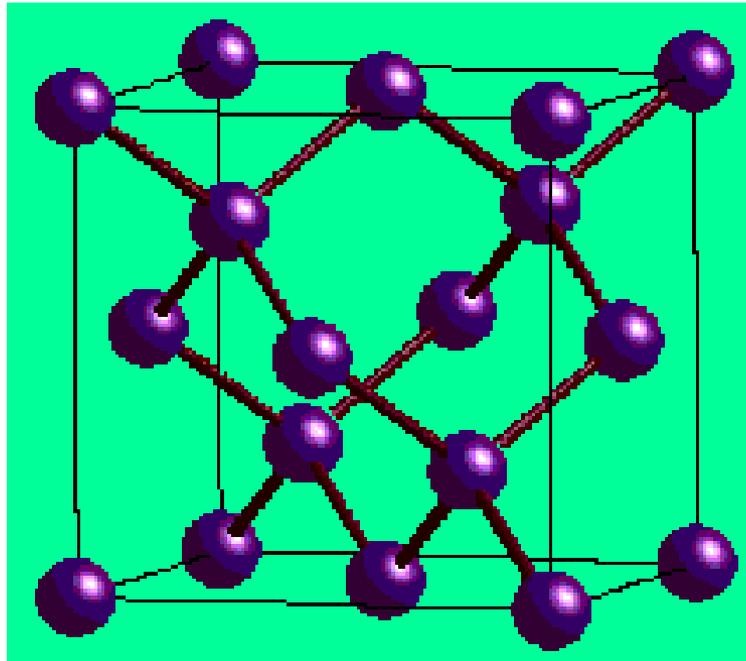
Os tetraedros de coordenação dividem somente vértices.

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

Há 4 fórmulas MX por célula unitária.



Diamante

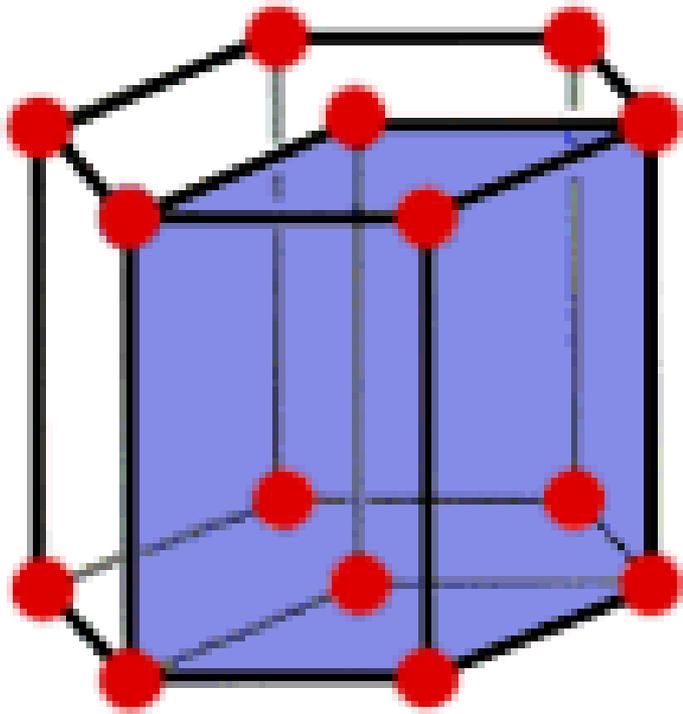


Diamond

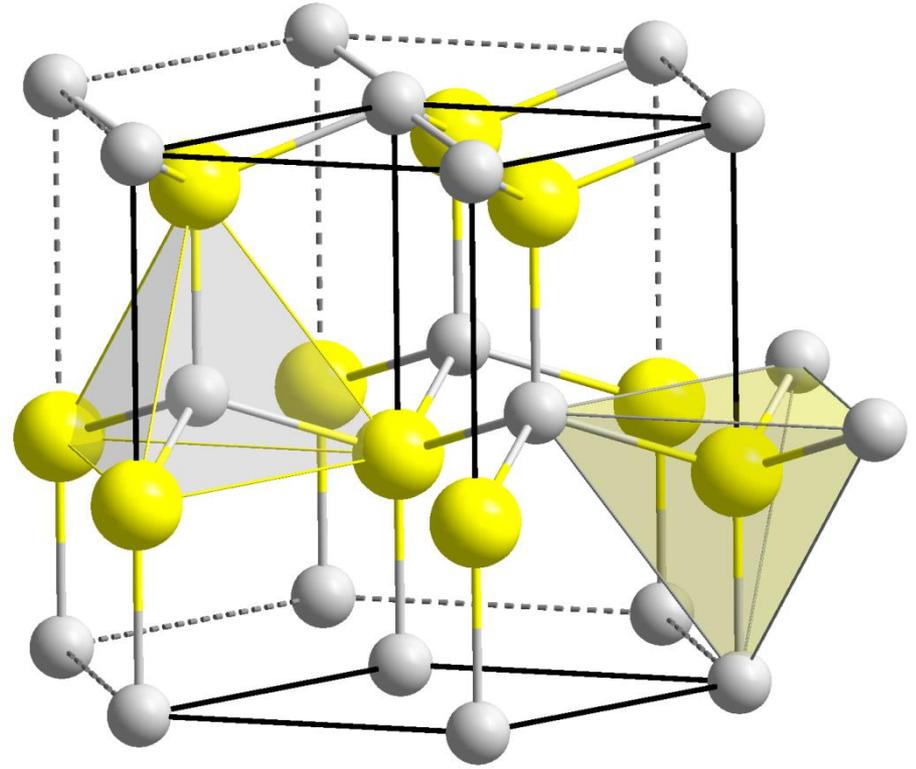
**The diamond network
with a single
atom type**

Estruturas baseadas no empacotamento hexagonal

- 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



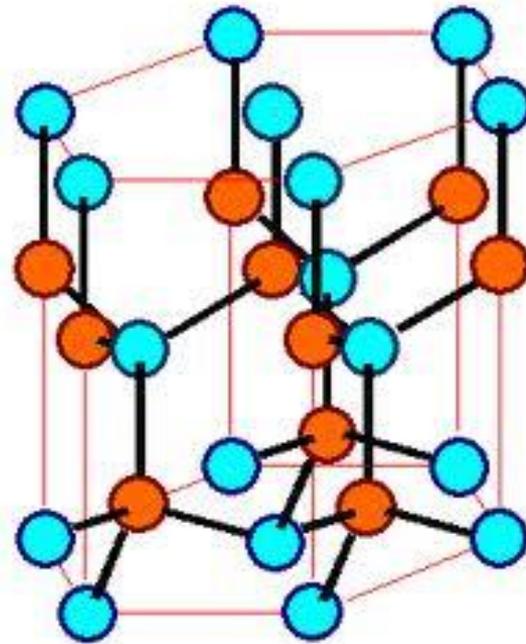
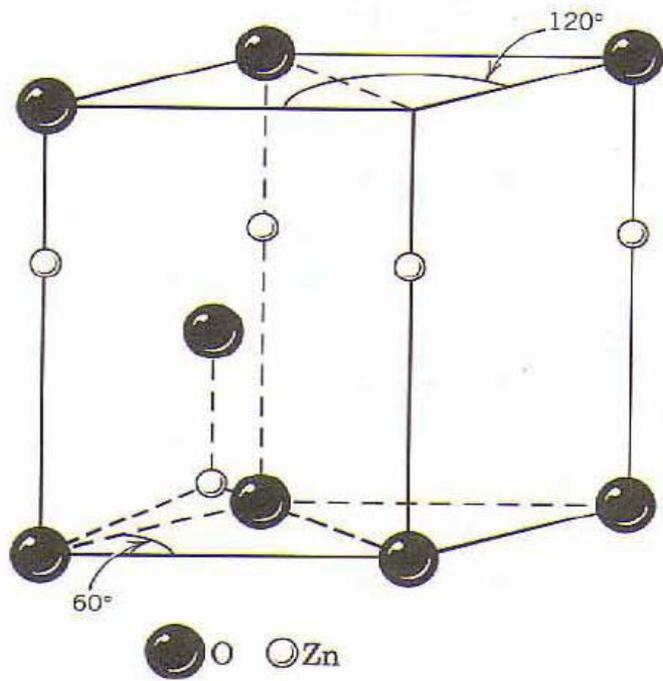


Fig. 1.18 Unit cell of the wurtzite structure.

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
- Verificar a validade da Segunda Regra de Pauling

Ilmenita e niobato de lítio

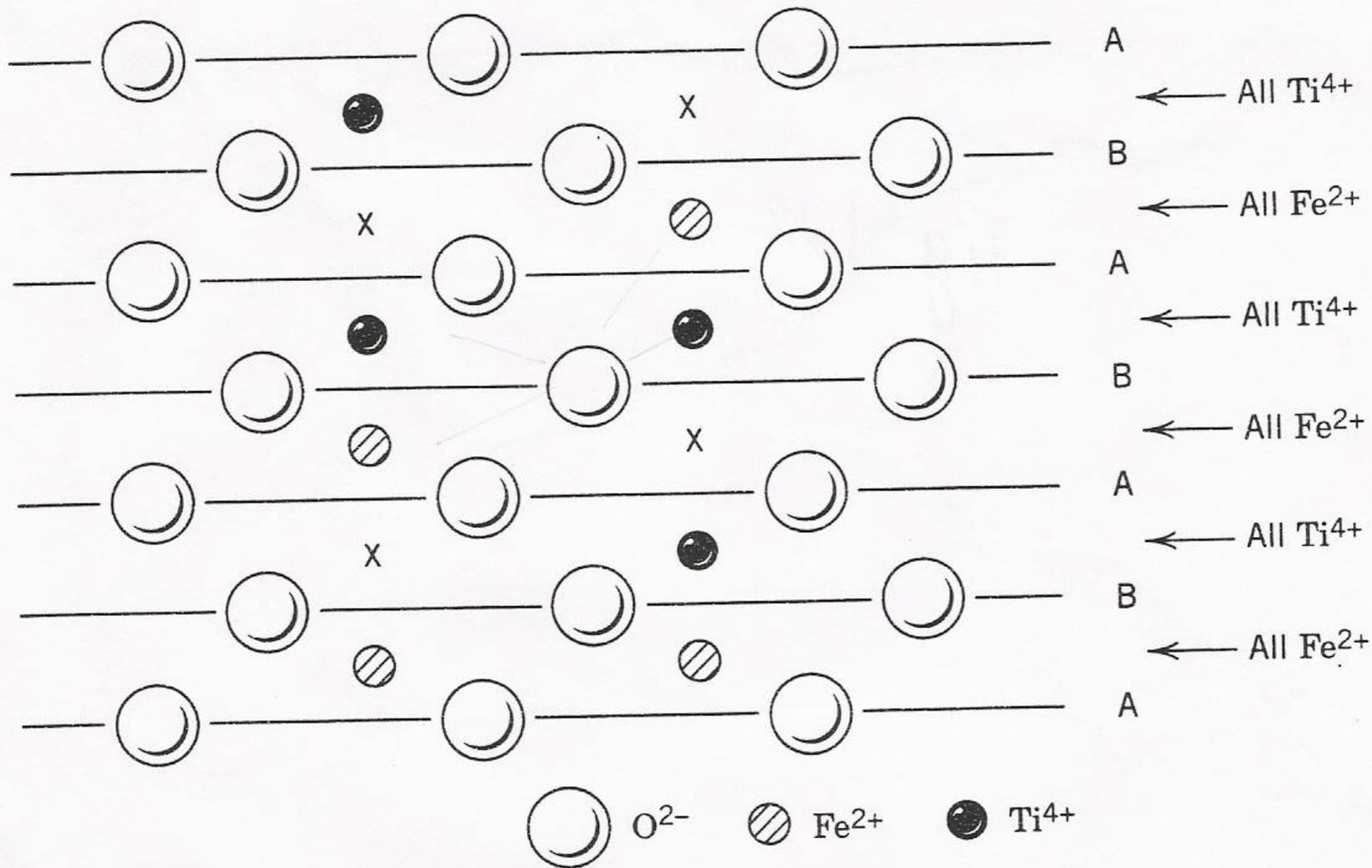
□ Ilmenita

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

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

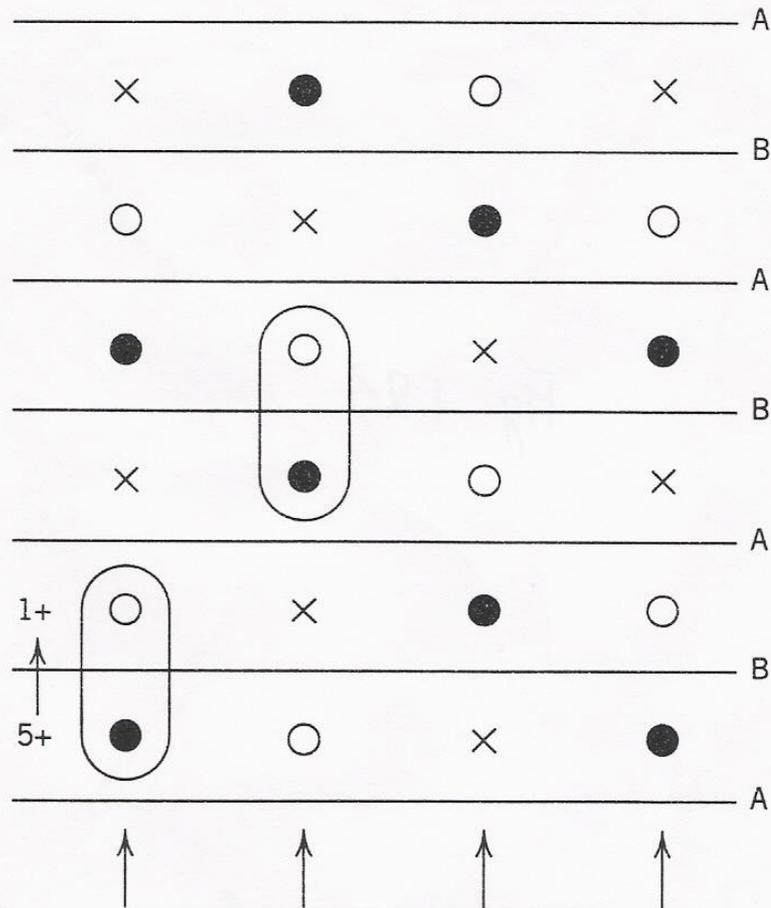
$$\text{F.L.}(\text{Ti}) = 4/6$$

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



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

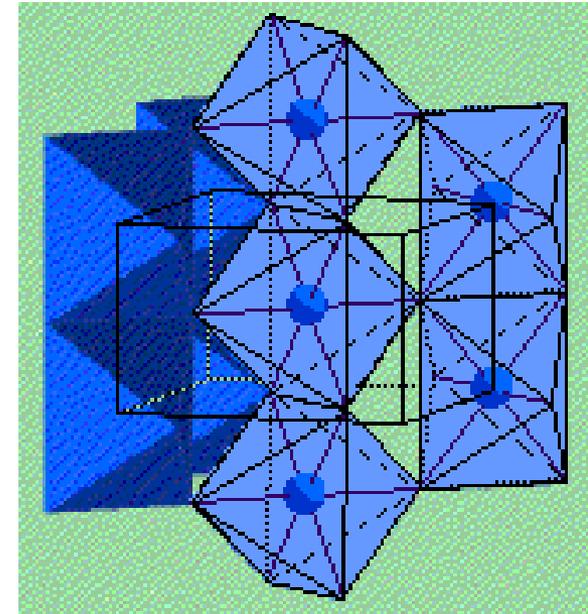
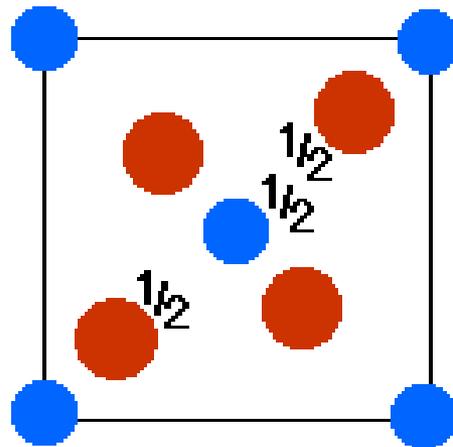
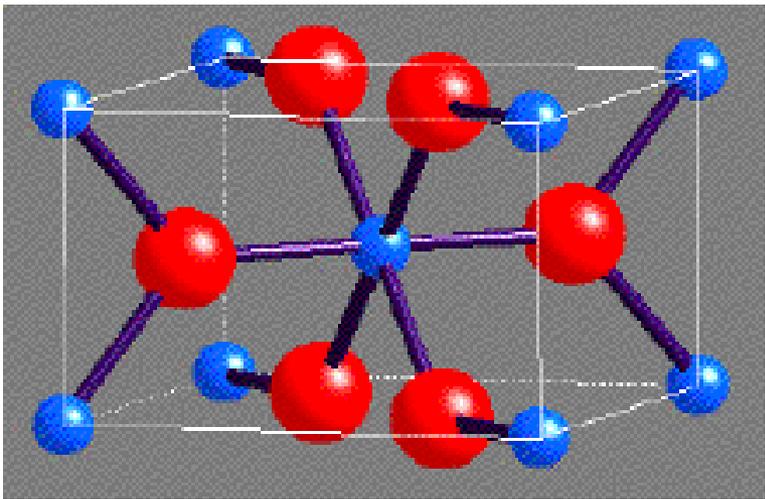


RUTILO

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

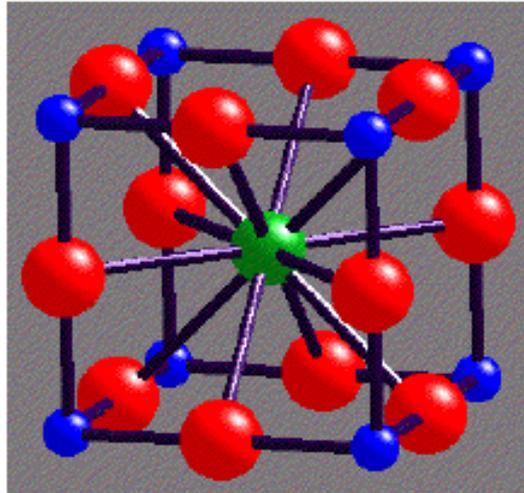
- Estrutura quasi-HCP: embora os cátions ocupem metade dos interstícios HCP, a célula unitária resultante é tetragonal.

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 octaedrais não-ocupados e, dessa maneira, difundem-se mais rapidamente na direção a .

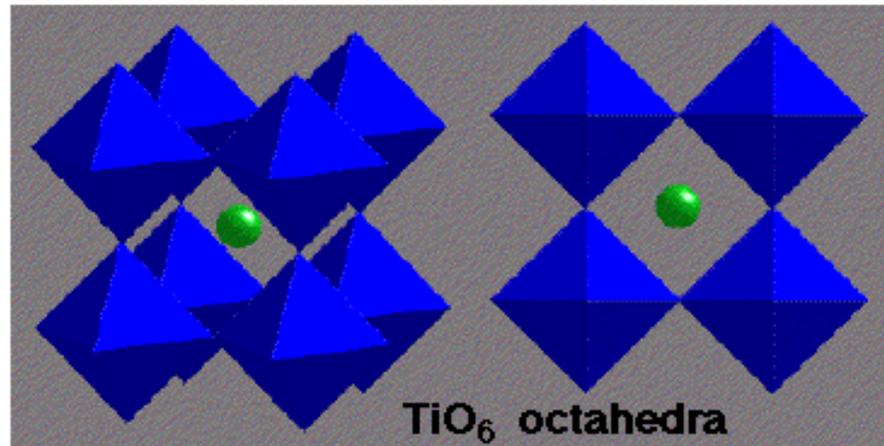
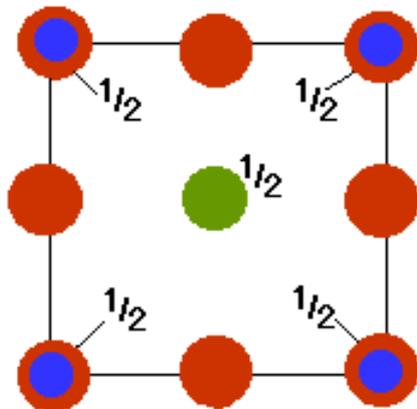


Outras estruturas

□ Perovisquita



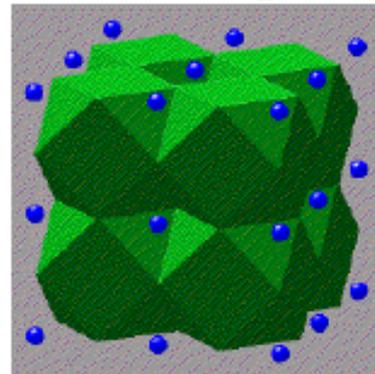
A-Cell



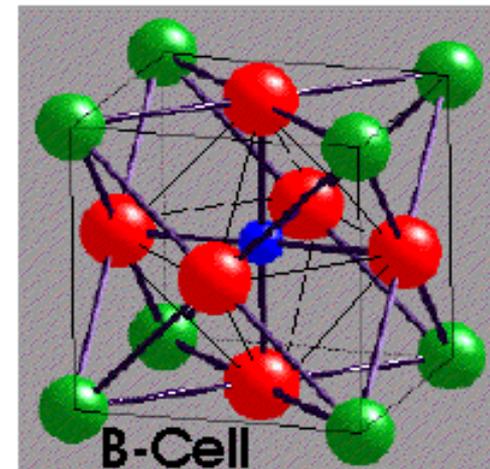
TiO₆ octahedra

Perovskite CaTiO₃

● Ca ● Ti ● O

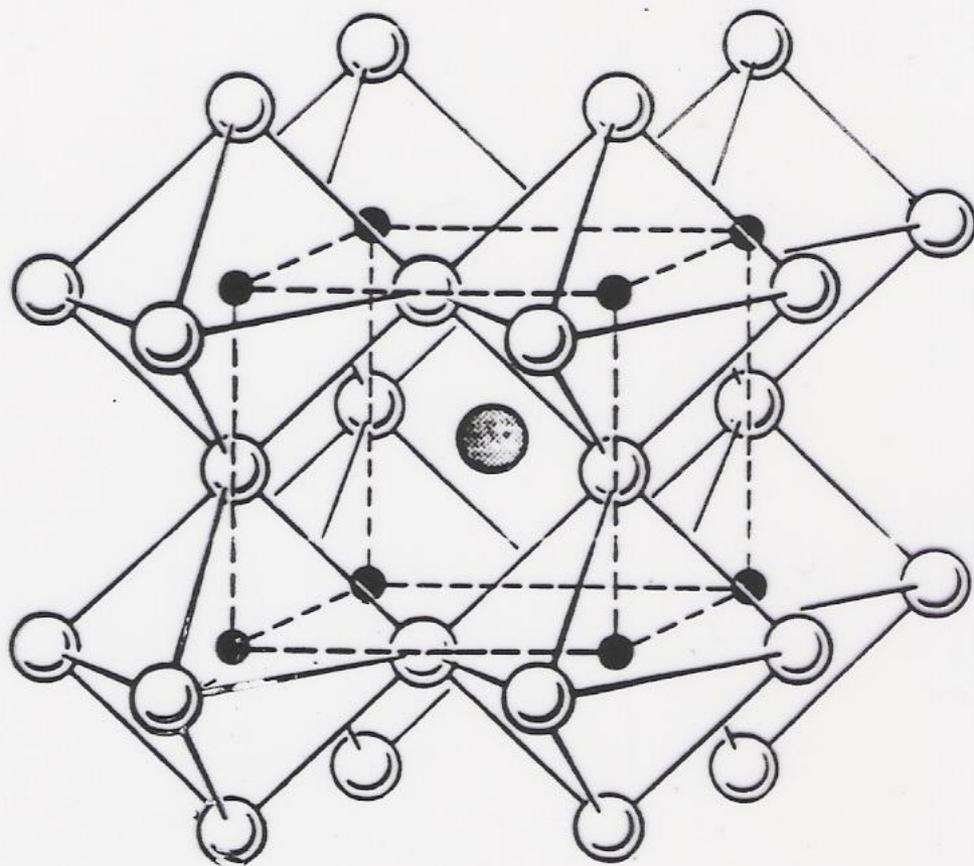
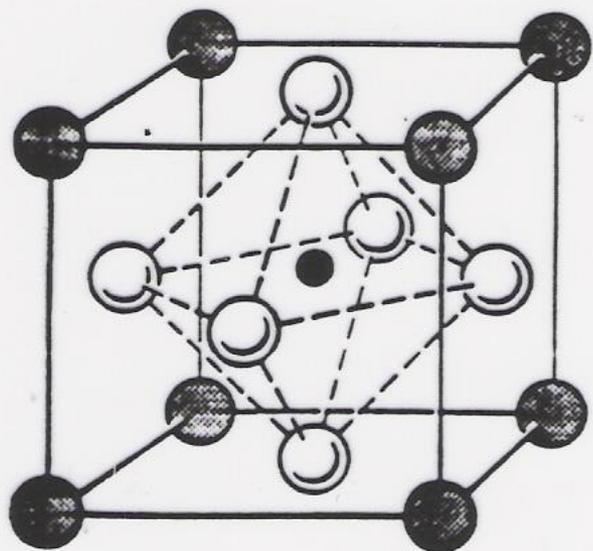


CaO₁₂ cuboctahedra

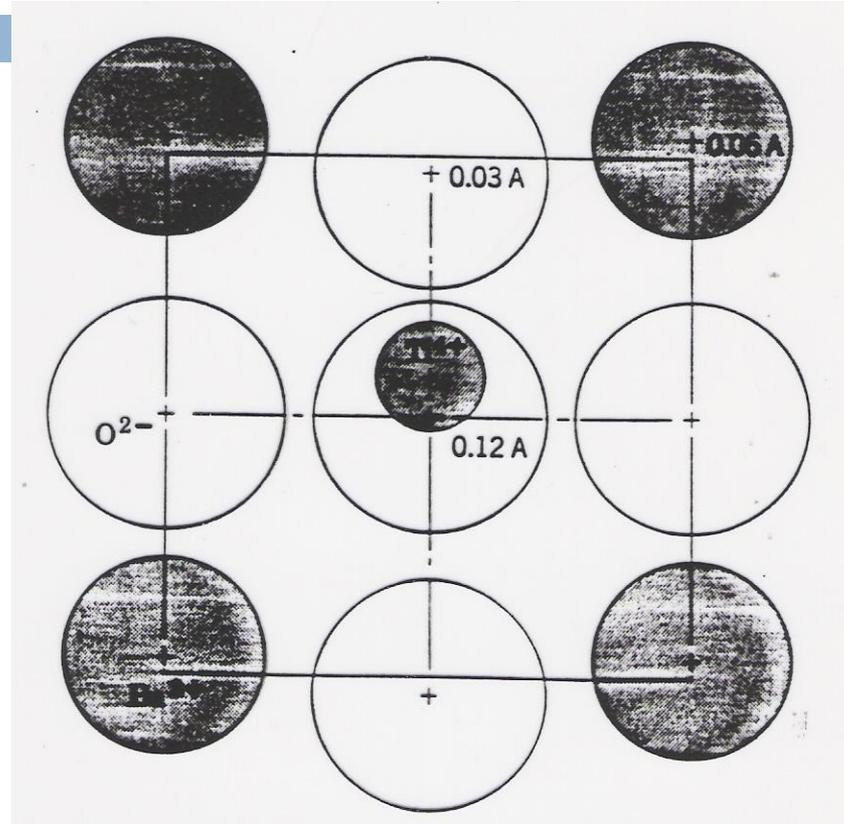


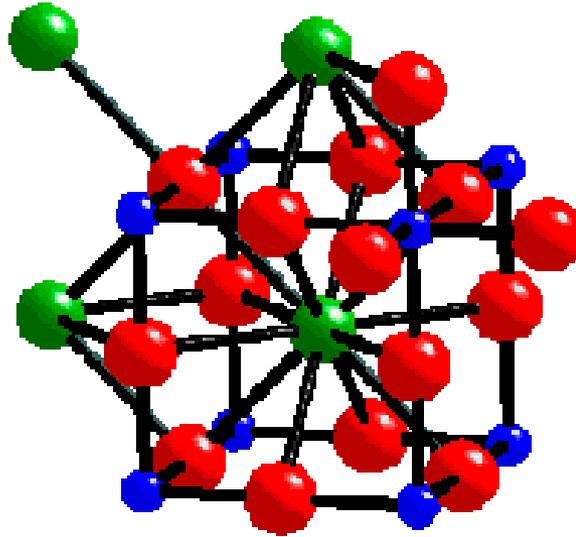
B-Cell

- 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)



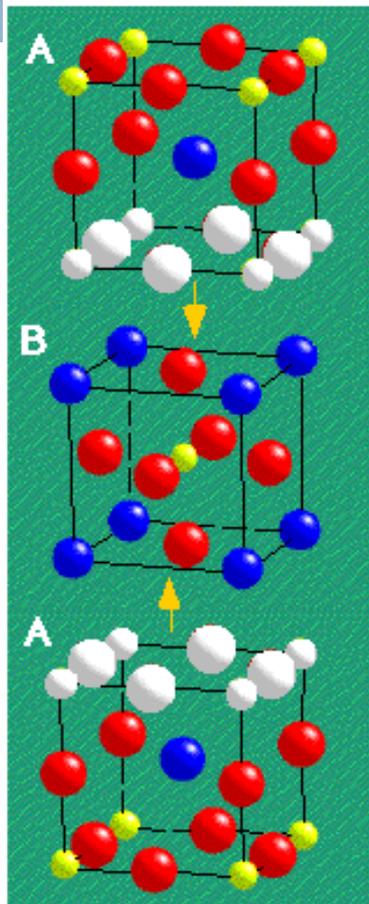


- ▣ **Ca²⁺ é coordenado por 12 O²⁻** Ca-O tem f. l. = $2/12 = 1/6$
- ▣ **Ti⁴⁺ é coordenado por 6 O²⁻** Ti-O tem f. l. = $4/6 = 2/3$

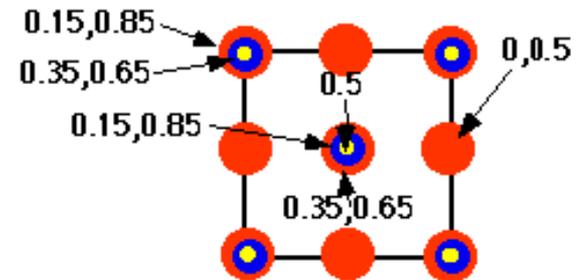
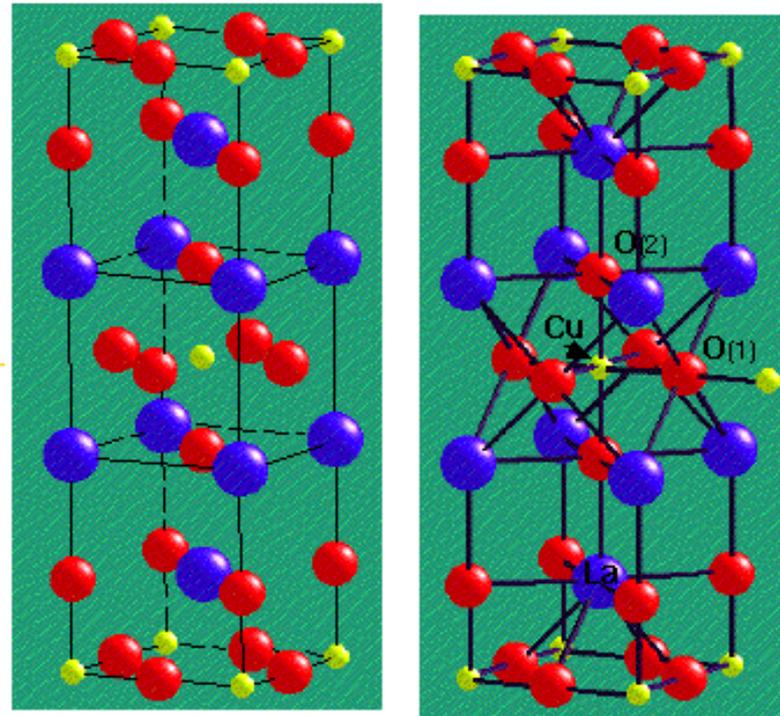
{Verde = Ca; Azul = Ti; Vermelho = O}

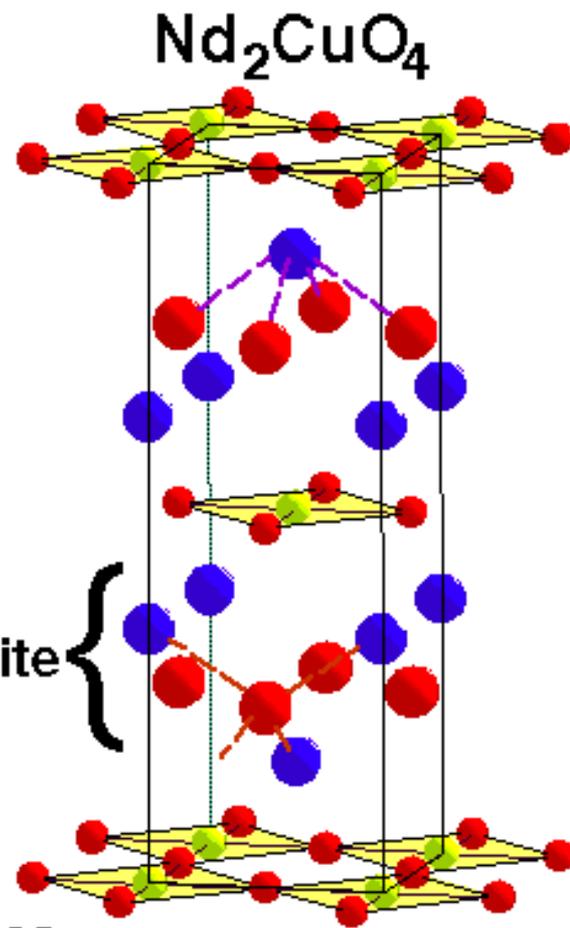
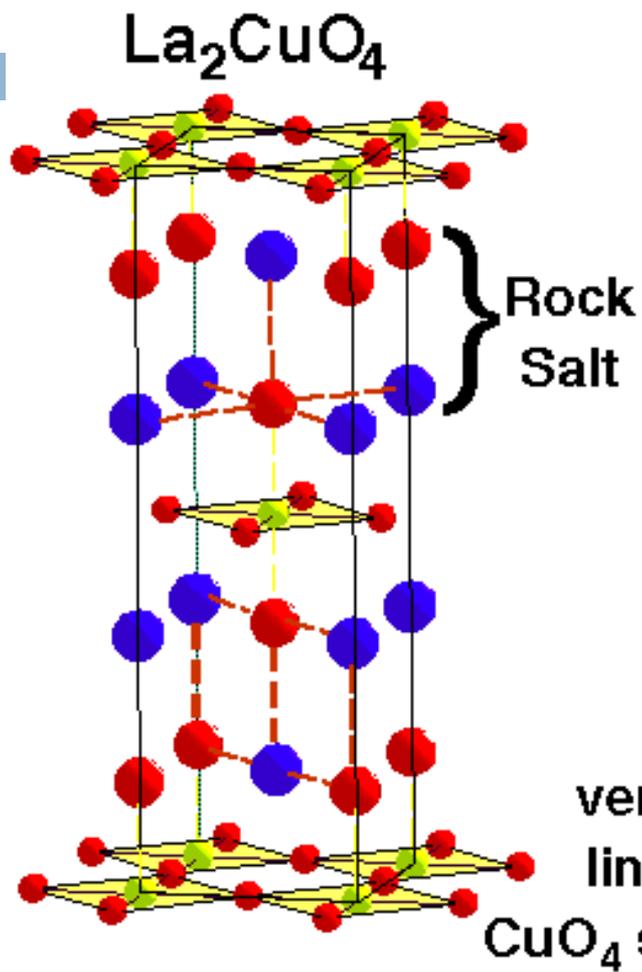
O²⁻ tem valência total=2, satisfeita por
 $\{4 \times \text{Ca}^{2+}(1/6)\} + \{2 \times \text{Ti}^{4+}(2/3)\}$

Estrutura de supercondutores



Stacked Perovskites
(○ = missing atom)





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

