



ساختار سرامیک ها

در اینجا توضیح داده می شود

- ساختارهای سرامیکی مواد:
چطور آنها از دیگر فلزات متفاوتند؟
- عیوب نقطه ای:
چه تفاوتی با فلزات دارند؟
- ناخالصی ها:
چطور آنها در شبکه جا می گیرند؟

به مواد (معمولاً جامد) که بخش عمده تشکیل دهنده آنها غیرفلزی و غیرآلی باشد، سرامیک گفته می شود.



پیوندهای سرامیکی

پیوند:

-بیشتر یونی، تعدادی کووالانسی

-درصد ویژگی یونی با افزایش اختلاف الکترونگاتیویته افزایش می یابد.

IA																		0
H																		He
2.1	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		-
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	-
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	-	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	-
0.9	1.2	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	-
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	-
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	-	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	-
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	-	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	-
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	-	
Fr	Ra	Ac-No																
0.7	0.9	1.1-1.7																

درصد بالایی از پیوند یونی: CaF_2

درصد کمی از پیوند یونی: SiC



ساختارهای کریستالی سرامیک

ساختارهای اکسید

- آنیون های اکسیژنی بیشتر از کاتیون های فلزی هست
- ساختار فشرده اکسیژن در یک شبکه (معمولا FCC)
- کاتیون ها در حفره های شبکه اکسیژن



انتخاب مکان

کدام مکان ها را کاتیون ها اشغال می کنند؟

۱- اندازه شعاع یونی

- آیا کاتیون متناسب با مکان ست؟

۲- استیوکیومتری

اگر همه از یک نوع مکان پر شده باشد، باقی مانده باید به مکان های دیگر
برود

۳- هیبریداسیون پیوند



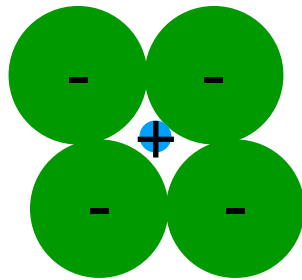
نسبت شعاع

- به منظر دست یابی به پایین ترین حالت انرژی، کاتیون ها و آنیون ها تمایل دارند نیروهای جاذبه و دافعه بین خود را به ترتیب را ماکزیمم و مینیمم کنند. نیروی جاذبه هنگامی ماکزیمم می شود که کاتیون به وسیله حداکثر تعداد ممکن از آنیون احاطه شود و هیچ گاه آنیون ها یا کاتیون ها با خودشان در تماس نباشند.

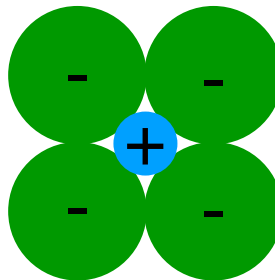
- از آنجایی که کاتیون ها معمولاً نسبت به آنیون ها کوچکتر هستند ساختار کریستالی معمولاً به وسیله بیشترین تعداد آنیون هایی که می توان حول یک کاتیون آرایش داد، مشخص می شود و برای یک آنیون مشخص، با افزایش شعاع کاتیون این تعداد افزایش می یابد

ساختار و پیوند یونی

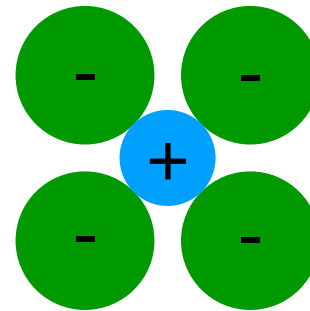
۱- اندازه نسبت یون کاتیون به آنیون - به منظور بررسی ساختار پایدار و ماکزیم نزدیکترین بارهای مخالف همسایه



نا پایدار



پایدار

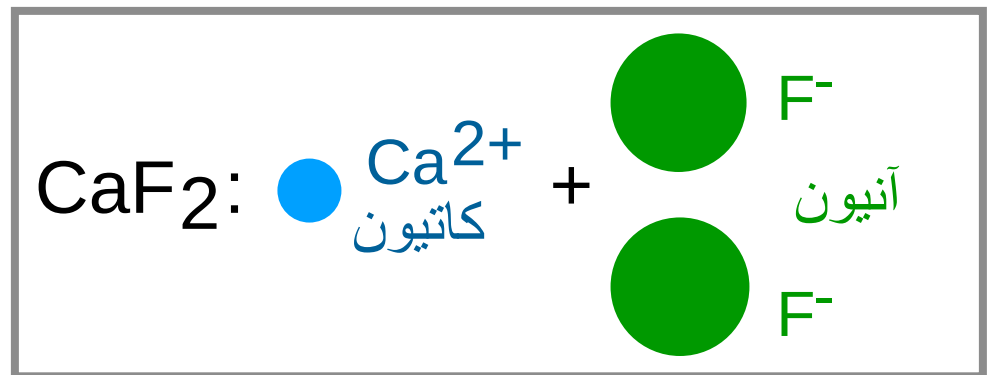


پایدار

Adapted from Fig. 12.1,
Callister 7e.

- بار خنثی

-- بار شبکه در ساختار باید خنثی باشد.



فرم کلی--



به وسیله بار خنثی تعیین می شود --> m, p

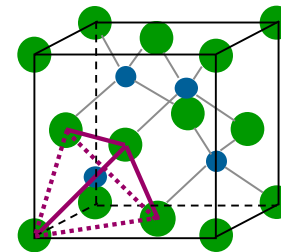
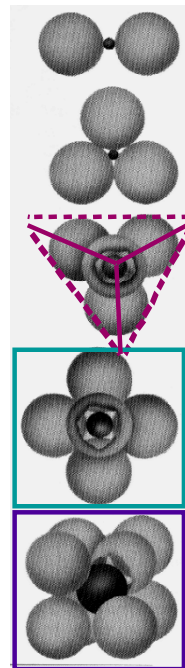
شعاع یونی و عدد همسایگی

عدد همسایگی افزایش می یابد با : $\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$

چه تعدادی آنیون می تواند در اطراف کاتیون مرتب می شوند؟

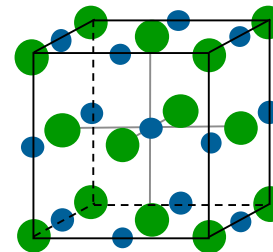
$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$	Coord #	
< 0.155	2	linear
0.155 - 0.225	3	triangular
0.225 - 0.414	4	T_D
0.414 - 0.732	6	O_H
0.732 - 1.0	8	cubic

Adapted from Table 12.2, Callister 7e.



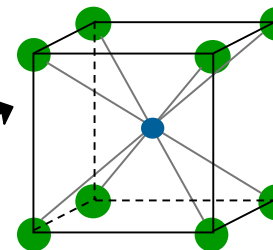
ZnS
(zincblende)

Adapted from Fig. 12.4, Callister 7e.



NaCl
(sodium chloride)

Adapted from Fig. 12.2, Callister 7e.



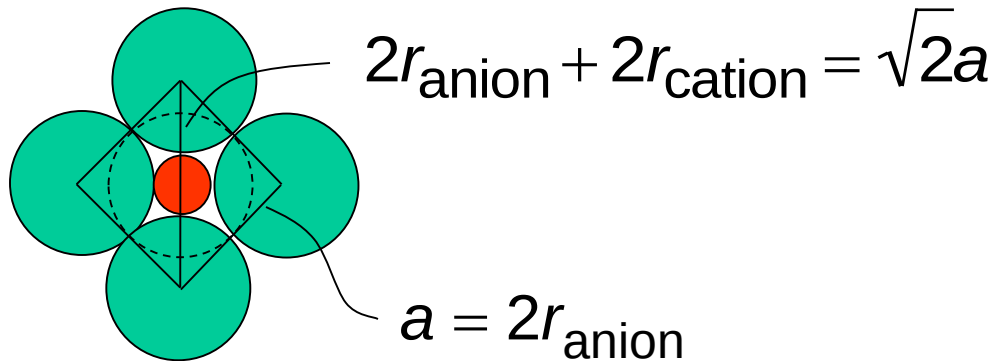
CsCl
(cesium chloride)

Adapted from Fig. 12.3, Callister 7e.



اندازه مکان کاتیون

- تعیین کنید مقدار مکان مینیمم $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ (C.N. = 6) O_H



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

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

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

• تعیین کنید مقدار مکان مینیمم $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ cubic (C.N. =8)

انتخاب مکان II

۲. استکیومتری

اگر همه از یک نوع مکان پر شده باشد آیا باقی مانده باید به مکان های دیگر برود

مثال: سلول واحد FCC ۴ تا O_H و ۴ تا T_D دارد.

اگر برای یک سرامیک خاص هر سلول واحد ۶ تا کاتیون داشته باشد و کاتیون ها در مکان های O_H ترجیح داده شوند (به خاطر نسبت شعاع اتمی)

۴ تا در O_H

۲ تا در T_D



انتخاب مکان III

۳. پیوند هیبریداسیون - پیوند کووالانسی بزرگ

- اوربیتال های هیبریدی می تواند اثر بگذارد اگر پیوند کووالانسی عمده داشته باشد.

- برای مثال در SiC

- $X_{Si} = 1.8$ and $X_C = 2.5$

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

- حدود ۸۹ درصد پیوند کووالانسی
- کربن و سیلیسیم به هیبریداسیون sp^3 ترجیح داده می شود.
- بنابراین در SiC مکان های T_D هست



- اتم هایی مثل Si و C و Ge که هیبریداسیون sp^3 دارند تمایل به ایجاد آرایش تتراهدرال دارند.

مثال: پیش بینی ساختار FeO

• بر اساس شعاع یونی چه چیزی برای ساختار FeO پیش بینی می شود؟

کاتیون (nm) شعاع یونی

Al³⁺ 0.053

Fe²⁺ 0.077

Fe³⁺ 0.069

Ca²⁺ 0.100

آنیون

O²⁻ 0.140

Cl⁻ 0.181

F⁻ 0.133

• جواب

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

بر مبنای این نرخ

--# عدد همسایگی = 6

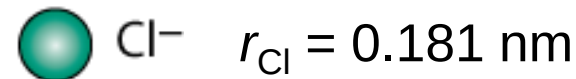
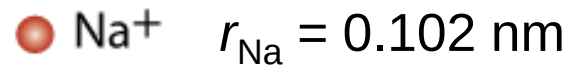
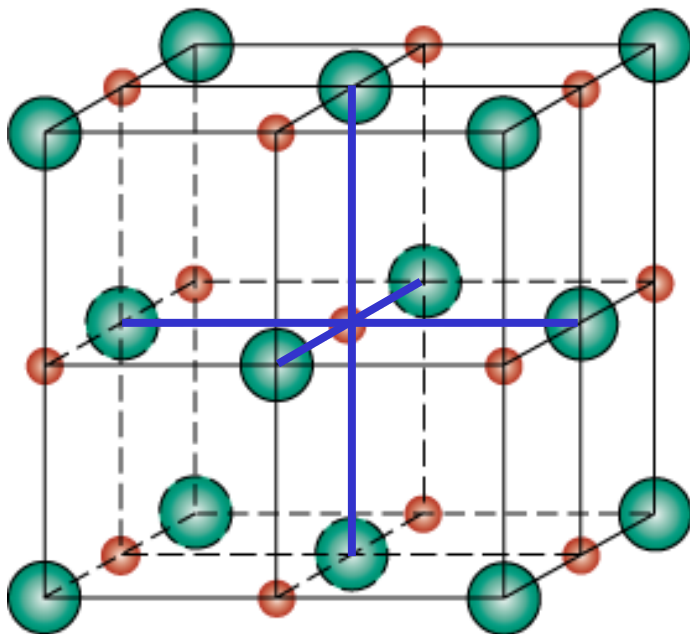
--ساختار = NaCl

Data from Table 12.3,
Callister 7e.



ساختار سنگ نمک

جنبه های مشابهی می تواند برای جامدات یونی به طور کلی گرفته می شود. .
مثال: ساختار NaCl (سنگ نمک)



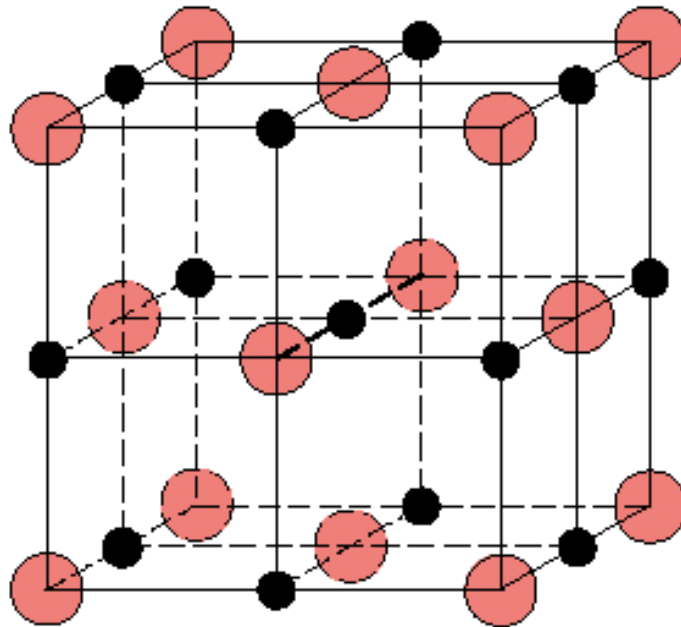
$$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.564$$

O_H کاتیون ها ترجیح به مکان های

Adapted from Fig.
12.2, Callister 7e.

FeO و MgO

FeO و MgO دارای ساختار مشابه NaCl می باشد.



$$r_{Mg}/r_O = 0.514$$

$\therefore$ cations prefer O_H sites

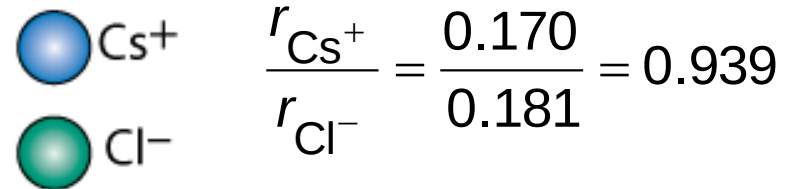
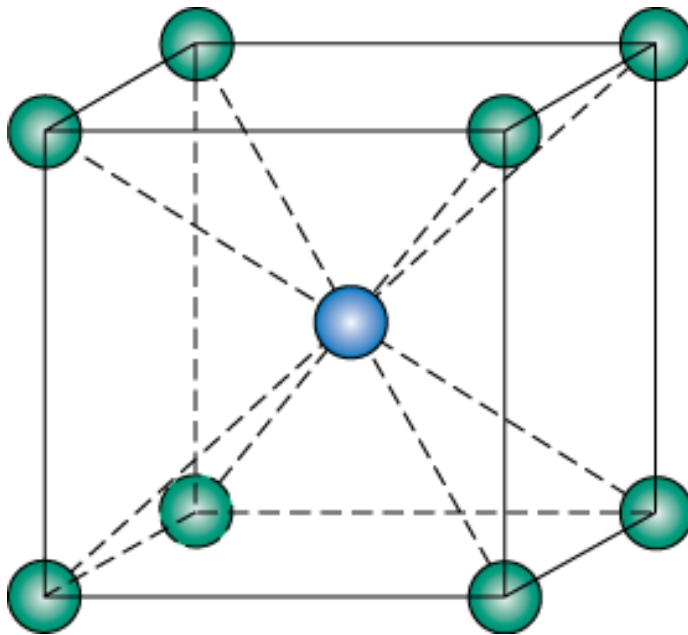
Adapted from Fig.
12.2, Callister 7e.

بنا بر این هر یون اکسیژن ۶ تا همسایه Mg^{2+} دارد

ساختار کریستالی AX

ساختار کریستالی نوع AX شامل ساختارهای NaCl, CsCl هست

ساختار کلرید سزیم



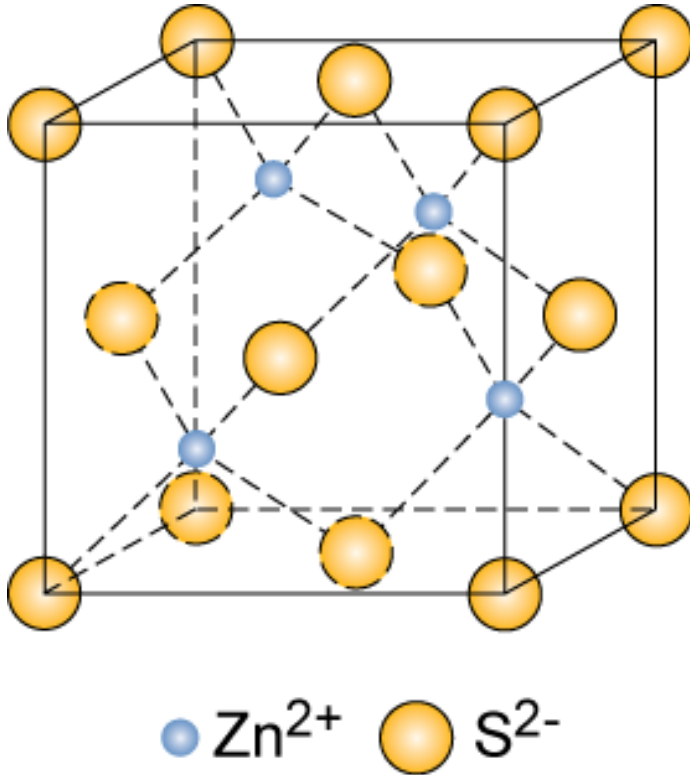
مکان های مکعبی ترجیح داده شده

بنابراین هر Cs^+ ۸ تا همسایه Cl^- دارد.

Adapted from Fig.
12.3, Callister 7e.

ساختار کریستالی AX

ساختار سولفید روی



Adapted from Fig.
12.4, Callister 7e.

مثال : ZnO , ZnS , SiC

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

اندازه شعاع اتمی نشان دهنده ساختار
 Zn^{2+} در مکان های O_H هست اما
 در عمل در مکان های T_D هست

- چرا Zn^{2+} در مکان های T_D
- پیوند هیبریداسیون در مکان های TD مساعدت می کند

بنا بر این هر یون روی ۴ تا یون اکسیژن همسایه دارد.

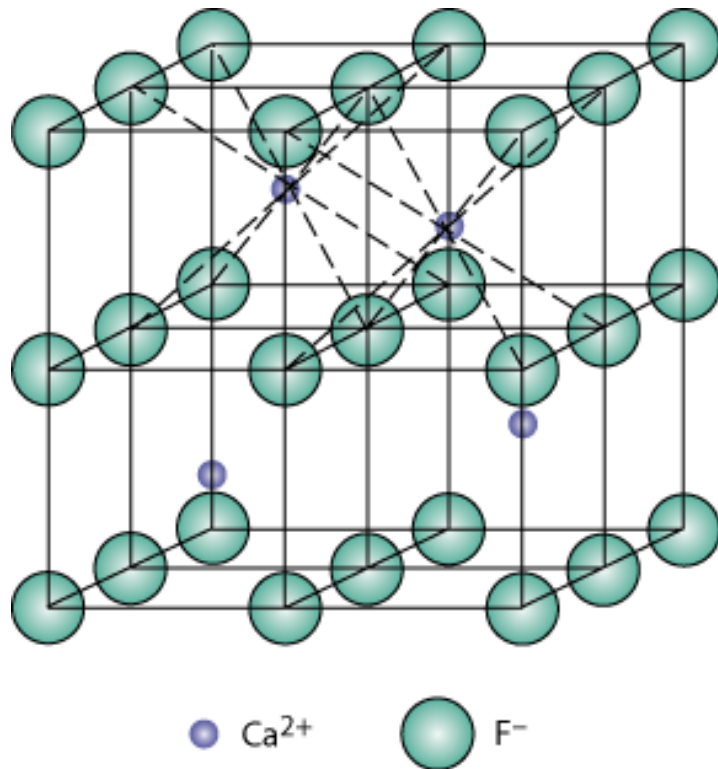
- کاتیون هایی با قدرت پلاریزه شدن بالا مثل Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Cu^{2+} با آنیون هایی که به سرعت پلاریزه می شوند مثل O^{-2} ، Hg^{2+} ، Se^{-2} ، s^{-2} ، I^{-} پیوند برقرار می کنند.

- این خصوصیت باعث می شود که خصوصیت کووالانس پیوند زیاد شده و تمایل به ایجاد همسایگی تتراهدرال افزایش می یابد.



ساختار کریستالی AX_2

Fluorite structure



Adapted from Fig.
12.5, Callister 7e.

- (CaF_2)
- کاتیون ها در ساختار مکعبی
- $\text{UO}_2, \text{ThO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2$
- یون کلسیم Ca^{2+} دارای عدد همسایگی ۸ است.
- ساختار حاصل دارای آرایش فشرده مکعبی یون های فلور است که در آن یون های Ca^{2+} نیمی از مواضع با عدد همسایگی ۸ را اشغال می کنند.

ساختار کریستالی ABX_3

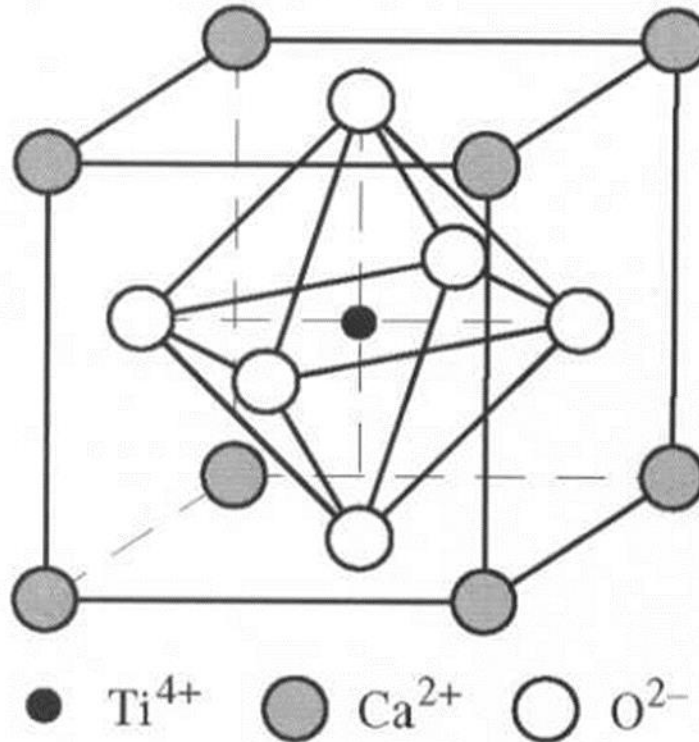


Figure 3.9. The perovskite structure centered on the Ti ion. See Fig. 3.8*b* for representation centered on a Ca ion.

- پروسکایت، کانی طبیعی با ترکیب $CaTiO_3$ است.

- فرمول کلی این ترکیب ها ABX_3 است و شبکه ایده آل مکعبی آن در شکل ها نشان داده شده اند و کاتیون بزرگتر A که در این مثال Ca می باشد و کاتیون کوچکتر B که در اینجا Ti^{4+} است، توسط ۶ اکسیژن احاطه شده است. همچنین توسط ۸ یون Ca احاطه شده است.



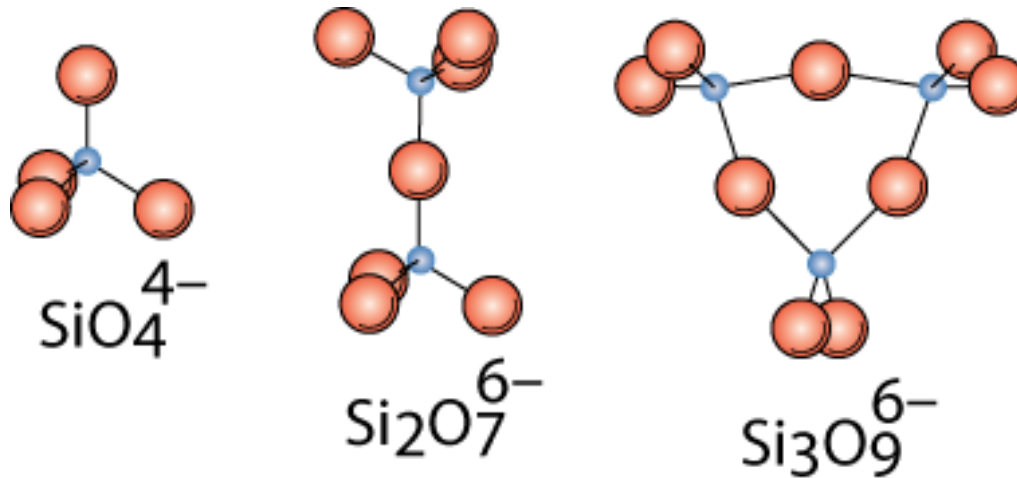
خواص مکانیکی

ما می دانیم که سرامیک ها تردتر از فلزات هستند. چرا؟

- لغزش صفحات یونی و کووالانسی خیلی مشکل هست.
- انرژی بیش از حدی نیاز هست تا صفحات لغزشی حرکت کنند.



ساختار برخی سرامیک ها ی مهم- سیلیکات فلزی (ترکیبات مهم در سرباره ها)



Adapted from Fig.
12.12, Callister 7e.



– کاتیون هایی از قبیل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Al^{3+} به عنوان یک خنثی کننده عمل می کند و پیوند یونی را فراهم می کند .

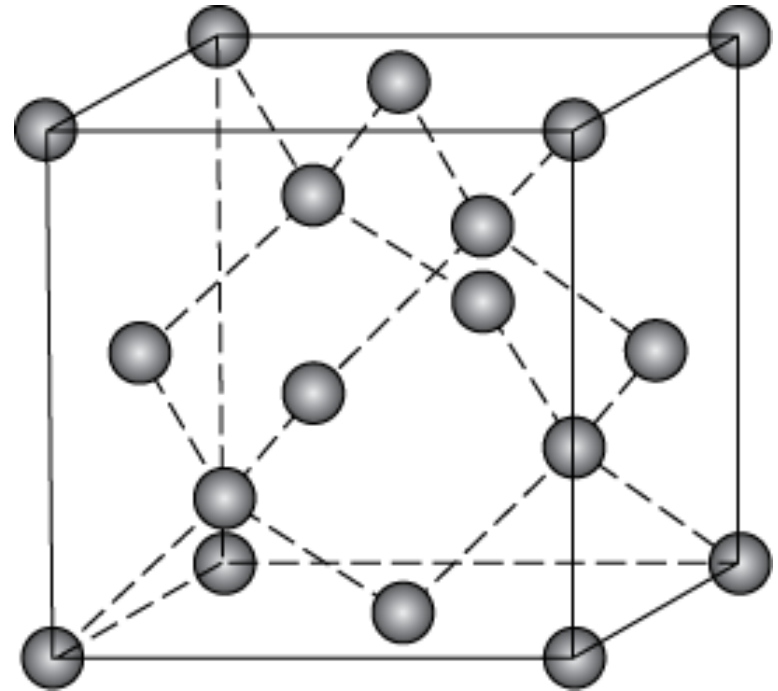
فرم های کربن

الماس

- کربن تتراهدرال
- سخت – بدون صفحه های لغزشی

کاربرد:

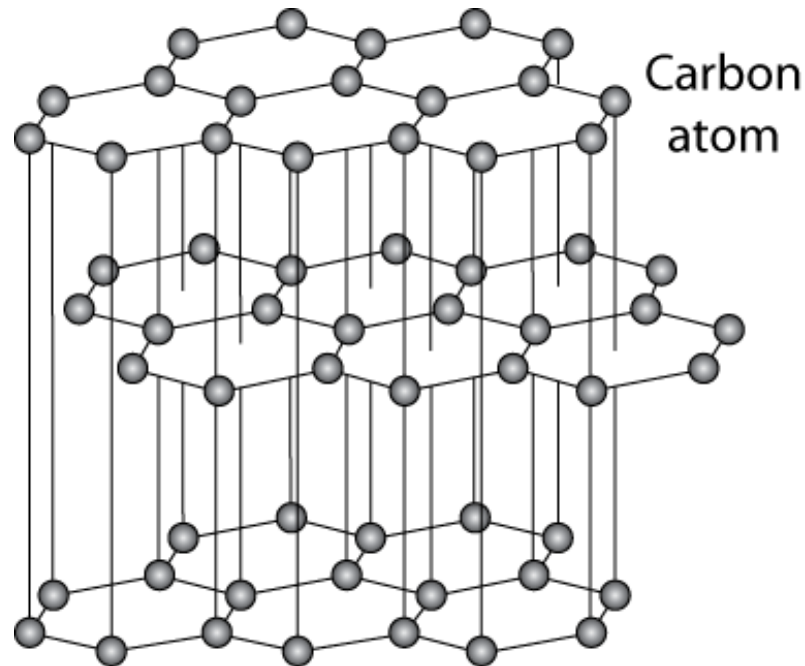
- الماس بزرگ- جواهرات
- الماس کوچک - اغلب برای ابزارهای برشی و پولیشی استفاده می شود
- لایه های الماس- پوشش سطح سخت – ابزارها، وسیله های پزشکی و غیره.



Adapted from Fig.
12.15, Callister 7e.

فرم های کربن- گرافیت

- ساختار لایه – لایه های آروماتیک.



Adapted from Fig.
12.17, Callister 7e.

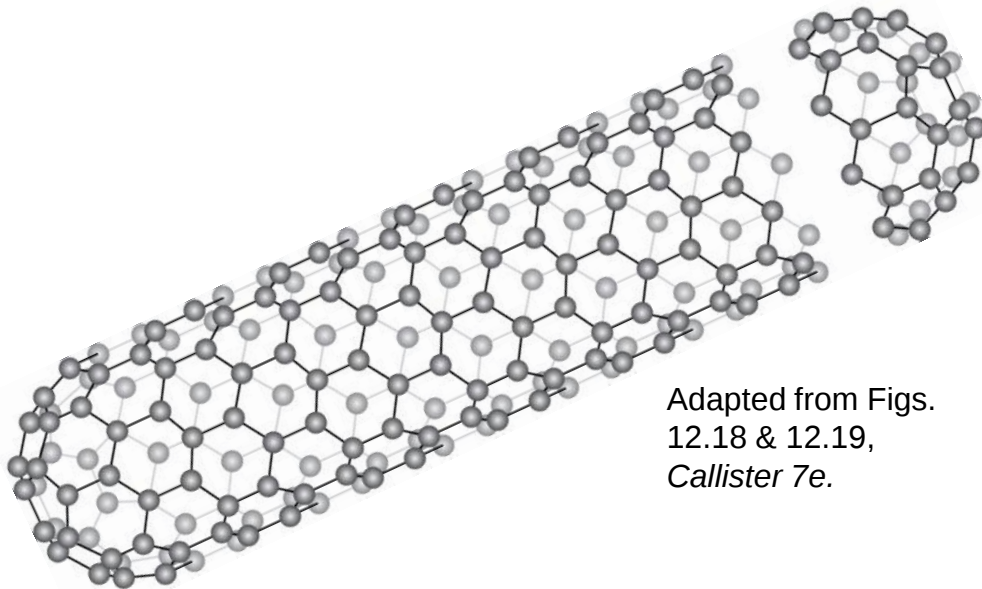
- نیروی ضعیف و اندر والس بین لایه ها
- صفحه ها به آسانی لغزش می کنند- روغنکاری خوب

فرم های کربن – فلورنس و نانوتیوب کربن

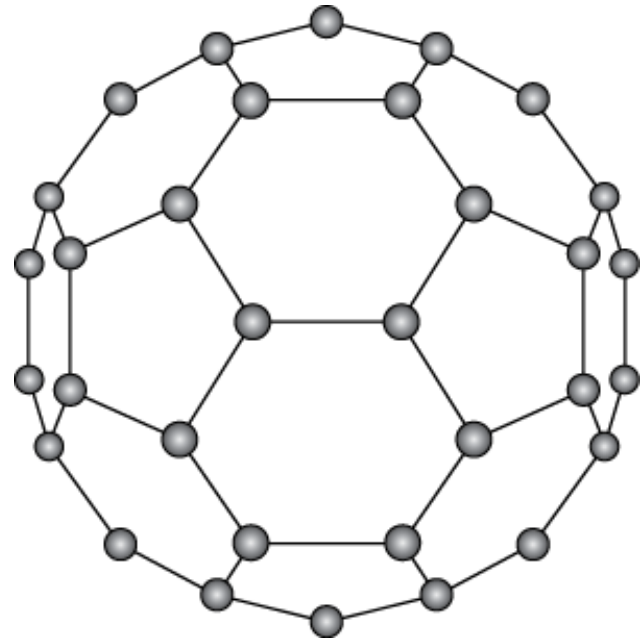
- فولرن باکمینستر یا توپ باکی یک مولکول کروی با فرمول C_{60}
- نانوتیوب ها

– ورق گرافیت را با انحنای توپ یا لوله بسته کنید

– شبیه یک توپ فوتبال C_{60} + همچنین C_{70}



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



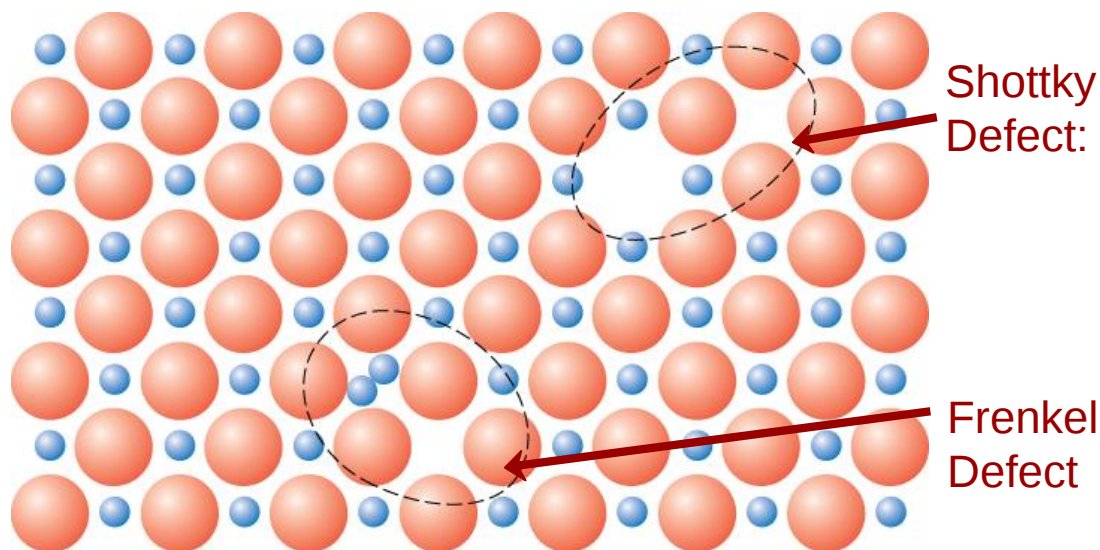
عیوب در ساختارهای سرامیکی

• عیب فرانکل

یک عیب نحوه چینش هست.

• عیب شاتکلی

جای خالی کاتیون و جای خالی آنیون



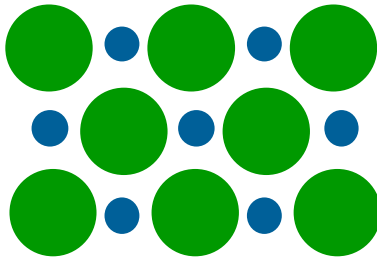
Adapted from Fig. 12.21, *Callister 7e*. (Fig. 12.21 is from W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 1, *Structure*, John Wiley and Sons, Inc., p. 78.)

ناخالصی ها

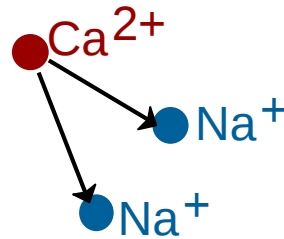
• ناخالصی ها باید همچنین تعادل بار را برقرار کند = خنثی الکترونی

- مثال: NaCl Na^+ Cl^-

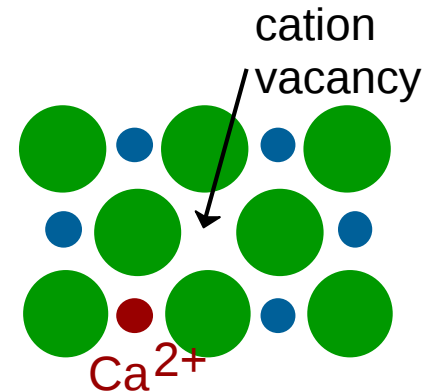
ناخالصی کاتیون جانشینی



initial geometry

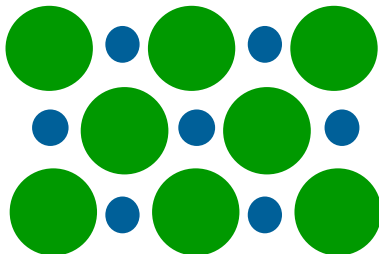


Ca^{2+} impurity

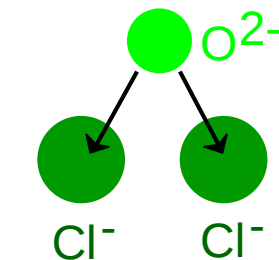


resulting geometry

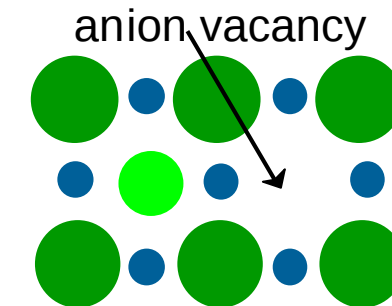
ناخالصی انیون جانشینی



initial geometry



O^{2-} impurity



resulting geometry