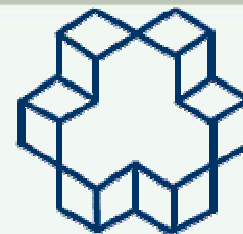




Company Logo

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
دانشکده مهندسی و علم مواد



کریستالوگرافی

جلسه نهم
(ساختارهای کریستالی سرامیک ها)

دکتر رضا اسلامی فارسانی





ترکیبات با پیوندهای یونی و کوالانت همچون سرامیک ها، ترکیبات بین فلزی و نمک های یونی، ساختارهای بلوری پیچیده تری در مقایسه با عناصر (نظیر فلزات) دارند. این موضوع ناشی از تنوع اتم ها در این مواد و جهت دار بودن پیوندهاست.

مثلاً ترکیب بین فلزی Ni_3Al دارای ساختار مشابه FCC اما با اتم های مختلف (نیکل و آلومینیم) است که چون اتم های آن متفاوت است، لذا نوعی ساختار بلوری پیچیده محسوب می شود. در این ساختار، اتم های آلومینیم در رئوس مکعب و اتم های نیکل در مرکز وجوه هستند.



نوع پیوند اتمی در سرامیک ها می تواند به صورت یونی، کووالانسی و یا ترکیبی از این دو نوع پیوند در برخی سرامیک ها باشد.

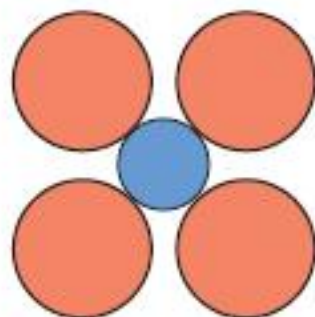
در سرامیک هایی که در آنها پیوند یونی غالب است، ساختار کریستالی شامل یون های باردار بجای اتم هاست.

یون های فلزی (کاتیون ها) دارای بار مثبت و یون های غیرفلزی (آنیون ها) دارای بار منفی هستند.

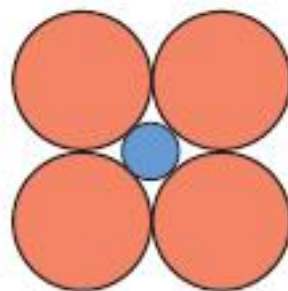
همواره یک کریستال باید از لحاظ بار الکتریکی خنثی باشد یعنی بار الکتریکی مثبت کاتیون ها با بار الکتریکی منفی آنیون ها معادل باشد.



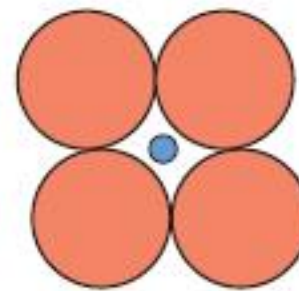
هر کاتیون تمایل دارد که بیشترین آنیون را در اطراف خود داشته باشد و هر آنیون نیز می خواهد بیشترین کاتیون را در اطراف خود داشته باشد.



Stable



Stable



Unstable



یک ساختار کریستالی زمانی از استحکام کافی برخوردار است که تمامی آنیون ها با کاتیون ها در ارتباط باشند. براین اساس، عدد همسایگی بین کاتیون و آنیون حائز اهمیت است.

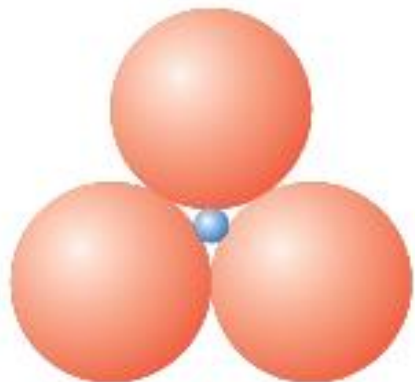
برای هر عدد همسایگی یک میزان حداقل برای نسبت $\frac{r_c}{r_A}$ وجود دارد.

r_c شعاع کاتیون

r_A شعاع آنیون

CN عدد همسایگی: تعداد آنیون هایی که در نزدیکترین همسایگی کاتیون قرار دارند.

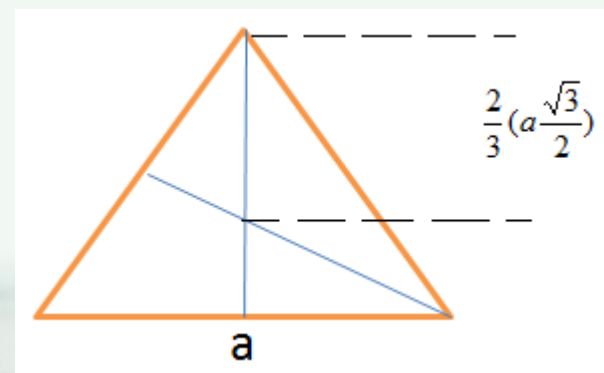
محاسبه حداقل شعاع کاتیون به آنیون در عدد همسایگی های مختلف



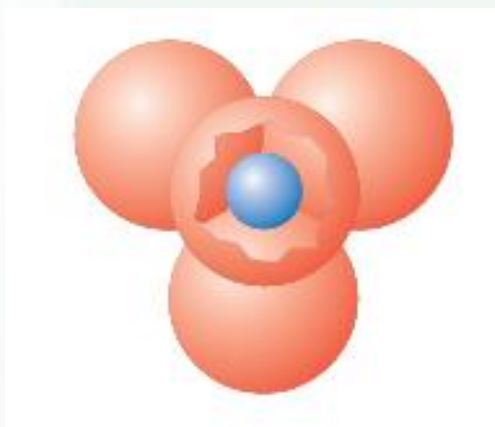
حداقل نسبت $\frac{r_C}{r_A}$ برای عدد همسایگی ۳

احاطه کاتیون به
وسیله 3 آنیون

$$r_C + r_A = \frac{2}{3} \left(\frac{2r_A \sqrt{3}}{2} \right) = \frac{2r_A \sqrt{3}}{3}$$
$$r_C = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \right) r_A \Rightarrow \frac{r_C}{r_A} = 0.155$$



محاسبه حداقل شعاع کاتیون به آنیون در عدد همسایگی های مختلف



احاطه کاتیون به
وسیله 4 آنیون

حداقل نسبت $\frac{r_C}{r_A}$ برای عدد همسایگی ۴

$$r_C + r_A = \left(\frac{2r_A\sqrt{6}}{4} \right) = \frac{r_A\sqrt{6}}{2}$$

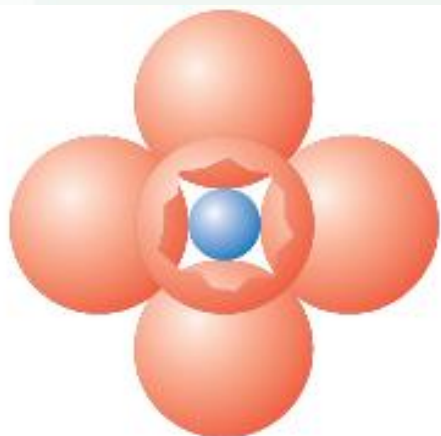
$$r_C = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \right) r_A \Rightarrow \frac{r_C}{r_A} = 0.225$$

شعاع دایره محیطی بر هرم منتظم با طول اضلاع a برابر با $\frac{\sqrt{6}}{4}a$ است.

محاسبه حداقل شعاع کاتیون به آنیون در عدد همسایگی های مختلف



احاطه کاتیون به
وسیله 6 آنیون



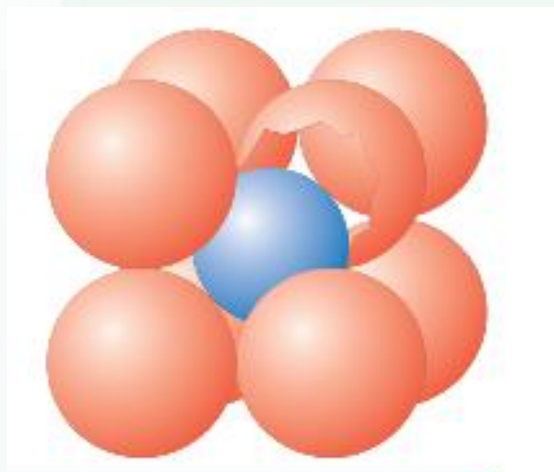
حداقل نسبت $\frac{r_c}{r_A}$ برای عدد همسایگی ۶

$$r_c + r_A = \left(\frac{2r_A\sqrt{2}}{2} \right)$$

$$r_c = (\sqrt{2} - 1)r_A \Rightarrow \frac{r_c}{r_A} = 0.414$$

این حالت مبین دو هرم مربع القاعده در کنار هم است.

محاسبه حداقل شعاع کاتیون به آنیون در عدد همسایگی های مختلف



حداقل نسبت $\frac{r_C}{r_A}$ برای عدد همسایگی ۸

$$r_C + r_A = \left(\frac{2r_A \sqrt{3}}{2} \right)$$

$$r_C = (\sqrt{3} - 1)r_A \Rightarrow \frac{r_C}{r_A} = 0.732$$

احاطه کاتیون به
وسیله ۸ آنیون

نسبت شعاع کاتیون به آنیون در اعداد همسایگی مختلف



<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>
2	<0.155
3	0.155–0.225
4	0.225–0.414
6	0.414–0.732
8	0.732–1.0



انواع ساختارهای کریستالی سرامیک ها

سرامیک ها دارای ساختارهای پیچیده ای هستند که اصلی ترین آنها عبارتند از:

- ساختارهای کریستالی نوع AX
- ساختارهای کریستالی نوع A_mX_p
- ساختارهای کریستالی نوع $A_mB_nX_p$

اکثر سرامیک ها این نوع ساختارها را دارند، اما انواع دیگری نیز وجود دارند.



انواع ساختارهای کریستالی سرامیک ها

- ساختارهای کریستالی نوع AX

تعداد یون های فلزی یا کاتیون ها و یون های غیرفلزی یا آنیون ها برابر هستند. A ، معرف کاتیون و X ، معرف آنیون است. برای ترکیب AX ، چندین نوع ساختار بلوری وجود دارد که عموماً هر دسته از این ساختارها را به نام یک ماده مشهور و متداول که دارای ساختار مخصوص در این گروه است، نامگذاری می کنند (مثلاً ساختارهای کلرید سدیم، کلرید سزیم و سولفید روی).

- ساختارهای کریستالی نوع A_mX_p

بار کاتیون ها و آنیون ها یکسان نیست و m یا p ، مخالف یک هستند (نظیر AX_2 همچون CaF_2).

- ساختارهای کریستالی نوع $A_mB_nX_p$

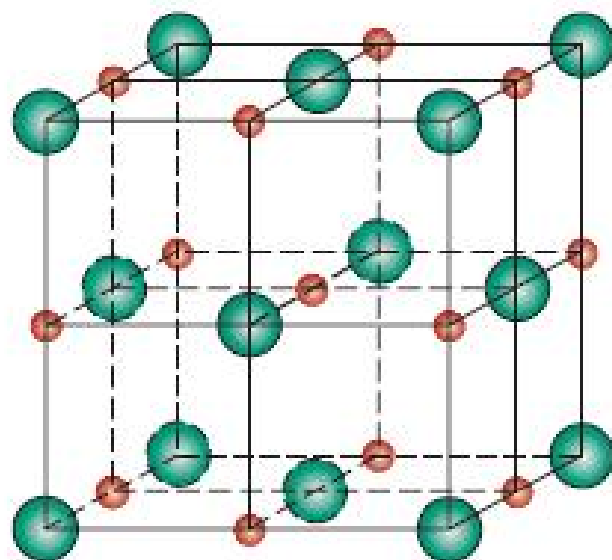
برخی ترکیبات سرامیکی دارای بیش از یک نوع کاتیون (A و B) هستند (نظیر تیتانات باریم با فرمول $BaTiO_3$).



ساختارهای کریستالی نوع AX

ساختمان نمک طعام یا سنگ نمک (NaCl)

عدد همسایگی هم برای کاتیون‌ها و هم برای آنیون‌ها معادل ۶ است.



$$0.414 < \frac{r_c}{r_a} < 0.732$$

محل قرارگیری یون کلر (آنیون):

جایگاه اتم های FCC

محل قرارگیری یون سدیم (کاتیون):

جایگاه حفرات اکتاهدرال FCC

$$a_{NaCl} = 2(r_{Na} + r_{Cl})$$

مواد سرامیکی مشابه نمک طعام: FeO، MgO، TiC، MnS و LiF

ساختارهای کریستالی نوع AX



مثال ۱. در کریستال نمک طعام میزان شعاع سدیم و کلر به ترتیب ۰/۷ و ۱/۱ انگستروم است. فاکتور تراکم اتمی این ساختار را به دست آورید.

$$a_{NaCl} = 2r_{Na} + 2r_{Cl} = 2(1.1 + 0.7) = 3.6 \text{ \AA}$$

$$V = a^3 = (3.6)^3 = 46.656 \text{ \AA}^3$$

$$PF = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_{Na}^3 + r_{Cl}^3)}{V} = \frac{\frac{16\pi}{3} (1.1^3 + 0.7^3)}{46.656} \times 100 = 60\%$$

ساختارهای کریستالی نوع AX



مثال ۲. با توجه به اطلاعات زیر میزان چگالی نظری نمک طعام را به دست آورید.

$$M_{Na} = 22.99 \frac{gr}{mol}, M_{Cl} = 35.45 \frac{gr}{mol}$$

$$r_{Na} = 0.102 nm, r_{Cl} = 0.181 nm$$

$$V = a^3 = (2r_{Na} + 2r_{Cl})^3 = 8(0.102 + 0.181)^3 = 0.181 nm^3$$

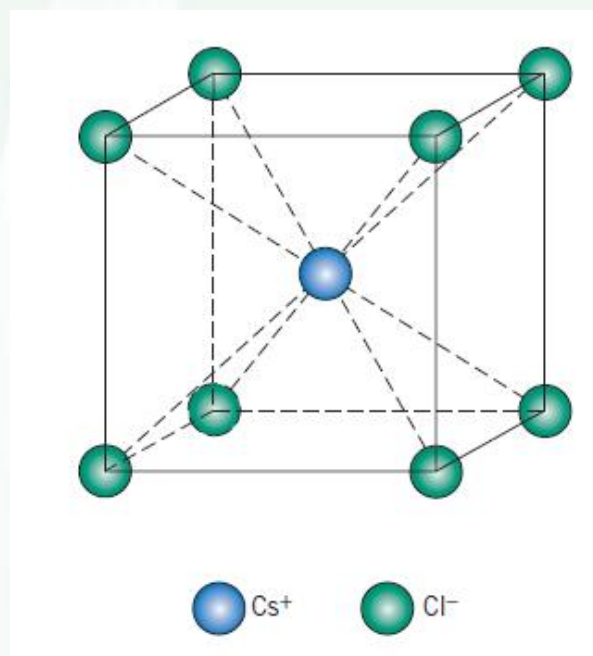
$$\rho = \frac{\frac{4}{6.022 \times 10^{23}} \times (22.99 + 35.45) gr}{0.181 \times 10^{-21} cm^3} = 2.145 \frac{gr}{cm^3}$$

ساختارهای کریستالی نوع AX



ساختمان کلرید سزیم (CsCl)

عدد همسایگی هم برای کاتیون‌ها و هم برای آنیون‌ها معادل ۸ است.



محل قرارگیری یون کلر (آنیون):

جایگاه اتم‌های SC

محل قرارگیری یون سزیم (کاتیون):

مرکز سلول واحد

در حالت برعکس نیز همین ساختار پدید می‌آید.

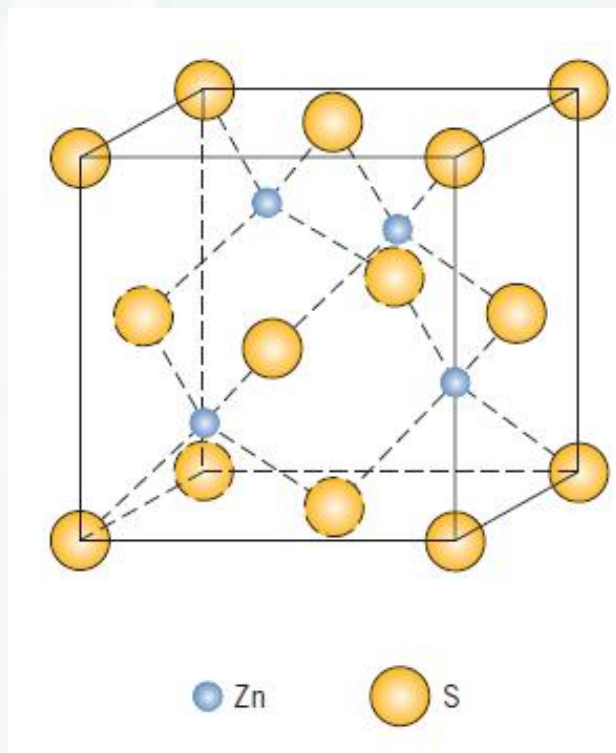
$$a_{\text{CsCl}} \sqrt{3} = 2(r_{\text{Cs}} + r_{\text{Cl}})$$



ساختارهای کریستالی نوع AX

ساختمان سولفید روی یا اِسفالریت یا بِلندِ روی (ZnS)

عدد همسایگی هم برای کاتیون‌ها و هم برای آنیون‌ها معادل ۴ است.



محل قرارگیری یون گوگرد (آنیون):
جایگاه اتم های FCC

محل قرارگیری یون روی (کاتیون):
نصف فضاهای تتراهدرال داخلی
در حالت برعکس نیز همین ساختار پدید می آید.

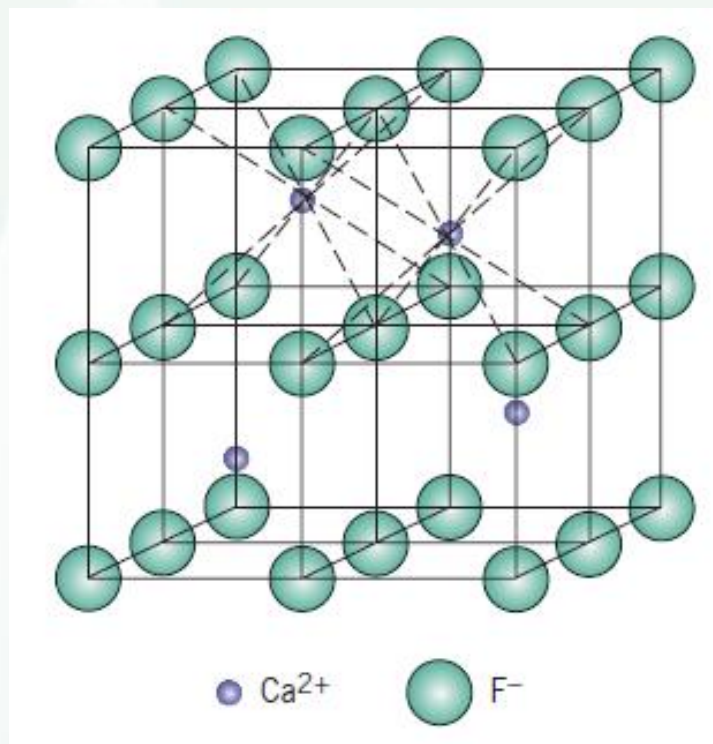
$$a_{ZnS} \frac{\sqrt{3}}{4} = (r_{Zn} + r_S)$$

مواد سرامیکی مشابه سولفید روی: SiO_2 , SiC , $ZnTe$ و الماس

ساختارهای کریستالی نوع A_mX_p



ساختمان فلورید کلسیم یا فلورایت (CaF_2)



$$\frac{r_c}{r_A} = 0.8 \Rightarrow CN = 8$$

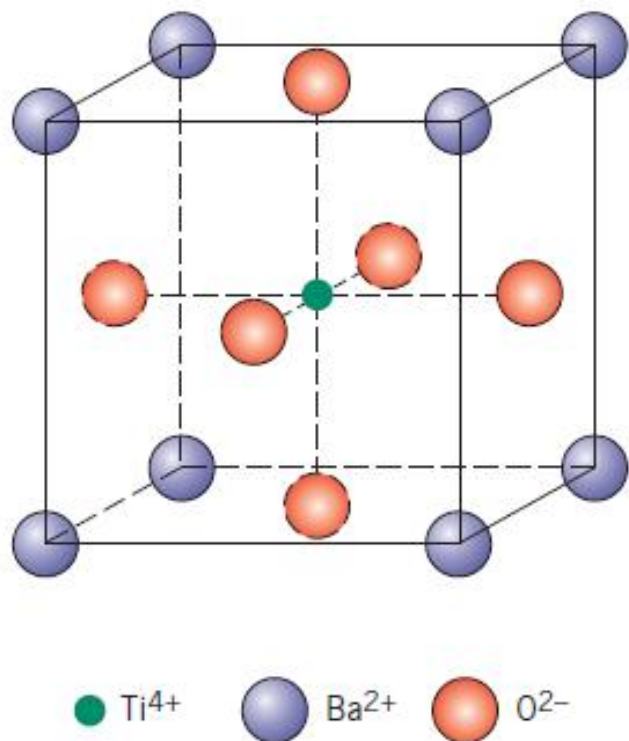
هر واحد سازنده این ساختار از 8 مکعب تشکیل می شود که در مرکز 4 تا از این مکعب ها یون کلسیم وجود دارد.

مواد سرامیکی مشابه: UO_2 ، PuO_2 و ThO_2

ساختارهای کریستالی نوع $A_m B_n X_p$

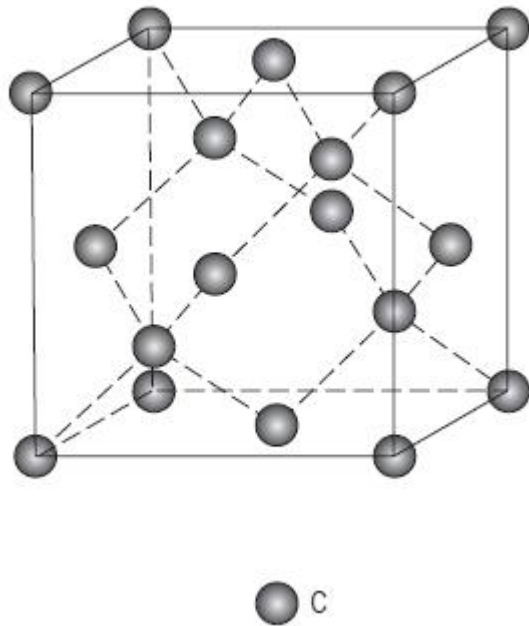


این نوع ساختارهای سرامیکی دارای 2 نوع کاتیون A و B (نظیر Ba^{2+} و Ti^{2+} در تیتانات باریم) و آنیون X (نظیر O^{2-}) هستند.



ساختمان تیتانات باریم ($BaTiO_3$)

ساختمان کریستالی الماس



۱ الماس یکی از اشکال نیمه پایدار کربن در فشار اتمسفر و دمای محیط است.

۲ عدد همسایگی ساختار معادل 4 است.

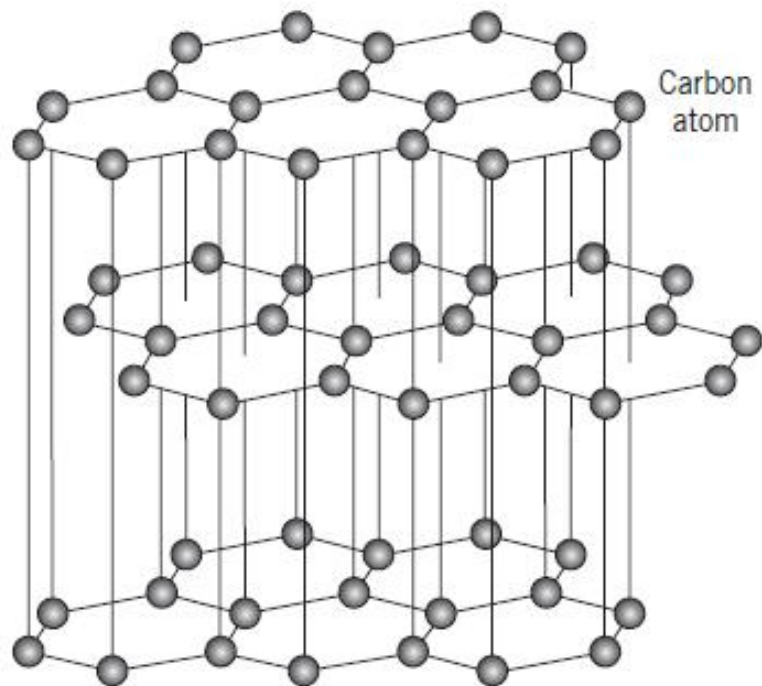
۳ تعداد اتم در سلول واحد الماس 8 است.

$$\left(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}\right) + 4 = 8$$

$$PF = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{32}{3} \pi R^3}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100 = 34\%$$

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

ساختمان کریستالی گرافیت



۱ گرافیت یکی دیگر از اشکال کربن با ساختار کریستالی متفاوت از ساختار الماس است.

۲ پایداری از الماس در دما و فشار محیط است.

۳ دارای ساختار لایه لایه است.

۴ پیوند کووالانسی قوی بین اتم های کربن در لایه ها (سه پیوند کربن) برقرار است.

۵ پیوند چهارم کربن در بین لایه های گرافیت از نوع ضعیف واندروالس است.