

CAPÍTULO 3

ESTRUTURAS CRISTALINAS E GEOMETRIA DOS CRISTAIS

Sumário

Objetivos deste capítulo	59
3.1 Introdução	59
3.2 Rede espacial e células unitárias	59
3.3 Sistemas cristalográficos e redes de bravais	60
3.4 Principais estruturas cristalinas dos metais.....	60
3.4.1 Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC)	61
3.4.2 Estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC)	64
3.4.3 Estrutura cristalina hexagonal compacta (HC)	66
3.4.4 Alotropia e polimorfismo	67
3.5 Referências bibliográficas do capítulo.....	70
Exercícios.....	71

3 ESTRUTURAS CRISTALINAS E GEOMETRIA DOS CRISTAIS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- estudar sistemas cristalográficos e Redes de Bravais;
- conhecer os conceitos de cela unitária, rede cristalina, fator de empacotamento, parâmetro de rede e outros;
- conhecer as principais estruturas dos metais;
- calcular a densidade real dos sólidos metálicos.

3.1 Introdução

Todos os elementos puros existem como gases, líquidos ou sólidos. O estado no qual um elemento existe, depende das condições de pressão e temperatura. Um gás nas condições normais de temperatura e pressão contém cerca de 10^{19} átomos/cm³. Um líquido cerca de 10^{22} átomos/cm³. Um cristal (sólido) cerca de 10^{23} átomos/cm³.

Os gases e a grande maioria dos líquidos não apresentam periodicidade nos seus arranjos atômicos. No entanto todos os metais, grande parte dos cerâmicos e certos polímeros cristalizam-se quando se solidificam (ver arquivo de estrutura tridimensional).

Assim os átomos se arranjam num modelo tridimensional, ordenando e repetido. Estes tipos de estrutura são chamados cristais. As forças que mantêm juntas as unidades que constituem os cristais são as forças de ligação covalentes e/ou iônicas e/ou por exemplo pontes de hidrogênio. Este modelo ordenado que caracteriza o cristal, e que atinge um alcance de muitas distâncias atômicas, se origina na coordenação atômica no interior do material.

O arranjo interno persiste mesmo que as superfícies externas sejam alteradas. Por exemplo, a estrutura interna de um cristal de quartzo não é alterada quando suas superfícies são desgastadas para formar grãos de areia. Da mesma forma existe um arranjo hexagonal das moléculas de água, quer nos cubos de gelo, quer nos flocos de neve.

3.2 Rede espacial e células unitárias

A estrutura física dos materiais sólidos com importância para a Engenharia depende principalmente do arranjo dos átomos, íons ou moléculas que os constituem e das forças de ligação entre eles. Se os átomos ou íons de um sólido se arranjam num padrão que se repete segundo as três dimensões, forma-se um sólido que se diz ter estrutura cristalina e se designa por sólido cristalino ou material cristalino.

Os metais, as ligas metálicas e alguns materiais cerâmicos constituem exemplos de materiais cristalinos. Nos sólidos cristalinos, os arranjos dos átomos podem ser descritos referindo os átomos aos pontos de interseção de uma rede tridimensional de linhas retas. Esta rede designa-se por rede espacial (Figura 3.1a) e

pode ser descrita como um arranjo infinito tridimensional de pontos. Cada ponto (ou nó) da rede espacial tem vizinhanças idênticas. Num cristal ideal, o agrupamento de nós da rede em torno de um dado nó é idêntico ao agrupamento em torno de qualquer outro nó da rede cristalina. Cada rede espacial pode, por conseguinte, ser descrita especificando as posições atômicas numa célula unitária que se repete, tal como a representada na Figura 3.1a. O tamanho e a forma da célula unitária podem ser descritos pelos três vetores de rede a , b e c , com origem num dos vértices da célula unitária (Figura 3.1b). Os comprimentos a , b e c segundo os eixos e os ângulos α , β e γ entre os eixos são os parâmetros de rede da célula unitária.

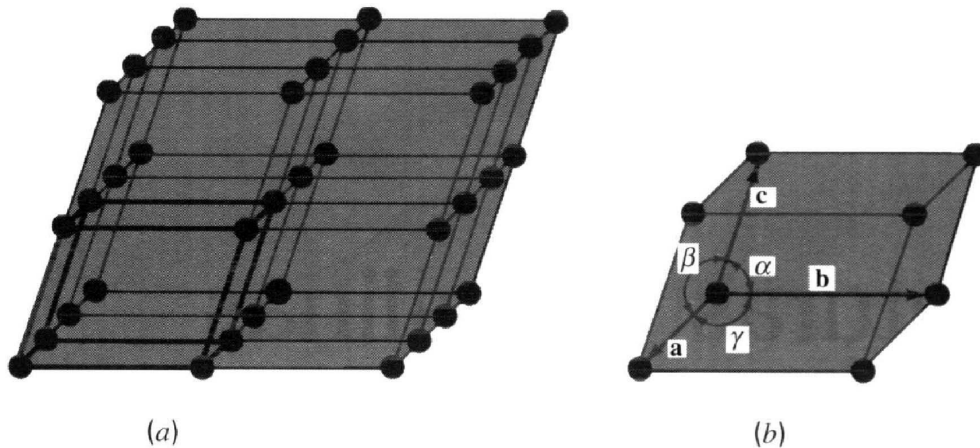


Figura 3.1 - (a) Rede espacial de um sólido cristalino ideal. (b) Célula unitária e respectivos parâmetros de rede.

3.3 Sistemas cristalográficos e redes de bravais

Atribuindo valores específicos aos comprimentos segundo os eixos e aos ângulos entre eles, podem construir-se células unitárias de diferentes tipos. Os cristalógrafos mostraram que, para criar todos os tipos de redes de pontos, são necessários apenas sete tipos distintos de células unitárias. Estes sistemas cristalográficos estão enumerados na Figura 3.2. Muitos dos sete sistemas cristalográficos apresentam variações da célula unitária básica. A. J. Bravais mostrou que 14 células unitárias padrão podem descrever todas as possíveis redes. Estas redes de Bravais estão representadas na Tabela 3.1.

Existem quatro tipos básicos de células unitárias: (1) simples, (2) de corpo centrado, (3) de faces centradas e (4) de bases centradas. No sistema cúbico, existem três tipos de células unitárias: cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas. No sistema ortorrômbico, estão representados os quatro tipos. No sistema tetragonal, existem apenas dois: simples e de corpo centrado. A célula unitária tetragonal de faces centradas parece faltar; pode, no entanto, ser construída a partir de quatro células unitárias tetragonais de corpo centrado. O sistema monoclinico tem células unitárias simples e de bases centradas; e os sistemas romboédrico, hexagonal e triclinico têm apenas células unitárias de tipo simples.

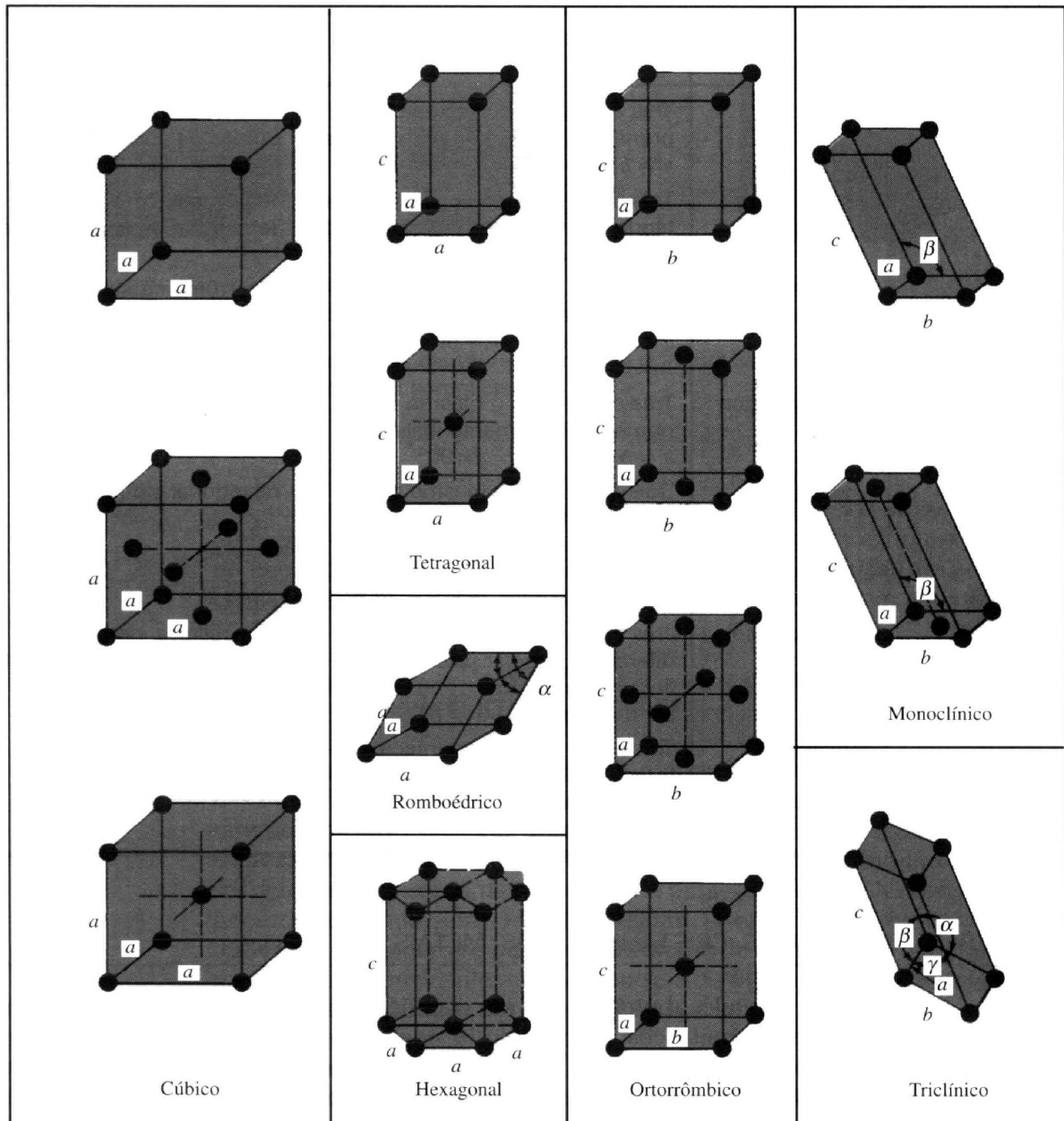


Figura 3.2 - Classificação das redes espaciais por sistemas cristalográficos.

Tabela 3.1 - Células unitárias convencionais das 14 redes de Bravais, agrupadas por sistemas cristalográficos. Os círculos indicam os nós da rede que, quando localizados em faces ou em vértices, são partilhados por outras células unitárias idênticas.

Sistema cristalográfico	Comprimento dos eixos e ângulos entre eles	Rede espacial
Cúbico	Três eixos com o mesmo comprimento, fazendo ângulos rectos $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbica simples Cúbica de corpo centrado Cúbica de faces centradas
Tetragonal	Três eixos fazendo ângulos rectos, tendo dois o mesmo comprimento $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado
Ortorrômbico	Três eixos com comprimentos diferentes, fazendo ângulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrômbica simples Ortorrômbica de corpo centrado Ortorrômbica de bases centradas Ortorrômbica de faces centradas
Romboédrico	Três eixos com o mesmo comprimento, igualmente inclinados $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrica simples
Hexagonal	Dois eixos com o mesmo comprimento, fazendo um ângulo de 120° ; terceiro eixo perpendicular aos outros dois $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal simples
Monoclínico	Três eixos com comprimentos diferentes, um par fazendo um ângulo não recto $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínica simples Monoclínica de bases centradas
Triclínico	Três eixos com comprimentos diferentes, fazendo ângulos diferentes e não sendo nenhum recto $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínica simples

3.4 Principais estruturas cristalinas dos metais

Neste capítulo, abordar-se-ão, em detalhe, as principais estruturas cristalinas dos elementos metálicos. Futuramente, analisar-se-ão as principais estruturas cristalinas iônicas e covalentes, que ocorrem nos materiais cerâmicos. A maior parte dos elementos metálicos (cerca de 90%) cristaliza, ao solidificar, em três estruturas cristalinas compactas: cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 3.3a), cúbica de faces centradas (CFC) (Figura 3.3b) e hexagonal compacta (HC) (Figura 3.3c). A estrutura HC é uma modificação mais densa da estrutura cristalina hexagonal simples representada na Figura 3.2. A maior parte dos metais cristaliza nestas estruturas compactas, porque se liberta energia à medida que os átomos se aproximam uns dos outros e se ligam mais compactamente. Assim, às estruturas mais compactas correspondem arranjos de mais baixa energia, mais estáveis.

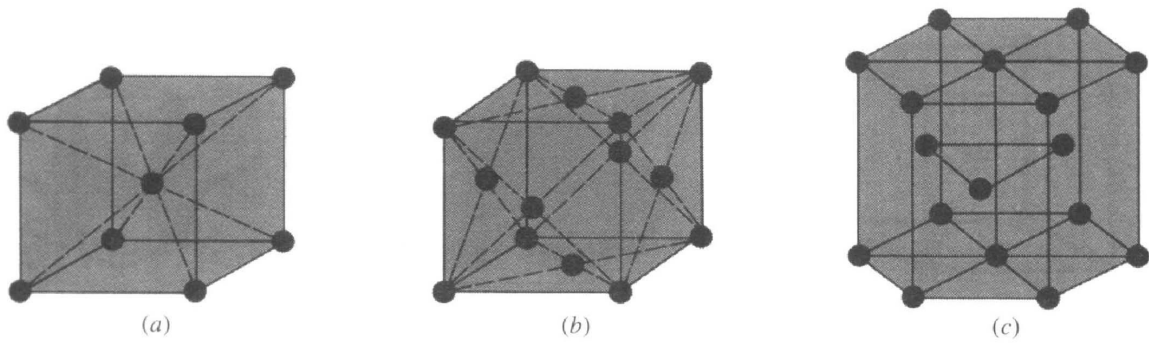


Figura 3.3 - Células unitárias das principais estruturas cristalinas dos metais: (a) cúbica de corpo centrado, (b) cúbica de faces centradas, (c) hexagonal compacta.

O tamanho extremamente pequeno das células unitárias dos metais cristalinos, representadas na Figura 3.3 deve ser realçado. Por exemplo, à temperatura ambiente, o comprimento da aresta da célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado do ferro é $0,287 \times 10^{-9}$ m, ou 0,287 nanômetros (nm). Assim, se as células unitárias do ferro puro se alinharem lado a lado, num milímetro existirão

$$1\text{mm} \times \frac{1 \text{ célula unitária}}{0,287\text{nm} \times 10^{-6} \text{ mm/nm}} = 3,48 \times 10^6 \text{ células unitárias}$$

Examinemos agora em detalhe o arranjo dos átomos nas células unitárias das três principais estruturas cristalinas. Embora seja uma aproximação, consideraremos, nestas estruturas cristalinas, os átomos como sendo esferas rígidas. A distância entre os átomos (distância interatômica) nas estruturas cristalinas pode ser determinada experimentalmente por difração de raios-X. Por exemplo, numa peça de alumínio puro a 20 °C, a distância entre dois átomos de alumínio é 0,2862 nm. Considera-se que o raio do átomo de Alumínio, no Alumínio metálico, é metade da distância interatômica, ou seja, 0,143 nm. Os raios atômicos de alguns metais estão indicados nas Tabelas 3.2 a 3.4.

3.4.1 Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC)

Em primeiro lugar, considerem-se as posições atômicas na célula unitária da estrutura cristalina CCC representada na Figura 3.4a. Nesta célula unitária, os círculos representam as posições onde os átomos estão localizados, estando as suas posições relativas claramente indicadas. Se, nesta célula, se representarem os átomos por esferas rígidas, então a célula unitária aparece conforme representado na Figura 3.4b.

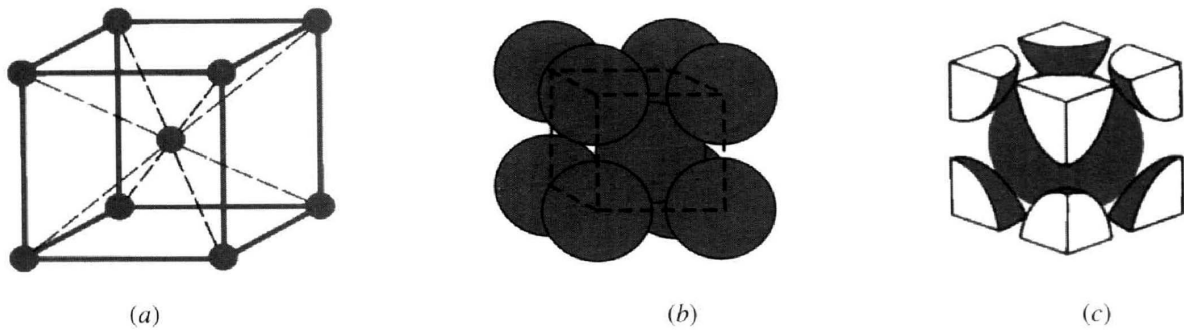


Figura 3.4 - Células unitárias CCC: (a) posições atômicas na célula unitária, (b) célula unitária com esferas rígidas, e (c) célula unitária isolada.

Nesta célula unitária, vemos que o átomo central está rodeado por oito vizinhos mais próximos e diz-se que o número de coordenação é 8. Se isolarmos uma célula unitária com esferas rígidas, obtemos o modelo representado na Figura 3.4c. Cada uma destas células possui o equivalente a dois átomos por célula unitária. No centro da célula unitária, está localizado um átomo completo e, em cada vértice da célula um oitavo de esfera, obtendo-se o equivalente a outro átomo. Assim, existe um total de 1 (no centro) + 8 x 1/8 (nos vértices) = 2 átomos por célula unitária. Na célula unitária CCC, os átomos tocam-se segundo a diagonal do cubo, conforme indicado na Figura 3.5, pelo que a relação entre o comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R é

$$\sqrt{3}a = 4R \quad \text{ou} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (3.1)$$

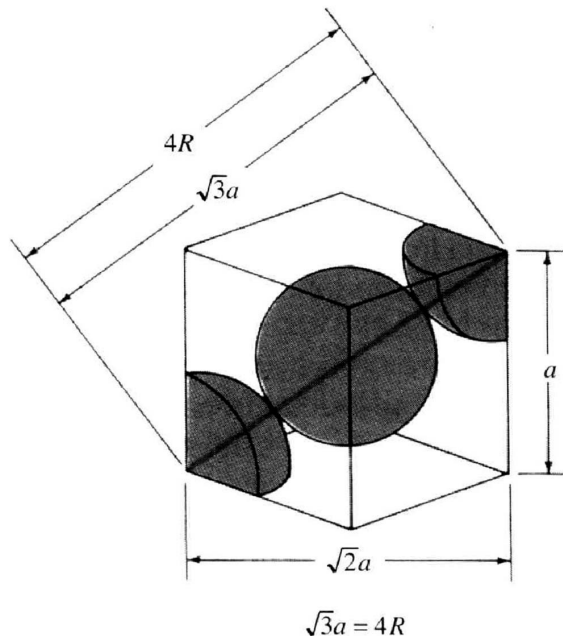


Figura 3.5 - Célula unitária CCC mostrando a relação entre o parâmetro de rede a e o raio atômico R .

Exemplo 1: Mostre que para a estrutura cúbica de corpo centrado, o comprimento da aresta da célula unitária “a” e raio atômico “R” estão relacionados através da expressão $a = (4 \cdot R) / (\sqrt{3})^{1/2}$.

Se os átomos da célula unitária CCC forem considerados como esferas rígidas, pode calcular-se um fator de compactação atômica (FCA) usando a equação

$$\text{Fator de empacotamento atômico (FEA)} = \frac{\text{volume dos átomos na célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}} \quad (3.2)$$

$$\text{FEA} = \frac{2 \times \left(\frac{4\pi \times R^3}{3} \right)}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3} \times 100\% = 68\%$$

Isto significa que 68 % do volume da célula unitária CCC está ocupado pelos átomos e os restantes 32 % é espaço vazio. A estrutura cristalina CCC não é uma estrutura compacta, já que os átomos poderiam ser empilhados mais próximos uns dos outros. À temperatura ambiente, muitos metais tais como o ferro, o cromo, o tungstênio, o molibdênio e o vanádio apresentam estrutura cristalina CCC. Na Tabela 3.2, indicam-se os parâmetros de rede e os raios atômicos de alguns metais CCC.

Tabela 3.2 - Alguns metais com estrutura cristalina CCC à temperatura ambiente (20 °C) e respectivos parâmetros de rede e raios atômicos.

Metal	Parâmetro de rede a (nm)	Raio atômico R* (nm)
Cromo	0,289	0,125
Ferro	0,287	0,124
molibdenio	0,315	0,136
Potássio	0,533	0,231
Sódio	0,429	0,186
Tântalo	0,330	0,143
Tungstênio	0,316	0,137
Vanádio	0,304	0,132

* Calculado a partir do parâmetro de rede, usando $R = \sqrt{3}a / 4$.

Exemplo 2: Calcular o raio atômico do Tântalo, dado que possui uma estrutura cristalina BCC, densidade de $16,6 \text{ g/cm}^3$, e um peso atômico de $180,9 \text{ g/mol}$.

$$\rho = \frac{n \cdot A}{V_C \cdot N_A} \Rightarrow V_C = \left(\frac{4 \cdot R}{\sqrt{3}} \right)^3 = \frac{n \cdot A}{V_C \cdot \rho} \Rightarrow \frac{64 \cdot R^3}{3 \cdot \sqrt{3}} = \frac{2 \cdot 180,9}{16,6 \cdot 10^6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$\Rightarrow R^3 = 2,94 \cdot 10^{30} \Rightarrow R \approx 0,1432 \text{ nm}$$

Exemplo 3: Calcule o raio de um átomo de paládio dado que o Pd possui uma estrutura cristalina CFC e uma densidade de $12,0 \text{ g/cm}^3$, e um peso atômico de $180,9 \text{ g/mol}$.

$$\rho = \frac{n \times A}{V_c \cdot N_A} \quad (3.3)$$

$$(2R\sqrt{2})^3 = \frac{4 \times 106,4}{12 \times 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$R^3 = \frac{4 \times 106,4}{12 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 8 \times 2\sqrt{2}}$$

$$R = 1,376 \cdot 10^{-8}$$

$$R = 0,1376 \text{ nm}$$

3.4.2 Estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC)

Consideremos, em seguida, a célula unitária da rede CFC representada na Figura 3.6a. Nesta célula unitária, existe um nó da rede em cada vértice do cubo e um nó no centro de cada uma das faces do cubo. O modelo de esferas rígidas da Figura 3.6b indica que, na estrutura cristalina CFC, os átomos estão empilhados da maneira mais compacta possível. O FCA (ou FEA) desta estrutura compacta é 0,74, comparado com o valor 0,68 da estrutura CCC, a qual não é compacta.

A célula unitária CFC, conforme representado na Figura 3.6c, possui o equivalente a quatro átomos por célula unitária. Aos oito octantes dos vértices corresponde um átomo ($8 \times 1/8 = 1$), e os seis meios-átomos nas faces do cubo contribuem com outros três átomos, fazendo um total de quatro átomos por célula unitária.

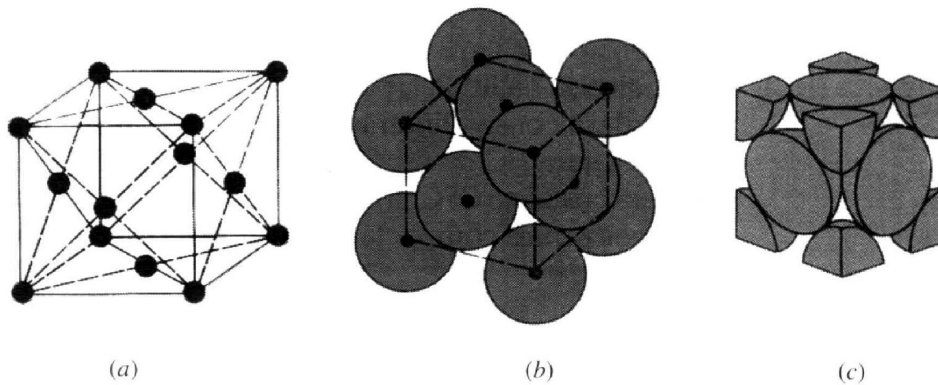


Figura 3.6 - Células unitárias CFC: (a) posições atômicas na célula unitária, (b) célula unitária com esferas rígidas, e (c) célula unitária isolada.

Na célula unitária CFC, os átomos tocam-se segundo as diagonais das faces do cubo, conforme se mostra na Figura 3.6, pelo que a relação entre o comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R é

$$\sqrt{2}a = 4R \quad \text{ou} \quad a = \frac{4R}{\sqrt{2}} \quad (3.3)$$

O FCA da estrutura cristalina CFC é 0,74, que é superior ao valor 0,68 obtido para o fator de compactação atômica da estrutura CCC. O FCA de 0,74 é o do empilhamento mais compacto possível de "átomos esféricos". Muitos metais, tais como o alumínio, o cobre, o chumbo, o níquel e o ferro à temperaturas elevadas (de

912 a 1394 °C), cristalizam com estrutura cristalina CFC. Na Tabela 3.3, indicam-se os parâmetros de rede e raios atômicos de alguns metais CFC.

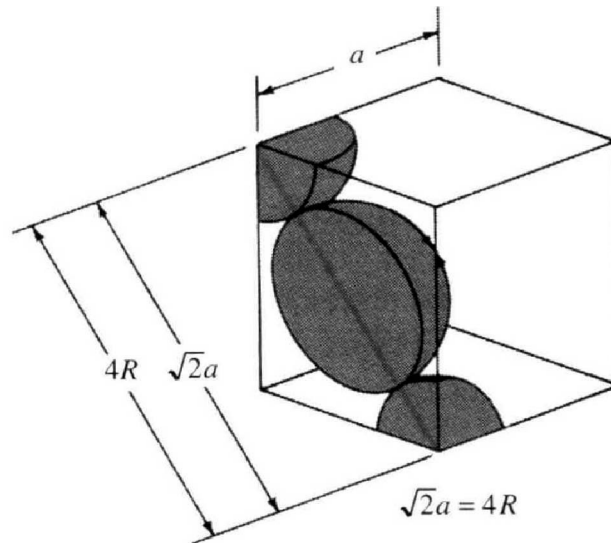


Figura 3.7 - Célula unitária CFC mostrando a relação entre o parâmetro de rede a e o raio atômico R . Dado que os átomos se tocam segundo as diagonais das faces, tem-se $\sqrt{2}a = 4R$.

Tabela 3.3 - Alguns metais com estrutura cristalina CFC à temperatura ambiente (20 °C) e respectivos parâmetros de rede, raios atômicos e razão c/a .

Metal	Parâmetro de rede a (nm)	Raio atômico R^* (nm)
Alumínio	0,405	0,143
Cobre	0,3615	0,128
Ouro	0,408	0,144
Chumbo	0,495	0,175
Níquel	0,352	0,125
Platina	0,393	0,139
Prata	0,409	0,144

* Calculado a partir do parâmetro de rede, usando $R = \sqrt{2}a / 4$.

Exemplo 4: a) Se o raio atômico do alumínio é de 0,143 nm. Calcule o volume de sua célula unitária em metros cúbicos. b) Repita o problema para o chumbo se o raio atômico do chumbo é de 0,175 nm.

Resposta: Sabendo que tanto o alumínio (Al) quanto o chumbo (Pb) são estruturas CFC, então:

- Para o alumínio: $\sqrt{2}a = 4R$

$$a = 4 \cdot 0,143 \cdot 10^{-9} / \sqrt{2}$$

$$a = 4,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Sabe-se também que $V_c = a^3$, então:

$$V_c = (4,04 \cdot 10^{-10})^3$$

$$V_c = 6,6167 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

- Para o chumbo:

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

$$a = 4 \cdot 0,175 \cdot 10^{-9} / \sqrt{2}$$

$$a = 4,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$V_c = (4,94 \cdot 10^{-10})^3$$

$$V_c = 1,2126 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

3.4.3 Estrutura cristalina hexagonal compacta (HC)

A terceira estrutura cristalina mais comum nos materiais metálicos é a estrutura HC, representada na Figura 3.8. Os metais não cristalizam com a estrutura hexagonal simples indicada na Tabela 3.1, porque o FCA desta estrutura é demasiado baixo. Os átomos podem conseguir uma energia mais baixa e um estado mais estável, formando a estrutura HC da Figura 3.8. O FCA da estrutura cristalina HC é 0,74, igual ao da estrutura cristalina CFC, já que, em ambas as estruturas, os átomos estão empilhados da maneira mais compacta possível. Quer na estrutura cristalina HC, quer na estrutura cristalina CFC, cada átomo está rodeado de 12 outros átomos, e, por conseguinte, ambas as estruturas têm um número de coordenação 12. Na Figura 3.8c, está representada uma célula unitária HC isolada, à qual correspondem seis átomos. Conforme indicado pelas posições atômicas representadas na Figura 3.8a, na camada intermédia existem três átomos que formam um triângulo. Existem seis sextos de átomo, quer na camada superior quer na inferior, perfazendo o equivalente a mais dois átomos ($2 \times 6 \times 1/6 = 2$).

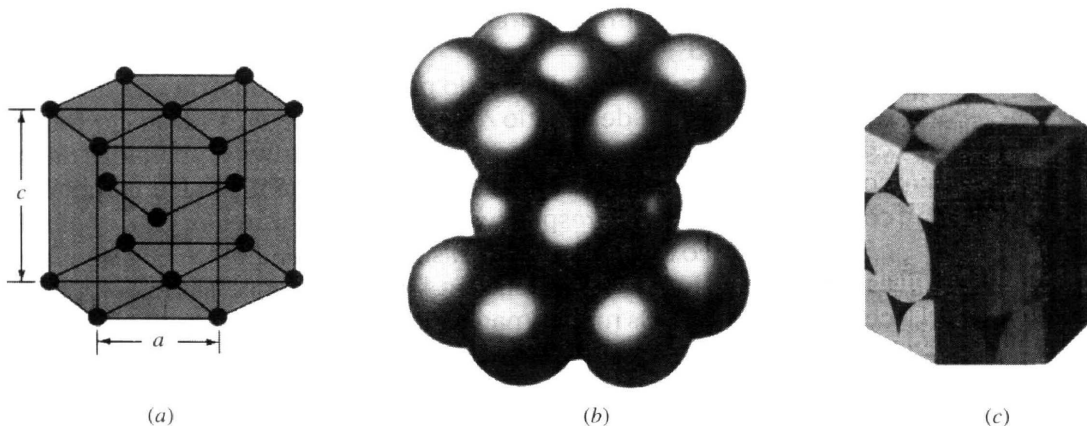


Figura 3.8 - Células unitárias HC: (a) posições atômicas na célula unitária, (b) célula unitária com esferas rígidas, e (c) célula unitária isolada.

Finalmente, existe meio átomo no centro das camadas superior e inferior, perfazendo o equivalente a mais um átomo. Assim, o número total de átomos na célula unitária da estrutura cristalina HC é $3 + 2 + 1 = 6$.

O quociente entre a altura c do prisma hexagonal da estrutura cristalina HC e a aresta da base “ a ” é designado razão c/a (Figura 3.8a). A razão c/a de uma estrutura cristalina HC ideal, constituída por esferas uniformes empilhadas da maneira mais compacta possível, é 1,633. Na Tabela 3.4, indicam-se alguns metais importantes com estrutura HC e os respectivos valores da razão c/a . Dos metais indicados, o cádmio e o zinco têm valores de c/a superiores ao ideal, o que significa que, nestas estruturas, os átomos se encontram ligeiramente alongados segundo o eixo c da célula unitária HC. Os metais magnésio, cobalto, zircônio, titânio e berílio têm valores de c/a inferiores ao ideal. Por conseguinte, nestes metais, os átomos estão ligeiramente comprimidos na direção do eixo c . Os metais HC indicados na Tabela 3.4 apresentam, portanto, um certo desvio em relação ao modelo ideal de esferas rígidas.

Tabela 3.4 - Alguns metais com estrutura cristalina HC à temperatura ambiente (20 °C) e respectivos parâmetros de rede e raios atômicos.

Metal	Parâmetro de rede (nm)		Raio atômico R (nm)	Razão c/a	Desvio da idealidade (%)
	a	c			
Cádmio	0,2973	0,5618	0,149	1,890	+15,7
Zinco	0,2665	0,4947	0,133	1,856	+13,6
HC ideal				1,633	0
Magnésio	0,3209	0,5209	0,160	1,623	-0,66
Cobalto	0,2507	0,4069	0,125	1,623	-0,66
Zircônio	0,3231	0,5148	0,160	1,593	-2,45
Titânio	0,2950	0,4683	0,147	1,587	-2,81
Berílio	0,2286	0,3584	0,113	1,568	-3,98

Exemplo 5: Calcule o volume da célula unitária da estrutura cristalina do zinco, utilizando os seguintes dados: o zinco puro tem estrutura cristalina HC, com os parâmetros de rede $a = 0,2665$ nm e $c = 0,4947$ nm.

Resolução: O volume da célula unitária HC do zinco pode ser obtido multiplicando a área da base pela altura da célula unitária (Figura 3.9). A área da base da célula unitária é a área ABDEFG da Figura 3.9a e b. Esta área total é igual à área de seis triângulos equiláteros de área ABC, conforme está representado na Figura 3.9b.

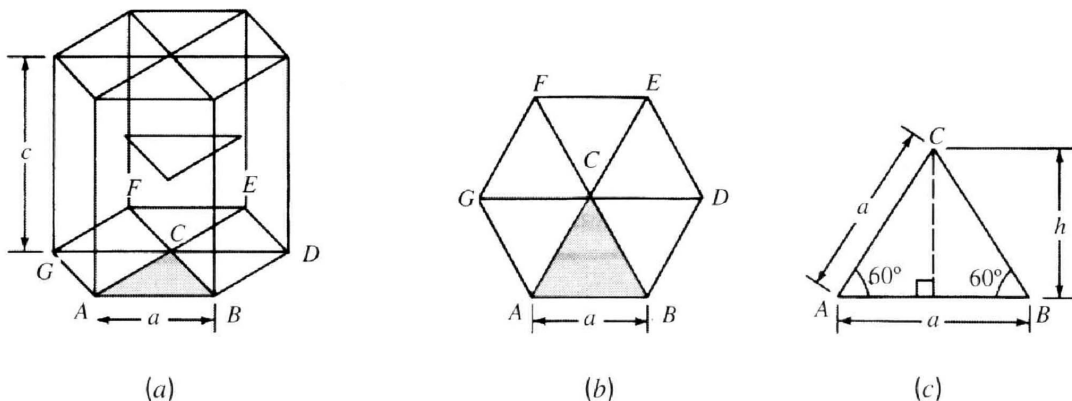


Figura 3.9 - Esquemas para determinação do volume da célula unitária HC. (a) Célula unitária HC. (b) Base da célula unitária HC. (c) Triângulo ABC removido da base da célula unitária.

A partir da Figura 3.9c, temos:

$$\text{Área do triângulo ABC} = \frac{1}{2} (\text{base}) (\text{altura}) = \frac{1}{2} (a) (a \sin 60^\circ) = \frac{1}{2} a^2 \sin 60^\circ$$

A partir da Figura 3.9b, temos:

$$\text{Área total da base HC} = (6) \left(\frac{1}{2} a^2 \sin 60^\circ \right) = 3 a^2 \sin 60^\circ$$

A partir da Figura 3.9a, temos:

$$\text{Volume da célula unitária HC do zinco} = (3 a^2 \sin 60^\circ) (c) = (3) (0,2665 \text{ nm})^2 (0,8660) (0,4947 \text{ nm}) = 0,0913 \text{ nm}^3$$

3.4.4 Alotropia e polimorfismo

Muitos elementos e compostos existem em mais de uma forma cristalina, em diferentes condições de temperatura e pressão. Este fenômeno é designado por polimorfismo ou alotropia. Quando o sólido é uma substância composta a

denominação é polimorfismo e, portanto, alotropia é a mudança de estrutura cristalina para um elemento puro. Estas mudanças de estrutura geralmente ocorrem em função de variações de temperatura e pressão.

À pressão atmosférica, muitos metais com importância industrial, tais como o ferro, o titânio e o cobalto, sofrem transformações alotrópicas a temperaturas elevadas. Na Tabela 3.5, indicam-se alguns metais que apresentam transformações alotrópicas, assim como as variações de estrutura que ocorrem.

Tabela 3.5 - Formas cristalinas alotrópicas de alguns metais.

Metal	Estrutura cristalina à temperatura ambiente	A outras temperaturas
Ca	CFC	CCC (> 447 °C)
Co	HC	CFC (> 427 °C)
Hf	HC	CCC (> 1742 °C)
Fe	CCC	CFC (912-1394 °C) CCC (> 1394 °C)
Li	CCC	HC (< -193 °C)
Na	CCC	HC (< -233 °C)
Tl	HC	CCC (> 234 °C)
Ti	HC	CCC (> 883 °C)
Y	HC	CCC (> 1481 °C)
Zr	HC	CCC (> 872 °C)

Exemplo de alotropia: Entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão (1539 °C), o ferro apresenta quer estrutura cristalina CCC, quer estrutura cristalina CFC, conforme se mostra na Figura 3.10. O ferro alfa (α) existe desde -273 até 912 °C e tem estrutura cristalina CCC. O ferro gama (γ) existe desde 912 até 1394 °C e tem estrutura cristalina CFC. O ferro delta (δ) existe de 1394 a 1539 °C, que é o ponto de fusão do ferro. A estrutura cristalina do ferro delta (δ) também é CCC, mas o parâmetro de rede é maior do que o do ferro alfa.

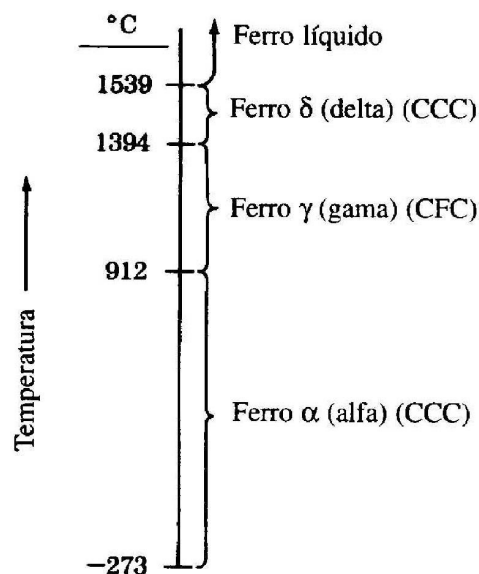


Figura 3.10 - Formas cristalinas alotrópicas do ferro, em função da temperatura, à pressão atmosférica.

Desta característica do ferro decorre a possibilidade de alterar suas propriedades mediante tratamentos térmicos (veremos adiante que a estrutura CCC tem menos direções compactas que a CFC; ou seja, ela é menos dúctil do que a estrutura CFC). Assim com o aquecimento, levando o ferro α (CCC) à ferro γ (CFC) o mesmo torna-se mais maleável.

Outro exemplo de alotropia é o que ocorre com o carbono. No diamante cada átomo de carbono está ligado covalentemente à 4 outros, localizados nos vértices de um tetraedro regular. O comprimento da ligação C-C é de 1,54 angstrom, e a energia de ligação é de 355 kJ/mol. Já no grafite, os átomos formam camadas planares no interior das quais adotam um arranjo hexagonal. A distância entre planos é de 3,40 angstrom e os planos estão ligados por meio de ligações de Van de Waals, e a energia de ligação é de apenas 2,9 kJ/mol. O grafite apresenta excelentes propriedades de lubrificação e alta condutividade elétrica na direção paralela às folhas hexagonais.

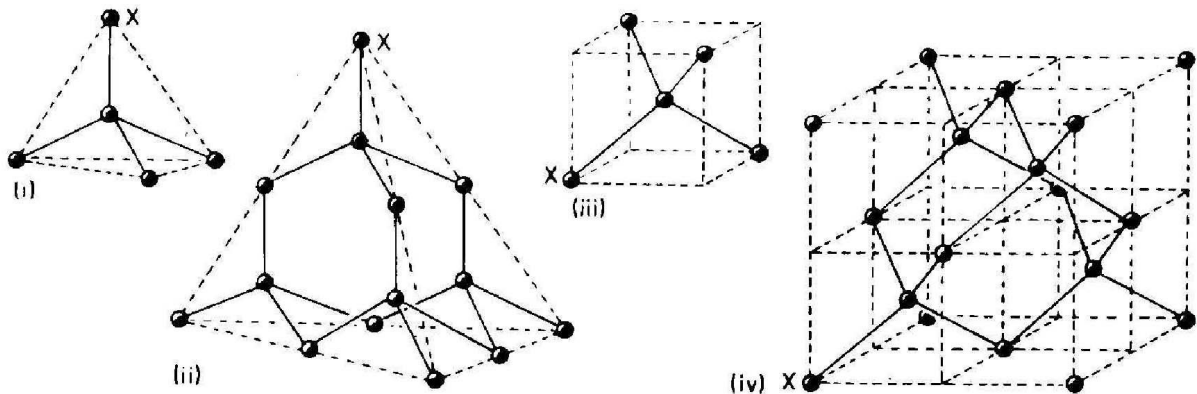


Figura 3.11 - Estrutura cristalina do diamante. (i) Célula unitária, indicando que o carbono, nesta estrutura, tem o número de coordenação igual a 4; (iii) e (iv) mostram como a estrutura do diamante pode ser considerada cúbica. Notar que em (ii), nem todos os elétrons de valência foram compartilhados, para os átomos da “borda” do cristal. Na prática, porém, é evidente que a estrutura é contínua. (X representa, em cada caso, o mesmo átomo do sistema).

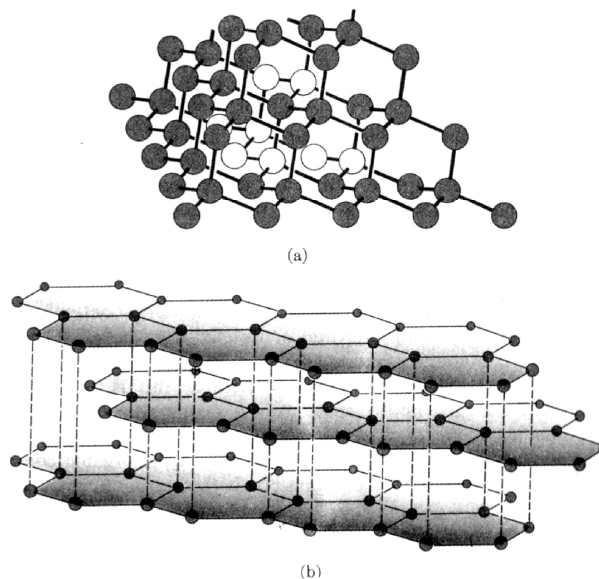


Figura 3.12 - Arranjo de átomos (a) no diamante e (b) na grafite.

Exemplo 6: Calcule a variação de volume teórica, que acompanha a transformação polimórfica do ferro puro da estrutura cristalina CFC para a estrutura cristalina CCC. Considere o modelo atômico de esferas rígidas e suponha que não ocorre variação de volume atômico antes e após a transformação.

Resolução: Na célula unitária da estrutura cristalina CFC, os átomos tocam-se segundo as diagonais das faces da célula unitária, portanto

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

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (\text{multiplica e divide por } 2 \text{ a})$$

$$2 \cdot 2 \frac{a^2}{2} = (4R)^2$$

$$\text{ou } a = 2R\sqrt{2}$$

Na célula unitária da estrutura cristalina CCC, os átomos tocam-se ao longo das diagonais da célula unitária, portanto

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

Já que existem quatro átomos por célula unitária, o volume por átomo na rede cristalina CFC é

$$V_{CFC} = \frac{a^3}{4} = \left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3 \left(\frac{1}{4}\right) = 5,66R^3$$

Já que existem dois átomos por célula unitária, o volume por átomo na rede cristalina CCC é

$$V_{CCC} = \frac{a^3}{2} = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right) = 6,16R^3$$

Admitindo que não há variação do raio atômico, a variação de volume associada à transformação da estrutura cristalina de CFC para CCC é

$$\frac{\Delta V}{V_{CFC}} = \frac{V_{CCC} - V_{CFC}}{V_{CFC}} = \left(\frac{6,16R^3 - 5,66R^3}{5,66R^3}\right) 100\% = +8,8\%$$

3.5 Referências bibliográficas do capítulo

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

MILLER, F. M. **Chemistry**: structure and dynamics. McGraw-Hill, 1984.

MOFFATT, W. G.; PEARSALL, G. W.; WULLF, J. **The structure and properties of materials**. Wiley, 1964. V. 1.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. São Paulo: Hemus, 1997.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

Exercícios

- Para os arranjos cristalinos cúbico simples, cúbico de corpo centrado e estrutura cúbica de face centrada responda:
 - Nº de átomos por cela unitária
 - Fator de empacotamento atômico
 - Desenhe a célula primitiva
 - Plano mais compacto

e) Faça uma lista dos pontos de rede para a estrutura FCC. Faça a mesma lista para a estrutura ortorrômbica centrada nas faces (FCO).
- Para os arranjos cristalinos cúbico simples, cúbico de corpo centrado e estrutura cúbica de face centrada responda:
 - Nº de átomos por cela unitária
 - Fator de empacotamento atômico
 - Desenhe a célula primitiva
 - Plano mais compacto
- À temperatura ambiente o alumínio (Al) apresenta estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) e o seu raio atômico é 0,143 nm. A massa atômica do Al é 26,98 g/mol.
 - Faça um esboço da célula estrutural do Al à temperatura ambiente. Calcule o valor do parâmetro da rede a do Al.
 - Calcule a densidade teórica do Al.
- Procure outros casos de polimorfismo no Kingery.
- Qual é a diferença entre estrutura atômica e estrutura cristalina?
- Qual é a diferença entre uma estrutura cristalina e um sistema cristalino?
- Se o raio atômico do Alumínio é de 0,143 nm. Calcule o volume de sua célula unitária em metros cúbicos.
 - Repita o problema para o chumbo se o raio atômico do chumbo é de 0,175 nm.
- O Molibdênio possui uma estrutura cristalina CCC, um raio atômico de 0,1363 nm, e um peso atômico de 95,94 g/mol. Calcule e compare a sua densidade com o valor experimental encontrado no apêndice B do Callister (1997).
- Calcule o raio de um átomo de paládio dado que o Pd possui uma estrutura cristalina CFCm uma densidade de $12,0 \text{ g/cm}^3$, e um peso atômico de 180,9 g/mol.
- Calcular o raio atômico do Tântalo, dado que possui uma estrutura cristalina BCC, densidade de $16,6 \text{ g/cm}^3$ e um peso atômico de 180,9 g/mol.
- Algum metal hipotético tem estrutura cristalina simples. Se o peso atômico é 70,4 g/mol e o raio atômico é 0,126 nm calcule a densidade.

12. O titânio possui uma célula unitária HC para a qual a razão dos parâmetros de rede $c/a = 1,58$. Se o raio do Ti é igual a $0,1445 \text{ nm}$, calcule a densidade Ti e compare com o valor encontrado na literatura, explique as causas para uma possível diferença.
13. O zinco possui uma estrutura cristalina HC, uma razão c/a de $1,856$ e uma densidade de $7,13 \text{ g/cm}^3$. Calcule o raio atômico para o Zn.
14. Faça uma lista dos pontos de rede para a estrutura FCC. Faça a mesma lista para a estrutura ortorrômbica centrada nas faces (FCO).
15. A indústria automobilística parece finalmente ter acertado na escolha de um novo material para substituir a pesada estrutura de aço dos carros. Trata-se do alumínio um metal com duas boas vantagens: muito mais leve ($\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$) e praticamente imune à corrosão. Calcule a economia em massa de metal resultante para o novo modelo Audi da A2, ao substituir o aço por alumínio. Sabe-se que o A2 pesa 895 kg . Lembre-se que 70% do peso do carro é devido à massa de metal (40% dessa massa corresponde ao peso do motor de ferro fundido). R: $65,74\%$.
16. O óxido de magnésio (MgO) é um cerâmico que apresenta a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl). Os raios iônicos do Mg^{2+} e do O^{2-} são, respectivamente, $0,078 \text{ nm}$ e $0,132 \text{ nm}$. Os pesos atômicos do Mg e do O são, respectivamente, $24,31 \text{ g/mol}$ e $16,00 \text{ g/mol}$.
- Determine o parâmetro da rede (a) do MgO .
 - Calcule o fator de compactidade iônica do MgO .
 - Calcule a densidade teórica do MgO .
17. Uma moeda de “prata” é feita de uma liga com 90% (em peso) de prata (Ag) e 10% (em peso) de cobre (Cu). Sabendo que os pesos atômicos da Ag e do Cu são respectivamente $107,87$ e $63,54$, calcule:
- O peso em gramas de um átomo de Ag:
 - As percentagens atômicas de Ag e de Cu nesta liga.

Propriedades gerais dos materiais. Parte I (Estrutura Cristalina segundo o tipo de Ligação, estruturas BCC, FCC, HCP, Redes de Bravais e posições atômica).

Ver também: 3.26, 3.27, 3.31-33 e 3.40-3.43 de Callister (1997).