



# Introdução a Ciência dos Materiais

## ESTRUTURAS CRISTALINAS

### Parte 3

Professora: Maria Ismenia Sodero

[maria.ismenia@usp.br](mailto:maria.ismenia@usp.br)

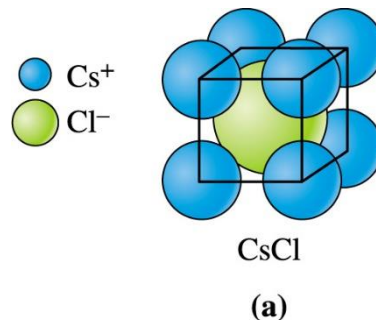


# Estrutura Cristalina de Materiais Iônicos

- Vários materiais cerâmicos contêm uma fração considerável de ligações iônicas entre ânions e cátions. Esses materiais precisam ter estruturas cristalinas que assegurem neutralidade elétrica, mas permitam um empacotamento eficiente de íons de diferentes tamanhos.
- As estruturas cristalinas iônicas podem ser consideradas estruturas compactas de ânions, que formam tetraedros ou octaedros, permitindo que os cátions se encaixem em seus interstícios.
- Balanço de cargas;

## Estrutura do Cloreto de Césio

Possui uma estrutura cubica simples, na qual o interstício cúbico é ocupado pelo Anión  $\text{Cl}^-$

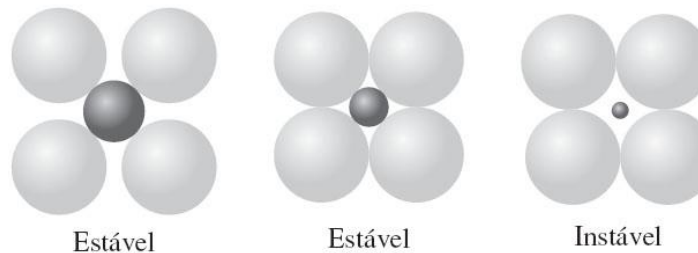




# Características dos íons

Duas características dos íons influenciam na estrutura:

- Magnitude da carga elétrica dos íons:
  - O cristal deve ser eletricamente neutro;
  - A formula química define a quantidade de cátions e ânions.
- Tamanho relativo dos cátions e ânions:
  - Cada cátion prefere ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto possível e vice-versa;
  - **Numero de coordenação**: número de ânions vizinhos mais próximos para um cátion, está relacionado com a razão entre os raios do cátion e do ânion.





# Número de coordenação e razão entre raios

Os átomos ou íons intersticiais cujos raios são ligeiramente maiores que o interstício podem entrar nesse local, forçando ligeiramente os átomos circundantes para os lados.  
Átomos cujos raio são menores do que o raio da cavidade, não se alojam no interstício, porque o íon iria “agitar-se” dentro deste espaço.  
Se o átomo for muito grande, vai preferir um interstício com numero de coordenação maior

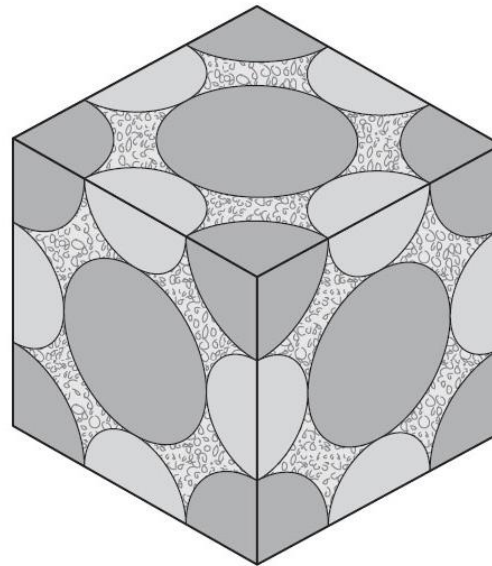
Coordination Number	Location of Interstitial	Radius Ratio	Representation
2	Linear	0–0.155	
3	Center of triangle	0.155–0.225	
4	Center of tetrahedron	0.225–0.414	
6	Center of octahedron	0.414–0.732	
8	Center of cube	0.732–1.000	



# Estruturas Tipo AX

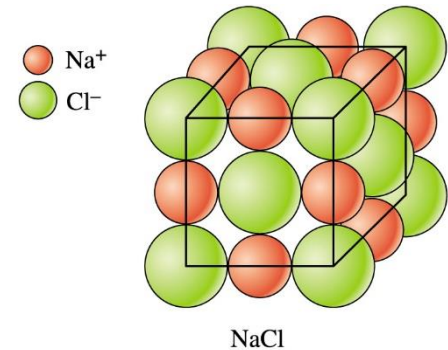
## Estrutura do Cloreto de Sódio

- Números iguais de cátions e de ânions;
- Cada cátion central está circundado por 6 ânions  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NC}=6$ ) – coordenação octaédrica.
- Outros exemplos:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{FeO}$ .



Estrutura cristalina do cloreto de sódio  
 $\text{NaCl}$

(Cor clara) íons de sódio — (raio 0,102 nm)  $\frac{r_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = 0,56$   
(Cor escura) íons de cloreto — (raio 0,181 nm)

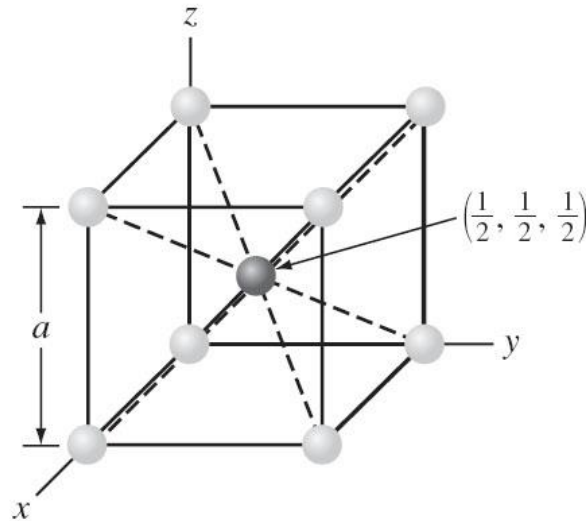


(Octaedro ilustrando a coordenação octaédrica de seis ânions  $\text{Cl}^-$  em torno de um cátion  $\text{Na}^+$ .  
Célula unitária de  $\text{NaCl}$  truncada.

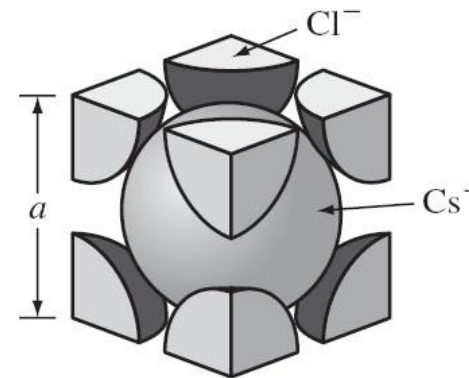
# Estruturas Tipo AX

## Estrutura do Cloreto de Césio

- Números iguais de cátions e de ânions;
- Cada cátion ( $C_s$ ) central está circundado por 8 ânions  $Cl^-$  ( $NC=8$ ) – coordenação cúbica.
- Não é uma estrutura cristalina CCC, pois estão envolvidos íons de dois tipos diferentes.
- Outros exemplos: CsBr, AgMg.



(a)

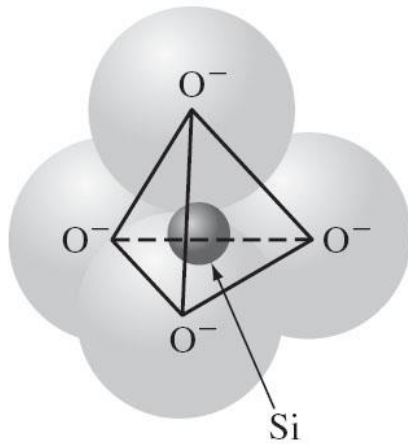


(b)

A célula unitária estrutural cristalina do cloreto de césio ( $CsCl$ ). (a) Célula unitária de posição iônica. (b) Célula unitária de esfera rígida. Nesta estrutura cristalina, oito íons de cloreto circundam um cátion em posição central com coordenação cúbica ( $NC = 8$ ). Nesta célula unitária, há um íon  $Cs^+$  e um íon  $Cl^-$ .

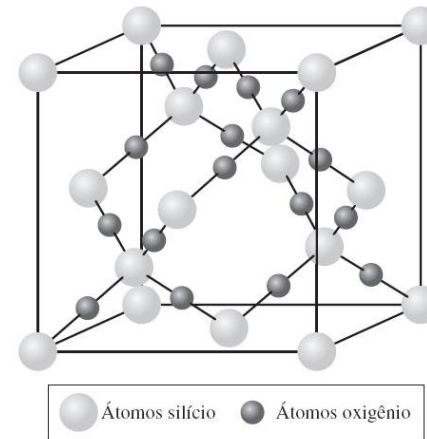


# Cerâmicas a base de silicatos



O arranjo de ligação atômica (iônica) do tetraedro do  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

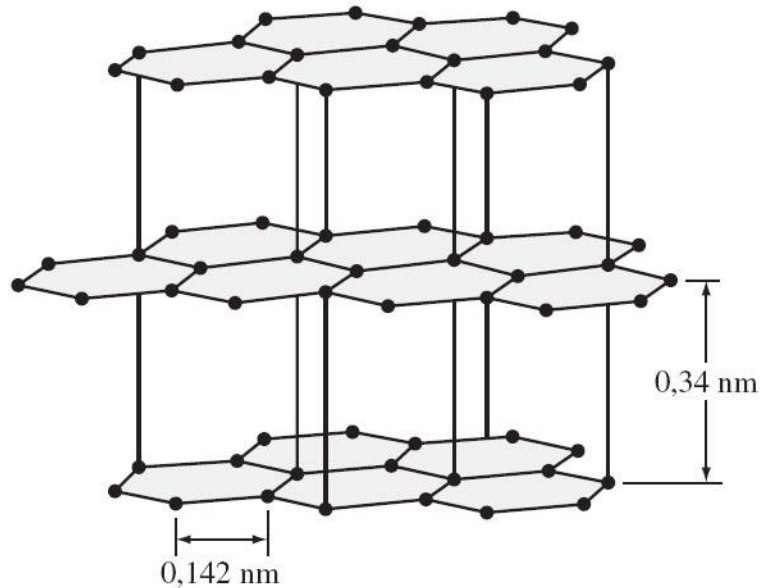
Nesta estrutura, quatro átomos de oxigênio circundam um átomo central de silício. Cada átomo de oxigênio possui um elétron extra, e então uma carga negativa para ligar a outro átomo.



Estrutura da alta **cristobalita**, que é uma forma de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Note que cada átomo de silício é circundado por quatro átomos de oxigênio e que cada átomo de oxigênio forma parte de dois tetraedros  $\text{SiO}_4$ .

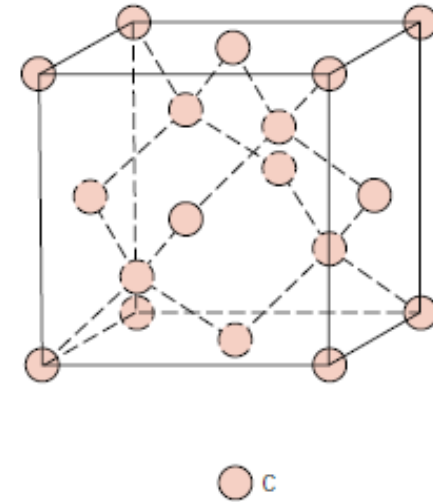
# Carbono alótropos

## Grafita x Diamante



- Anisotrópica = propriedades dependentes da direção;
- Baixa densidade;
- Bom condutor térmico, no plano da base;

A estrutura da grafita cristalina. Composta por átomos de carbono que seguem um arranjo hexagonal, dentro destas camadas, cada átomo de carbono está ligado através de fortes ligações covalentes a três átomos vizinhos coplanares. O quarto elétron de ligação tem uma ligação do tipo van der Waals, entre as camadas.



- O diamante é isotrópico, possui maior densidade ( $3,51\text{g/cm}^3$ ).
- Material natural mais rígido, mais duro e de menor compressibilidade.
- Possui altíssima condutividade térmica, porém valores mínimos de condutividade elétrica;

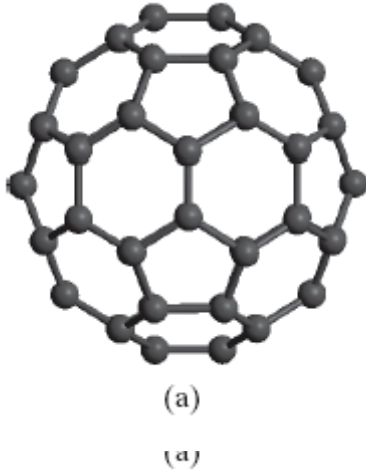
Célula unitária para estrutura cristalina do diamante. Cada átomo de carbono se liga a quatro outros átomos de carbono e essas ligações são totalmente covalentes;





# Carbono

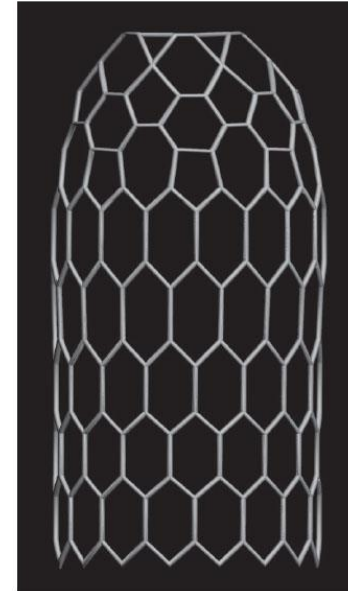
## Fullerenos/nanotubos



Muito semelhante a uma bola de futebol, que é feita de 12 pentágonos e 20 hexágonos;

Em cada ponto de junção, um átomo de carbono é ligado covalentemente a três outros átomos.

A estrutura consiste de 60 átomos de carbono



Um esquema de um nanotubo, que consiste em uma única lâmina de grafite, enrolada na forma de um tubo, e com ambas as extremidades tapadas por hemisférios  $C_{60}$  de fullerenos

São extremamente resistentes e rígidos (módulo de elasticidade são da ordem de  $1\text{TPa}=10^3\text{GPa}$ , além de relativamente dúcteis;

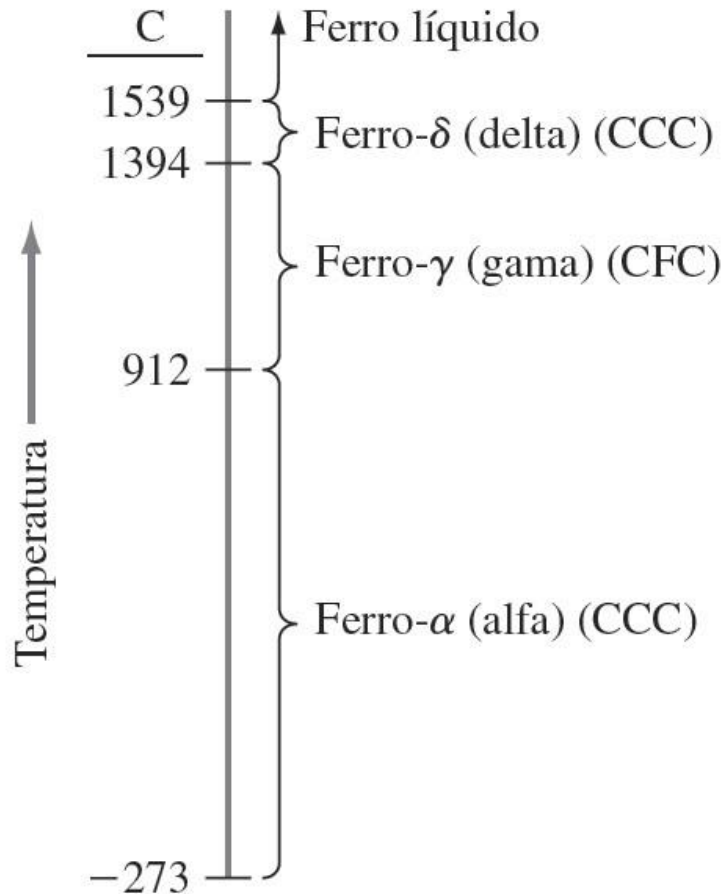
Resistência 20x maior do que os aços mais resistentes

Fibra de carbono = LRT= 7GPa  
Nanotubos = LRT = 45GPa e E=ordem de Tera Pa ( $10^{12}$ )





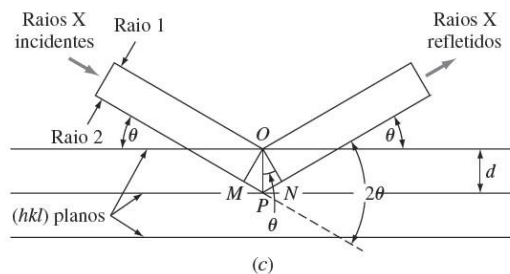
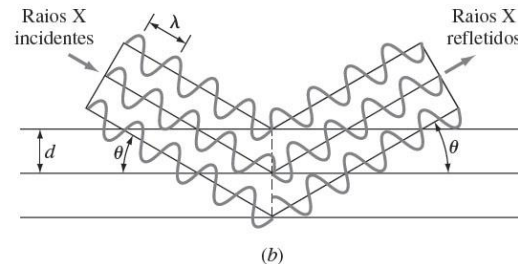
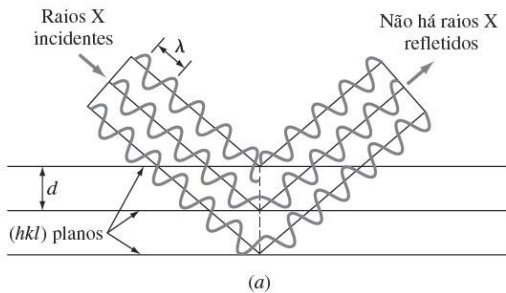
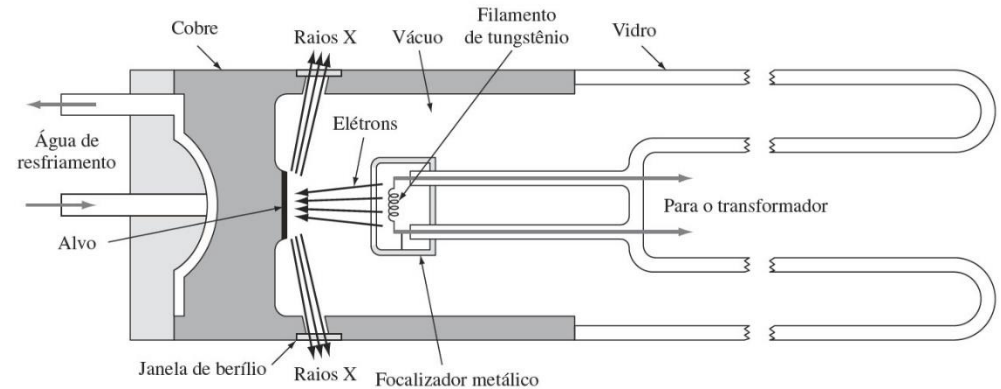
# Alotropia



Metais	Estrutura cristalina em temperatura ambiente	Demais temperaturas
Ca	CFC	CCC (> 447 °C)
Co	HC	CFC (> 427 °C)
Hf	HC	CCC (> 1.742 °C)
Fe	CCC	CFC (912–1.394 °C) CCC (> 1.394 °C)
Li	CCC	HC (> -193 °C)
Na	CCC	HC (> -233 °C)
Tl	HC	CCC (> 234 °C)
Ti	HC	CCC (> 883 °C)
Y	HC	CCC (> 1.481 °C)
Zr	HC	CCC (> 872 °C)

# Determinação de estruturas cristalinas

Esquema da seção longitudinal de uma ampola de raio X de filamento.



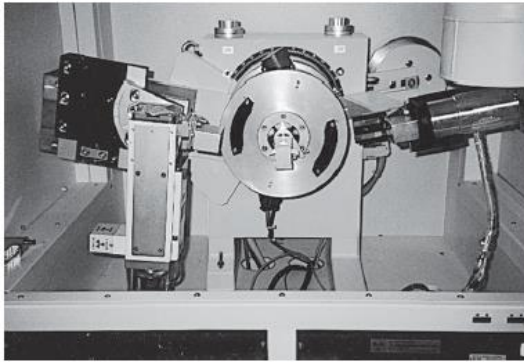
## O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO

Reflexão de um feixe de raios X pelos planos  $(hkl)$  de um cristal (a) Se o ângulo de incidência for arbitrário, não se produz feixe refletido; (b) Para o ângulo de Bragg  $\theta$ , os raios refletidos estão em fase e se reforçam uns aos outros; (c) O mesmo que (b), exceto que se omitiu a representação das ondas.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



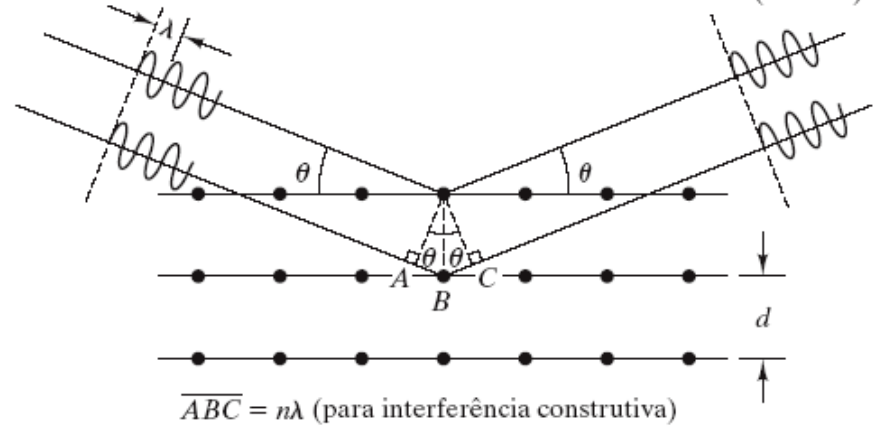
# Análise de estruturas por difração de raios X



(a)

Feixe de raios X incidente (em fase)

Feixe difratado (em fase)

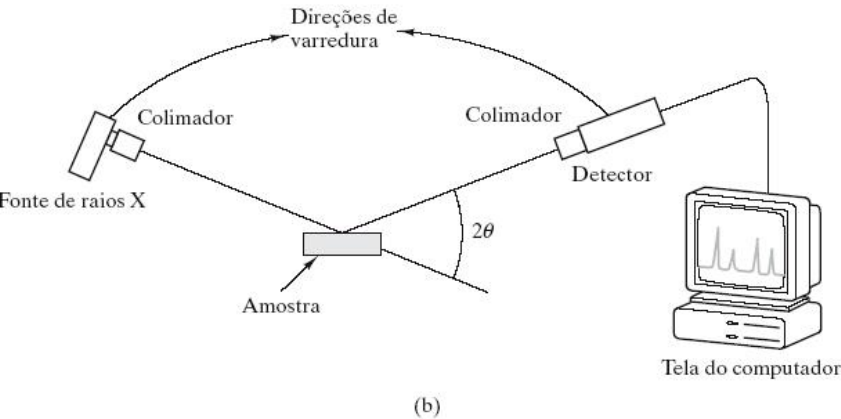


**LEI DE BRAGG**

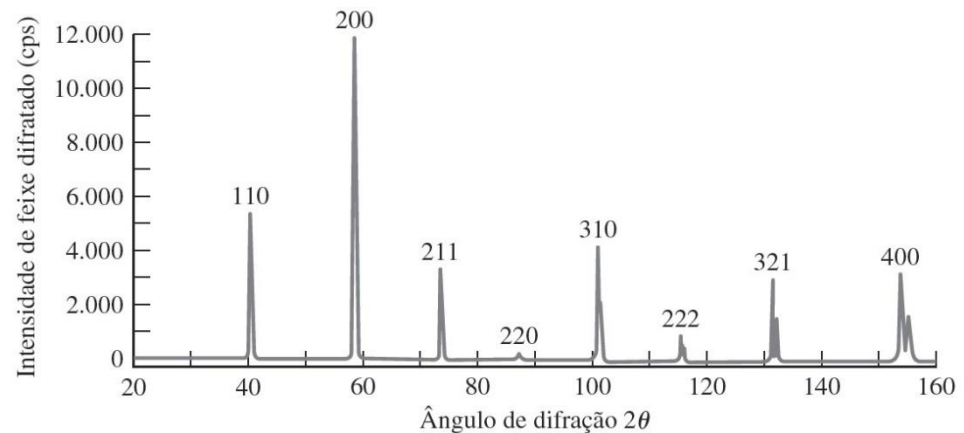
$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$

Portanto

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

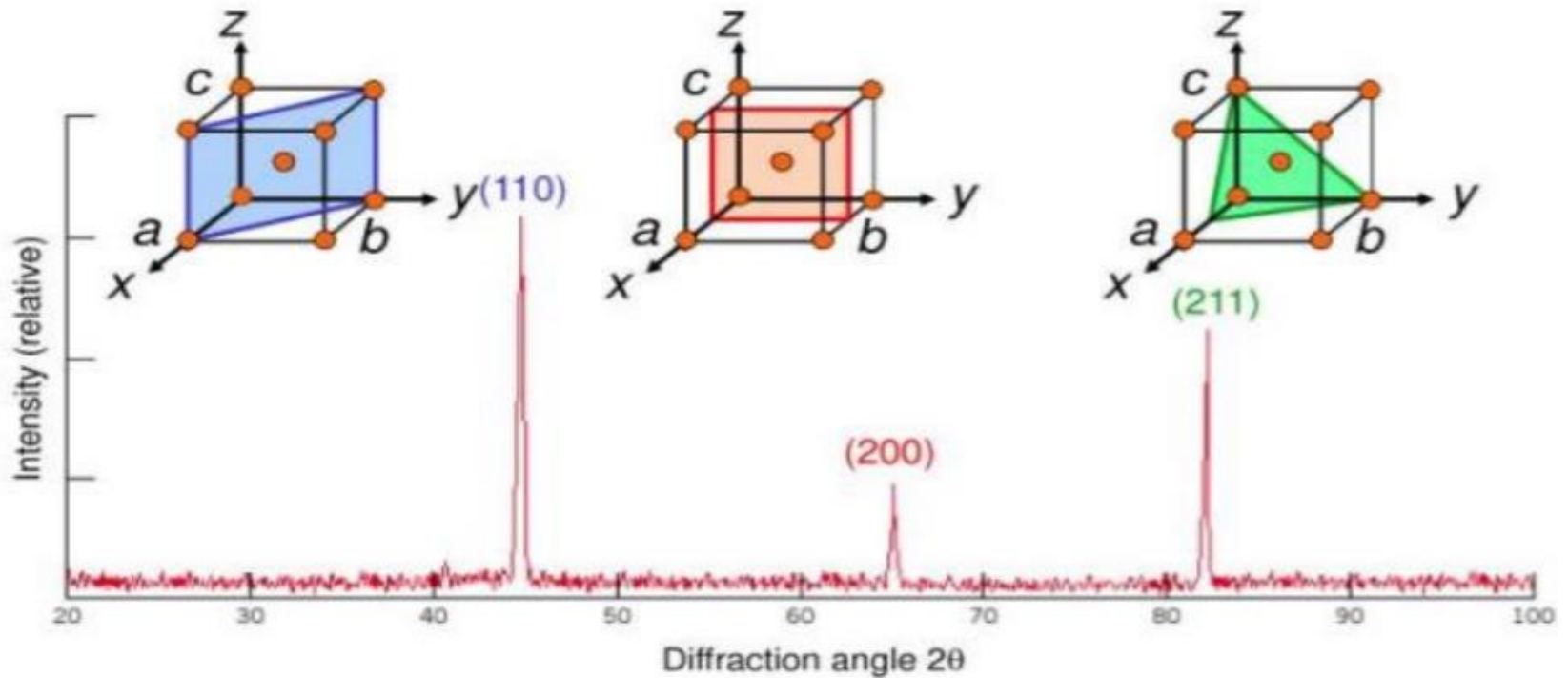


(b)





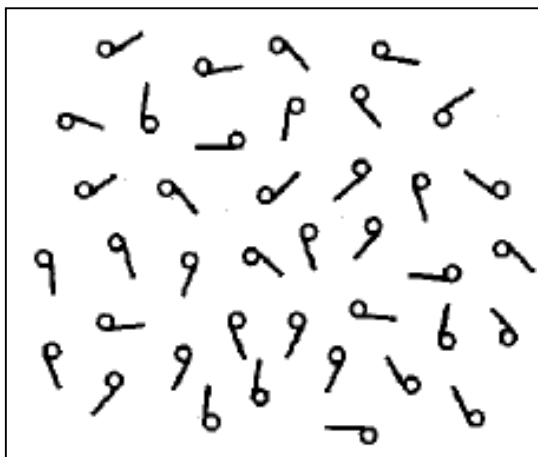
# EXEMPLO



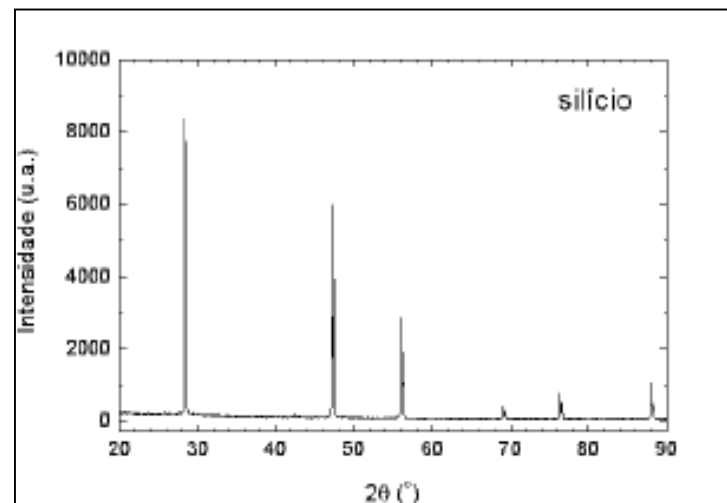
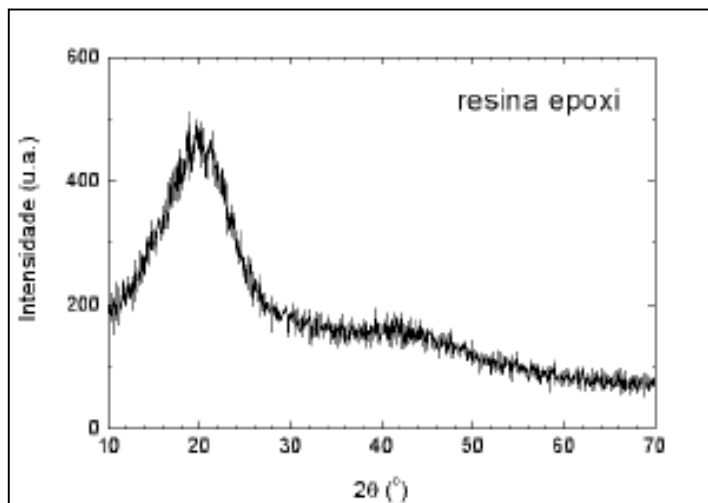
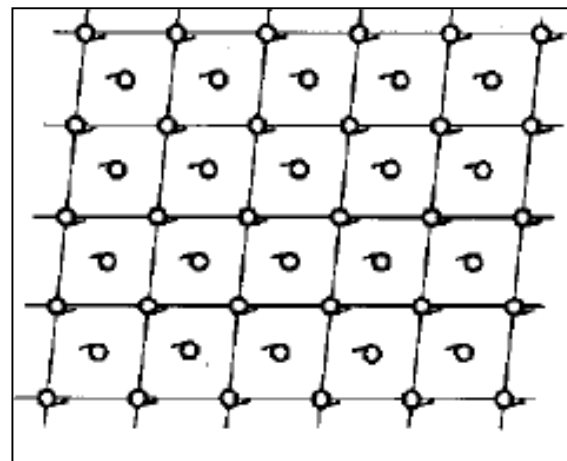
Difratograma para uma amostra policristalina de ferro  $\alpha$



Amorfo



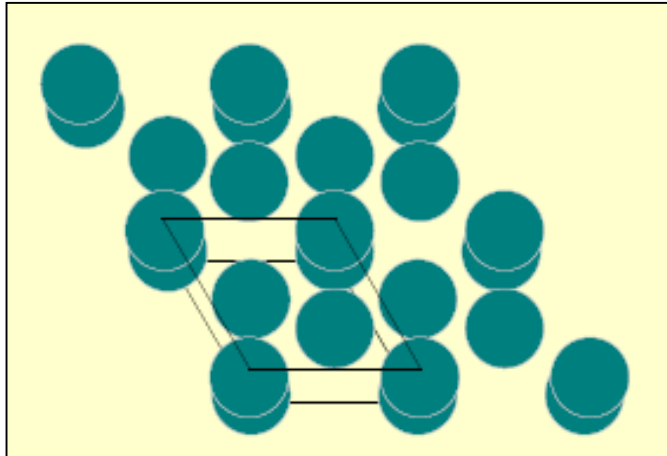
Cristalino





# Carbono

grafite



diamante

