



Introdução a Engenharia e Ciência dos Materiais

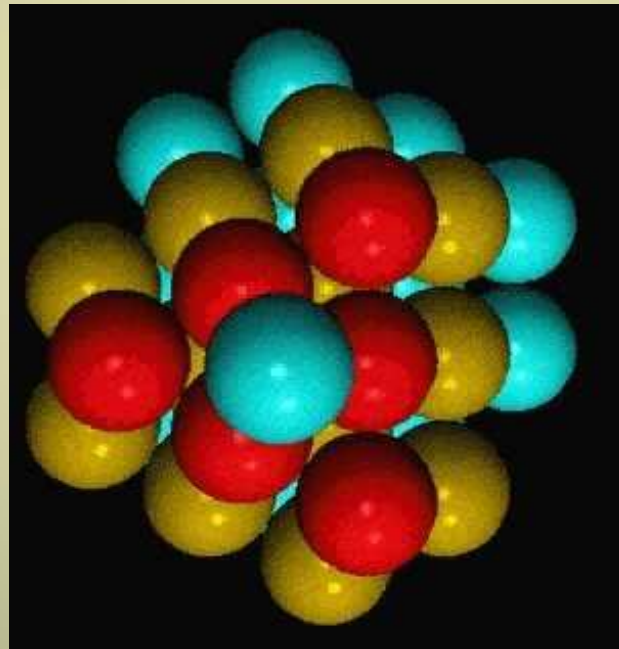


Estrutura Cristalina

Prof. Vera L Arantes

2020

ESTRUTURA CRISTALINA



ARRANJO ATÔMICO

Por que estudar?

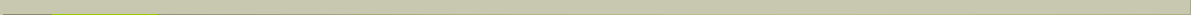
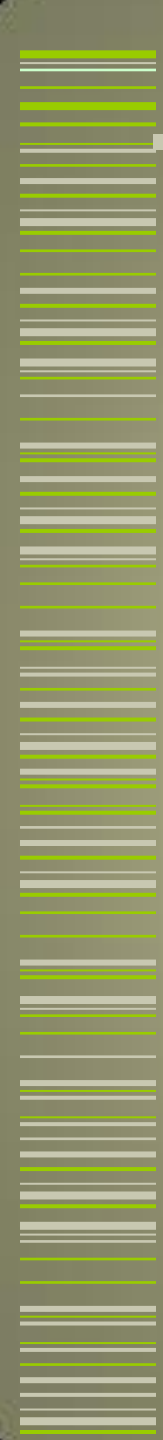
- As propriedades de alguns materiais estão diretamente associadas à sua estrutura cristalina (ex: magnésio e berílio puros, que têm a mesma estrutura, se deformam muito menos que ouro e prata que têm outra estrutura cristalina).
- Materiais cristalinos e não cristalinos de mesma composição apresentam diferenças em suas propriedades (materiais cerâmicos e poliméricos não-cristalinos tendem a ser opticamente transparentes enquanto cristalinos não).

ARRANJO ATÔMICO

- Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem em relação à seus vizinhos.
- **Material cristalino** é aquele no qual os átomos encontram-se ordenados sobre longas distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional chamada rede cristalina
- Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação

ARRANJO ATÔMICO

- Nos *materiais não-cristalinos ou amorfos* não existe ordem de longo alcance na disposição dos átomos
- As propriedades dos materiais sólidos cristalinos depende da estrutura cristalina, ou seja, da maneira na qual os átomos, moléculas ou íons estão arranjados no espaço.
- Há um número grande de diferentes estruturas cristalinas, desde estruturas simples exibidas pelos metais até estruturas mais complexas exibidas pelos cerâmicos e polímeros



As propriedades da célula unitária,
muitas vezes, define as propriedades
do cristal inteiro.

Ex: densidade, estequiometria,
morfologia do cristal.

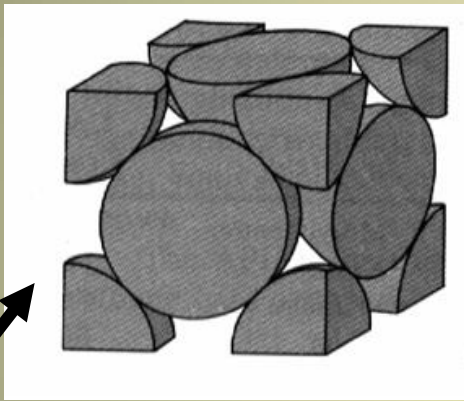
CÉLULA UNITÁRIA

(unidade básica repetitiva da estrutura tridimensional)

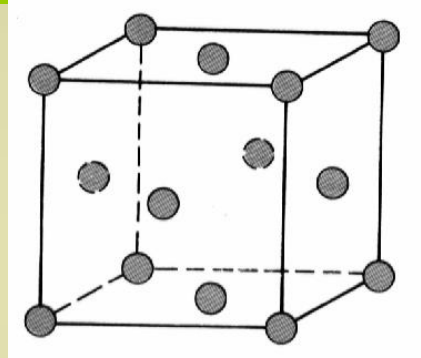
- Consiste em um pequeno grupos de átomos que formam um padrão repetitivo ao longo da estrutura tridimensional.
- As células unitárias para a maioria das estruturas cristalinas são paralelepípedos ou prismas que possuem três conjuntos de faces paralelas.
- A célula unitária é escolhida para representar a simetria de cada estrutura cristalina.

CÉLULA UNITÁRIA

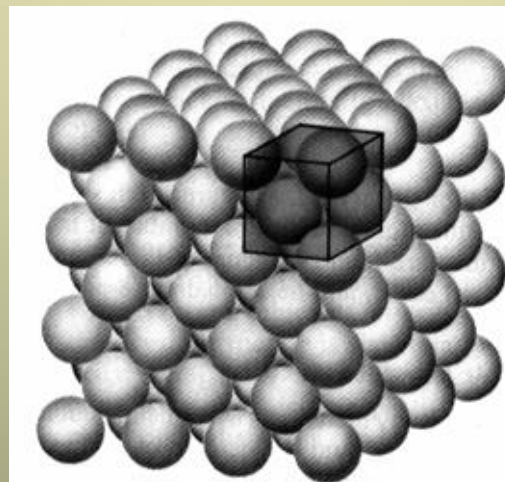
(unidade básica repetitiva da estrutura tridimensional)



Célula unitária representada por esferas rígidas



Célula Unitária de um reticulado cristalino. Os círculos representam as posições ocupadas pelos átomos.



ESTRUTURA CRISTALINA DOS METAIS

- Como a ligação metálica é não-direcional não há restrições quanto ao número e posições dos vizinhos mais próximos.
- Então, a estrutura cristalina dos metais têm geralmente um número grande de vizinhos e alto empacotamento atômico.
- Três são as estruturas cristalinas mais comuns em metais: Cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada e hexagonal compacta.

SISTEMA CÚBICO

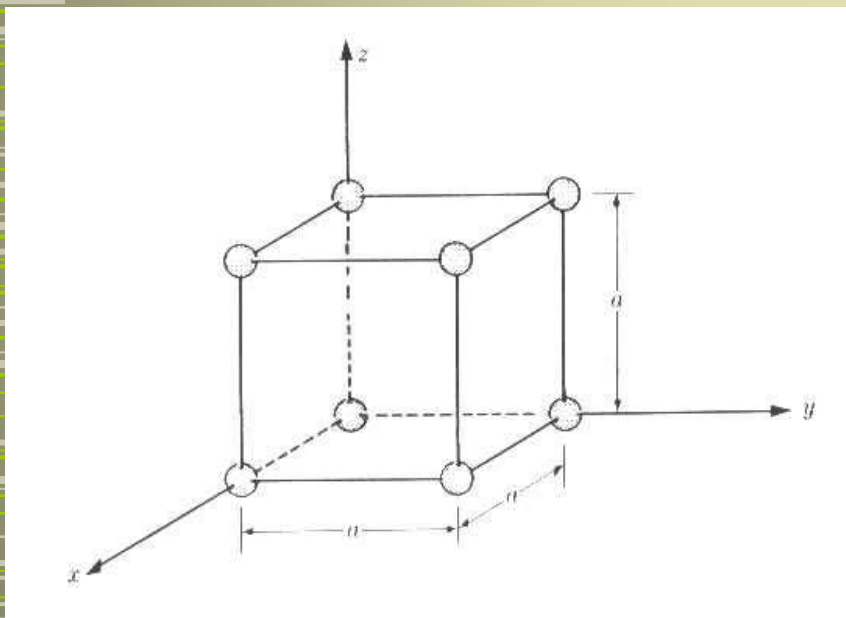
Os átomos podem ser agrupados dentro do sistema cúbico em 3 diferentes tipos de repetição

- Cúbico simples
- Cúbico de corpo centrado
- Cúbico de face centrada

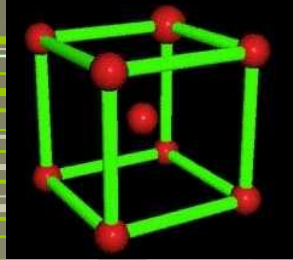
SISTEMA CÚBICO SIMPLES

Apenas $1/8$ de cada átomo cai dentro da célula unitária, ou seja, a célula unitária contém apenas 1 átomo.

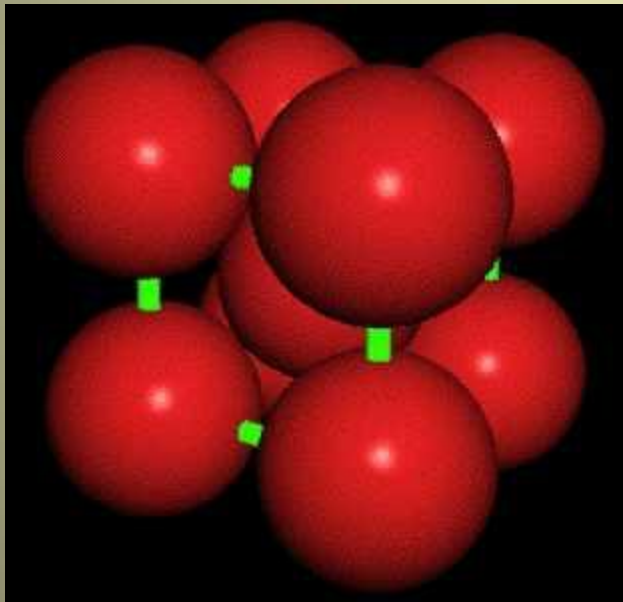
Essa é a razão que os metais não cristalizam na estrutura cúbica simples (devido ao baixo empacotamento atômico)



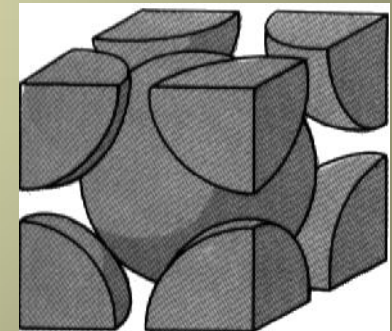
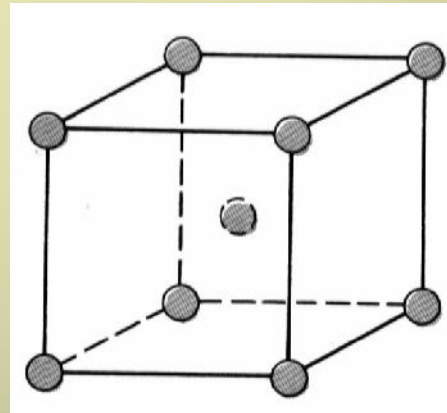
Parâmetro de rede

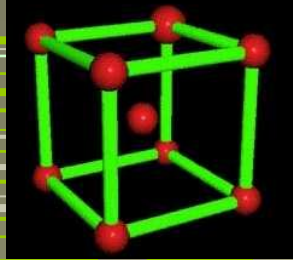


ESTRUTURA CÚBICA DE CORPO CENTRADO



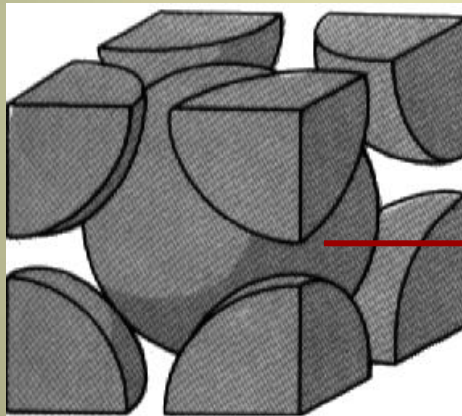
Átomos localizados no **vértice** do cubo e no **centro do cubo**





ESTRUTURA CÚBICA DE CORPO CENTRADO

Número de átomos por célula unitária



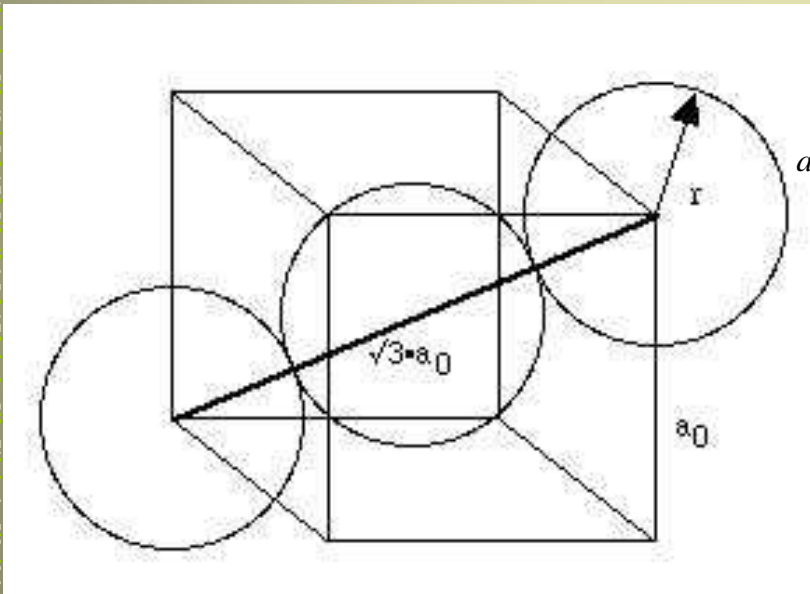
vértice: $8 \times 1/8 = 1$

Centro: 1

$$n = 1 + 1 = 2$$

CCC

RELAÇÃO ENTRE O RAIÃO ATÔMICO (R) E O PARÂMETRO DE REDE (a) PARA O SISTEMA CCC



- ◆ No sistema CCC os átomos se tocam ao longo da diagonal do cubo:

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

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

NÚMERO DE COORDENAÇÃO PARA CCC

- ◆ **Número de coordenação** ➡ corresponde ao número de átomos vizinhos mais próximos
- ◆ Para a estrutura ccc o número de coordenação é 8.

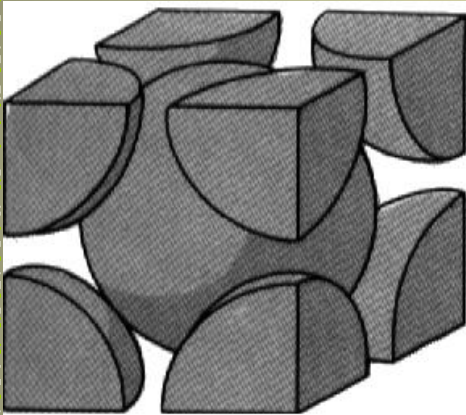
FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CCC

Fator de empacotamento atômico (FEA)

representa a fração do volume de cada célula unitária que é ocupada pelos átomos.

$$\text{FEA} = \frac{\text{volume total dos átomos}}{\text{volume total da célula unitária}}$$

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CCC



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

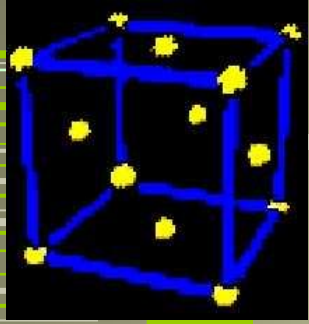
$$\text{Vol. tot. célula unitária} = a^3 = 64 R^3 / 3\sqrt{3}$$

$$\text{Volume de 1 átomo} = \left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3$$

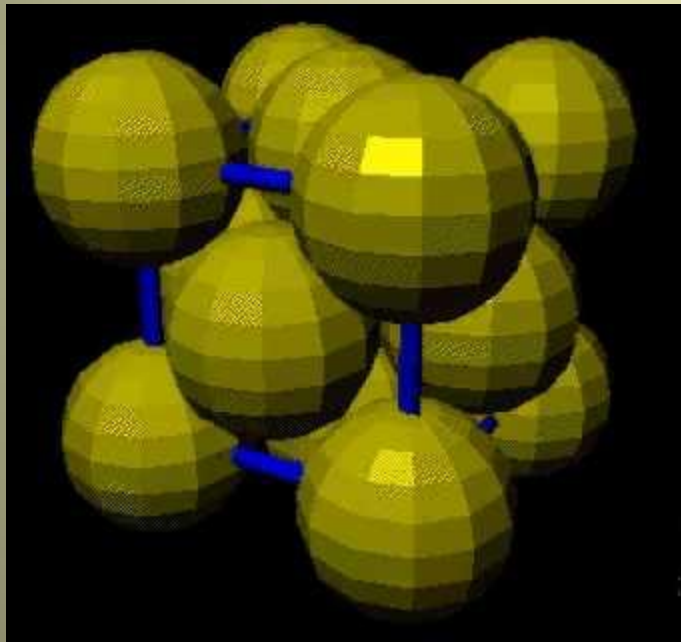
$$\text{Vol. tot. átomos} = 2 \times \left(\frac{4}{3}\right) \pi R^3 = \left(\frac{8}{3}\right) \pi R^3$$

$$\text{FEA} = \left(\frac{8}{3}\right) \pi R^3 / 64 R^3 / 3\sqrt{3} = 0.68$$

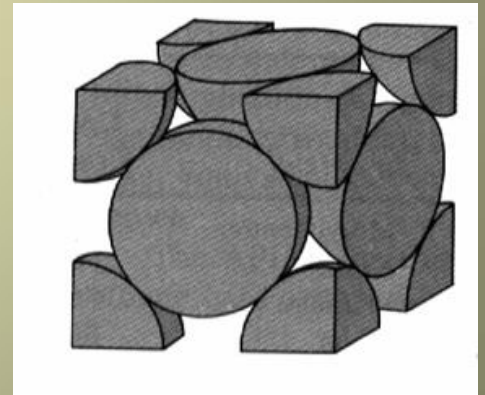
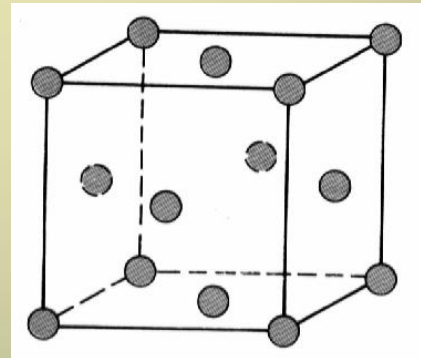
ou seja, 68% do volume da célula cúbica é ocupado por átomos

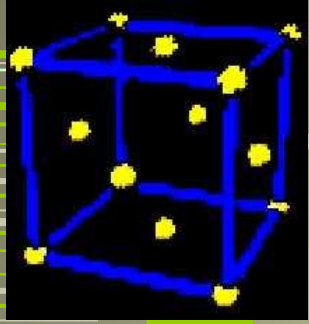


ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA



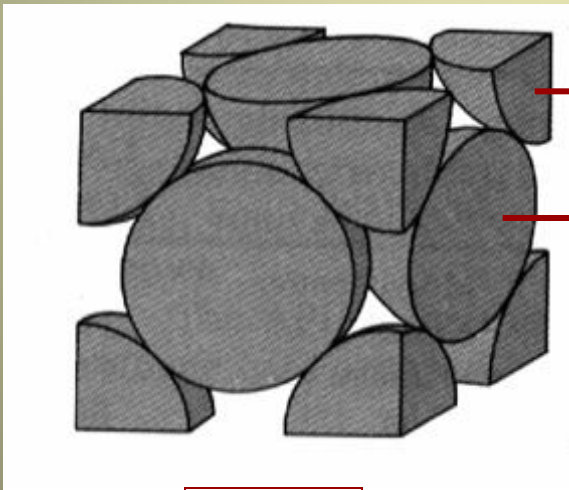
Átomos localizados no **vértice** do cubo e no **centro das faces**





ESTRUTURA CÚBICA DE FACES CENTRADAS

Número de átomos por célula unitária



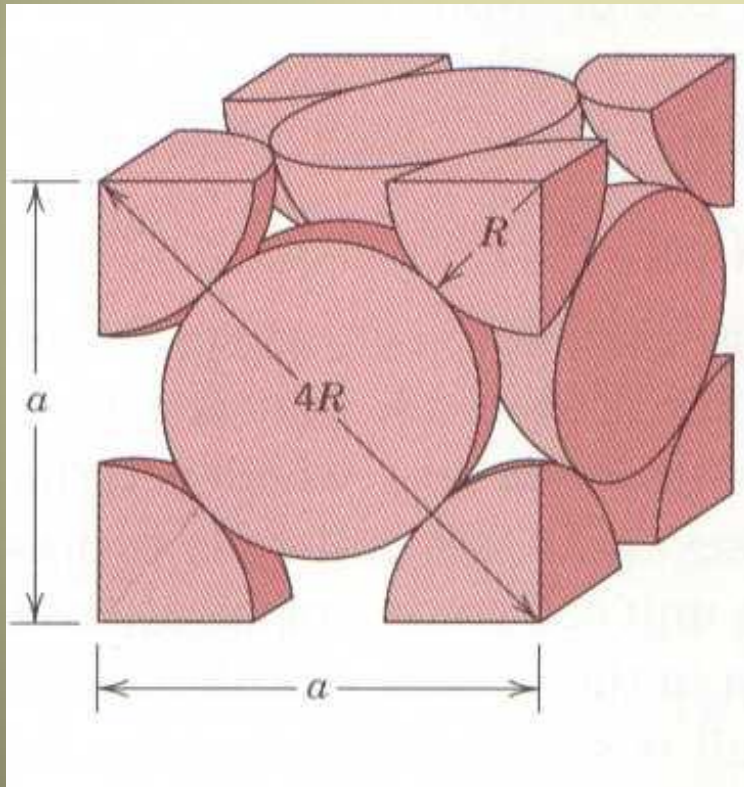
vértice: $8 \times 1/8 = 1$

faces: $6 \times 1/2 = 3$

$n = 1 + 3 = 4$

CFC

RELAÇÃO ENTRE O RAIÃO ATÔMICO (R) E O PARÂMETRO DE REDE (a) PARA O SISTEMA CFC



$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

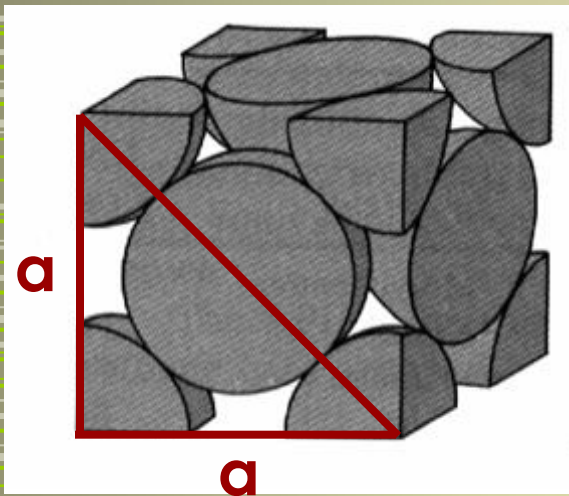
$$2a^2 = 16.R^2$$

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

NÚMERO DE COORDENAÇÃO PARA CFC

- ◆ Número de coordenação corresponde ao número de átomos vizinhos mais próximo
- ◆ *Para a estrutura cfc o número de coordenação é 12.*

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CFC



$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$2a^2 = 16.R^2$$

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

$$\text{Vol. tot. célula unitária} = a^3 = 16 R^3 \sqrt{2}$$

$$\text{Volume de 1 átomo} = (4/3) \pi R^3$$

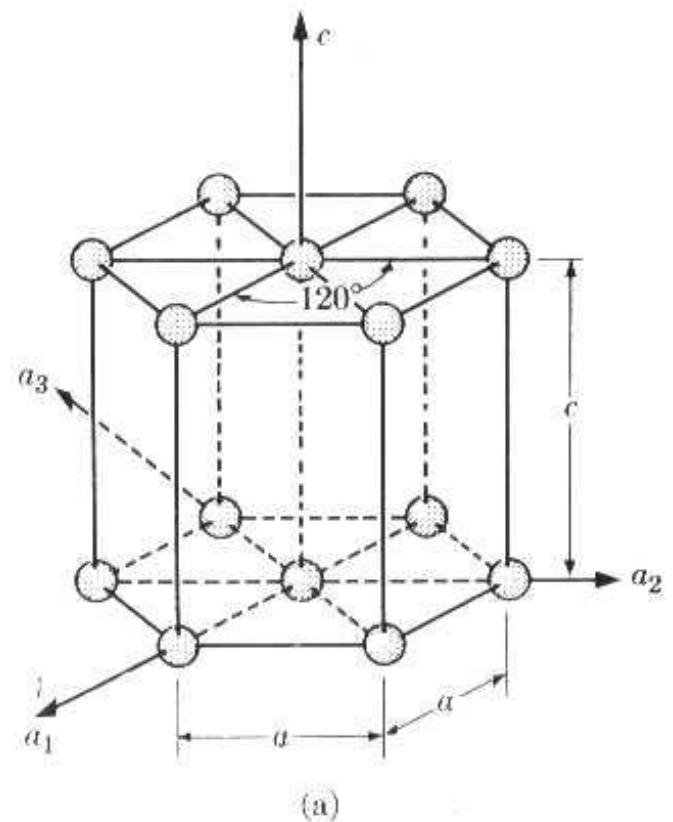
$$\text{Vol. tot. átomos} = 4 \times (4/3) \pi R^3 = (16/3) \pi R^3$$

$$\text{FEA} = (16/3) \pi R^3 / 16 R^3 \sqrt{2} = 0.74$$

ou seja, 74% do volume da célula é ocupado por átomos

SISTEMA HEXAGONAL SIMPLES

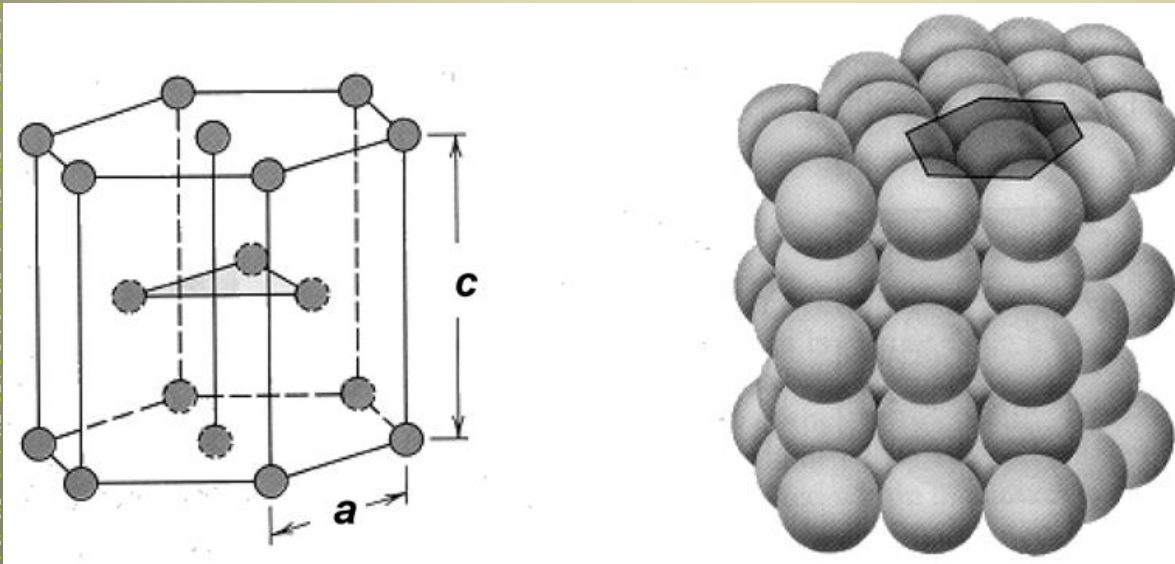
- ◆ Os metais não cristalizam no sistema hexagonal simples porque o fator de empacotamento é muito baixo
- ◆ Entretanto, cristais com mais de um tipo de átomo cristalizam neste sistema



ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA

Átomos localizados no **vértice das faces** hexagonais

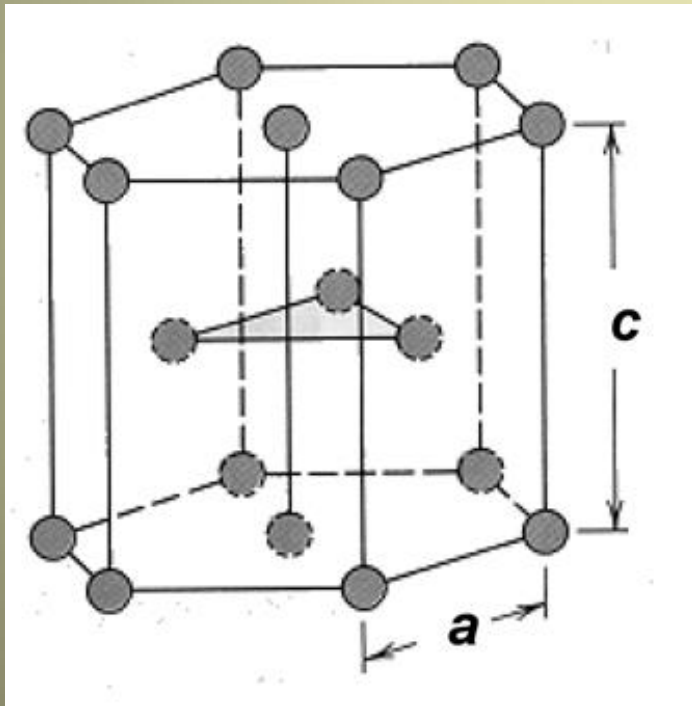
3 átomos localizados no **centro da estrutura**



Átomos nos **pontos centrais** dos dois planos hexagonais

ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA

- **Número de átomos por célula unitária**



vértice: $(6 \times 1/6) + (6 \times 1/6) = 2$

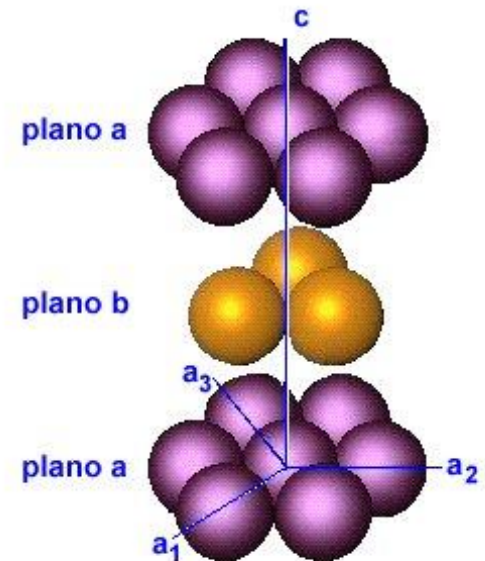
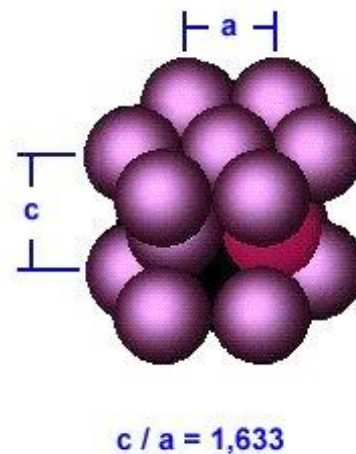
planos basais: $(2 \times 1/2) = 1$

centro: 3

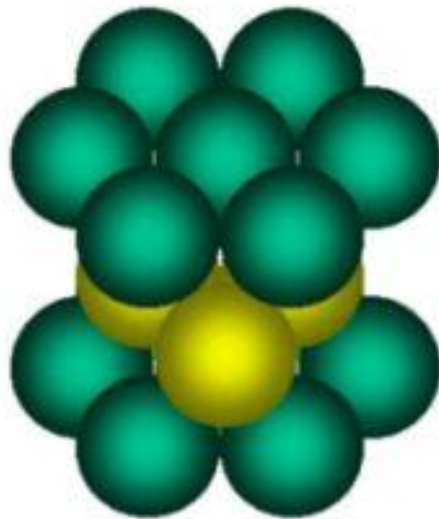
$$n = 2 + 1 + 3 = 6$$

ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA

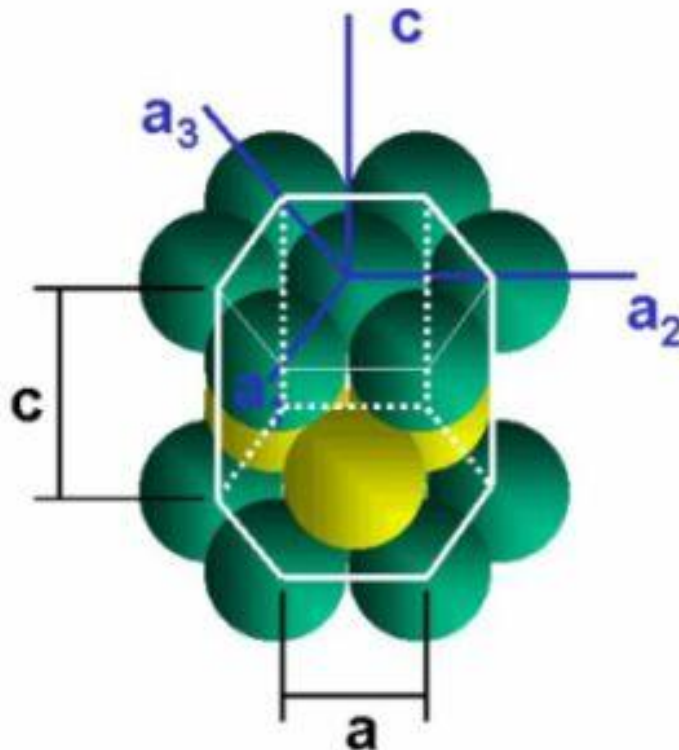
- ◆ Cada átomo tangencia 3 átomos da camada de cima, 6 átomos no seu próprio plano e 3 na camada de baixo do seu plano
- ◆ O número de coordenação para a estrutura HC é 12 e portanto o fator de empacotamento é o mesmo da CFC, ou seja, 0,74.



ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA



$$c / a = 1,633$$



Há 3 parâmetros de rede representando os parâmetros basais e de altura

RAIO ATÔMICO E ESTRUTURA CRISTALINA DE ALGUNS METAIS

Table 3.1 Atomic Radii and Crystal Structures for 16 Metals

<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure^a</i>	<i>Atomic Radius^b</i> (nm)	<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Atomic Radius</i> (nm)
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

^a FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic.

^b A nanometer (nm) equals 10^{-9} m; to convert from nanometers to angstrom units (\AA), multiply the nanometer value by 10.

SISTEMAS CRISTALINOS

O sistema cristalino é um esquema segundo o qual as estruturas cristalinas são classificadas de acordo com a geometria da célula unitária.

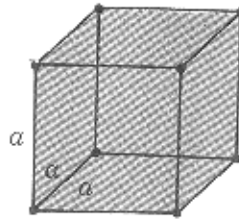
Essa geometria é especificada em termos das relações entre comprimento de arestas e ângulos interaxiais.

Existem somente sete combinações diferentes dos parâmetros de rede. Cada uma dessas combinações constitui um sistema cristalino.

SISTEMAS CRISTALINOS

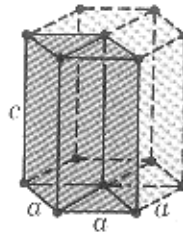
Cubic

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



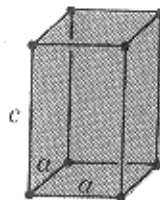
Hexagonal

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

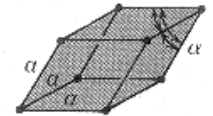


Tetragonal

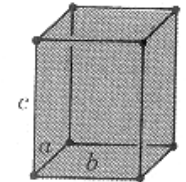
$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



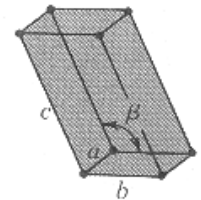
Rhombohedral $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



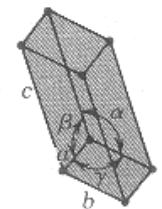
Orthorhombic $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



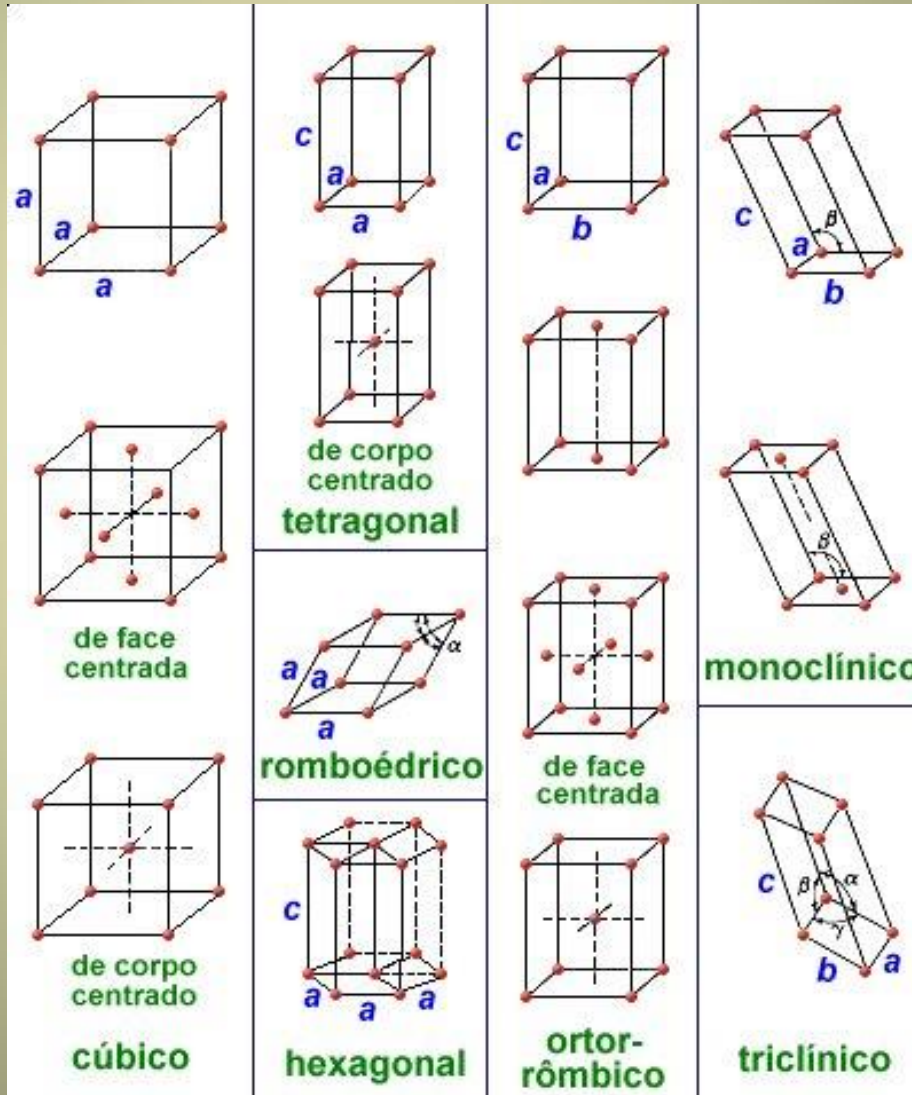
Monoclinic $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Triclinic $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



AS 14 REDES DE BRAVAIS

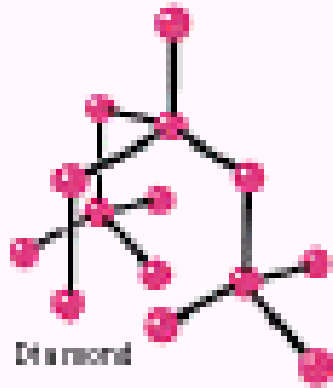


POLIMORFISMO OU ALOTROPIA

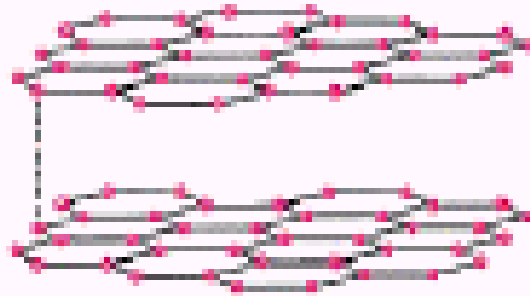
- ◆ Alguns metais e não-metais podem ter mais de uma estrutura cristalina dependendo da temperatura e pressão. Esse fenômeno é conhecido como **polimorfismo**.
- ◆ Geralmente as transformações polimórficas são acompanhadas de mudanças na densidade e outras propriedades físicas.

EXEMPLOS DE MATERIAIS QUE EXIBEM POLIMORFISMO

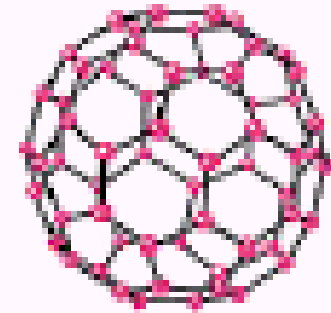
- ◆ Ferro
- ◆ Titânio
- ◆ Carbono (grafite e diamante)
- ◆ SiC (chega ter 20 modificações cristalinas)



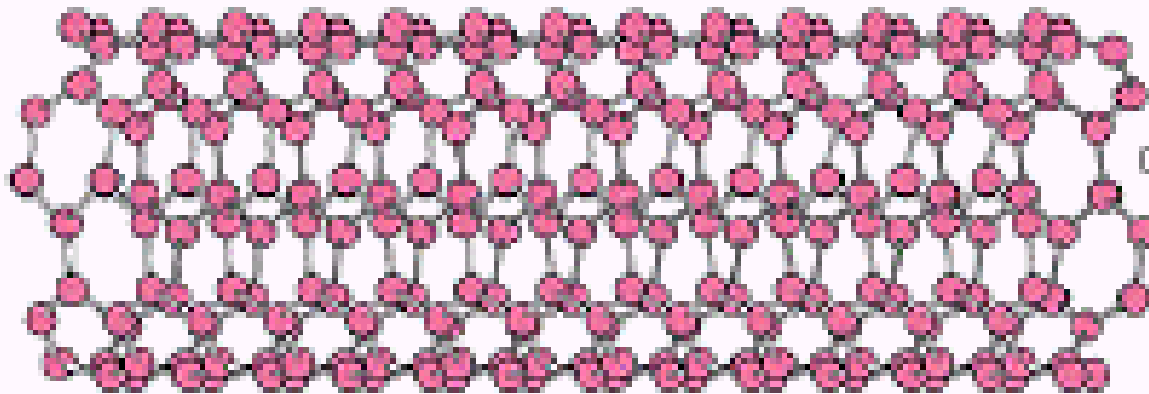
Diamond



Graphite

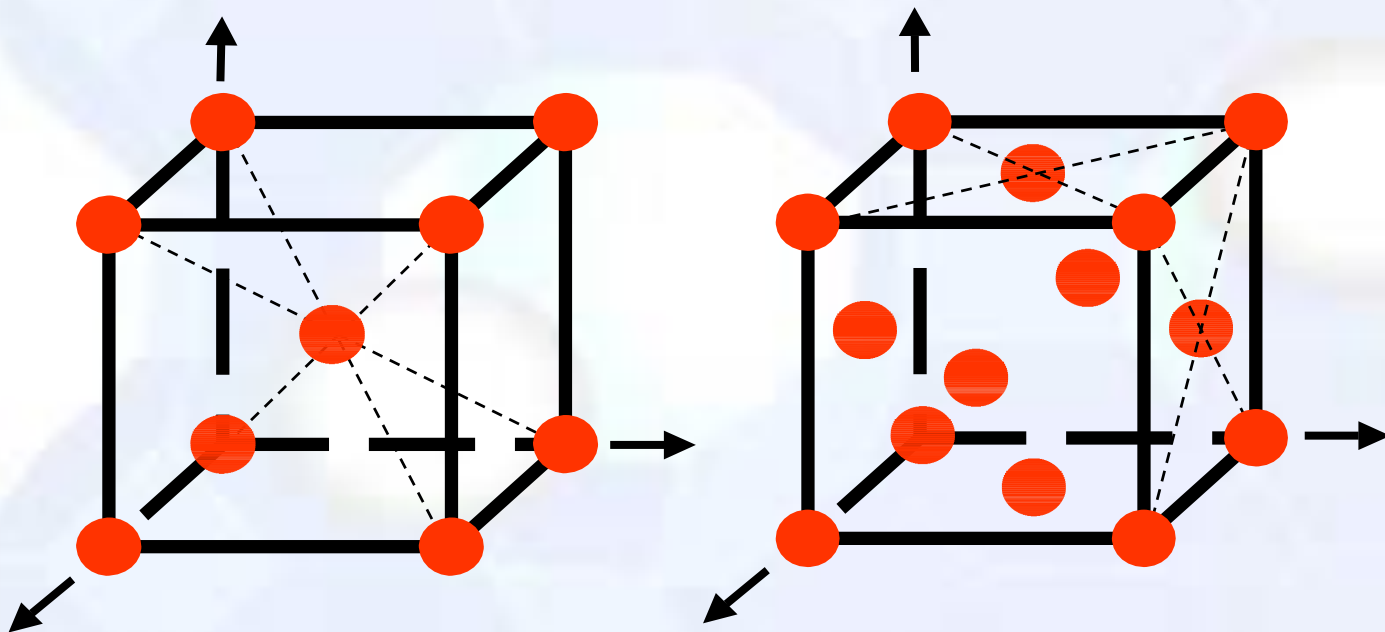


Buckminsterfullerene

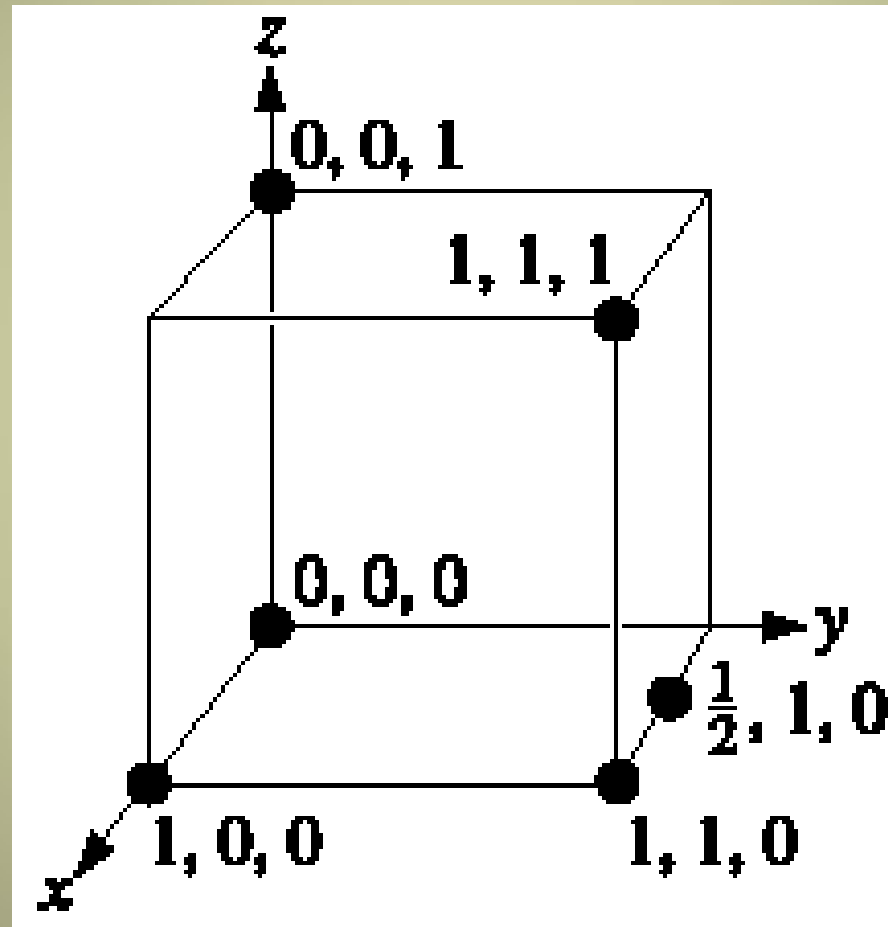


Carbon nanotube

Onde os átomos estão posicionados ?

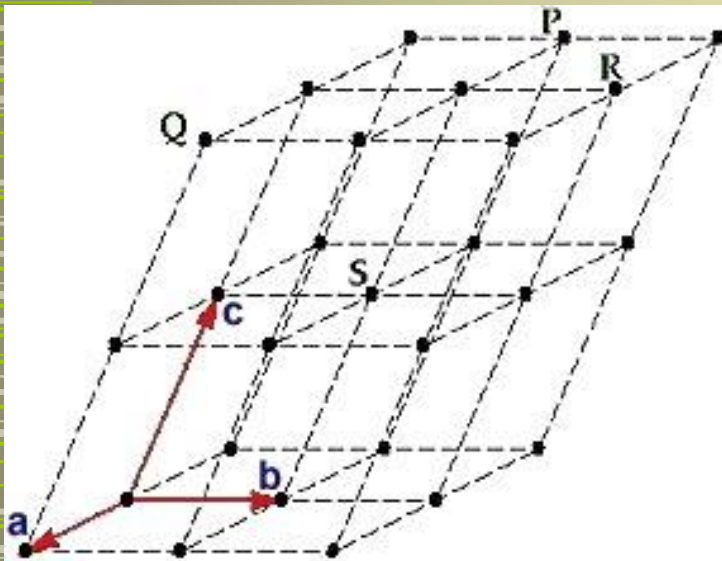


Representação das posições dos átomos na célula unitária



Coordenadas de alguns pontos selecionados na célula

DIREÇÕES NOS CRISTAIS



Uma direção cristalográfica é definida como uma linha entre dois pontos, ou um vetor.

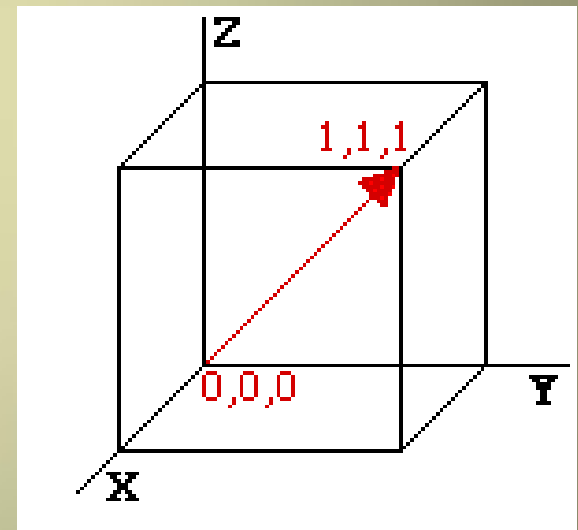
Foram estabelecidas convenções de identificação onde três números inteiros ou índices são utilizados para designar as direções.

A base para determinação dos valores dos índices é a célula unitária, com um sistema de coordenadas que consiste em três eixos cuja origem está localizada em um dos vértices e cujas direções coincidem com as arestas da célula unitária.

DIREÇÕES NOS CRISTAIS

1. Um **vetor** com o comprimento conveniente é posicionado de tal modo que ele passa através da **origem do sistema de coordenadas**.

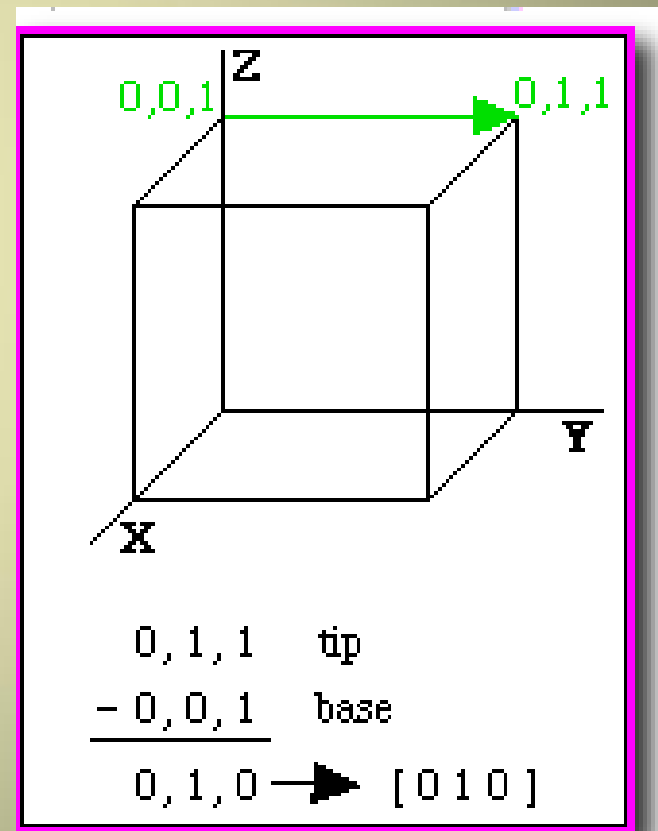
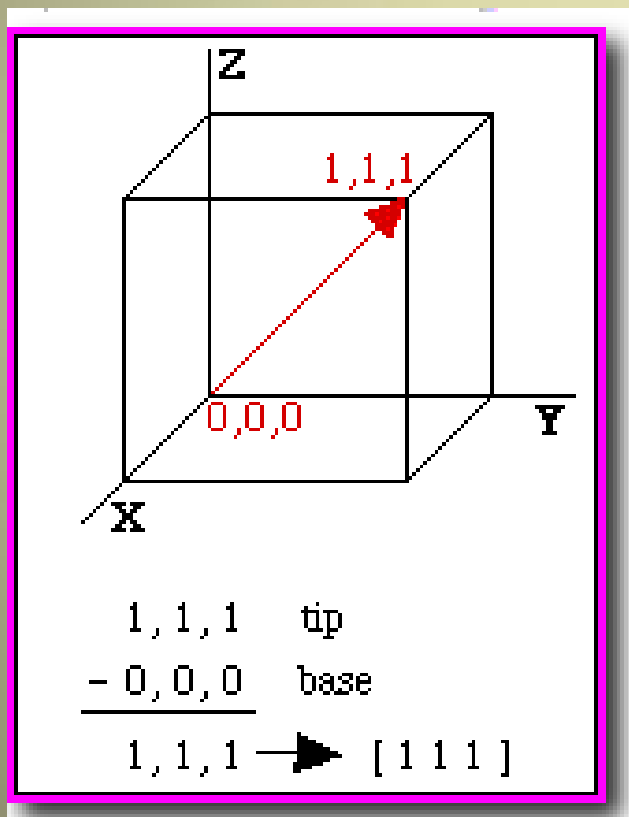
Qualquer vetor pode ser movido através do reticulado cristalino sem sofrer alterações, desde que seu **paralelismo** seja mantido.



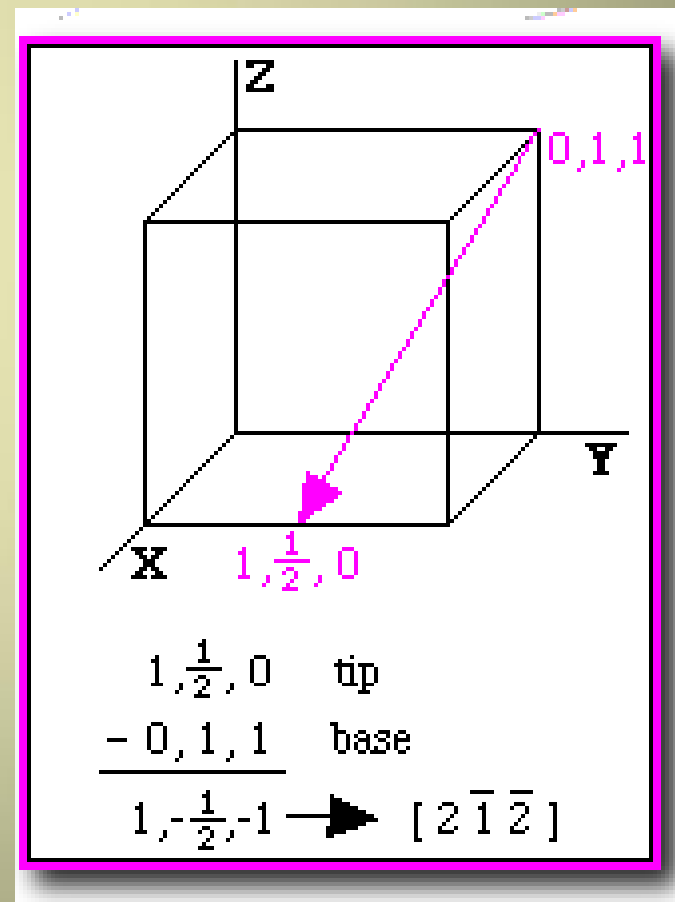
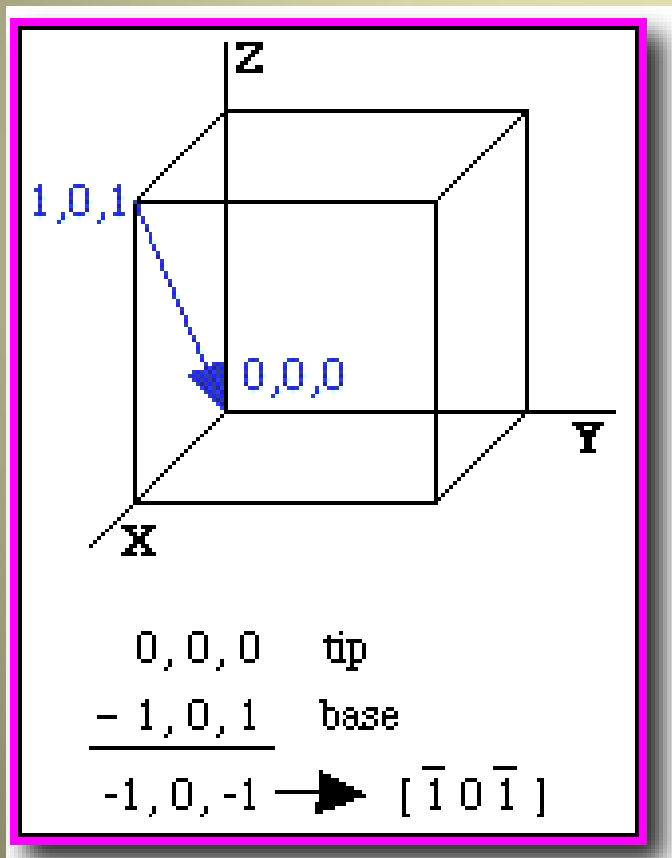
DIREÇÕES NOS CRISTAIS

2. O comprimento da projeção do vetor sobre cada um dos três eixos é determinado.
3. Estes três números são multiplicados ou divididos por um fator comum, a fim de reduzi-los aos menores inteiros.
4. Os três índices não separados por vírgulas, são colocados entre colchetes $[uvw]$.

DIREÇÕES NOS CRISTAIS



DIREÇÕES NOS CRISTAIS



DIREÇÕES PARA O SISTEMA CÚBICO

- A simetria desta estrutura permite que as direções equivalentes sejam agrupadas para formar uma **família de direções**:
 - $\langle 100 \rangle$ para as **faces**
 - $\langle 110 \rangle$ para as **diagonais das faces**
 - $\langle 111 \rangle$ para a **diagonal do cubo**

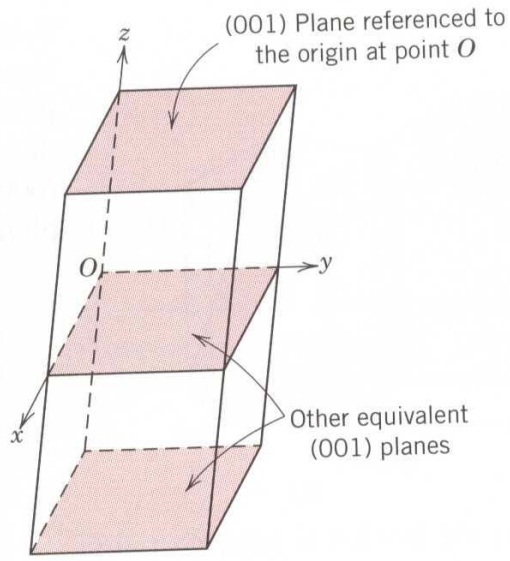
PLANOS CRISTALINOS

- São representados de maneira similar às direções
- São representados pelos índices de Miller = (hkl)
- Planos paralelos são equivalentes tendo os mesmos índices

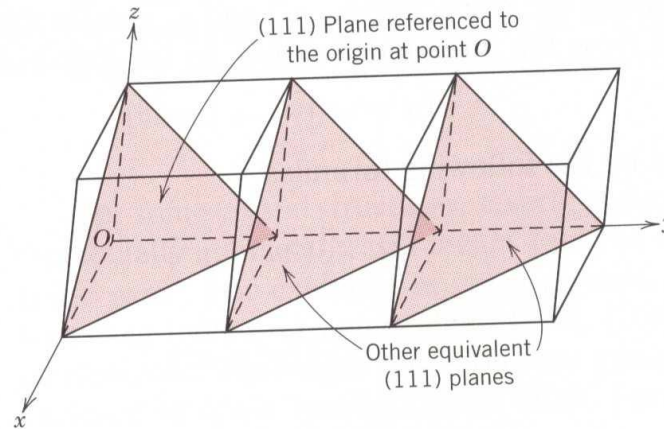
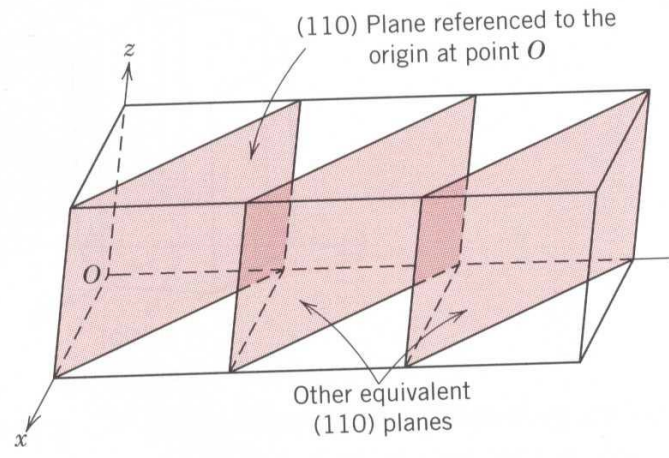
PLANOS CRISTALINOS

1. Se o plano passa através da origem, um outro plano paralelo deve ser construído no interior da célula unitária ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice de uma outra célula unitária.
2. O comprimento da interseção do plano para cada eixo é determinado em termos dos parâmetros de rede.
3. Os valores inversos desses números são calculados.
4. Se necessário, estes números são modificados para o conjunto de menores inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum.
5. Os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados entre parentêses (hkl)

PLANOS CRISTALINOS



(a)

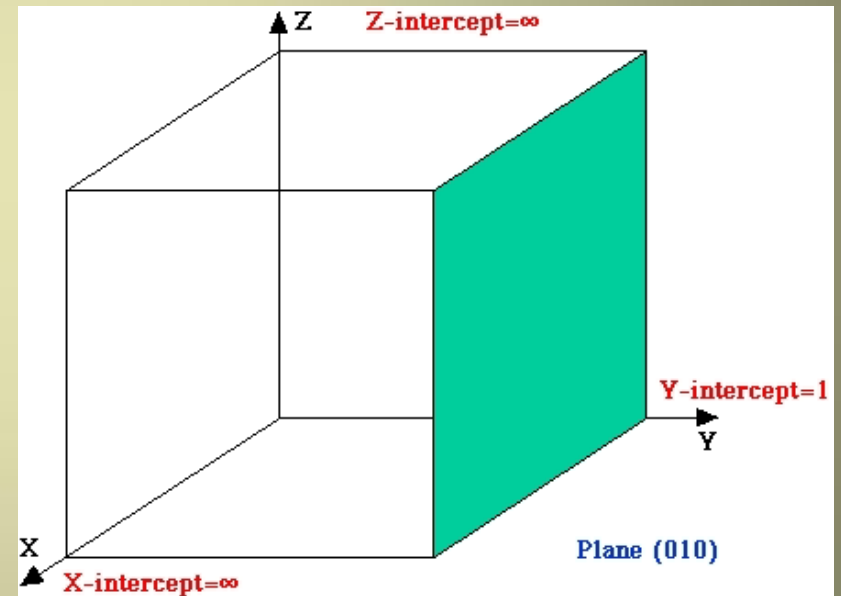


(c)

PLANOS CRISTALINOS

Planos (010)

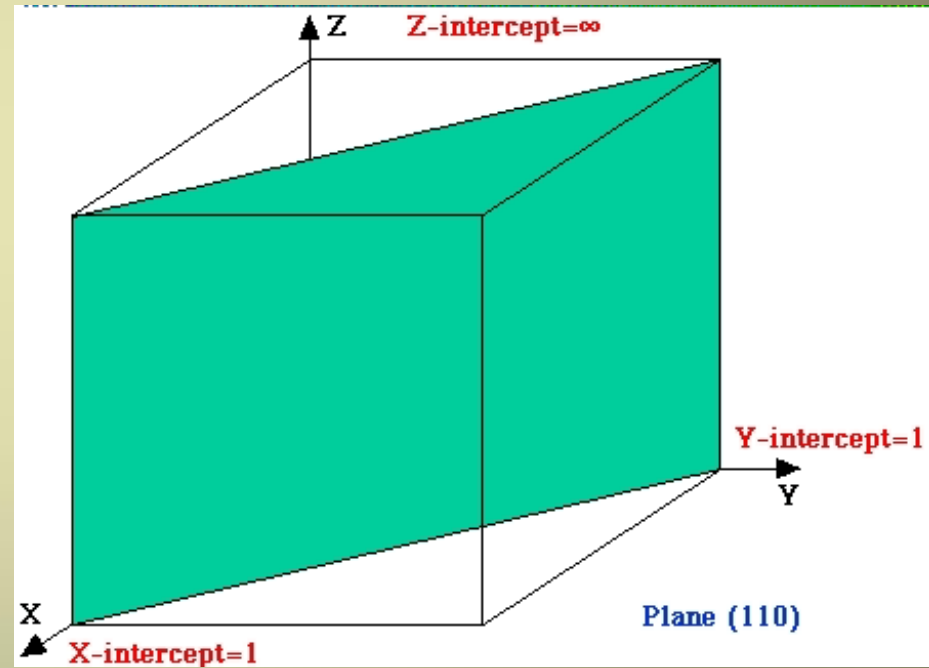
- São paralelos aos eixos x e z (paralelo à face)
- Cortam o eixo y em 1 e os eixos x e z em ∞
- $1/\infty, 1/1, 1/\infty = (010)$



PLANOS CRISTALINOS

Planos (110)

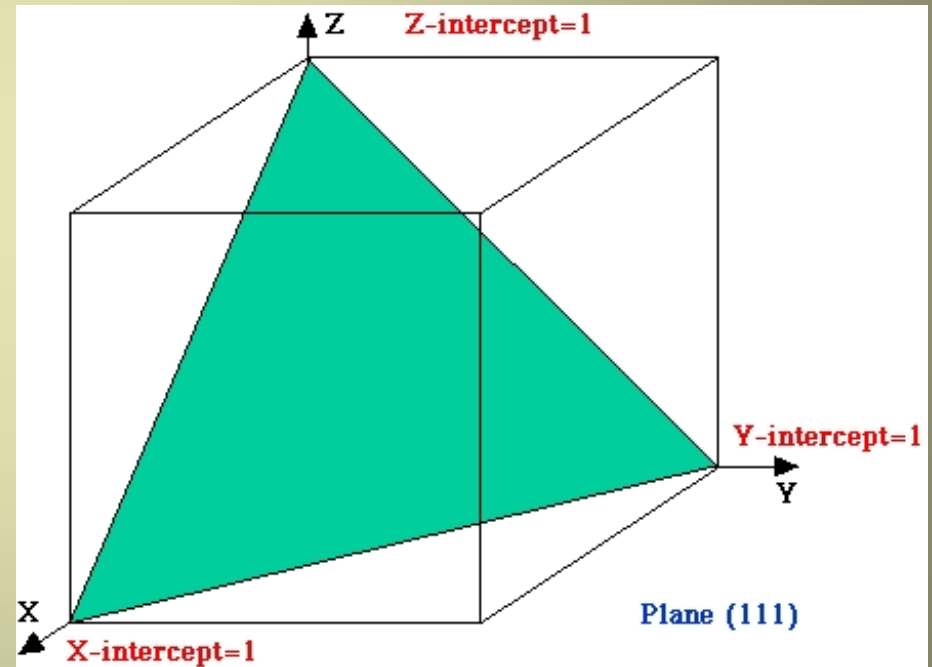
- São paralelos ao eixo z
- Cortam os eixos x e y em 1
- $1/1, 1/1, 1/\infty = (110)$



PLANOS CRISTALINOS

Planos (111)

- Cortam os 3 eixos cristalográficos em 1
- $1/1, 1/1, 1/1 = (111)$

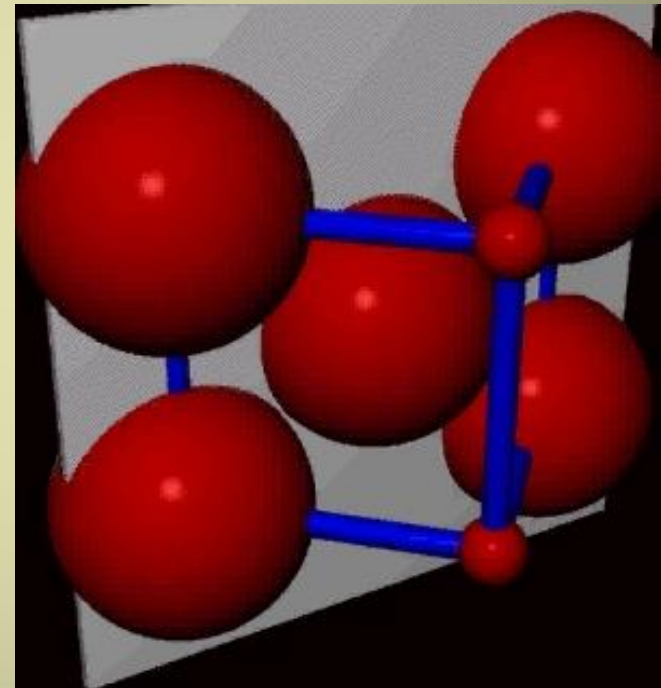


PLANOS NO SISTEMA CÚBICO

- A simetria do sistema cúbico faz com que a família de planos tenham o mesmo arranjo e densidade
- Deformação em metais envolve deslizamento de planos atômicos. O deslizamento ocorre mais facilmente nos planos e direções de maior densidade atômica

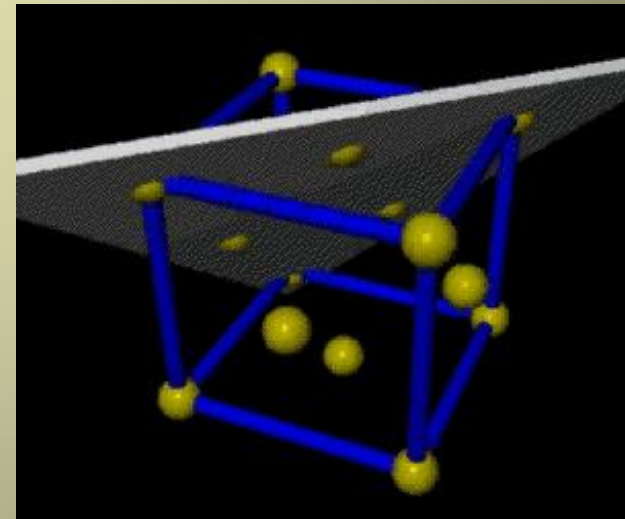
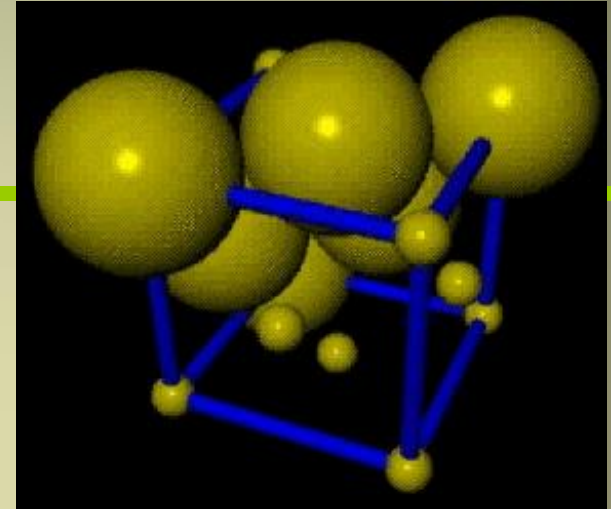
PLANOS DE MAIOR DENSIDADE ATÔMICA NO SISTEMA CCC

- A família de planos $\{110\}$ no sistema ccc é o de maior densidade atômica



PLANOS DE MAIOR DENSIDADE ATÔMICA NO SISTEMA CFC

- A família de planos $\{111\}$ no sistema cfc é o de maior densidade atômica



[http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=9#_ftn\(1\)](http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=9#_ftn(1))

DENSIDADE ATÔMICA LINEAR E PLANAR

- **Densidade linear** = átomos/cm

É a fração do comprimento de uma linha (direção) que é interceptada por átomos

(igual ao fator de empacotamento em uma dimensão)

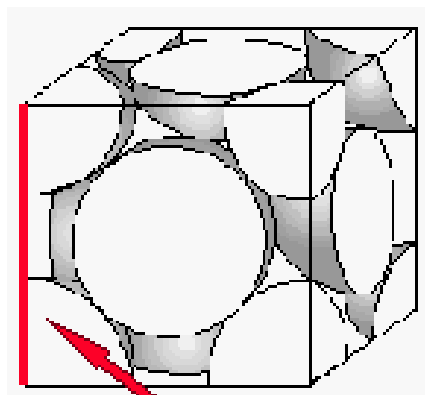
- **Densidade planar** = átomos/unidade de área

É a fração de área cristalográfica que está ocupada por átomos

(igual ao fator de empacotamento em duas dimensões)

Densidade Atômica Linear

- Análogo à DAP podemos definir a *densidade atômica linear*
 - ☞ $DAL = \text{Comprimento Total de Átomos} / \text{Comprimento de uma direção}$
- Exemplo
 - ☞ Calcule a DAL das direções $\langle 100 \rangle$ na rede CFC



1/2 átomo

Número total de átomos = $1 + 1 = 2$

Comprimento total de átomo = $2 \times \text{Raio de 1 átomo} = 2R$

Comprimento da Direção = a e $4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2R\sqrt{2}$

$DAL = 2R/a = 2R / 2R\sqrt{2} = 1/\sqrt{2} = 0.707$

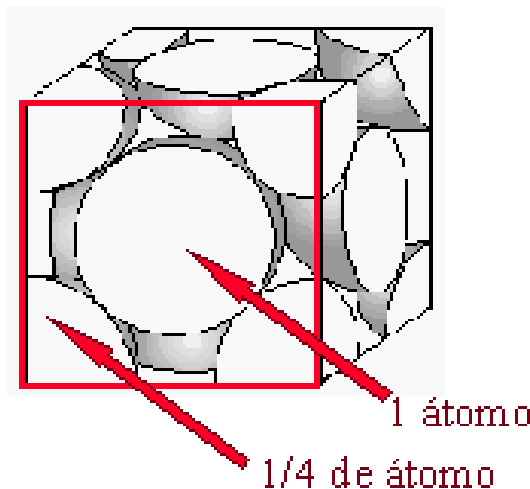
Densidade Atômica Planar

- Análogo ao fator de empacotamento atômico, que corresponde à densidade volumétrica de átomos, podemos definir a *densidade atômica planar*

☞ $DAP = \text{Área Total de Átomos} / \text{Área do Plano}$

- Exemplo

☞ Calcule a DAP dos planos $\{100\}$ na rede CFC



$$\text{Número total de átomos} = 1 + 4 \cdot 1/4 = 2$$

$$\text{Área total de átomo} = 2 \times \text{Área de 1 átomo} = 2 \pi R^2$$

$$\text{Área do Plano} = a^2 \text{ e } 4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2R\sqrt{2}$$

$$DAP = 2 \pi R^2 / a^2 = 2 \pi R^2 / 8 R^2 = \pi/4 = 0,785$$