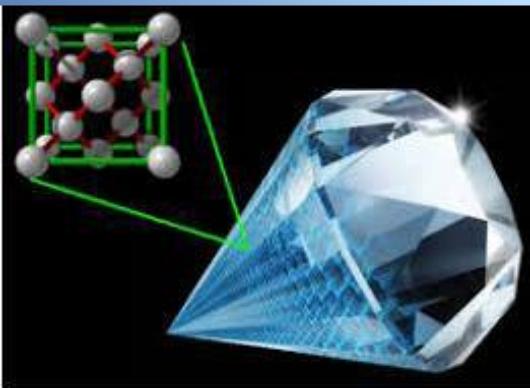


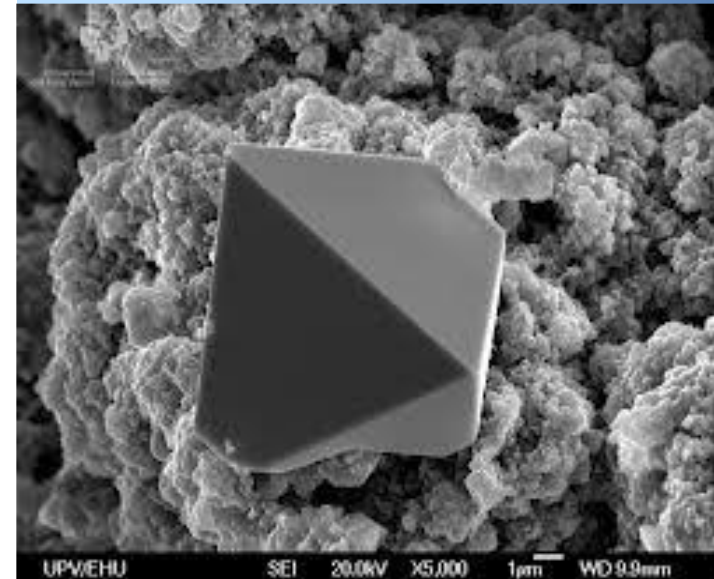
LOM3013

Ciência dos Materiais

ESTRUTURAS CRISTALINAS



<https://alunosonline.uol.com.br/quimica/por-que-existem-diamantes-cores-diferentes.html>

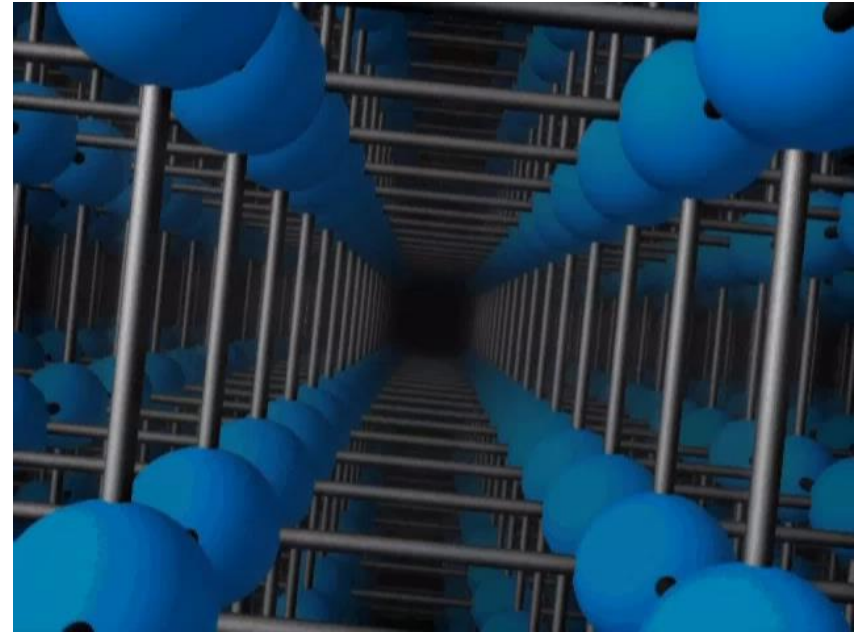


Monocrystal de Platina

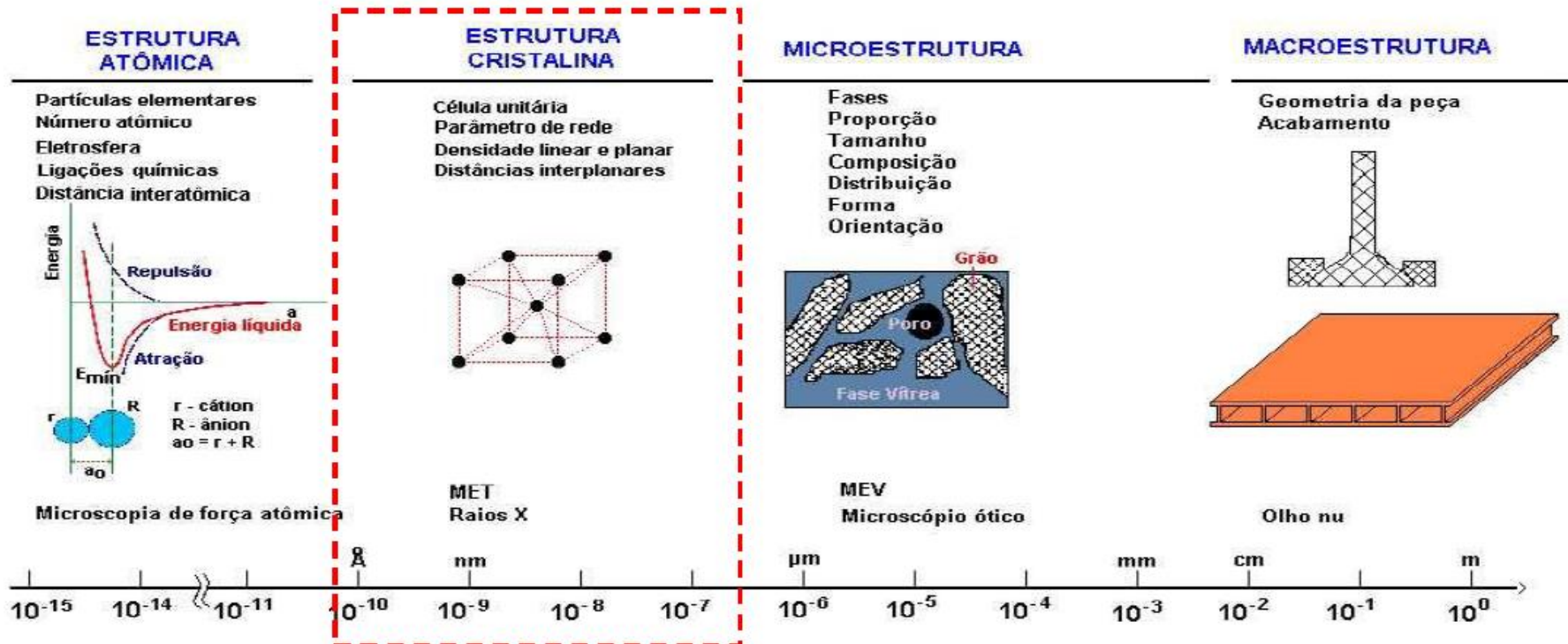
Profa. Maria Ismenia Sodero
maria.ismenia@usp.br

O que você vai aprender?

- Como os átomos se arranjam em estruturas sólidas?
- Como a densidade dos materiais dependem da estrutura?
- Como as propriedades dos materiais variam com a estrutura e/ou orientações dos átomos



ORDEM DE GRANDEZA



Energia Potencial

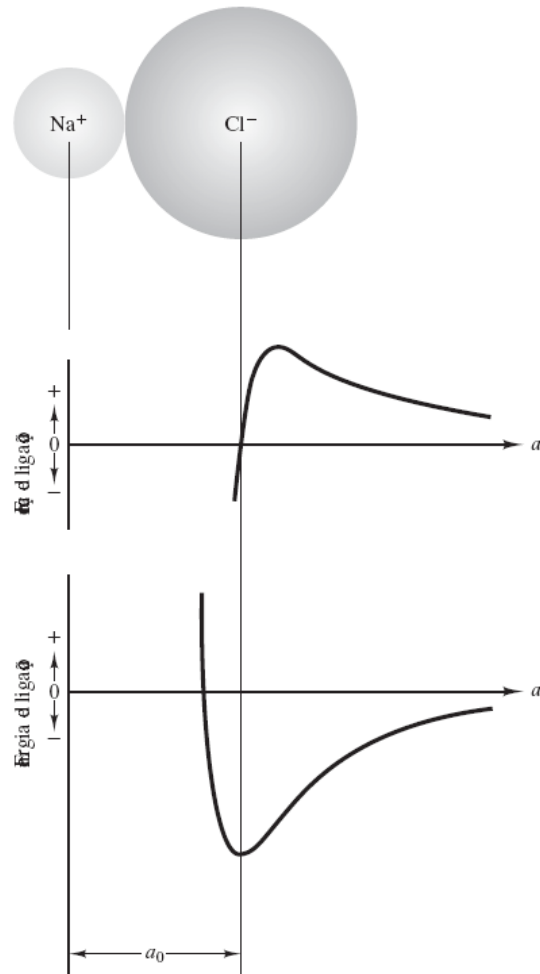
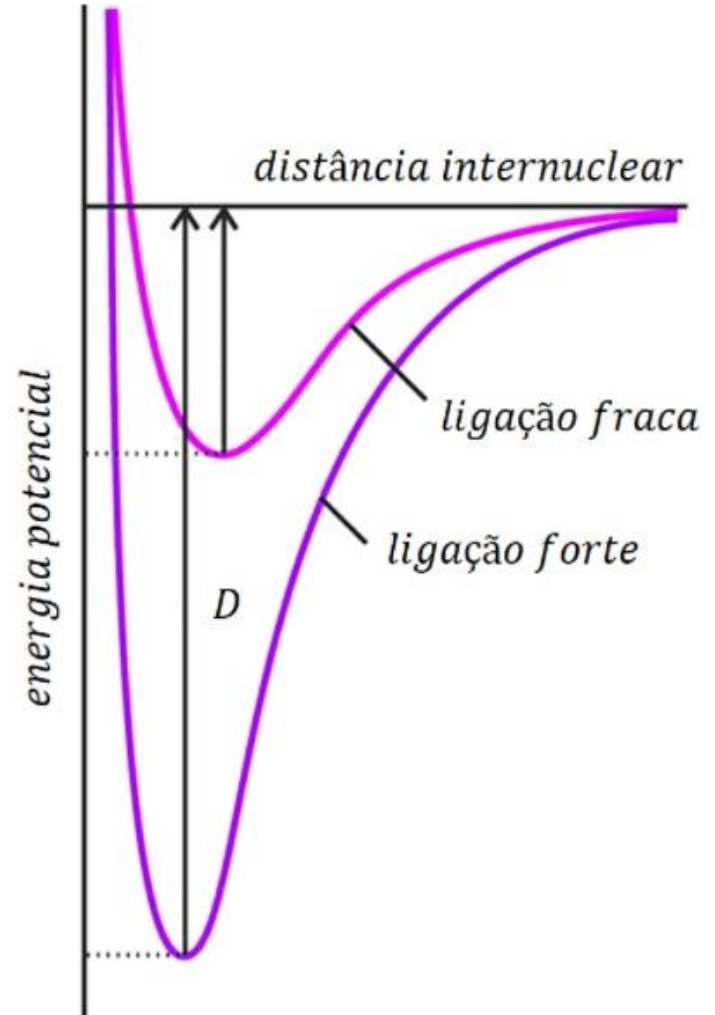
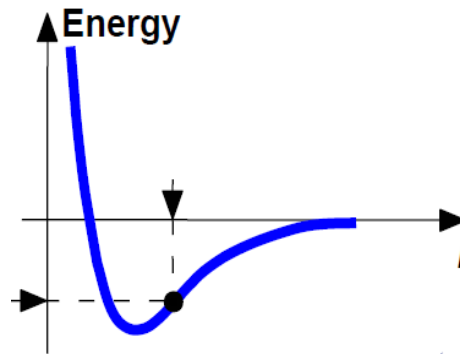
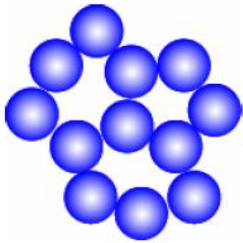


Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. Como $F = dE/da$, o comprimento da ligação em equilíbrio (a_0) ocorre onde $F = 0$ e E é um mínimo (veja a Equação 2.5).

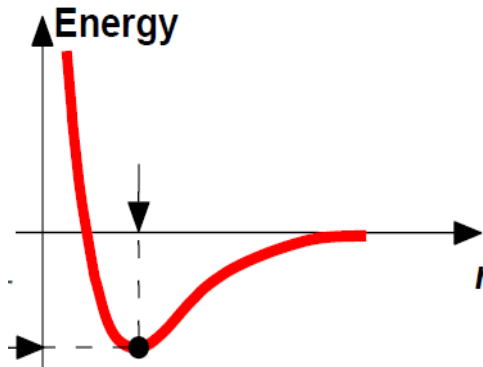
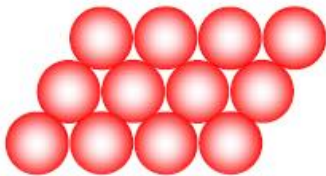


Energia e Empacotamento

Baixa densidade, empacotamento aleatório



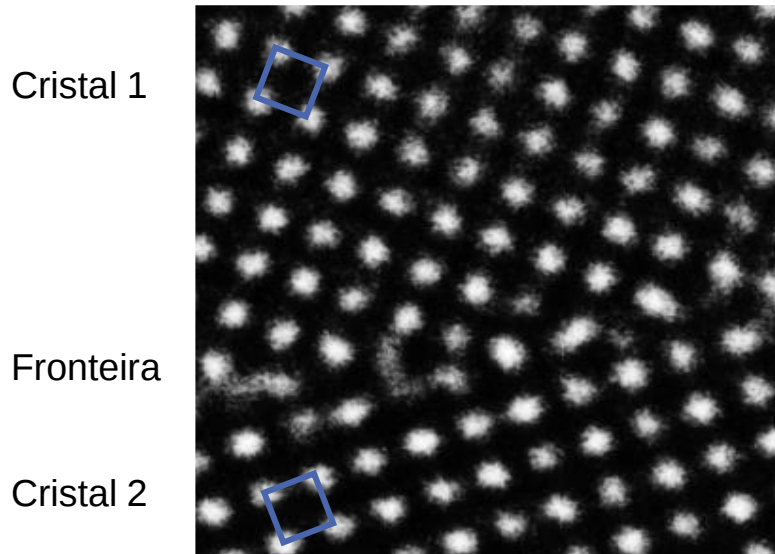
Alta densidade, empacotamento ordenado



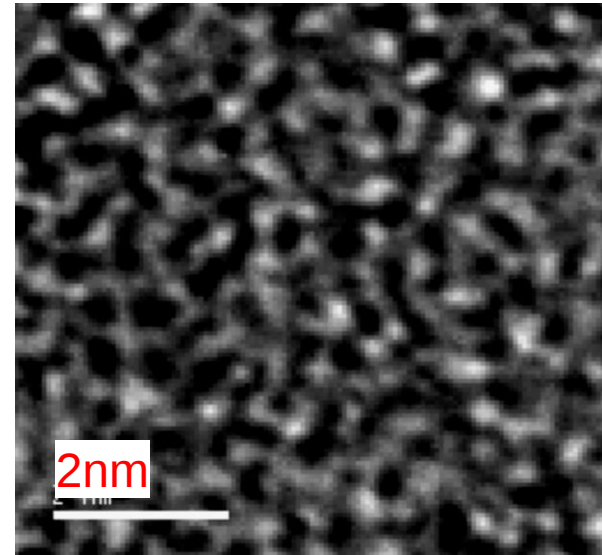
Estruturas Cristalinas

Muitos materiais - metais, algumas cerâmicas, alguns polímeros - ao se solidificarem, se organizam numa rede geométrica 3D - **a rede cristalina**.

Estes materiais **cristalinos**, têm uma estrutura altamente organizada, em contraposição aos materiais **amorfos**, nos quais não há *ordem de longo alcance*.

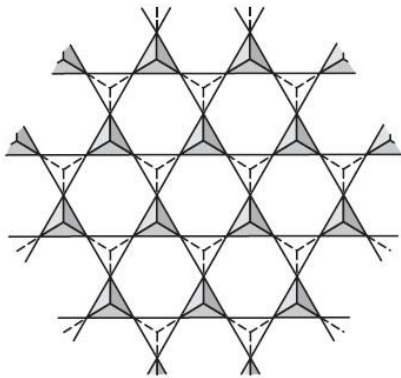


Fronteira entre dois cristais de TiO_2 .
Note a organização geométrica dos átomos.

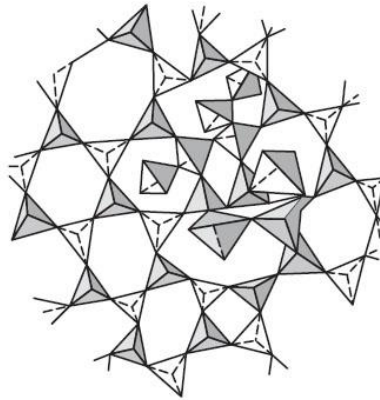


Carbono amorfo.
Note a desorganização na posição dos átomos.

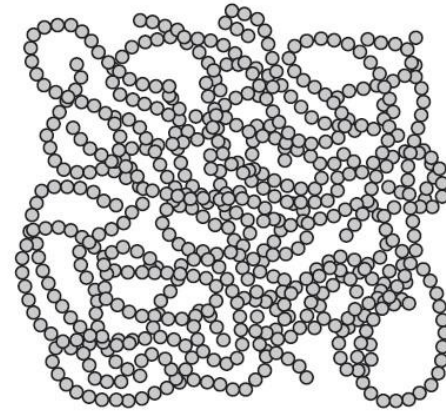
Sólidos não cristalinos



(a)



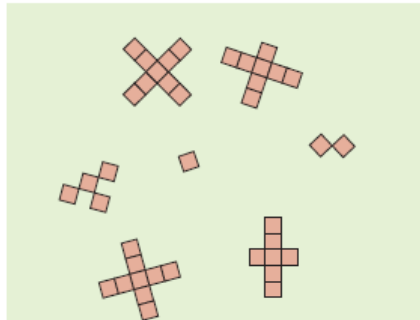
(b)



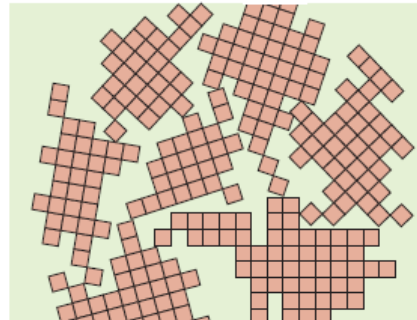
(c)

Um esquema mostrando vários graus de ordem em materiais: (a) sílica cristalina com estrutura toda ordenada, (b) vidro de sílica sem a ordenação em toda a extensão, e (c) estrutura amorfa em polímeros.

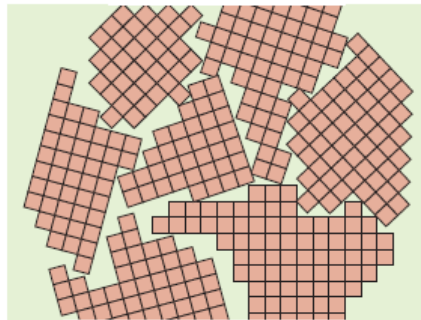
Policristalino



(a)



(b)



(c)



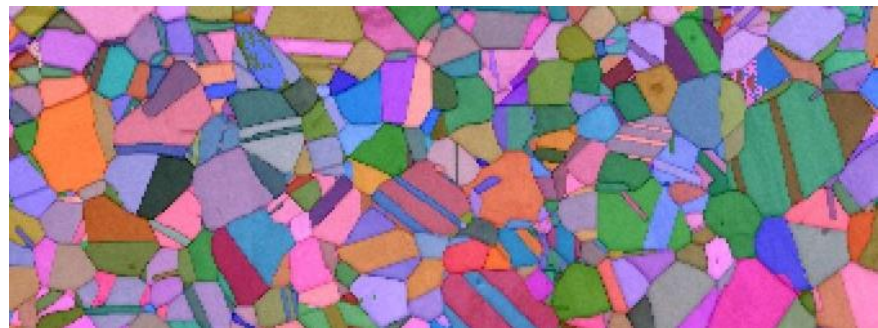
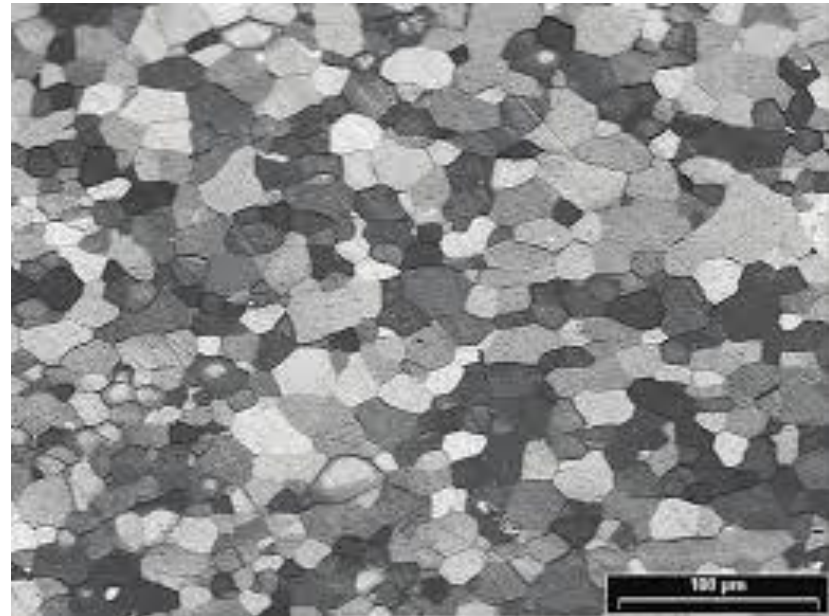
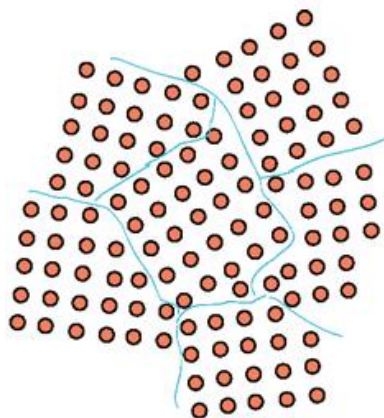
(d)

Figura 3.18 Diagramas esquemáticos dos vários estágios na solidificação de um material policristalino; os retículos quadrados representam células unitárias. (a) Pequenos núcleos de cristalização. (b) Crescimento dos cristalitos; também está mostrada a obstrução de alguns grãos adjacentes. (c) À conclusão da solidificação, foram formados grãos com formas irregulares. (d) A estrutura de grãos como ela apareceria sob um microscópio; as linhas escuras são os contornos dos grãos. (Adaptado de W. Rosenhain, *An introduction to the Study of Physical Metallurgy*, 2. ed. Constable & Company Ltd., London, 1915.)

✓ Metais são compostos por um conjunto de cristais pequenos ou **GRÃOS**, sendo denominados **POLICRISTALINOS**

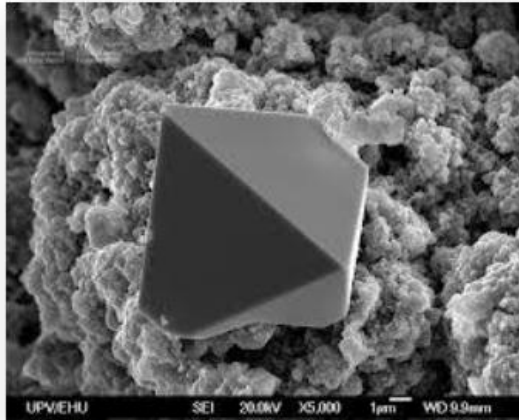
Contorno de grão: regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.

Exemplo de Aplicação de Material Policristalino: Chapas laminadas de aço para indústria da linha branca – geladeira; fogão; micro-ondas.



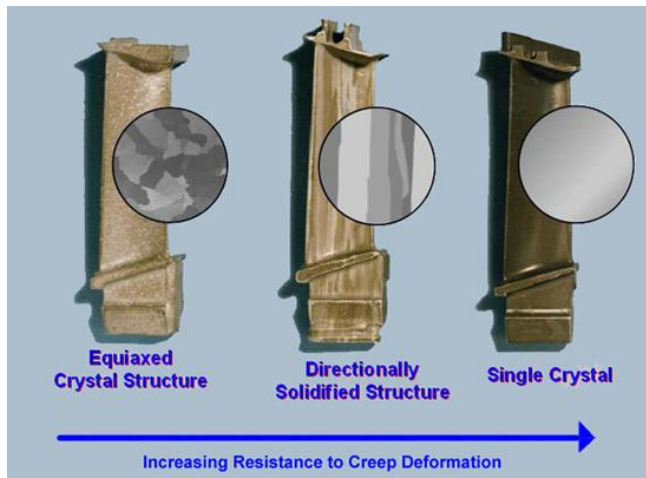
MONOCRISTAL:

arranjo periódico perfeito e repetido de átomos que se estende por toda a amostra

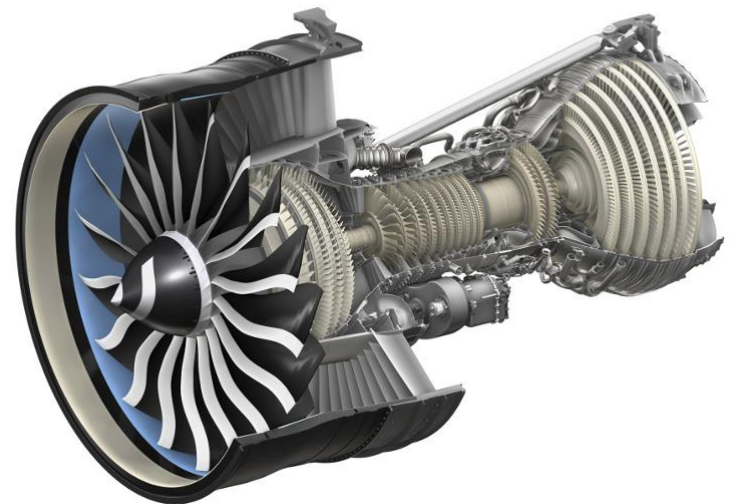


Monocrystal de Platina

Paletas de superliga à base de níquel da turbina de alta pressão.



Exemplo de Aplicação de **Material Monocristalino**: Paletas de superligas à base de níquel para turbina de alta pressão em turbinas aeronáuticas.

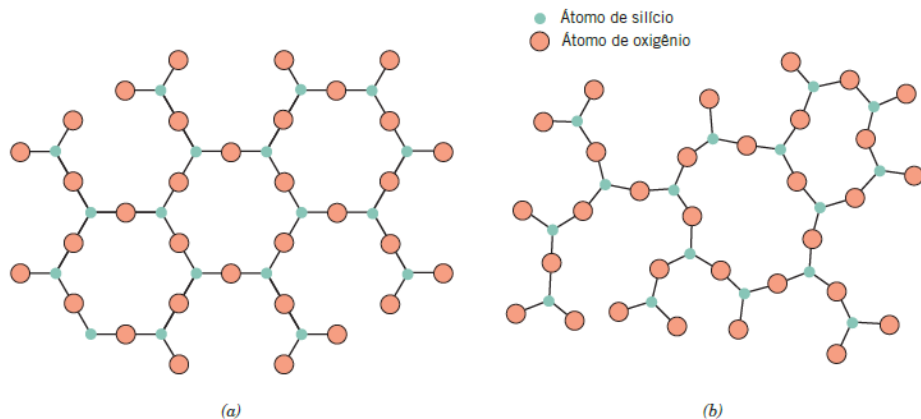


Exemplo de Aplicação de Material Amorfo



A estrutura amorfa é geralmente observada em materiais que poderiam apresentar estrutura cristalina se solidificados sob condições especiais.

Alguns compostos cerâmicos a base de óxidos, silicatos, boratos e aluminetos formam estrutura vítreas em condições normais de solidificação.

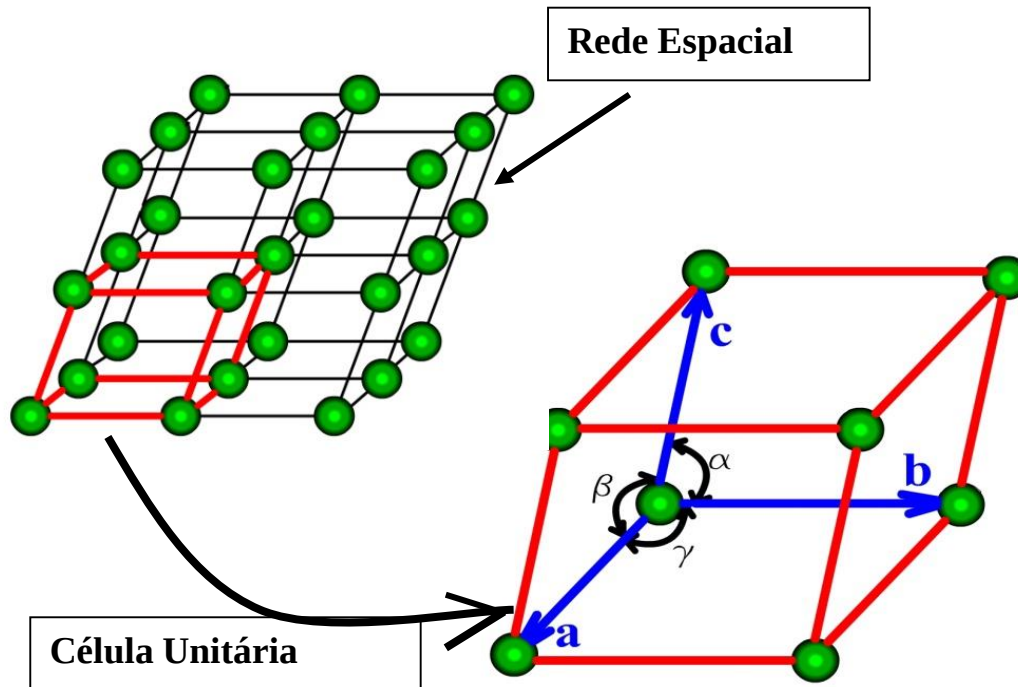


A sílica é o exemplo clássico de material que em condições especiais pode exibir o processo de cristalização e formar o quartzo. Por outro lado, se o resfriamento da sílica, a partir do líquido, ocorre em condições normais, a estrutura resultante é amorfa;

Figura 3.23 Esquemas bidimensionais para a estrutura do (a) dióxido de silício cristalino e (b) dióxido de silício não cristalino.

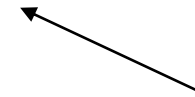
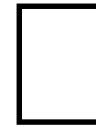
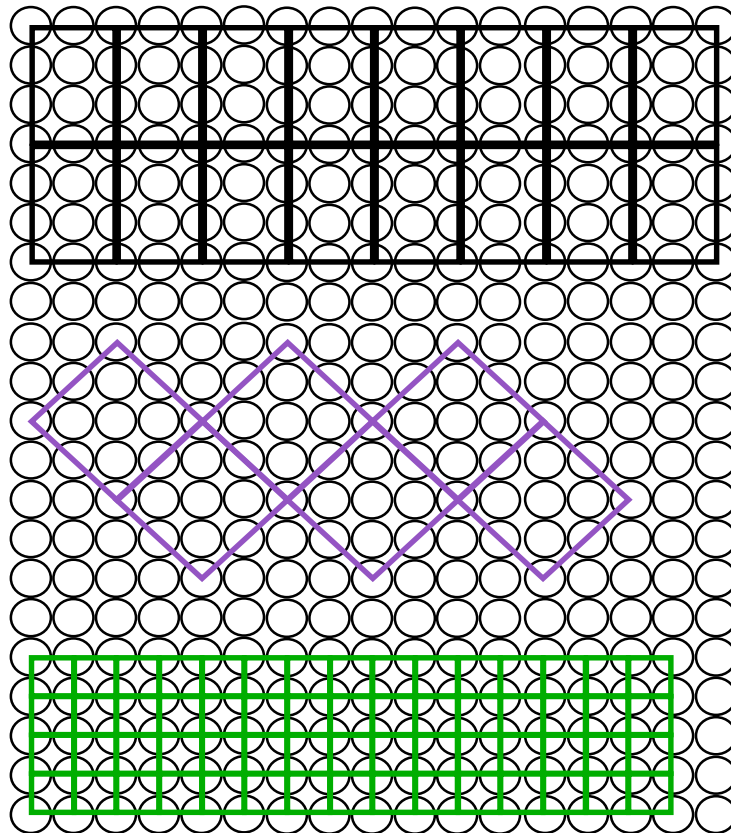
Célula Unitária

A célula unitária consiste na unidade estrutural básica ou bloco construtivo básico da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina em relação a sua geometria e das posições dos átomos no seu interior.

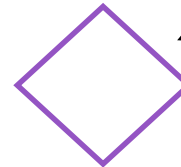


Célula Unitária

Como a rede cristalina tem uma estrutura repetitiva, é possível descrevê-la a partir de uma estrutura básica, como um “tijolo”, que é repetida por todo o espaço.



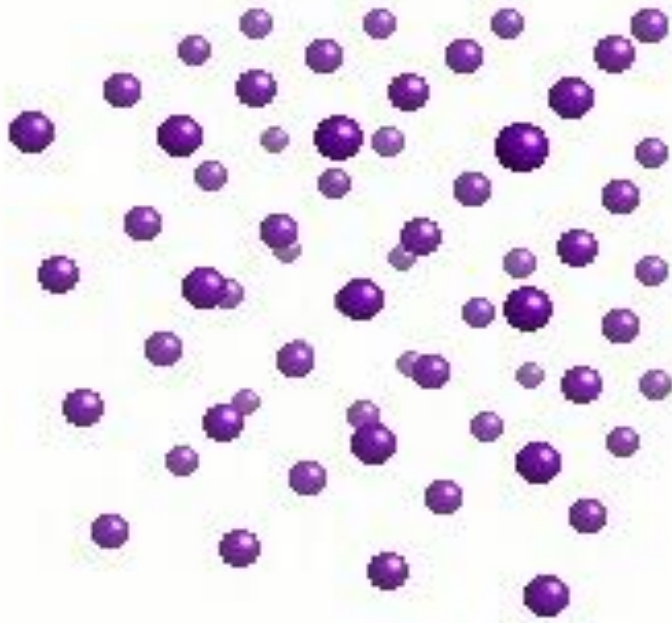
Células Não-Unitárias



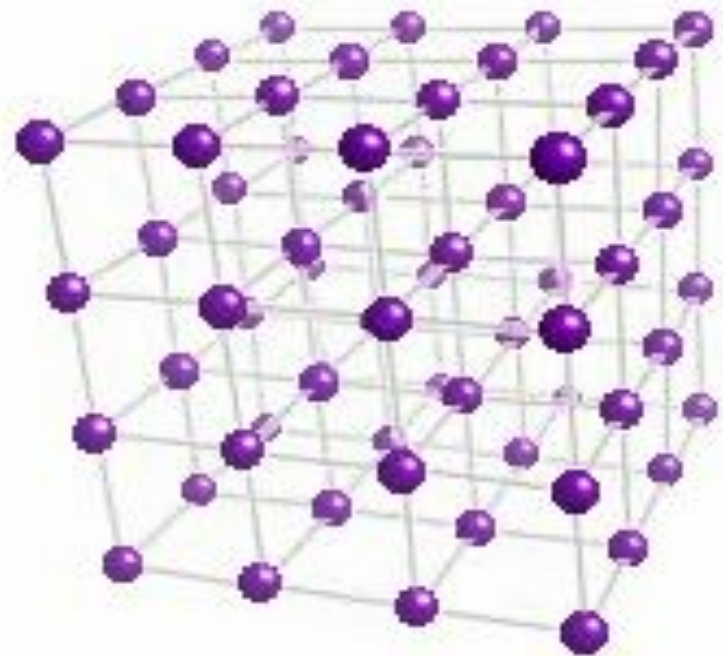
Célula Unitária

Menor “tijolo” que repetido reproduz a rede cristalina

RETICULADO CRISTALINO



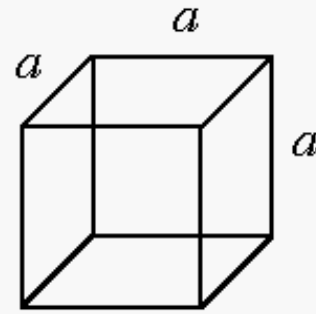
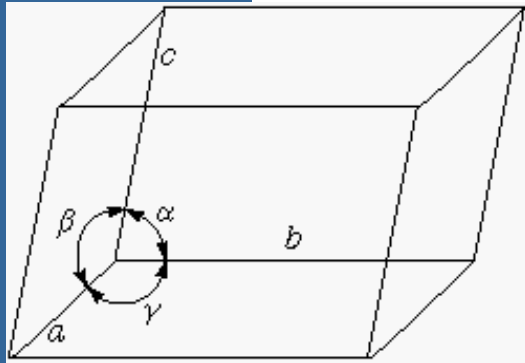
Sólido cristalino no qual os átomos são representados por esferas rígidas



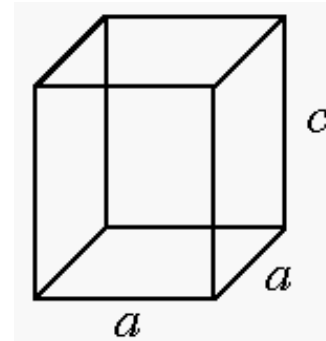
Reticulado cristalino

Os 7 Sistemas Cristalinos

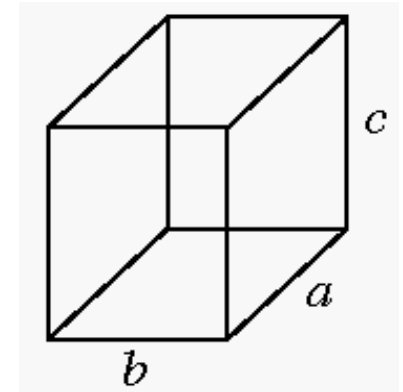
Só existem 7 tipos de células unitárias que preenchem totalmente o espaço



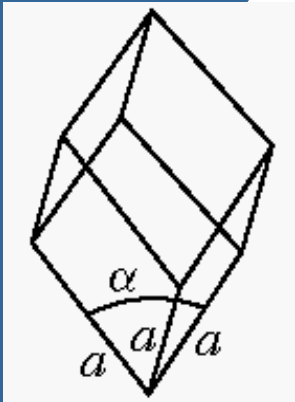
Cúbica
 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



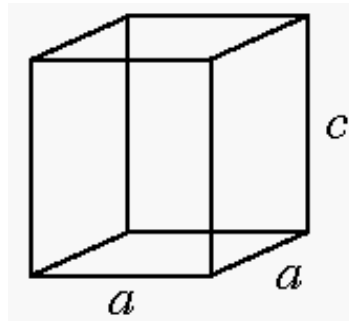
Tetragonal
 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



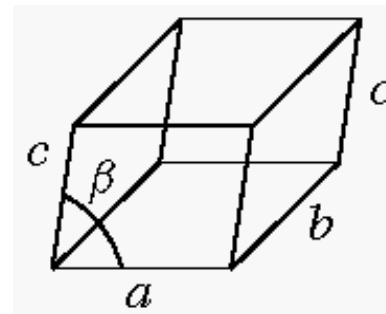
Ortorrômbica
 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



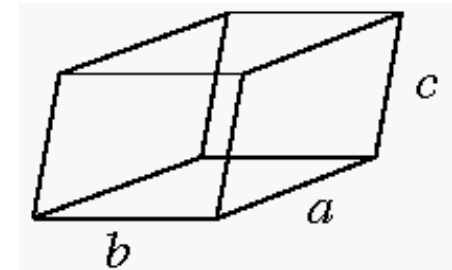
Romboédrica
 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



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



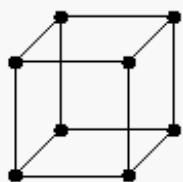
Monoclínica
 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$



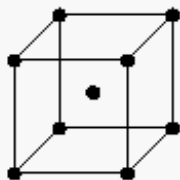
Triclínica
 $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

As 14 Redes de Bravais

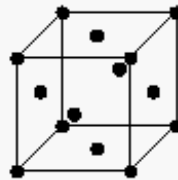
Redes Cristalinas = posicionamento dos átomos em entidades geométricas



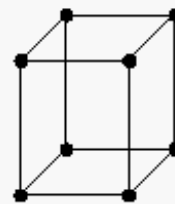
Cúbica Simples



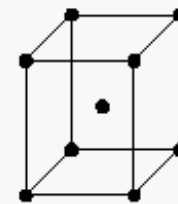
Cúbica de Corpo
Centrado



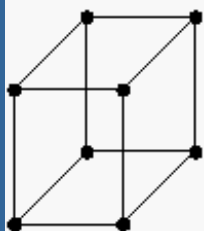
Cúbica de Face
Centrada



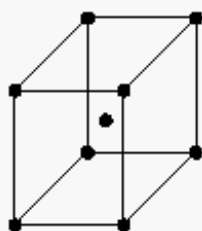
Tetragonal Simples
tetragonal



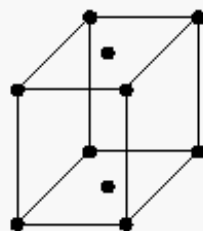
Tetragonal de
Corpo Centrado



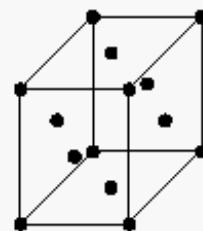
Ortorrrômica
Simples



Ortorrrômica de
Corpo Centrado



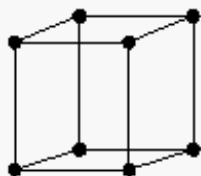
Ortorrrômica de
Base Centrada



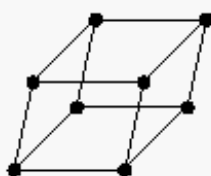
Ortorrrômica de
Face Centrada



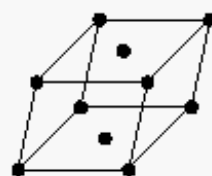
Romboédrica Simples



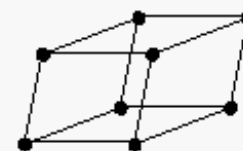
Hexagonal



Monoclínica
Simples



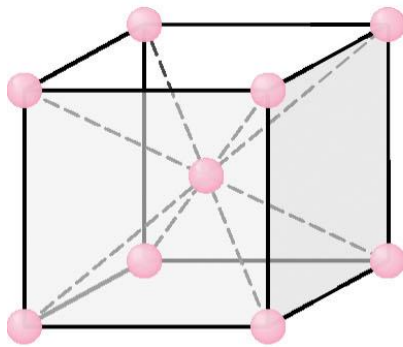
Monoclínica de Base
Centrada



Triclínica

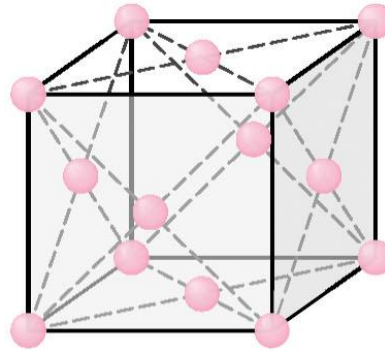
Principias estruturas dos metais

A maior parte dos elementos metálicos (~90%) se cristaliza, ao se solidificar, em três estruturas cristalinas compactas: cúbica de corpo centrado, cubica de face centrada e hexagonal compacta.



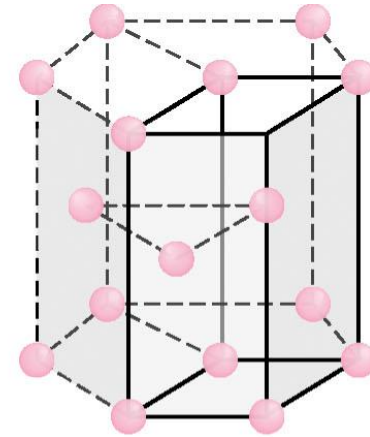
(a)

BCC



(b)

FCC

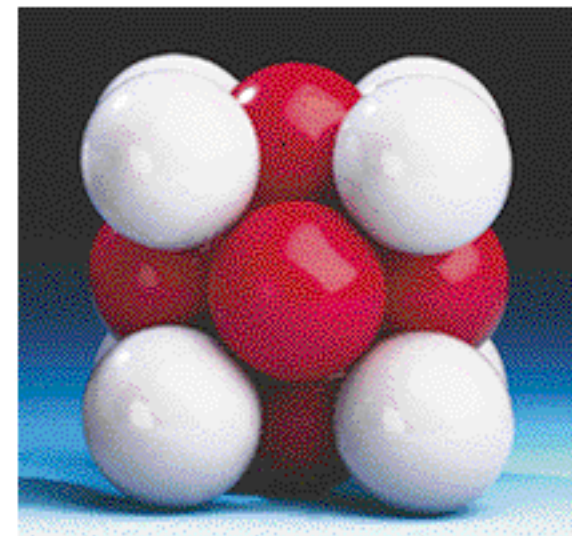
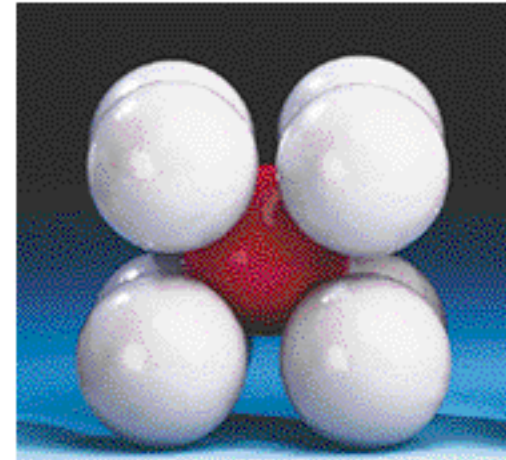


(c)

HCP

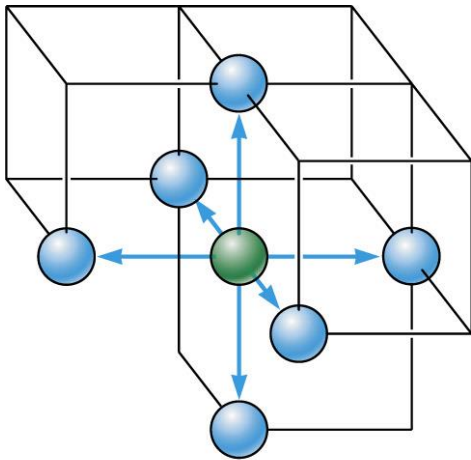
Estruturas Cristalinas dos Metais

- Como a ligação metálica é não direcional não há grandes restrições quanto ao número e posição de átomos vizinhos. Assim, os metais terão NC (número de coordenação) alto e empilhamento compacto.
- Geralmente formados de um mesmo elemento – raio atômico igual;
- Premissas: átomos como esferas rígidas que se tocam.
- As esferas estarão centradas nos pontos da rede cristalina.

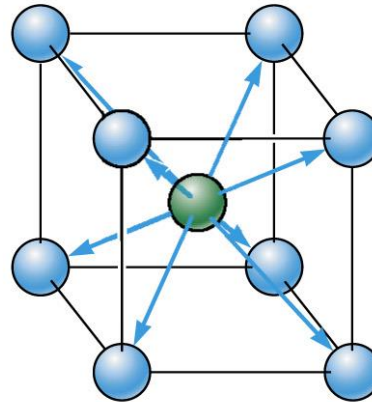


Numero de Coordenação

Nos metais, todos os átomos possuem o mesmo número de vizinhos mais próximos ou átomos em contato, o que é chamado de número de coordenação



(a)



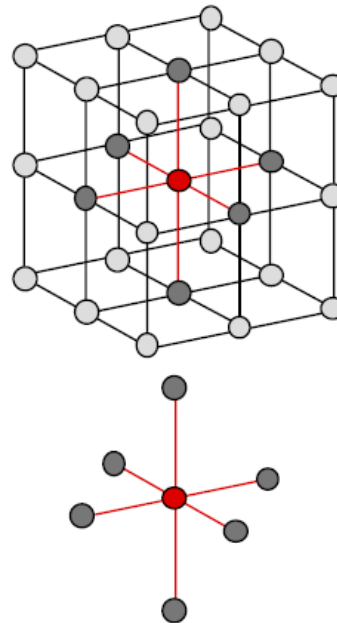
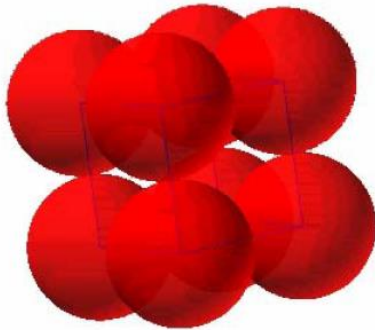
(b)

Coordenações em células unitárias CS (a) e CCC (b). Seis átomos se tocam na estrutura CS e oito átomos estão em contato na célula unitária CCC.

Estrutura Cúbica Simples (CS)

Rara devido ao baixo fator de empacotamento (apenas o Polônio possui esta estrutura);

Alinhamento dos centros dos átomos em todas as camadas – Ocupação de 52% do espaço.



FEA = Fator de empacotamento atômico
(APF - atomic packing factor)

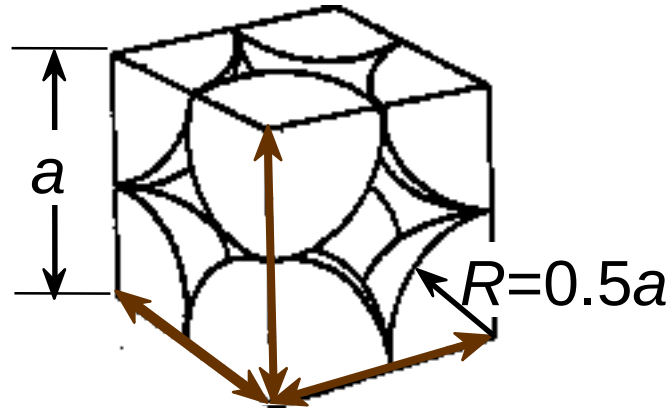
Número de átomos na célula unitária

$$N_a = 8 \times (1/8) = 1$$

NC (numero de vizinhos) = 6

$$\begin{aligned} FEA &= \frac{\text{Volume}(\text{átomos})}{\text{Volume}(\text{célula})} = \\ &= \frac{N(\text{átomos})V(1\text{átomo})}{a^3} = \\ &= \frac{N(\text{átomos}) \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \end{aligned}$$

Estrutura Cúbica Simples



Direção compacta
contém $8 \times 1/8 =$
1 Átomo/célula

$$\text{FEA} = \frac{\frac{\text{átomos}}{\text{célula}} \cdot 1 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3}{a^3}$$

Diagram illustrating the calculation of the Packing Factor (FEA) for a Simple Cubic structure:

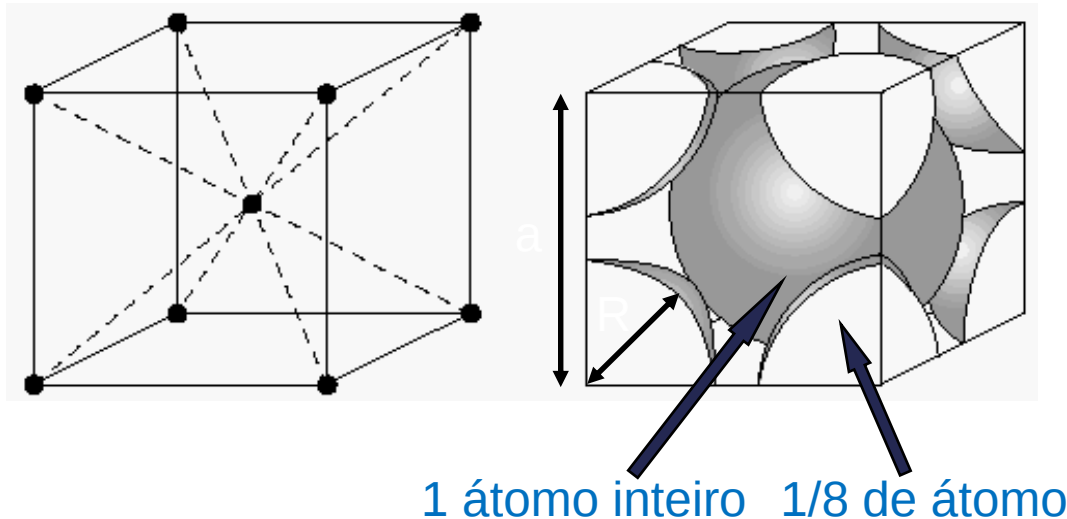
- The numerator represents the total volume of atoms in the unit cell, calculated as the number of atoms per cell (1) multiplied by the volume of one atom ($\frac{4}{3} \pi (a/2)^3$).
- The denominator represents the volume of the unit cell (a^3).

- Fator de empacotamento da Cúbica Simples = 0,52.

A rede ccc

A rede cúbica de corpo centrado é uma rede cúbica na qual existe um átomo em cada vértice e um átomo no centro do cubo. Os átomos se tocam ao longo da diagonal.

FEA = Fator de empacotamento atômico
(APF - atomic packing factor)



Número de átomos na célula unitária

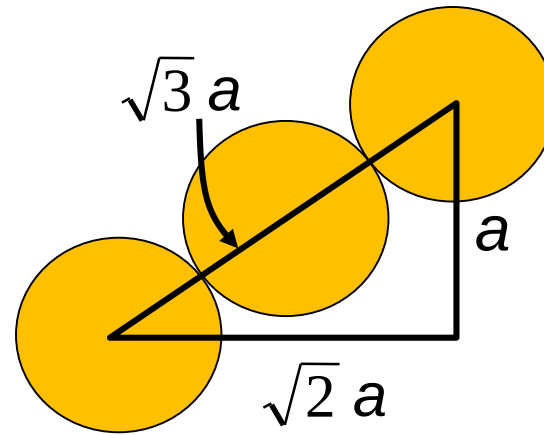
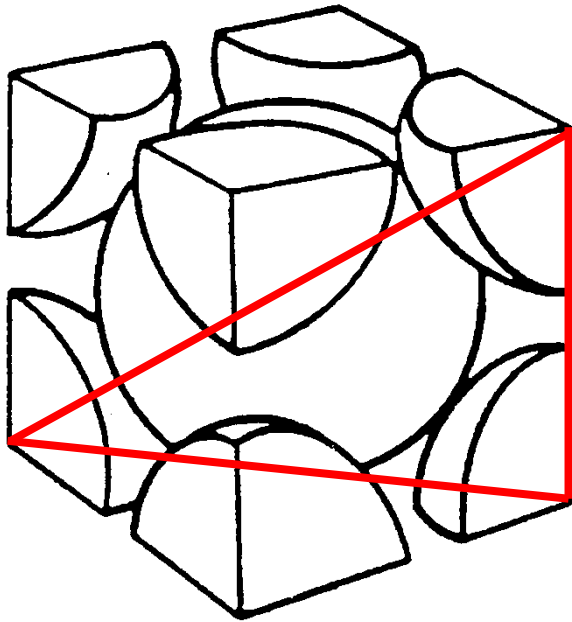
$$N_a = 1 + 8 \times (1/8) = 2$$

$$NC = 8$$

$$\begin{aligned} FEA &= \frac{\text{Volume}(\text{átomos})}{\text{Volume}(\text{célula})} = \\ &= \frac{N(\text{átomos})V(1\text{átomo})}{a^3} = \\ &= \frac{N(\text{átomos}) \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \end{aligned}$$

$$FEA_{ccc} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{\frac{64R^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \approx 0,68$$

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado - CCC



Direções compactas:

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

Célula unitária contém:

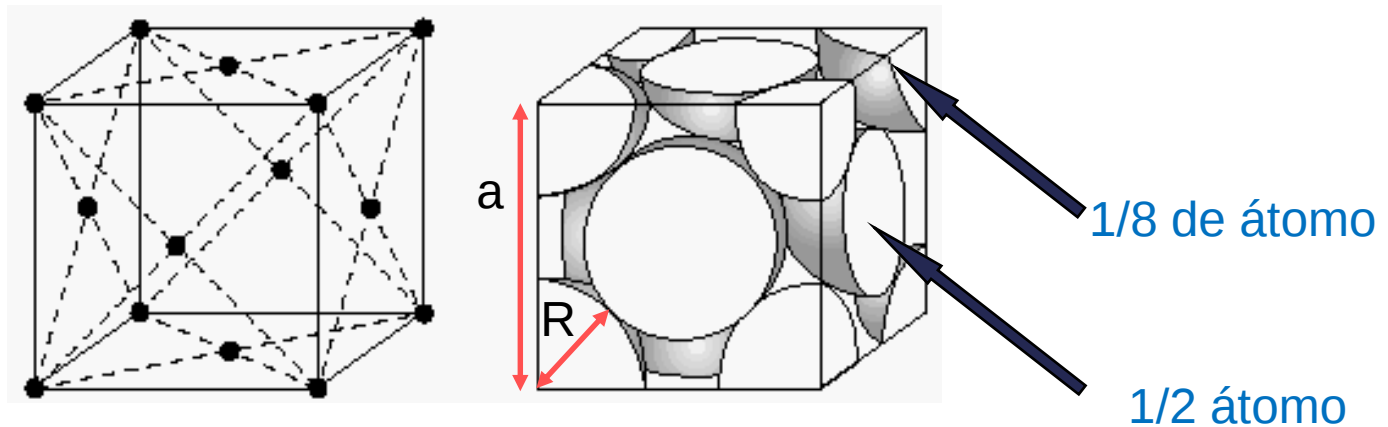
$$1 + 8 \times 1/8 \\ = 2 \text{ átomos/célula}$$

$$\text{FEA} = \frac{\frac{\text{átomos}}{\text{célula}} \cdot 2 \cdot \frac{4}{3} \pi (\sqrt{3}a/4)^3}{a^3} \quad \leftarrow \frac{\text{volume}}{\text{átomo}} \quad \leftarrow \frac{\text{volume}}{\text{célula}}$$

- Fator de empacotamento da CCC = 0,68.

A rede cfc

A rede cúbica de face centrada é uma rede cúbica na qual existe um átomo em cada vértice e um átomo no centro de cada face do cubo. Os átomos se tocam ao longo das diagonais das faces do cubo.



Número de átomos na célula unitária

$$N_a = 6 \times 1/2 + 8 \times (1/8) = 4$$

Relação entre a e r

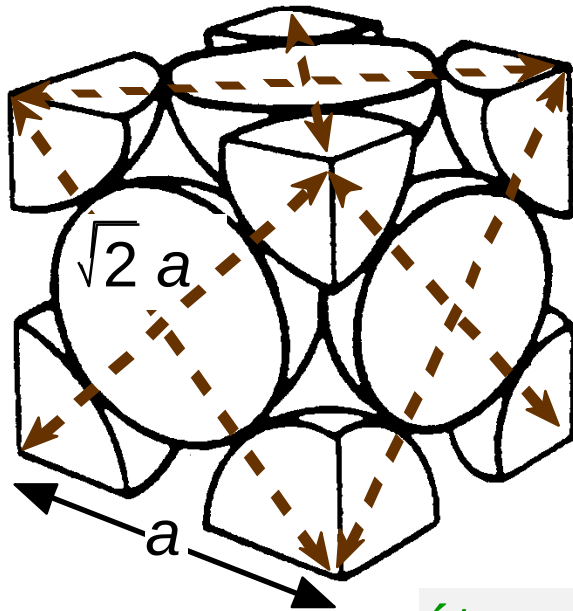
$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2R\sqrt{2} \quad \text{NC} = 12$$

Fator de empacotamento atômico

$$FEA_{cfc} = \frac{\text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula}} = 0.74$$

A rede cfc é a mais compacta

Estrutura Cúbica de Face Centrada - CFC



Direções compactas:

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

Célula unitária contém:

$$6 \times 1/2 + 8 \times 1/8$$

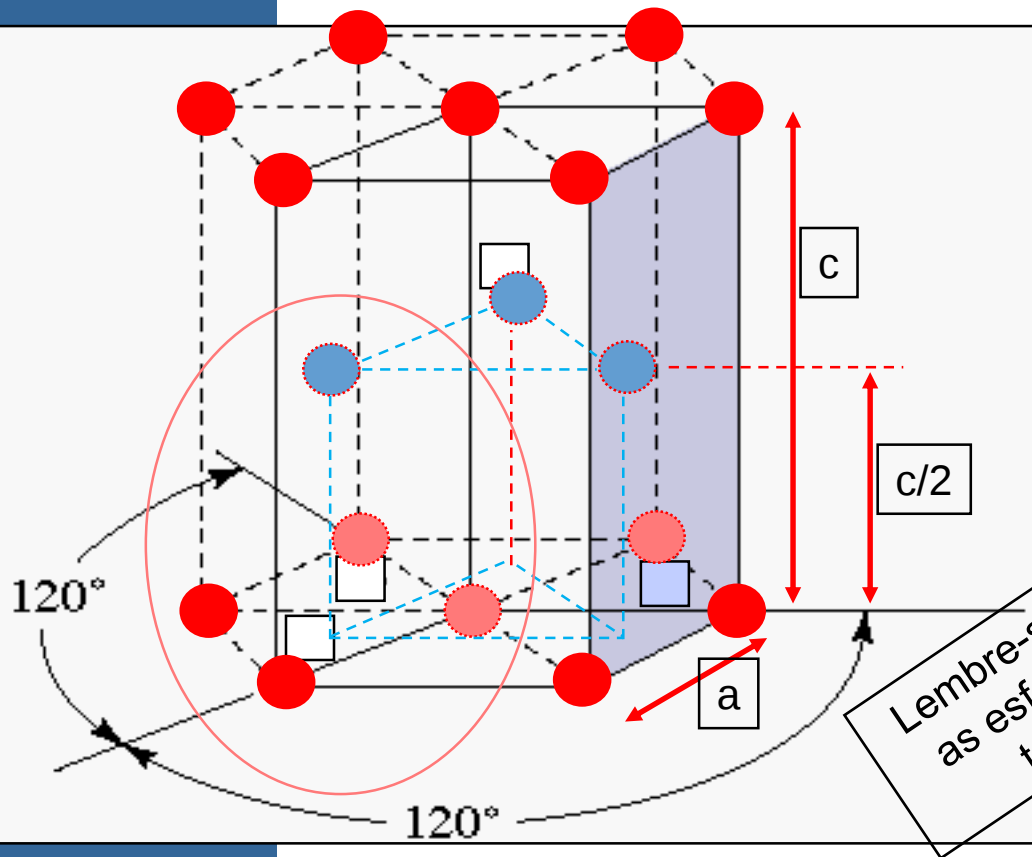
$$= 4 \text{ atoms/célula}$$

$$\text{FEA} = \frac{\frac{\text{átomos}}{\text{célula}} \cdot \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2}a/4)^3}{a^3} = \frac{\text{volume átomo}}{\text{volume célula}}$$

- Fator de empacotamento da CFC = 0,74
(valor máximo de fator de empacotamento)

A rede hexagonal compacta

A rede hc pode ser representada por um prisma com base hexagonal, com átomos na base e topo e um plano de átomos no meio da altura.



Número de átomos na célula unitária

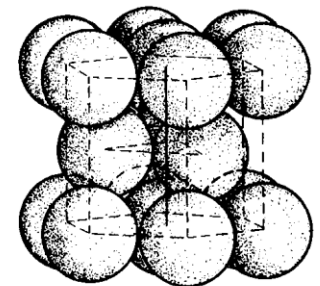
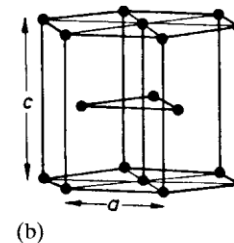
$$N_a = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 3 = 6$$

Relação entre a e r

$$2R = a$$

FEA = 0.74 NC = 12

A rede hc é tão compacta quanto a cfc



Resumo estrutura cristalina metais

Características de estrutura cristalina de alguns metais

Structure	a_0 versus r	Atoms per Cell	Coordination Number	Packing Factor	Examples
Simple cubic (SC)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Polonium (Po), α -Mn
Body-centered cubic (BCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Zr, Cr
Face-centered cubic (FCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Au, Pt, Ag, Pb, Ni
Hexagonal close-packed (HCP)	$a_0 = 2r$ $c_0 \approx 1.633a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

Densidade Teórica

$$\text{Densidade} = \rho = \frac{\text{Massa de átomos por célula unitária}}{\text{Volume total da célula unitária}}$$

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

n = número de átomos/cel. unit.

A = massa atômica

V_c = volume da cela unit. = a^3 para as cúbicas

N_A = numero de Avogadro

Ex: Cr (CCC)

$$A = 52.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 0.125 \text{ nm}$$

$$n = 2 \text{ átomos/célula}$$

$$a = 4R/\sqrt{3} = 0.2887 \text{ nm}$$

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

Diagram illustrating the calculation of density ρ for Chromium (Cr) in a body-centered cubic (CCC) structure:

The density ρ is calculated as the ratio of mass to volume:

$$\rho = \frac{\text{átomos/célula} \times \text{g/mol}}{\text{volume célula} \times \text{átomos/mol}}$$

Substituting the values:

$$\rho = \frac{2 \times 52.00}{a^3 \times 6.022 \times 10^{23}}$$

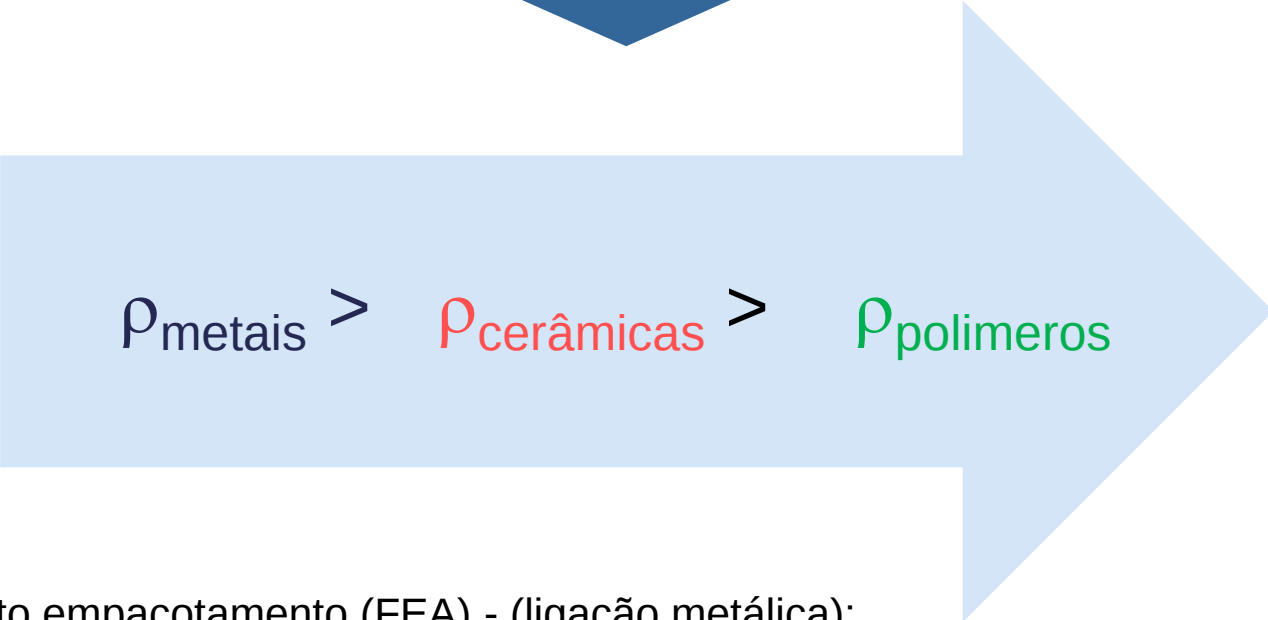
Where:

- a^3 is the volume of the unit cell (volume célula).
- 6.022×10^{23} is Avogadro's number (átomos/mol).

Calculated values:

$\rho_{\text{teórica}}$	$= 7,18 \text{ g/cm}^3$
ρ_{real}	$= 7,19 \text{ g/cm}^3$

Densidades das classes de materiais


$$\rho_{\text{metais}} > \rho_{\text{cerâmicas}} > \rho_{\text{polímeros}}$$

DENSIDADE

Metais:

- Alto empacotamento (FEA) - (ligação metálica);
- Elementos de alta massa atômica

Cerâmicas:

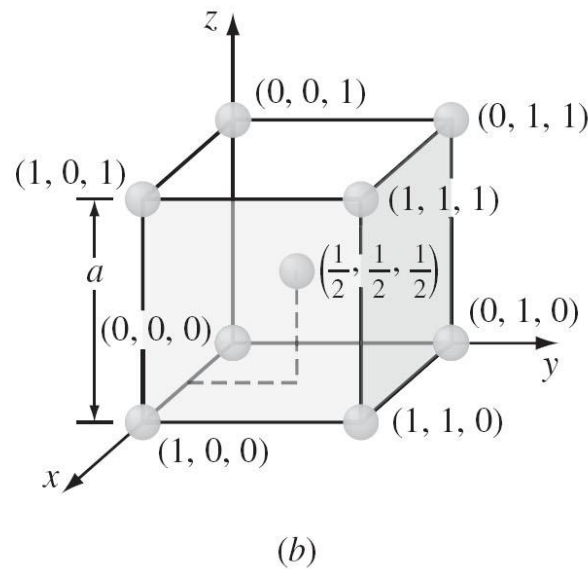
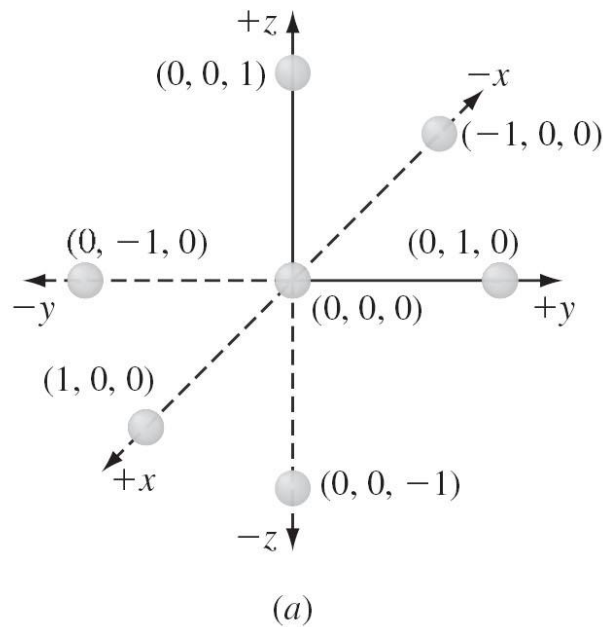
- Baixo FEA;
- Elementos leves

Polímeros:

- Baixo FEA – ou amorfos
- Elementos leves (C, H, O)

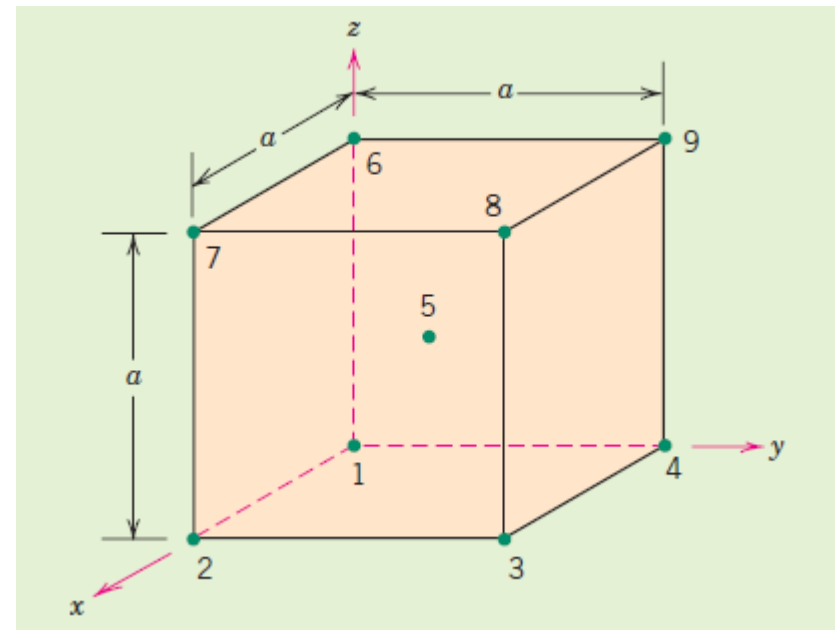
Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Existem algumas regras básicas para descrever a geometria em e ao redor de uma célula unitária. Essas regras e as notações associadas são usadas uniformemente pelos cristalógrafos, geólogos, cientistas de materiais. O que vamos aprender é, então um VOCABULÁRIO que nos permite comunicar de forma eficiente sobre a estrutura cristalina. Esse vocabulário será útil quando começarmos a lidar com propriedades sensíveis à estrutura.



(a) Eixos ortogonais x , y , z utilizados para localizar as posições dos átomos nas células unitárias cúbicas. (b) Posições atômicas na célula unitária CCC.

Especifique as coordenadas dos pontos para todas as posições atômicas em uma célula unitária CCC.



<i>Point Number</i>	<i>Fractional Lengths</i>			<i>Point Coordinates</i>
	<i>x axis</i>	<i>y axis</i>	<i>z axis</i>	
1	0	0	0	0 0 0
2	1	0	0	1 0 0
3	1	1	0	1 1 0
4	0	1	0	0 1 0
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
6	0	0	1	0 0 1
7	1	0	1	1 0 1
8	1	1	1	1 1 1
9	0	1	1	0 1 1

Direções

As seguintes etapas são consideradas para determinação dos índices direcionais:

- 1- Um vetor com comprimento conveniente é posicionado de maneira tal que ele passe através da origem do sistema de coordenadas;
- 2- São determinados os comprimentos das projeções do vetor sobre cada um dos três eixos; esses são *medidos em termos das dimensões a , b e c da célula unitária*;
- 3- Esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum, para reduzi-los aos menores valores inteiros;
- 4- Os três índices, sem separação por vírgulas, são colocados entre colchetes: $[uvw]$.

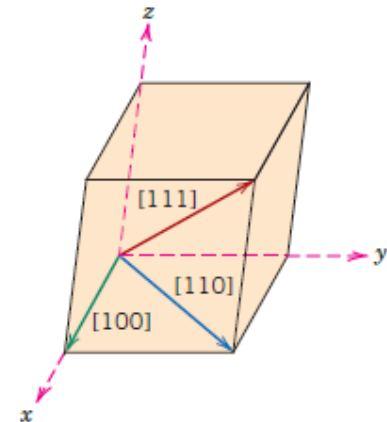


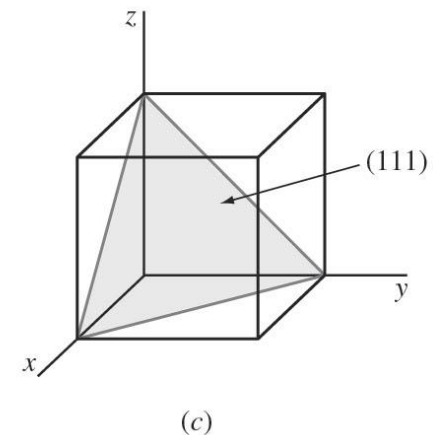
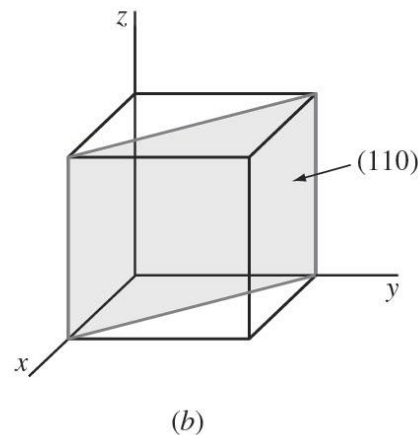
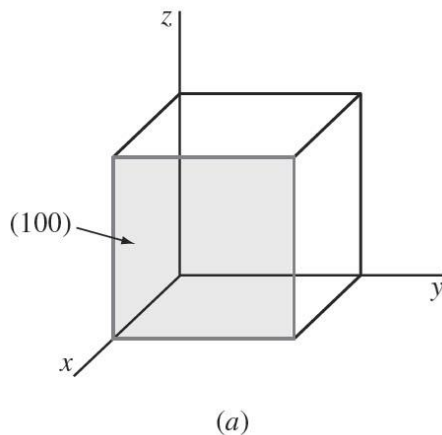
Figura 3.6 As direções $[100]$, $[110]$ e $[111]$ em uma célula unitária.

Planos

Para identificar os planos cristalinos usar-se o sistema de notação de Miller, que são definidos como os inversos das interseções fracionárias que o plano faz com os eixos cristalográficos x , y e z ;

Procedimento:

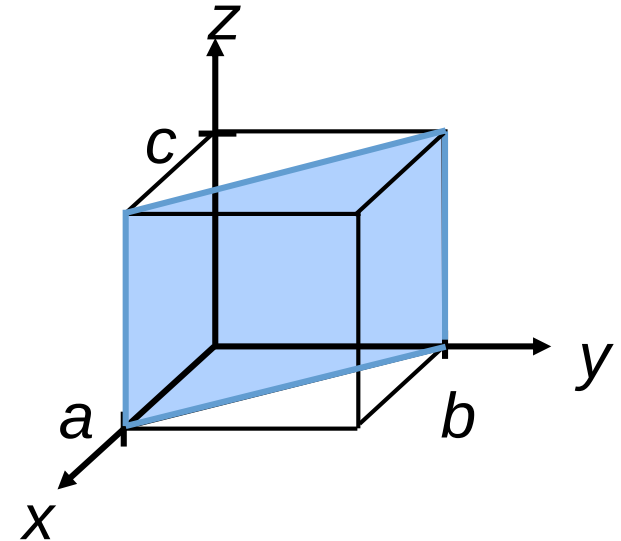
- 1- escolher um plano que não passe pela origem $(0,0,0)$;
- 2- determinar as interseções do plano com os eixos cristalográficos x , y e z do cubo unitário;
- 3- obter os inversos destas interseções;
- 4- reduzir as frações ao mesmo denominador e determinar o menor conjunto de números inteiros que estejam na mesma proporção das interseções.



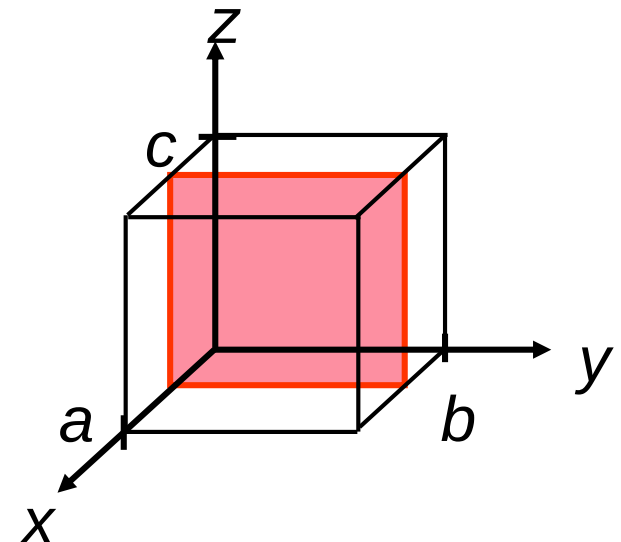
Índices de Miller de alguns planos importantes em cristais cúbicos (a) (100) , (b) (110) e (c) (111) .

Exemplos

	a	b	c
1. Interceptos	1	1	∞
2. Recíprocos	$1/1$	$1/1$	$1/\infty$
	1	1	0
3. Redução	1	1	0
4. Índices de Miller		(110)	

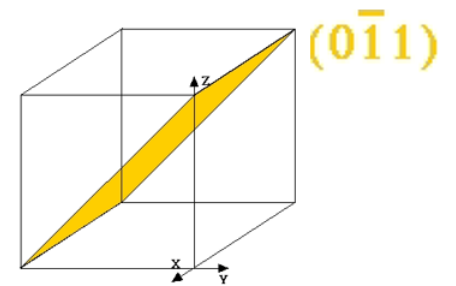
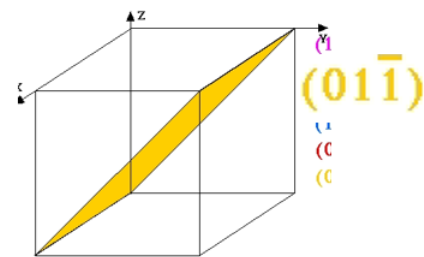
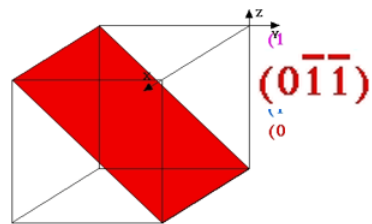
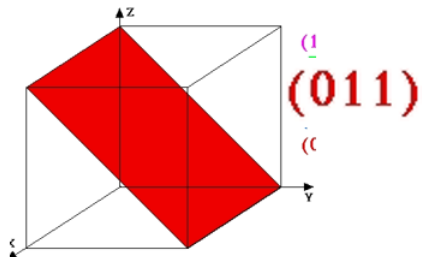
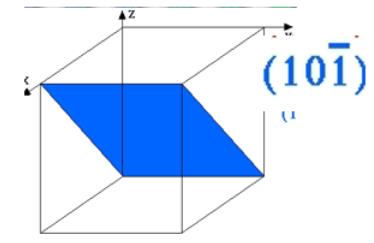
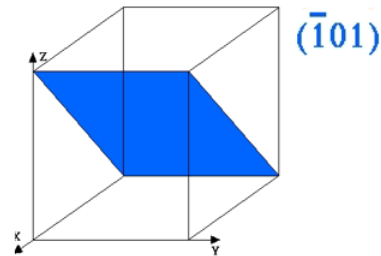
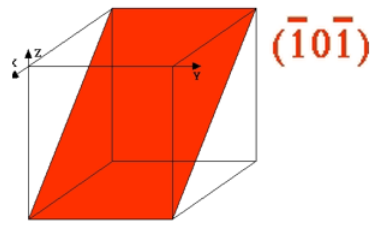
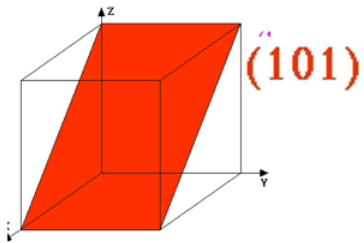
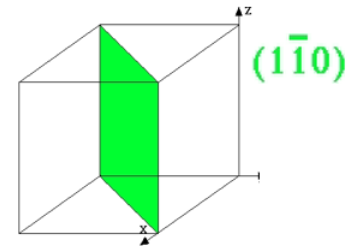
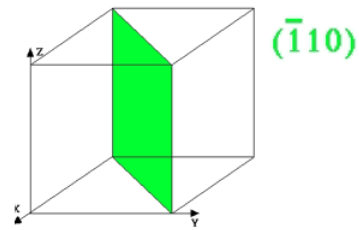
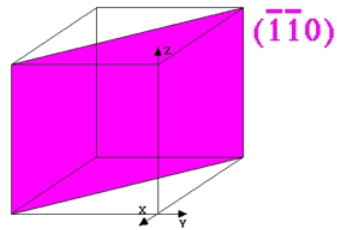
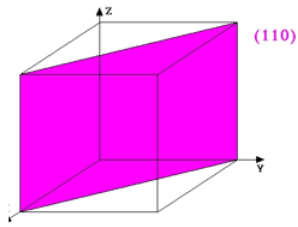


	a	b	c
1. Interceptos	$1/2$	∞	∞
2. Recíprocos	$1/1/2$	$1/\infty$	$1/\infty$
	2	0	0
3. Redução	2	0	0
4. Índices de Miller		(100)	



FAMÍLIA DE PLANOS {110}

É paralelo à um eixo



Cálculo da densidade linear

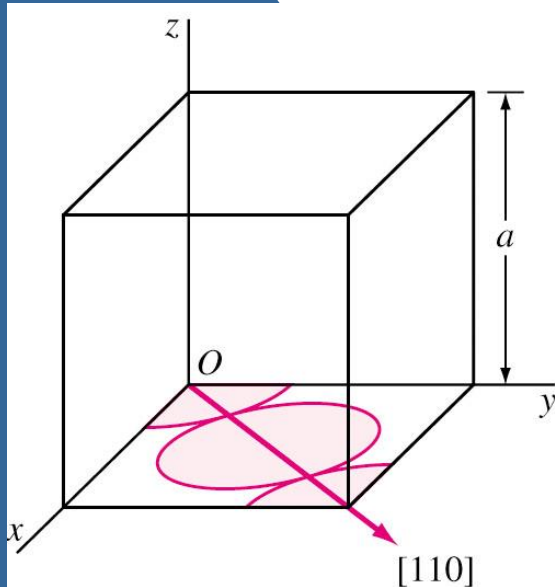
$$DL = \frac{\text{número de átomos centrados sobre o vetor direção}}{\text{comprimento do vetor direção}}$$

Exemplo: para um cristal de cobre CFC ($a=0.361$), a direção $[110]$ intersecção de dois meios diâmetros e um átomo (diâmetro) inteiro. Portanto, intersecciona 2 átomos.

$$\text{comprimento da linha} = \sqrt{2} \times a$$

$$\text{comprimento da linha} = \sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}$$

$$DL = \frac{2 \text{ atoms}}{\sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}} = \frac{3.92 \text{ atoms}}{\text{nm}} = \frac{3.92 \times 10^6 \text{ atoms}}{\text{mm}}$$



Esquema para determinação linear na direção $[110]$ em uma célula unitária CFC

Cálculo da densidade planar

$$DP = \frac{\text{número de átomos centrados sobre um plano}}{\text{área do plano}}$$

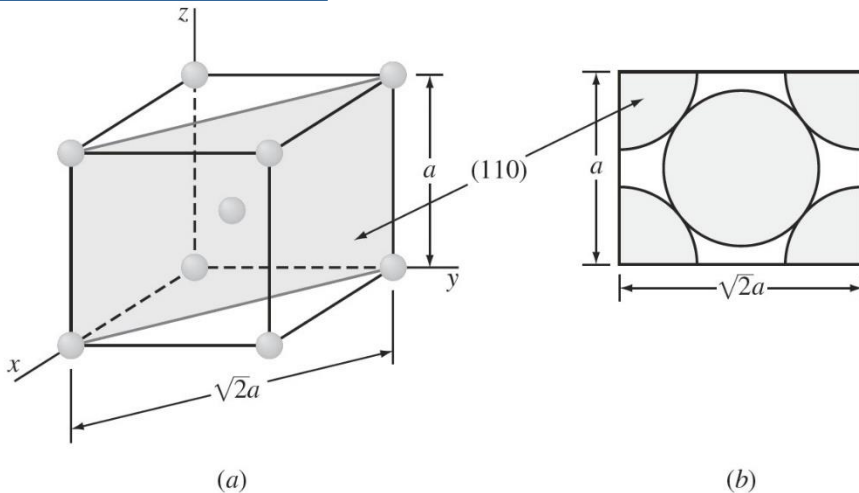
Exemplo: Ferro BCC, $a=0,287$

O plano (110) intercepta o centro de 2 átomos ($4 \times \frac{1}{4}$) + 1 = 2 átomos

$$\text{Área do plano (110)} = \sqrt{2}a \times a = \sqrt{2}a^2$$

$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{2}(0.287)^2}$$

$$= \frac{17.2 \text{ atoms}}{\text{nm}^2} = \frac{1.72 \times 10^{13}}{\text{mm}^2}$$



(a) célula unitária CCC com as posições atômicas, indicando-se pelo sombreado o plano (110);
(b) áreas dos átomos cortados pelo plano (110) em uma célula unitária.