

ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I

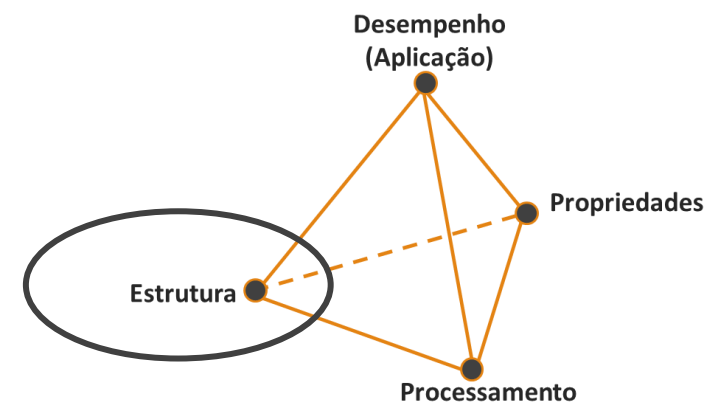
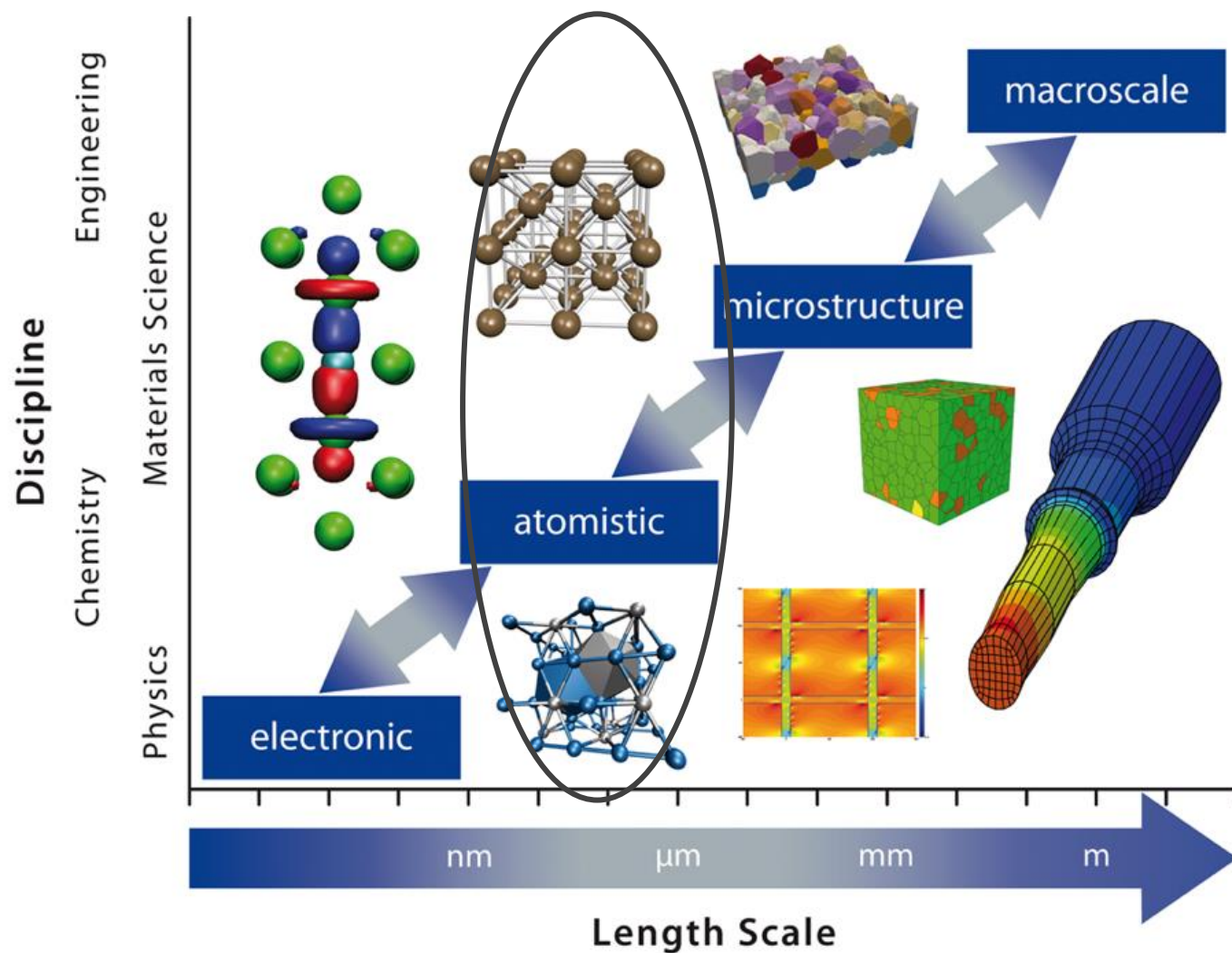
Aula 2

Conteúdo: Estrutura dos Sólidos Cristalinos

Objetivos Educacionais

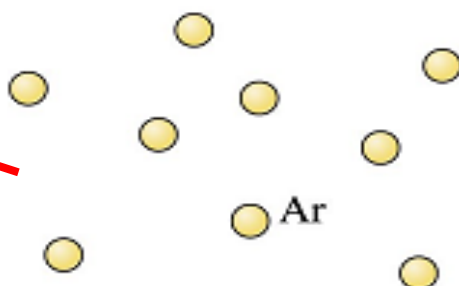
- Compreender as diferenças de estrutura de organização dos átomos existentes entre estruturas cristalinas e não-cristalinas.
- Calcular a densidade teórica de metais com determinadas estruturas cristalinas.
- Ser capaz de identificar e esboçar planos e direções cristalinas.
- Compreender os conceitos de grão, polimorfismo, isotropia e anisotropia.

Escalas em um Material

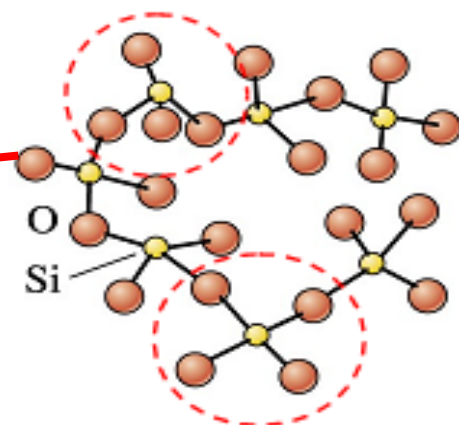
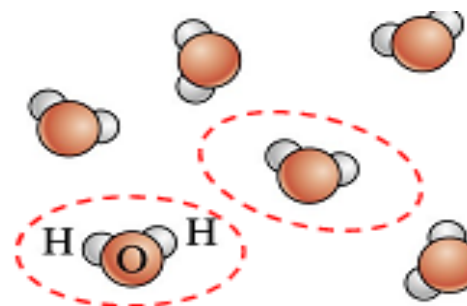


Ordenamento Atômicos

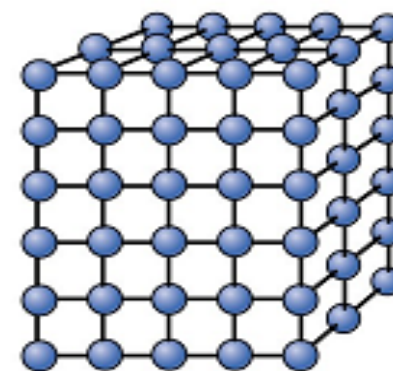
Desordem



Ordem de curto alcance



Ordem de curto alcance

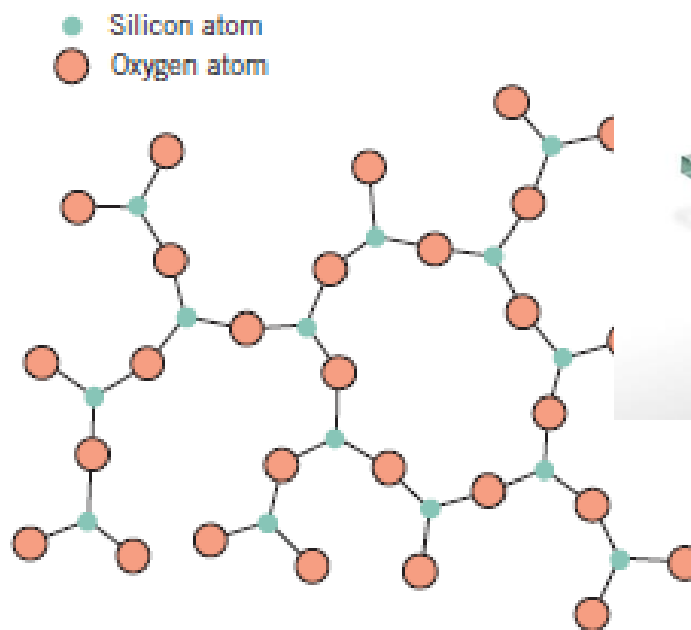
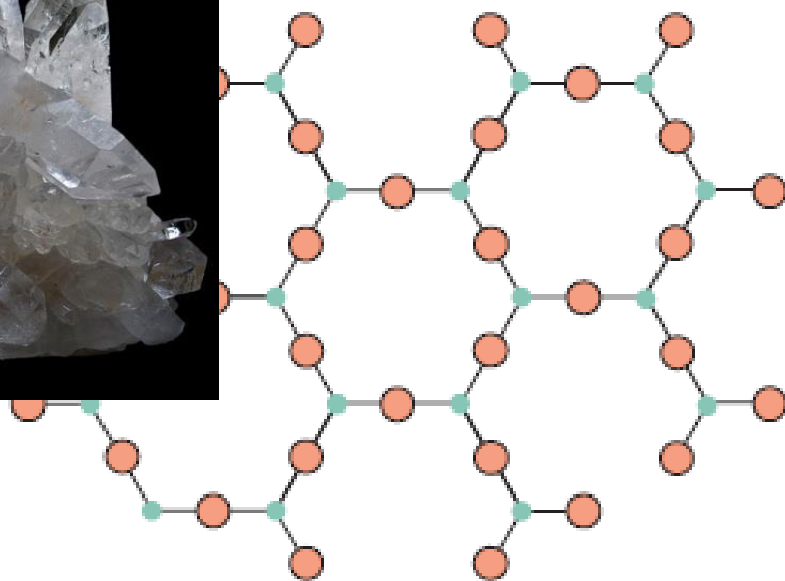


Ordem de longo alcance



Estruturas dos Sólidos

- Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com a qual os átomos ou íons estão posicionados uns em relação aos outros.



Estrutura Cristalina

- Material cristalino é aquele onde os átomos estão arranados de forma periódica por longas distâncias atômicas.
- Estrutura cristalina é o arranjo periódico de átomos ou moléculas.

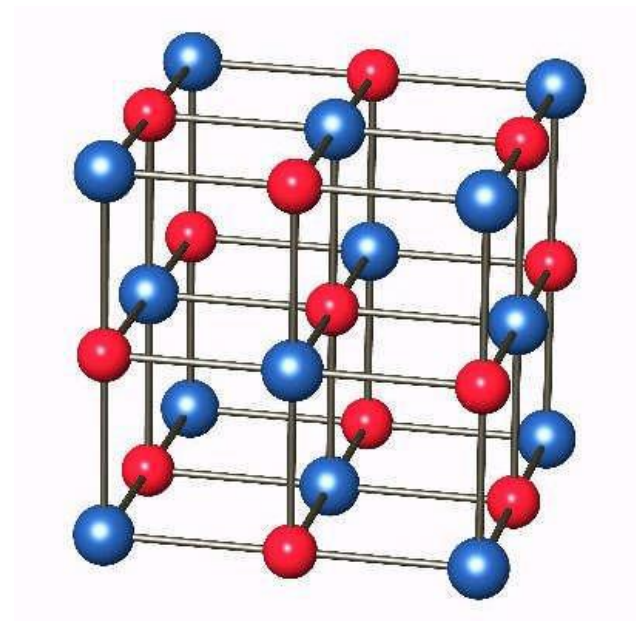
Estrutura Cristalina

- O termo cristal tem origem do grego “Krystallos” e significa gelo.
- Quartzo (SiO_2);
- Primeiro mineral a ser chamado de cristal.

Motivo: Pensava-se que se se formavam apenas em frio extremo (não é verdade).



Estrutura Cristalina



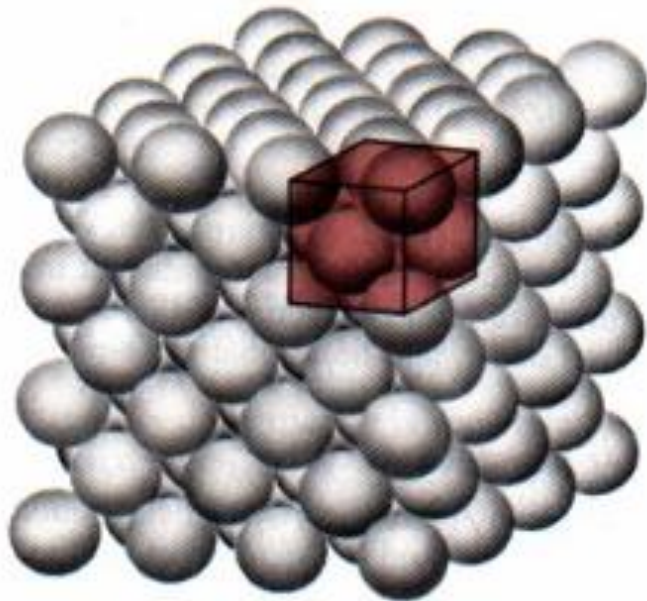
Morfologia macroscópica dos monocristais pode estar relacionada com estrutura atômica.

Estrutura Cristalina e Célula Unitária

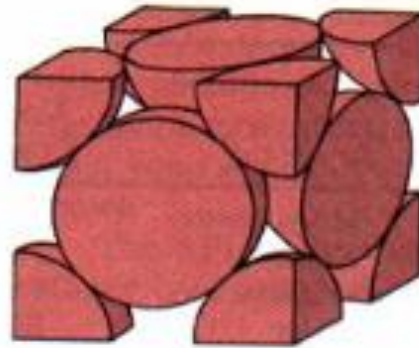
- Estrutura cristalina é o arranjo periódico de átomos ou moléculas.
- Uma célula unitária compõe o menor grupo de átomos de um cristal, que representa a simetria do mesmo. Sua repetição em todas as direções cristalinas leva a formação da rede cristalina.

Célula Unitária

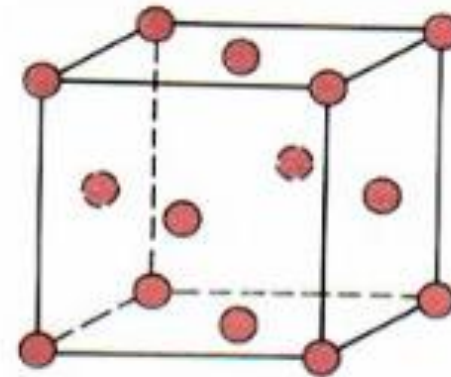
Célula Unitária é a unidade mínima de repetição de um cristal



Sólido cristalino CFC



*Célula unitária
representada por
esferas rígidas*



*Célula unitária de
um reticulado
cristalino.*

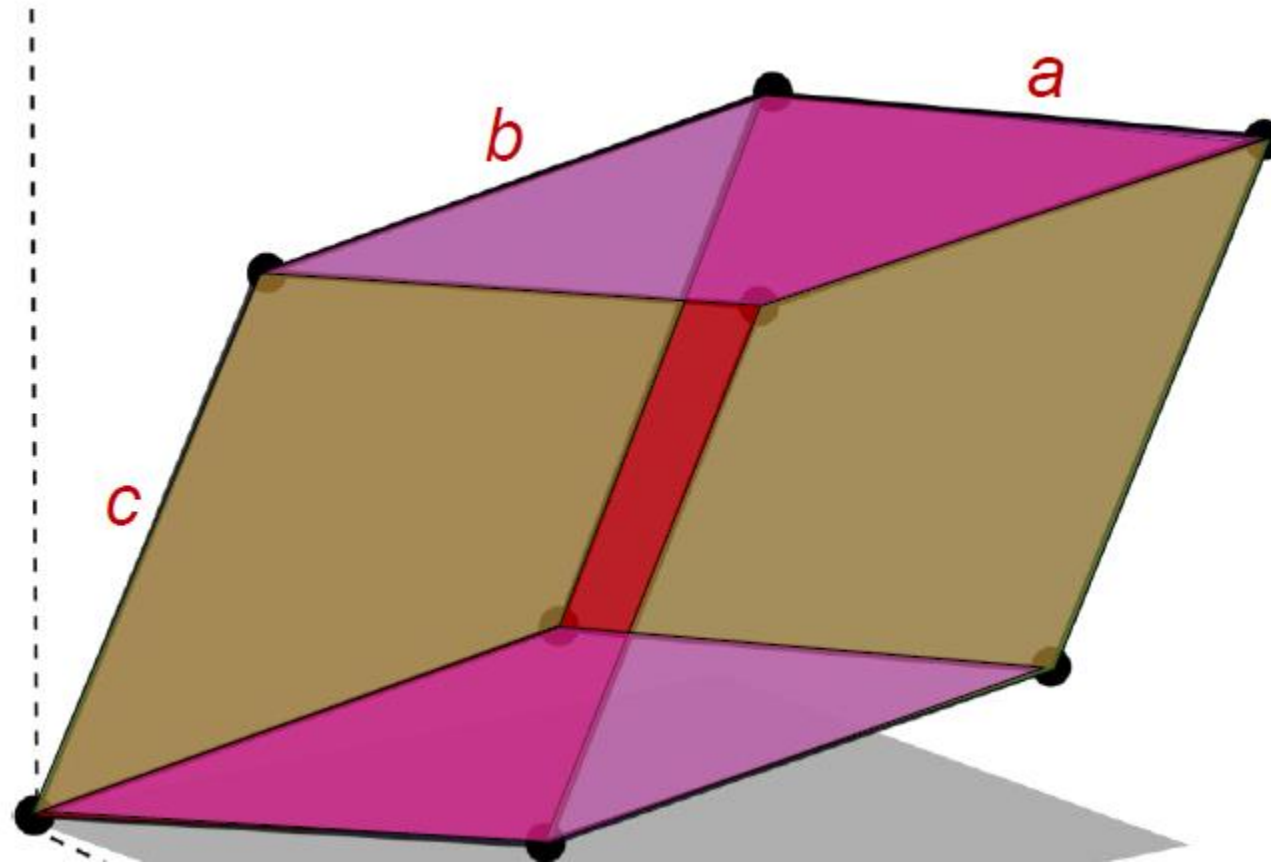
Conceito de célula unitária

- Quais tipos de blocos podem preencher todo o espaço (ie, sem deixar vazios) se os unirmos por translações nas 3 direções?

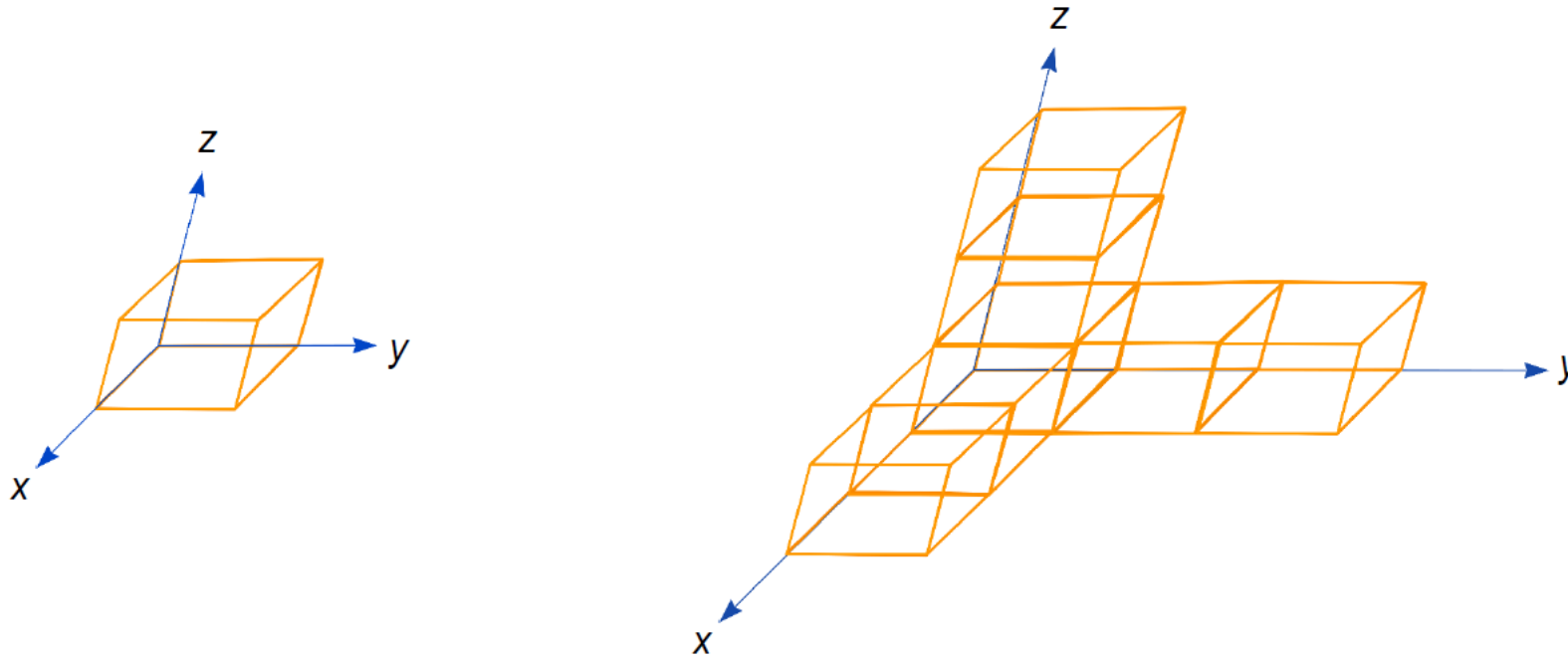
Paralelepípedos:

Corpo geométrico confinado por 6 paralelogramos, dos quais 2 de cada são congruentes e estão em planos paralelos.

Conceito de célula unitária



Conceito de célula unitária



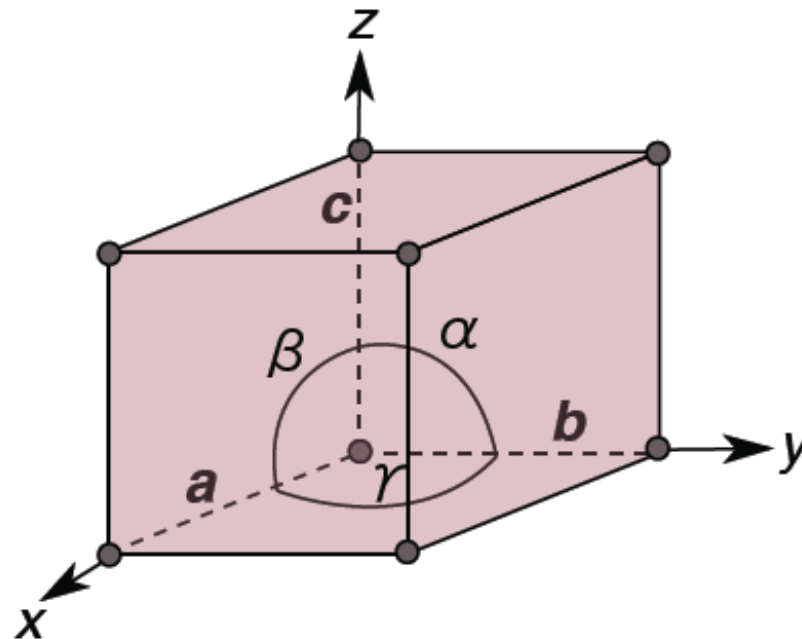
Rede cristalina

- Definições:
 - 1) A rede cristalina é **a imagem geométrica** das operações de translação aplicadas no ponto de rede da origem. **São os vértices da célula unitária.**
 - 2) Uma rede é um arranjo infinito de pontos no espaço (3D) ou no plano (2D) ou na linha (1D) **nos quais todos os pontos pertencentes a essa rede tem a mesma vizinhança.**
 - 3) **A rede é uma entidade matemática, não tem átomos/moléculas!**

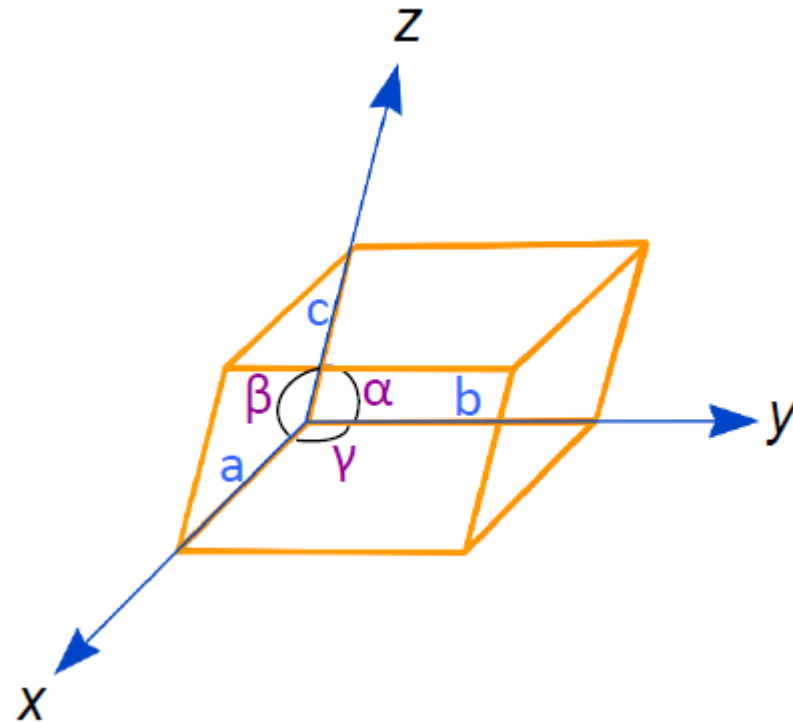
Rede cristalina

- Em geral toda rede cristalina pode ser descrita completamente por 3 vetores base + ângulos entre eles:

Parâmetros de rede!



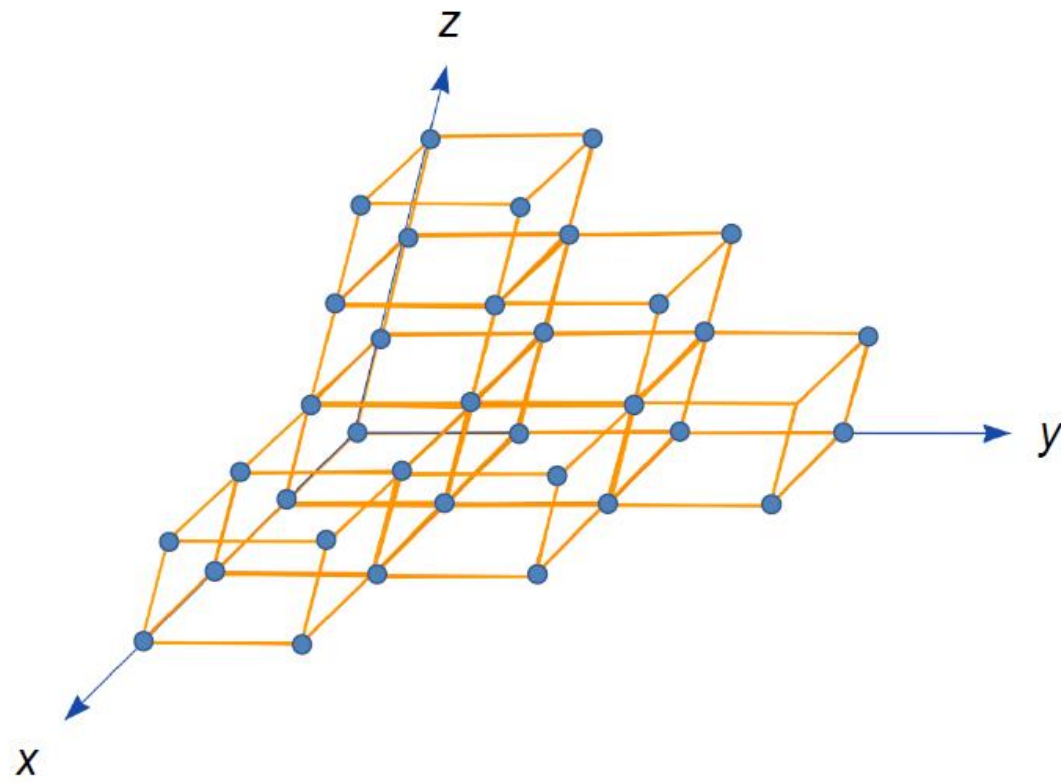
Rede cristalina



vetor de translação

$$t = u.a + v.b + w.c$$

Rede cristalina

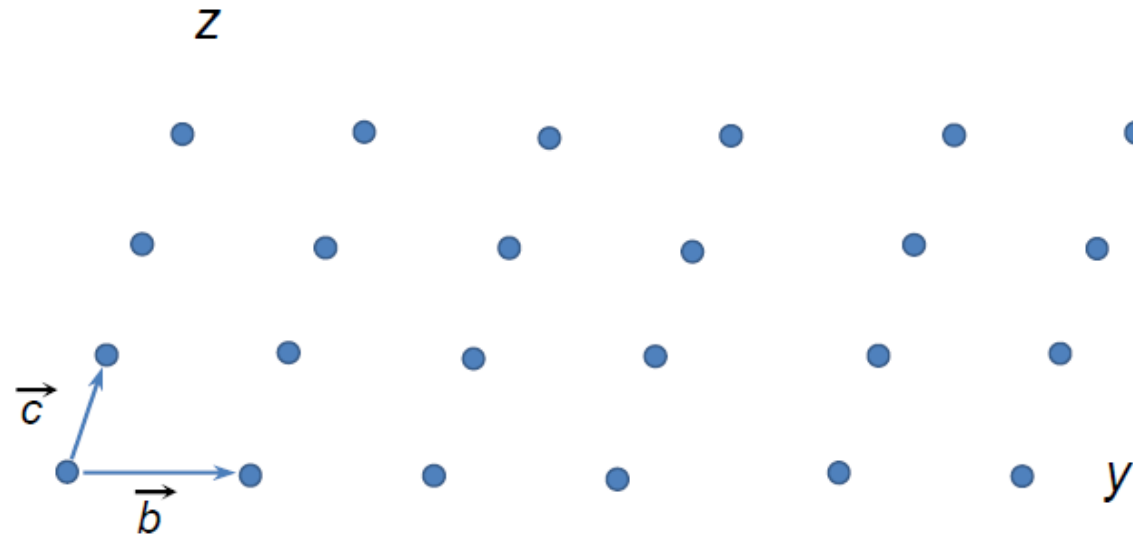


****Rede e Estrutura Cristalina

- Estrutura cristalina é o arranjo periódico de átomos ou moléculas.
- Importante não confundir rede cristalina com estrutura cristalina.

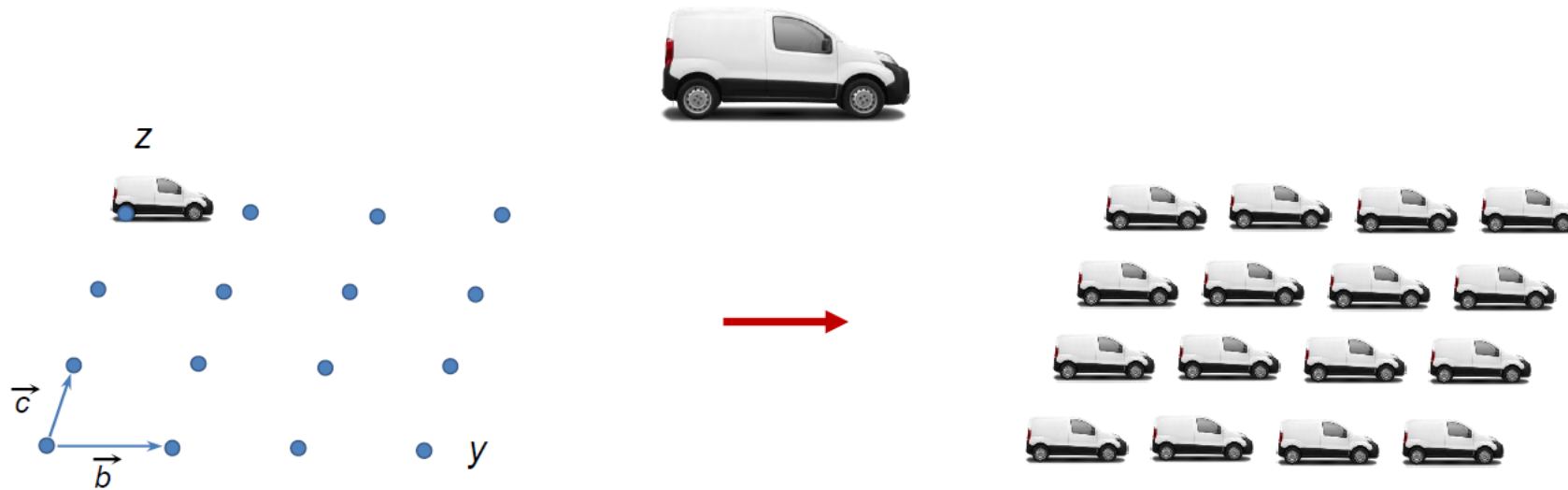
Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina** + Base (átomos ou moléculas).

****Rede e Estrutura Cristalina



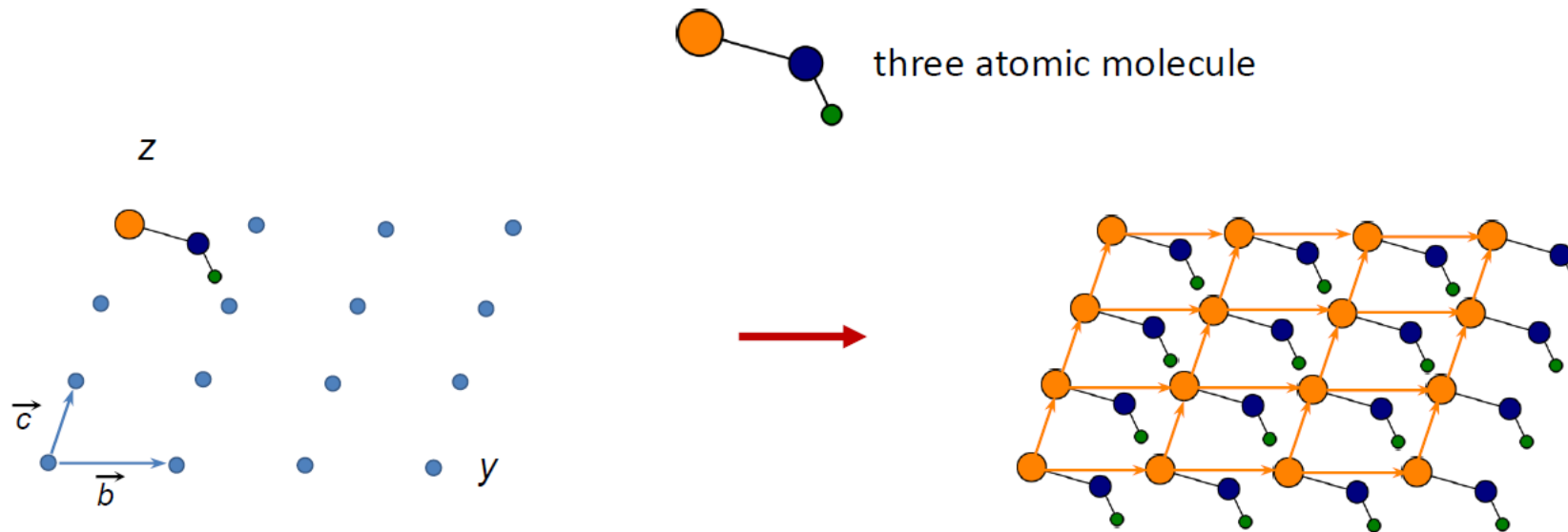
Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina** + Base

****Rede e Estrutura Cristalina



Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina** + **Base**

****Rede e Estrutura Cristalina



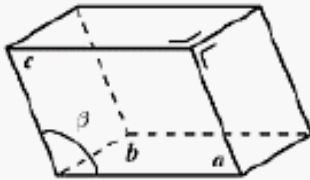
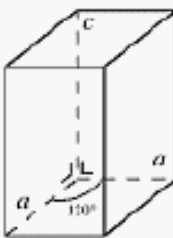
Estrutura Cristalina = **Rede Cristalina** + **Base**

Rede cristalina

- Quantas redes cristalinas existem?

São os chamados de os **7 sistemas cristalinos!**

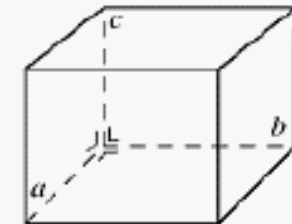
Os 7 Sistemas Cristalinos

Condition/symbol	Crystal system	Drawing
no conditions $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$	TRICLINIC (ANORTHIC)	
$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $\{a, b, c, 90, \beta, 90\}$	MONOCLINIC	
$a = b,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ $\{a, a, c, 90, 90, 120\}$	HEXAGONAL	
$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\{a, a, a, \alpha, \alpha, \alpha\}$	RHOMBOHEDRAL (TRIGONAL)	

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\{a, b, c, 90, 90, 90\}$$

ORTHORHOMBIC

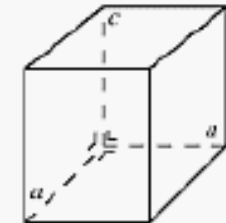


$$a = b,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\{a, a, c, 90, 90, 90\}$$

TETRAGONAL

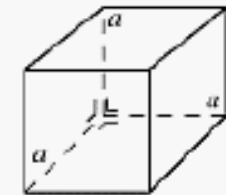


$$a = b = c,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\{a, a, a, 90, 90, 90\}$$

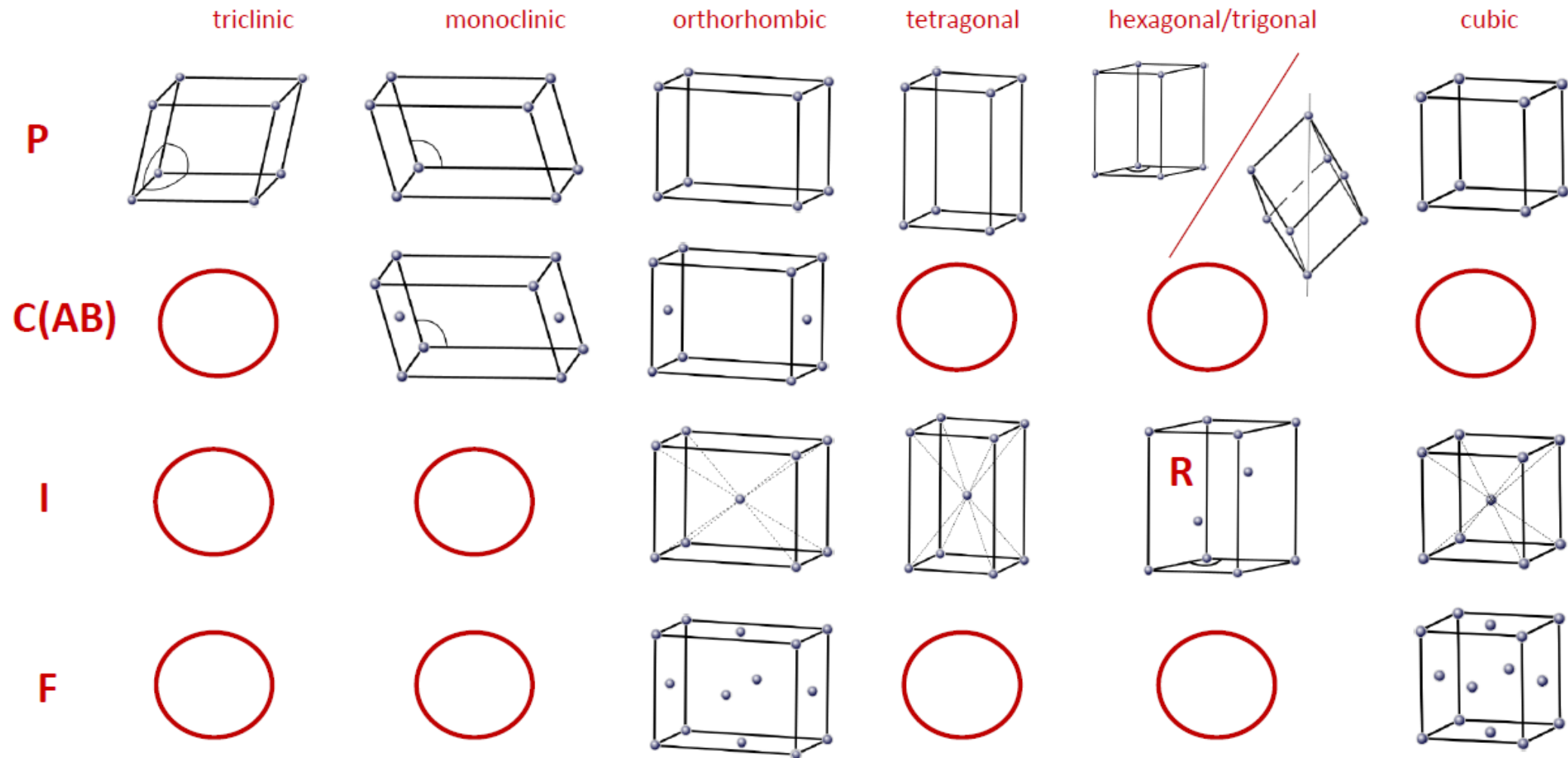
CUBIC



As Redes de Bravais

- Consistem nas redes cristalinas mostradas anteriormente (chamadas de redes primitivas) mais alguns casos onde se considera centrimento de célula unitária.
- Os centrimentos de célula unitária existem para, deixa-la mais simples a e representar a sua simetria da melhor forma possível.
- A rede escolhida deve ser a menor possível, **desde que represente a simetria do cristal.**
- Os eixos devem ser, se possível, ortogonais ou hexagonais.
- Mas sempre podemos transformar uma rede com centrimento em uma primitiva (isto é, sem centrimento).

As 14 Redes de Bravais



Informações importantes a partir das células unitárias

- **Número de átomos por célula unitária**
- **Número de coordenação**
- **Fator de empacotamento atômico**
- **Densidade**
- Na realidade **todas as propriedades** de uma fase em um material vem **da ligação química e do arranjo atômico**

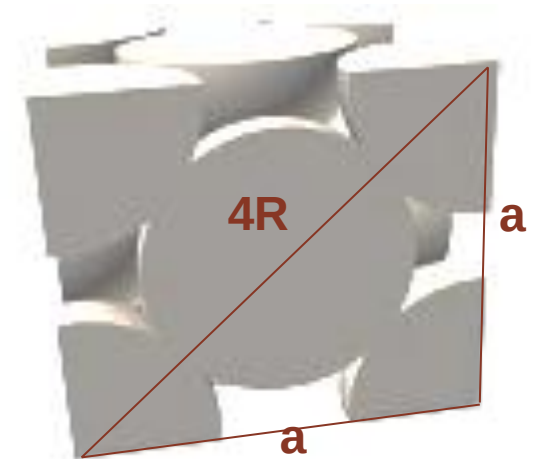
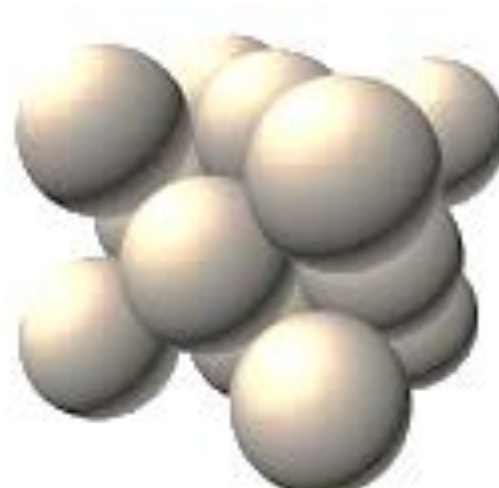
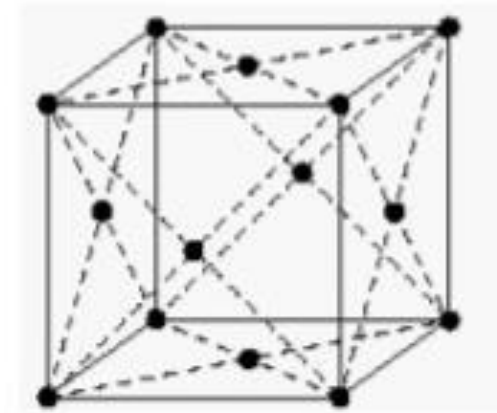
Materiais Metálicos

- Tendem a ser **densamente empacotados**
- A ligação metálica é **não-direcional** (não há restrições para número e posição dos átomos mais próximos);
- Distâncias interatômicas tendem a ser pequenas para minimizar a energia de ligação.
- Metais puros tendem a possuir estruturas **cristalinas simples (CFC, CCC e HC)**

Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

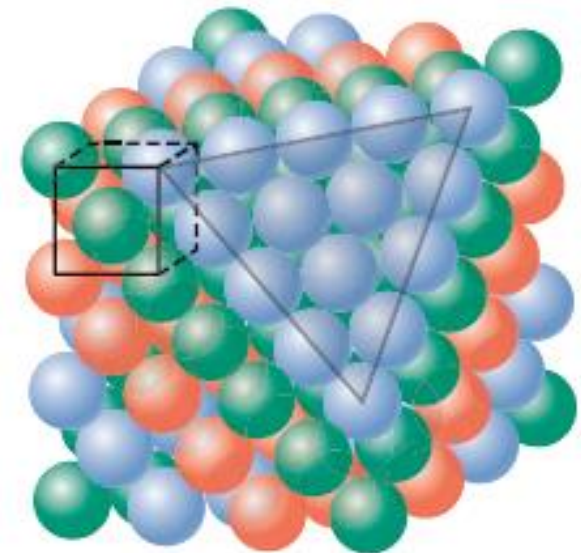
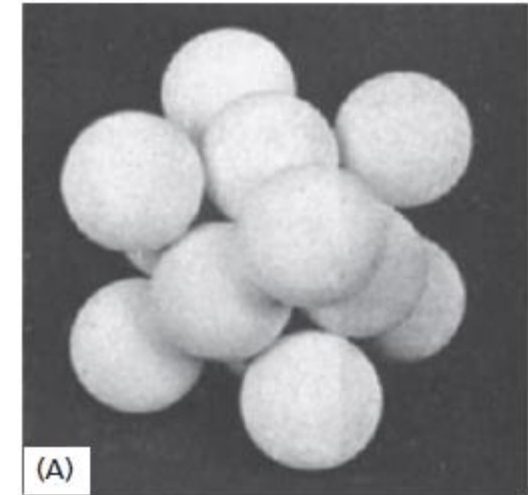
Metais: Al, Cu, Ni, Au, Ag

- Número de átomos por célula unitária: **4**
- Número de coordenação: **12**
- Volume da célula: $V_c = a^3 = 16\sqrt{2}R^3$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,74**



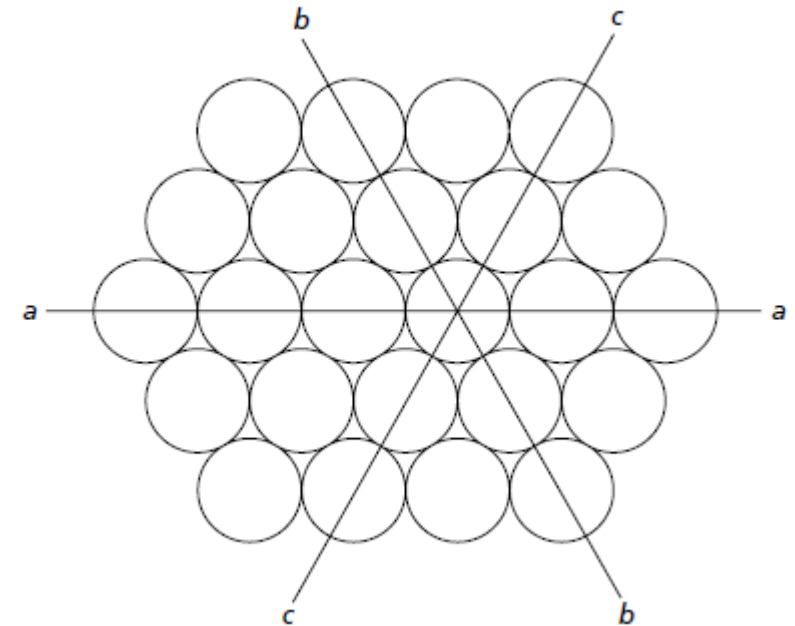
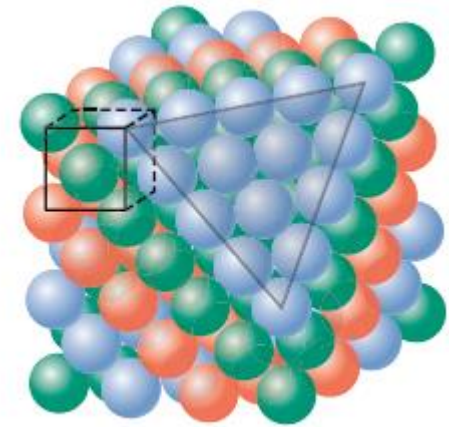
Estrutura CFC

- Nessa estrutura, os átomos estão empacotados no maior nível possível, em um modelo de esferas rígidas.
- Contém 4 planos compactos por célula: {111} (octaedral).



Estrutura CFC

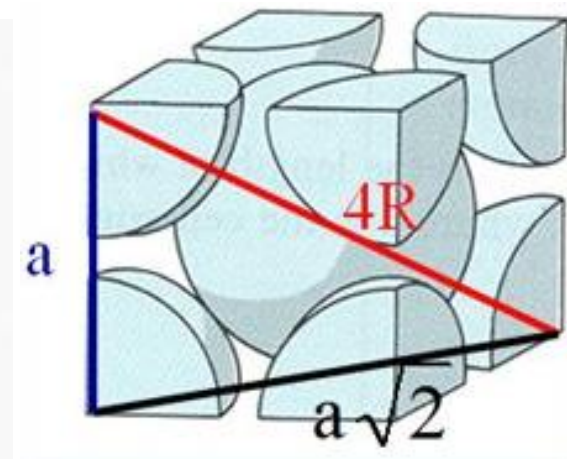
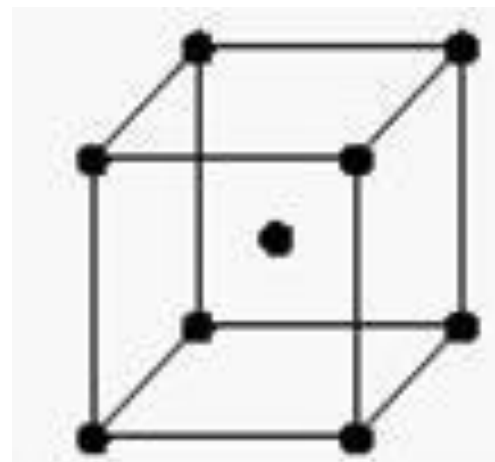
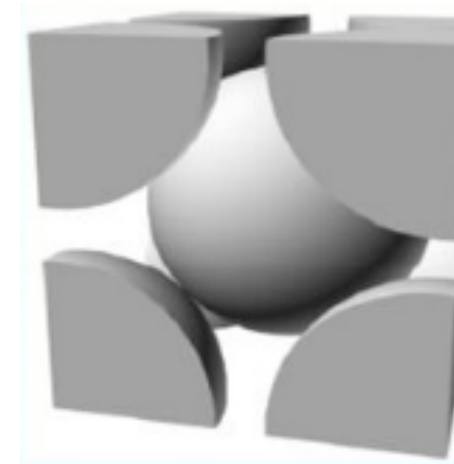
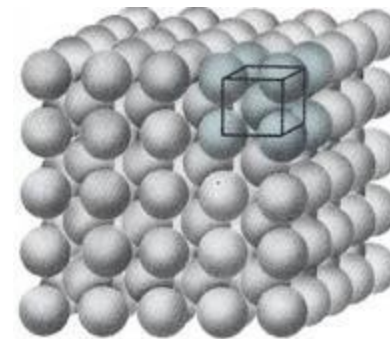
- 3 direções compactas contidas em um plano octaedral. Essas direções são do tipo $\langle 110 \rangle$.
- Essa estrutura é única. **Nenhuma outra possui um número tão grande de planos e direções compactas.**
- Isso tem **importantes consequências em seu comportamento mecânico.**



Estrutura Cúbica de Corpo Centrada (CCC)

Metais: Fe, Cr, Mo, W

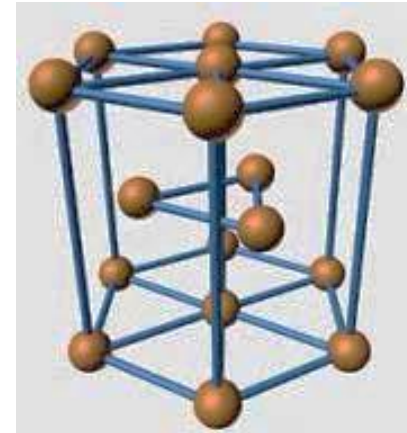
- Número de átomos por célula unitária: **2**
- Número de coordenação: **8**
- Volume da célula: $V_c = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,68**



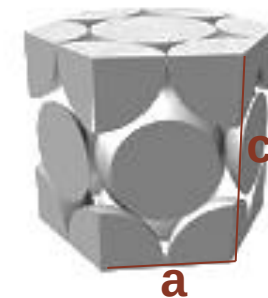
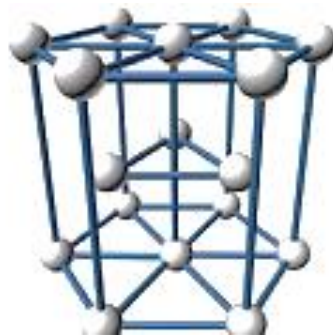
Estrutura Hexagonal Compacta (HCP)

Metais: Ti, Mg, Zr, Co

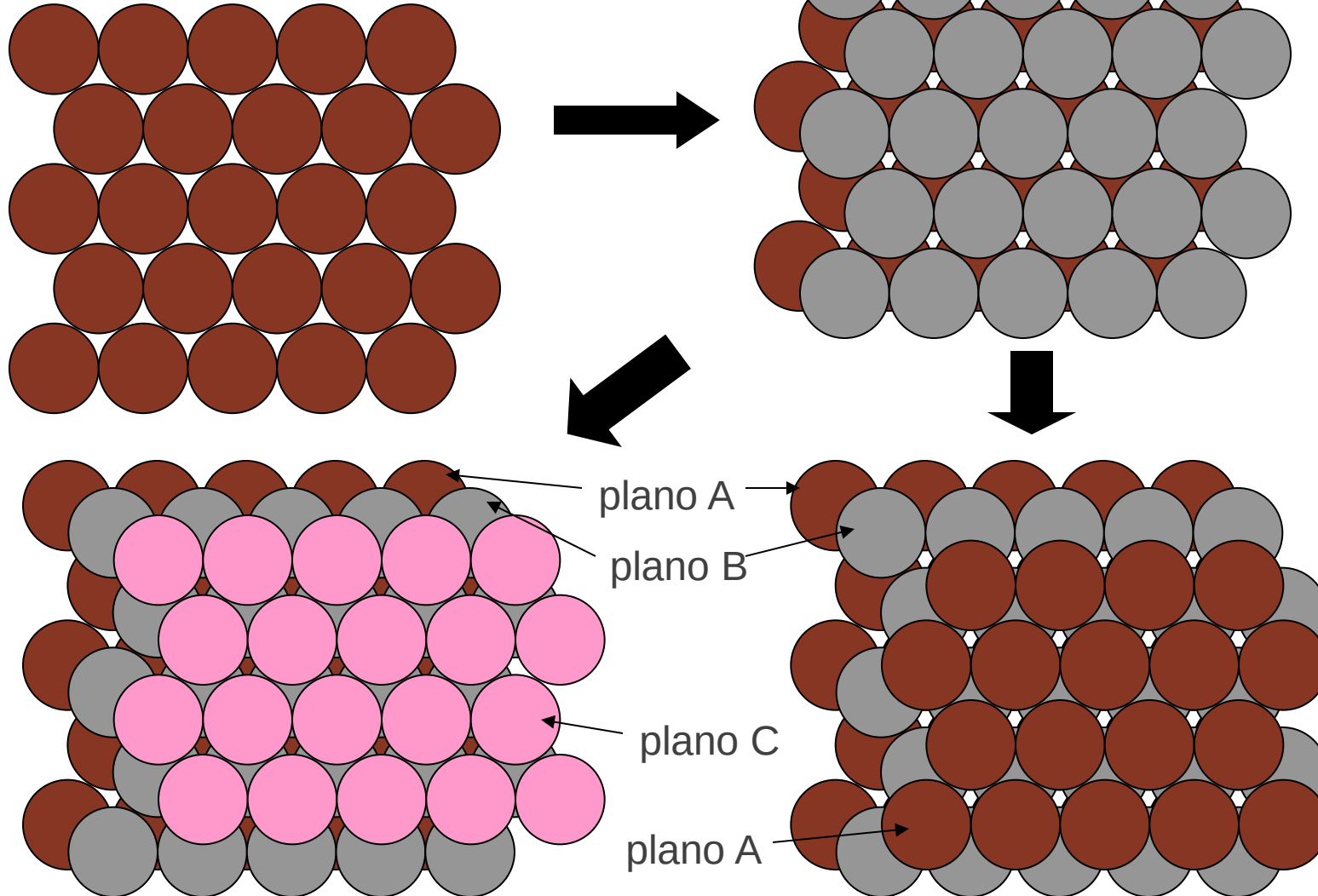
- Número de átomos por célula unitária: **6**
- Número de coordenação: **12**
- Volume da célula: $V_c = 6R^2c\sqrt{3}$
- Fator de empacotamento atômico FEA: **0,74**



$$\frac{c}{a} = 1,633$$



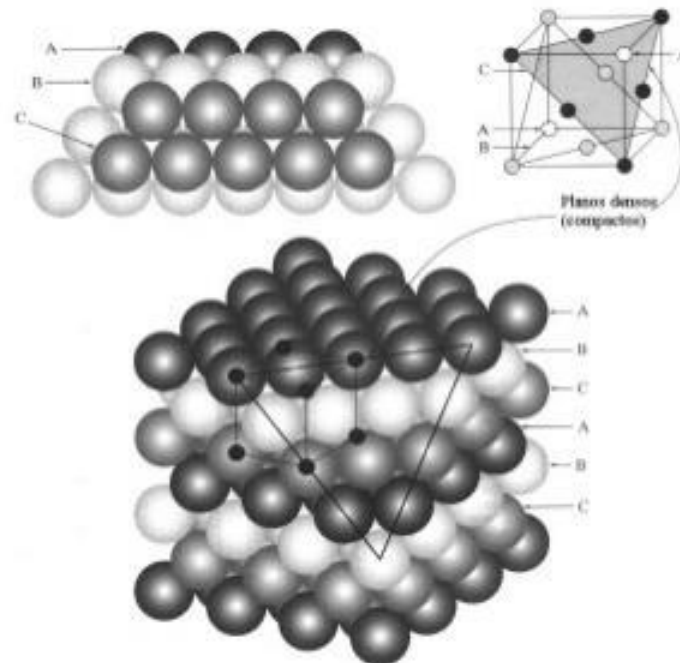
Estruturas Compactas



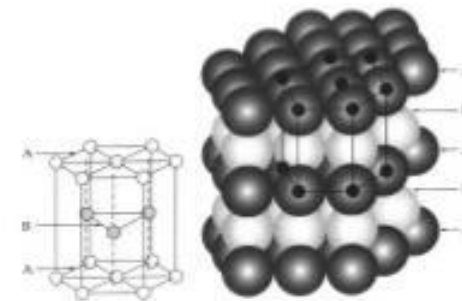
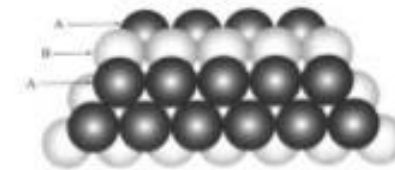
Empacotamento ABCABCABC...
Cúbica de fase centrada (CFC)

Empactotamento ABABAB...
Hexagonal compacto (HCP)

CFC e HCP

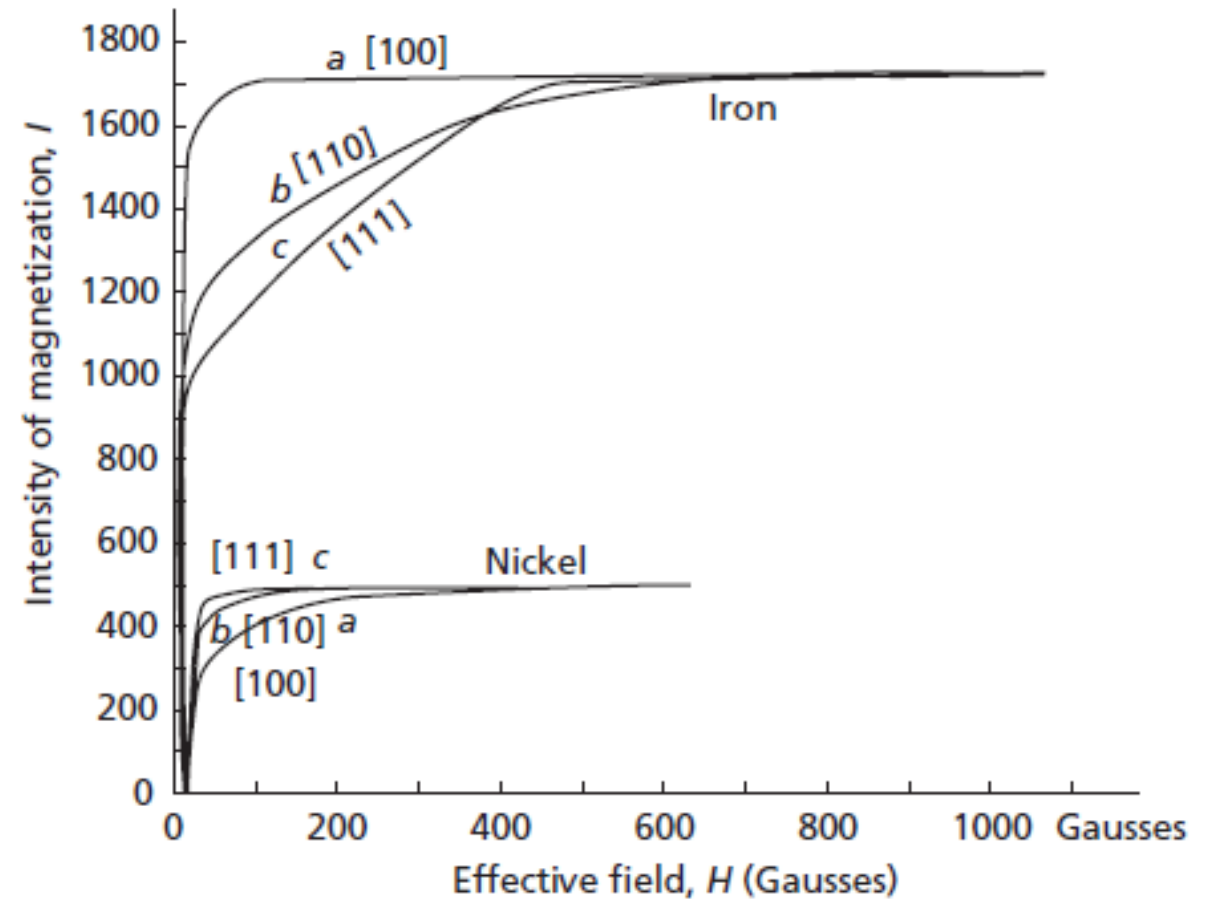
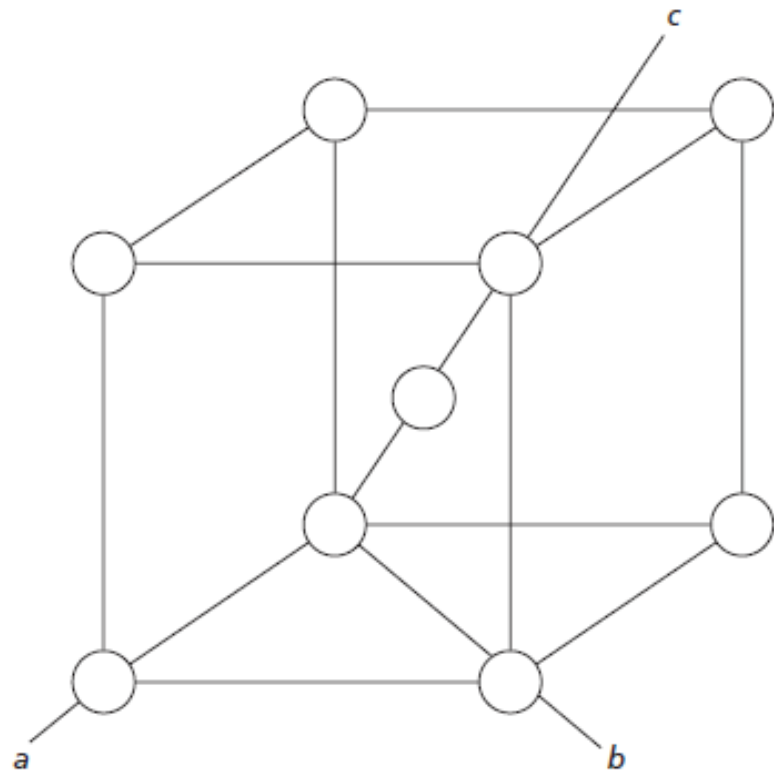


CFC
Empilhamento
ABCABC...

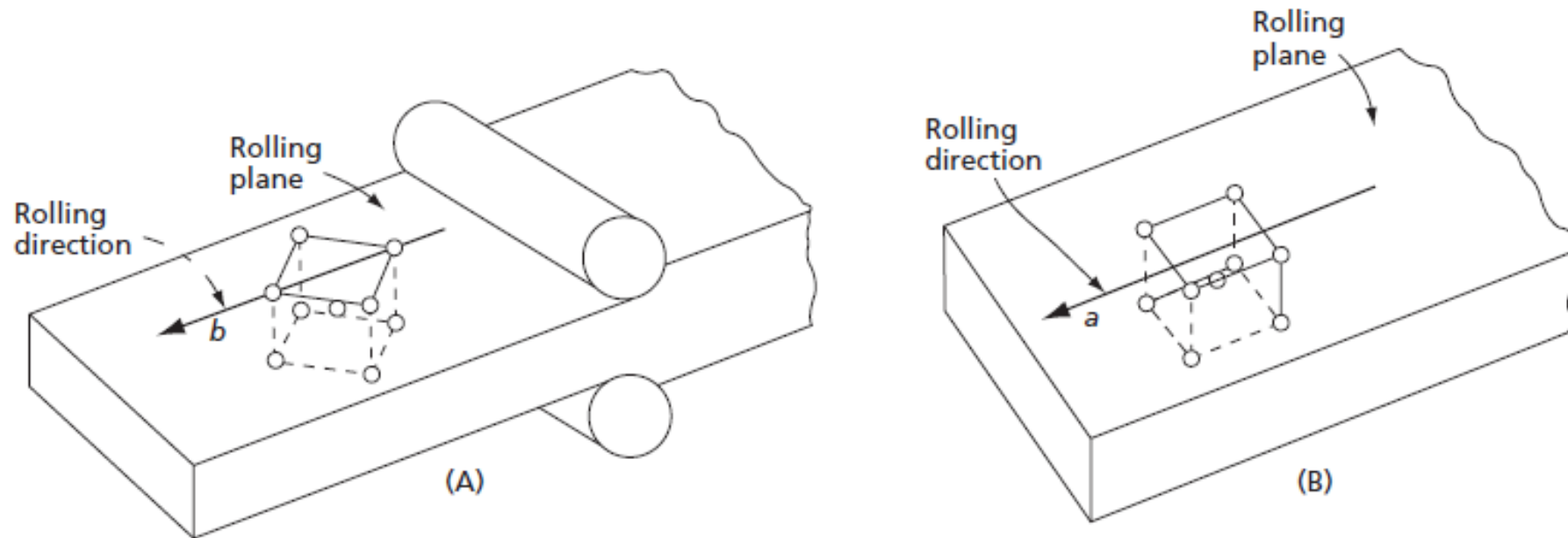


HCP
Empilhamento
ABABAB...

Anisotropy



Textura (ou orientação preferencial)



Orientação preferencial em laminação de estruturas CCC

Cálculo da Densidade Teórica

The diagram shows the formula for theoretical density, $\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$, with color-coded variables and arrows pointing to their definitions:

- n** (green): # atoms/unit cell
- A** (orange): Atomic weight (g/mol)
- V_c** (blue): Volume/unit cell (cm³/unit cell)
- N_A** (black): Avogadro's number (6.023 x 10²³ atoms/mol)

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

Exemplo

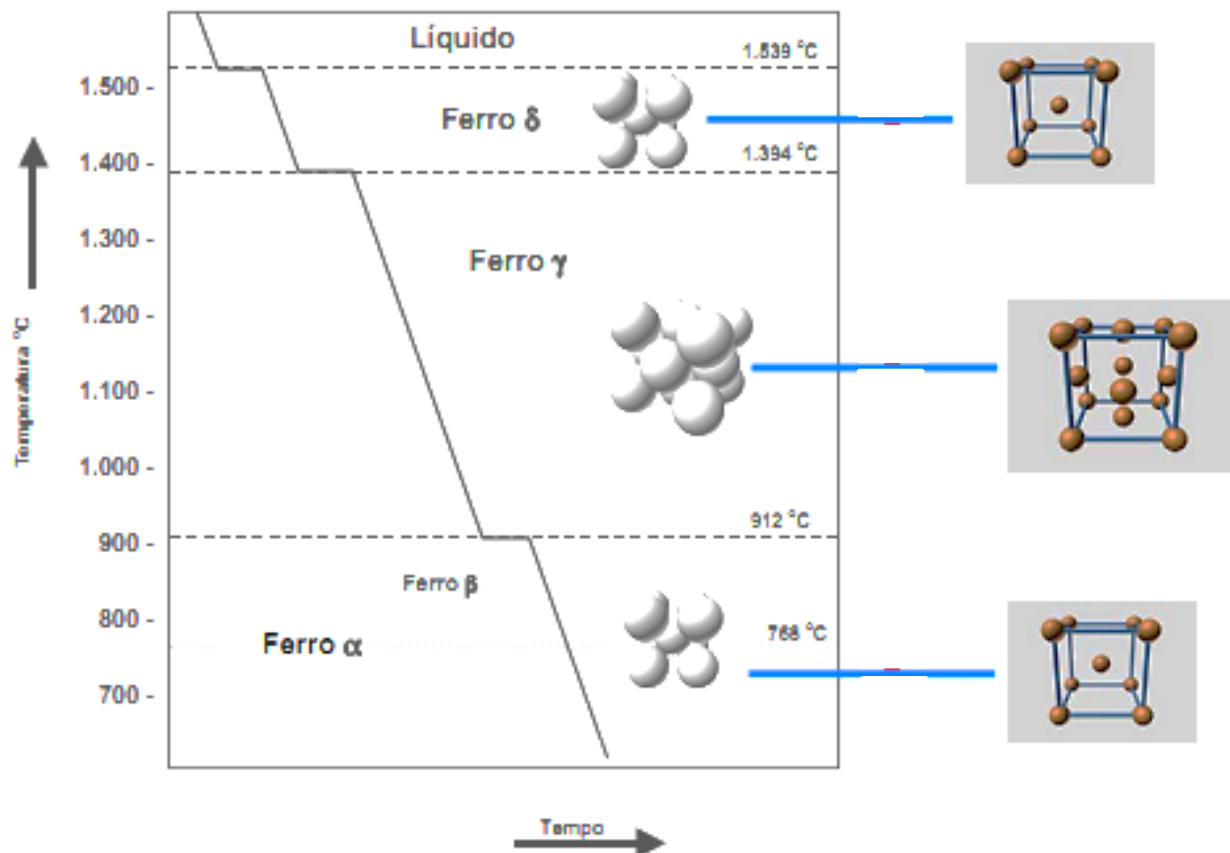
O Cobre possui raio atômico de 0,128 nm, estrutura cristalina CFC e peso atômico de 63,5 g/mol. Qual sua densidade teórica?

$$\rho = \frac{nA_{Cu}}{V_c N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16\sqrt{2}R^3)N_A} = \frac{(4_{at/cel})(63,5_{g/mol})}{[16\sqrt{2}(1,28 \times 10^{-8}_{cm})^3 / cel] (6,023 \times 10^{23}_{at/mol})} = 8,89 \text{ g/cm}^3$$

Valor da literatura para a densidade do Cobre é 8,94 g/cm³ !!!!!

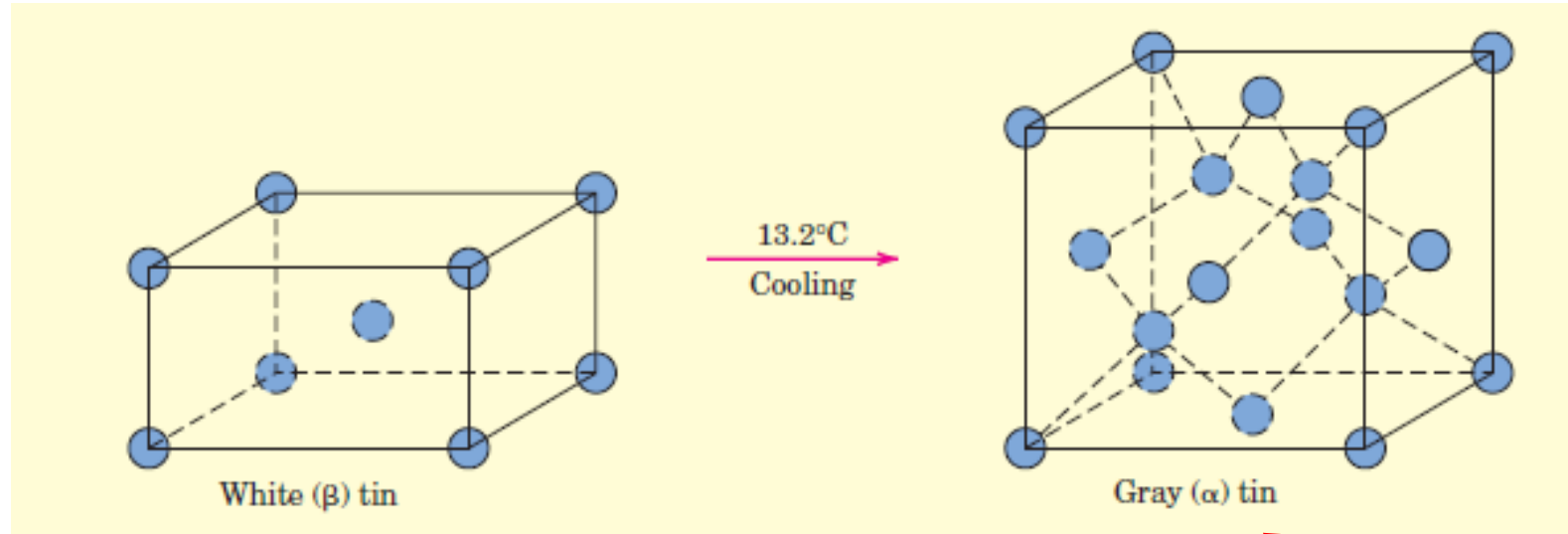
Polimorfismo e Alotropia

Ferro puro



- **Polimorfismo** é o fenômeno onde um material apresenta variações de arranjos cristalinos em diferentes condições.
- Quando ocorre em sólidos elementares, essa transformação é chamada de **transformação alotrópica**.
- Dos elementos químicos conhecidos, 40% apresentam transformações alotrópicas

Alotropia do Sn



Polimorfismo em Metais

METAL	ESTRUTURA NA TEMP. AMBIENTE	EM OUTRAS TEMPERATURAS
Ca	CFC	CCC ($>447^{\circ}\text{C}$)
Co	HC	CFC ($>427^{\circ}\text{C}$)
Hf	HC	CFC ($>1.742^{\circ}\text{C}$)
Fe	CCC	CFC ($912-1.394^{\circ}\text{C}$) CCC ($>1.394^{\circ}\text{C}$)
Li	CCC	HC ($<-193^{\circ}\text{C}$)
Na	CCC	HC ($<-233^{\circ}\text{C}$)
Sr	CFC	CCC ($>557^{\circ}\text{C}$)
Tl	HC	CCC ($>234^{\circ}\text{C}$)
Ti	HC	CCC ($>883^{\circ}\text{C}$)
Y	HC	CCC ($>1.481^{\circ}\text{C}$)
Zr	HC	CCC ($>872^{\circ}\text{C}$)