
Estrutura de Sólidos Cristalinos

Profa. Dra Daniela Becker

Bibliografia

- Callister Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. LTC, 5ed., cap 3, 2002.
 - Shackelford, J.F. **Ciências dos Materiais**, Pearson Prentice Hall, 6ed., cap 3, 2008.
-

Sumário

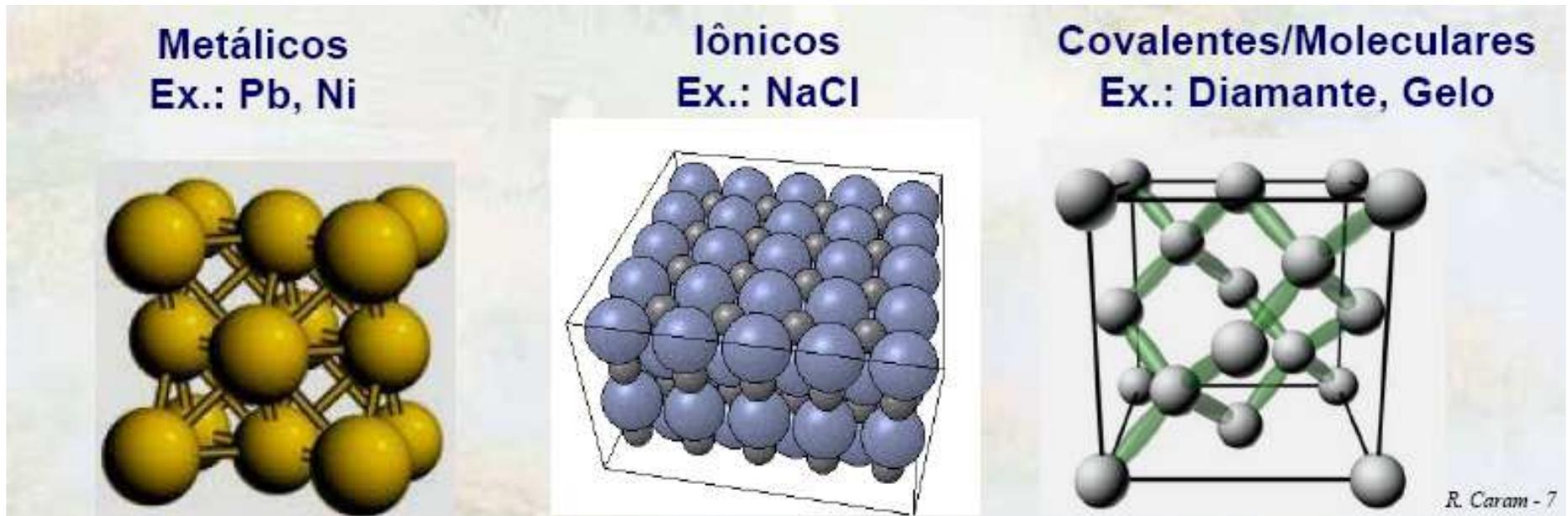
- Estrutura cristalina: conceitos fundamentais, célula unitária,
 - Sistemas cristalinos: metais, cerâmicos e polímeros;
 - Alguns conceitos;
 - Direções e planos cristalográficos.
-

Estruturas Cristalinas

- 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 que se chama de **rede cristalina**
 - Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação
 - Nos **materiais não-cristalinos ou amorfos** não existe ordem de longo alcance na disposição dos átomos
 - Algumas cerâmica e polímeros não apresentam estruturas cristalina
 - Há um número grande de diferentes estruturas cristalinas, desde estruturas simples exibidas pelos metais até estruturas mais complexas exibidas pelos cerâmicos e polímeros
-

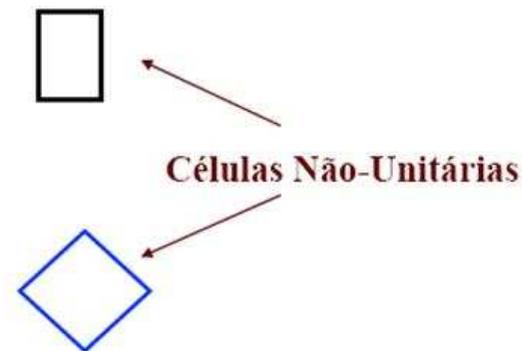
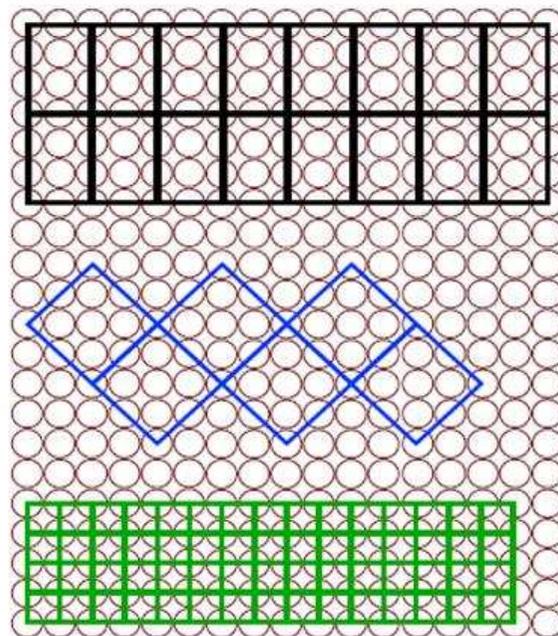
Estruturas Cristalinas

- Estrutura Cristalina – maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjadas
- Modelo de esfera rígida atômica – esferas sólidas com diâmetros definidos representam os átomos onde os vizinhos mais próximos se tocam entre si



Célula Unitária

- Consiste num pequeno grupo de átomos que formam um modelo repetitivo ao longo da estrutura tridimensional (analogia com elos da corrente)
- A célula unitária é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina



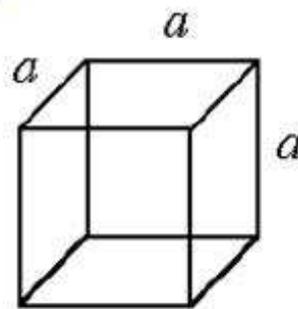
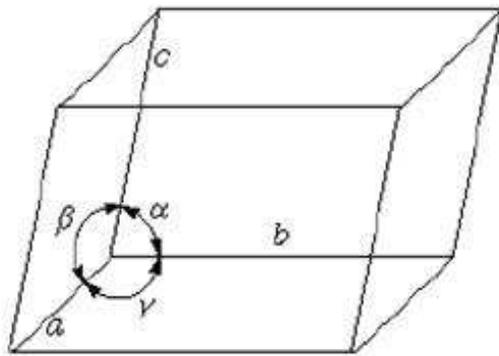
■ **Célula Unitária**
Menor "tijolo" que repetido reproduz a rede cristalina

Sistemas Cristalinos

- Estes sistemas incluem todas as possíveis geometrias de divisão do espaço por superfícies planas contínuas
-

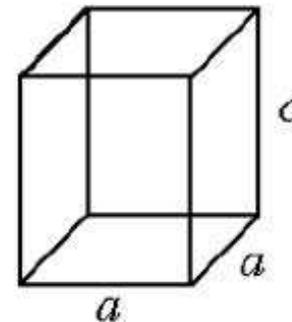
Os sete sistemas cristalinos

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



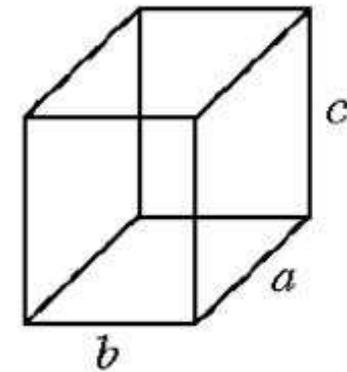
Cúbica

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



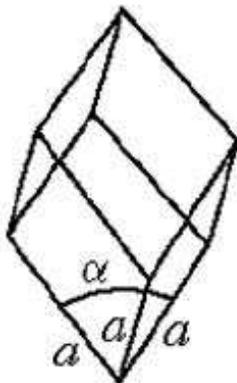
Tetragonal

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



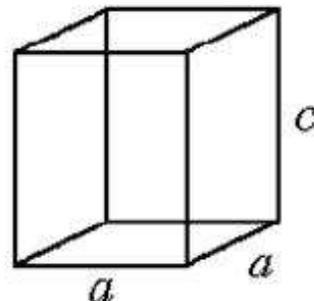
Ortorrômbica

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



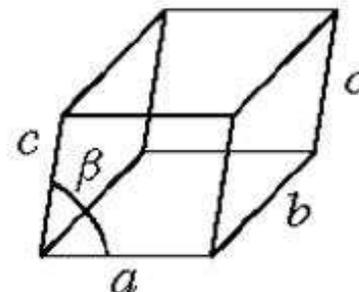
Romboédrica

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



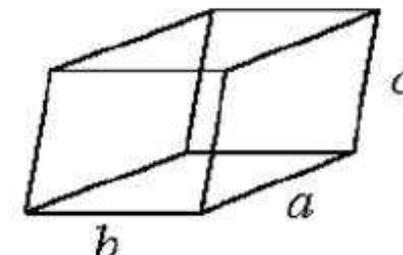
Hexagonal*

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



Monoclínica

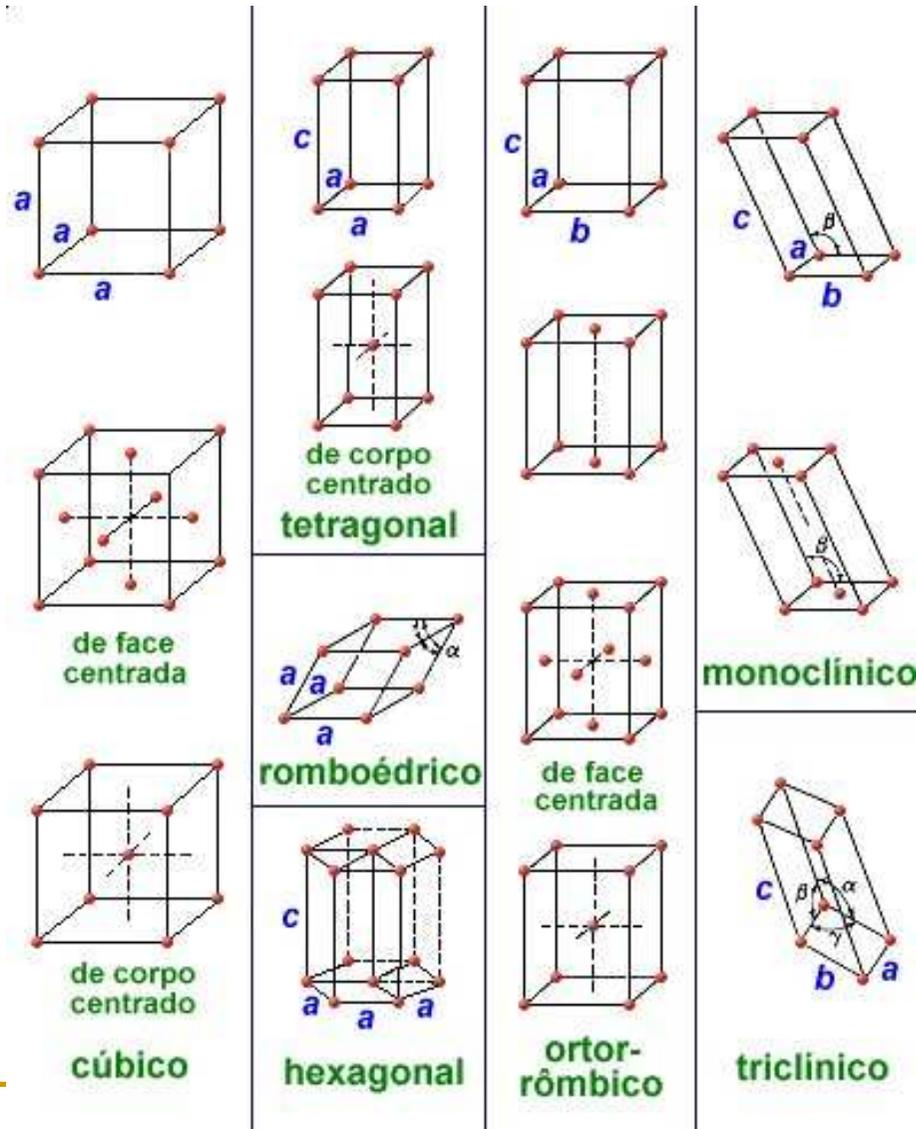
$$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$$



Triclínica

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

AS 14 REDES DE BRAVAIS



Dos 7 sistemas cristalinos podemos identificar 14 tipos diferentes de células unitárias, conhecidas com redes de Bravais. Cada uma destas células unitárias tem certas características que ajudam a diferenciá-las das outras células unitárias. Além do mais, estas características também auxiliam na definição das propriedades de um material particular.

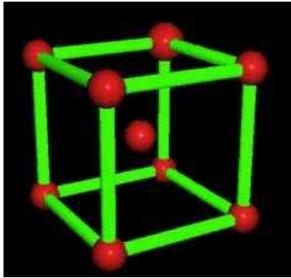
Influência da estrutura cristalina na natureza



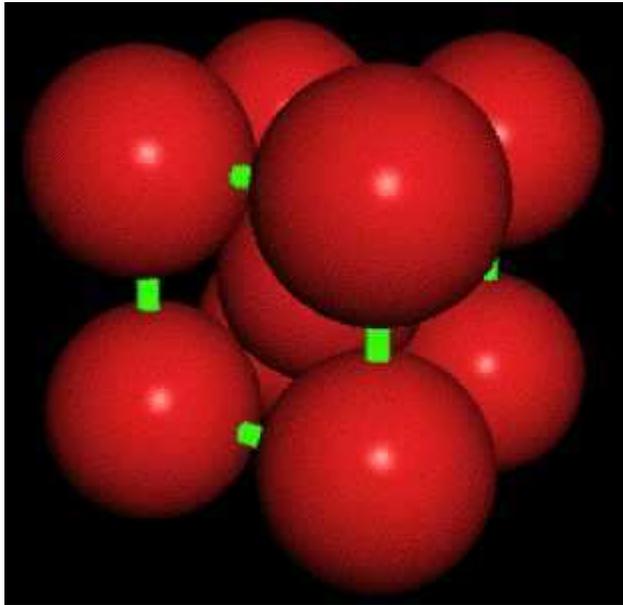
Gruta Torrinha
Chapada Diamantina - Ba

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**.
-

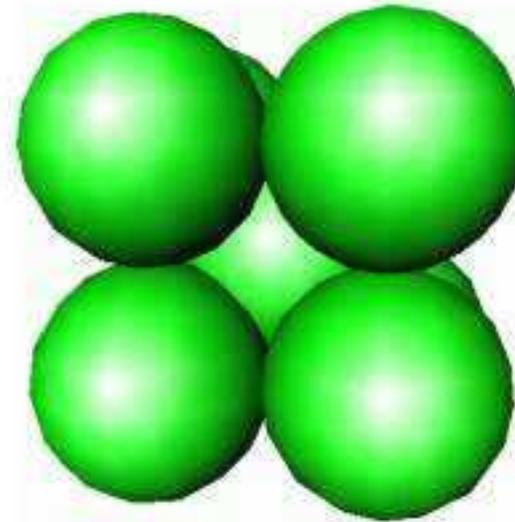
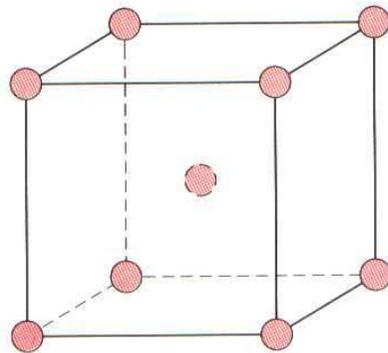
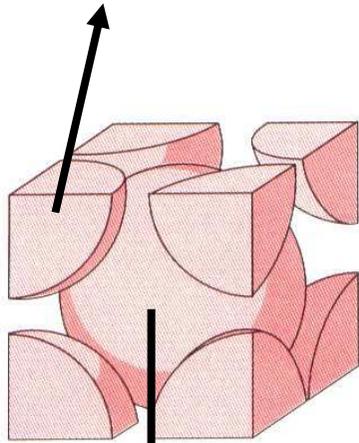


Cúbica de Corpo Centrado



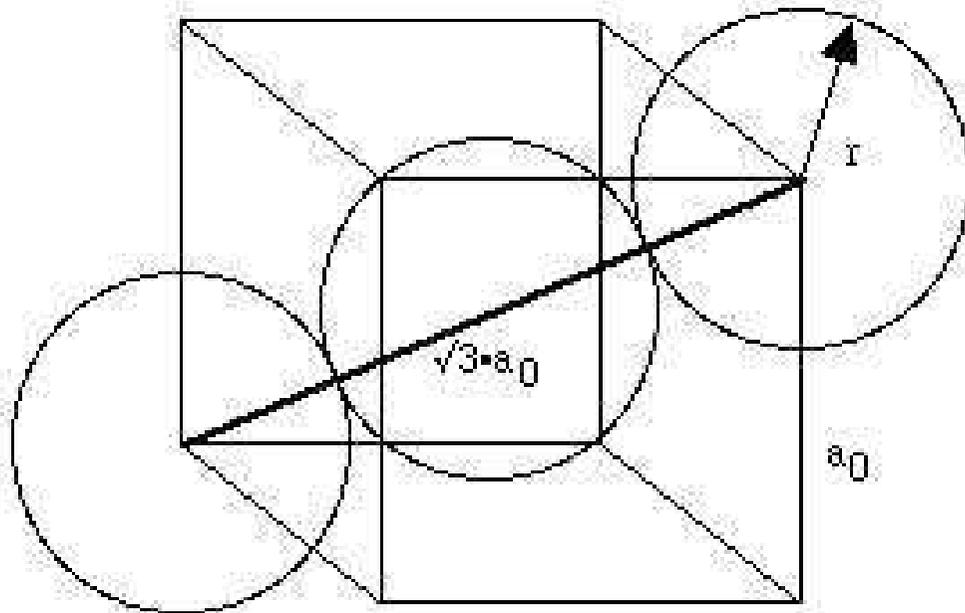
- Cada átomo dos vértices do cubo é dividido com 8 células unitárias
- Já o átomo do centro pertence somente a sua célula unitária.
- Há 2 átomos por célula unitária na estrutura ccc
- O Fe, Cr, W cristalizam em ccc

1/8 de átomo



1 átomo inteiro

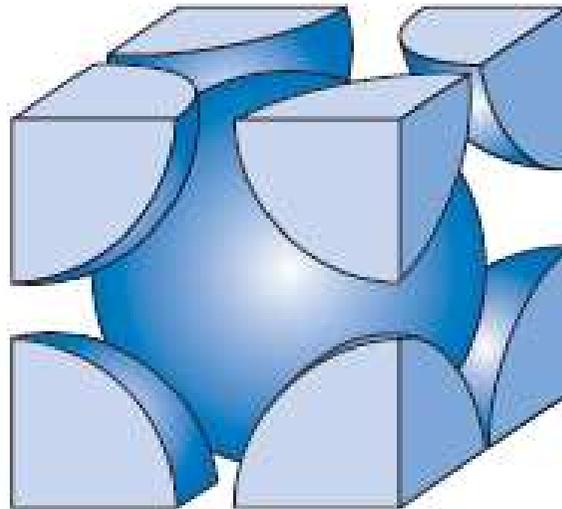
Relação entre o raio atômico (r) e o parâmetro de rede (a) para o sistema ccc



$$a_{\text{ccc}} = 4R / (3)^{1/2}$$

Número de Coordenação para CCC

- Número de coordenação (NC) corresponde ao número de átomos vizinhos mais próximos
- Para a estrutura ccc o número de coordenação é 8.

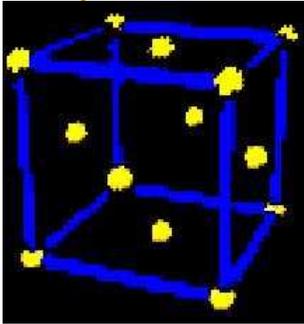


Fator de Empacotamento Atômico para CCC

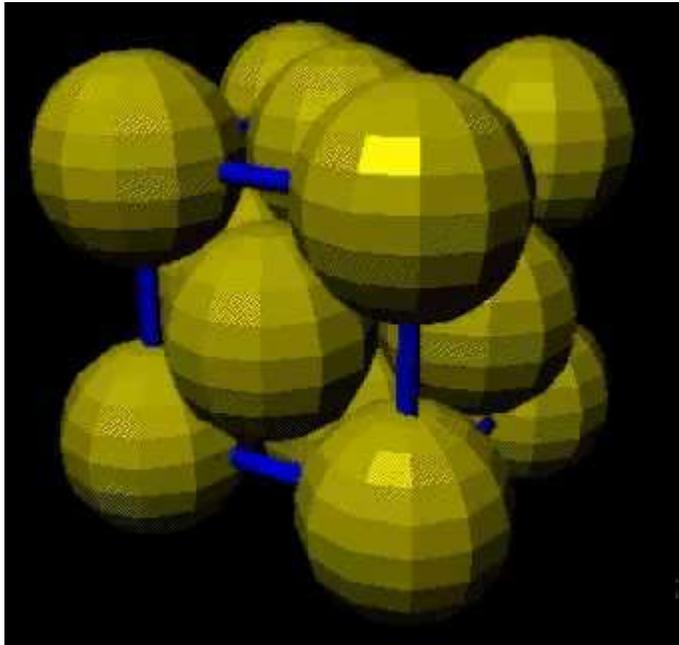
$$\text{Fator de empacotamento} = \frac{\text{Número de átomos} \times \text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula unitária}}$$

O FATOR DE EMPACOTAMENTO PARA A EST. CC É 0,68

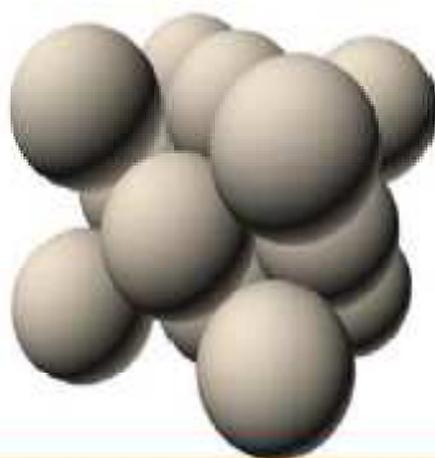
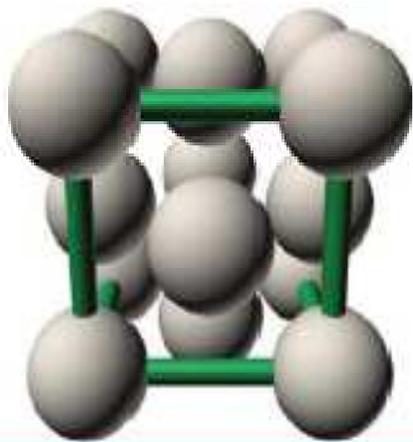
(demonstre)



Cúbica de Face Centrada

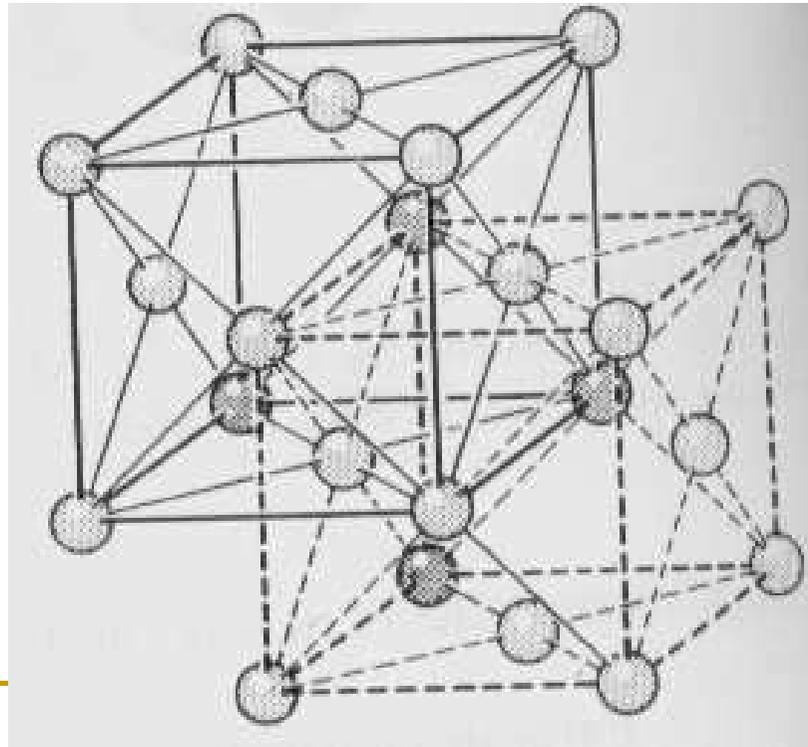


- Na cfc cada átomo dos vértices do cubo é dividido com 8 células unitárias
- Já os átomos das faces pertencem somente a duas células unitárias
- Há 4 átomos por célula unitária na estrutura cfc
- É o sistema mais comum encontrado nos metais (Al, Fe, Cu, Pb, Ag, Ni,...)

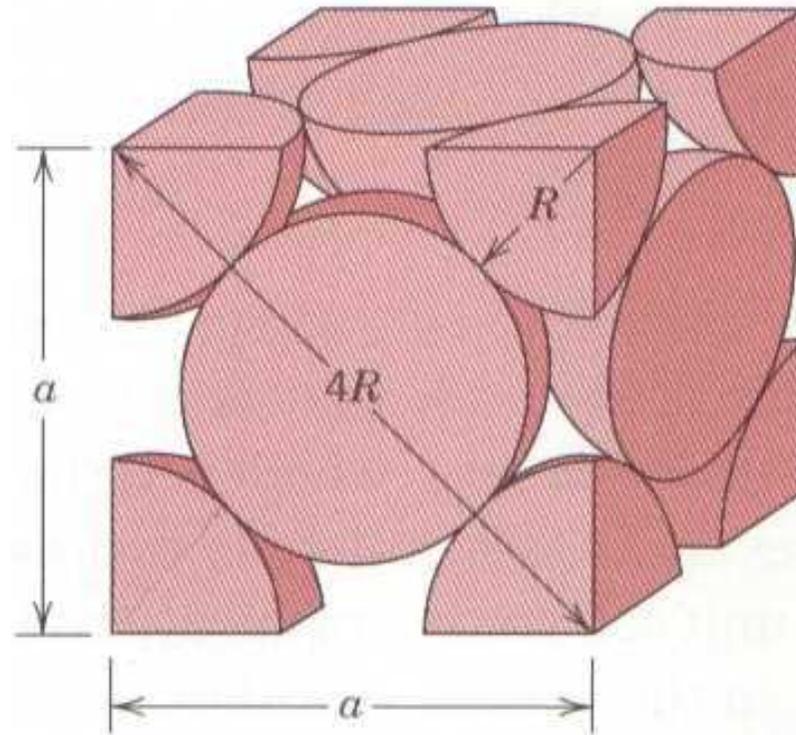


Número de Coordenação para CFC

- Para a estrutura cfc o número de coordenação é 12.



Demonstre que $a_{\text{cfc}} = 2R (2)^{1/2}$

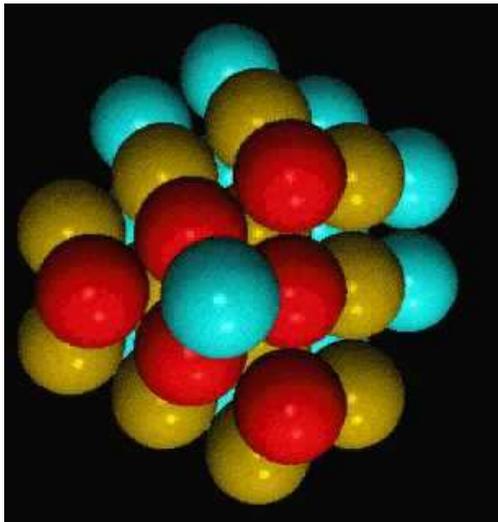
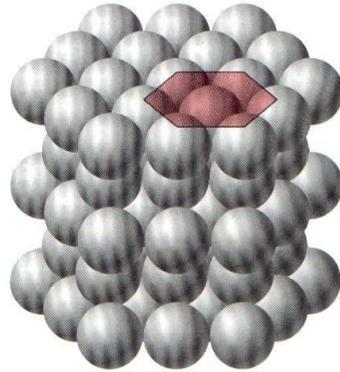
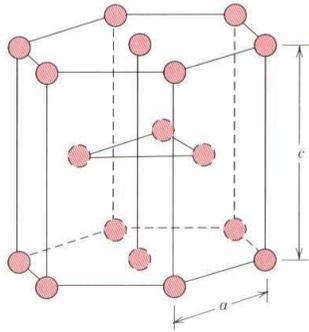


Fator de Empacotamento Atômico para CFC

- ♦ **Fator de empacotamento = $\frac{\text{Número de átomos} \times \text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula unitária}}$**

O FATOR DE EMPACOTAMENTO PARA A EST. CFC É 0,74

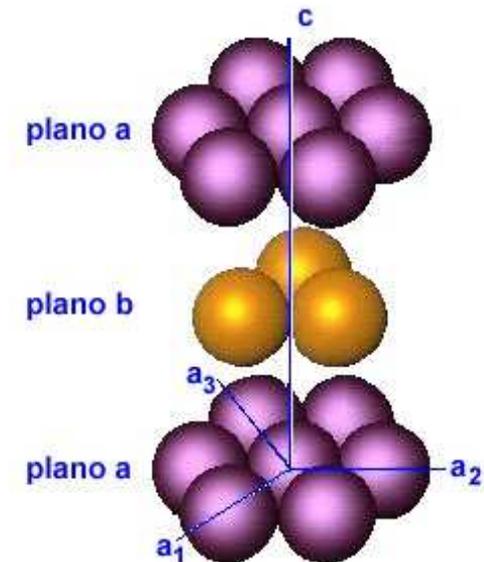
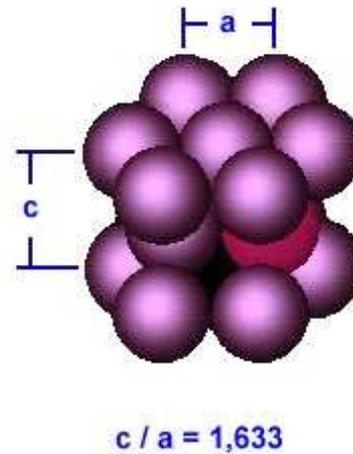
Hexagonal Compacta



- O sistema Hexagonal Compacta é mais comum nos metais (ex: Mg, Zn)
 - Na HC cada átomo de uma dada camada está diretamente abaixo ou acima dos interstícios formados entre as camadas adjacentes
-

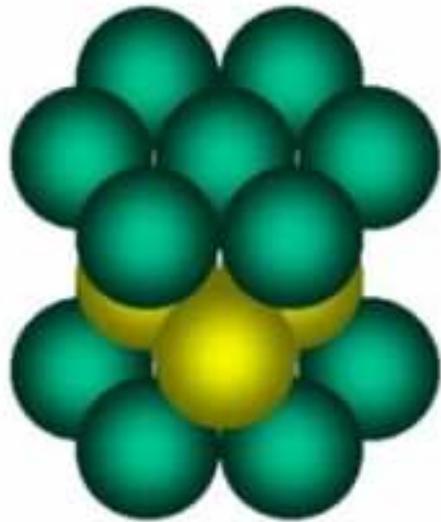
Hexagonal Compacta

- 6 átomos por célula unitária
- 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.

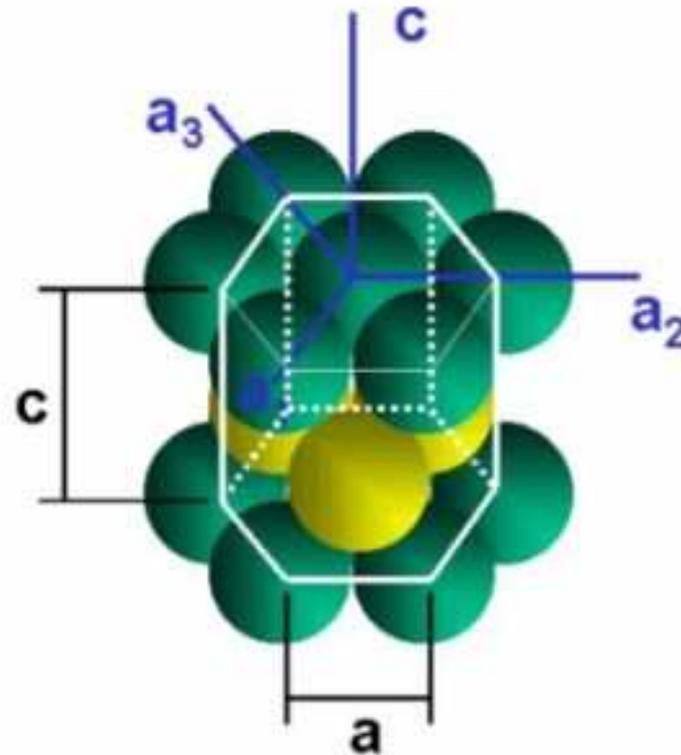


Relação entre R e a :
 $a = 2R$

Hexagonal Compacta

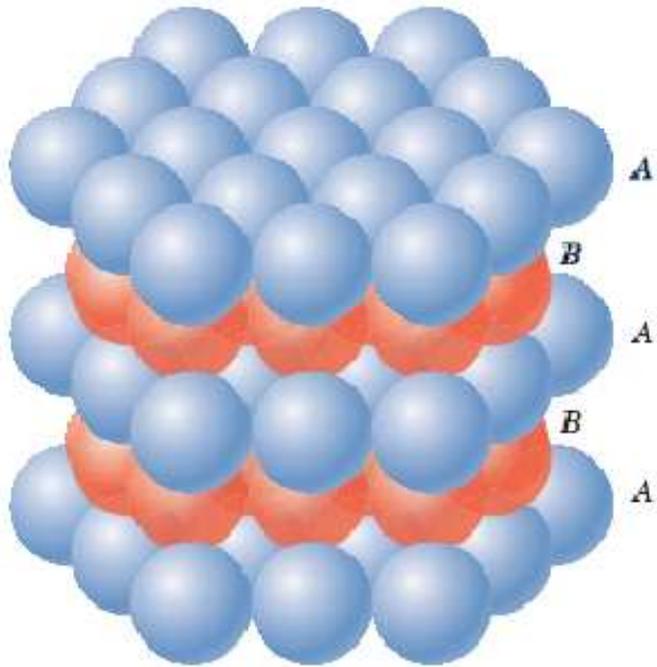


$$c / a = 1,633$$

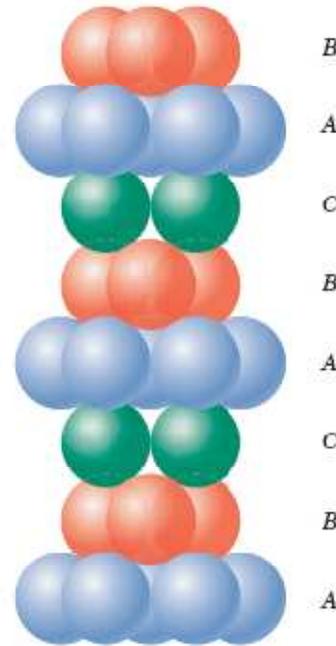


Há 2 parâmetros de rede representando os parâmetros Basais (a) e de altura (c)

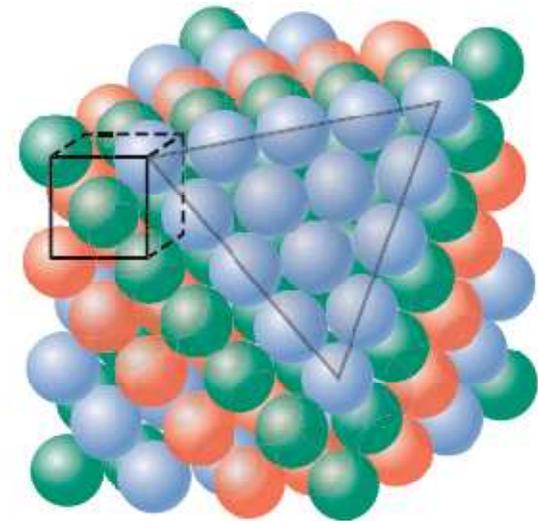
Seqüência de Empilhamento



HC



CFC



Cálculo da Densidade

- O conhecimento da estrutura cristalina permite o cálculo da densidade (ρ):

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

n = número de átomos da célula unitária

A = peso atômico

V_c = Volume da célula unitária

N_A = Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol)

Exemplo:

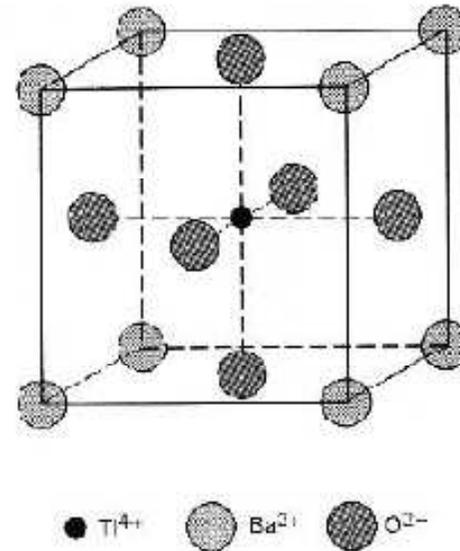
- Cobre têm raio atômico de 0,128nm (1,28 Å), uma estrutura cfc, um peso atômico de 63,5 g/mol. Calcule a densidade do cobre.

Resposta: 8,89 g/cm³

Valor da densidade medida= 8,94 g/cm³

Estruturas Cerâmicas

- Uma vez que as cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, as suas estruturas são em geral mais complexas do que as dos metais;



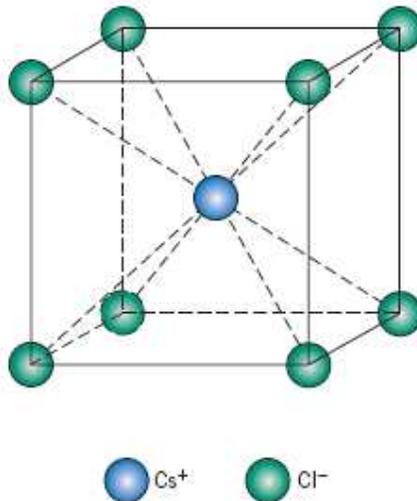
*Exemplo : Titanato de Bário ($BaTiO_3$)
Material Piezoelétrico
Estrutura tipo $A_mB_nX_p$*

Estruturas Cristalinas

- Estruturas cristalinas compostas por íons eletricamente carregados, em vez de átomos;
 - Duas características dos íons influenciam a estrutura dos cristal:
 - O cristal deve ser eletricamente neutro
 - Envolve os raios iônicos dos cátion e ânions
-

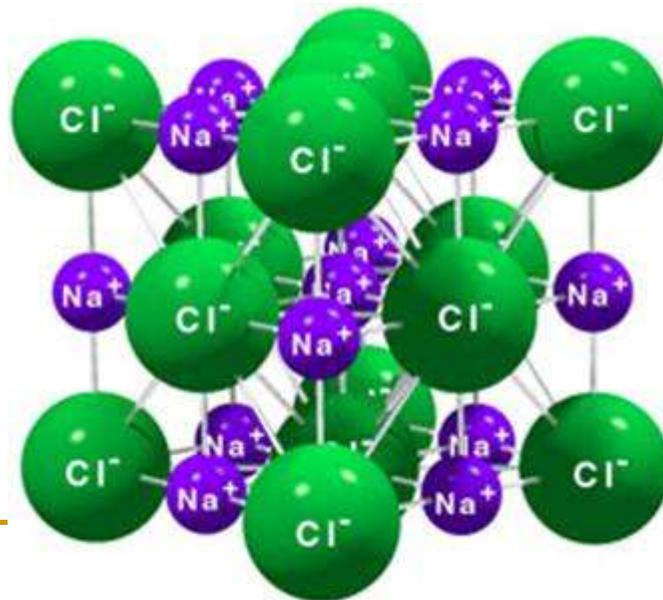
Alguns exemplos de estruturas cerâmicas

- Estrutura da Cloreto de Césio
 - NC – 8
 - Os ânions estão localizados em cada vértices de um cubo, enquanto o centro do cubo contém um único cátion
 - 2 íons/célula unitária – um Cs^+ e um Cl^-



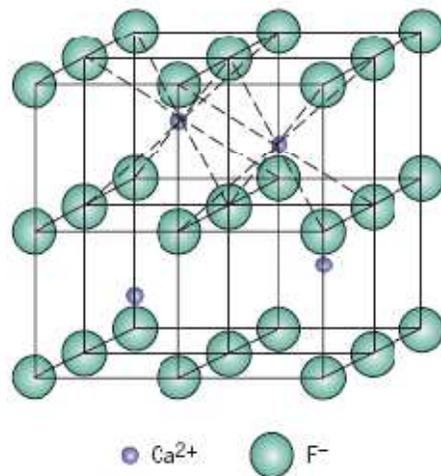
Alguns exemplos de estruturas cerâmicas

- Cloreto de sódio
 - NC – 6
 - Estrutura CFC dos ânions. Com um cátion situado no centro do cubo e outro localizado no centro de cada uma das 12 arestas
 - 8 íons/Célula Unitária – 4 Na^+ e 4 Cl^-



Alguns exemplos de estruturas cerâmicas

- Fluorita (CaF_2)
 - Estrutura CFC com 3 íons (1 Ca^{2+} e 2 F^-)
 - 12 íons/ célula unitária – 4 Ca^{2+} e 8 F^-



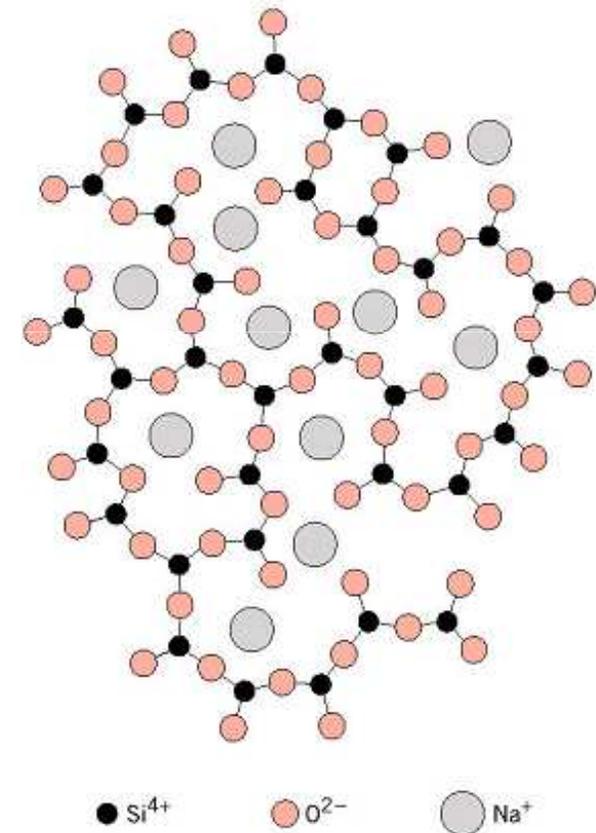
Alguns exemplos de estruturas cerâmicas

<i>Structure Name</i>	<i>Structure Type</i>	<i>Anion Packing</i>	<i>Coordination Numbers</i>		<i>Examples</i>
			<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX ₂	Simple cubic	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskite	ABX ₃	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Spinel	AB ₂ X ₄	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

Estrutura cerâmica - amorfa

■ Vidros à base de sílica

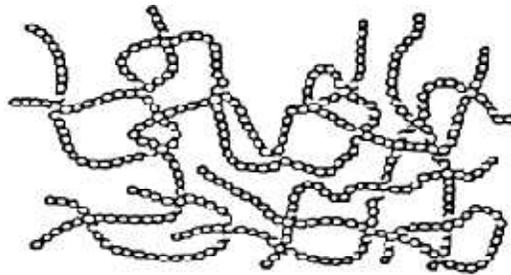
- ✓ A maioria desses vidros é produzida pela adição de óxidos (CaO e Na_2O) à estrutura básica SiO_4^{-4} – chamados modificadores da rede;
- ✓ Estes óxidos quebram a cadeia de tetraedros e o resultado são vidros com ponto de fusão menor, mais fáceis de dar forma;
- ✓ Alguns outros óxidos (TiO_2 e Al_2O_3) substituem os silício e se tornam parte da rede – chamados óxidos intermediários.



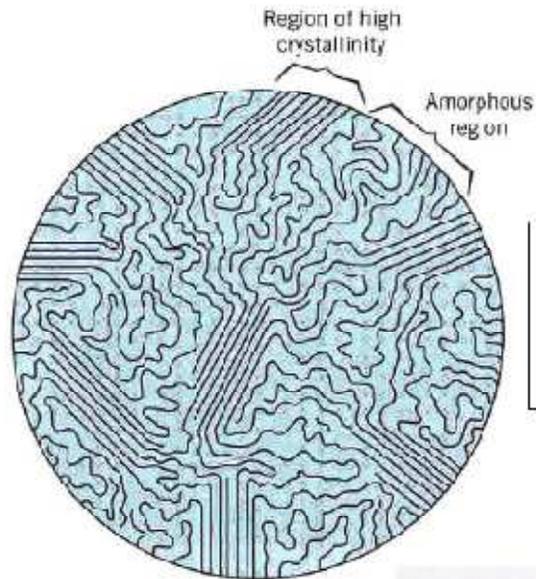
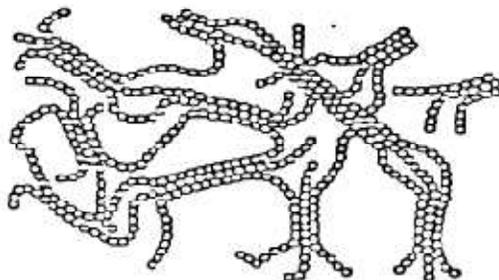
Estrutura dos Polímeros

Microestrutura

100% Amorfo

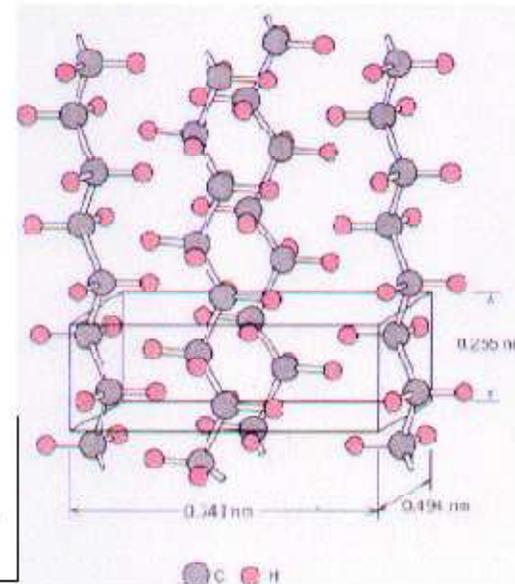


Semi-cristalino

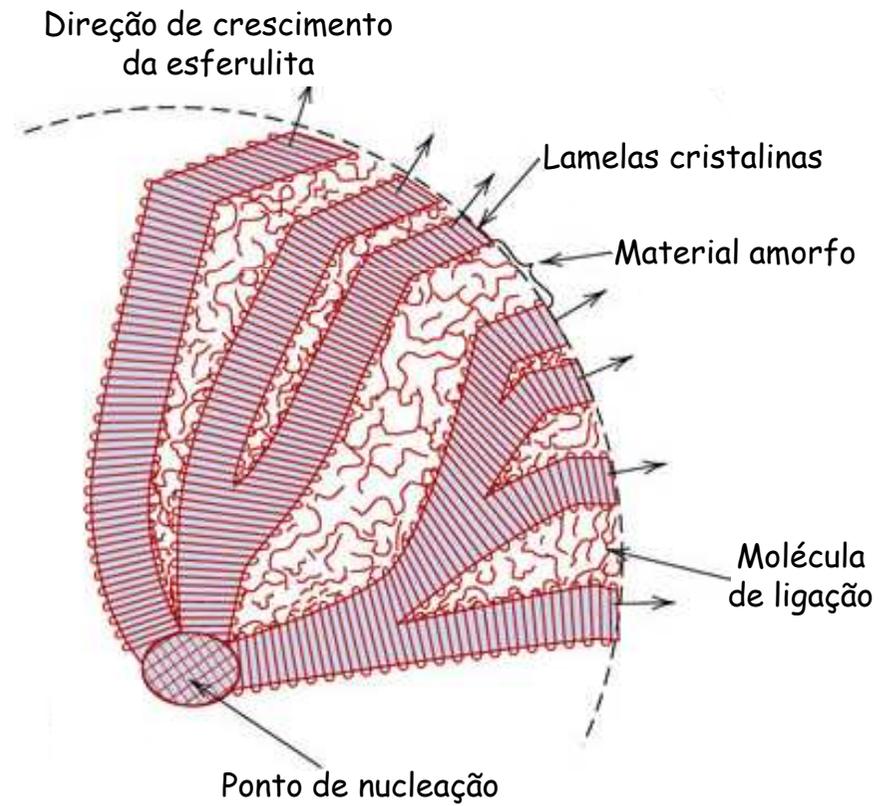
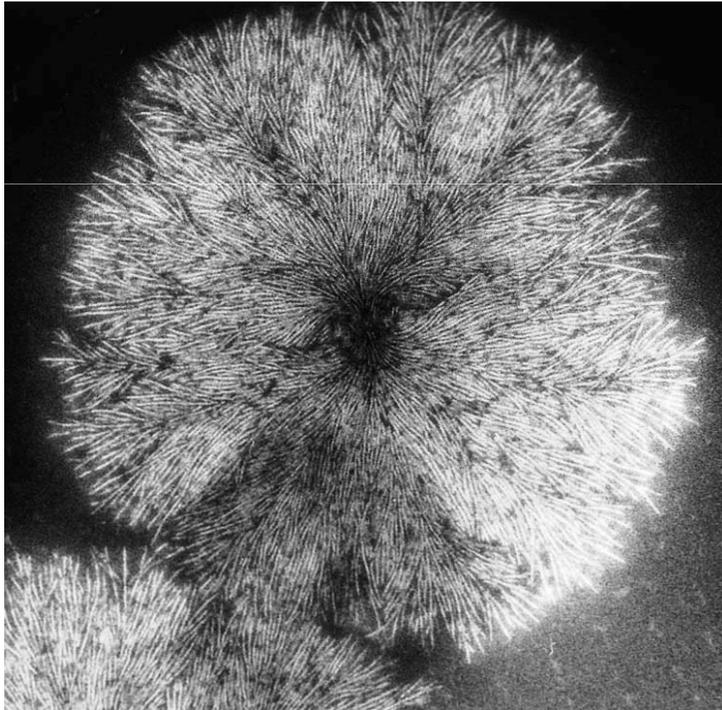


Microestrutura de um polímero semi-cristalino apresentando regiões cristalinas e amorfas.

Célula unitária (ortorrômbica) da parte cristalina do polietileno (PE)

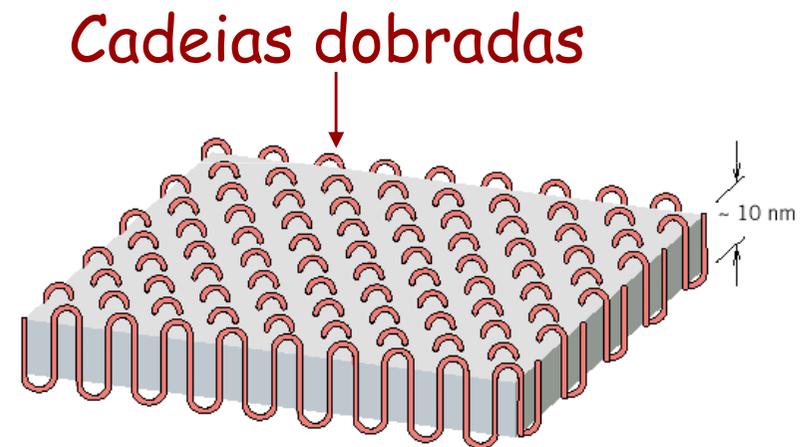
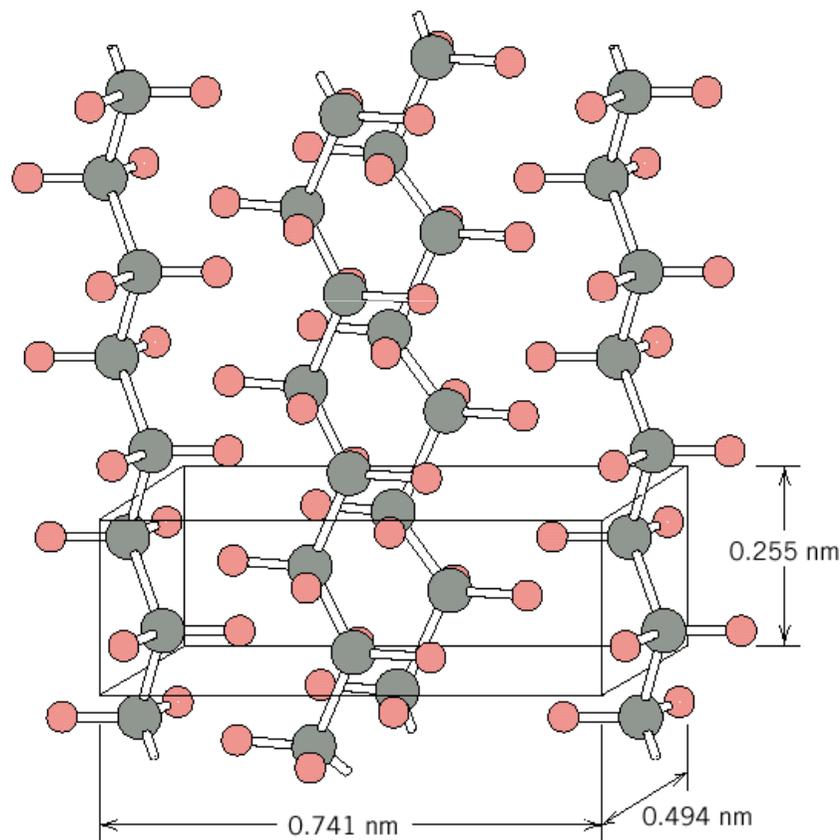


Cristalinidade em polímeros: esferulitas

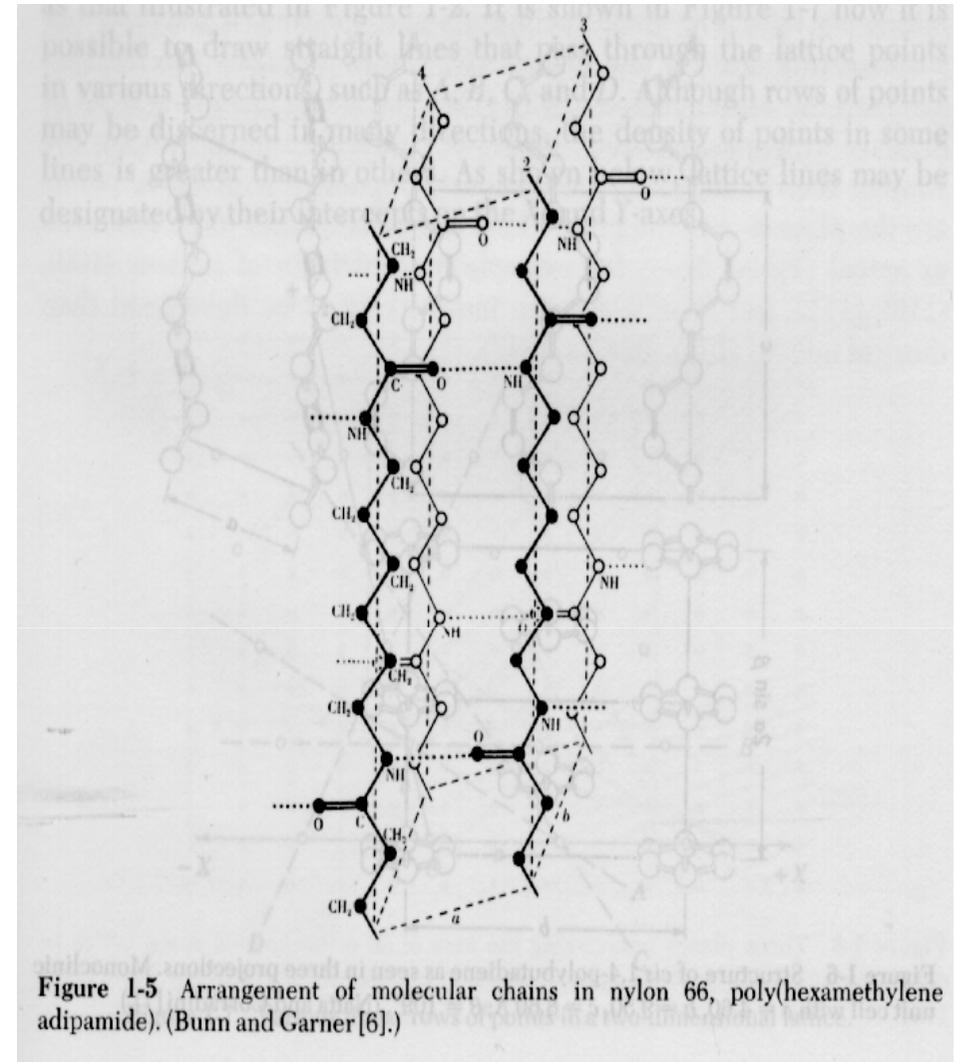


Estruturas poliméricas

■ Polietileno - estrutura ortorrômbica



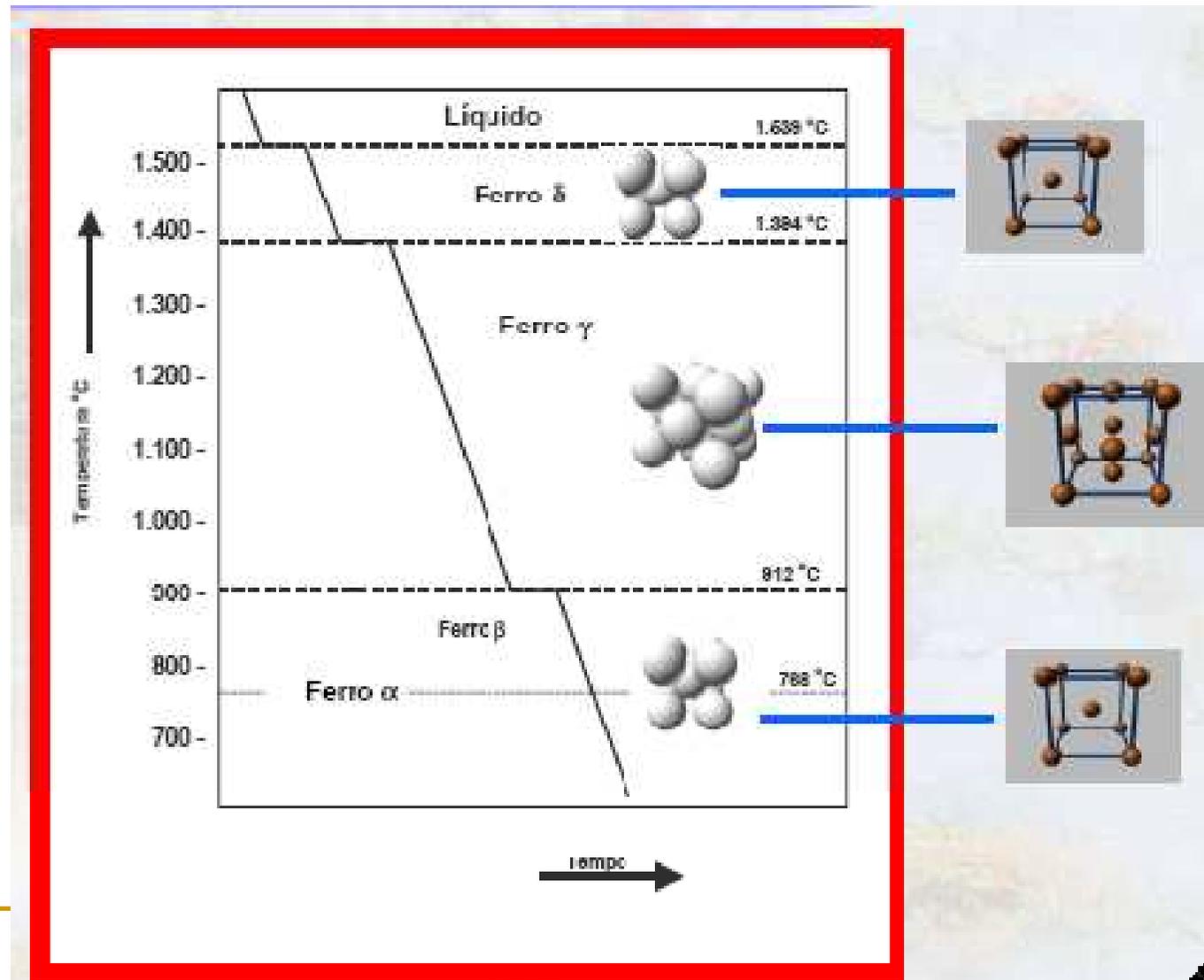
- Nylon 6,6 – pode apresentar pelo menos 3 formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente, são estáveis as formas α e β , ambas triclinicas. Em altas temperaturas a forma γ .



Polimorfismo e Alotropia

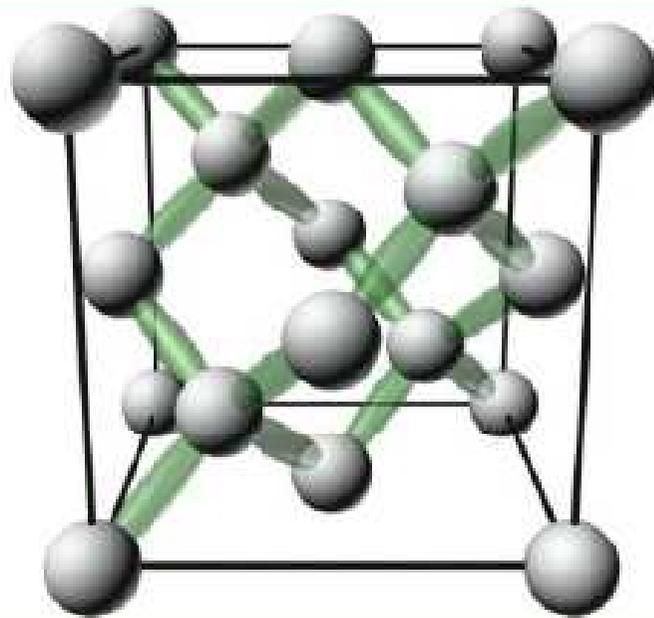
- Alguns metais e não-metais podem ter mais de uma estrutura cristalina dependendo da temperatura e pressão. Esse fenômeno é conhecido como polimorfismo.
 - Geralmente as transformações polimórficas são acompanhadas de mudanças na densidade e mudanças de outras propriedades físicas.
-

Polimorfismo do Fe

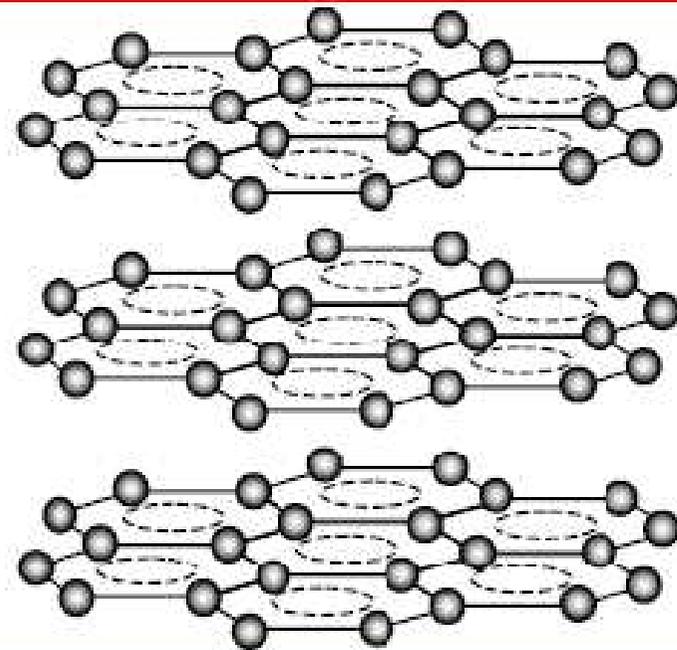


Polimorfismo do C

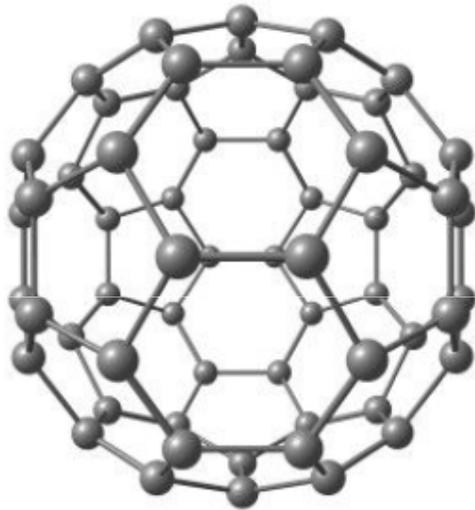
DIAMANTE



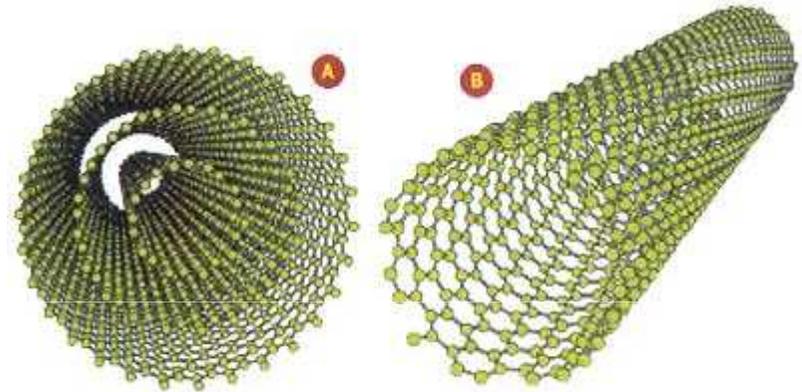
GRAFITE



Polimorfismo do Carbono



- Configuração estrutural do fullereno C_{60}



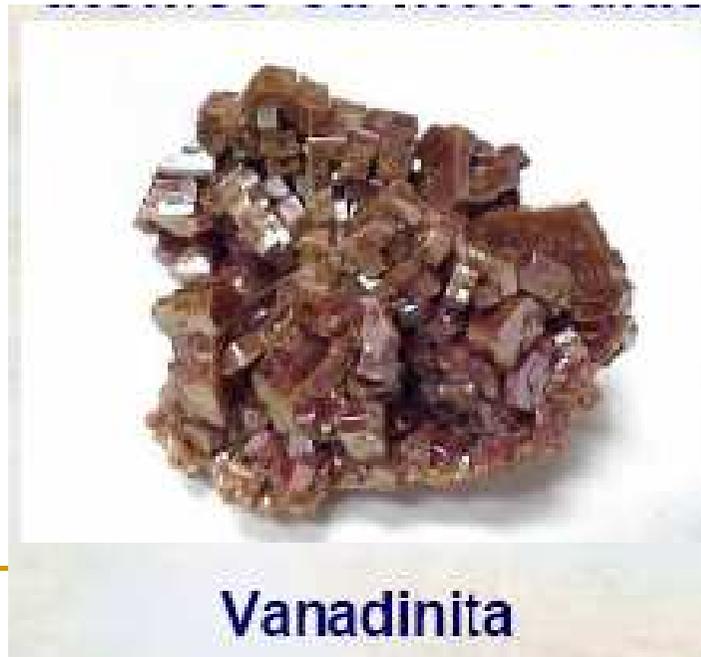
- Configuração estrutural dos nanotubos



Materiais monocristalinos e policristalinos

■ Monocristalinos:

- ❑ constituídos por um único cristal em toda a extensão do material, sem interrupções.
- ❑ Todas as células unitárias se ligam da mesma maneira e possuem a mesma direção

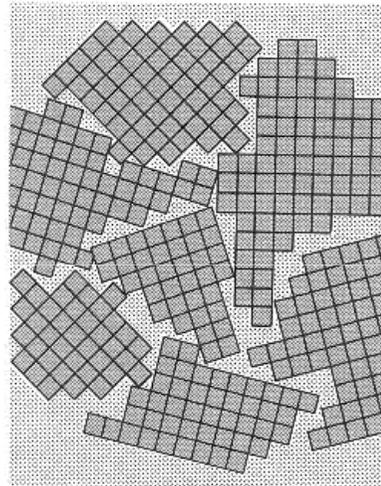




Agulhas de calcita
Gruta Torrinha – Chapada Diamantina - Ba



-
- **Policristalinos:** constituído de vários cristais ou grãos, cada um deles com diferentes orientações espaciais.



Material policristalino

Os **contornos de grão** são regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.

Estrutura de Sólidos

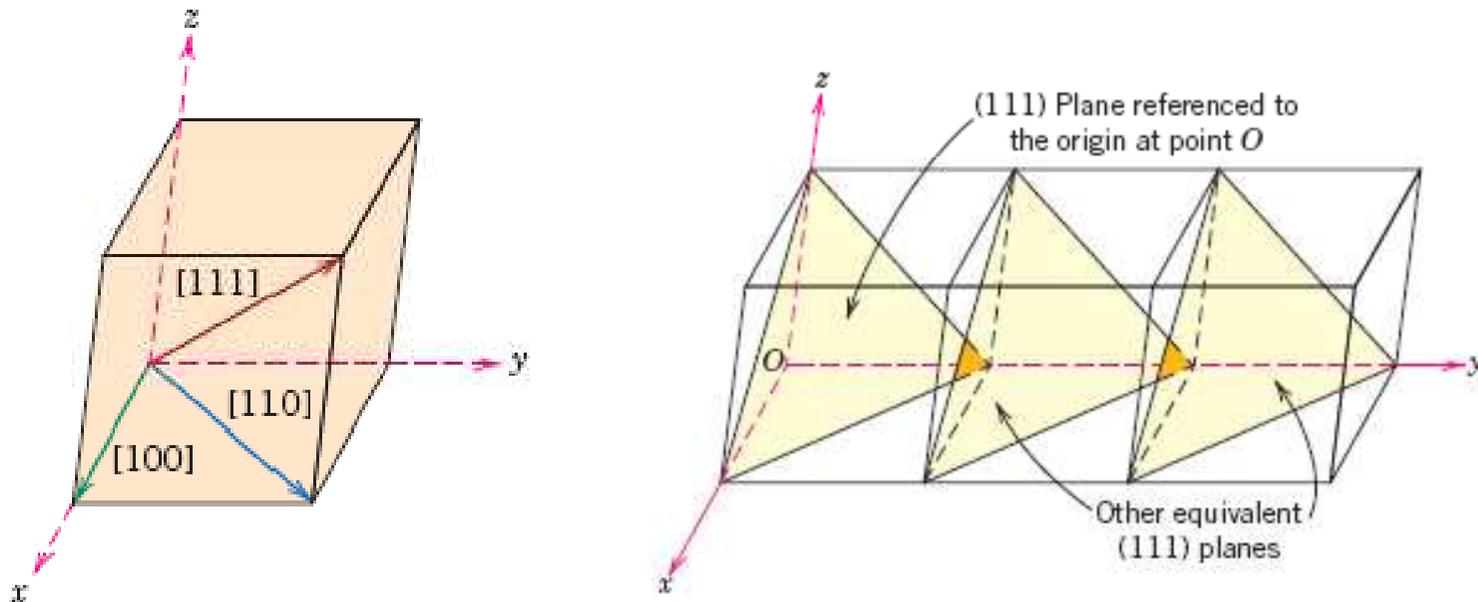
Cristalinos – Direções e Planos

Cristalográficos

Direções e planos cristalográficos

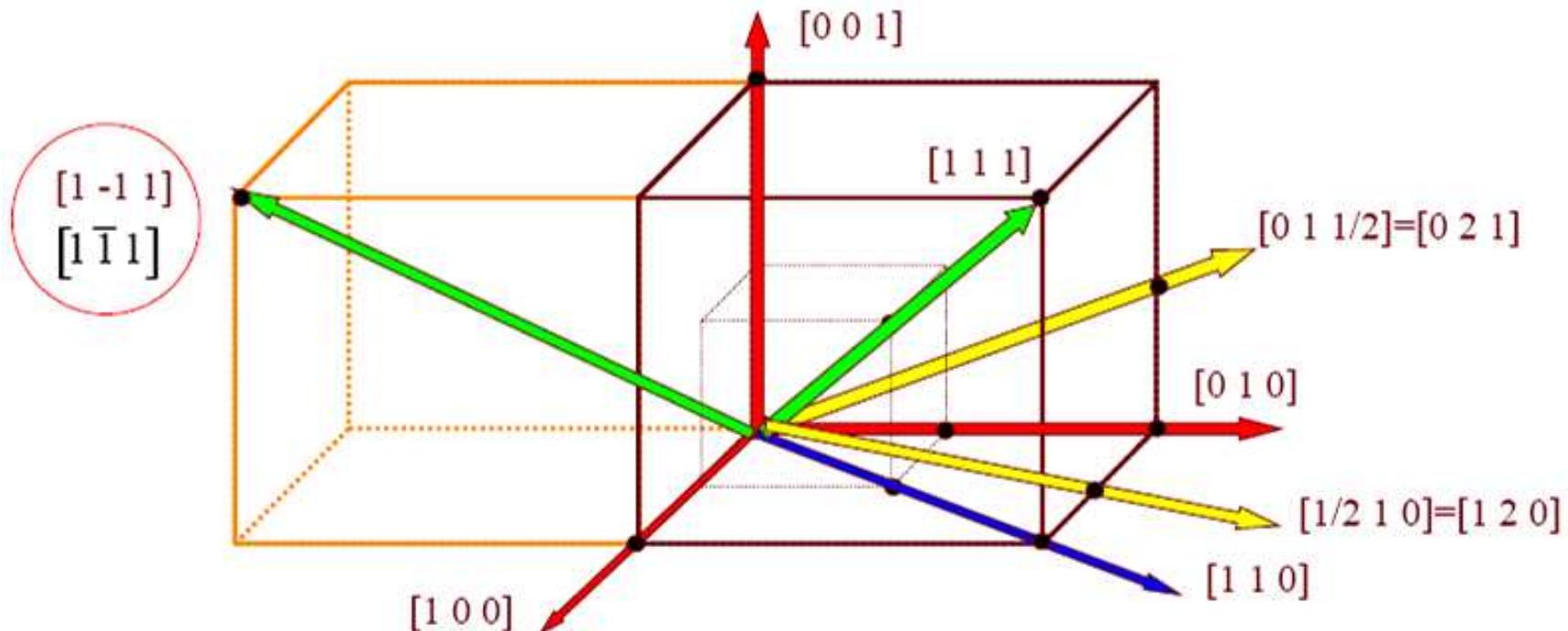
- Frequentemente é necessário identificar direções e planos específicos em cristais
 - Por exemplo
 - PROPRIEDADES MECÂNICAS X DIREÇÕES E PLANOS:
 - MÓDULO DE ELASTICIDADE: direções mais compactas maior módulo
 - DEFORMAÇÃO PLÁSTICA: deslizamento de planos - (planos compactos)
-

- Foram estabelecidas convenções de identificação, onde três números inteiros são utilizados para designar as direções e planos

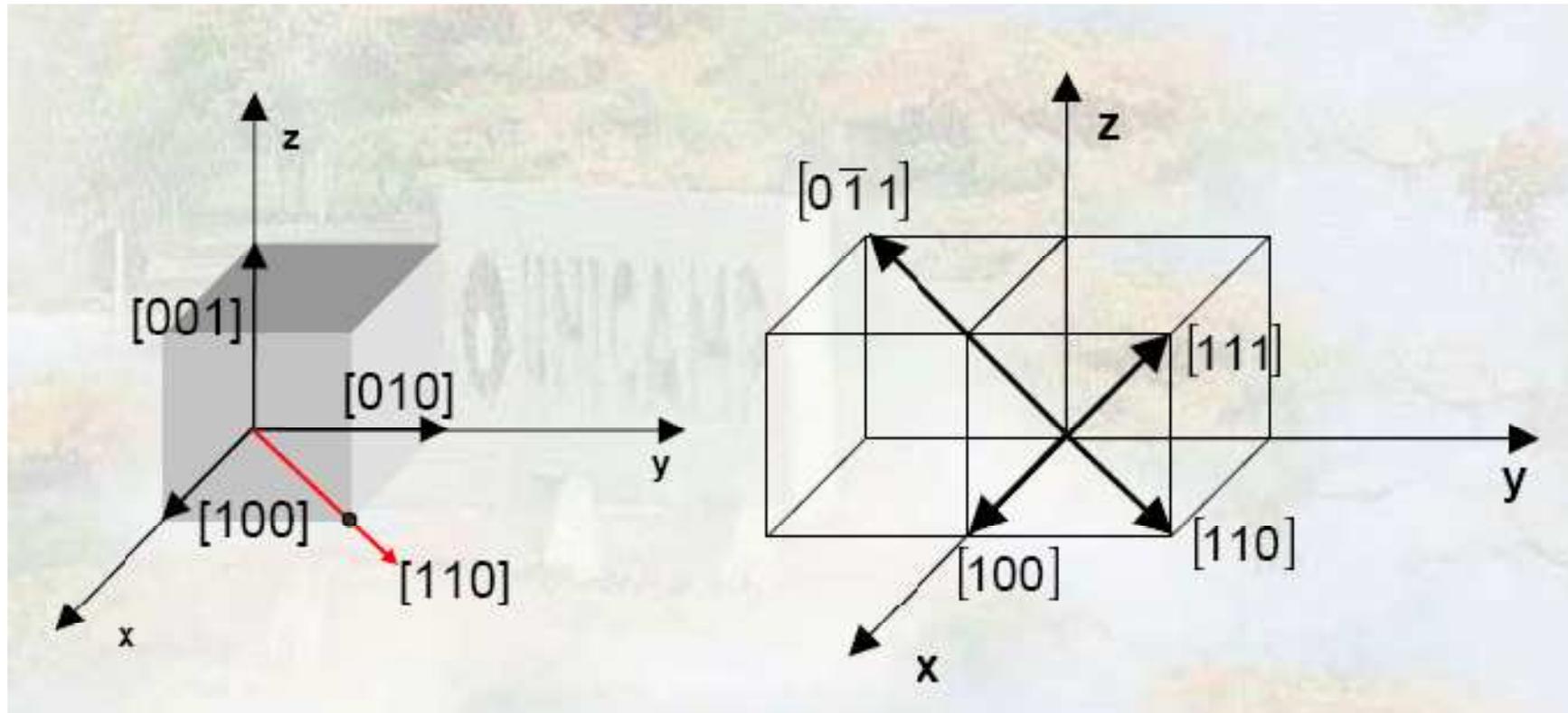


Direções nos Cristais

- Um vetor com comprimento conveniente é posicionado de tal modo que ele passa através da origem;
- O comprimento da projeção de vetor é medido em termos das dimensões da célula unitária a , b e c ;
- Estes 3 números são multiplicados ou divididos por um fator comum;
- Os 3 índices, não separados por vírgulas, são colocados entre colchetes: $[uvw]$
- Os índices negativos são representados por uma barra sobre os mesmos;



Determinação das Direções

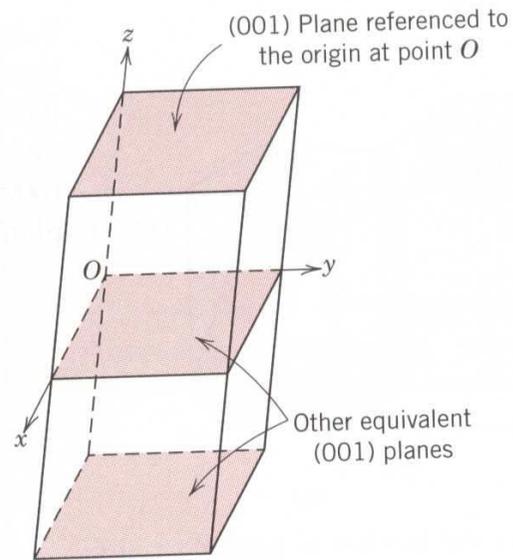


Exemplos

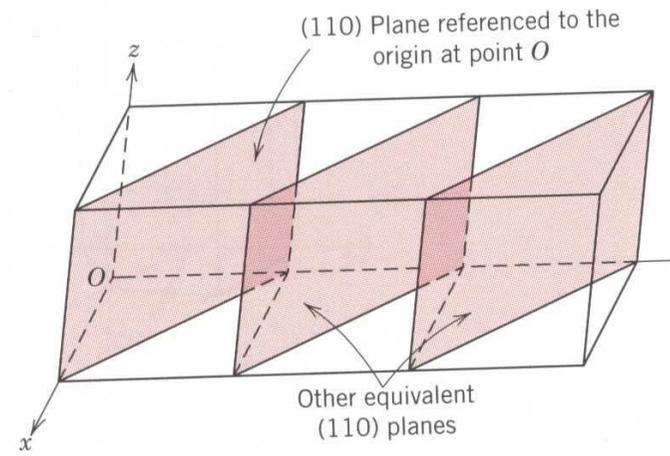
- Esboce a direção $[1 \bar{1}0]$, $[111]$, $[021]$



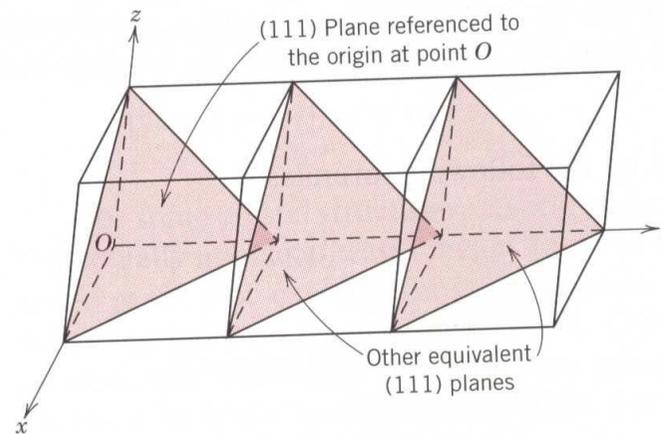
Planos Cristalinos



(a)



(b)



(c)

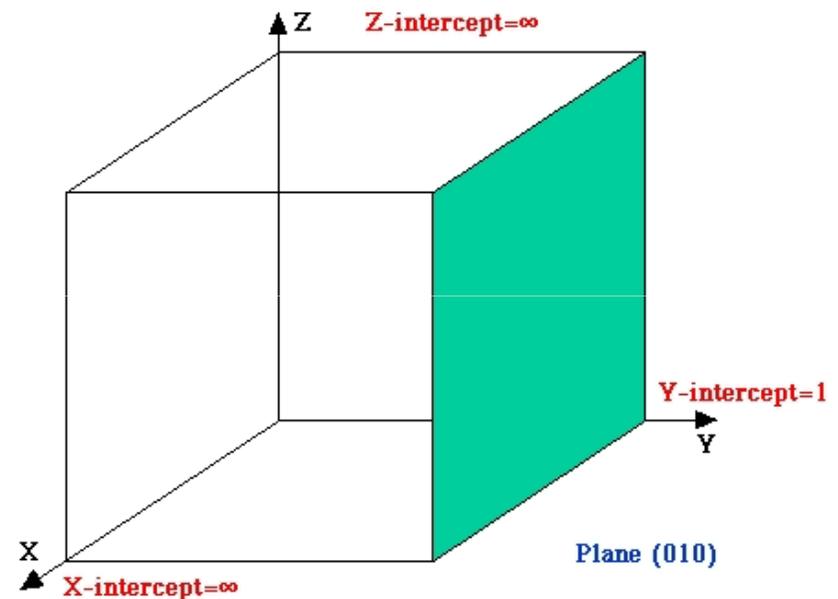
Procedimento para determinação dos índices de Miller

1. Plano a ser determinado não pode passar pela origem (0,0,0);
 2. Planos paralelos são equivalentes;
 3. Obtenção dos pontos de interceptação do plano com os eixos x, y e z;
 4. Obtenção dos inversos das interceptações: $h=1/a$, $k=1/b$ e $l=1/c$;
 5. Obtenção do menor conjunto de números inteiros;
 6. Índices obtidos devem ser apresentados entre parênteses: (hkl) (índices de Miller);
 7. Índices negativos são representados por uma barra sobre os mesmos
-

PLANOS CRISTALINOS

Planos (010)

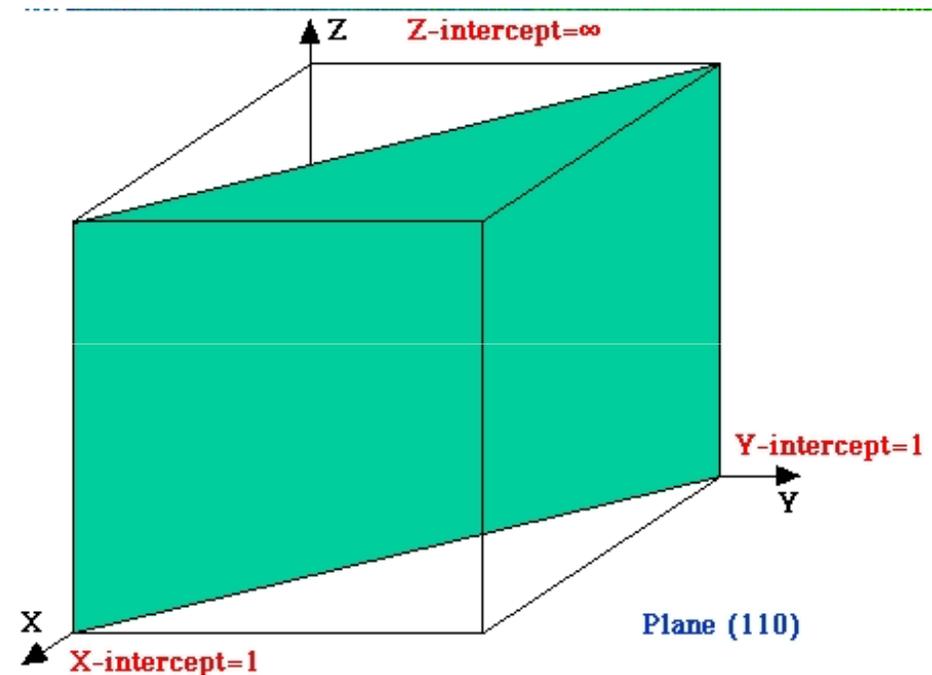
- São paralelos aos eixos x e z (paralelo à face)
- Cortam um eixo (neste exemplo: y em 1 e os eixos x e z em ∞)
- $1/\infty, 1/1, 1/\infty = (010)$



PLANOS CRISTALINOS

Planos (110)

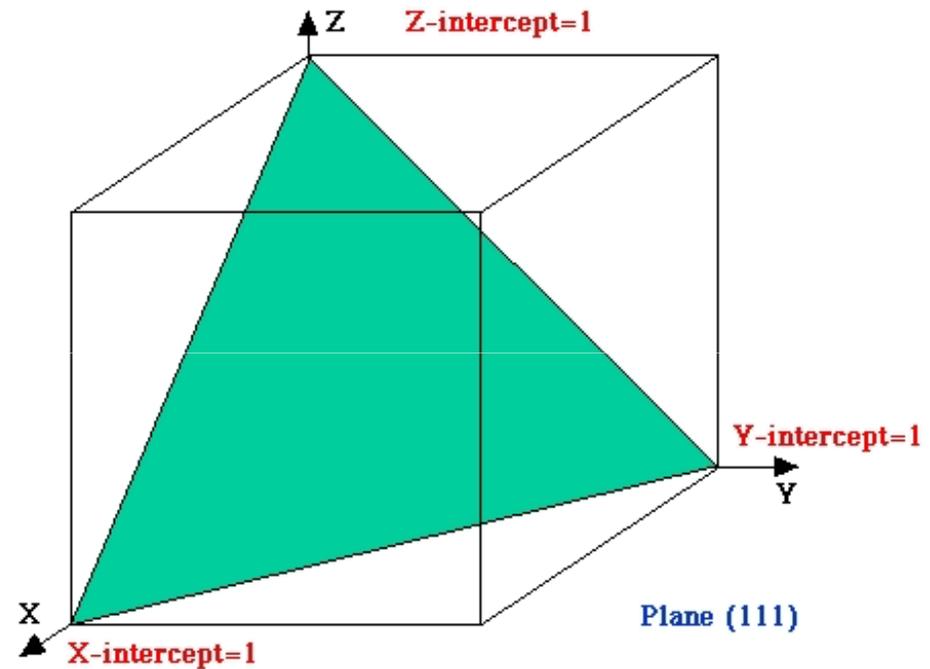
- São paralelos a um eixo (z)
- Cortam dois eixos (x e y)
- $1/1, 1/1, 1/\infty = (110)$



PLANOS CRISTALINOS

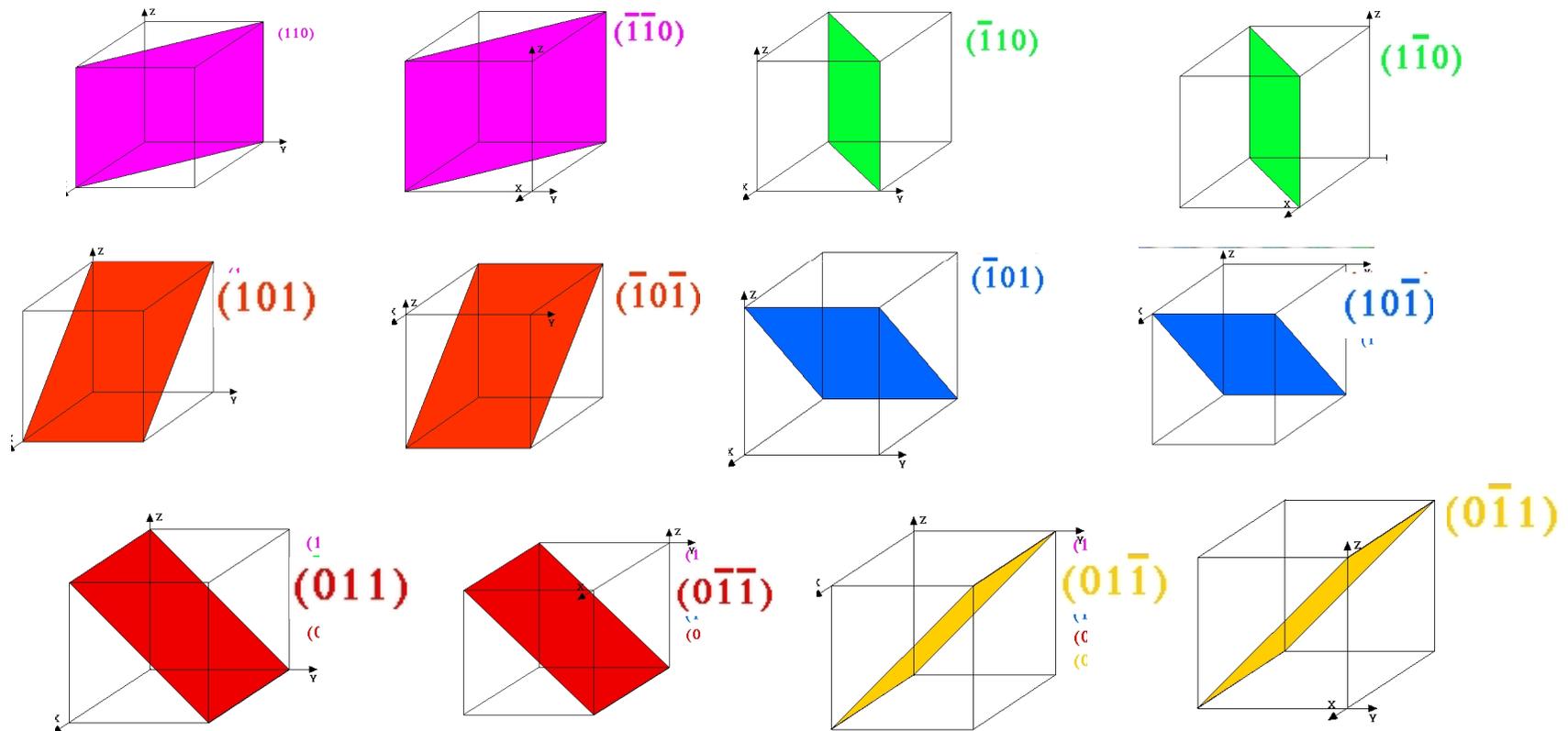
Planos (111)

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



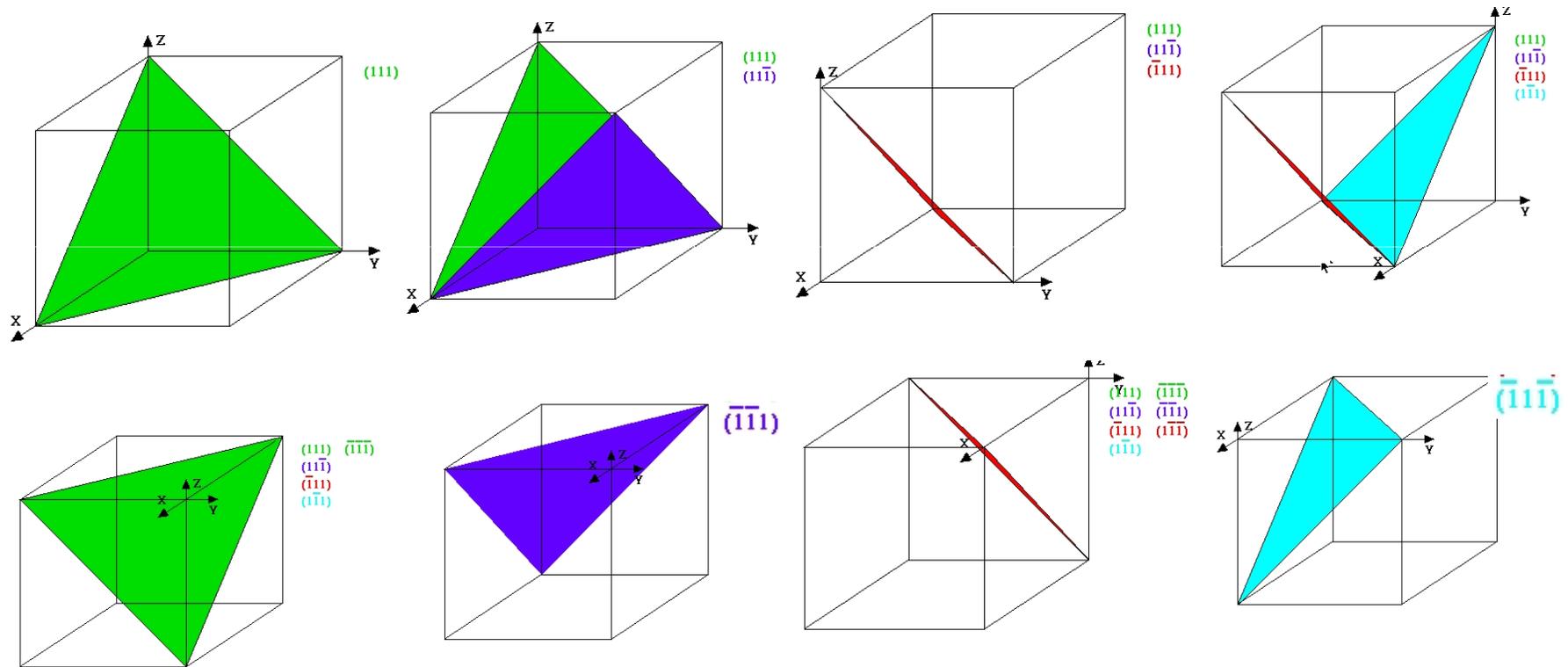
FAMÍLIA DE PLANOS $\{110\}$

É paralelo à um eixo

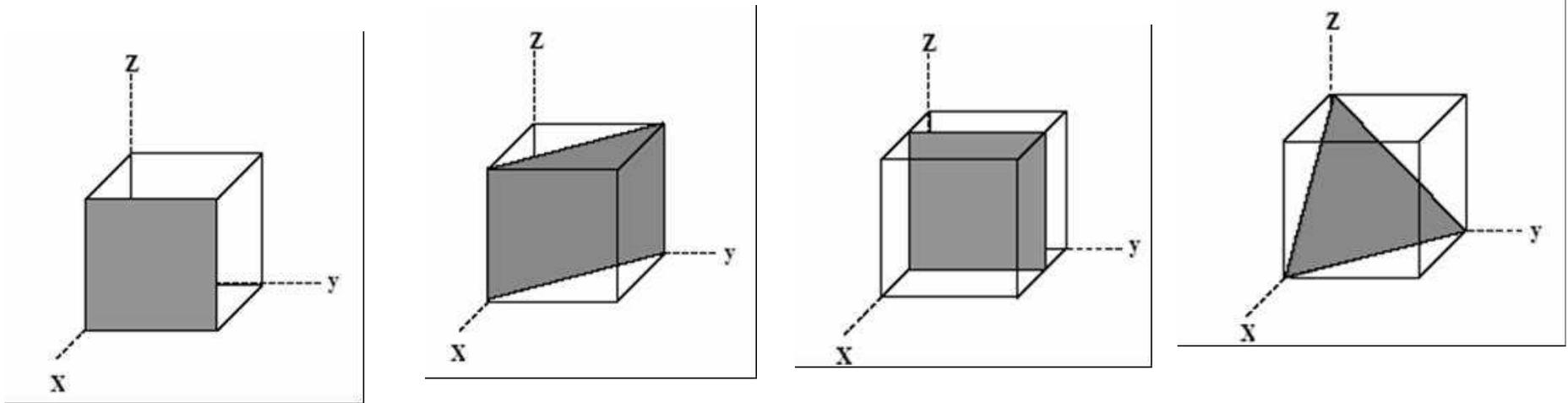


FAMÍLIA DE PLANOS $\{111\}$

Intercepta os 3 eixos



- Determine os índices de Miller dos planos abaixo



- Esboce dentro de um célula unitária os seguintes planos: (112) , (131) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$