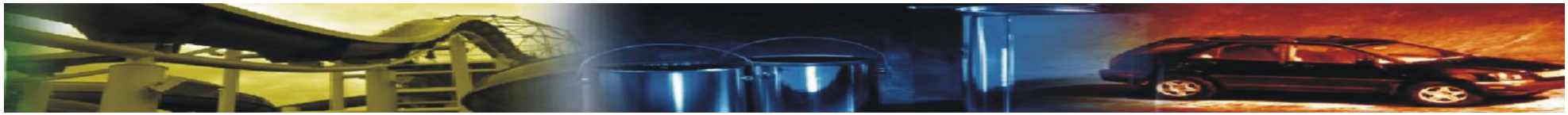
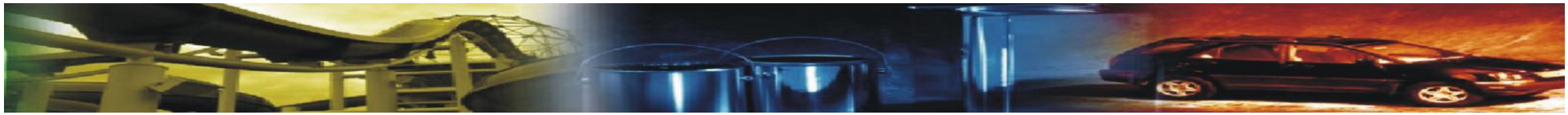


A Estrutura em Sólidos Cristalinos

Metais

PG-MEC - TM703

Prof. Adriano Scheid



Introdução:

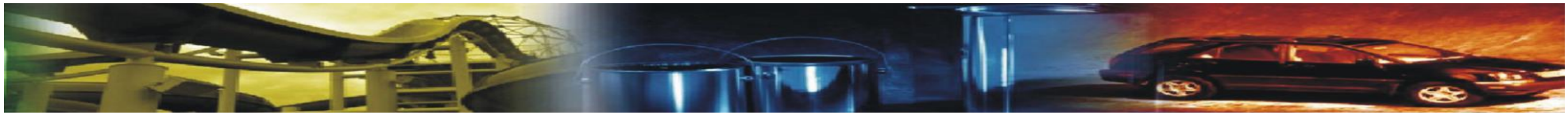
Diversas propriedades dos sólidos estão relacionadas à *Estrutura Cristalina.* Não somente materiais com diferentes estruturas cristalinas mas materiais cristalinos e não-cristalinos apresentam propriedades marcantemente diferentes.

Materiais Cristalinos

São materiais em que os átomos estão dispostos de forma repetida ou periódica ao longo de grandes distâncias interatômicas ou apresenta ordem de longo alcance. Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas.

Materiais não Cristalinos

São materiais que não apresentam ordem de longo alcance. São também referidos como materiais amorfos.

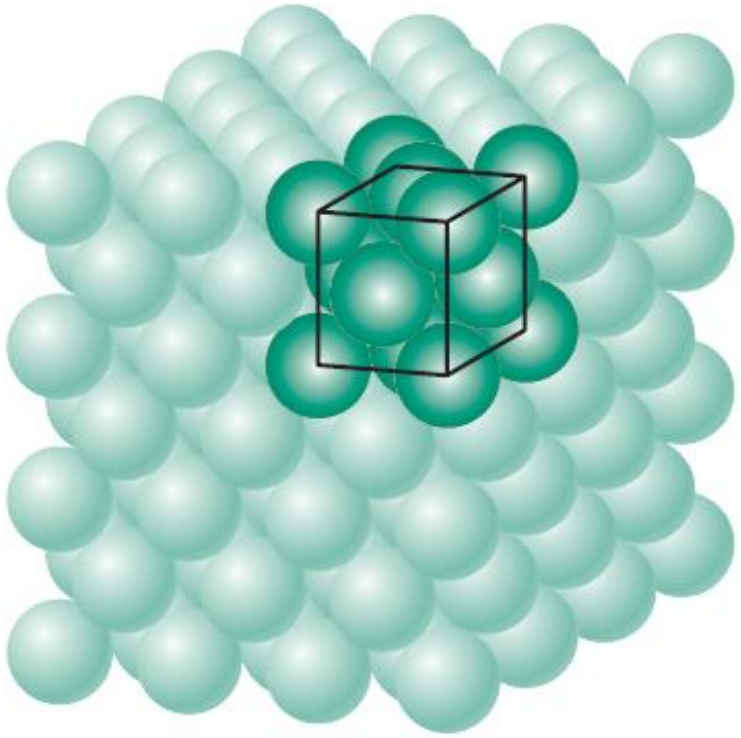


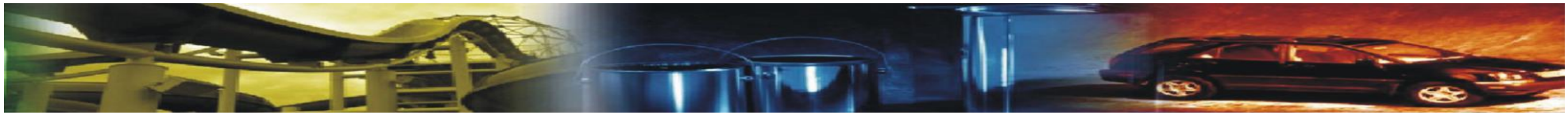
Introdução:

Estrutura Cristalina

A descrição das estruturas cristalinas considera os átomos como esferas rígidas que apresentam diâmetros bem definidos.

Neste modelo, as esferas rígidas tocam os vizinhos mais próximos. Quando representamos um determinado arranjo de átomos e repetimos no espaço, chamamos de rede cristalina.



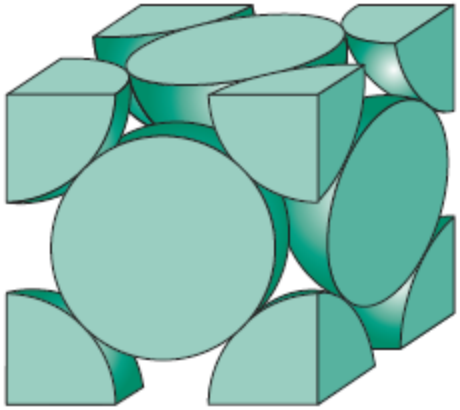


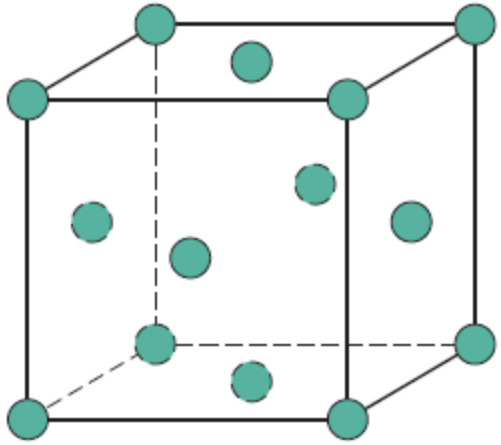
Introdução:

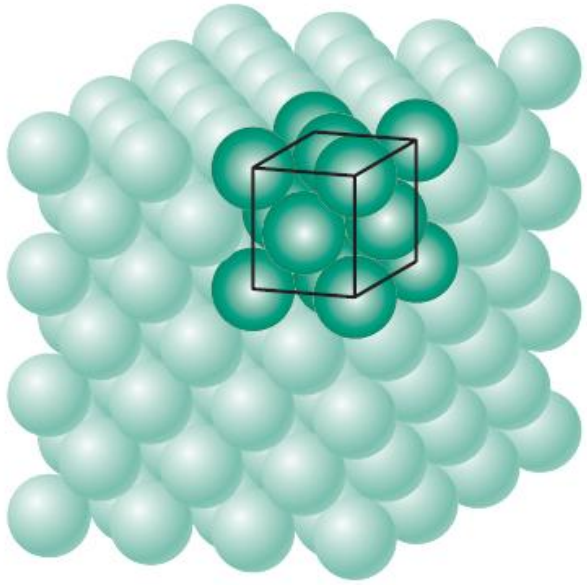
Estrutura Cristalina

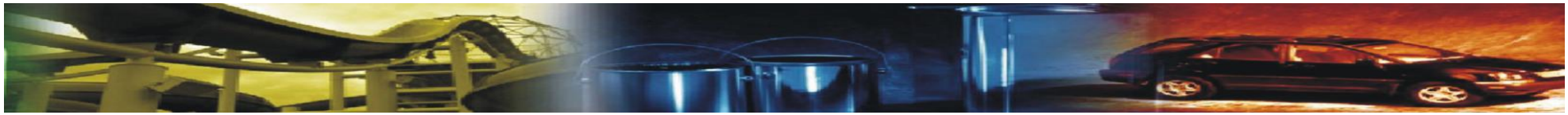
Célula Unitária

Quando uma estrutura cristalina é representada, é usual descrever a estrutura na sua menor forma de representação. A isto chamamos de *Célula Unitária*.



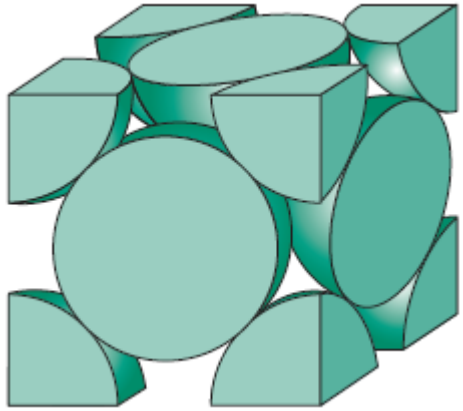




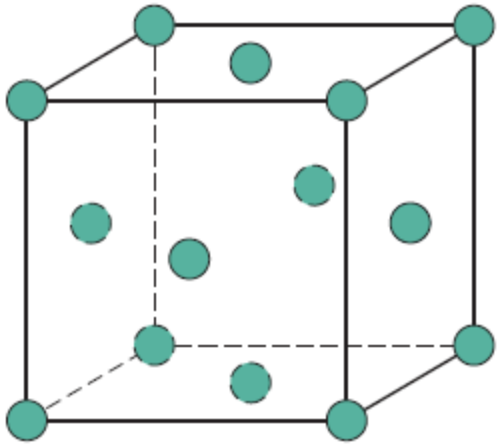


Estrutura Cristalina em Metais

Estrutura Cúbica de Faces Centradas

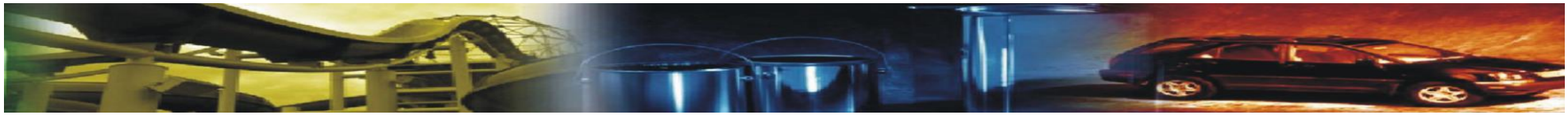


Estrutura formada por átomos localizados nos vértices do cubo e também no centro das faces. Alguns metais comuns apresentam esta forma de cristalização, como: Cobre, Alumínio, Prata e Ouro. As esferas tocam umas às outras na diagonal da face do cubo.



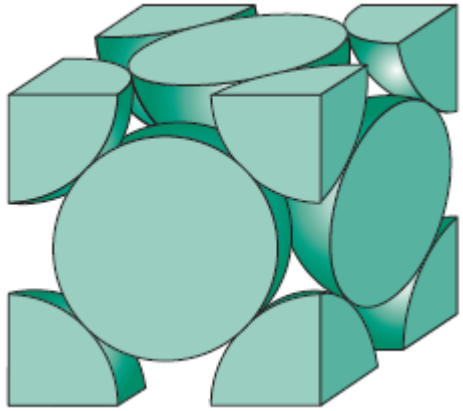
A relação entre o parâmetro de rede (a) e o raio atômico (R) é dado por:

?? Calcule a relação entre o parâmetro de rede e o Raio atômico para a estrutura CFC??.

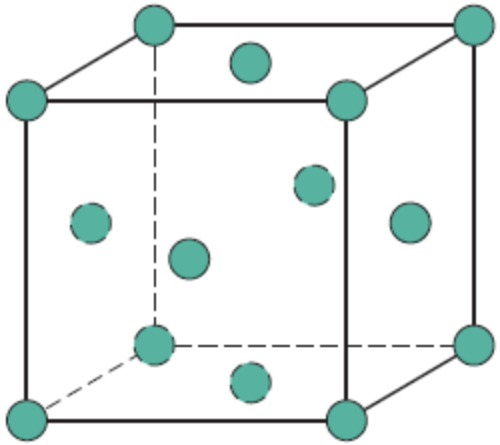


Estrutura Cristalina em Metais

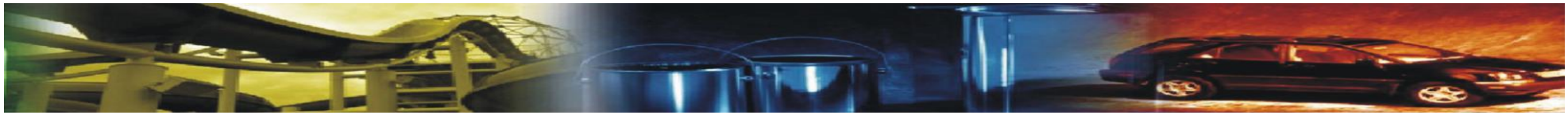
Estrutura Cúbica de Faces Centradas



Cada átomo do vértice está dividido com oito células cristalinas, já os átomos da face, estão divididos com duas células adjacentes.



Assim, existem 1/8 de átomo por vértice e ½ átomo por face, resultando em quatro (4) átomos por célula unitária.



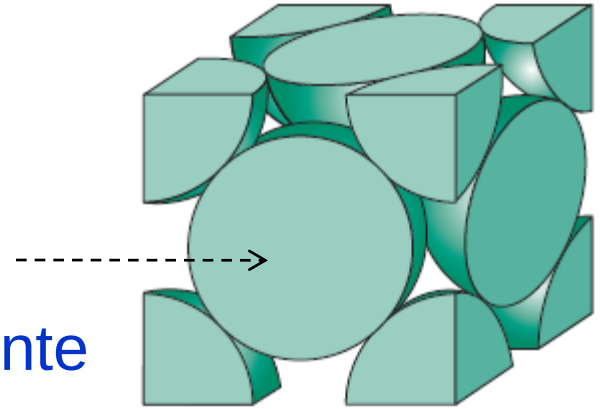
Estrutura Cristalina em Metais

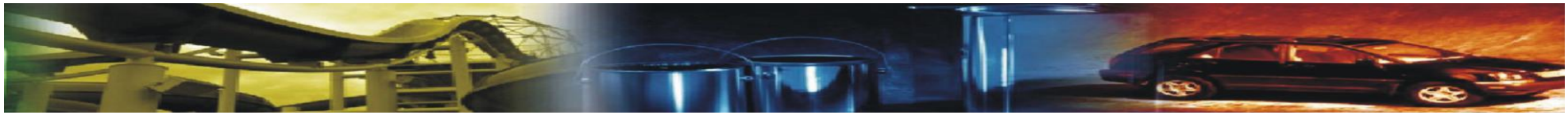
Número de Coordenação e Fator de Empacotamento Atômico

Para os metais, todos os átomos apresentam o mesmo números de vizinhos mais próximos, ou número de coordenação. Para a estrutura CFC, o número de coordenação é 12.

Tomemos o átomo no centro da face, que apresenta como vizinhos mais próximos:

- 4 átomos dos vértices
- 4 átomos do centro das faces adjacentes
- 4 átomos das faces adjacentes do cubo da frente





Estrutura Cristalina em Metais

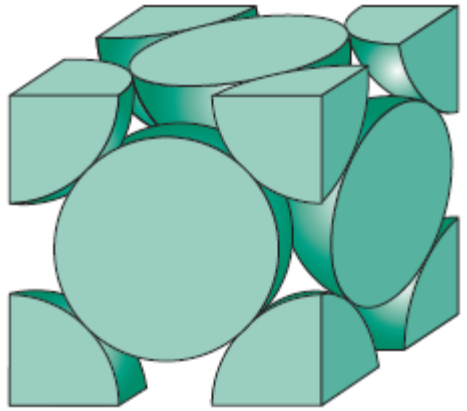
Número de Coordenação e Fator de Empacotamento Atômico

O fator de empacotamento atômico pode ser determinado como:

FEA = Volume de átomos dentro da célula ÷ Volume da célula

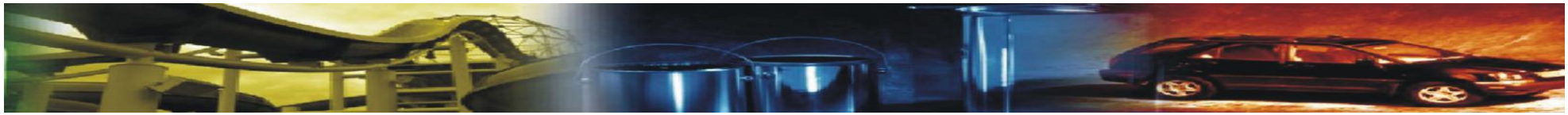
Para a célula CFC, o FEA é igual a **???** que corresponde ao maior fator de empacotamento conseguido pelo modelos de esferas rígicas de mesmo diâmetro.

?? Calcule o FEA para a célula CFC??



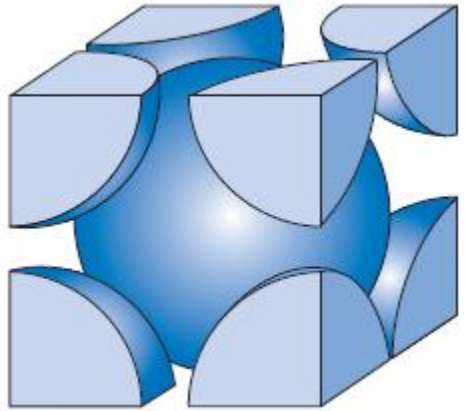
É importante observar que restará espaço

não preenchido na célula!!

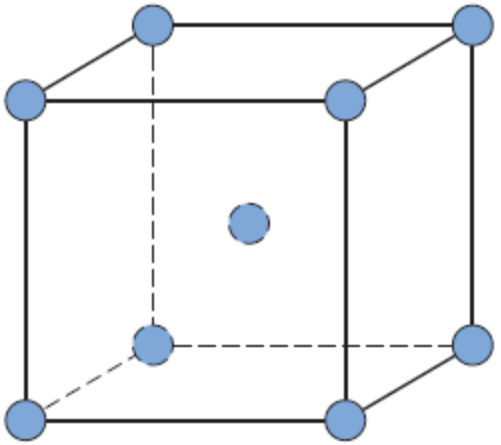


Estrutura Cristalina em Metais

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

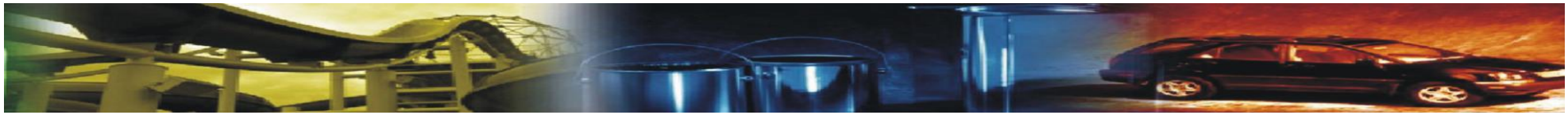


Estrutura formada por átomos localizados nos vértices do cubo e também por um átomo no centro do cubo. Alguns metais comuns apresentam esta forma de cristalização, como: Cromo, Ferro e Tungstênio. As esferas tocam umas às outras na diagonal do cubo.



A relação entre o parâmetro de rede (a) e o raio atômico (R) é dado por:

?? Calcule a relação entre o parâmetro de rede e o Raio atômico para a estrutura CCC ??.

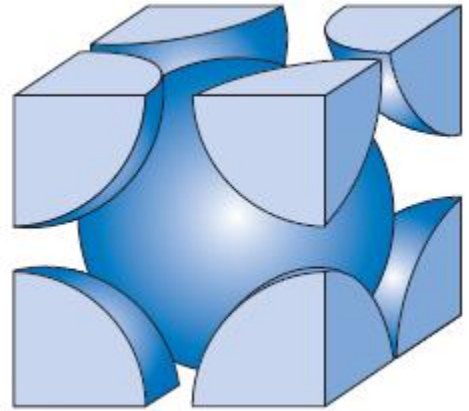


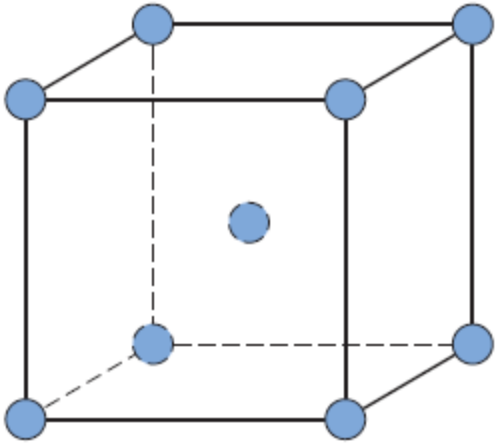
Estrutura Cristalina em Metais

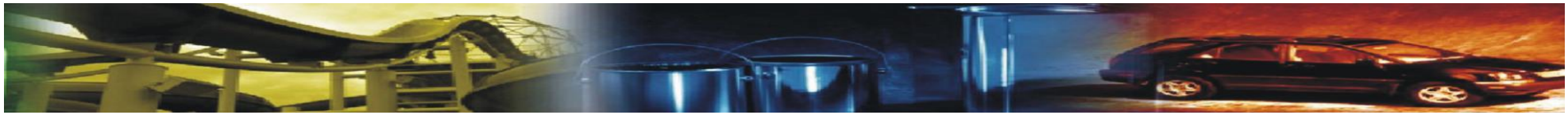
Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

Cada átomo do vértice está dividido com oito células cristalinas, já os átomos do centro do cubo não estão divididos com outras células adjacentes.

Assim, existem 1/8 de átomo por vértice e 1 átomo por cubo referente ao centro, resultando em dois (2) átomos por célula unitária.



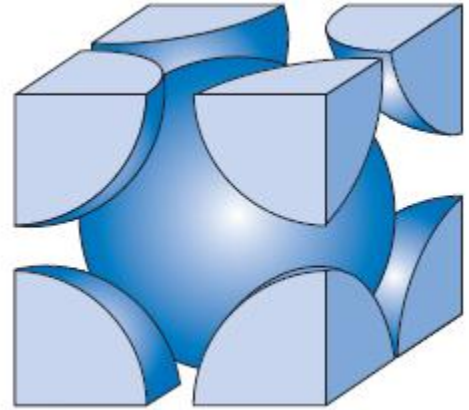




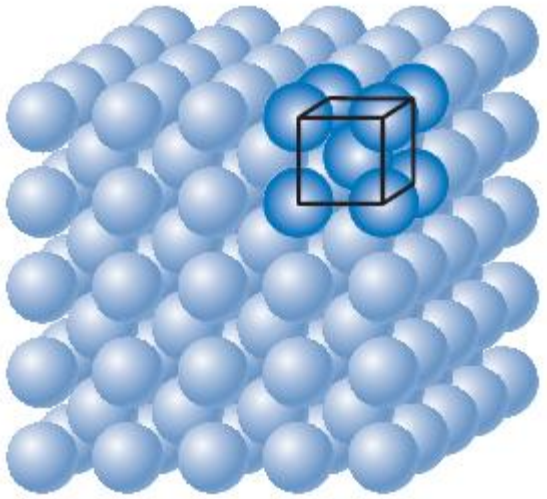
Estrutura Cristalina em Metais

Número de Coordenação e Fator de Empacotamento Atômico

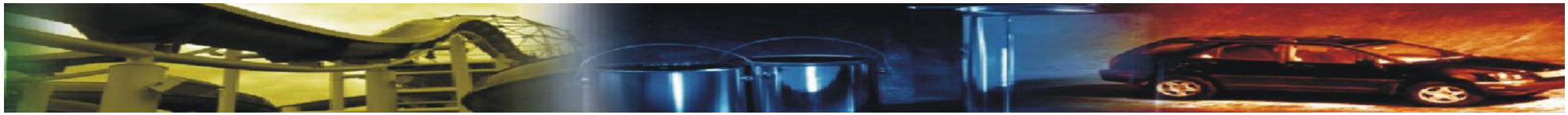
Para os metais CCC, todos os átomos apresentam o mesmo números de vizinhos mais próximos, ou número de coordenação. Para a estrutura CCC, o número de coordenação é 8.



Tomemos o átomo no centro do cubo, que apresenta como vizinhos mais próximos os 8 átomos dos vértices.



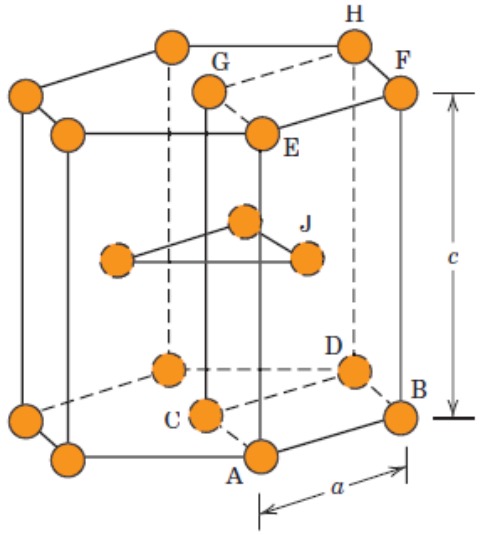
??Calcule o FEA da célula CCC??

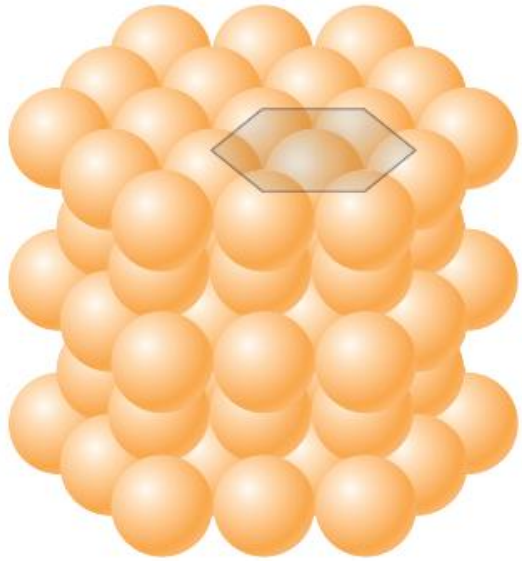


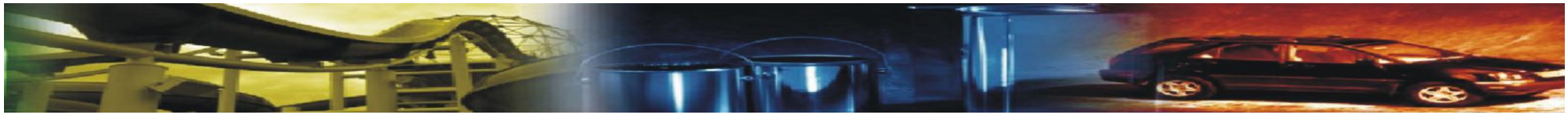
Estrutura Cristalina em Metais

Estrutura Hexagonal Compacta (HCP)

Estrutura formada no topo e na base por átomos regularmente localizados nos vértices de um Hexágono que circundam um átomo central. Em adição existe um plano intermediário de átomos entre o topo e a base, constituído por três átomos. Alguns metais comuns apresentam esta forma de cristalização, como: Zinco, Titânio, Magnésio e Cádmio.





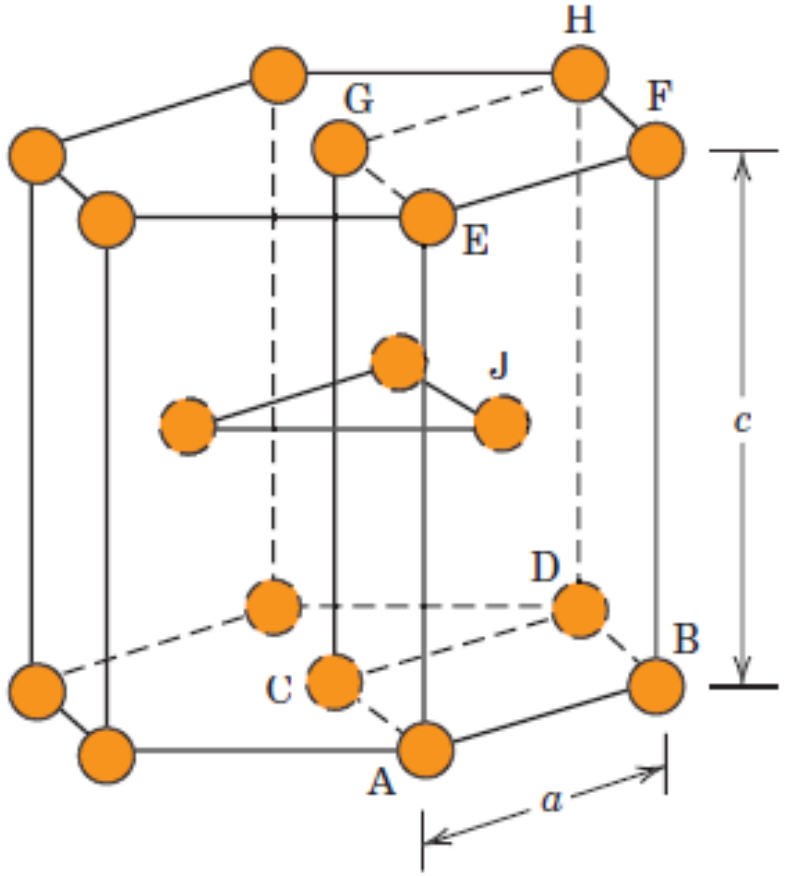


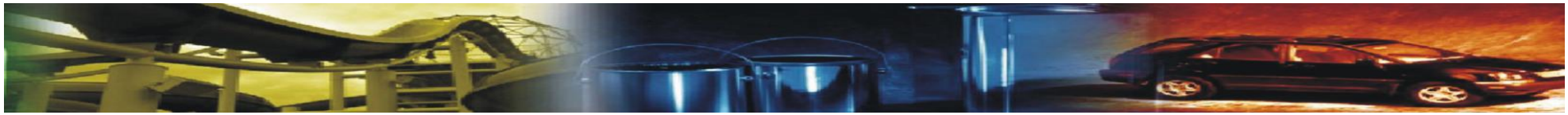
Estrutura Cristalina em Metais

Estrutura Hexagonal Compacta

O equivalente a seis átomos estão dentro das células unitárias, sendo 1/6 de cada átomo do topo e da base nos vértices (1/6 * 12 = 2), ½ átomo no topo e ½ átomo na base (1) e ainda os três átomos do plano intermediário (3).

O número de Coordenação desta célula é 12 e o fotor de empacotamento é de 0,74.





Estrutura Cristalina

Polimorfismo ou Alotropia

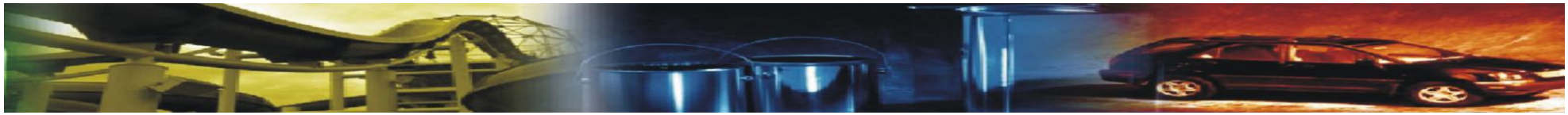
Os materiais podem apresentar mais de uma forma de organização espacial ou estrutura cristalina em função da temperatura e/ou da pressão. A este fenômeno chamamos de Alotropia.

Carbono Grafite e Carbono Diamante

Oxigênio e Ozônio

Ferro Alfa (CCC), Ferro Gama (CFC) e Ferro Delta (CCC)

A alotropia é importante pois a densidade e as propriedades físicas se alteram em função deste fenômeno.



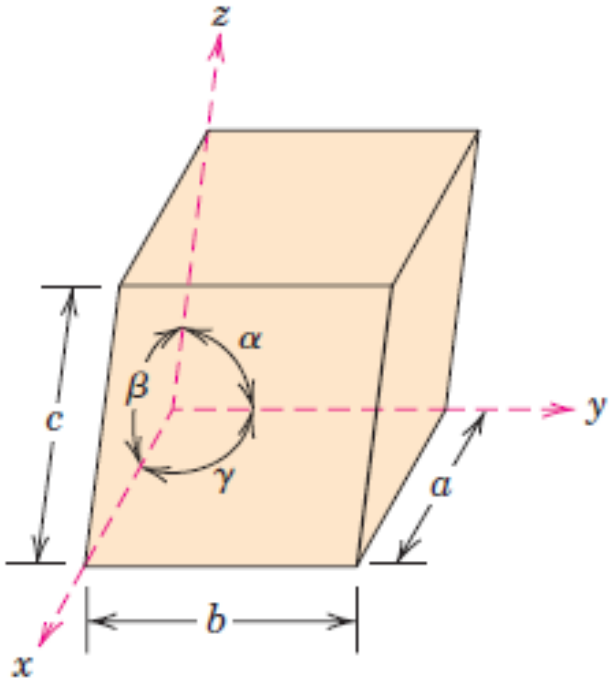
Sistemas Cristalinos

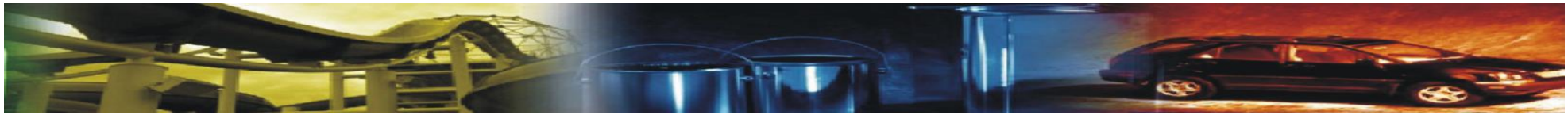
Uma das maneiras de dividir as estruturas cristalinas em grupos é aquela baseada na geometria da célula unitária. Considerando os eixos x, y e z, a geometria pode ser definida por seis parâmetros, que são:

- Os três comprimentos a, b e c;

- Os três ângulos formados entre os eixos (α, β e γ)

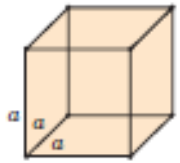
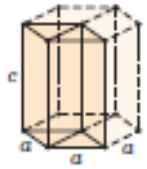
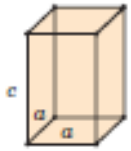
Este parâmetros são referidos como parâmetros de rede.



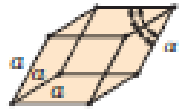
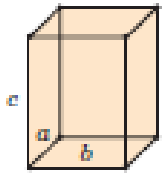
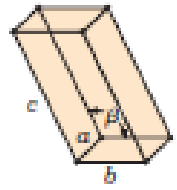
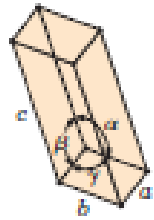


Sistemas Cristalinos

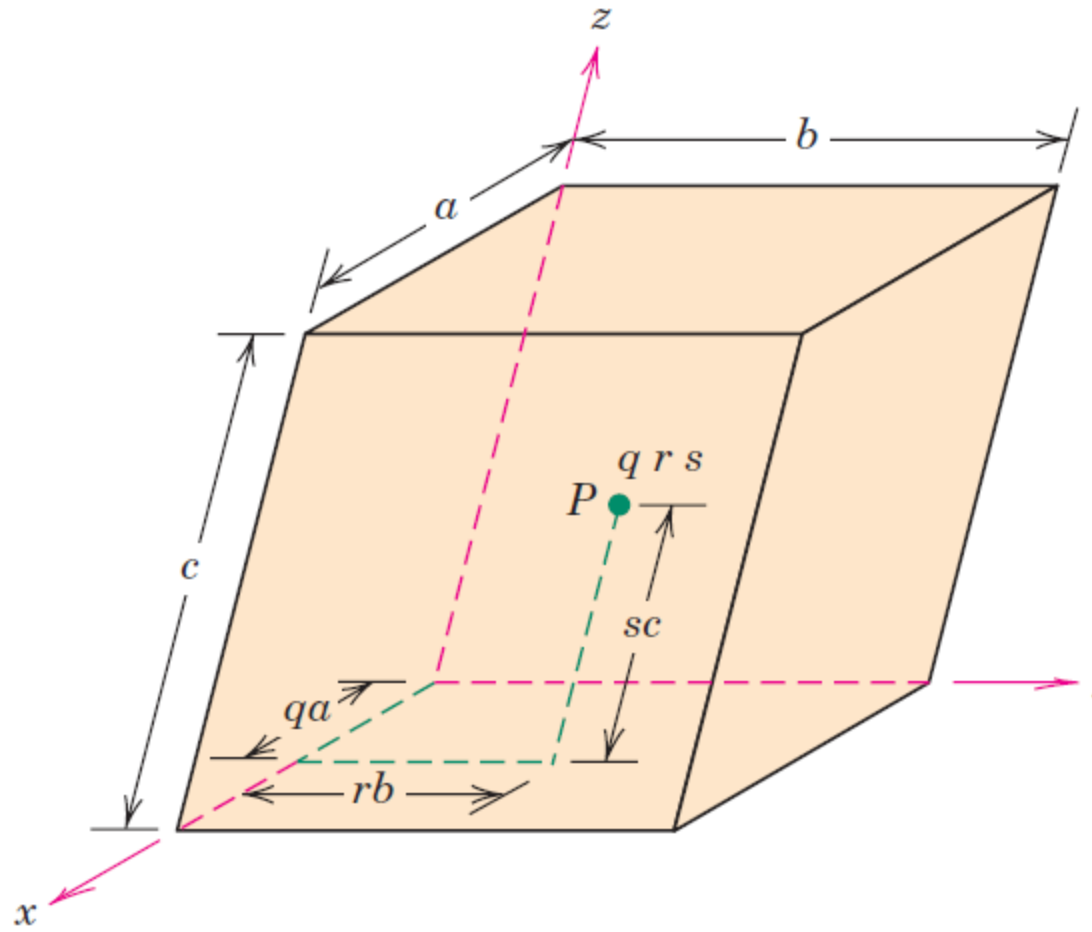
Considerando as possíveis combinações de a, b e c e dos ângulos α, β e γ, temos sete sistemas cristalinos que são: Cúbico, Tetragonal, Hexagonal, Ortorrômbico, Romboédrico, Monoclínico e Triclínico.

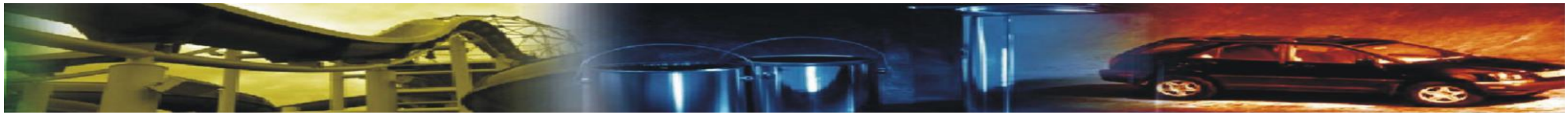
Sistema Cristalino	Relação de Eixos	Ângulo entre Eixos	Geometria da Célula Unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Sistemas Cristalinos

Sistema Cristalino	Relação de Eixos	Ângulo entre Eixos	Geometria da Célula Unitária
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Pontos, Direções e Planos Cristalográficos





Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

As direções podem ser definidas como vetores, determinados conforme segue:

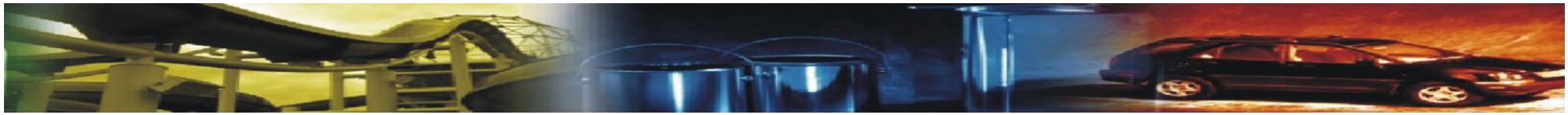
- Um vetor é determinado de tal forma que passe pela origem. Qualquer vetor poderá ser transladado através da rede cristalina sem alteração se o paralelismo é mantido;

- O comprimento da projeção do vetor em cada um dos três eixos é determinado, a partir das dimensões a, b e c das células unitárias.

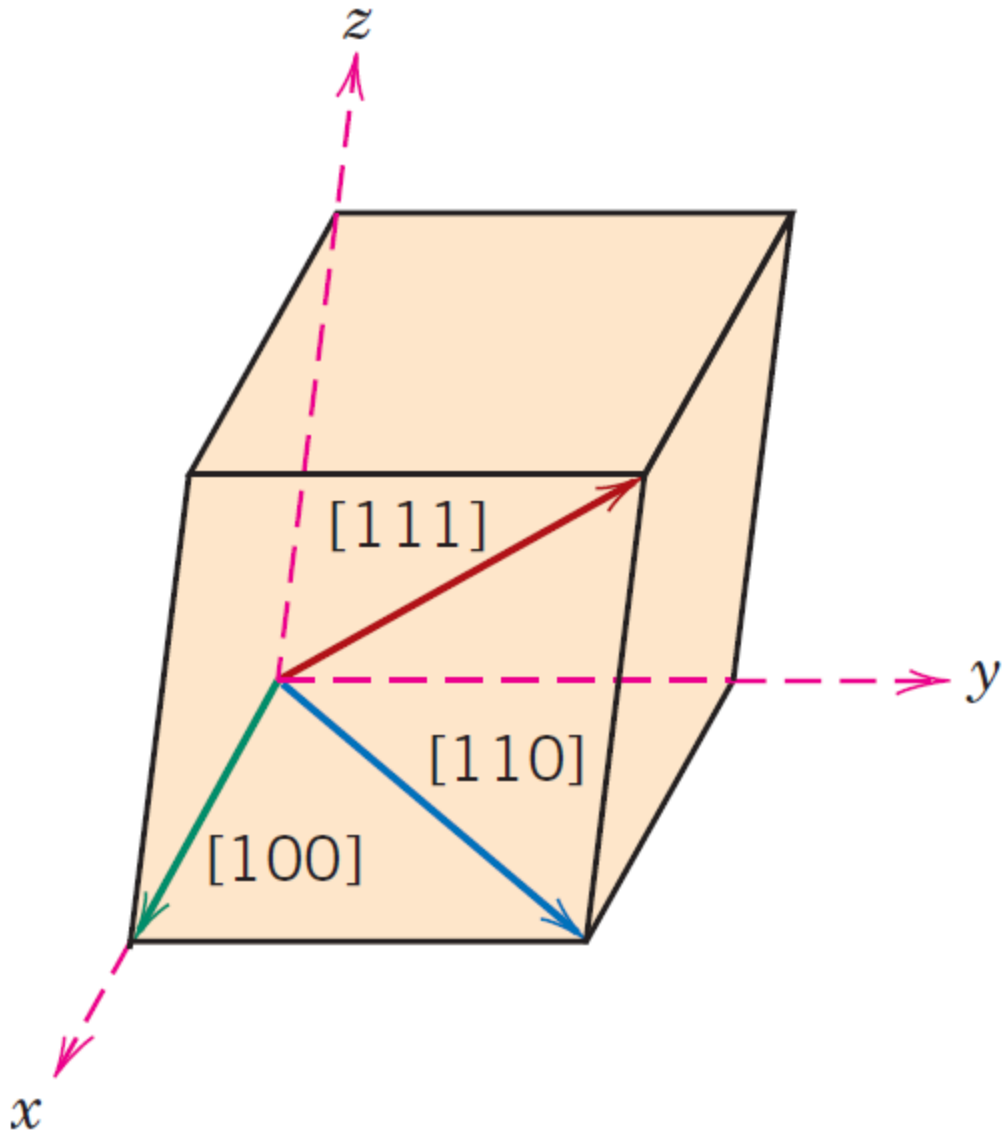
- Estes três números são divididos ou multiplicados a fim de reduzir aos menores números inteiros.

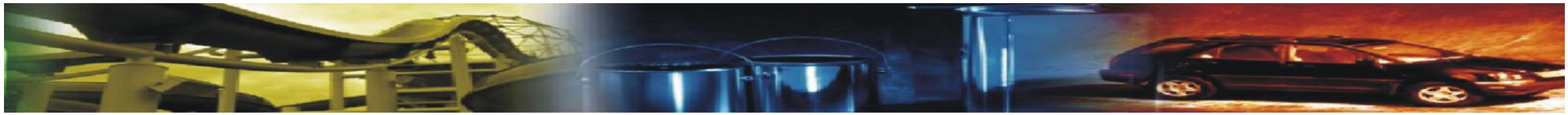
- Os três índices não separados por vírgulas são representados entre colchetes, pelas letras u, v, w, como [u v w].

- Índices negativos recebem uma barra sobre o índice.



Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

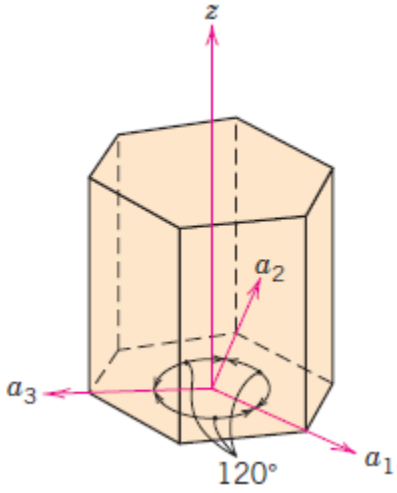




Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Cristais Hexagonais

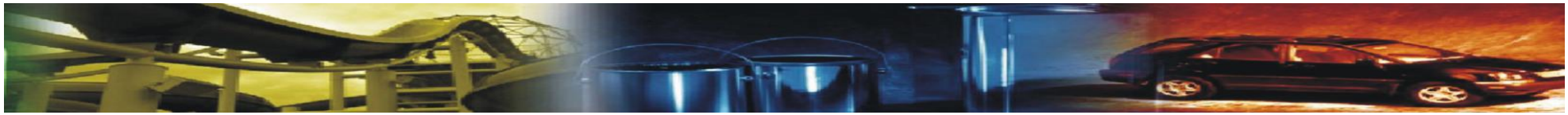
Um problema existe para a representação de direções onde não existe o mesmo conjunto de índices. Isto é contornado pela adoção de quatro índices, os bravais de Miller.



Os três eixos a_1, a_2 e a_3, estão todos dentro do plano basal e apresentam 120º de ângulo de separação entre cada um. O eixo z é perpendicular ao eixo basal. Os quatro índices adotados serão:

[u v t w]

Por convenção, os três primeiros índices correspondem aos eixos a_1, a_2 e a_3, onde a conversão para os índices será dado pelas seguintes fórmulas:



Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Cristais Hexagonais

A conversão dos índices: $[u'v'w'] \longrightarrow [uvtw]$

Onde u', v' e w' são referentes aos índices a_1, a_2 e a_3 e os índices u, v, t e w são os índices bravais de Miller.

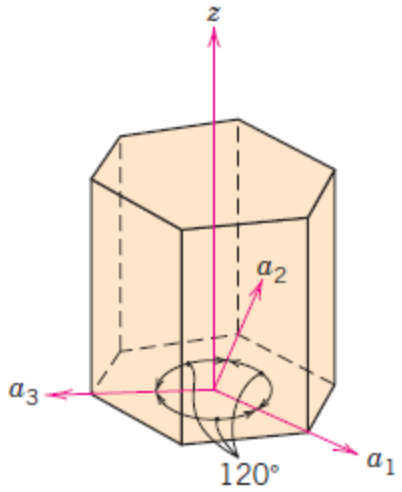
Fórmulas usadas:

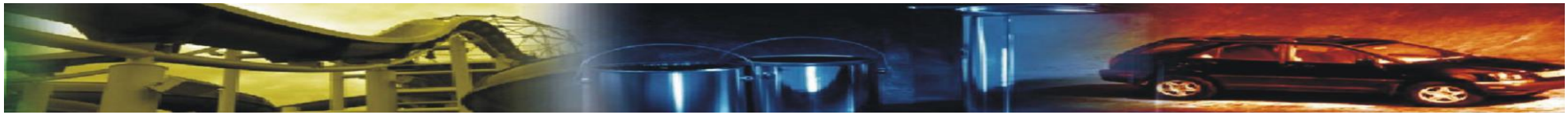
$$u = \frac{1}{3}(2u' - v')$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u')$$

$$t = -(u + v)$$

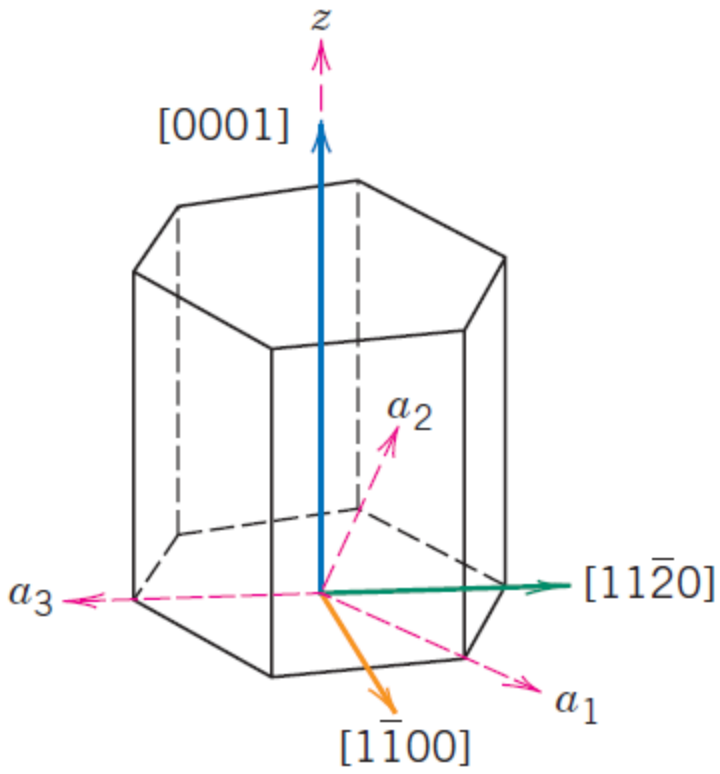
$$w = w'$$





Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Cristais Hexagonais



Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

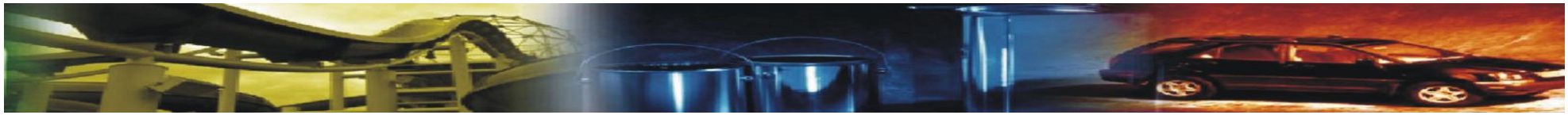
A representação de planos é feita de forma similar às direções. Novamente a célula unitária é a referência, a partir dos três eixos x, y e z. Os planos são representados pelos índices de Miller h, k e l (h k l), conforme segue:

- Os planos devem passar pela origem e outros devem ser transladados à célula unitária.

- Os planos interceptam ou são paralelos aos três eixos e são usados os índices a, b e c para determinar o comprimento do plano.

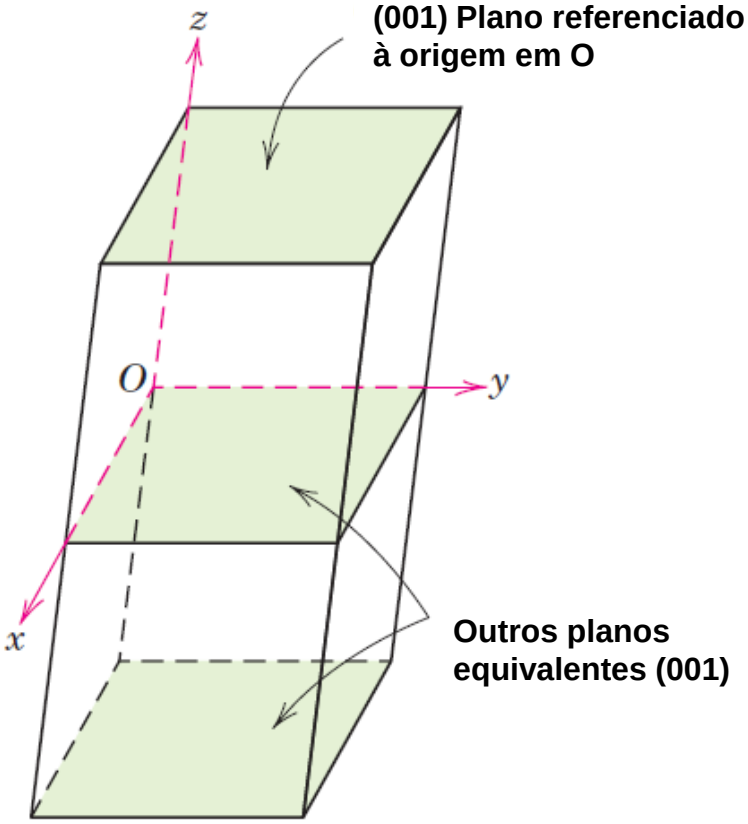
- Um plano paralelo a um eixo intercepta ele no infinito e, portanto, o índice é zero.

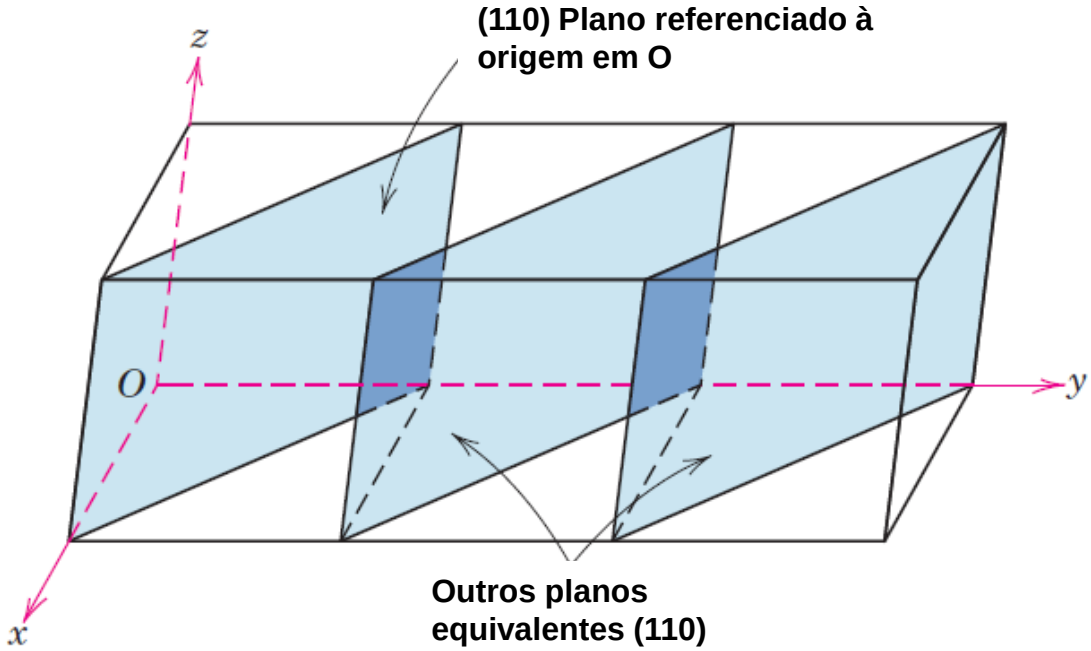
- Devem ser usados os menores índices e são representados por parênteses.



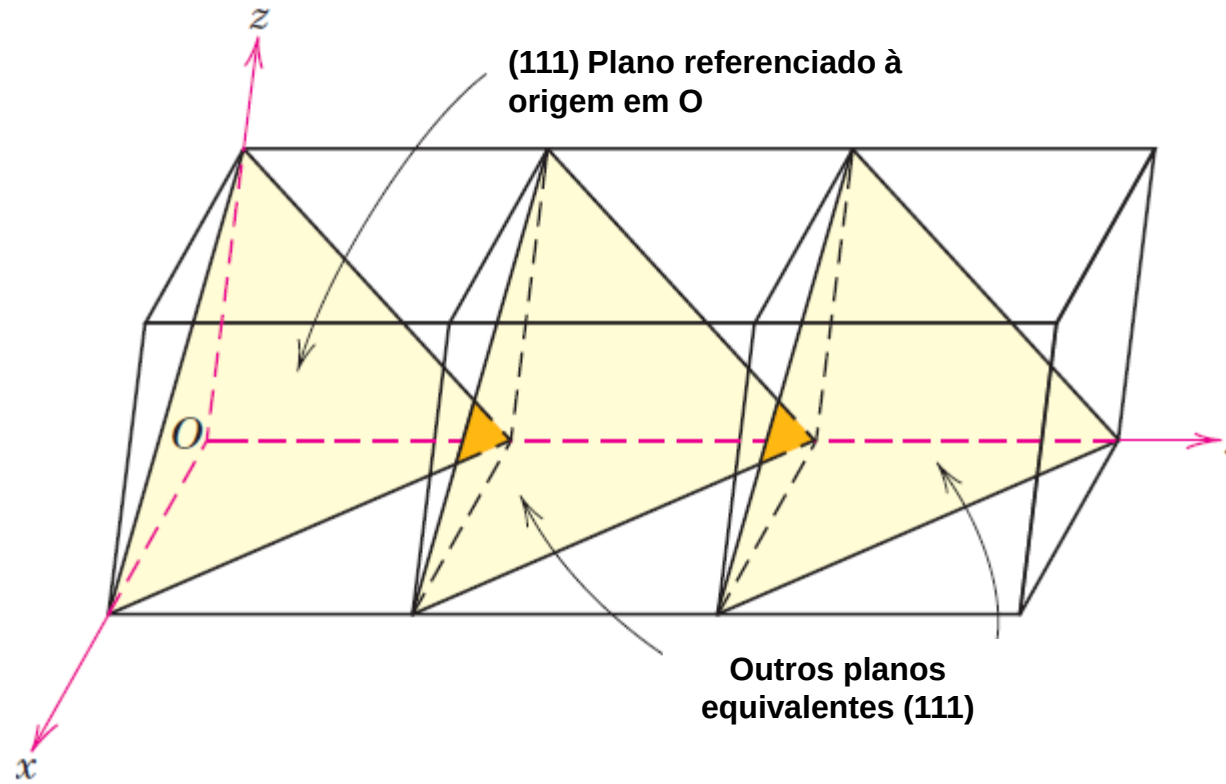
Pontos, Direções e Planos Cristalográficos

Os planos são representados como sendo 1/h, 1/k e 1/l, ou o inverso dos índices de cada eixo.

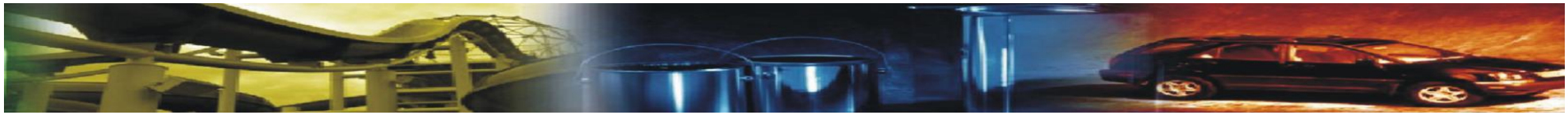




Pontos, Direções e Planos Cristalográficos



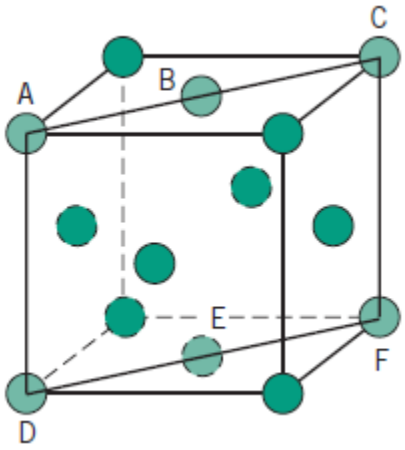
Represente os planos (112) e (111/2) conforme os índices de Miller.

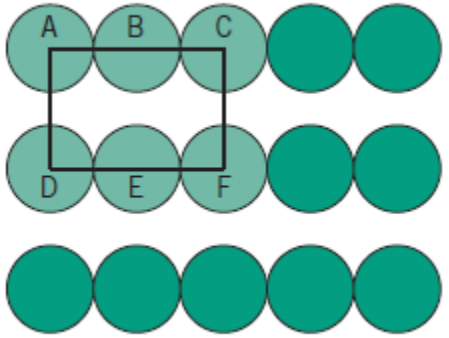


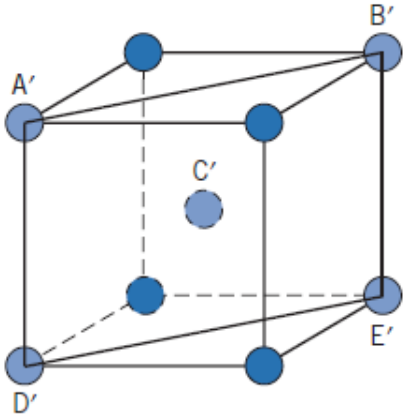
Arranjos Atômicos Planares

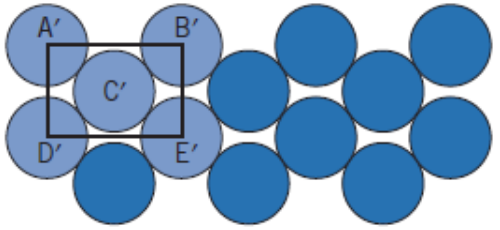
Os arranjos dependem da estrutura cristalina presente. À direita, são apresentados os arranjos do plano (110) para as estrutura CFC e CCC.

É possível notar que o empacotamento atômico é diferente.





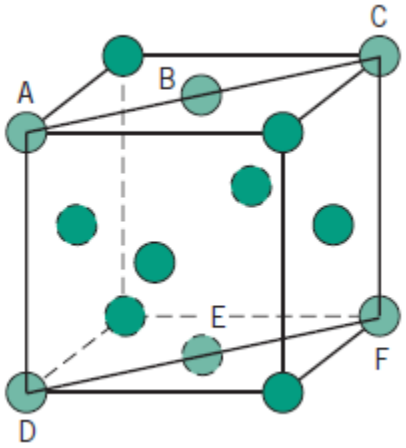


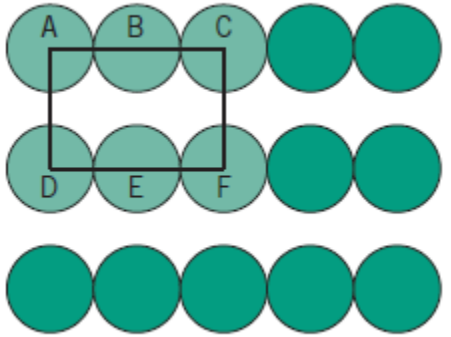


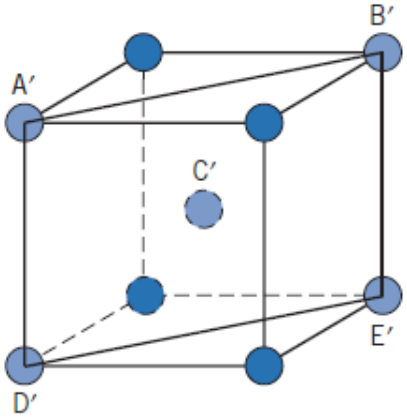
Arranjos Atômicos Planares

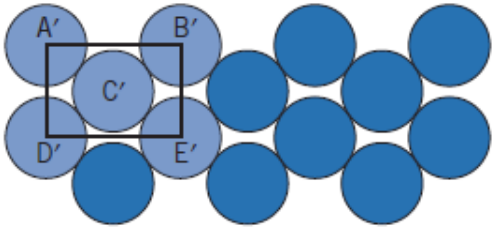
É possível estabelecer uma família de planos com o mesmo empacotamento atômico.

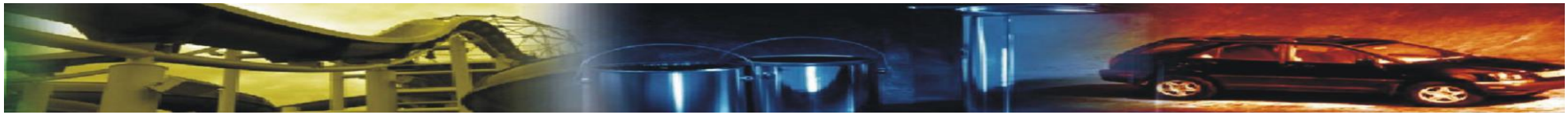
Uma família de planos será representada por {h k l} como, por exemplo, os planos da família {1 1 0}.







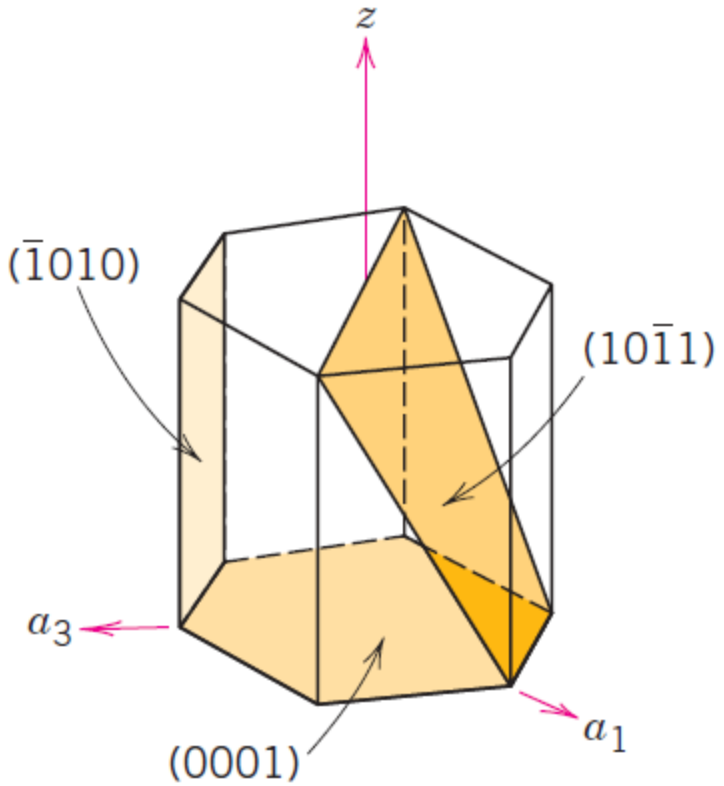


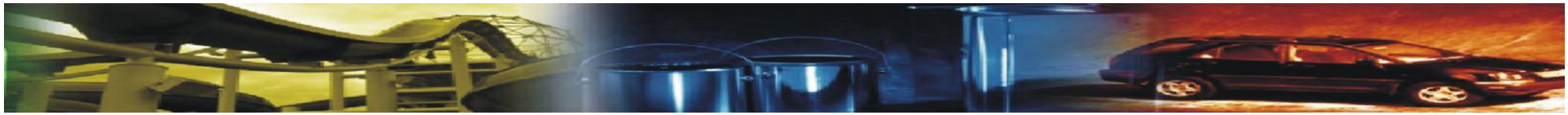


Arranjos Atômicos Planares

Cristais Hexagonais

Para cristais de simetria Hexagonal, da mesma forma que nas direções, usa-se um sistema de bravais de Miller com quatro índices, sendo (h k i l), onde i = -(h + k)

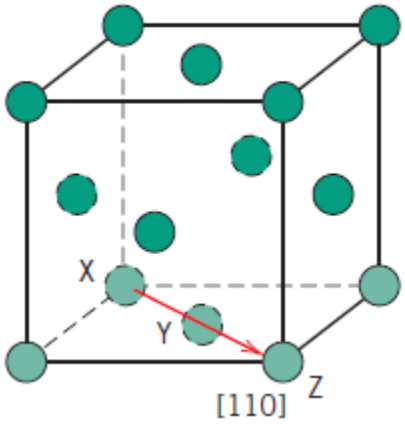


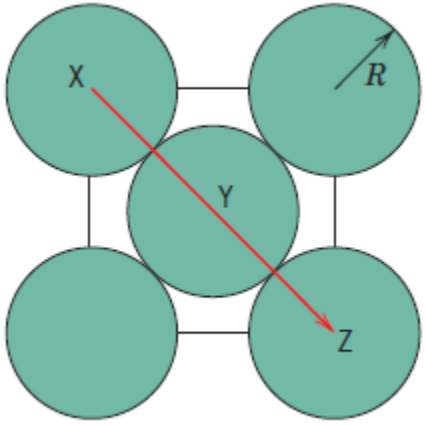


Densidades Lineares e Planares

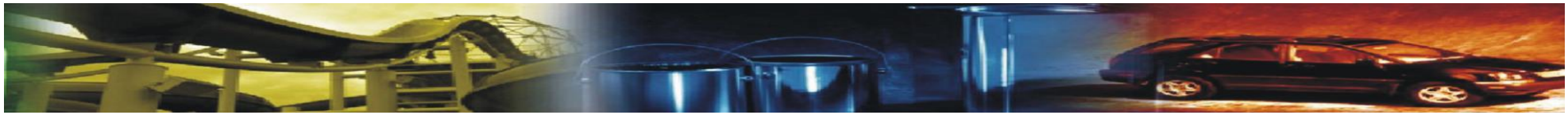
Equivalência direcional está relacionada à densidade linear e é particularmente importante uma vez que direções equivalentes apresentam idênticas densidade lineares.

$$\text{Densidade Linear (LD)} = \frac{\text{Nº átomos centrados em uma direção}}{\text{Comprimento do vetor na direção f(R)}}$$





$$LD_{110} = \frac{2 \text{ atoms}}{4R} = \frac{1}{2R}$$

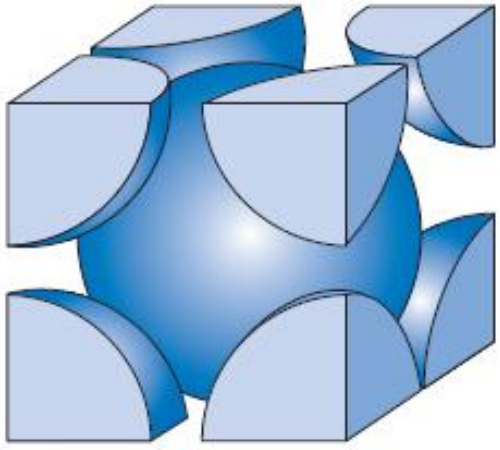


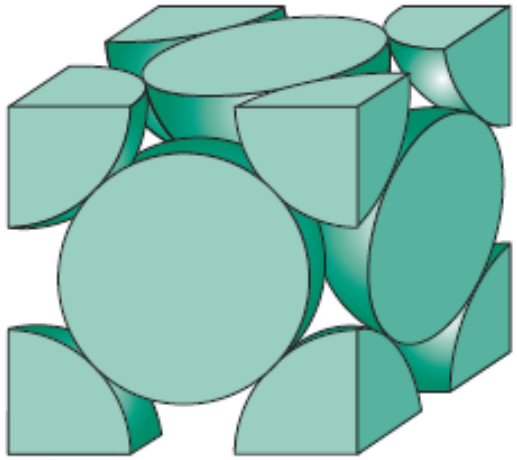
Densidades Lineares e Planares

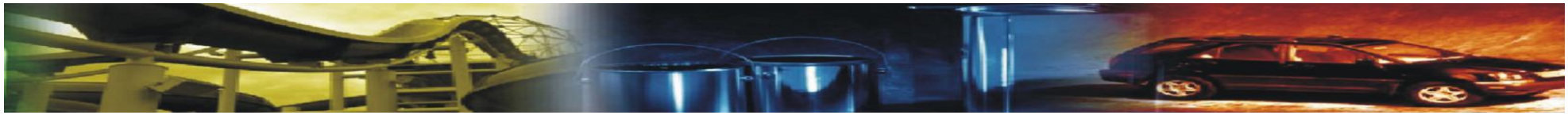
Calcule a Densidade Linear para as Células Unitárias CCC e CFC, nas direções:

a) [111]

b) [001]



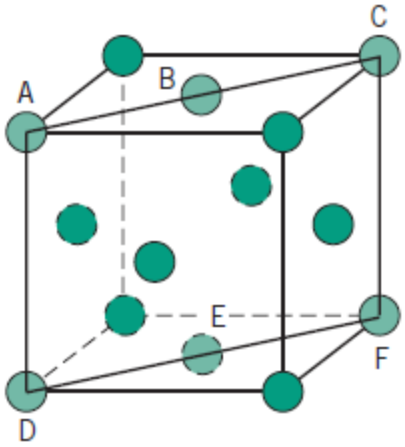


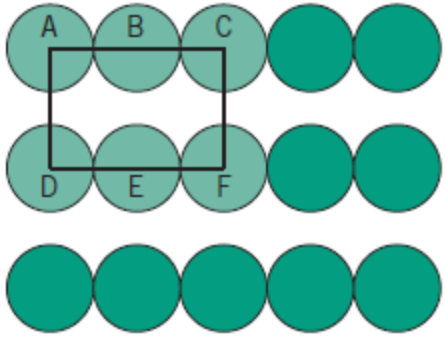


Densidades Lineares e Planares

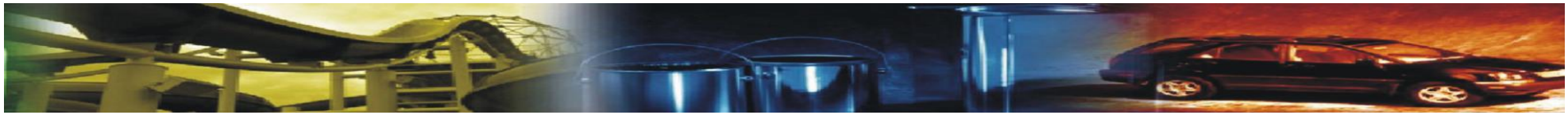
Equivalência planar está, da mesma forma, relacionada à densidade planar, sendo planos equivalentes, aqueles com mesma densidade planar.

$$\text{Densidade Planar (PD)} = \frac{\text{Nº átomos centrados em um plano}}{\text{Área do plano}}$$



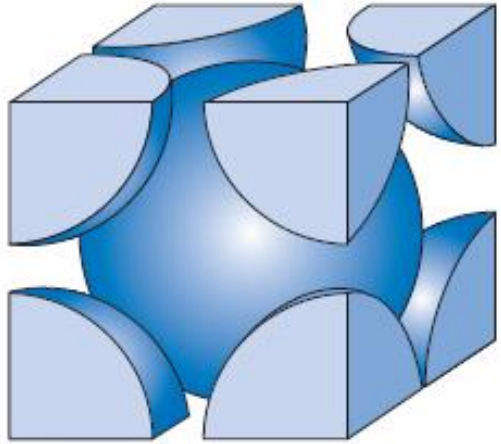


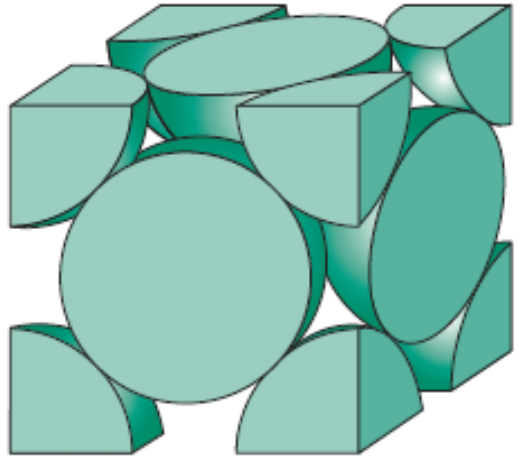
$$\text{PD}_{110} = \frac{2 \text{ atoms}}{8R^2\sqrt{2}} = \frac{1}{4R^2\sqrt{2}}$$

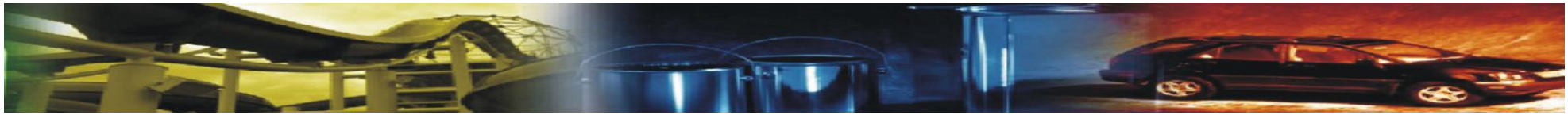


Densidades Lineares e Planares

Calcule a Densidade Planar para as estruturas CCC e CFC, para o plano (011).

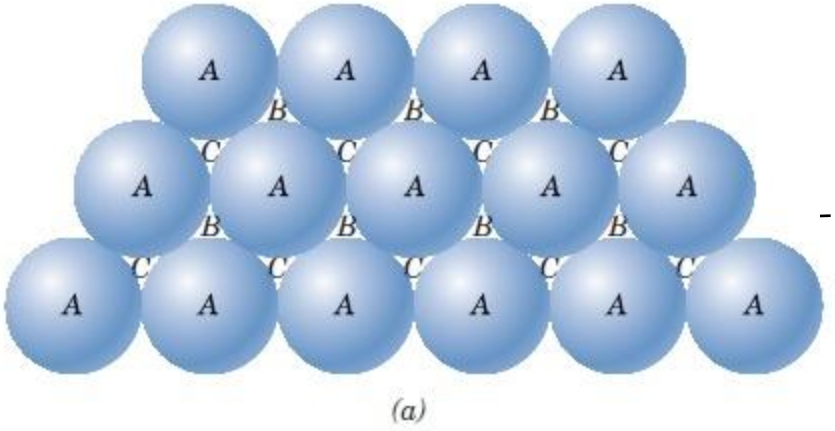


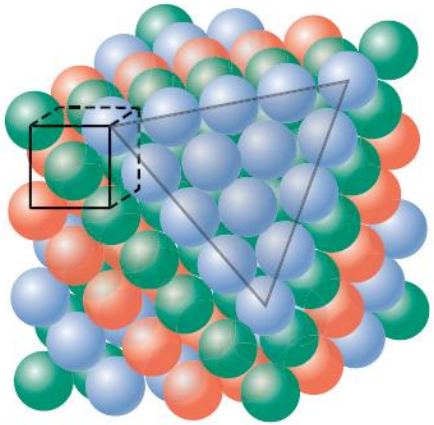


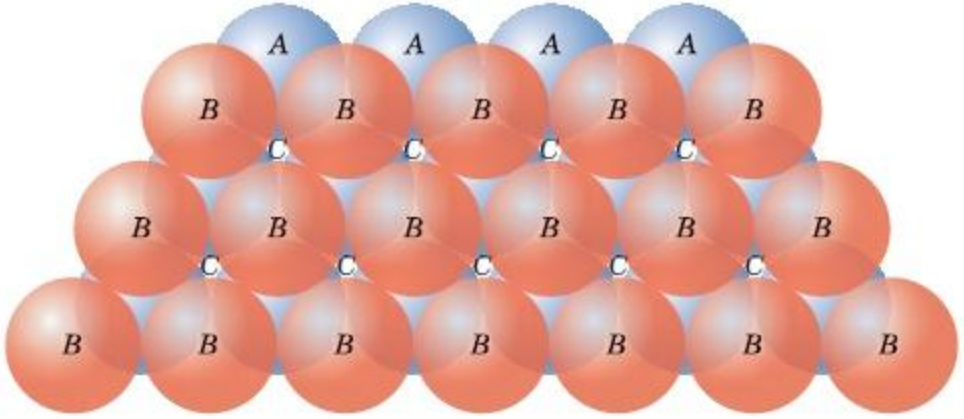


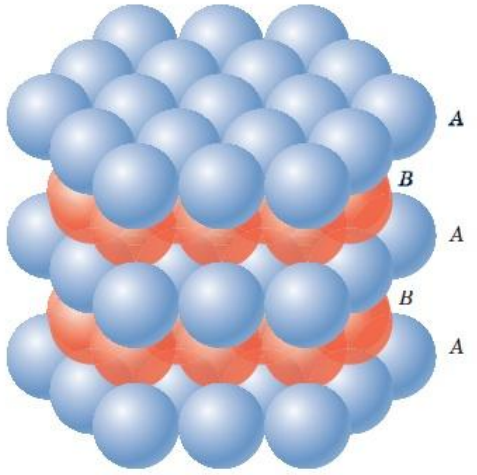
Estruturas de Empacotamento Fechado (CFC e HCP)

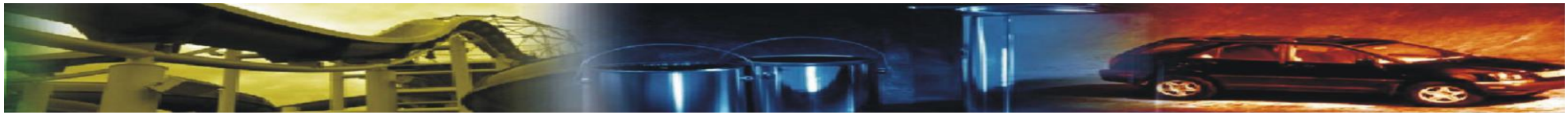
As estruturas podem ser descritas em termos de planos mais compactos ou de maior densidade atômica ABC ou AB.









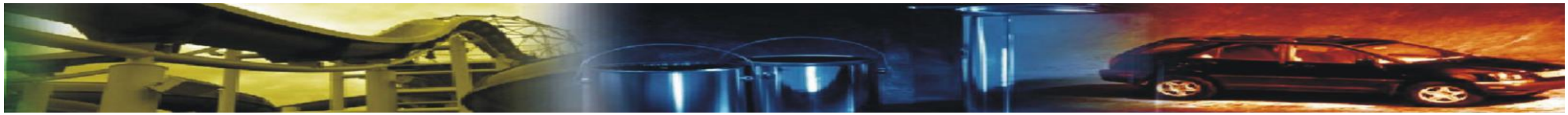


Materiais Cristalinos e Não Cristalinos

Monocristais

Para sólidos cristalinos, quando o arranjo periódico de átomos é perfeito ou se estende ao longo de todo o material sem interrupções, o resultado é a formação de um Monocristal. Neste, todas as células unitárias se conectam com a mesma orientação.

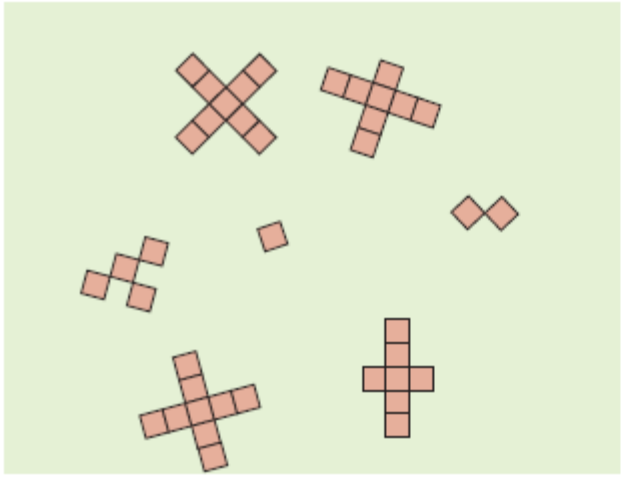
Monocristais existem na natureza mas podem ser produzidos artificialmente. Quando os monocristais crescem sem restrições externas, assumem faces planas (facetadas) e a forma é indicativa da estrutura cristalina.



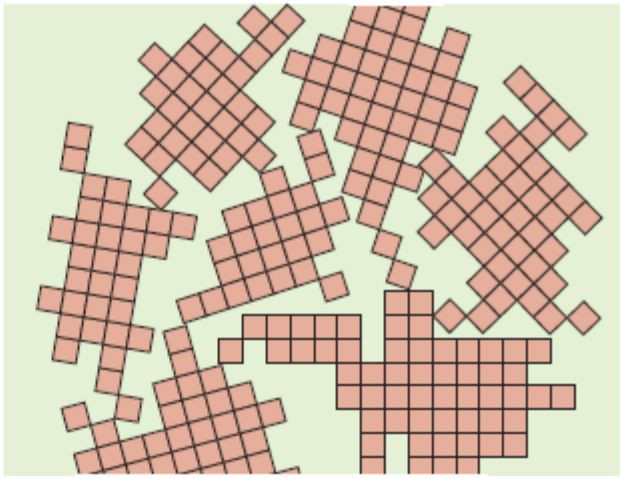
Materiais Policristalinos

A maior parte dos cristais sólidos é formado por inúmeros cristais pequenos, denominados grãos. Estes materiais são chamados de Policristalinos.

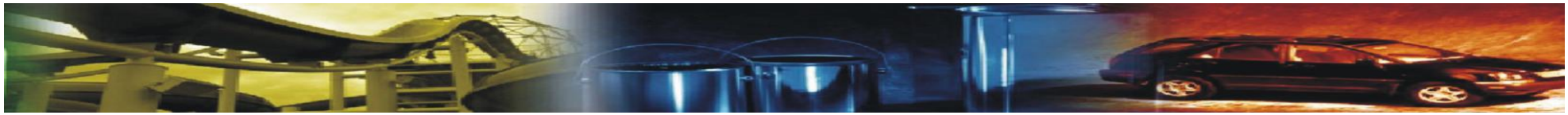
Durante a solidificação de um material cristalino, primeiramente se formam pequenos núcleos (a) com direções aleatórias. Em seguida, átomos são adicionados aos núcleos iniciais, formando cristais maiores (b).



(a)

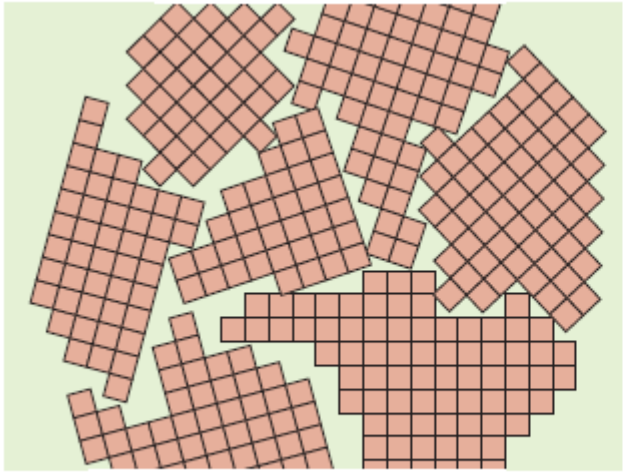


(b)



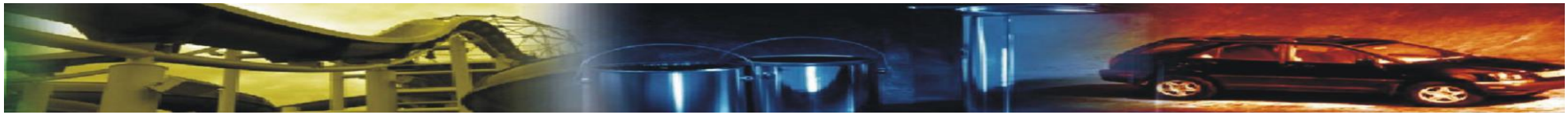
Materiais Policristalinos

À medida que a solidificação avança, os cristais originados nos núcleos iniciais crescem (cada um com sua orientação) até que se encontram (c). A estrutura final apresenta inúmeros grãos ou porções com mesma orientação e uma interface com defeitos cristalinos, denominada contorno de grão (d).



(c)

(d)

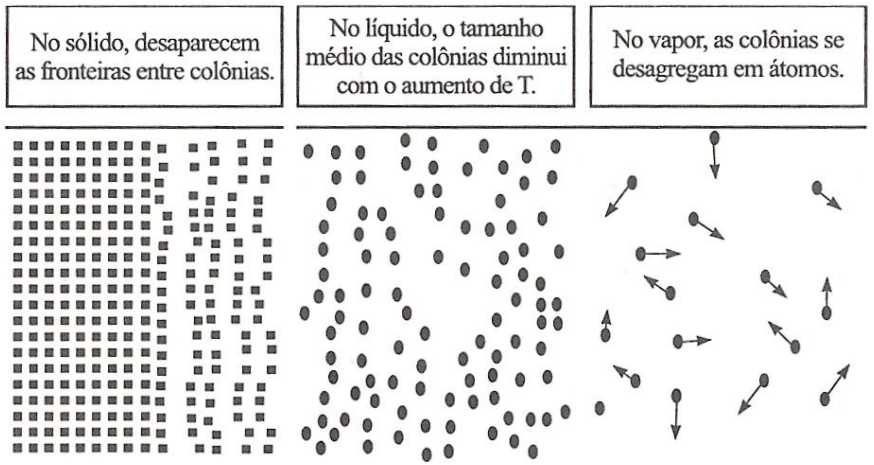


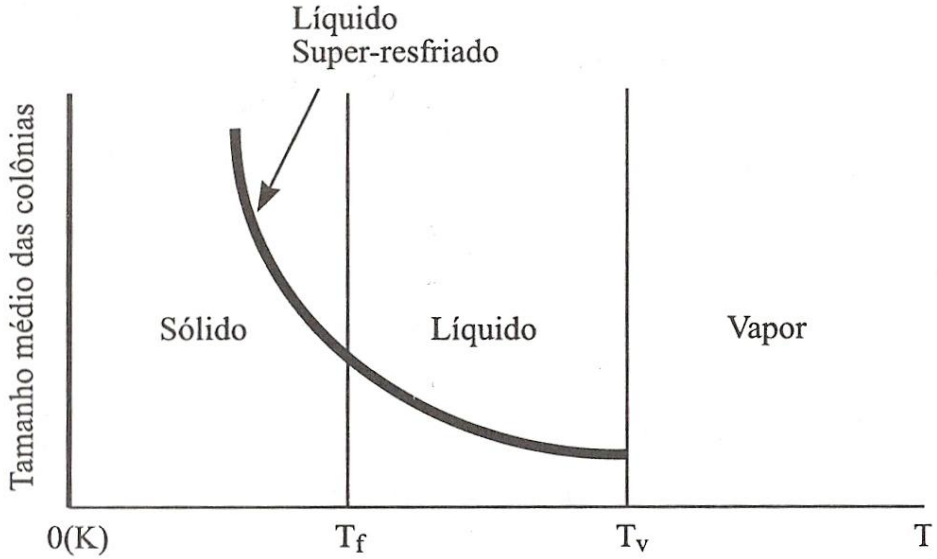
Materiais Policristalinos - Ordem

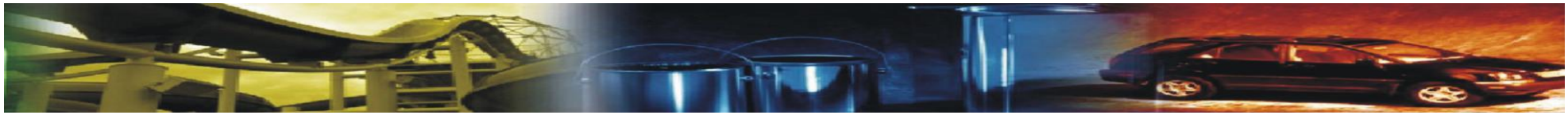
Ordem de Longo Alcance – Sólido

Ordem de Curto Alcance – Líquido

Ausência de Ordem - Vapor





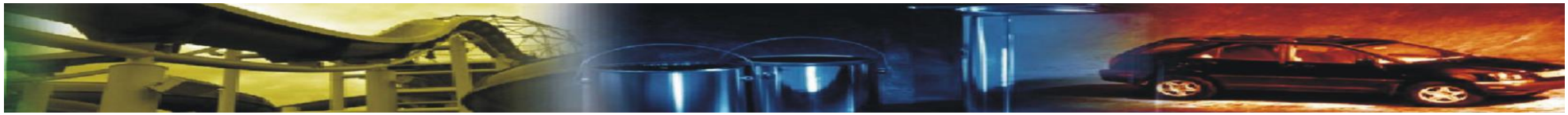


Anisotropia

As propriedades físicas de um **monocristal** dependem da direção e do tipo de estrutura cristalina formada. A direcionalidade das propriedades ou a alteração das mesmas em função da direção em um material é chamada de Anisotropia.

Neste caso, está associada à diferente distância interatômica em função da direção.

Quando um material não apresenta variação das propriedades em função da direção, chamamos este material de Isotrópico.

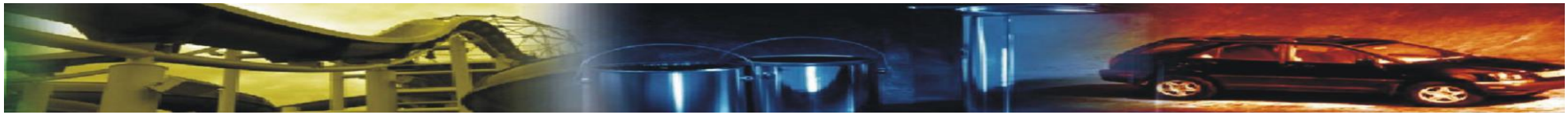


Anisotropia

Em um material **Policristalino**, quando temos os grãos orientados ao acaso, o material apresenta comportamento Isotrópico.

Por outro lado, quando temos os grãos de um material orientados por algum processo de conformação como a Laminação (ou que apresentam textura), o material será Anisotrópico.

	Módulo de Elasticidade (GPa)		
Metal	***[100]***	***[110]***	***[111]***
Alumínio	63.7	72.6	76.1
Cobre	66.7	130.3	191.1
Ferro	125.0	210.5	272.7
Tungstênio	384.6	384.6	384.6



Difração de Raios-X: Determinação da Estrutura Cristalina

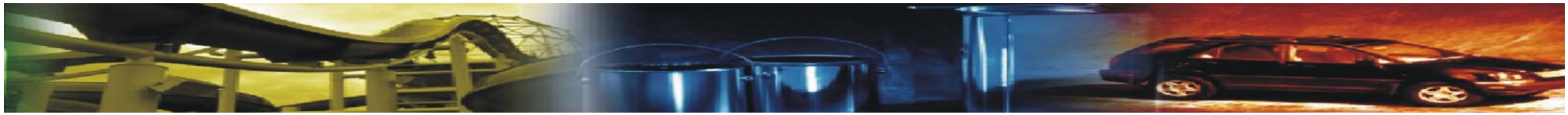
O fenômeno de Difração

Este fenômeno ocorre quando uma onda eletromagnética encontra obstáculos regularmente espaçados que são capazes de:

1- espalhar a onda ou desviar a onda,

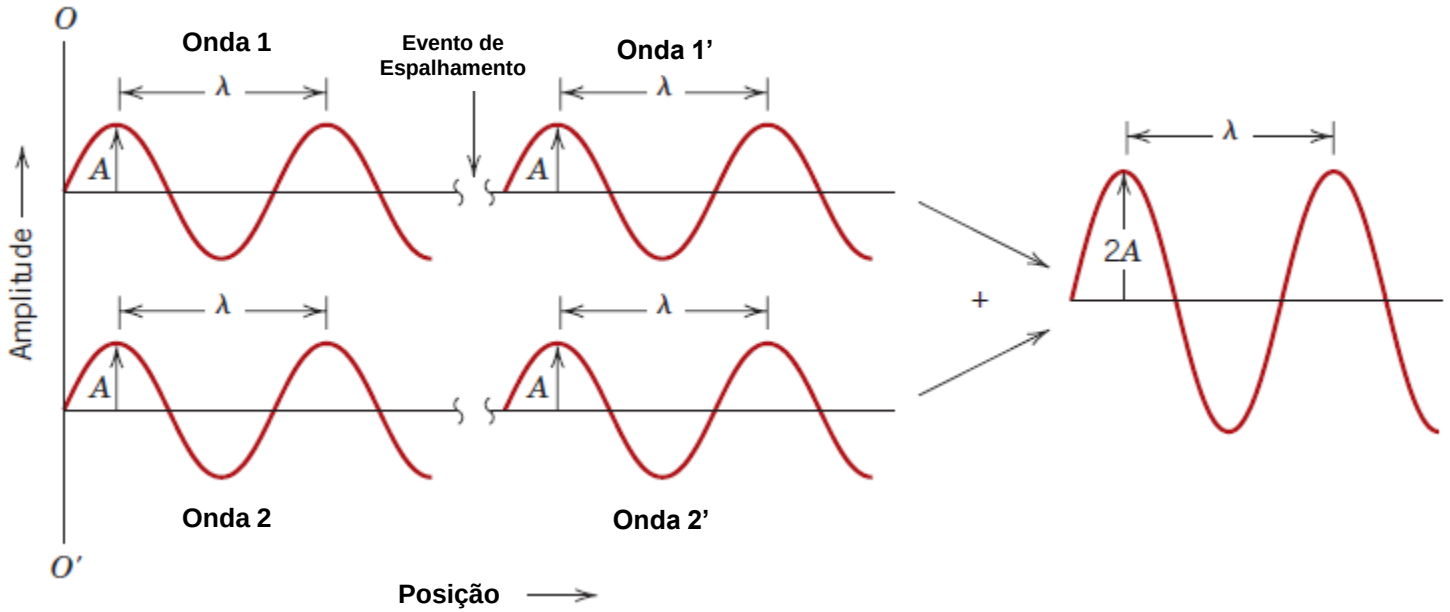
2- o espaço entre os obstáculos são comparáveis em magnitude com o comprimento de onda.

A difração é consequência da relação de fase específica estabelecida entre duas ou mais ondas que estão sendo espalhadas pelo obstáculo.



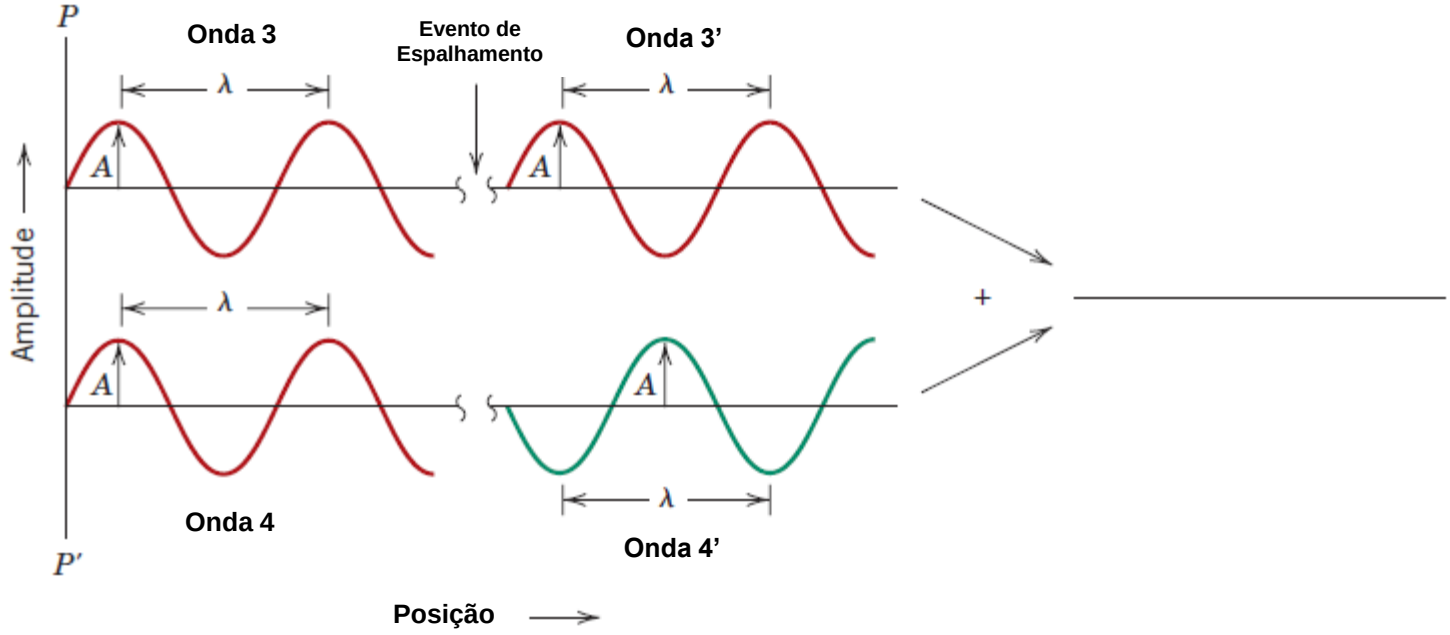
Difração de Raios-X: Determinação da Estrutura Cristalina

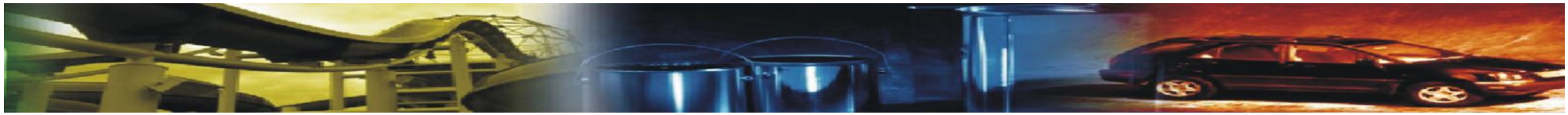
Relação de fase construtiva após espalhamento de ondas em fase. Este é o que chamamos de DIFRAÇÃO.



Difração de Raios-X: Determinação da Estrutura Cristalina

Relação de fase destrutiva após espalhamento de ondas. É interessante notar que este é o extremo oposto da Difração, podendo ocorrer interferências intermediárias.





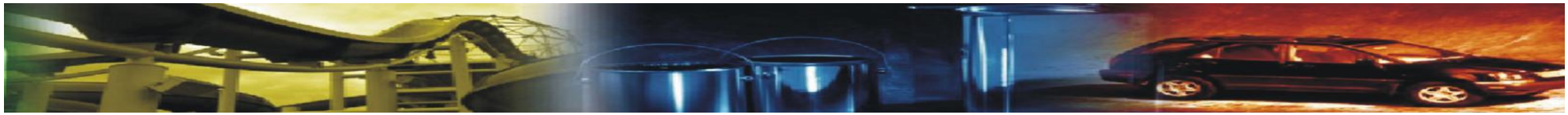
Difração de Raios-X e a Lei de Bragg

As radiações eletromagnéticas tipo raios-X apresentam elevada energia e curto comprimento de onda – comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos dos sólidos.

Quando um feixe de raios-X incide em um material sólido, uma parte deste feixe será espalhado em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon.

Condições para a Difração de raios-X:

Consideremos dois planos de átomos A-A' e B-B', que apresentam os mesmos índices de Miller (h k l) e são separados por uma distância interplanar d_{hkl}. Assumindo que um feixe de raios-X paralelos, monocromáticos, coerentes (em fase) e de comprimento de onda λ incide nestes dois planos em um ângulo θ.



Condições para a Difração de raios-X:

Dois raios-X neste feixe, nomeados 1 e 2, são espalhados pelos átomos P e Q. Uma interferência construtiva dos raios espalhados 1’ e 2’ ocorre a um ângulo θ se a diferença do comprimento do campo 1-P-1’ e 2-Q-2’ (ou SQ + QT) é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda. Então a condição para a difração será:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

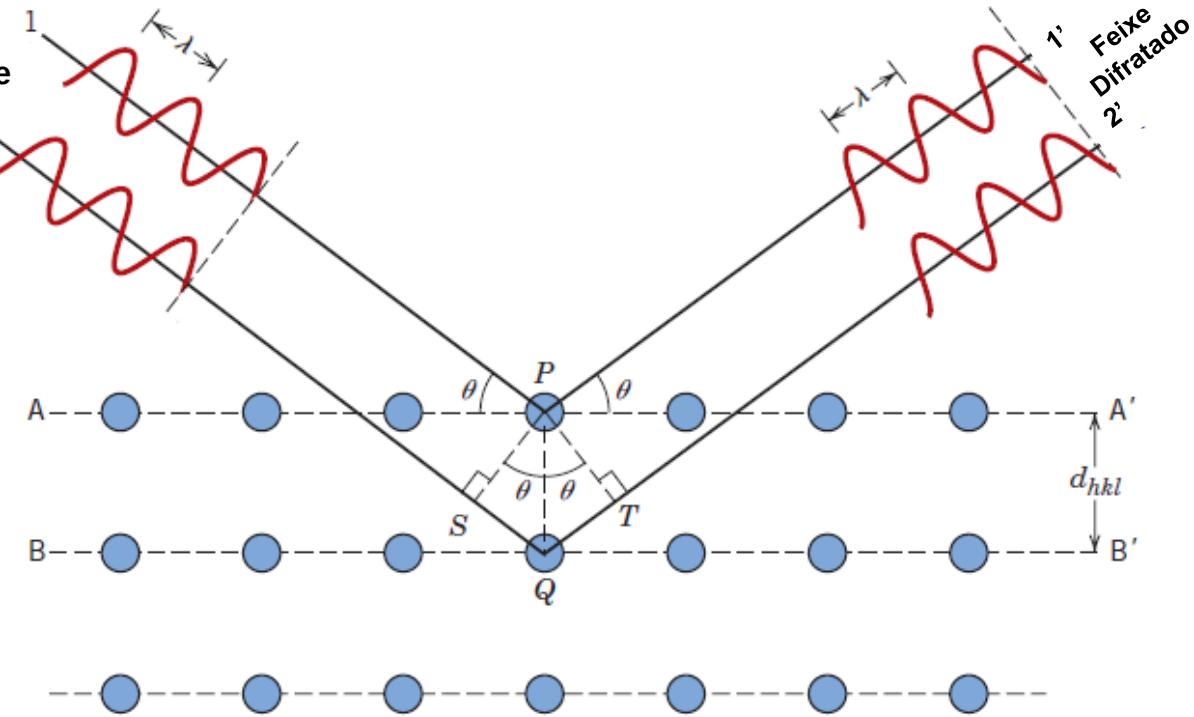
ou

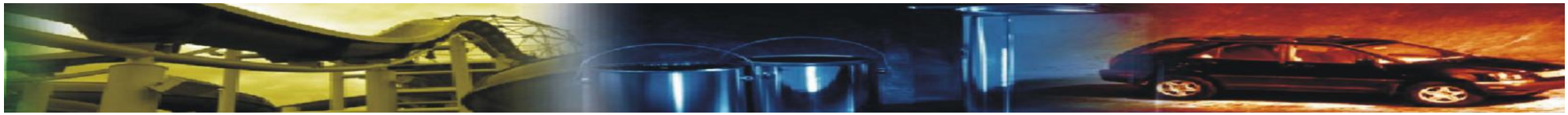
$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta$$

ou

$$= 2d_{hkl}\sin\theta$$

Lei de Bragg





Condições para a Difração de raios-X:

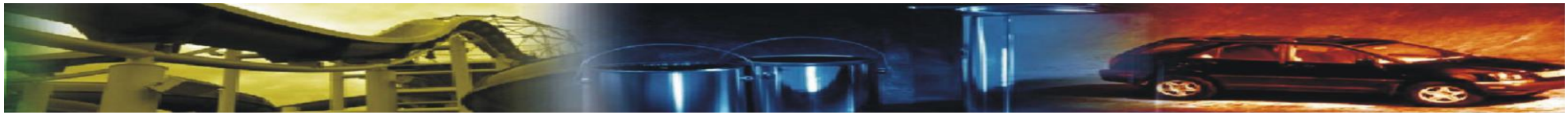
Deste forma, temos uma relação simples entre o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo de difração do feixe.

Se a lei de Bragg não é satisfeita, uma pequena parte do feixe será difratado.

$$= 2d_{hkl} \sin \theta$$ Lei de Bragg

Para um determinado plano cristalino com índices de Miller h, k e l, e parâmetro de rede a, temos:

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

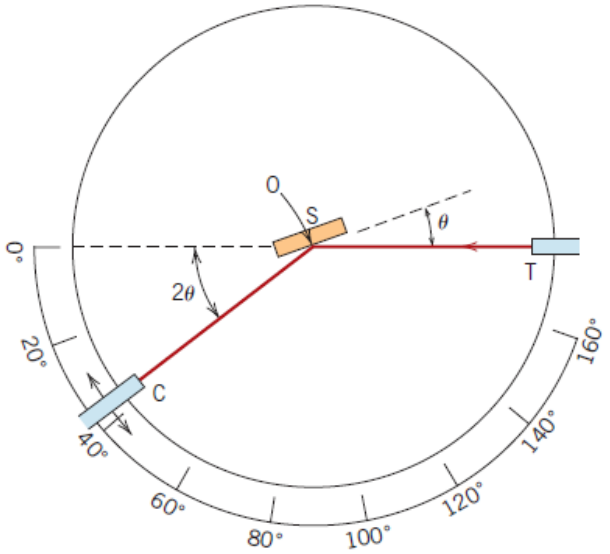


Técnicas de Difração de raios-X

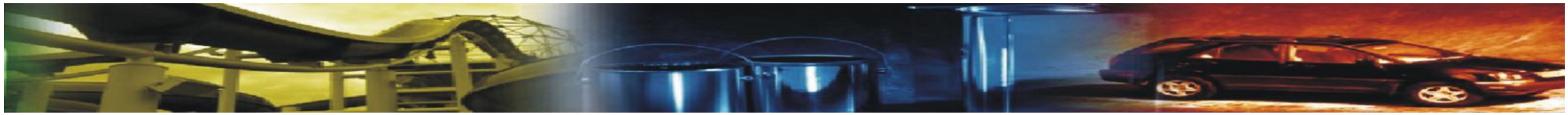
Uma das técnicas de difração de raios-X emprega o pó de um material policristalino, constituído de um fino e bem distribuído número de partículas orientadas ao acaso e exposta à radiação X monocromática.

Cada partícula de pó atua como um cristal e apresenta um grande número de orientações, o que garante que muitas estarão propriamente orientadas com planos cristalográficos a serem difratados.

Os difratômetros são usados para determinar os ângulos nos quais a difração ocorre para espécies em pó.



T – Fonte de raios-X
S – Amostra
C – Detector
O – Eixo no qual amostra e detector giram.
Posição angular - 2θ



Técnicas de Difração de raios-X

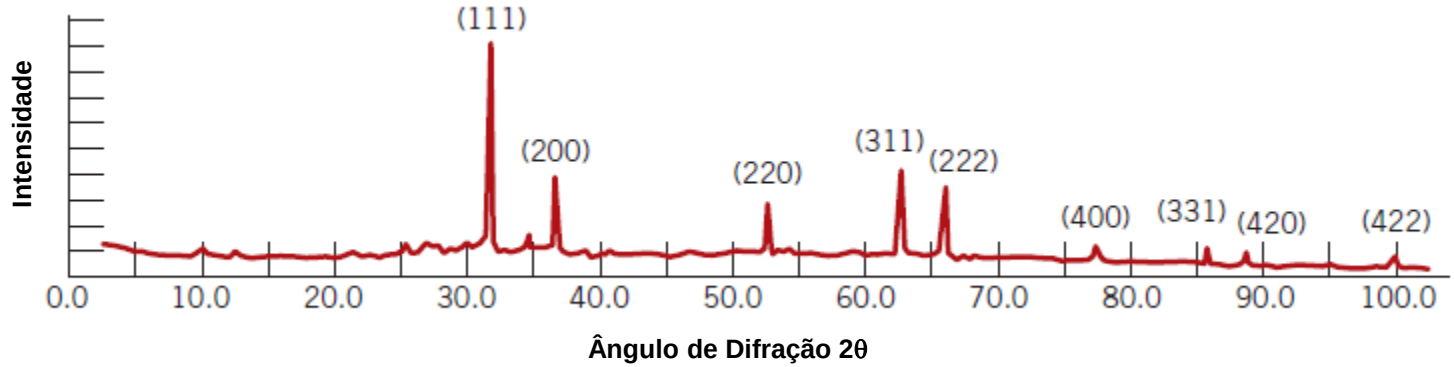
A figura abaixo mostra um difratograma obtido a partir da técnica sobre pó de Chumbo. Os picos do difratograma correspondem a planos cristalinos em que a lei de Bragg foi satisfeita.

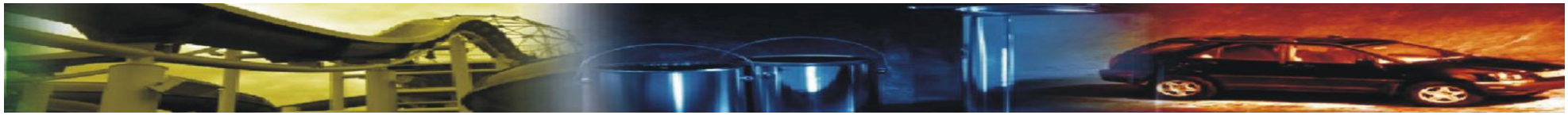
A técnica de difração de raios-X pode ser usada para:

1- Determinar a célula unitária de uma material ou fase,

2- Determinar o tipo de composto formado (já que terá parâmetros de estrutura definidos),

3- Determinar as tensões residuais em materiais.



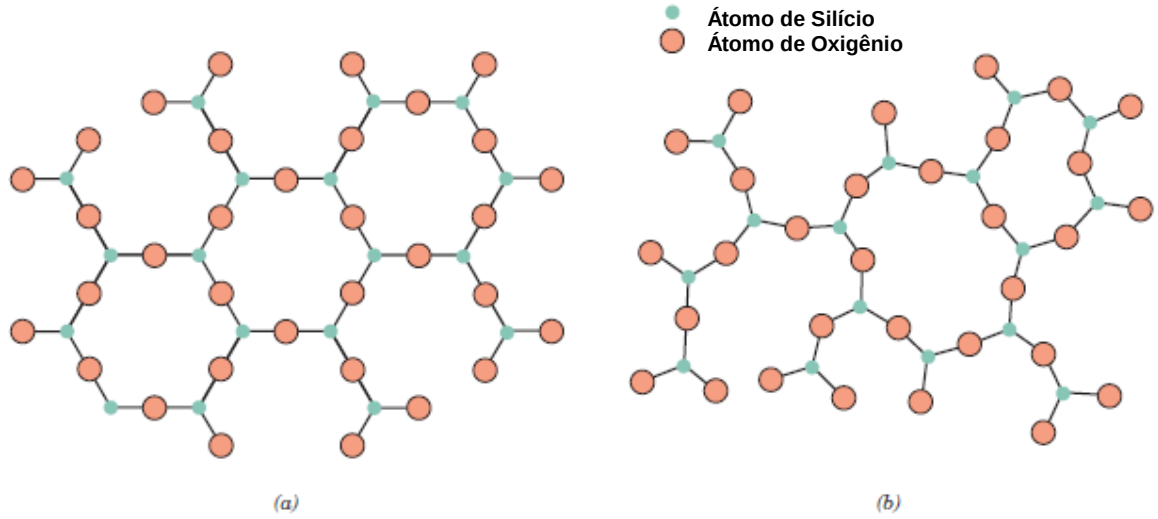


Sólidos não Cristalinos ou Amorfos

Os sólidos não cristalinos perdem o arranjo regular dos átomos em grandes distâncias interatômicas.

Algumas vezes são chamados sólidos Amorfos ou literalmente sem forma ou ainda líquidos superresfriados em que a estrutura permanece tal como num líquido.

Vejamos o exemplo do composto SiO_2, que pode existir nas duas formas: (a) Cristalina e (b) não Cristalina

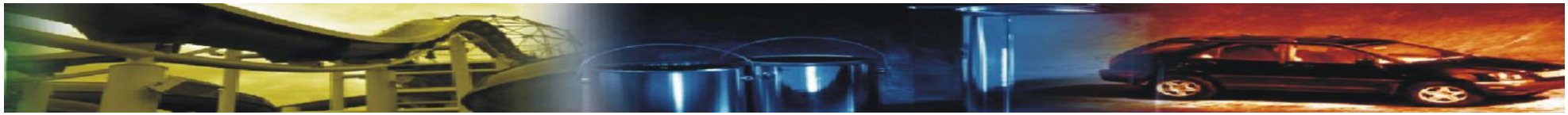


Sólidos não Cristalinos ou Amorfos

Os materiais amorfos são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares, que são relativamente complexas e tornam-se ordenadas em condições especiais.

Alguns materiais cristalinos tornam-se amorfos sob resfriamento rápido, uma vez que é necessário algum tempo para a ordenação da estrutura.

Metais são cristalinos, enquanto Cerâmicas são algumas vezes cristalinas e outras amorfas (como nos vidros). Os polímeros podem ser completamente amorfos e semicristalinos, podendo apresentar vários graus de cristalinidade.



FIM