



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
2º semestre de 2014

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

ROTEIRO DA AULA

- Sólidos cristalinos e amorfos.
- Reticulado cristalino.
- Sistemas cristalinos.
- Índices de Miller: direções e planos cristalográficos.
- Estruturas cristalinas de materiais metálicos (CFC, CCC e HC).
- Alotropia e polimorfismo.
- Materiais monocristalinos e policristalinos.
- Difração de raios-X.

SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

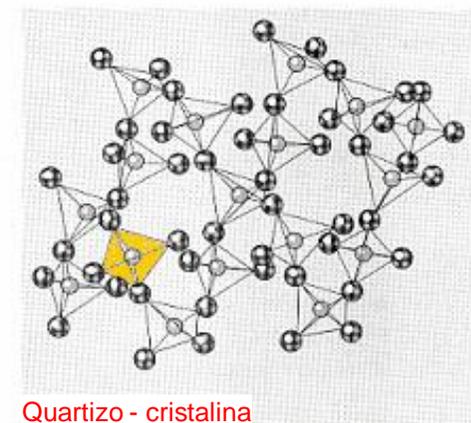
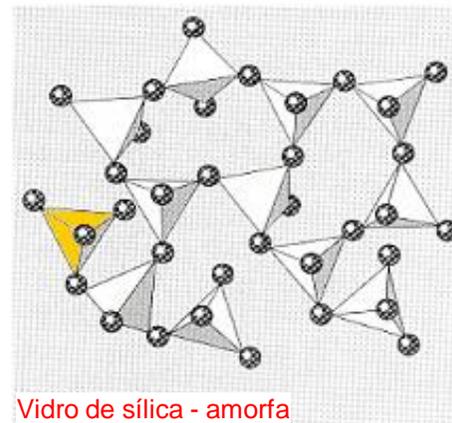
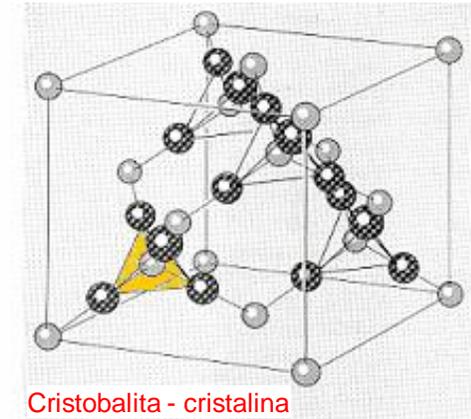
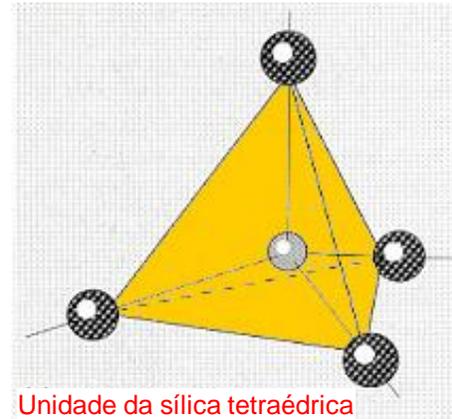
Segundo a distribuição espacial dos átomos, moléculas ou íons, os sólidos podem ser classificados em:

- ✓ **CRISTALINOS**: Compostos por átomos, moléculas ou íons, organizados segundo um padrão de forma repetitiva e tridimensional (simetria translacional), cuja ordem é de longo alcance. Este tipo de organização é encontrado em vários sólidos.
- ✓ **AMORFOS**: Compostos por átomos, moléculas ou íons que não apresentam uma ordenação de longo alcance (não possuem simetria translacional). Podem apresentar ordenação de curto alcance. São exemplos os líquidos e os sólidos vítreos.



SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

- Materiais formados por **mais de um tipo de átomo**, o **empacotamento 3D** torna-se **mais complexo**, devido à:
 - **forma** (tamanho dos átomos e geometria molecular) e,
 - **simetria** das forças de ligação interatômicas.



Estruturas do SiO_2 (dióxido de silício ou sílica).

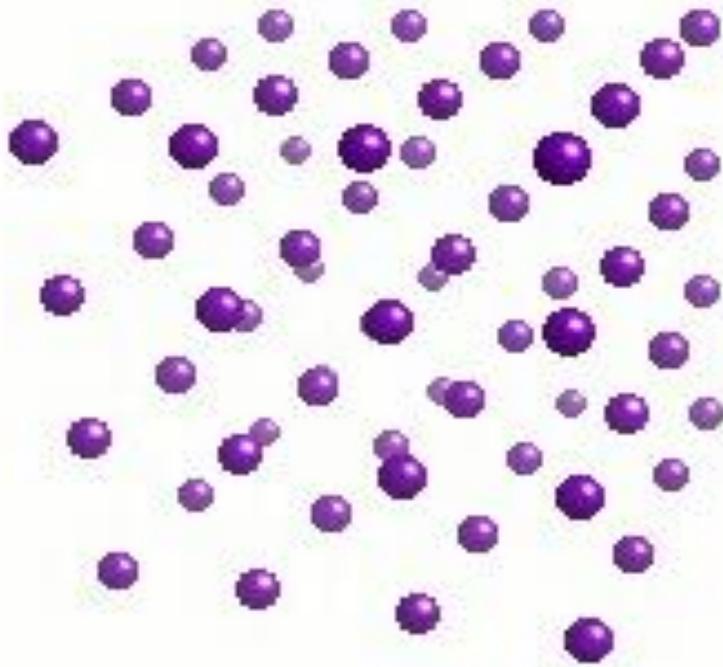
RETICULADO CRISTALINO

MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS: os átomos, ou íons, são representados como esferas de diâmetro bem definido.

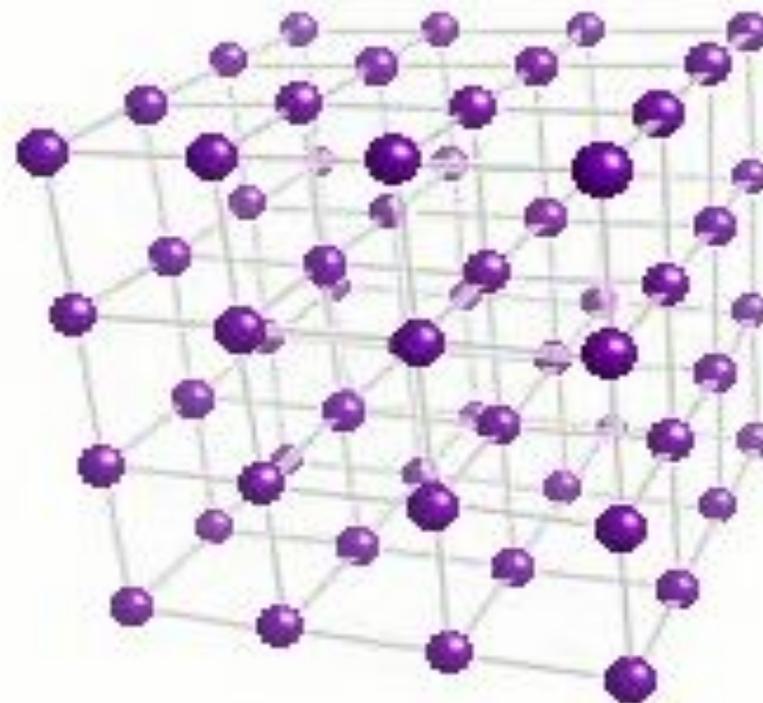
RETICULADO CRISTALINO: conjunto infinito de pontos discretos, que podem corresponder a átomos, ou grupos de átomos, que se repetem no espaço tridimensional (3D) com uma dada periodicidade. Pode ser chamado também de retículo ou rede cristalina.

CÉLULA UNITÁRIA: agrupamento de átomos formando uma unidade básica representativa de uma determinada estrutura cristalina específica seja em geometria como simetria.

RETICULADO CRISTALINO

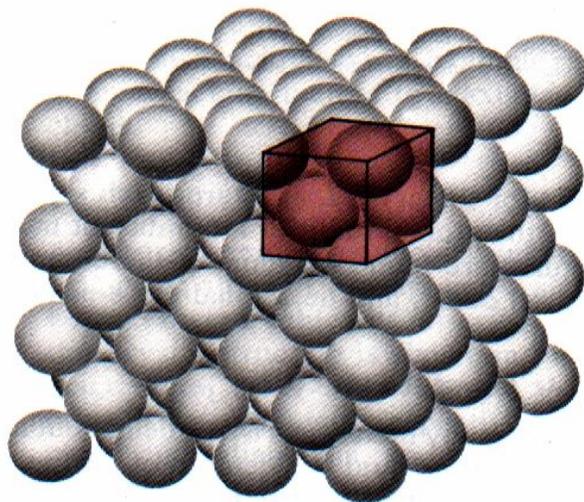


Sólido cristalino no qual os átomos são representados por esferas rígidas

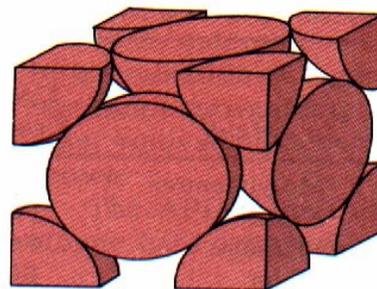


Reticulado cristalino

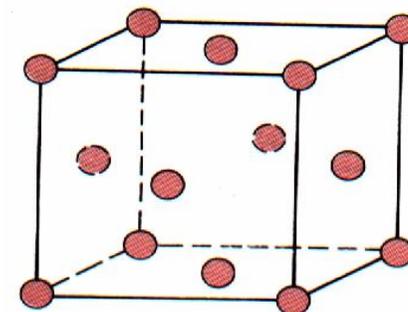
CÉLULA UNITÁRIA



Sólido cristalino cúbico de face centrada (CFC)



Célula unitária representada por esferas rígidas (em escala)



Representação de esfera reduzida da célula unitária. Os círculos representam as posições ocupadas pelos átomos

O conceito de célula unitária é usado para representar a simetria de uma determinada estrutura cristalina.

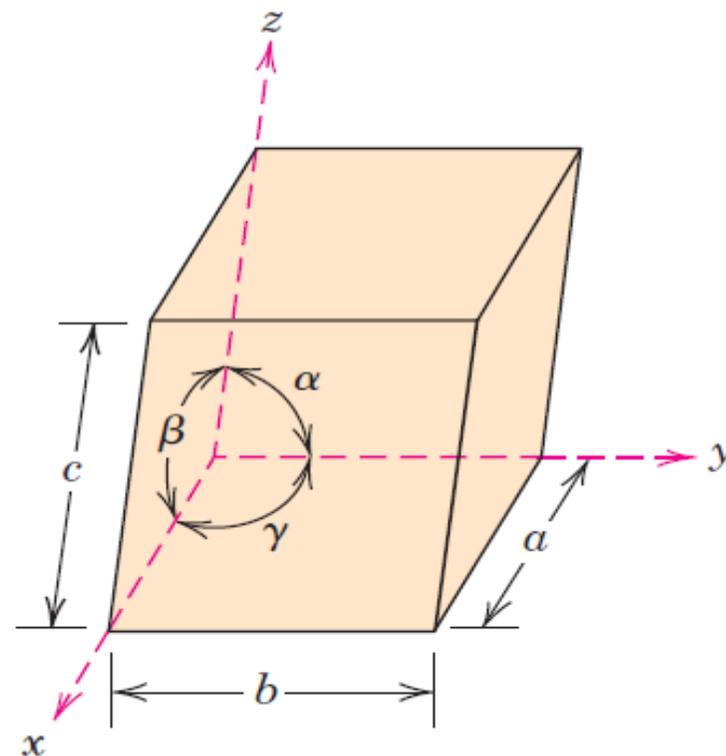
Qualquer ponto da célula unitária que for transladado de um múltiplo inteiro de **parâmetros de rede** ocupará uma posição equivalente em outra célula unitária.

PARÂMETROS DE REDE

Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

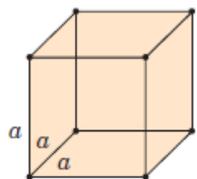
A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros os quais são chamados **parâmetros de rede**, e são:

- O comprimento das três arestas do paralelepípedo (**a**, **b** e **c**); e,
- Os três ângulos entre as arestas (α , β e γ).

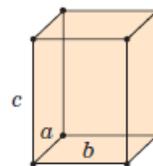


SISTEMAS CRISTALINOS

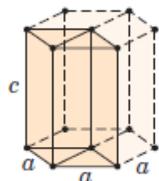
Existem somente **SETE** diferentes combinações dos parâmetros de rede. Cada uma dessas combinações constitui um **SISTEMA CRISTALINO**.



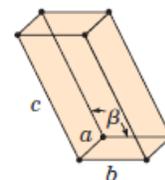
Cúbico: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



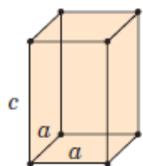
Ortorrômbico: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



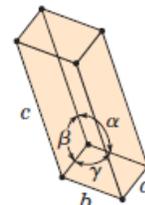
Hexagonal: $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$



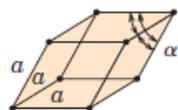
Monoclínico: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$



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



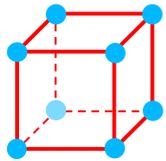
Triclinico: $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



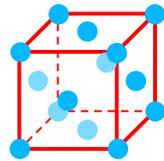
Romboedral: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

RETICULADOS DE BRAVAIS

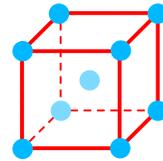
Qualquer reticulado cristalino pode ser descrito por um dos **14** RETICULADOS DE BRAVAIS.



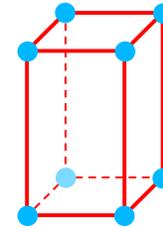
Cúbica simples



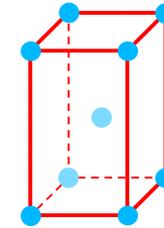
Cúbica de face centrada



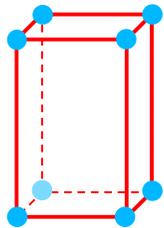
Cúbica de corpo centrado



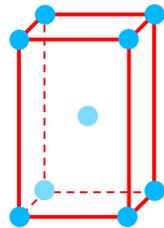
Tetragonal simples



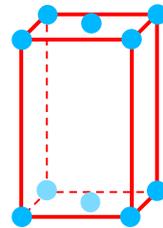
Tetragonal de corpo centrado



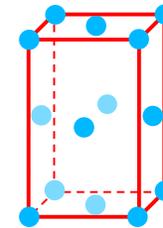
Ortorrômbica simples



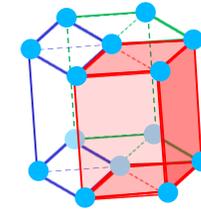
Ortorrômbica de corpo centrado



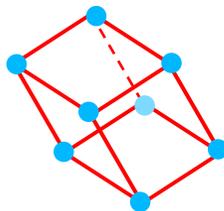
Ortorrômbica de base centrada



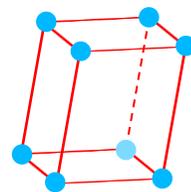
Ortorrômbica de face centrada



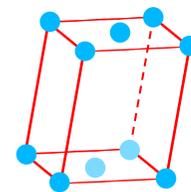
Hexagonal



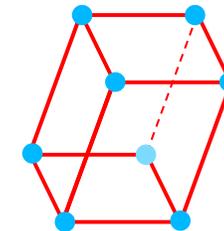
Romboédrica



Monoclínica simples



Monoclínica de base centrada



Triclínica

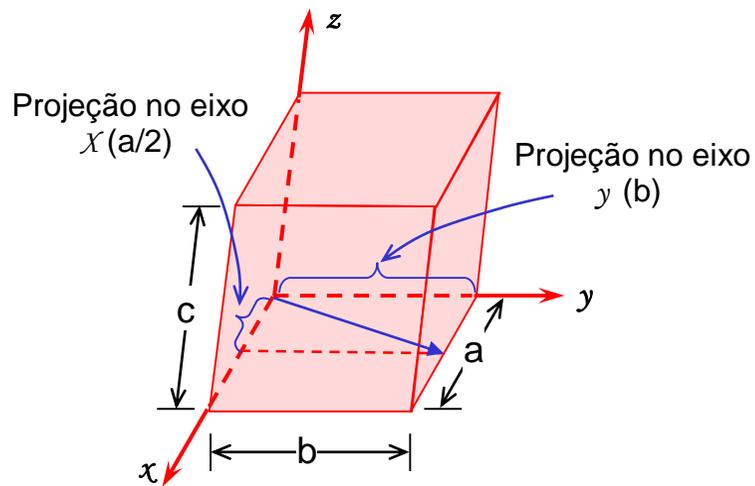
ÍNDICES DE MILLER: DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

DIREÇÃO CRISTALOGRÁFICA: vetor que une dois pontos da rede cristalina.

Procedimento para determinação dos índices de Miller de uma direção cristalográfica:

- ✓ **Transladar** o “vetor direção” de maneira que ele passe pela origem do sistema de coordenadas.
- ✓ **Determinar** a projeção do vetor em cada um dos três eixos de coordenadas. Essas projeções devem ser medidas em termos dos parâmetros de rede (a,b,c)
- ✓ **Multiplicar**, ou **dividir**, esses 3 números por um fator comum, tal que os três números resultantes sejam os menores inteiros possíveis.
- ✓ **Representar** a direção escrevendo os 3 números entre **colchetes**: [u v w].

DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLO

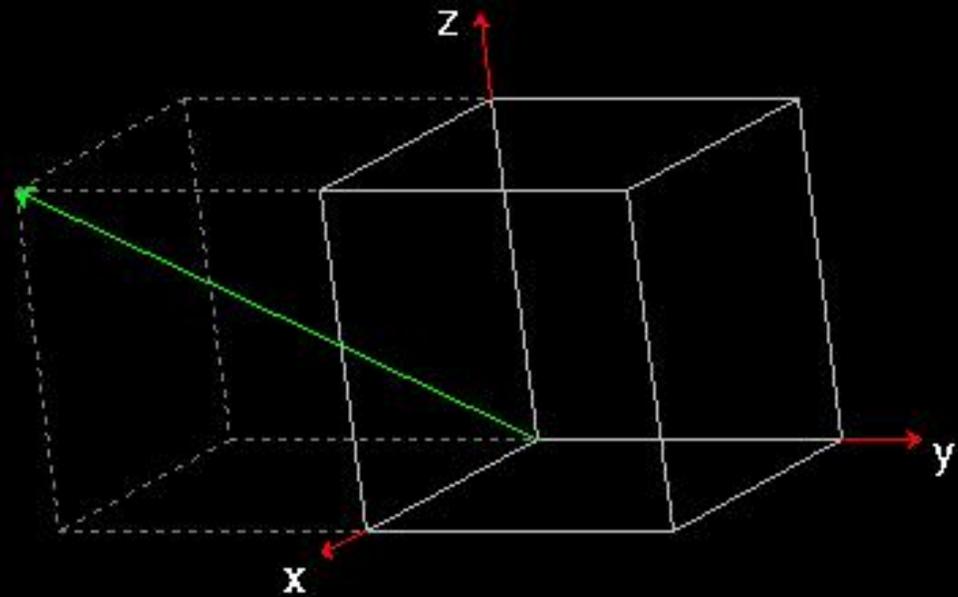
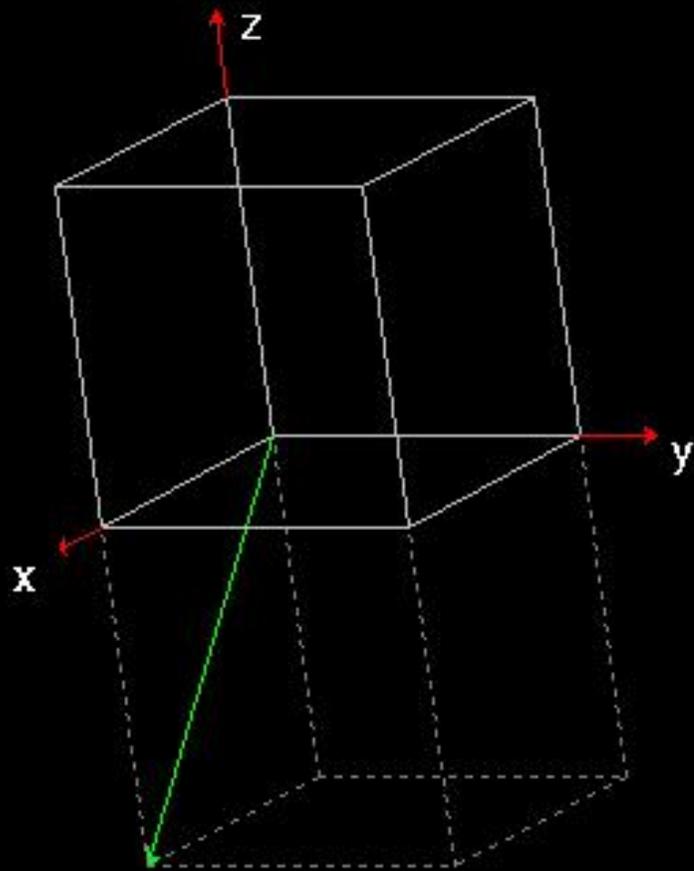


	x	y	z
Projeções	$\frac{1}{2} a$	$1 b$	$0 c$
Projeções em termos de (a,b,c)	$\frac{1}{2}$	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	$[120]$		

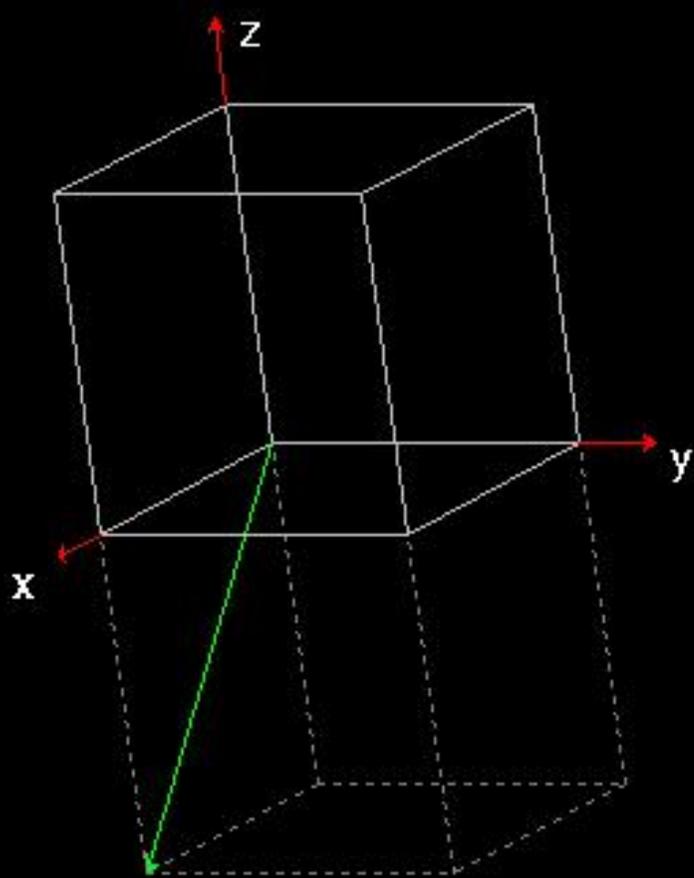
FAMÍLIA DE DIREÇÕES: conjunto de direções equivalentes, ou seja, conjunto de direções que possuem o mesmo espaçamento atômico. Famílias de direções são representadas por $\langle hkl \rangle$.

Exemplo: para o sistema cristalino cúbico, a família $\langle 100 \rangle$ é composta pelas direções $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$,

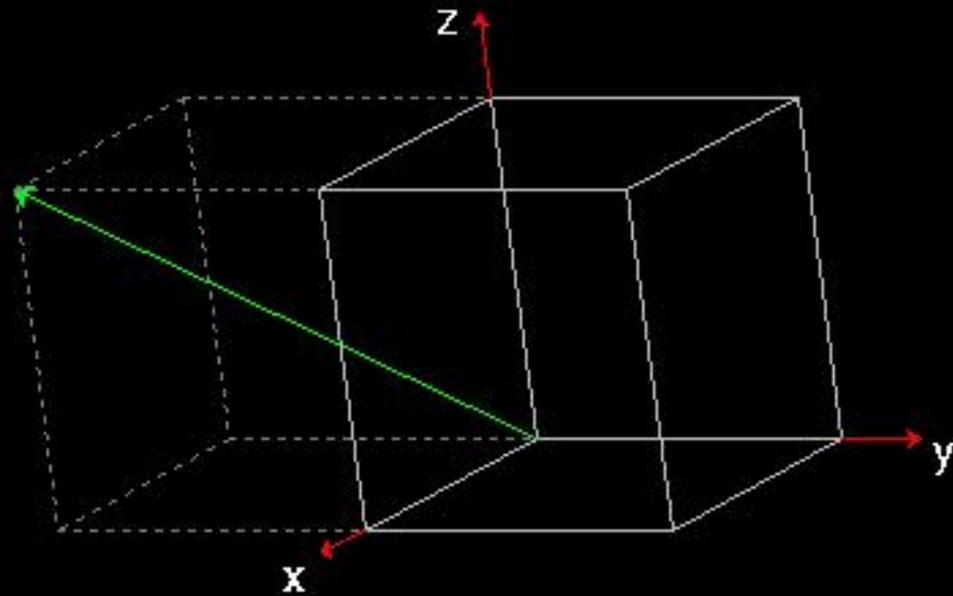
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



$[10\bar{1}]$



$[1\bar{1}1]$

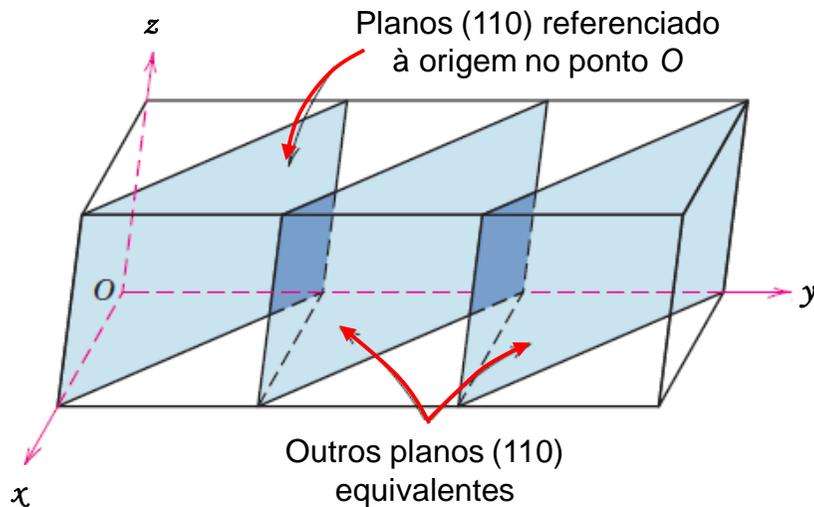
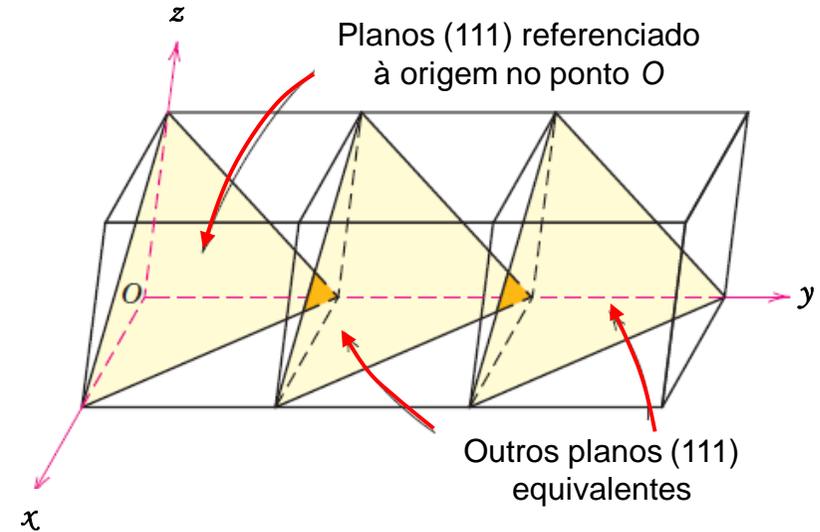
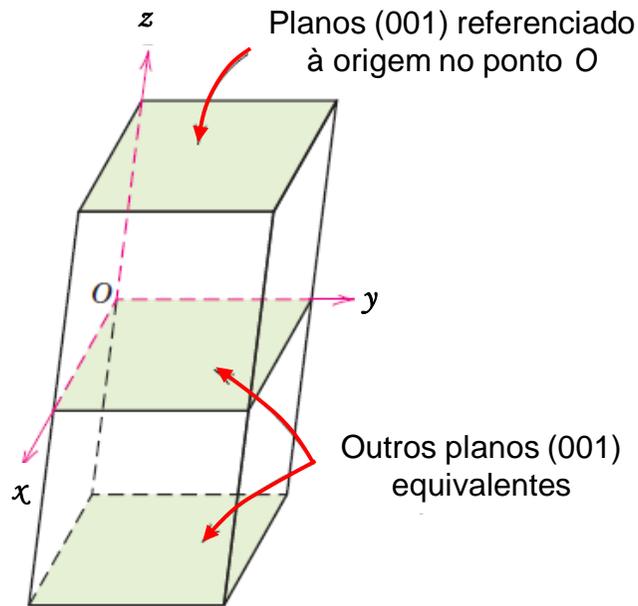
ÍNDICES DE MILLER: PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

Determinação dos índices de Miller de um plano cristalográfico:

- ✓ **Determinar** os interceptos do plano com os eixos do sistema de coordenadas em termos dos parâmetros de rede a , b e c . Se o plano passar pela origem, transladar o plano para uma nova posição no sistema de coordenadas.
- ✓ **Obter** os recíprocos desses três interceptos. Se o plano for paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco zero.
- ✓ **Representar** na forma $(h k l)$.

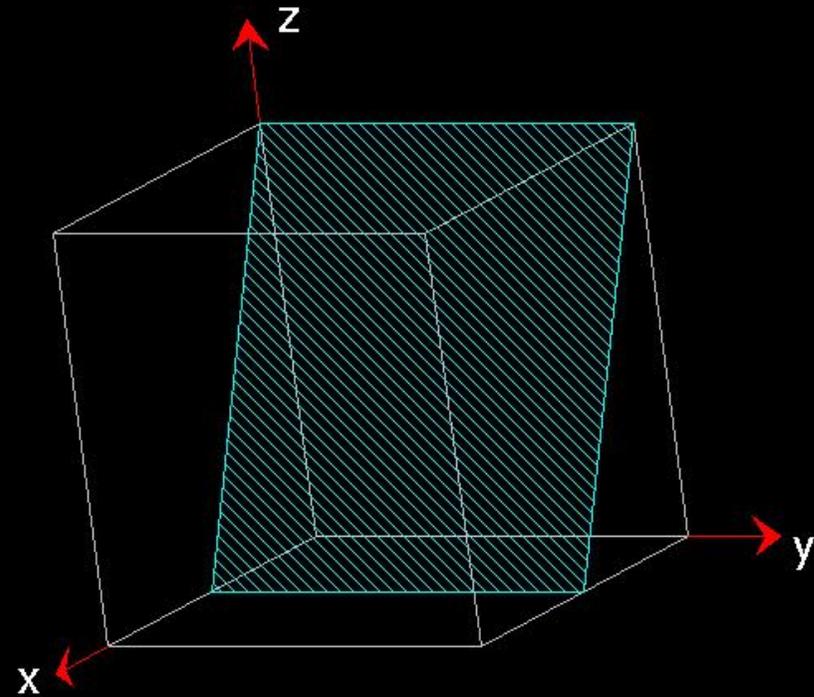
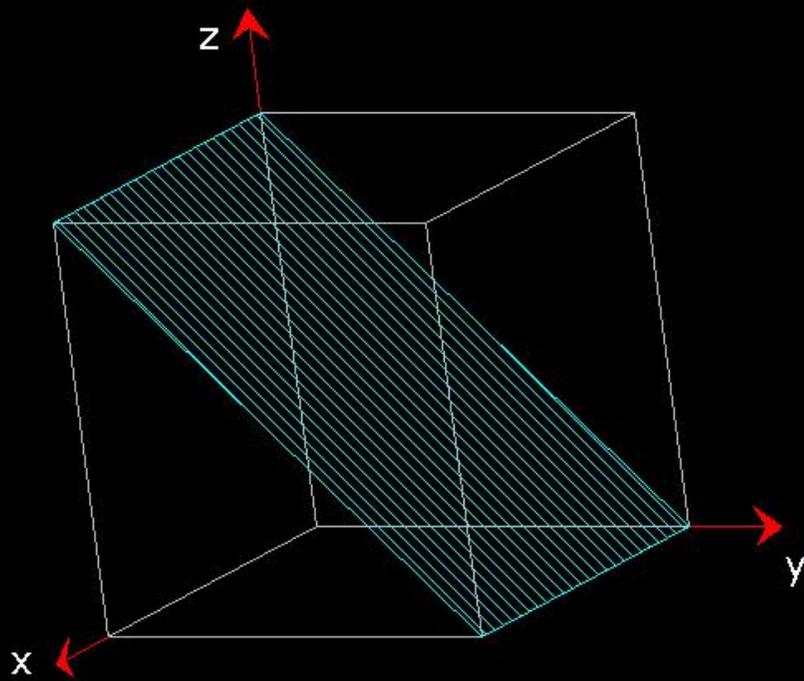
Nota: às vezes é necessário multiplicar os 3 números resultantes por um fator comum para assim obter 3 índices inteiros.

PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

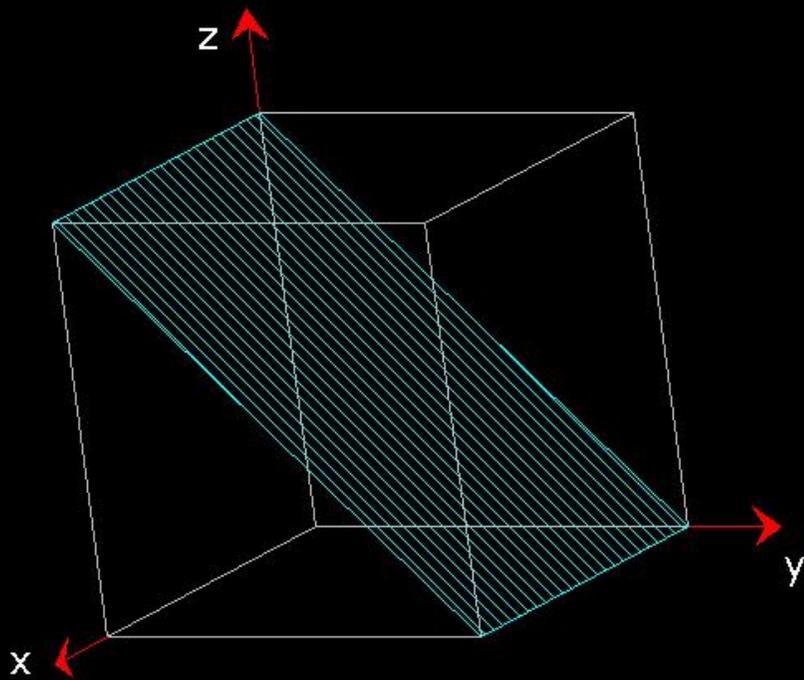


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes; ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. As famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$. Exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos: $(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$ e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

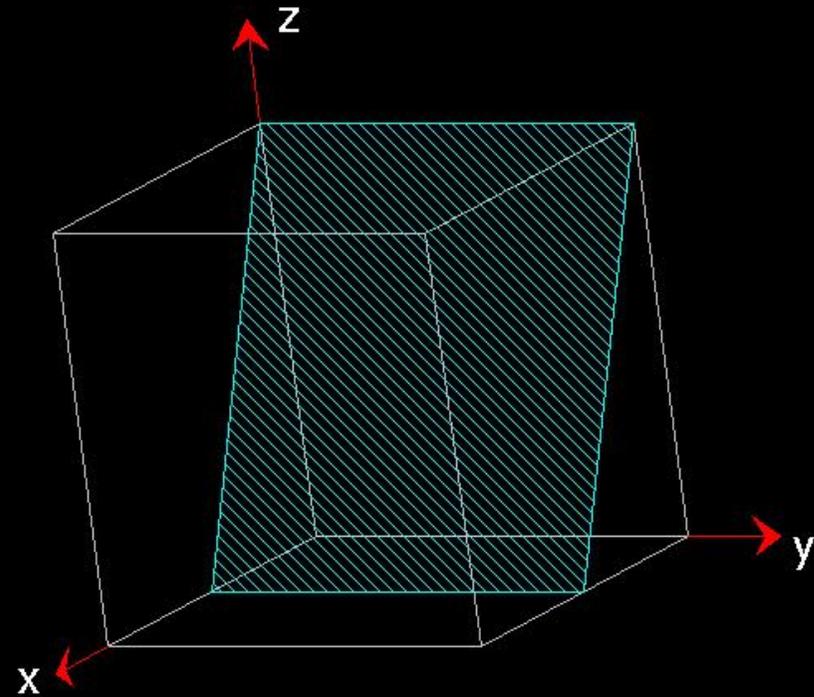
PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS



PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS

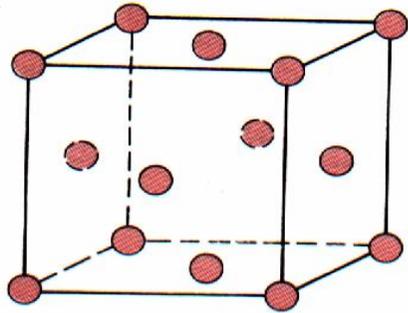


(011)



(201)

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO (FEA)



$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

$$FEA_{CFC} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{a^3} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{(2R\sqrt{2})^3} = 0,74$$

DENSIDADE ATÔMICA PLANAR (DP)

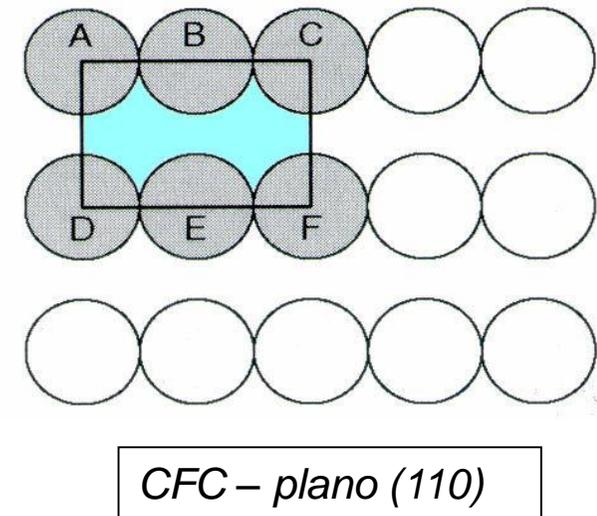
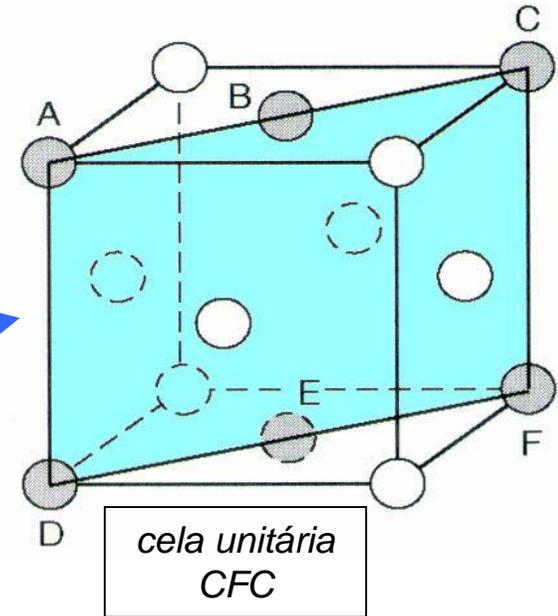
$$DP = \frac{\text{Área átomos no plano}}{\text{Área plano}} = \frac{A_C}{A_P}$$

$$A_P = (\overline{AC})(\overline{AD}) = (4R)(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$$

$$A_C = (2)\pi R^2$$

Assim :

$$DP = \frac{A_C}{A_P} = \frac{2\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0,555$$



CFC – plano (110)

DENSIDADE ATÔMICA LINEAR (DL)

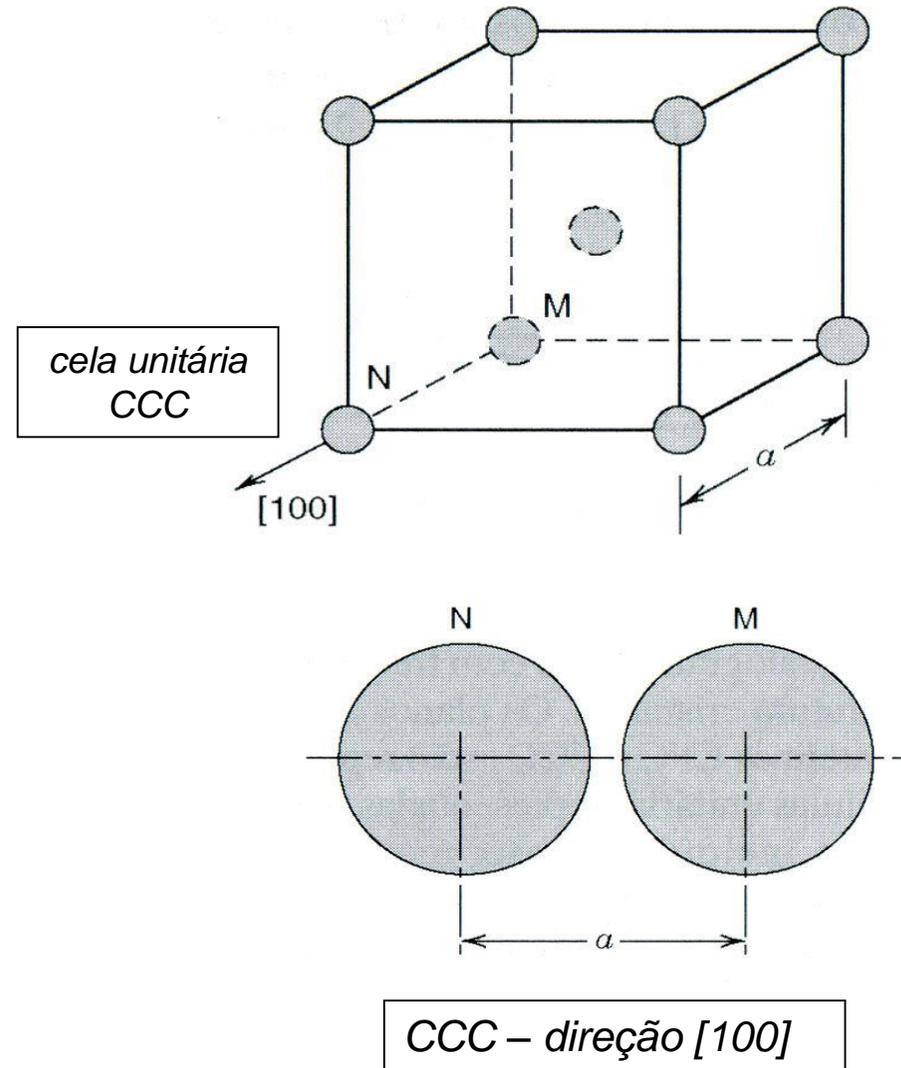
$$D_L = \frac{L_{\text{atomos}}}{L_{\text{linha}}} = \frac{L_A}{L_L}$$

$$L_L = \text{aresta} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

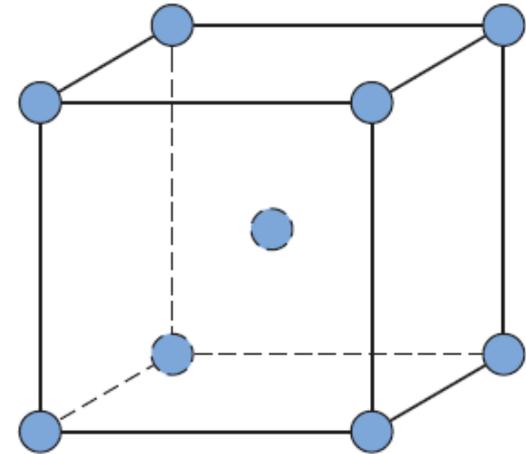
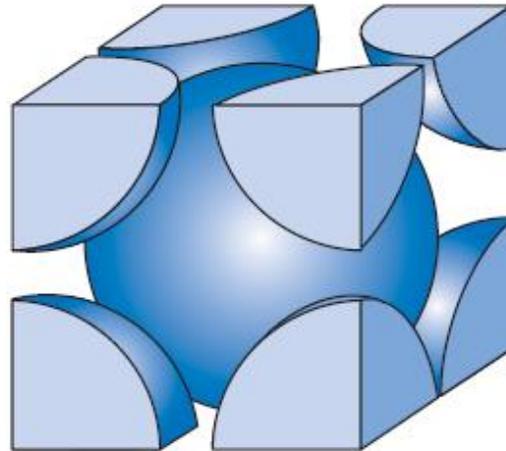
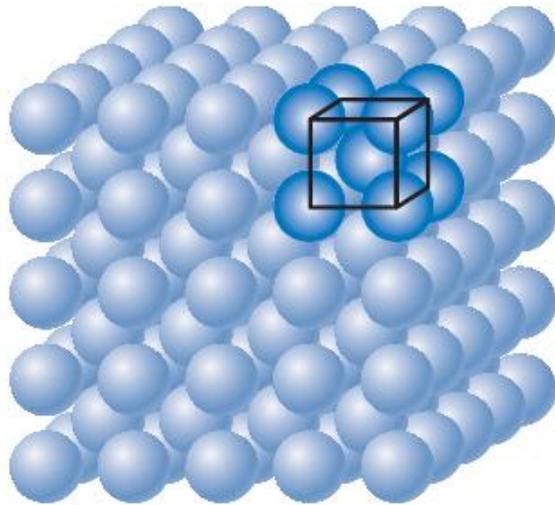
$$L_A = 2R$$

Assim :

$$D_L = \frac{L_A}{L_C} = \frac{\sqrt{3}R}{2R} = 0,866$$



CÚBICA DE CORPO CENTRADO (CCC)



A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada

por:

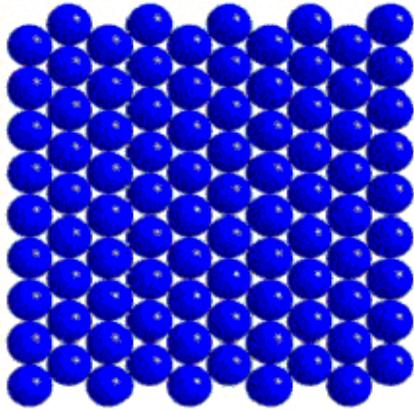
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

O número de átomos por célula unitária é igual a 2.

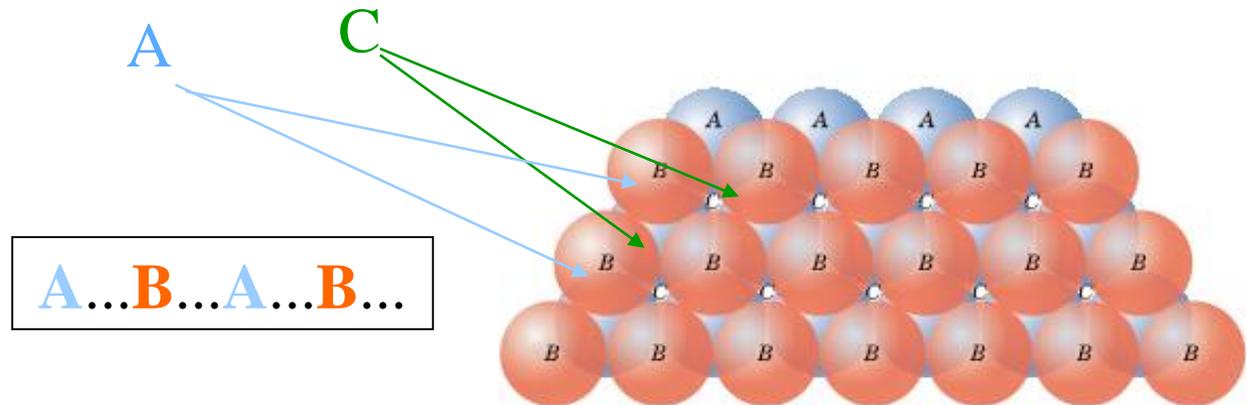
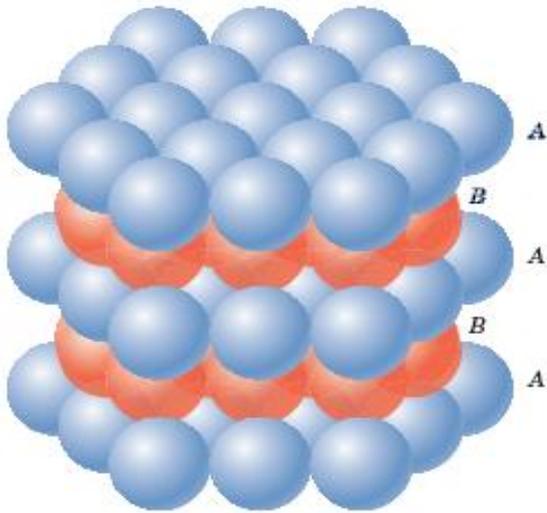
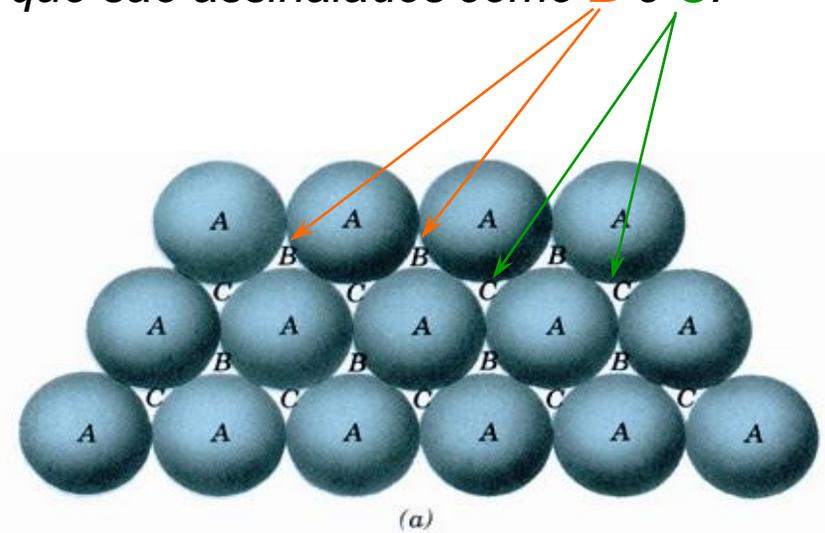
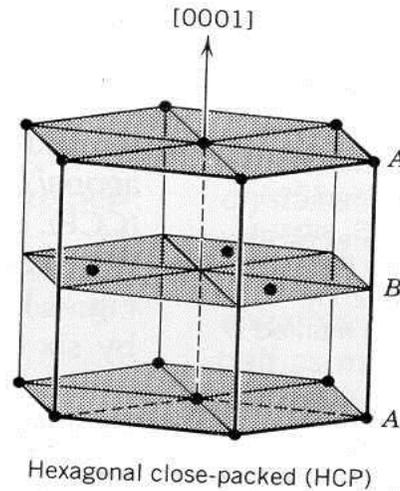
O **número de coordenação** é igual a 8.

Exemplos de metais CCC: Fe- α , cromo, tungstênio, molibdênio.

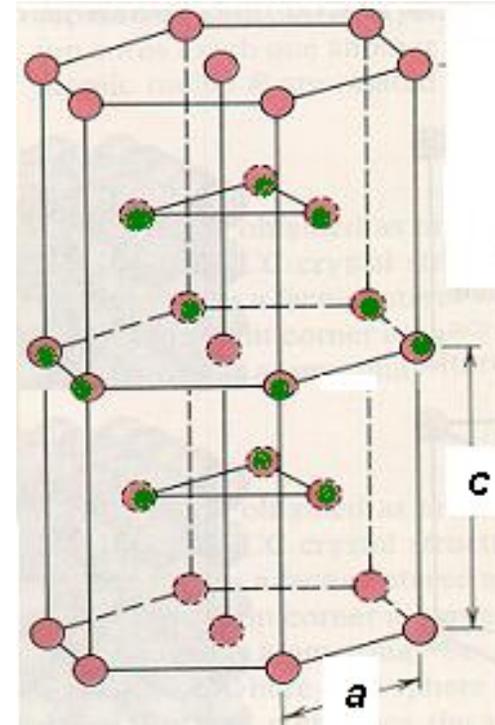
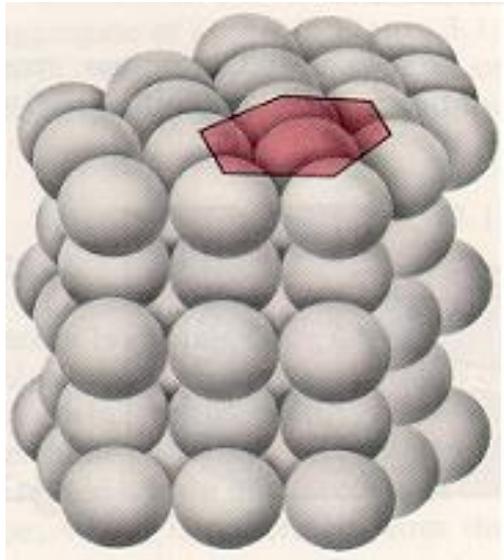
ESTRUTURAS COMPACTAS : EMPACOTAMENTO HC (HCP)



Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como **B** e **C**.



HEXAGONAL COMPACTA (HC)



$c/a = 1,633$ (ideal).

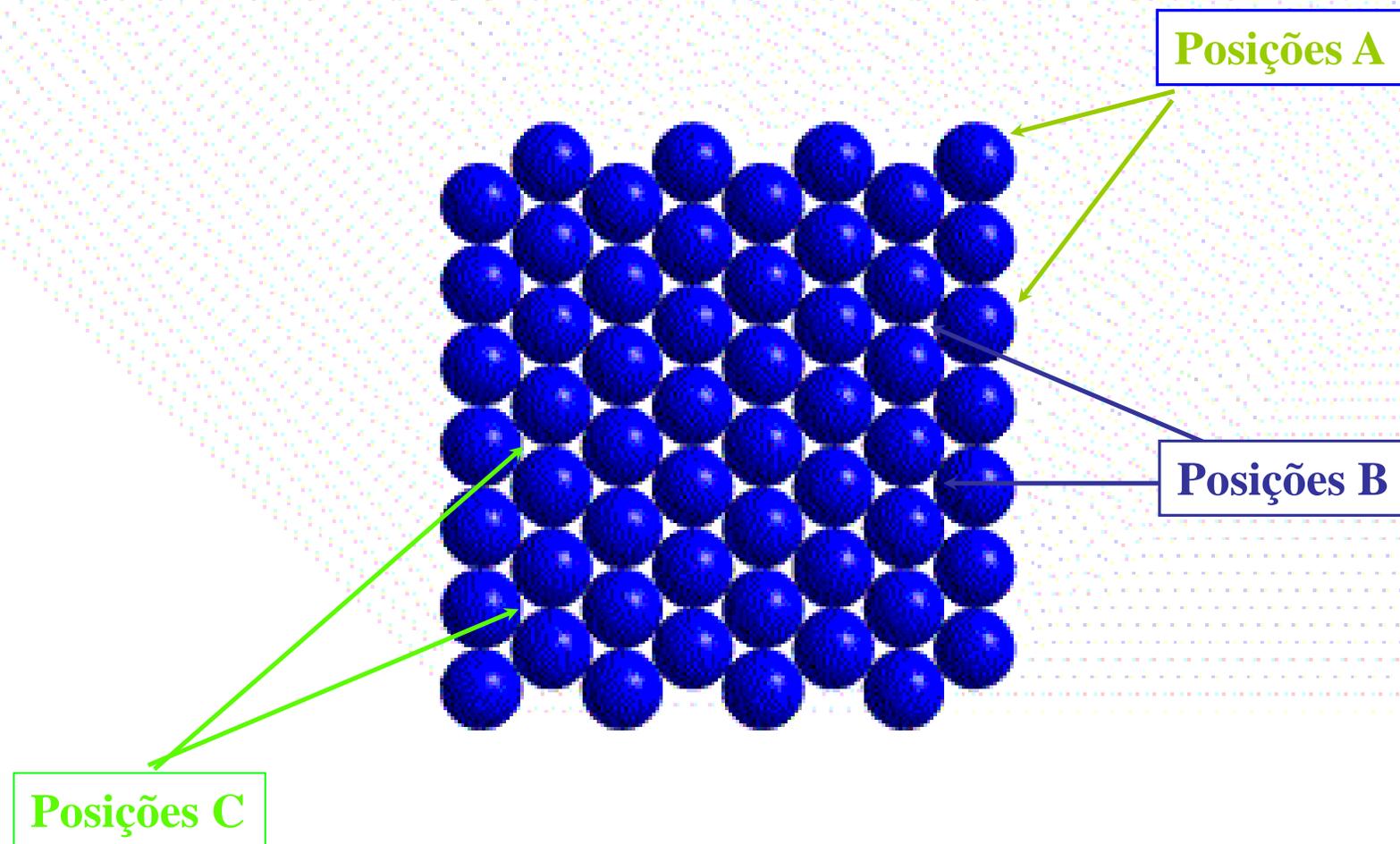
O número de átomos por célula unitária é igual a 6.

O **número de coordenação** é igual a 12.

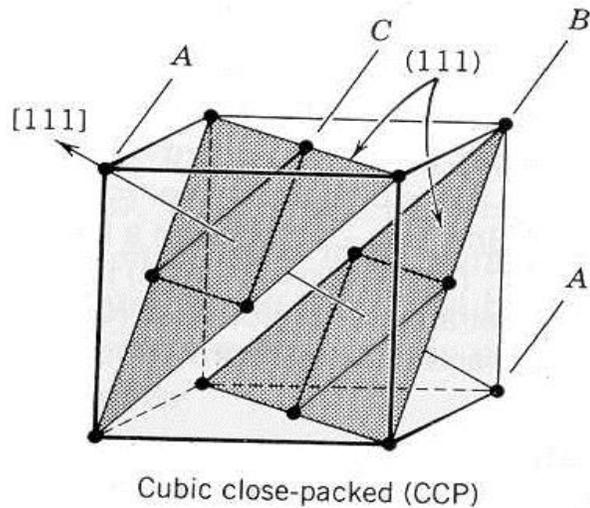
O FEA é igual a 0,74.

Exemplos de metais HC: cádmio, cobalto, zinco.

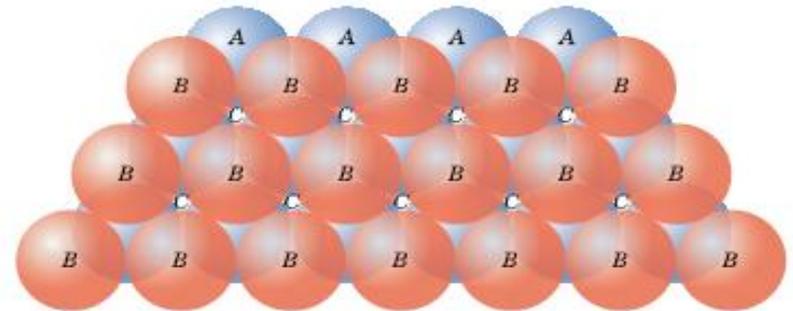
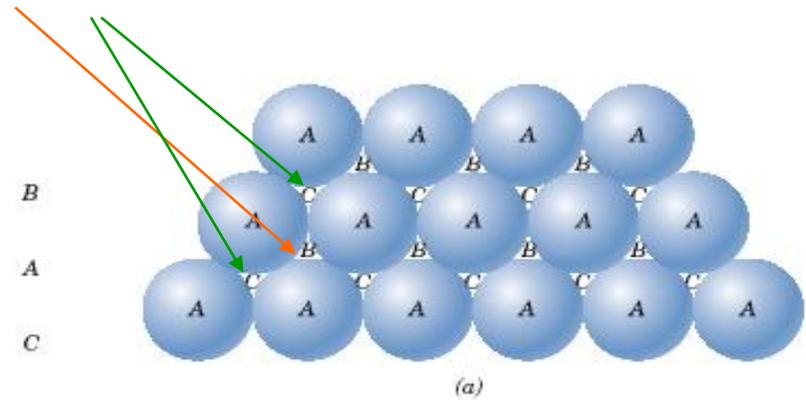
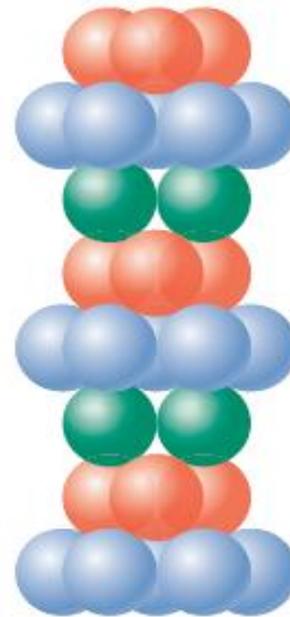
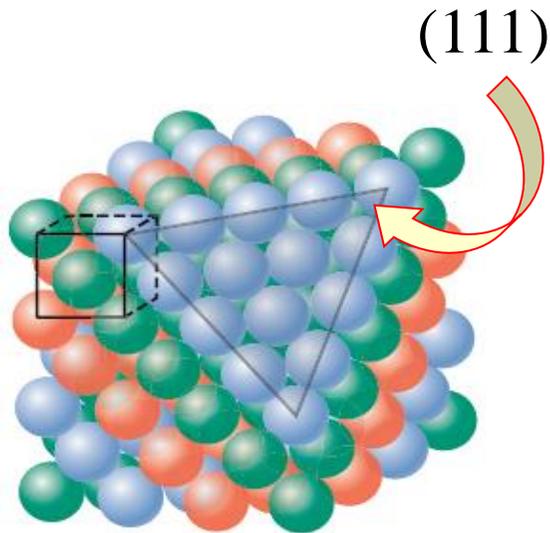
HEXAGONAL COMPACTA (HC)



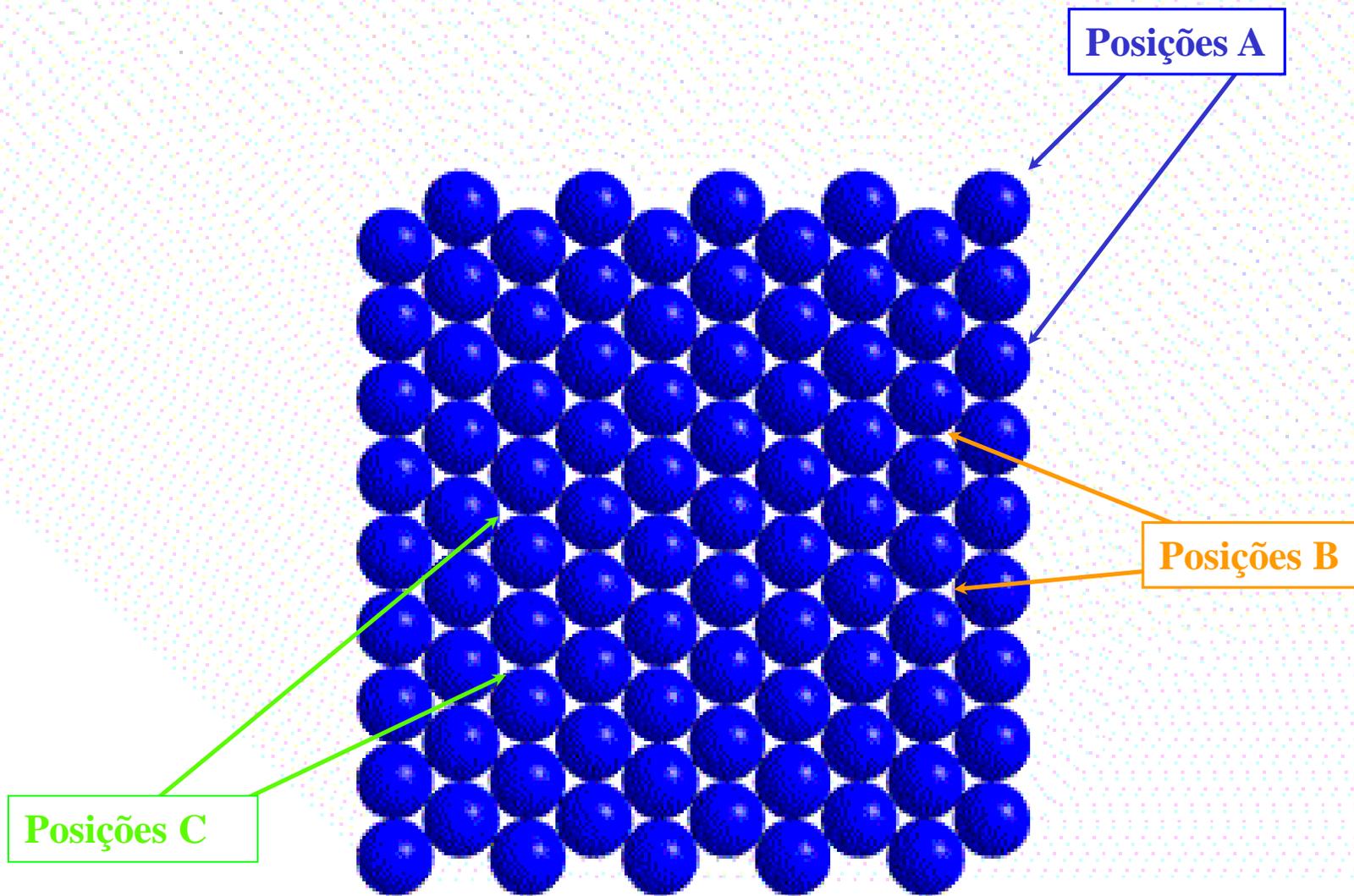
ESTRUTURAS COMPACTAS (CFC)



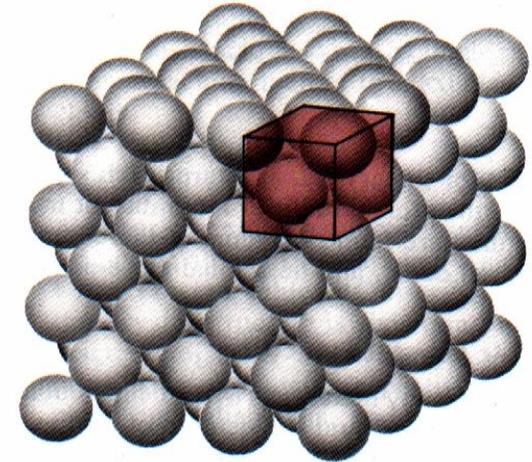
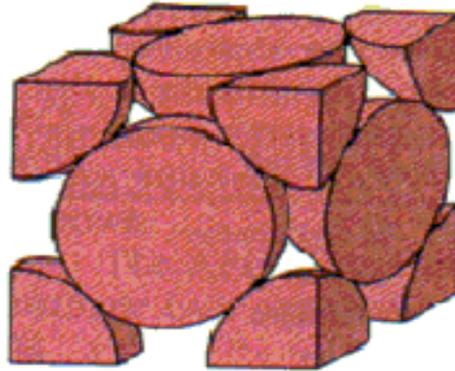
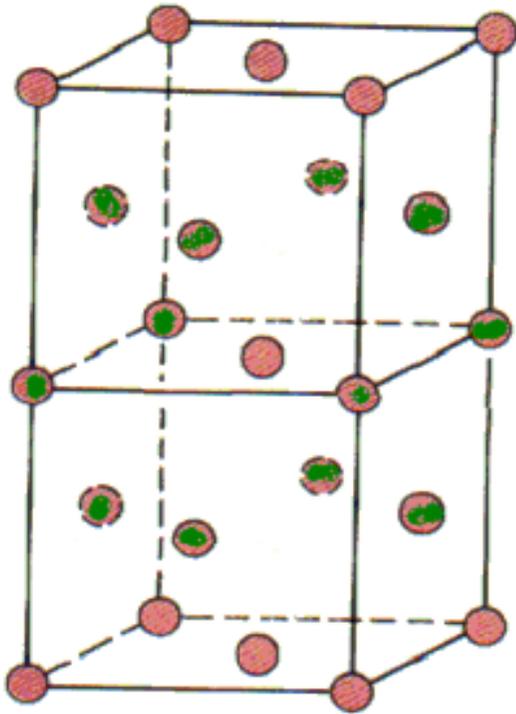
Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como **B** e **C**.



CFC



CÚBICA DE FACE CENTRADA (CFC)

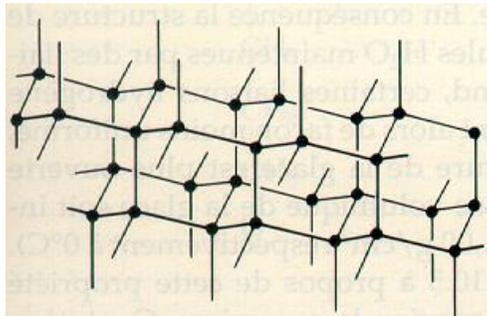


- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por: $a = 2R\sqrt{2}$.
- O número de átomos por célula unitária é igual a 4.
- O **número de coordenação** é igual a 12.
- Exemplo de metais CFC: cobre, alumínio, ouro, chumbo.

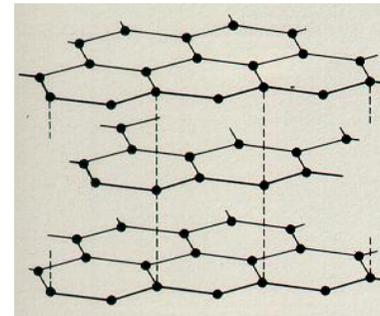
ALOTROPIA E POLIMORFISMO

- **POLIMORFISMO:** fenômeno no qual um sólido (metálico ou não metálico) pode apresentar mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura e da pressão (por exemplo, o dióxido de silício (SiO_2) apresenta-se como quartzo, cristobalita e tridimita).
- **ALOTROPIA:** polimorfismo em elementos puros.

Exemplo: o diamante e o grafite são constituídos por átomos de carbono arranjados em diferentes estruturas cristalinas.



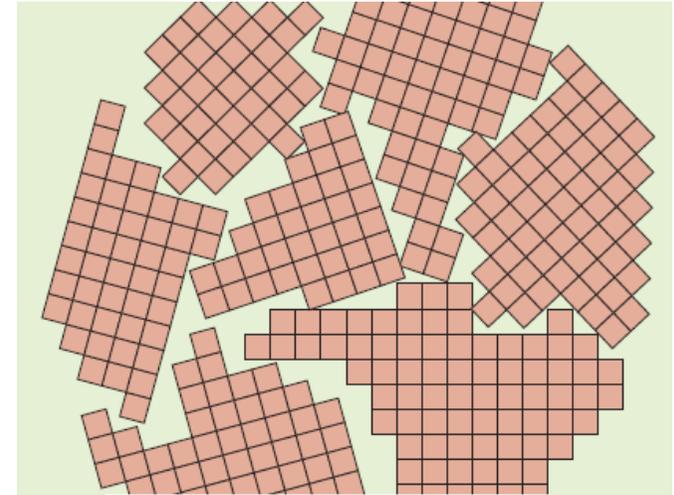
Diamante
Hibridização sp^3



Grafite
Hibridização sp^2

MATERIAIS MONOCRISTALINOS E POLICRISTALINOS

- **MONOCRISTALINOS:** constituídos por um único cristal em toda a extensão do material, sem interrupções.
- **POLICRISTALINOS:** constituído de vários cristais, ou grãos, cada um deles com diferentes orientações espaciais.

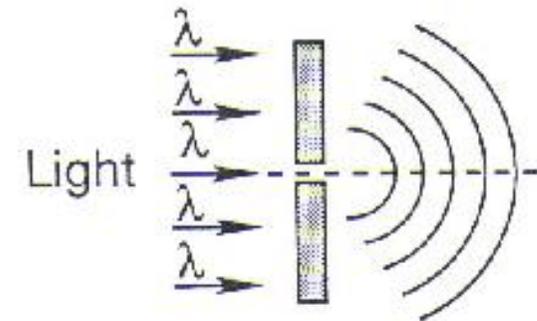


Material policristalino

Os **CONTORNOS DE GRÃO** são regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

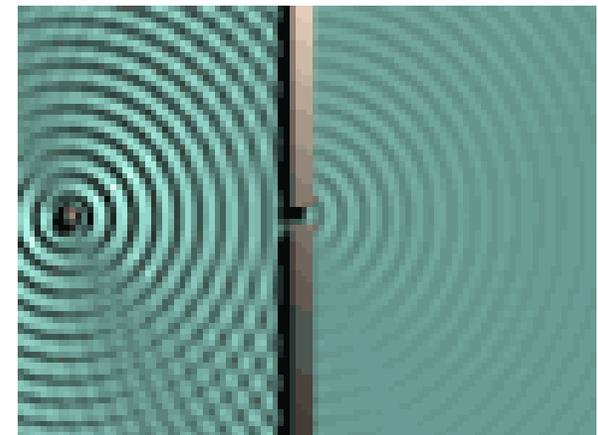
•O fenômeno de difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente, que: (1) são capazes de espalhar a onda e (2) o espaçamento entre eles é comparável em magnitude ao comprimento de onda.



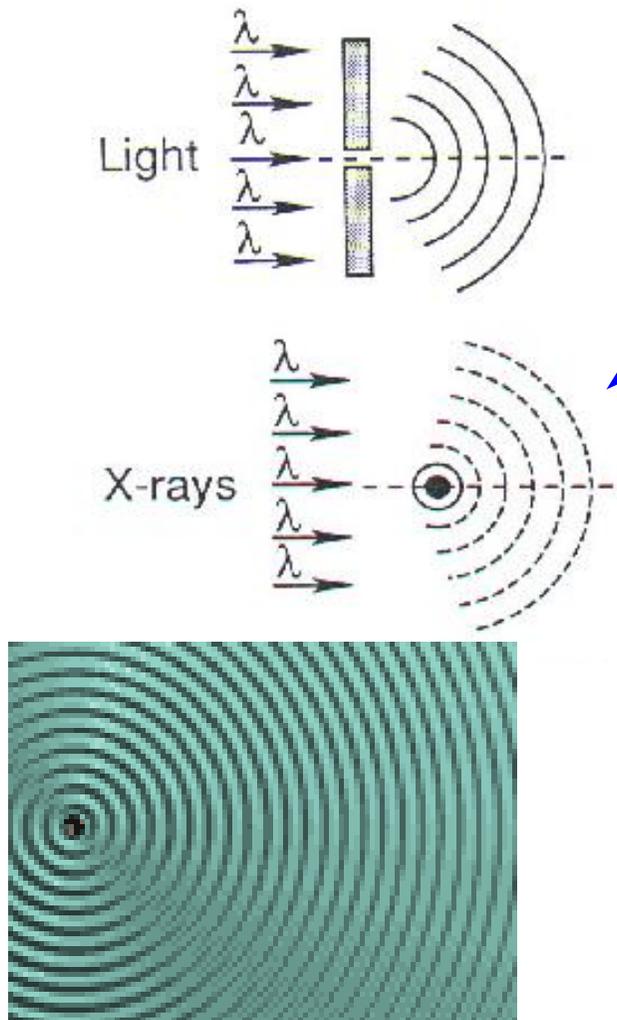
•Exemplo : difração da luz ao passar por uma grade de difração

–Quando luz visível atravessa furos num anteparo, pode ocorrer difração se os furos forem pequenos e estiverem separados por distâncias da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, de forma que possa ocorrer interferência entre a luz que sai dos furos.

–Cada furo comporta-se como uma fonte pontual de luz.

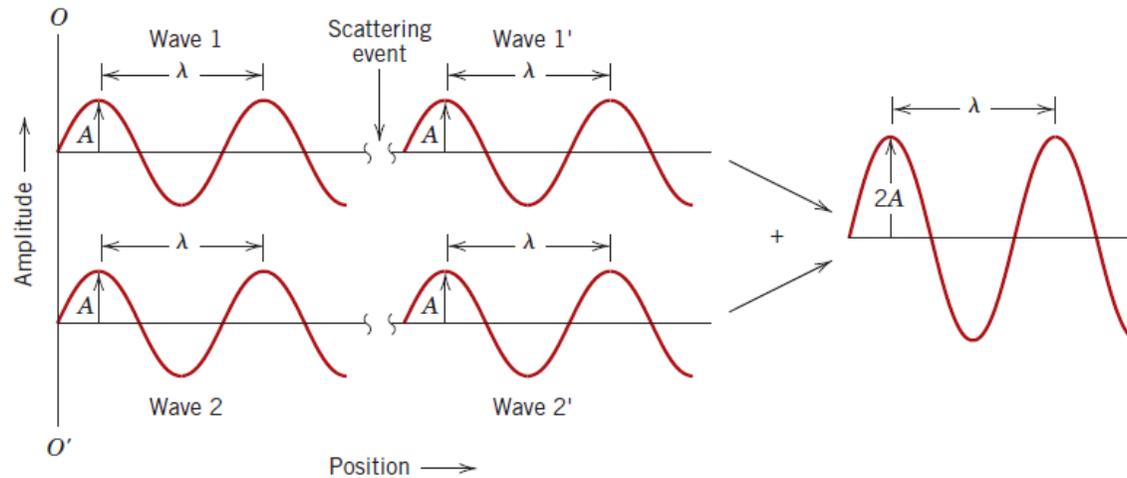


DIFRAÇÃO DE RAIOS X

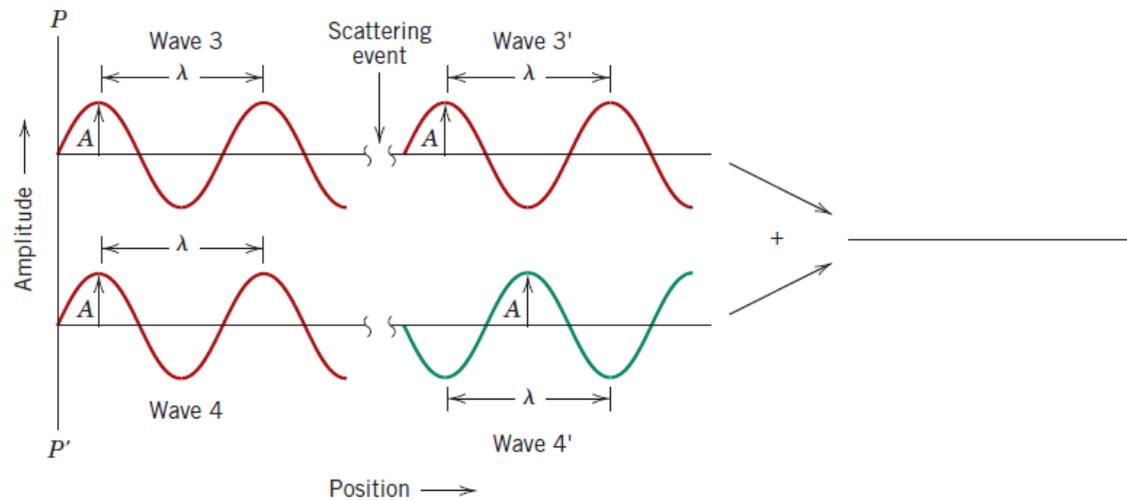


- O mesmo pode ocorrer quando raios-X interferem com cristais.
- Cada átomo de um cristal absorve e re-emite raios-X, de modo que cada um se comporta como uma fonte pontual.
- Como as distâncias entre planos cristalinos é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X, pode ocorrer difração.

INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA E DESTRUTIVA

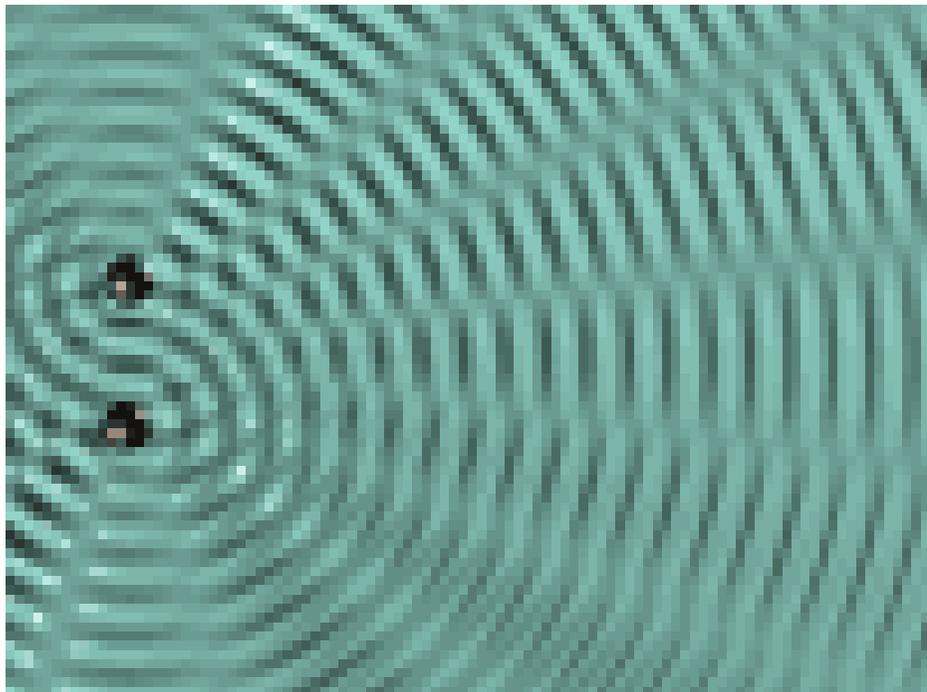


Interferência construtiva

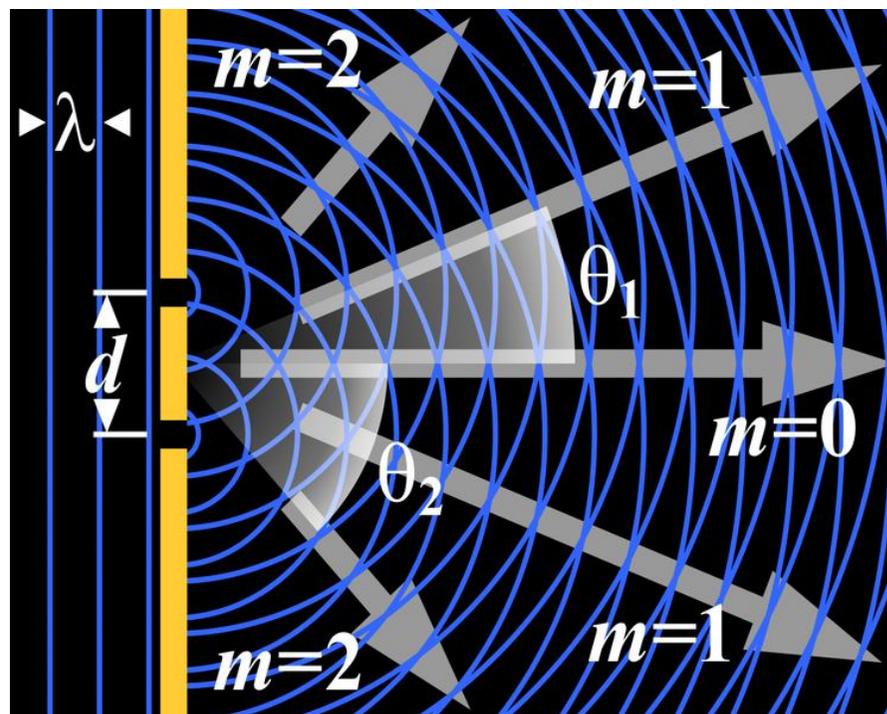


Interferência destrutiva

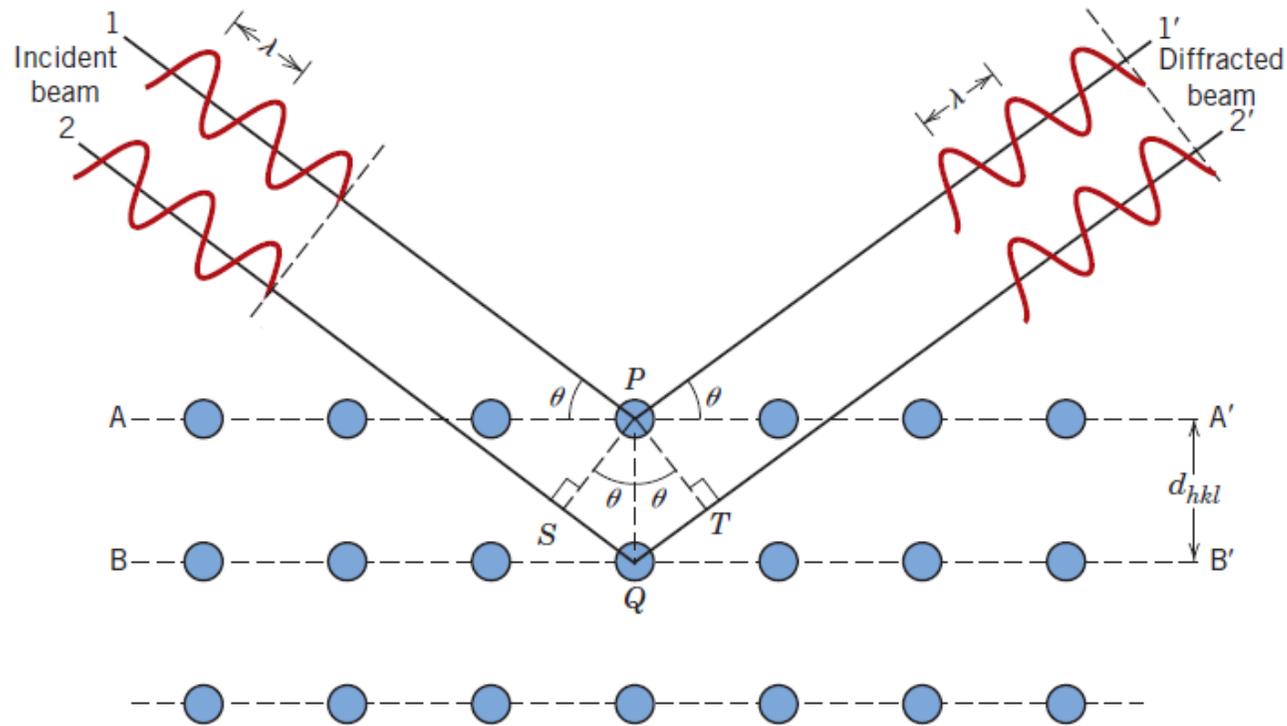
INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA E DESTRUTIVA



Interferências Construtivas



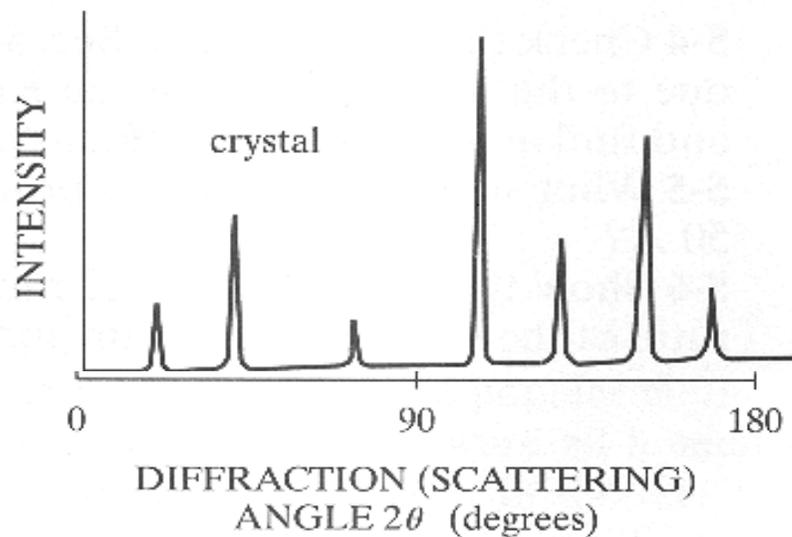
DIFRAÇÃO DE RAIOS X



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

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Lei de Bragg})$$



Difratograma esquemático de um sólido cristalino.

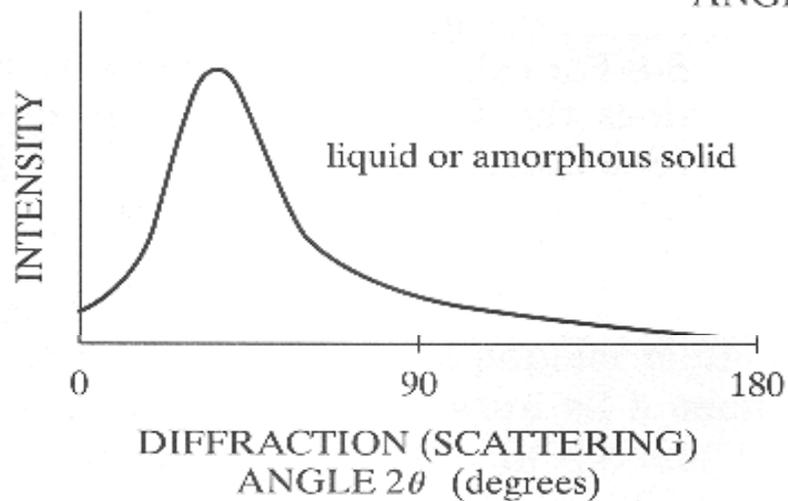


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um sólido amorfo ou para um líquido.

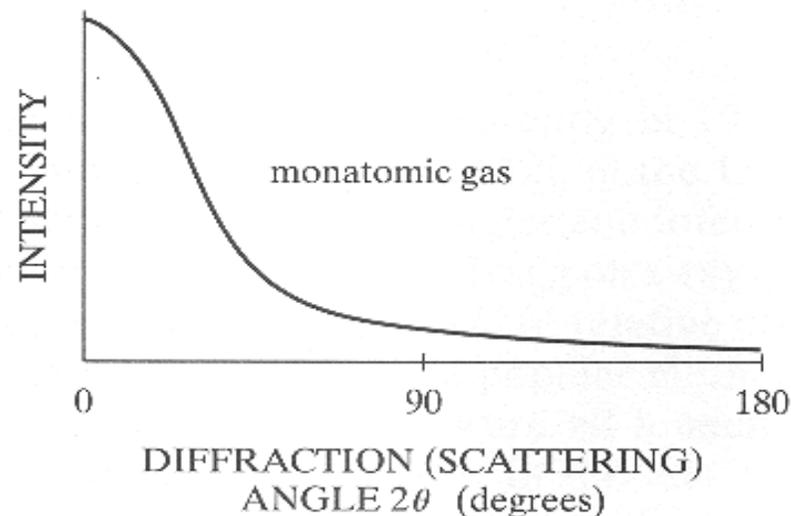


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um gás monoatômico.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X: EXEMPLO

Para o Fe CCC determine: (a) o espaçamento interplanar , e (b) o ângulo de difração para o conjunto de planos (220). O parâmetro de rede para o Fe é 0,2866 nm. Considere que a radiação é monocromática com comprimento de onda de 0,1790 nm e a ordem de reflexão é 1.

(a) Espaçamento Interplanar:

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

$$d_{hkl} = \frac{0,2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0,1013 \text{ nm}$$

(b) Ângulo de Difração

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{sen } \theta = \frac{(1)(0,1790)}{(2)(0,1013)} = 0,884$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}(0,884) = 62,13^\circ$$

$$\hat{\text{Ângulo de difração}} \quad 2\theta = (2)(62,13) = 124,26^\circ$$

RESUMO

- Os **materiais sólidos** podem ser **cristalinos** e **amorfos**.
- Os **sólidos cristalinos** apresentam **átomos, íons ou moléculas (ou segmentos)** que se repetem no espaço - **simetria translacional**.
- Os **sólidos amorfos** não apresentam **simetria translacional**.
- Os **metais** apresentam **estrutura CCC e compactas CFC, HC**.

RESUMO

- Em materiais formados por **mais de um tipo de átomo**, o **empacotamento tridimensional** torna-se **mais complexo**, devido à **forma** (tamanho dos átomos e geometria molecular) e à **simetria** das forças de ligação interatômicas.
- Os **índices de Miller** (direções e planos cristalográficos) descrevem o arranjo cristalino (parâmetros de rede) e podem ser determinados por **difração de raio-X**.

- Capítulos do Callister (7ª Ed., 2008) tratados nesta aula
Capítulo 3, completo

Outras referências importantes

- Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6ª ed., 2008.
Cap. 3
- Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed. Cap. : itens 3-9 a 3-18

CRISTAIS-LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

