



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

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia
2º semestre de 2020 (2a versão)

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.

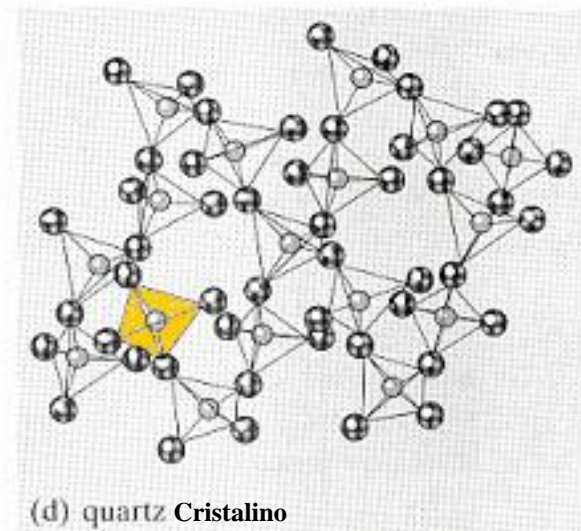
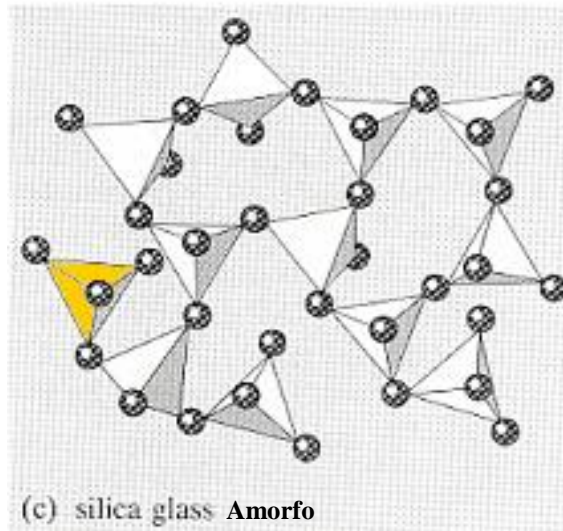
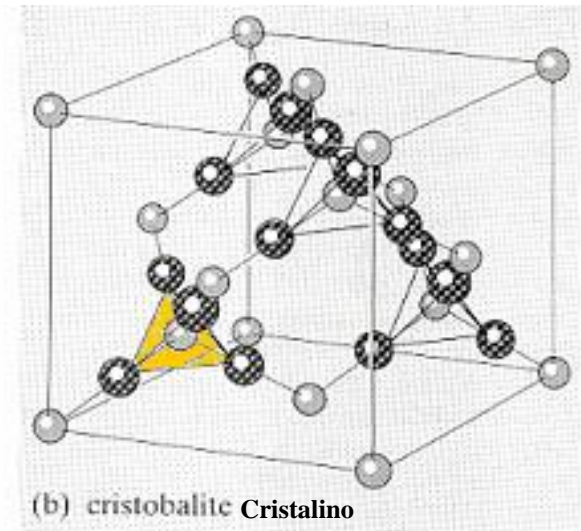
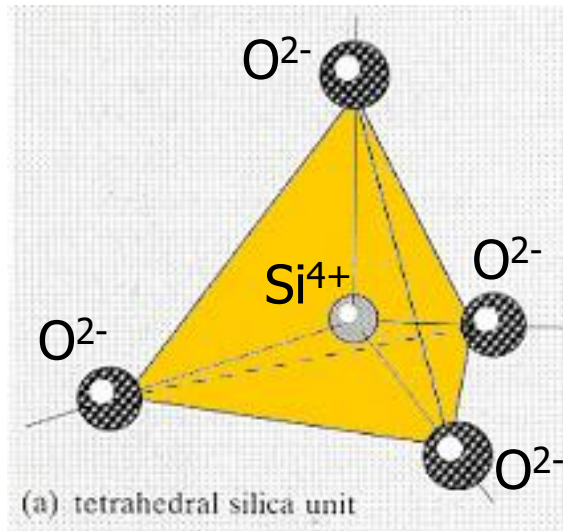
Sólidos cristalinos e amorfos

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

- **CRISTALINOS:** compostos por átomos, moléculas ou íons arranjados de uma forma periódica em três dimensões (simetria translacional). As posições ocupadas seguem uma ordenação que se repete para muitas distâncias atômicas (de longo alcance).
- **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

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.



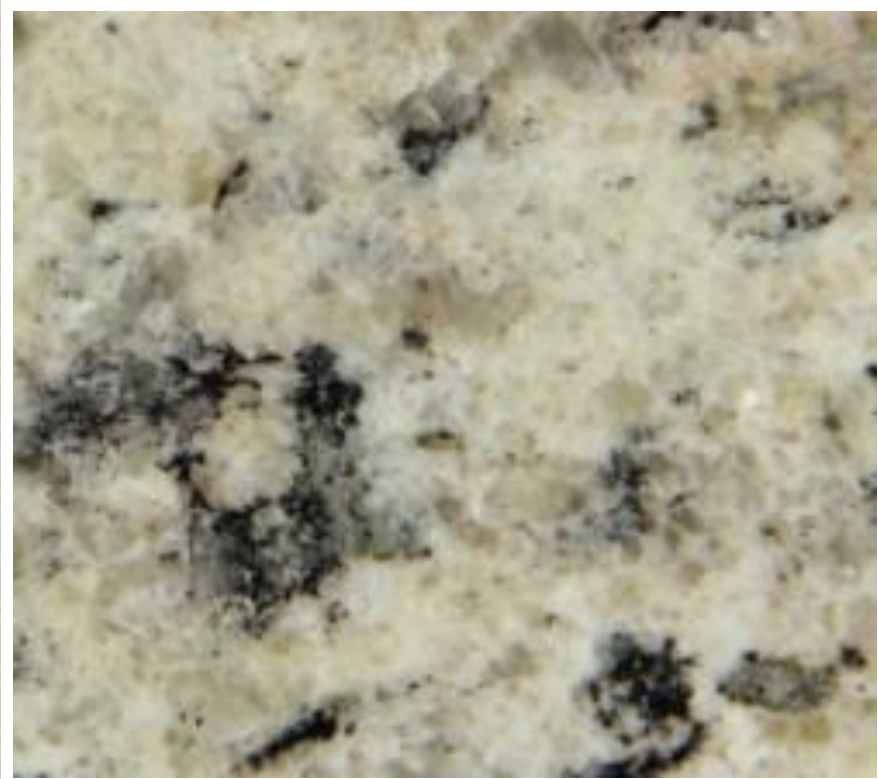
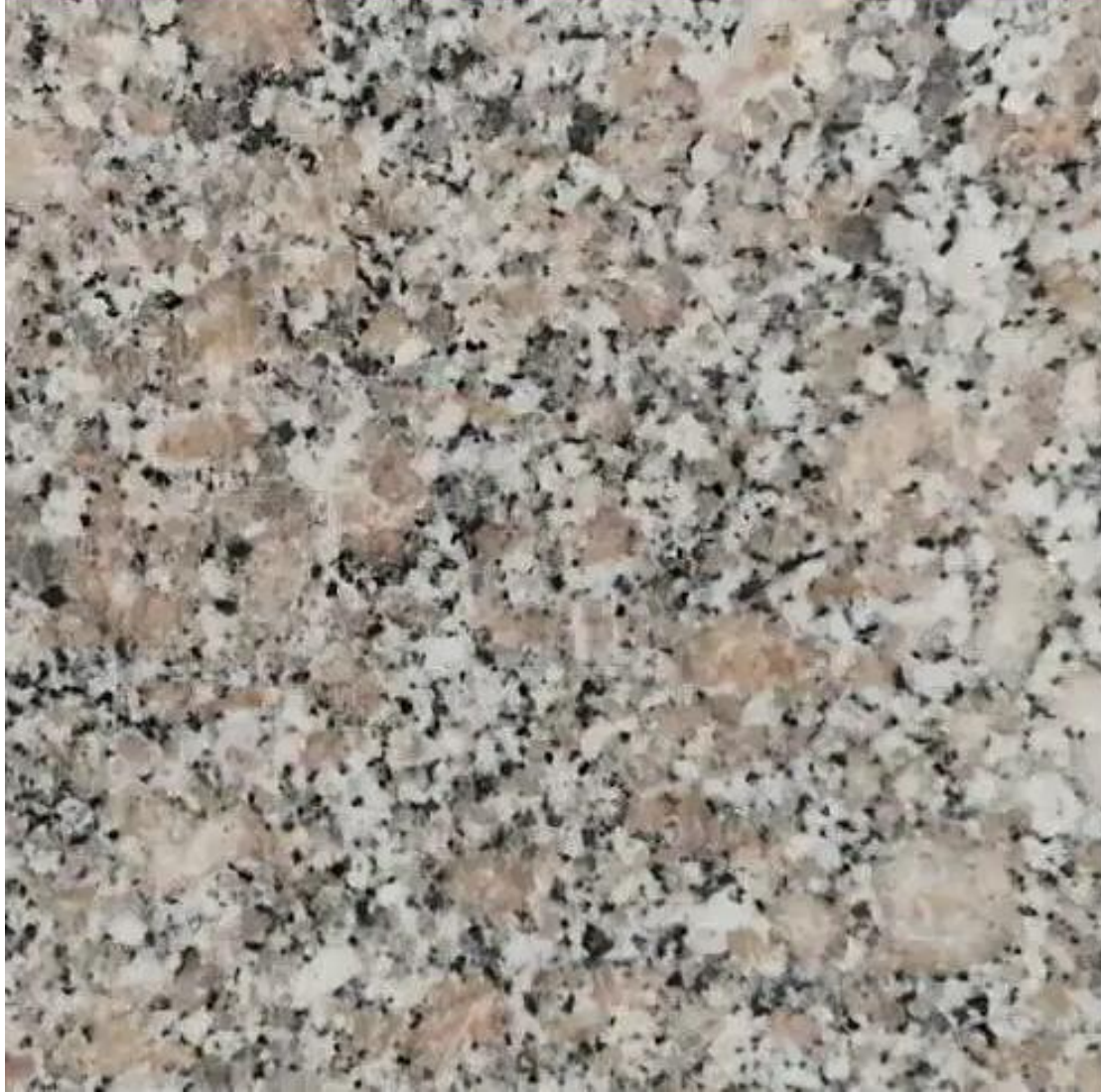
Estruturas do SiO_2 (dióxido de silício ou sílica).



Cristais de quartzo SiO_2 :
estrutura hexagonal



Cristais de pirita FeS_2
Estrutura cúbica



Preto: mica

Branco: quartzo

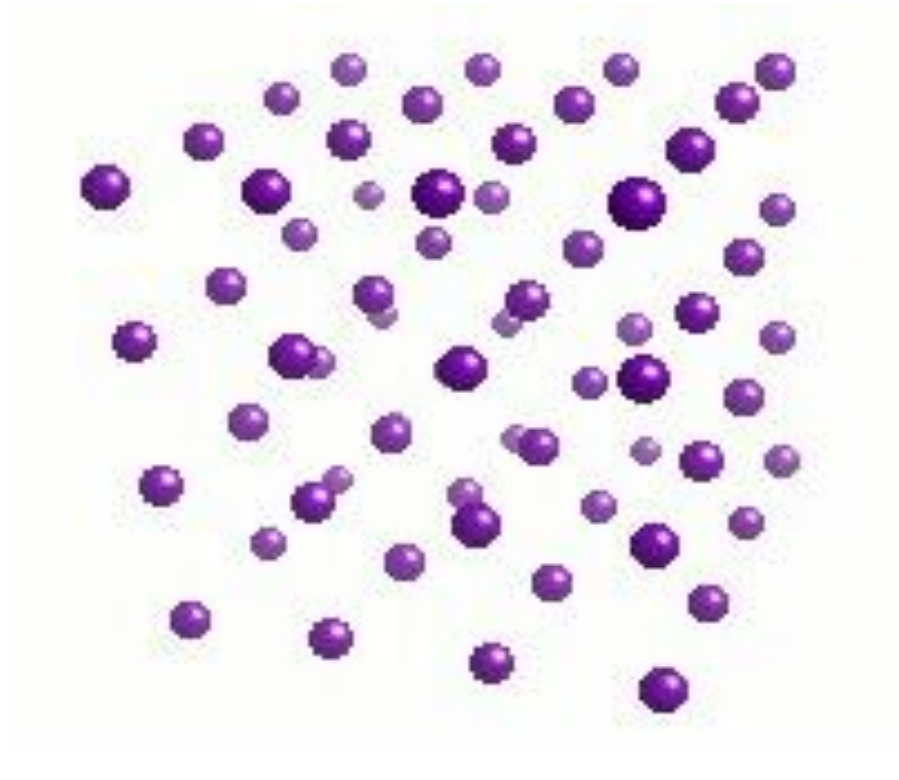
Rosa: feldspato

Granito: rocha composta por vários tipos de cristais:
Quatrzo, feldspato e mica

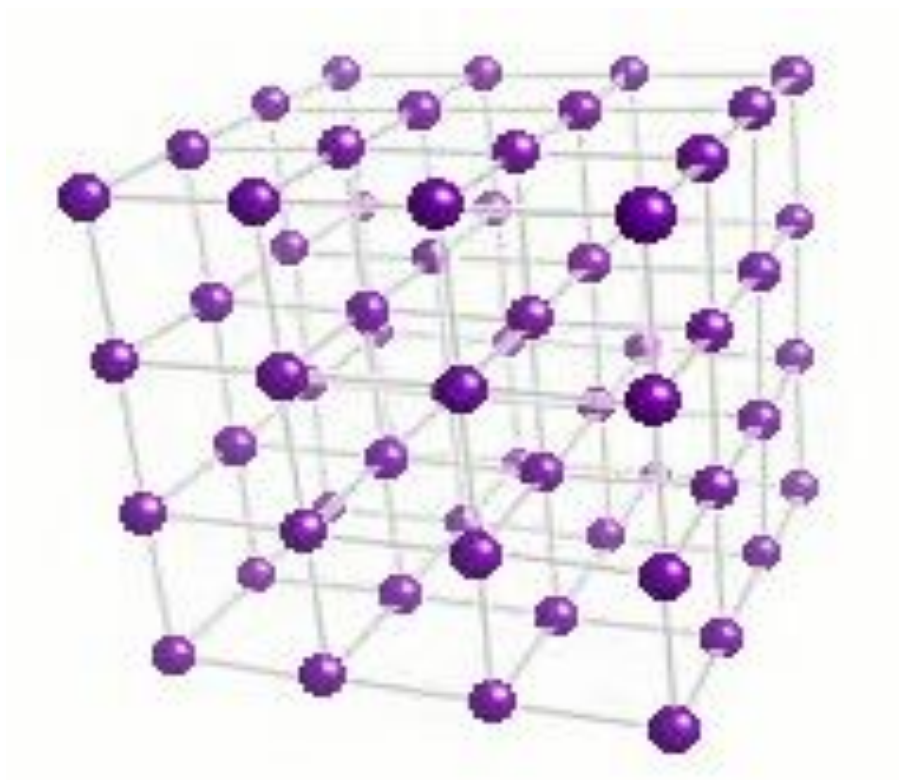
RETICULADO CRISTALINO

- **MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS:** os átomos ou íons são representados como esferas de diâmetro fixo.
- **RETICULADO CRISTALINO:** conjunto de pontos, que podem corresponder a átomos ou grupos de átomos, que se repetem no espaço tridimensional com uma dada periodicidade.
- **CÉLULA UNITÁRIA:** agrupamento de átomos representativo de uma determinada estrutura cristalina específica.

RETICULADO CRISTALINO

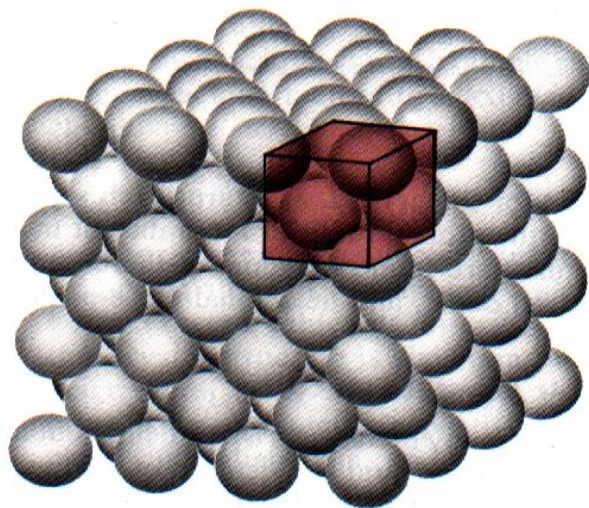


Sólido cristalino no qual os átomos são representados por esferas rígidas

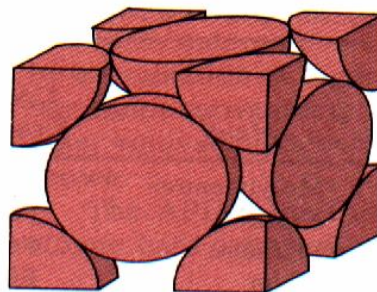


Reticulado cristalino

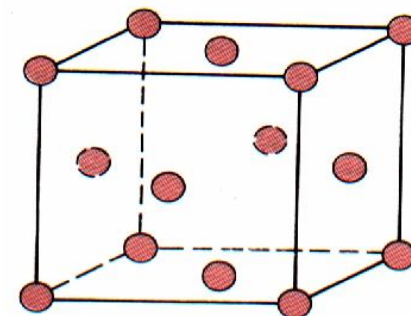
Célula Unitária



Sólido cristalino 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.

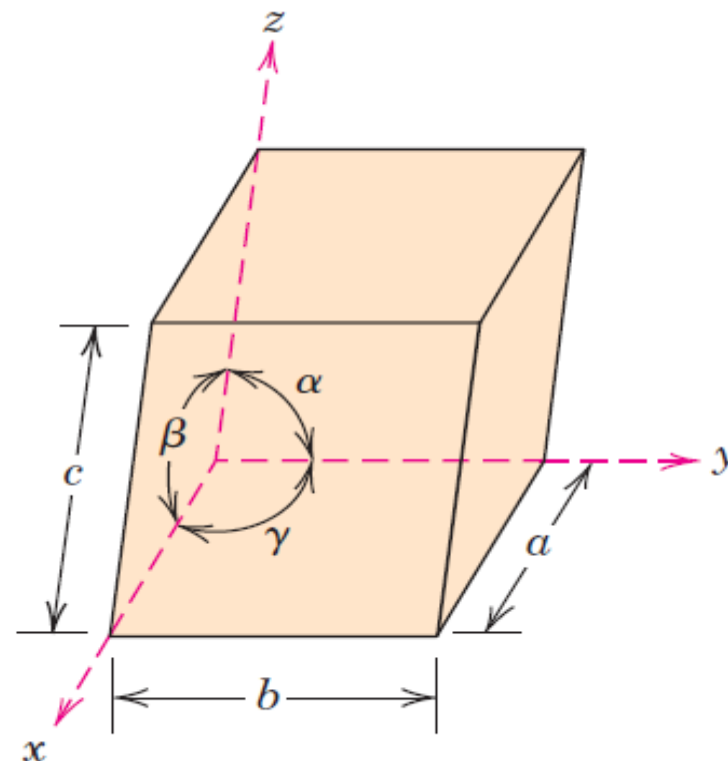
Parâmetros de rede

Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros:

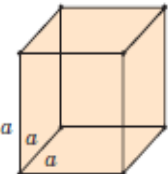

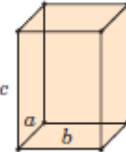
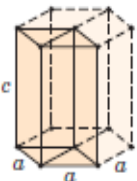
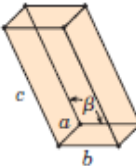
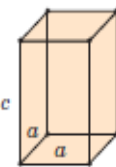
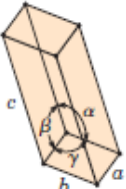
o comprimento das três arestas do paralelepípedo (**a**, **b** e **c**) e os três ângulos entre as arestas (α , β e γ). Esses parâmetros são chamados

PARÂMETROS DE REDE.



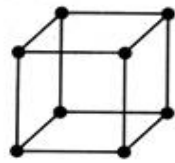
Sistemas cristalinos

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

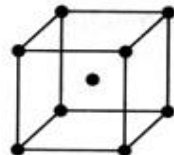
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
				Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Reticulados de Bravais

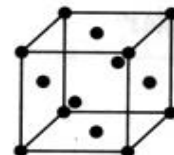
Qualquer reticulado cristalino pode ser descrito por um dos **14** RETICULADOS DE BRAVAIS.



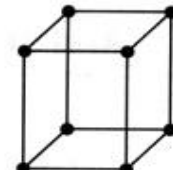
Simple cubic



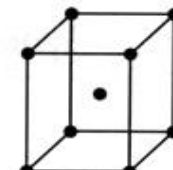
Body-centered cubic (bcc)



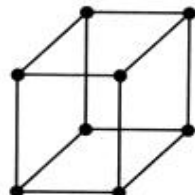
Face-centered cubic (fcc)



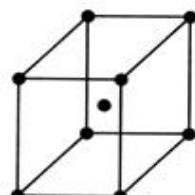
Simple tetragonal



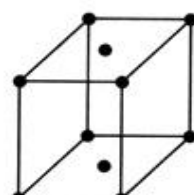
Body-centered tetragonal



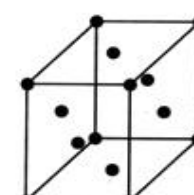
Simple orthorhombic



Body-centered orthorhombic



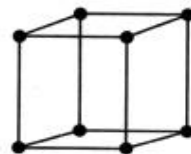
Base-centered orthorhombic



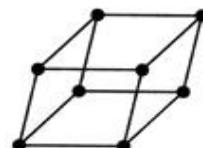
Face-centered orthorhombic



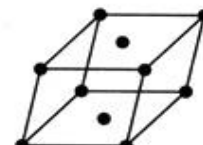
Rhombohedral



Hexagonal



Simple monoclinic



Base-centered monoclinic

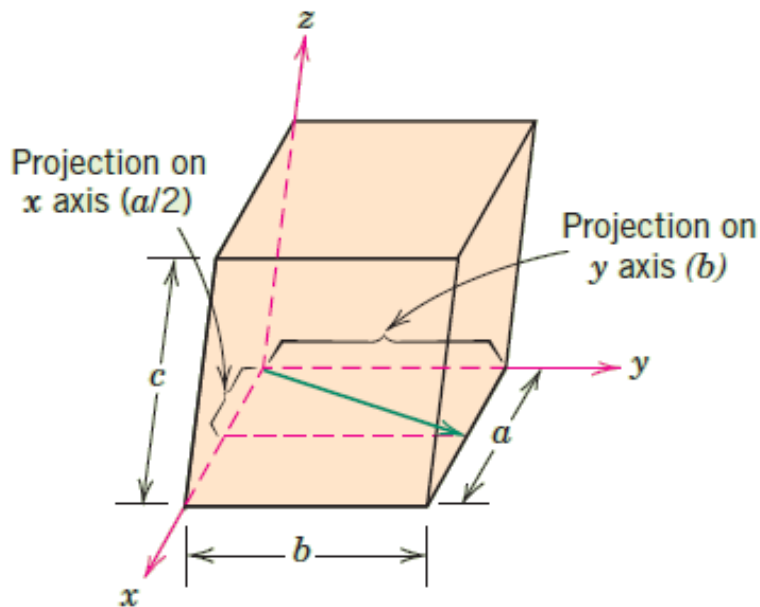


Triclinic

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 três números por um fator comum, tal que os três números resultantes sejam os menores inteiros possíveis.
 - representar a direção escrevendo os três números entre colchetes: $[u \ v \ w]$.

Direções cristalográficas : exemplo

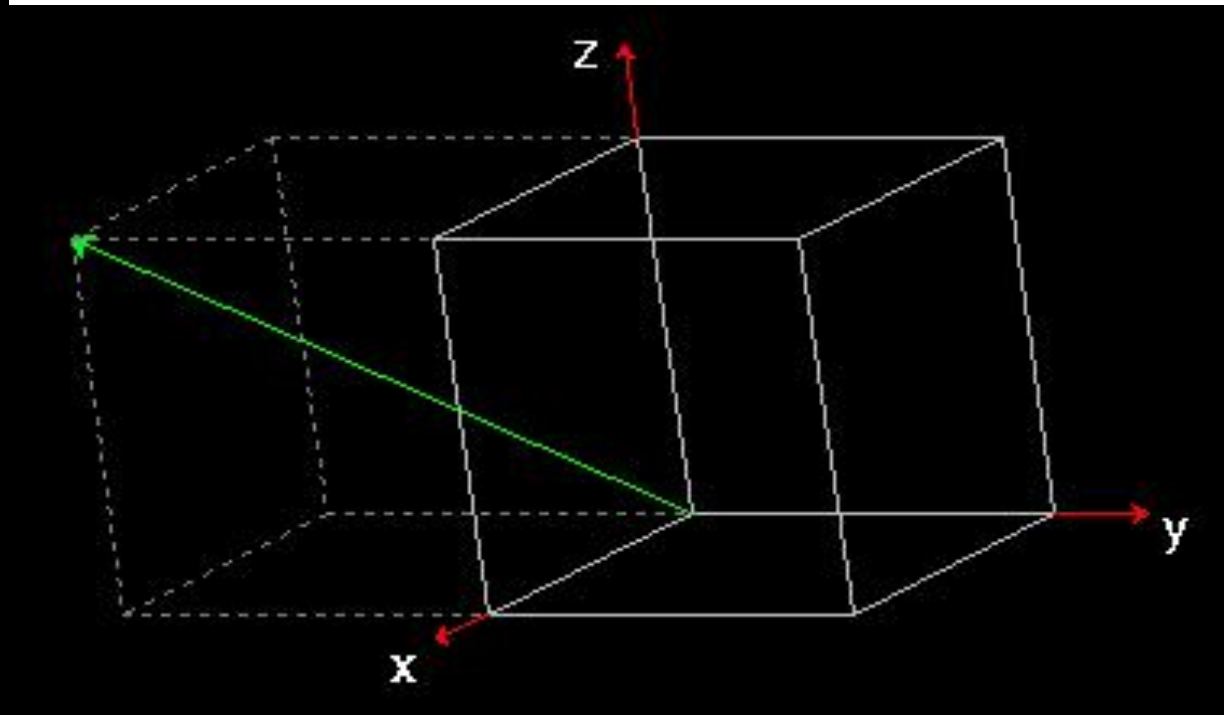
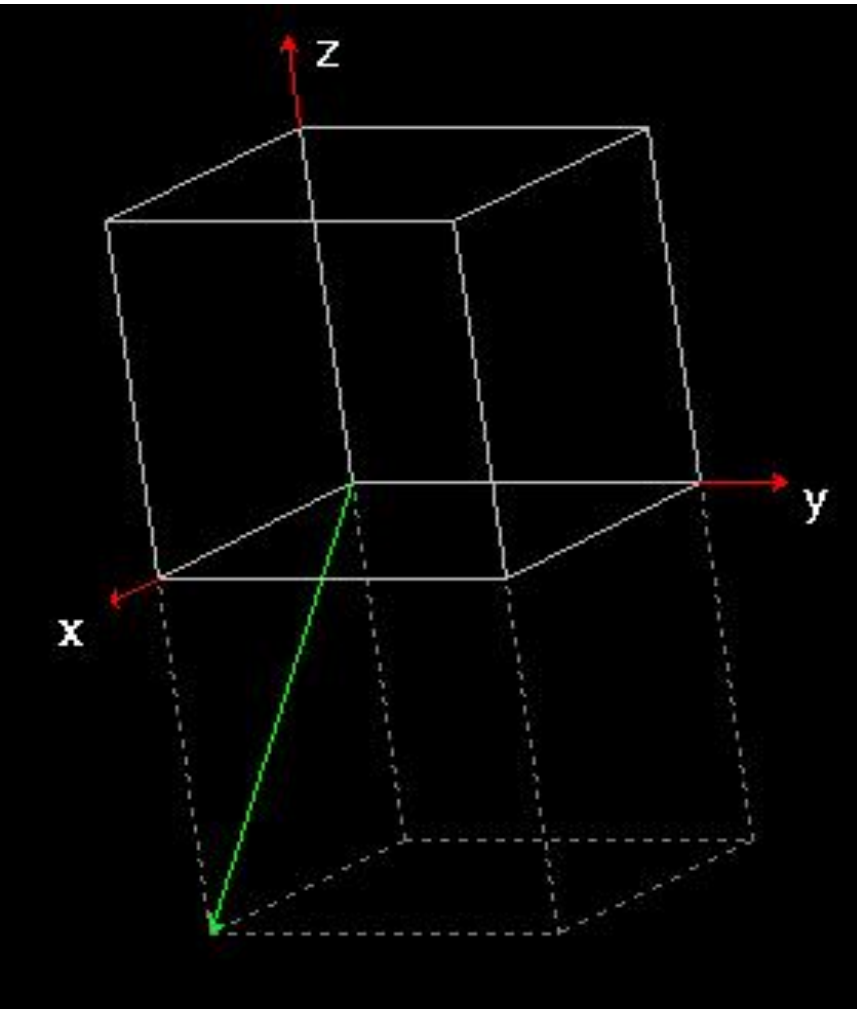


	x	y	z
projeções	$\frac{1}{2}a$	$1b$	$0c$
projeções em termos de a,b e c	$\frac{1}{2}$	1	0
redução a mínimos inteiros	1	2	0
notação	$[120]$		

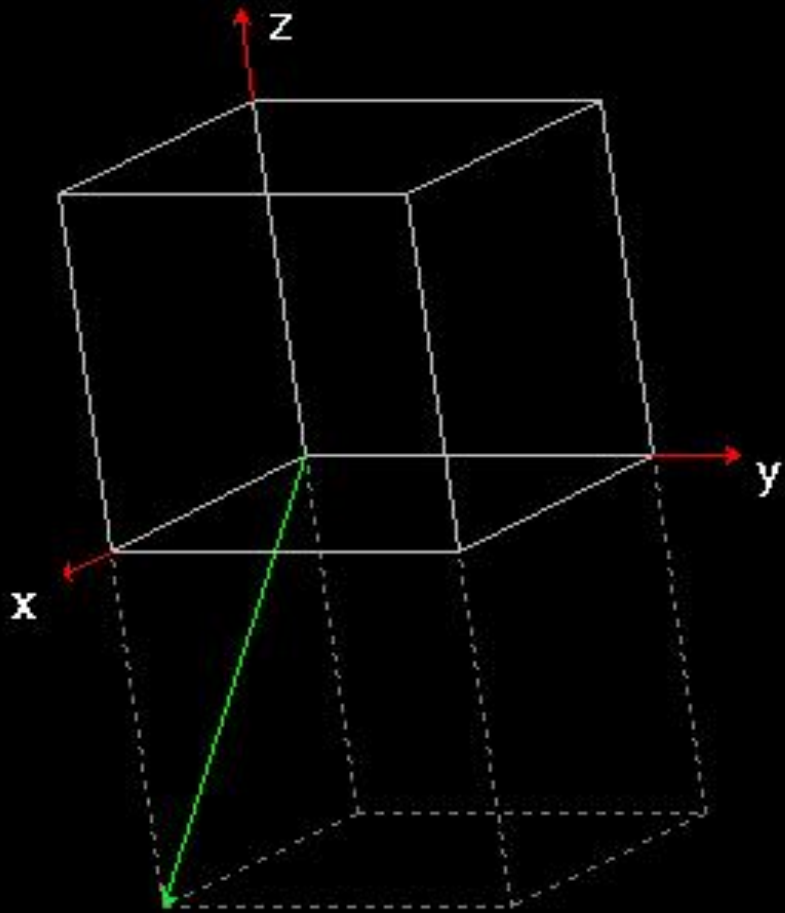
FAMÍLIA DE DIREÇÕES: conjunto de direções equivalentes, ou seja, conjunto de direções que possuem o mesmo espaçamento atômico. Famílias de direções são representadas por $\langle hkl \rangle$.

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

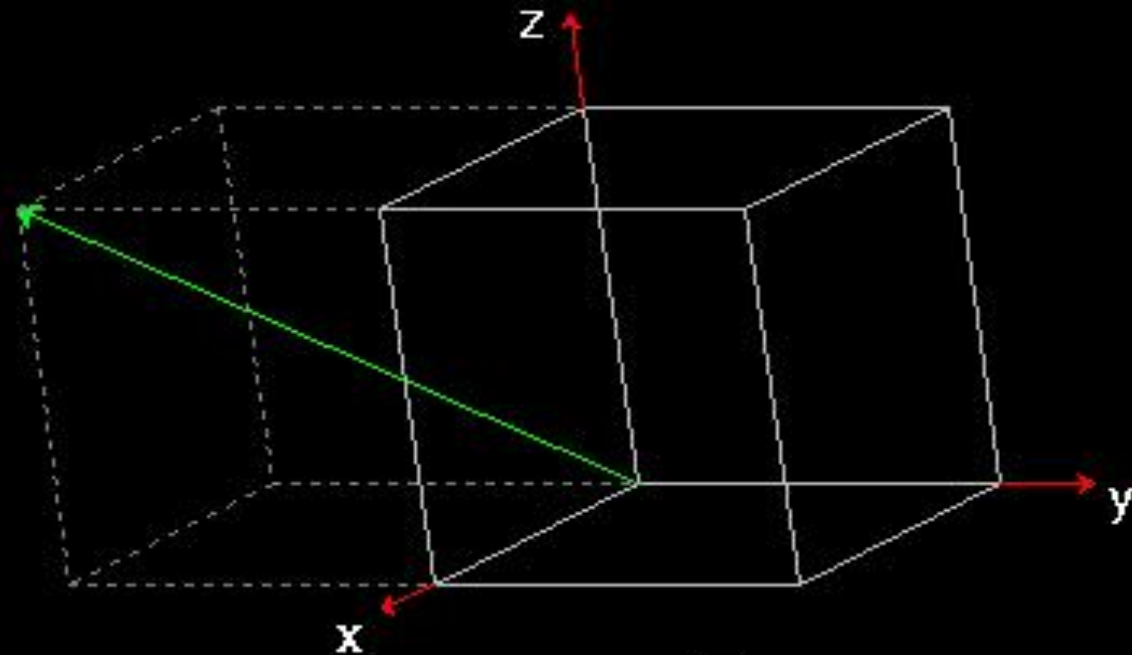
Direções cristalográficas : Exemplos



Direções cristalográficas : Exemplos



$[10\bar{1}]$



$[1\bar{1}1]$

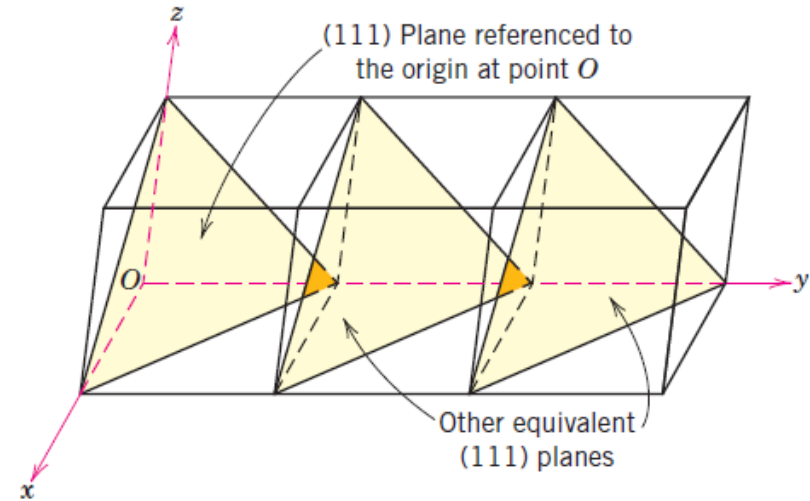
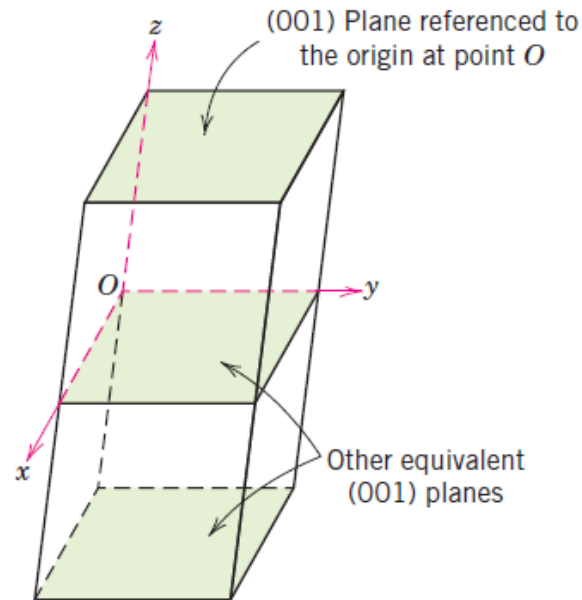
Índices de Miller: planos cristalográficos

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 três números resultantes por um fator comum para assim obter três índices inteiros.

Planos Cristalográficos

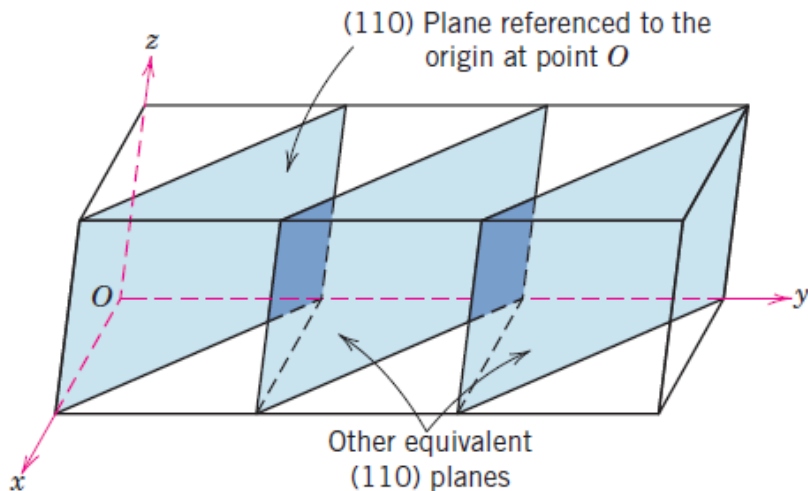


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes, ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. Famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$.

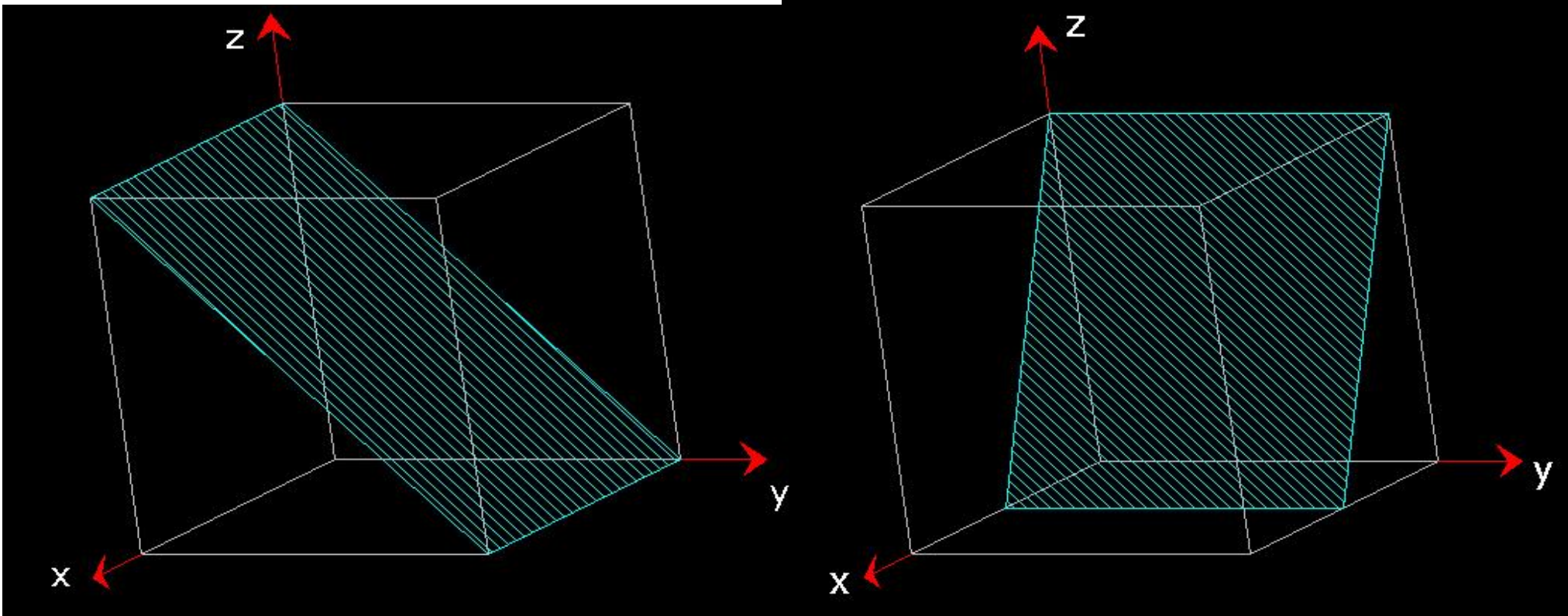
Por exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos:

$$(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}),$$

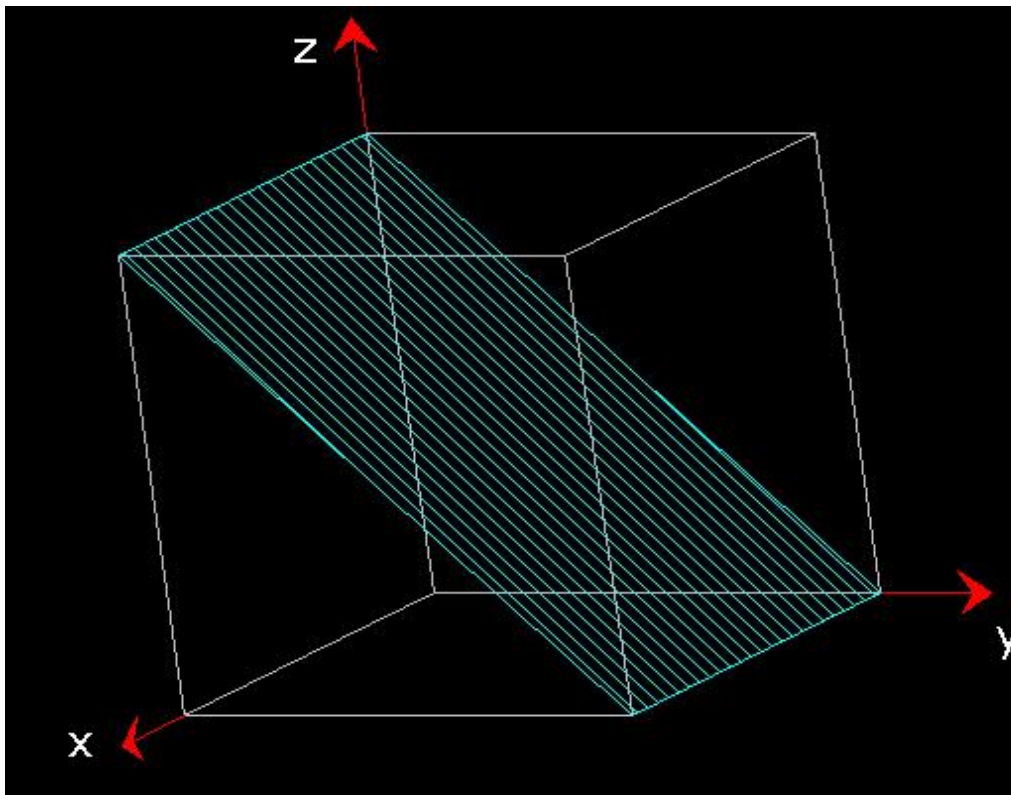
$$(\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$



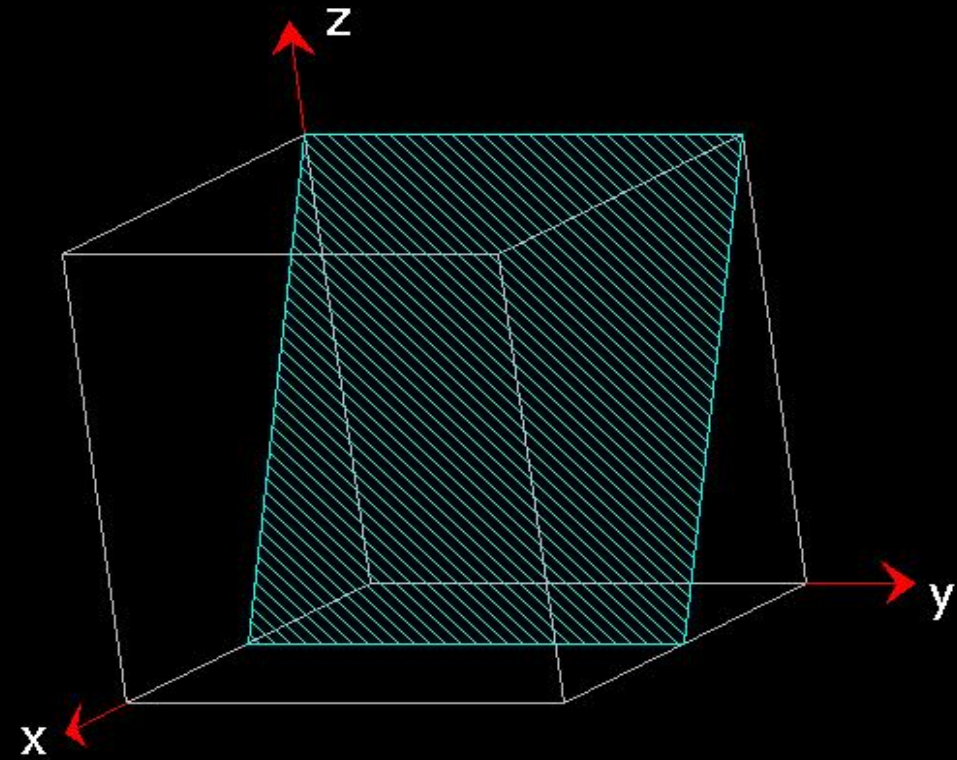
Planos cristalográficos : Exemplos



Planos cristalográficos : Exemplos

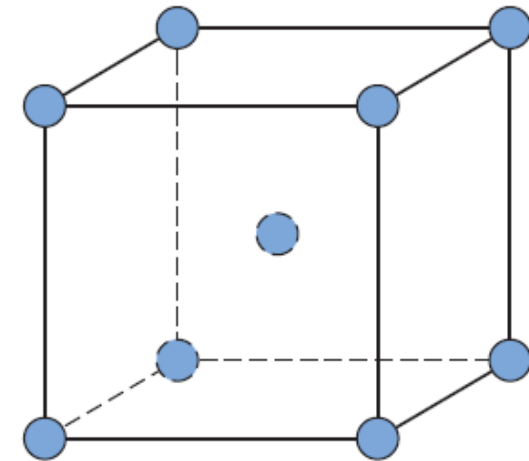
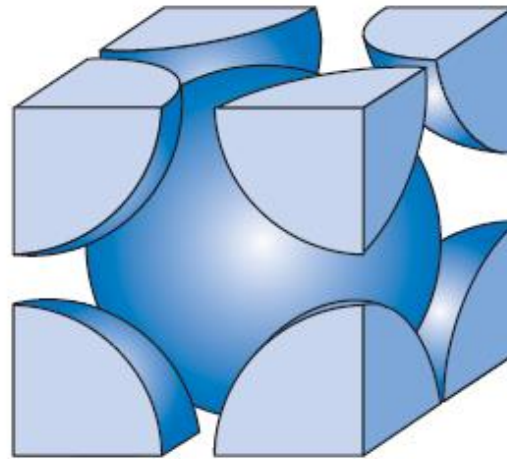
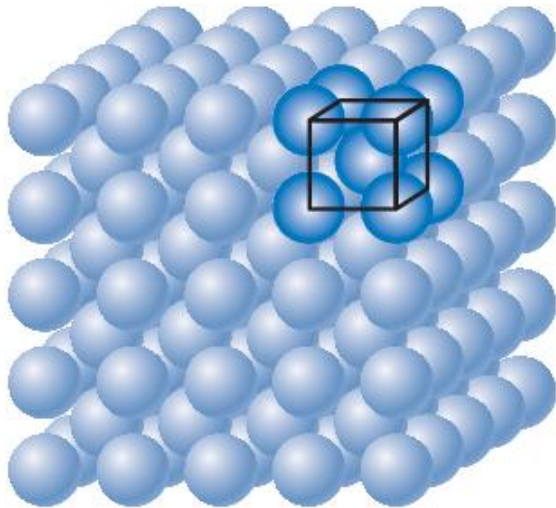


(011)



(201)

Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

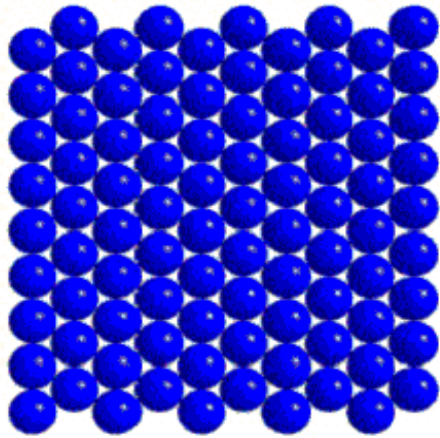


- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:
- O número de átomos por célula unitária é igual a 2.
- O **número de coordenação** é igual a 8.
- Exemplo de metais CCC: Fe- α , cromo, tungstênio, molibdênio.

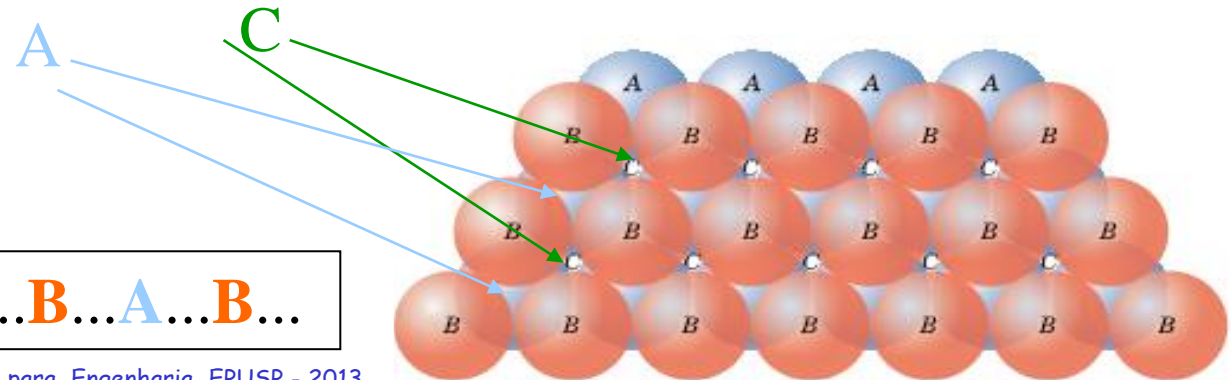
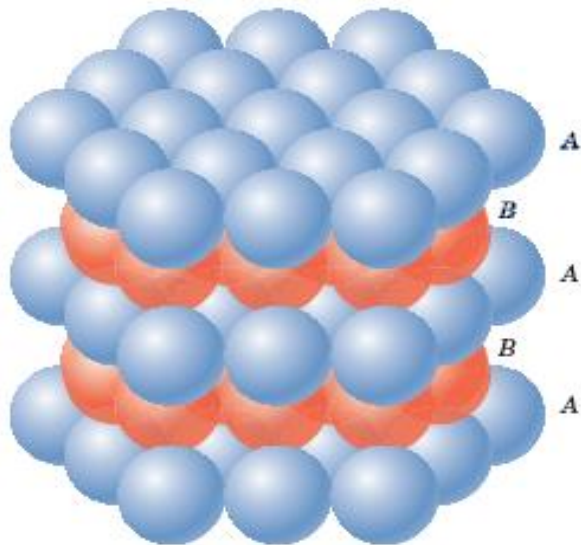
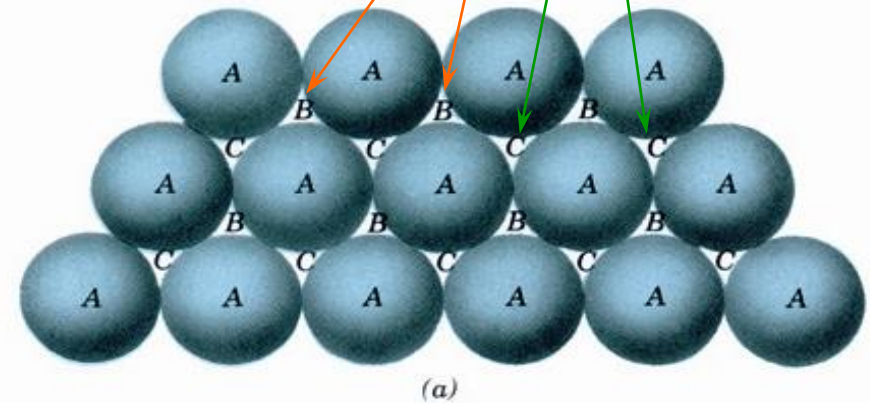
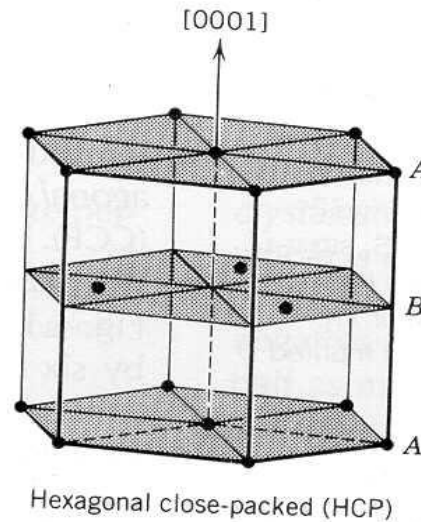
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

~ 4 ~ 2 ~

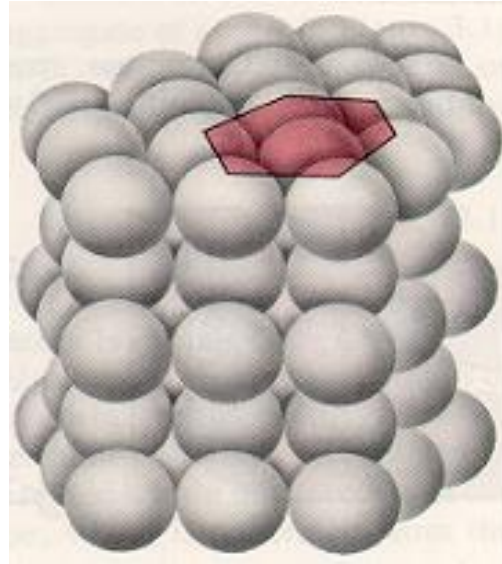
Estruturas Compactas : Empacotamento HC (HCP)



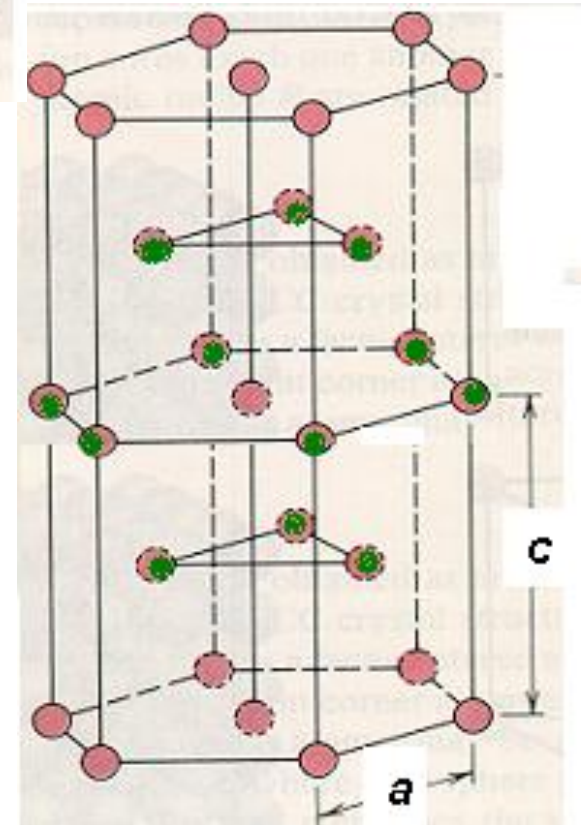
*Plano compacto formado por esferas rígidas (A).
Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.*



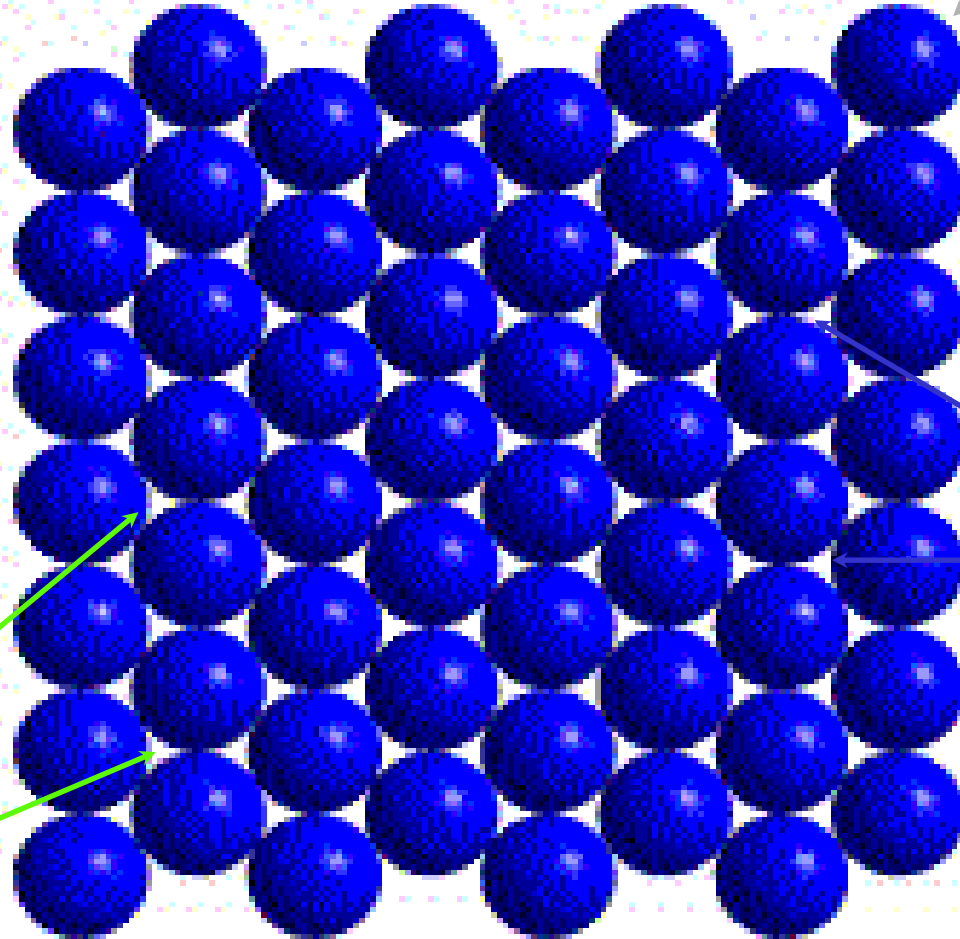
Hexagonal Compacta (HC)



- $c/a = 1,633$ (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.
- Exemplo de metais HC: cádmio, cobalto, zinco.



Hexagonal Compacta (HC)

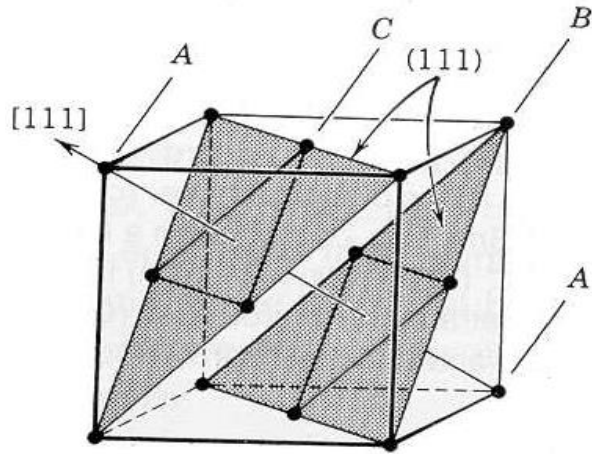
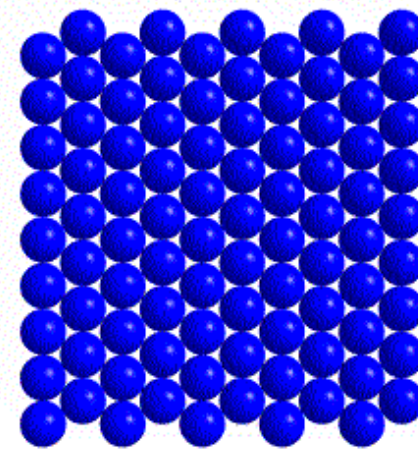


Posições A

Posições B

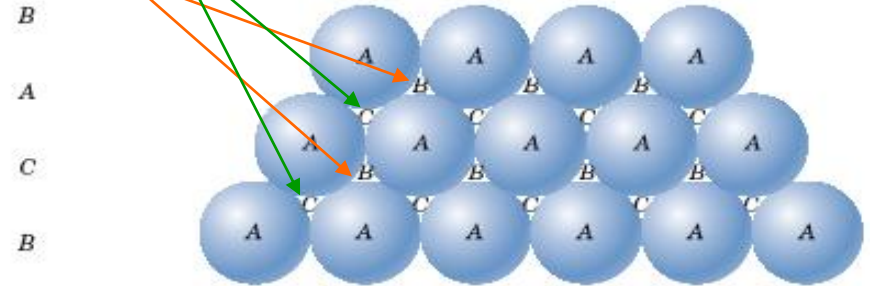
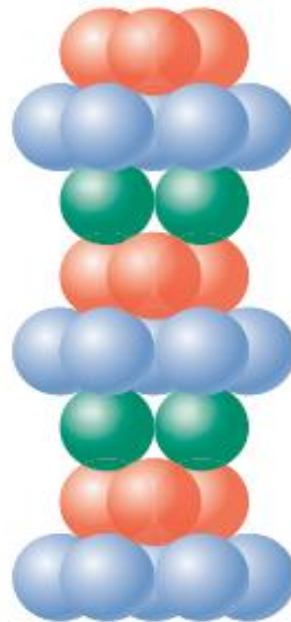
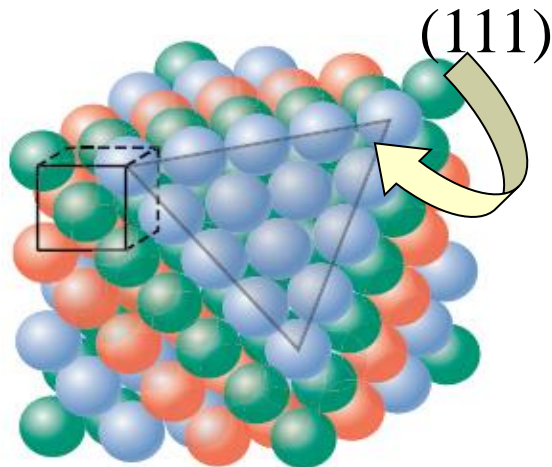
Posições C

Estruturas Compactas: Empacotamento CC (CFC)

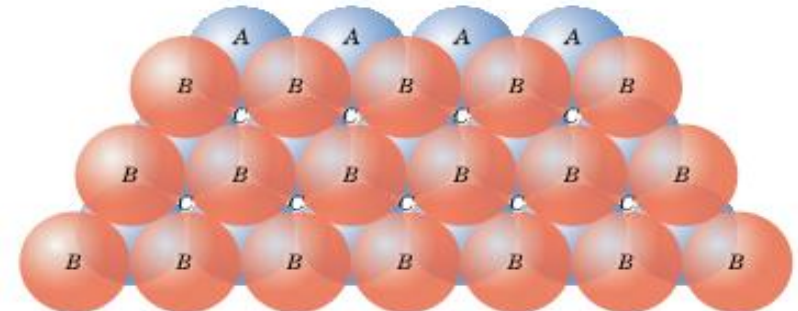


Cubic close-packed (CCP)

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



(a)

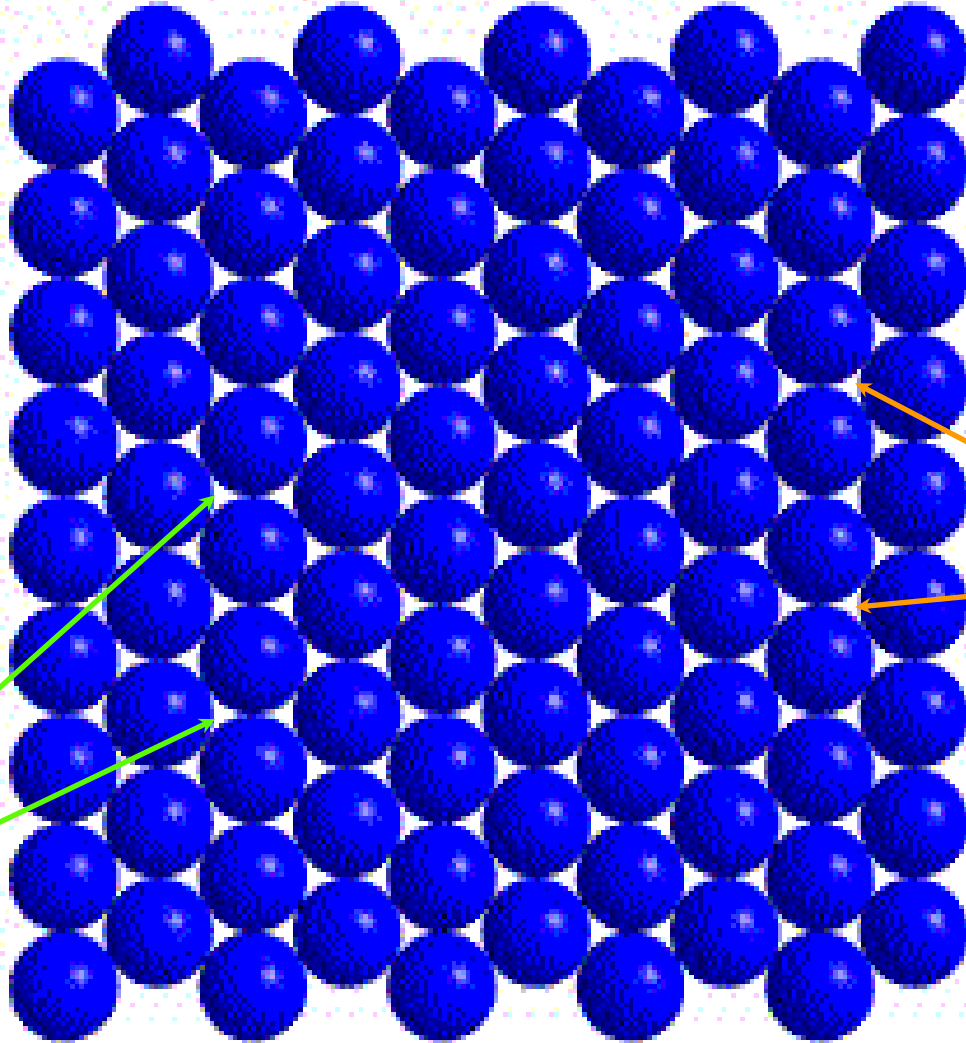


CFC

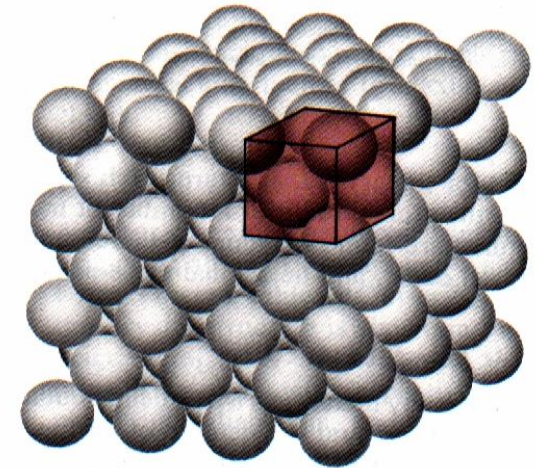
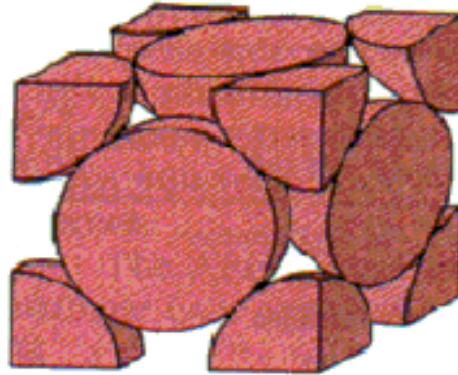
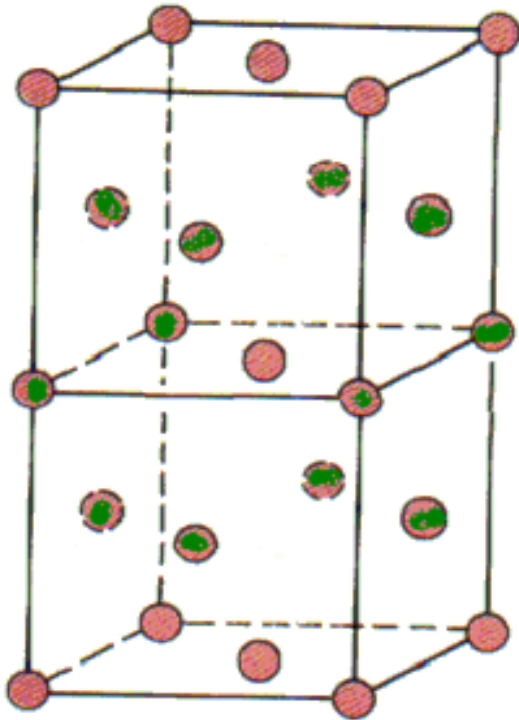
Posições A

Posições B

Posições C



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.

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)

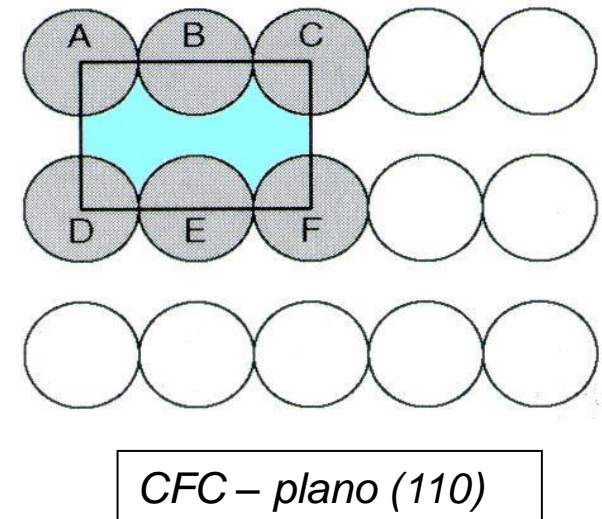
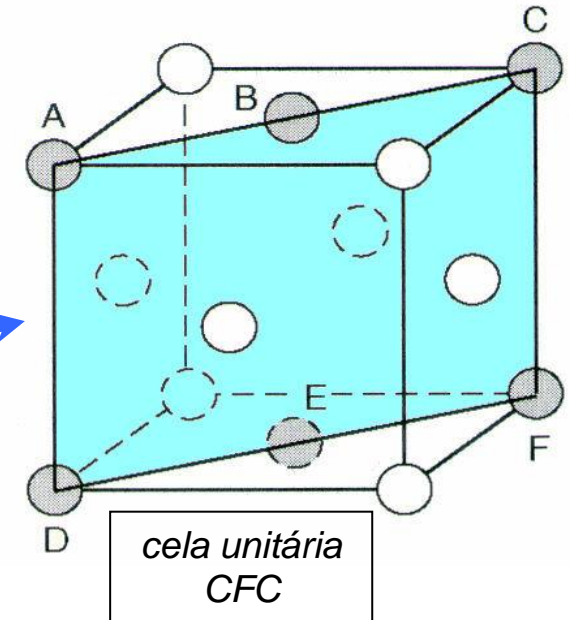
$$DP = \frac{\text{Área átomos no plano}}{\text{Área plano}} = \frac{A_C}{A_P}$$

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

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

Assim :

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



Densidade Atômica Linear (DL)

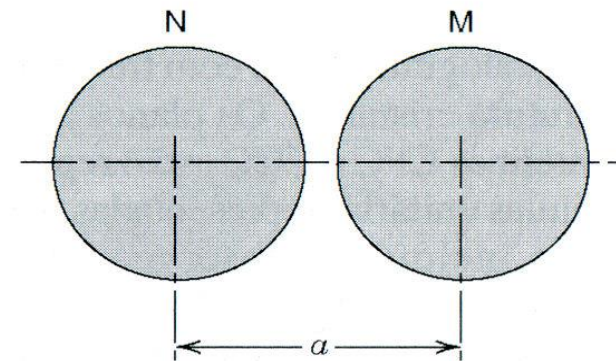
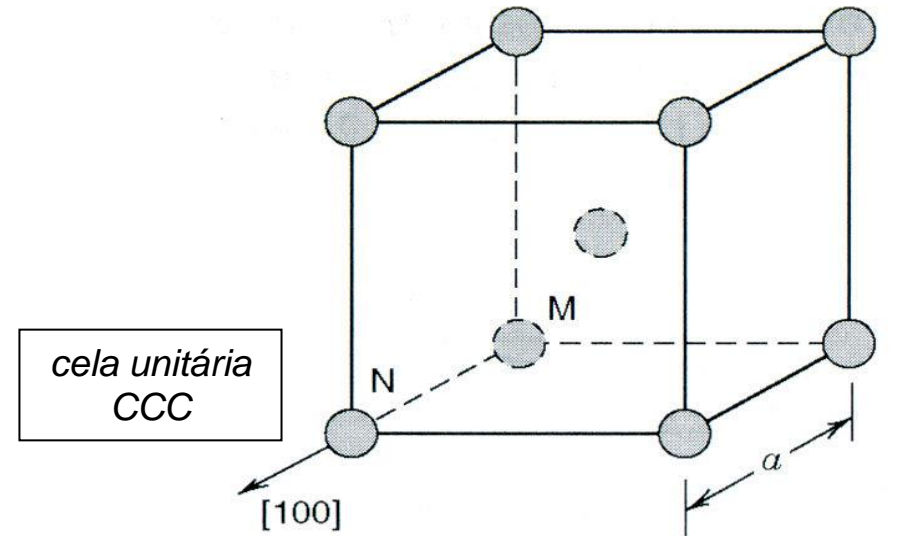
$$D_L = \frac{L_{\text{atomos}}}{L_{\text{linha}}} = \frac{L_A}{L_L}$$

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

$$L_A = 2R$$

Assim :

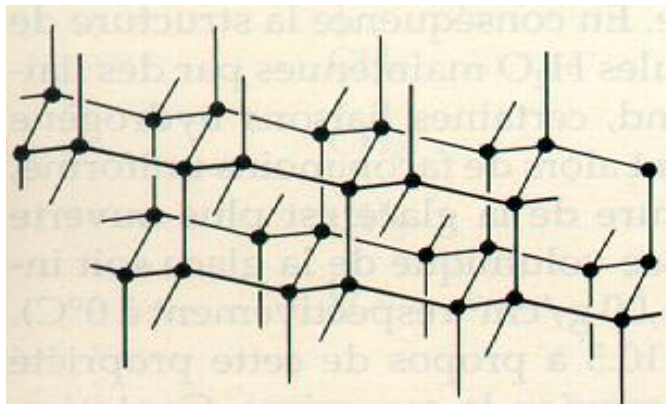
$$D_L = \frac{L_A}{L_C} = \frac{\sqrt{3}R}{2R} = 0,866$$



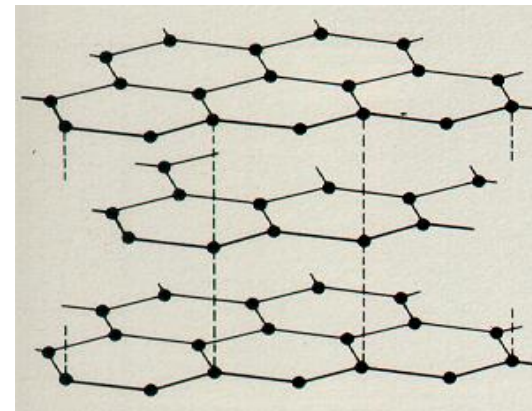
CCC – direção [100]

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.



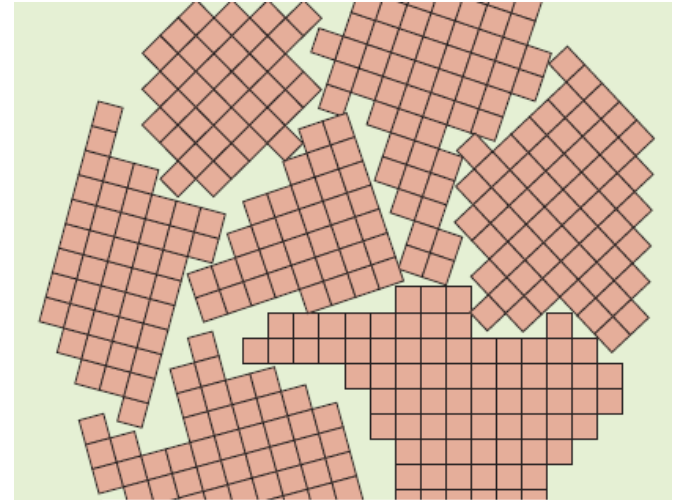
Diamante
Hibridização sp^3



Grafite
Hibridização sp^2

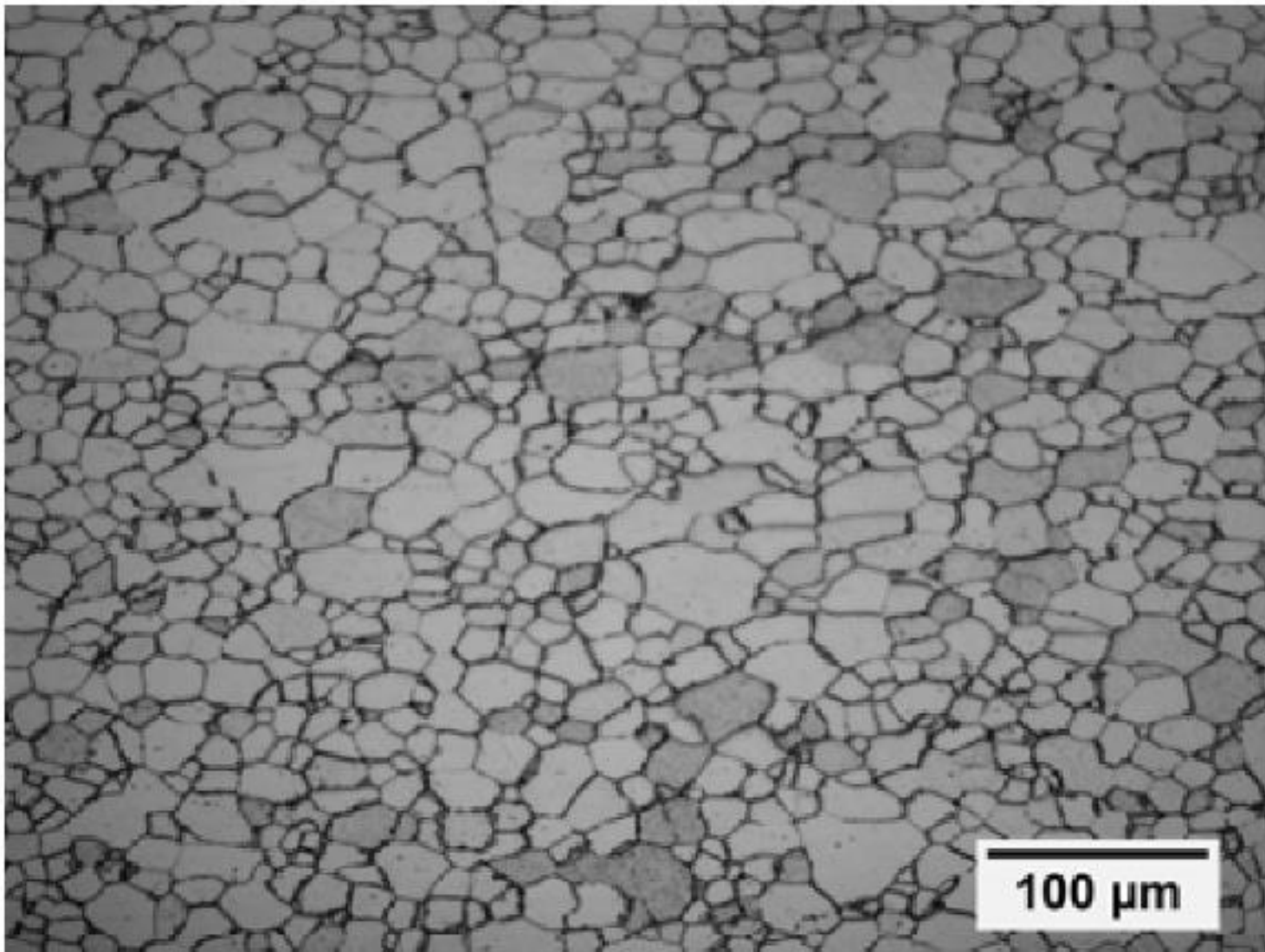
Materiais monocristalinos e policristalinos

- **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

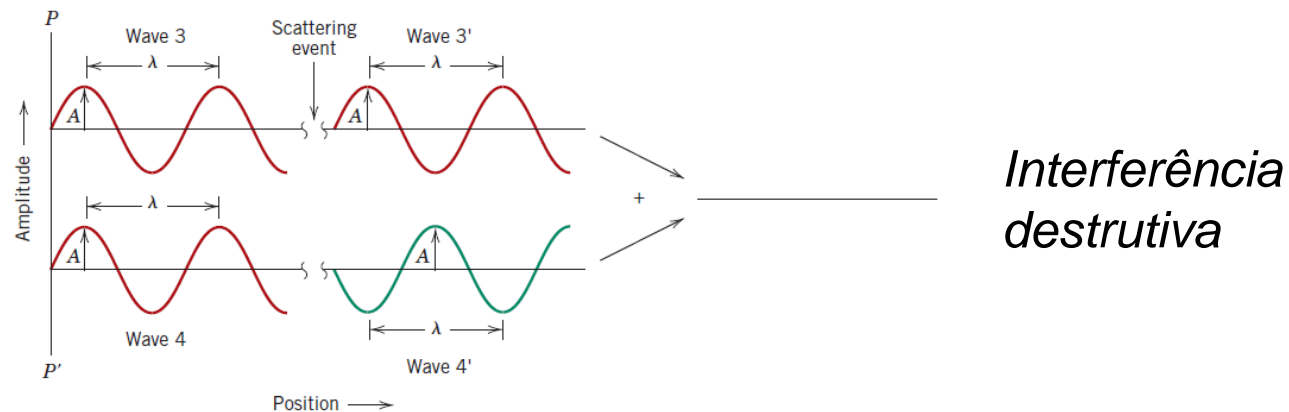
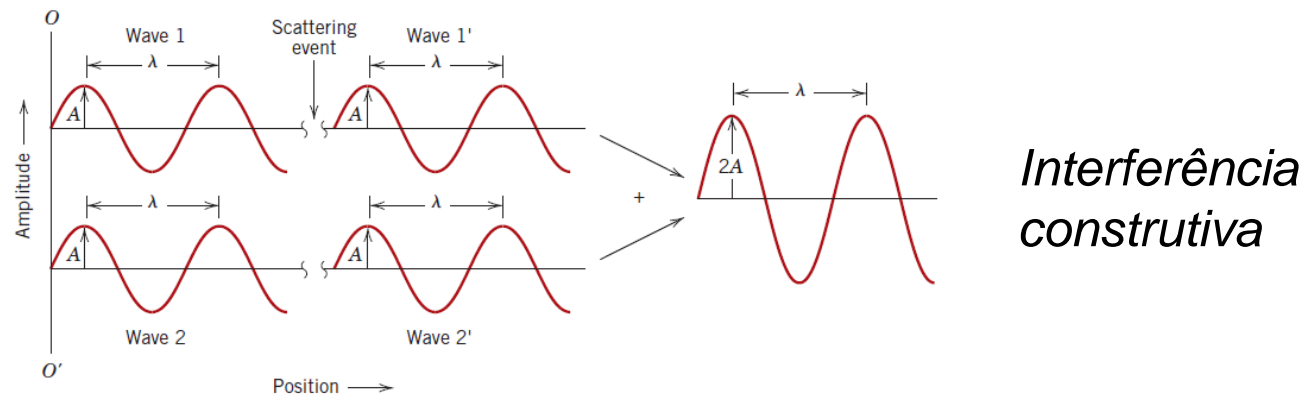
Os **CONTORNOS DE GRÃO** são regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.



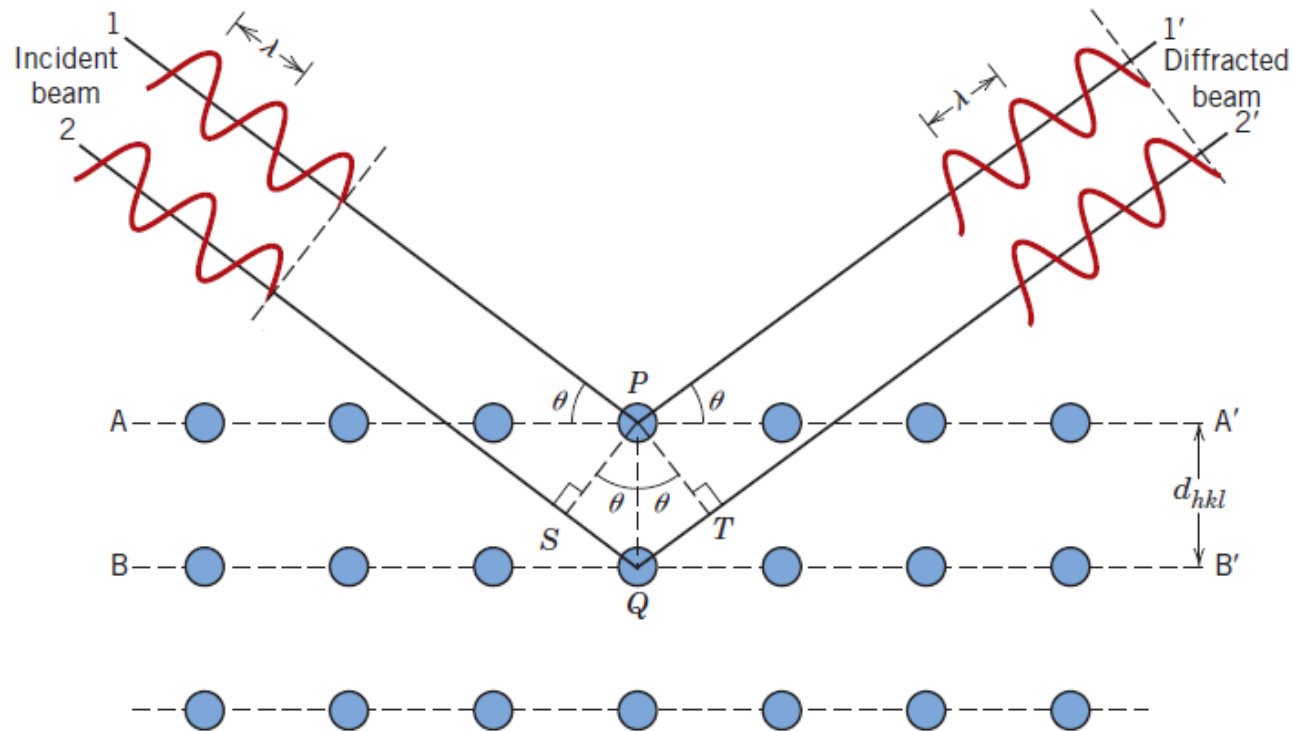
Microestrutura de aço para motor elétrico: somente cristais de ferro

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.



Difração de raios X



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

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

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

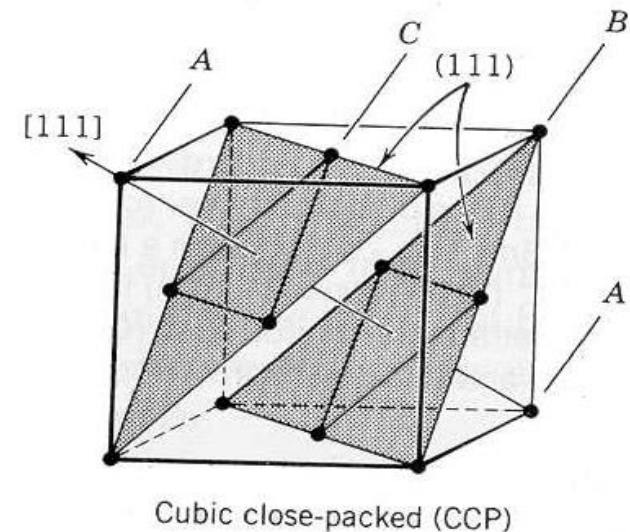
Distância interplanar

- Na lei de Bragg, d_{hkl} é a distância interplanar.
- Distância interplanar é a distância entre planos de mesmo índice, que são paralelos.

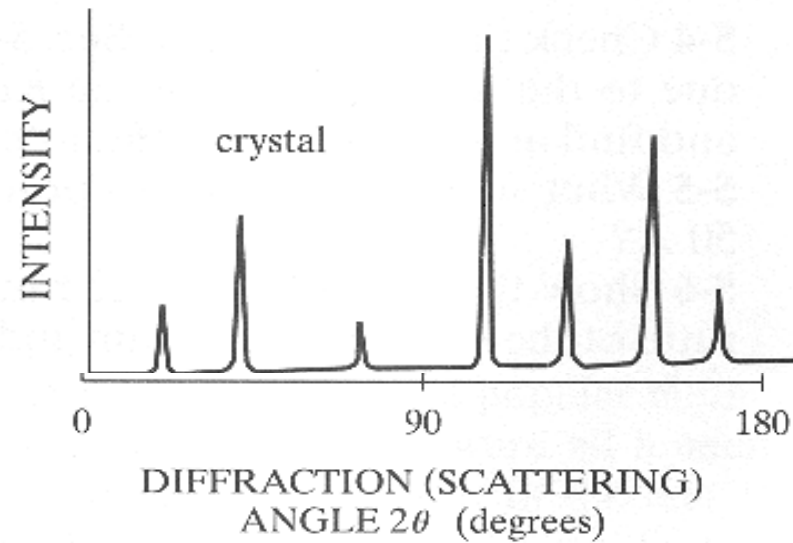
- $$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- Neste exemplo, a distância entre Os dois planos da família $\{111\}$ é

um terço da diagonal do cubo



$$d_{111} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$



Difratograma esquemático de um sólido cristalino.

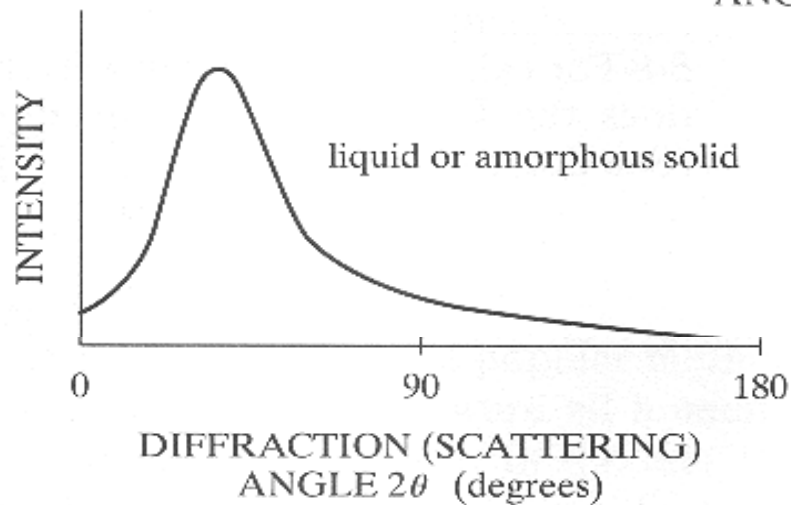


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um sólido amorfo ou para um líquido.

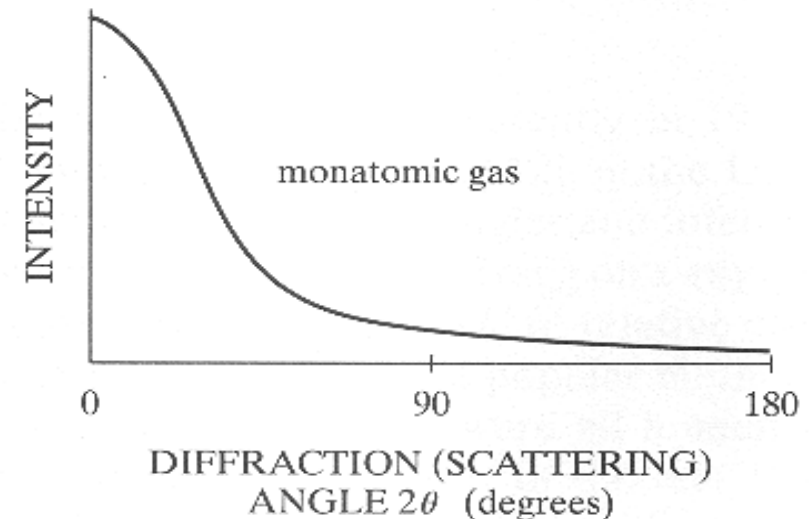


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um gás monoatômico.

Resumo

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

- 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.
 - Capítulo 3 : itens 3-9 a 3-18