



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

# **Unidade 4**

## **ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS**

**PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais**  
**1º semestre de 2020**

A photograph of a person standing in a cave filled with large, translucent, white crystal structures. The person is wearing a blue shirt, khaki pants, and a green helmet. The crystals are massive and have a jagged, crystalline appearance. The lighting is bright, highlighting the translucency of the crystals.

## Conceitos Iniciais

*Foto: <https://www.sciencephoto.com/media/175171/view/cave-of-crystals-naica-mine-mexico>*

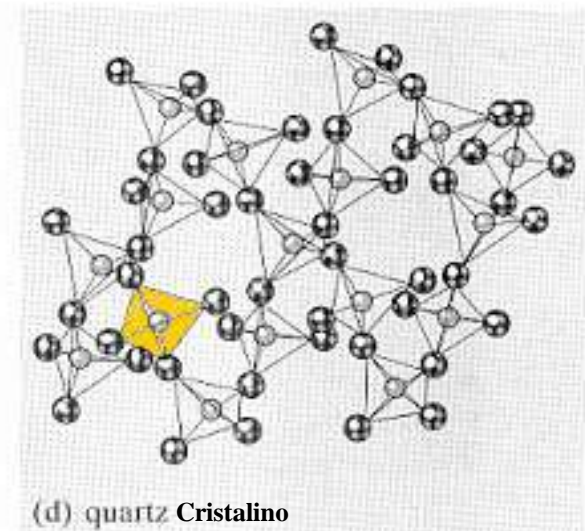
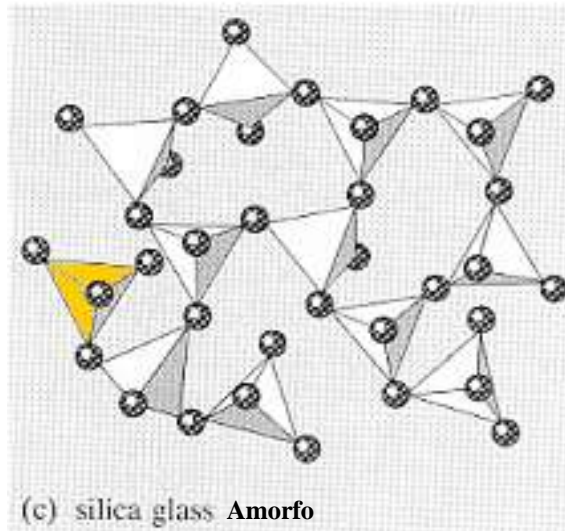
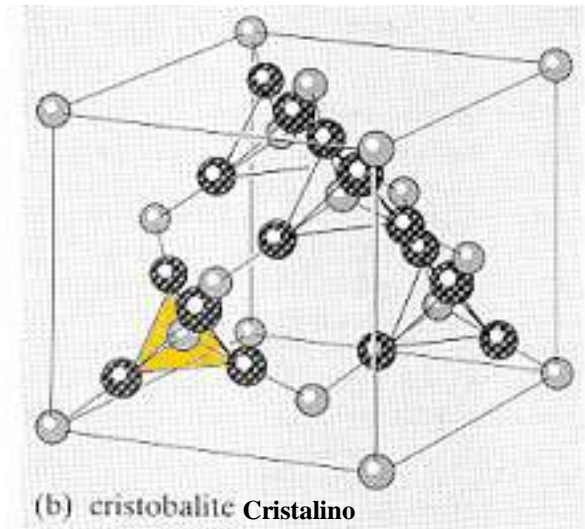
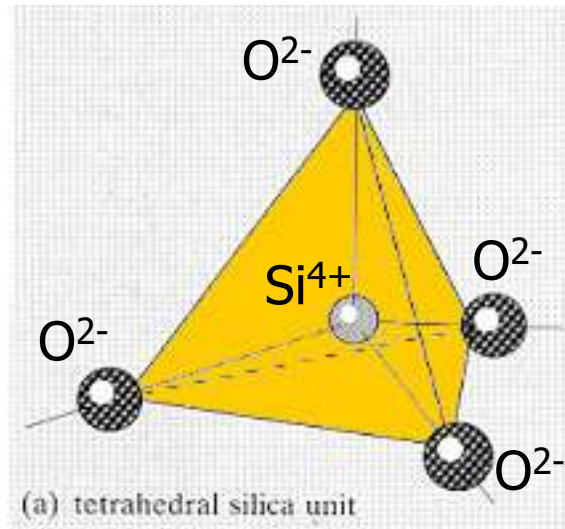
## Sólidos cristalinos e amorfos

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

- **CRISTALINOS:** sólidos compostos por espécies químicas (*átomos, moléculas ou íons*) arranjadas de uma forma periódica em três dimensões (*possuem simetria translacional*).
  - As posições ocupadas seguem uma ordem que se repete para muitas distâncias atômicas (*em longo alcance*).
- **AMORFOS:** sólidos compostos por espécies químicas (*átomos, moléculas ou íons*) que não apresentam ordem em longo alcance (*não possuem simetria translacional*) .
  - Podem apresentar ordenação de curto alcance (*poucas distâncias atômicas*). 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.

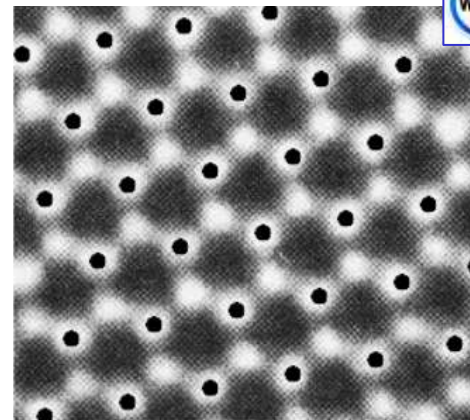
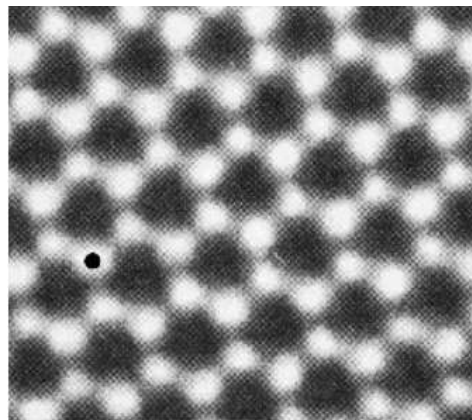


Estruturas do  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício ou sílica).

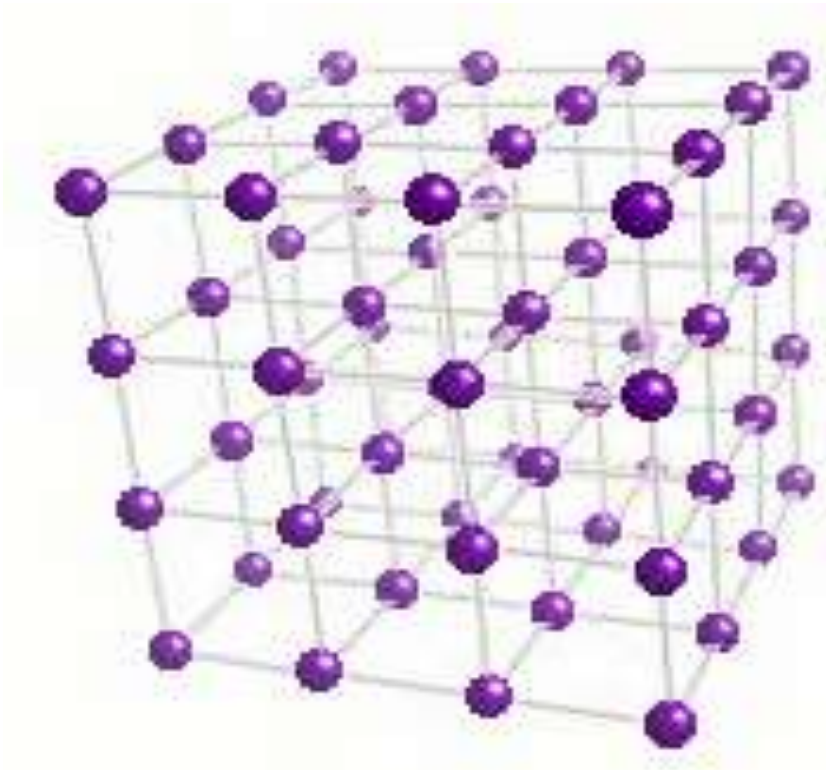


# RETICULADO CRISTALINO

- **MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS:** os átomos ou íons são representados como esferas de diâmetro fixo.
- **RETICULADO CRISTALINO** ( "*LATTICE*" ): 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.

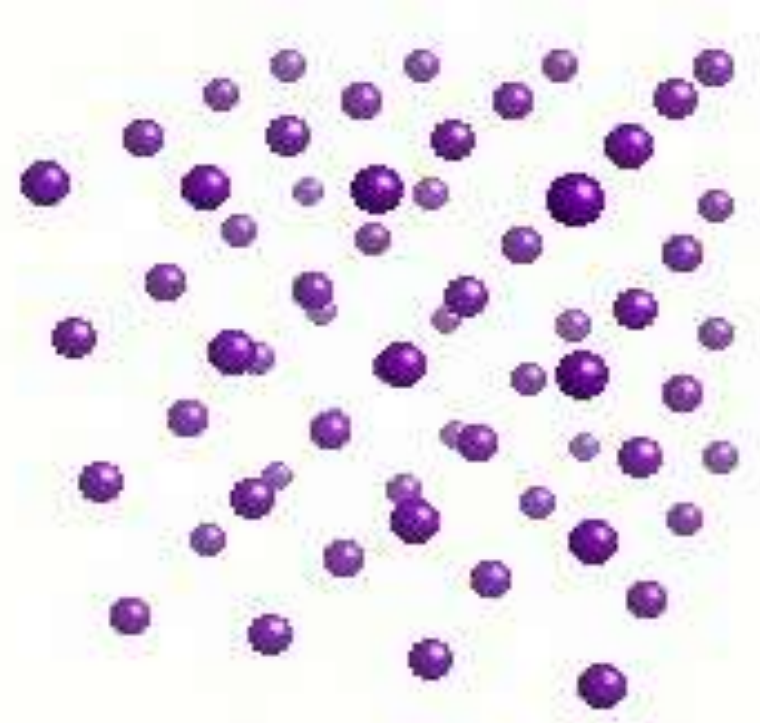


# RETICULADO CRISTALINO e ESTRUTURA CRISTALINA



## RETICULADO CRISTALINO

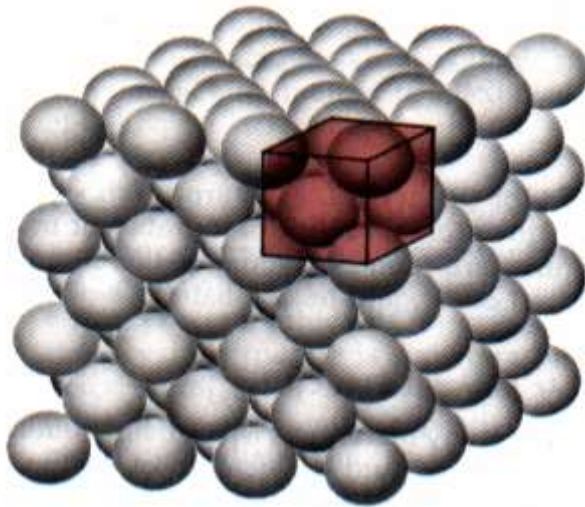
Conjunto de **pontos** (que podem corresponder a átomos ou grupos de átomos) que se repetem no espaço tridimensional com uma dada periodicidade, nos quais a vizinhança de cada ponto é a mesma → “**reticulado cristalino**” é um conceito matemático



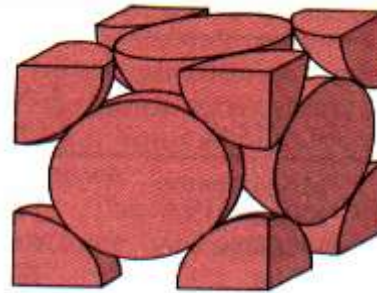
## ESTRUTURA CRISTALINA

Sólido cristalino, apresentando uma **estrutura** determinada, na qual os átomos são representados por esferas rígidas → a estrutura cristalina é composta por átomos → “**estrutura**” é um conceito ligado a uma realidade física

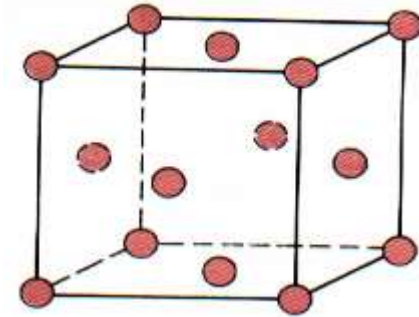
# Célula Unitária



*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 um reticulado cristalino e, conseqüentemente, 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.

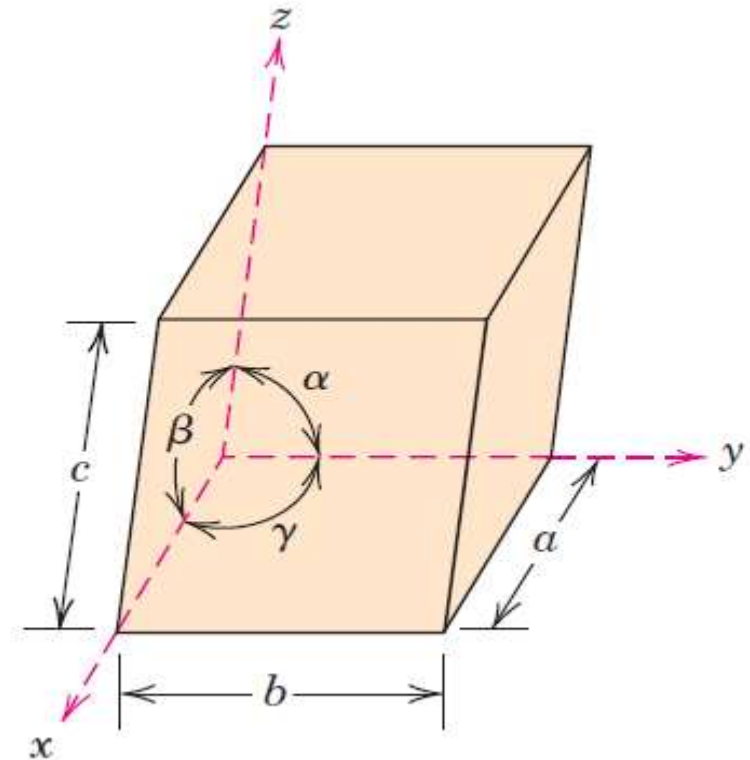
## Parâmetros de rede

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**, **c**) e os três ângulos entre as arestas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Esses parâmetros são chamados

**PARÂMETROS DE REDE.**

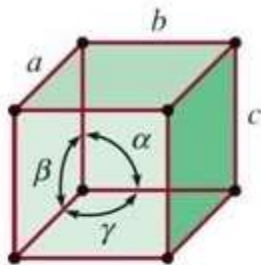




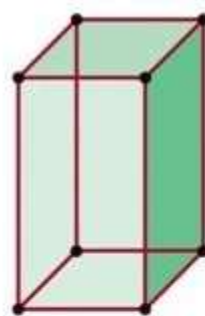
# Sistemas Cristalinos

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

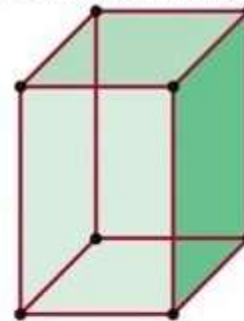
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



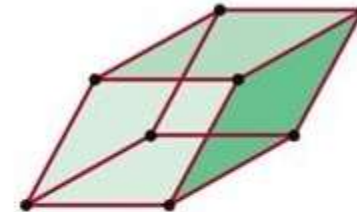
Simple cubic  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



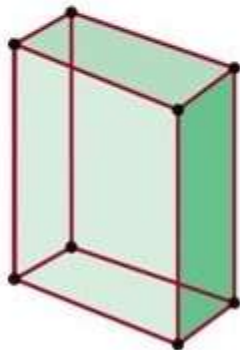
Tetragonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



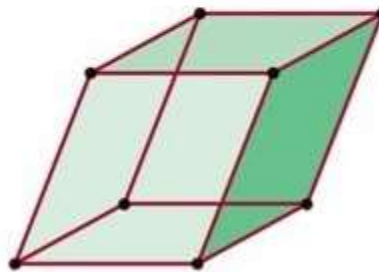
Orthorhombic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



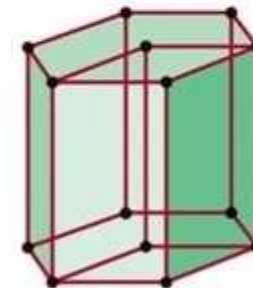
Rhombohedral  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



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



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



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

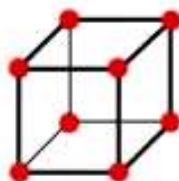
Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita por um dos **14 RETICULADOS DE BRAVAIS**



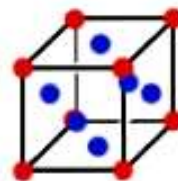
Auguste Bravais  
Cientista Francês  
1811-1863



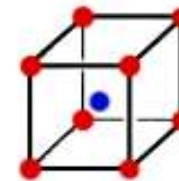
...para saber mais...



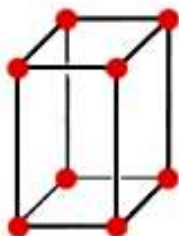
Simple  
cubic



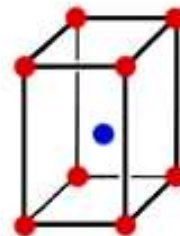
Face-centered  
cubic



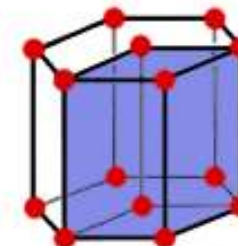
Body-centered  
cubic



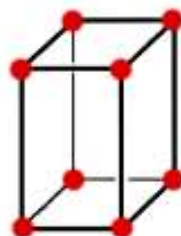
Simple  
tetragonal



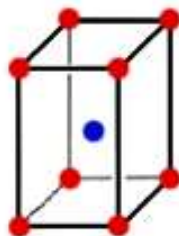
Body-centered  
tetragonal



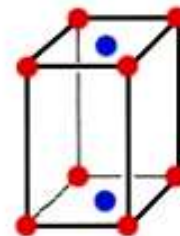
Hexagonal



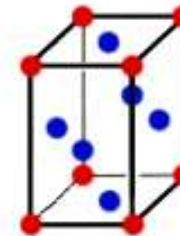
Simple  
orthorhombic



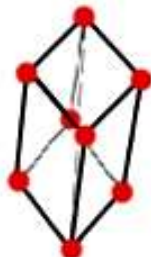
Body-centered  
orthorhombic



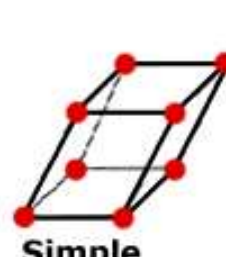
Base-centered  
orthorhombic



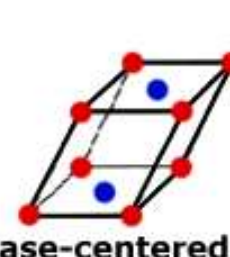
Face-centered  
orthorhombic



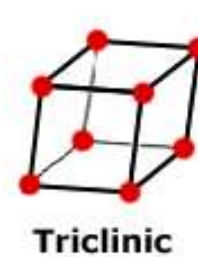
Rhombohedral



Simple  
Monoclinic



Base-centered  
monoclinic



Triclinic



Índices de Miller

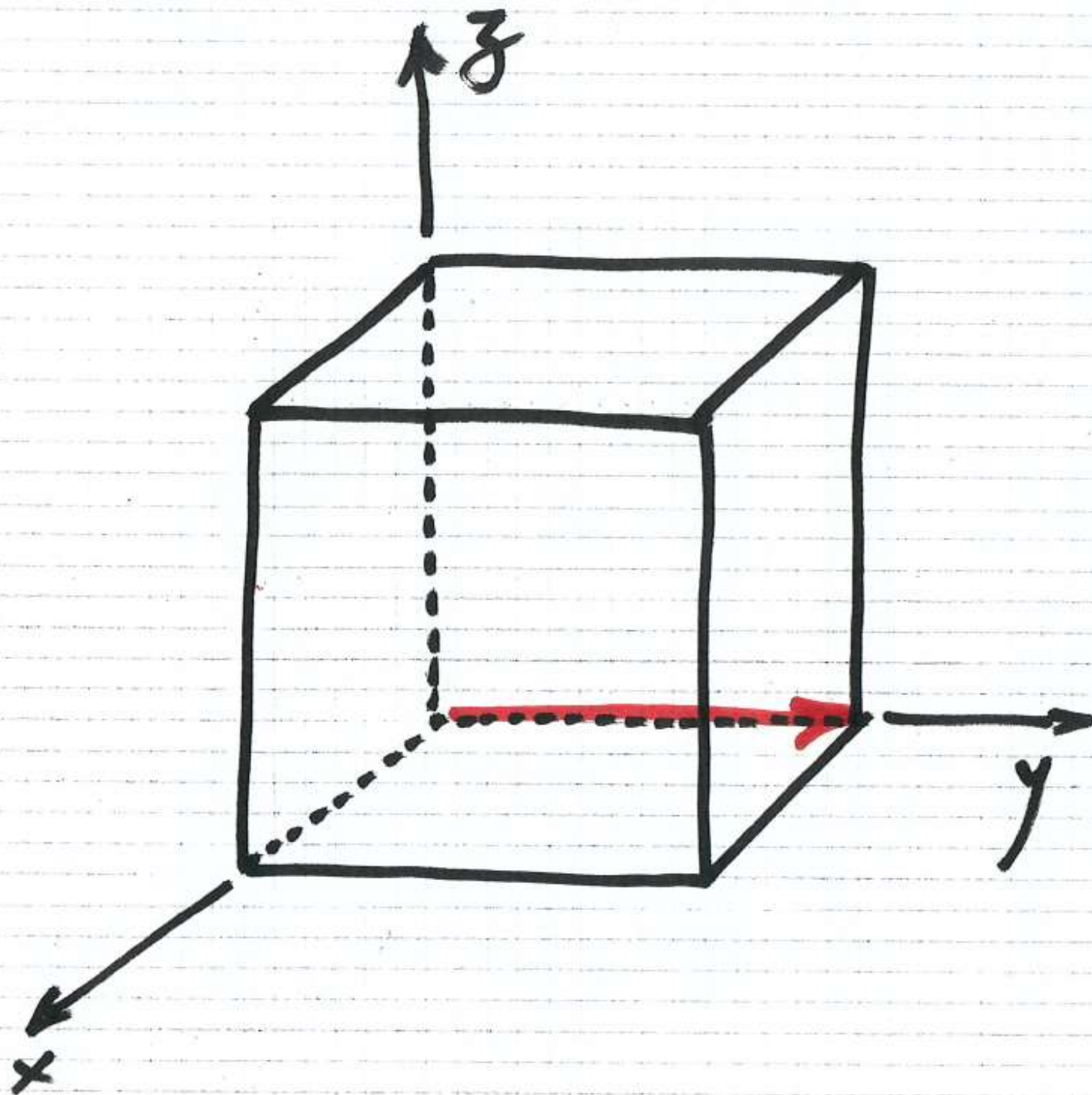
# Índices de Miller: Direções Cristalográficas

- **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]**

## PARA QUE INDEXAR DIREÇÕES ??

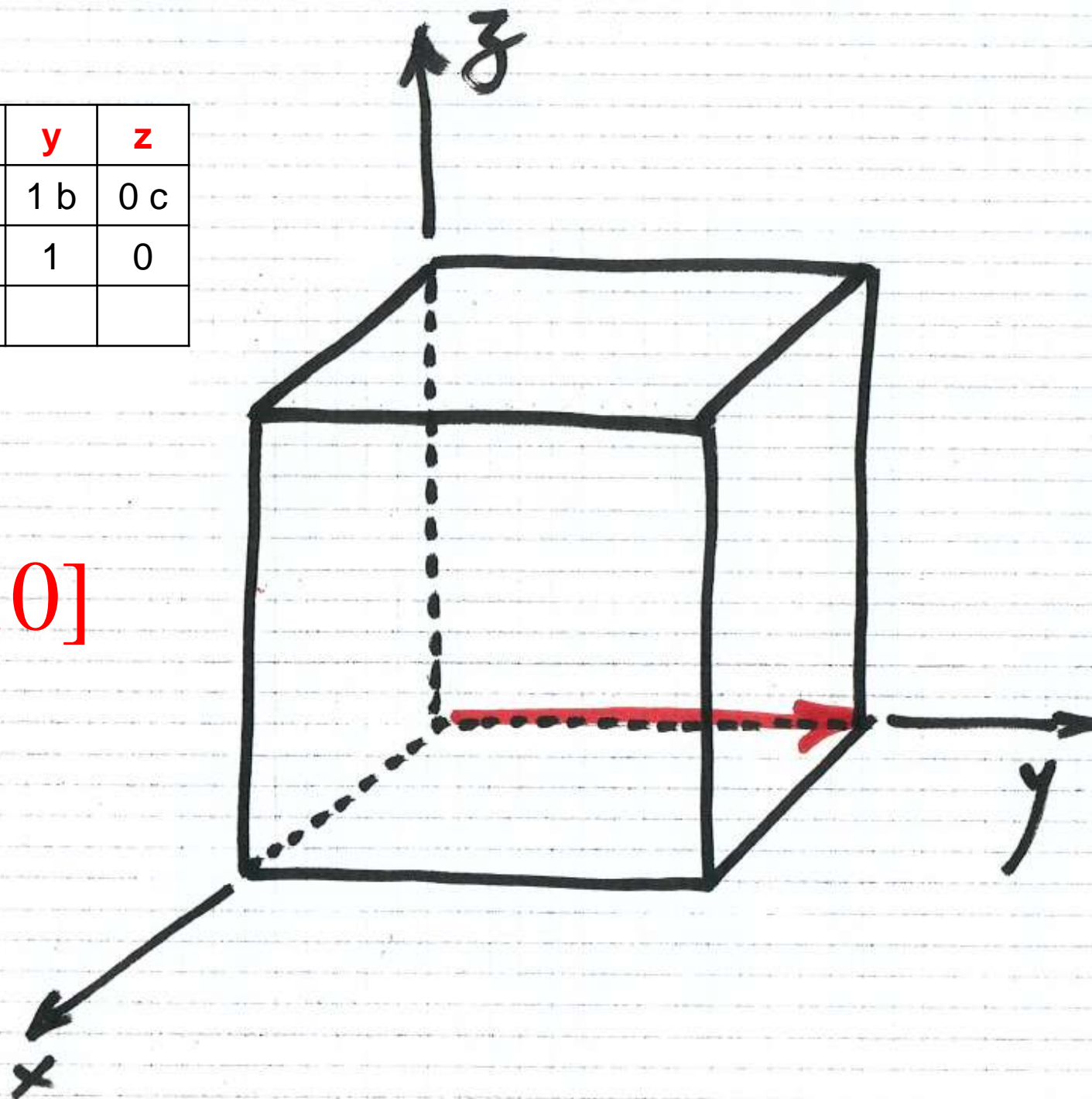
...por várias razões, mas para citar um exemplo: para determinar propriedades (por exemplo, propriedades mecânicas, elétrica ou ópticas) em materiais anisotrópicos (que não tem as mesmas propriedades em todas as direções) → os valores determinados dependerão da direção em que foram medidos. Portanto, é interessante especificar as direções em uma estrutura cristalina de modo único, não ambíguo.



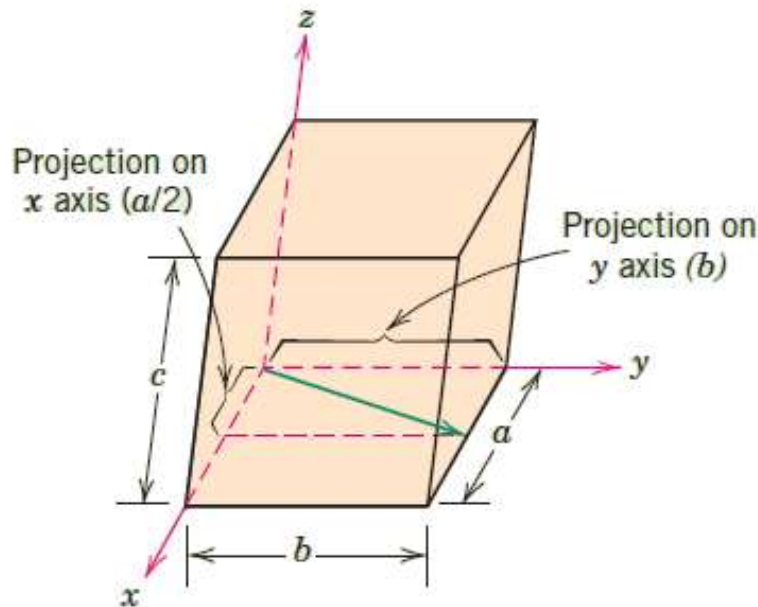


	x	y	z
	0 a	1 b	0 c
	0	1	0

[010]



## Direções cristalográficas : exemplo



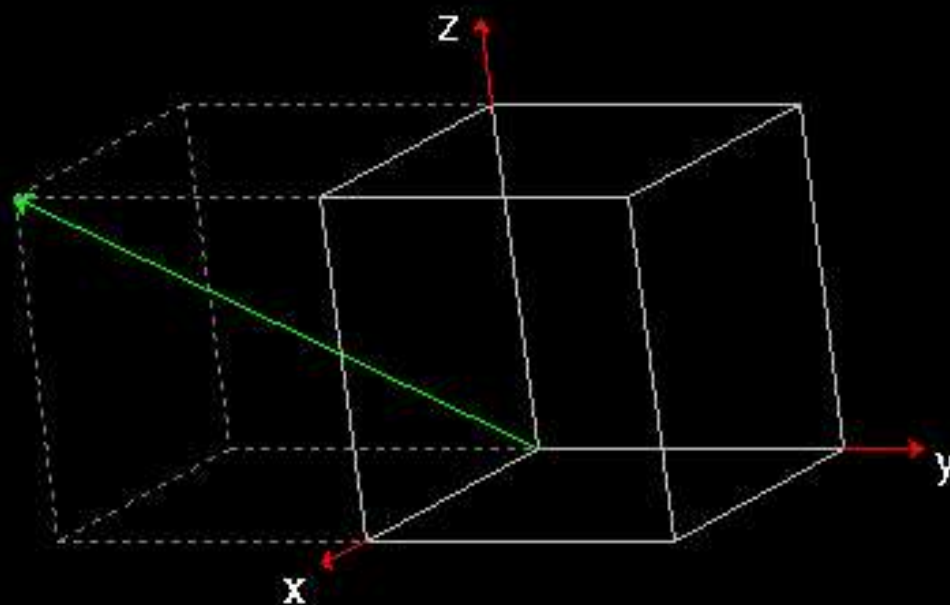
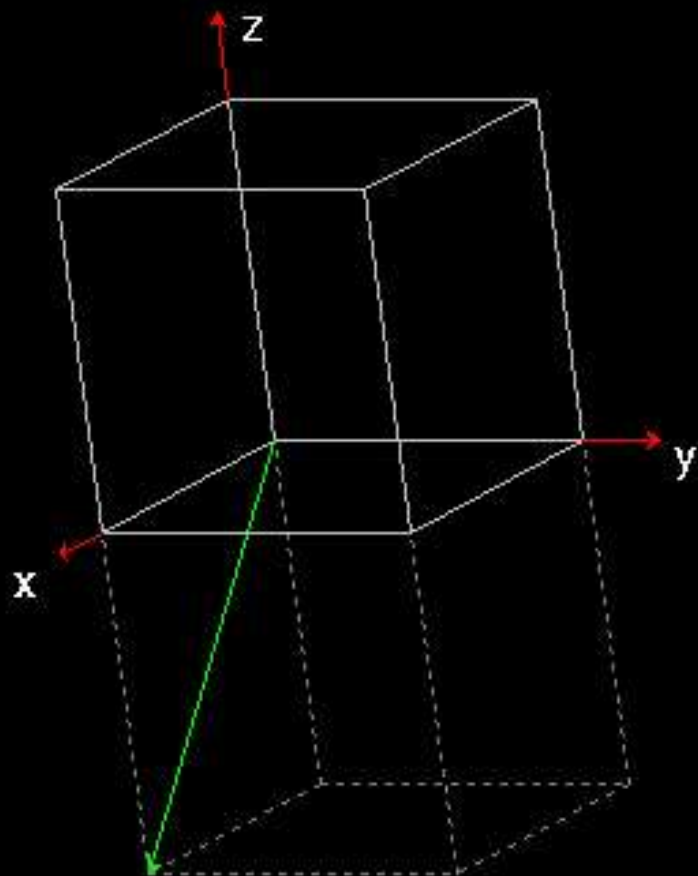
	x	y	z
projeções	$\frac{1}{2}a$	$1b$	$0c$
projeções em termos de a,b e c	$\frac{1}{2}$	1	0
redução a mínimos inteiros	1	2	0
notação	[120]		

**FAMÍLIA DE DIREÇÕES:** conjunto de direções equivalentes, ou seja, conjunto de direções que possuem o mesmo espaçamento atômico no interior da cela unitária.

Famílias de direções são representadas por **< uvw >**.

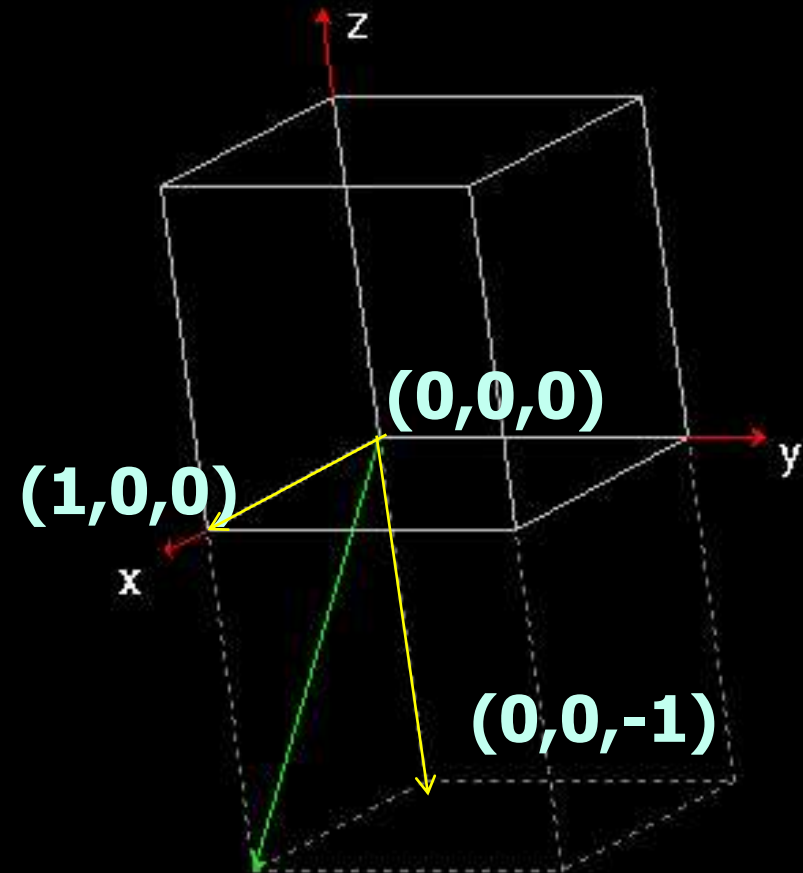
Por exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família <100> é composta pelas direções [100], [010], [001], [ $\bar{1}$  00], [0  $\bar{1}$  0] e [00  $\bar{1}$ ].

## DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS

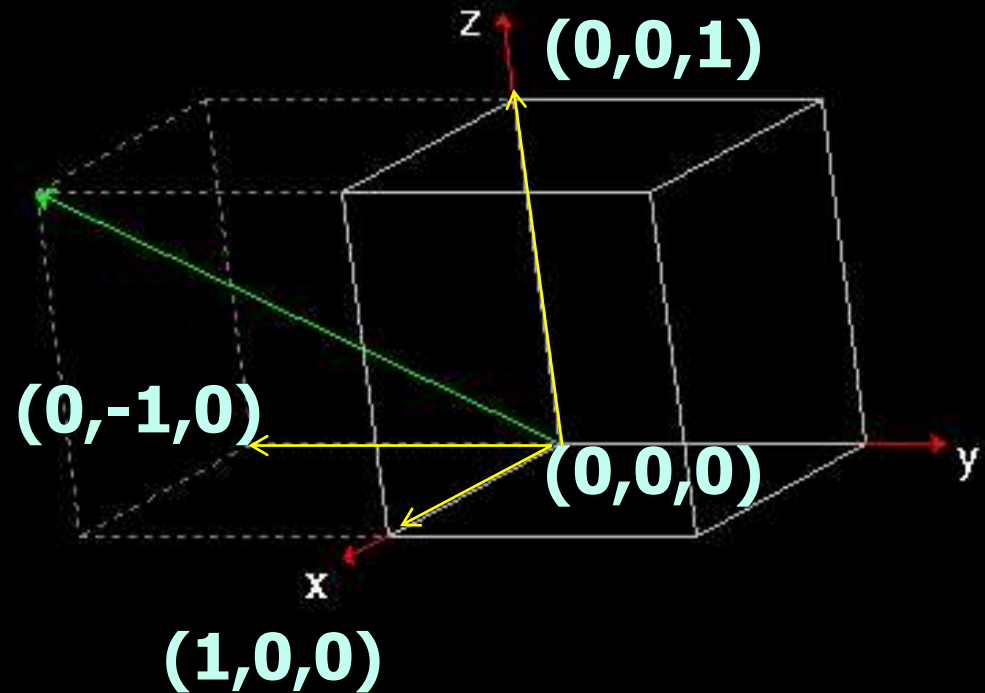




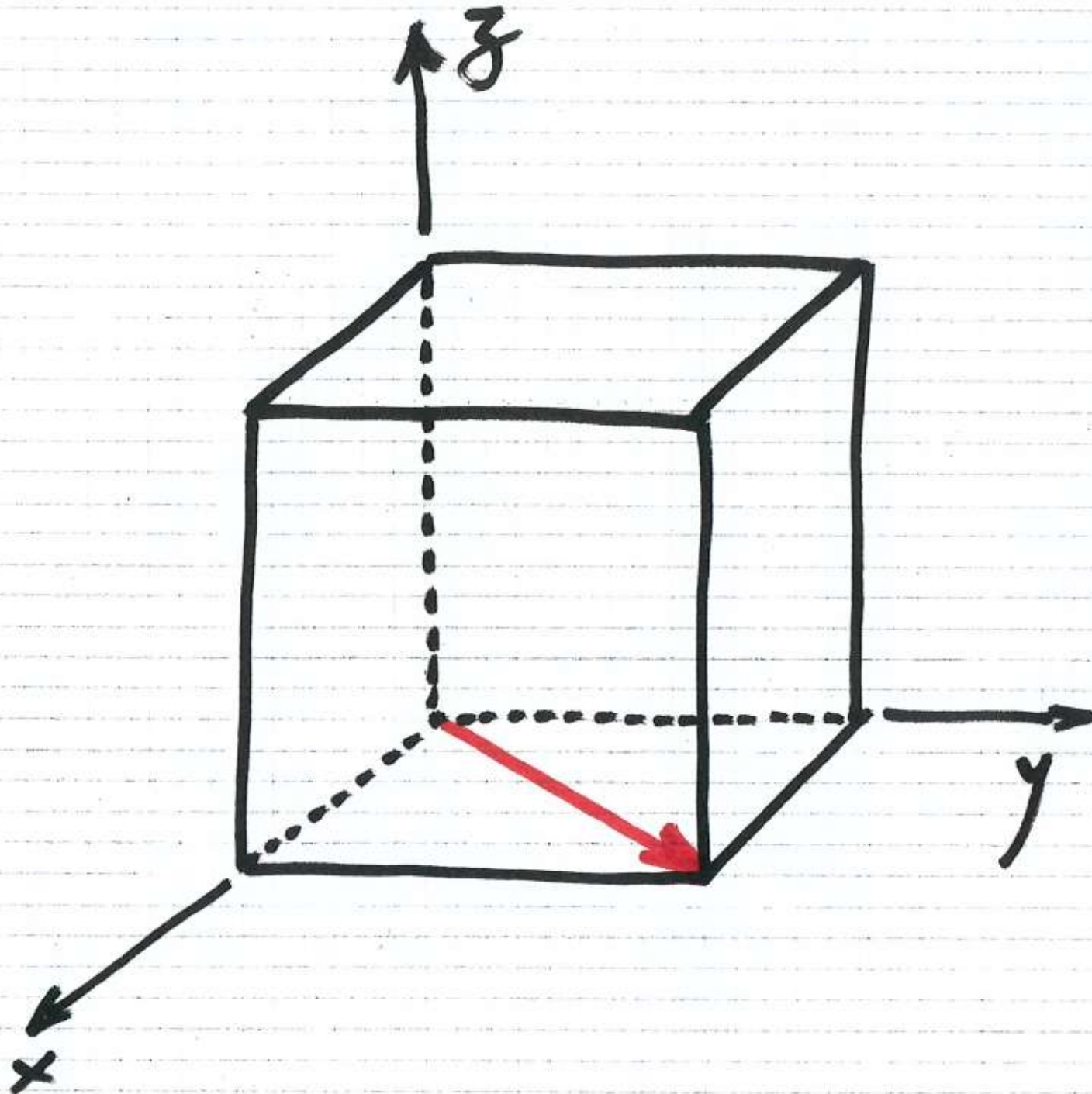
# DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



$[10\bar{1}]$

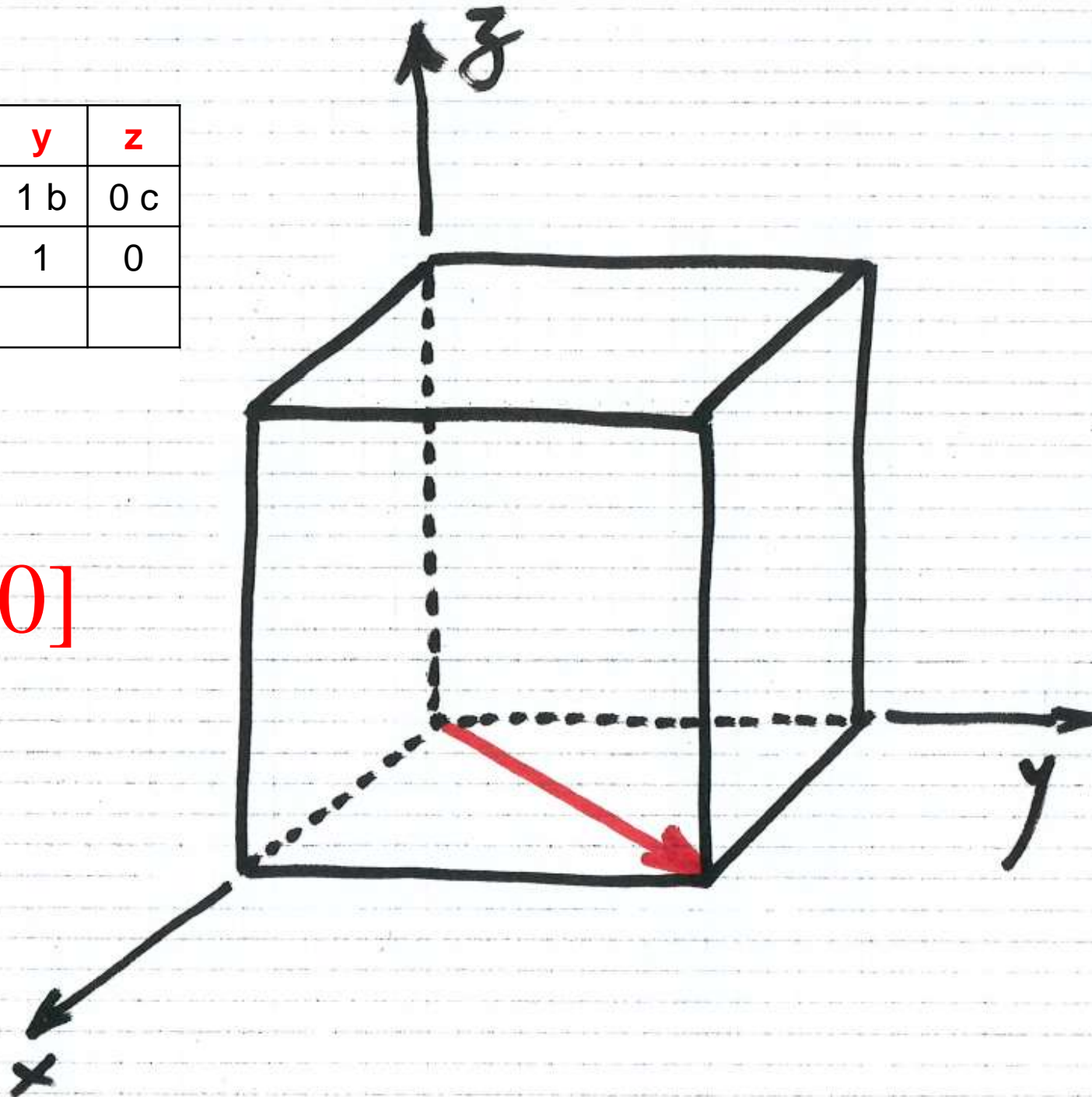


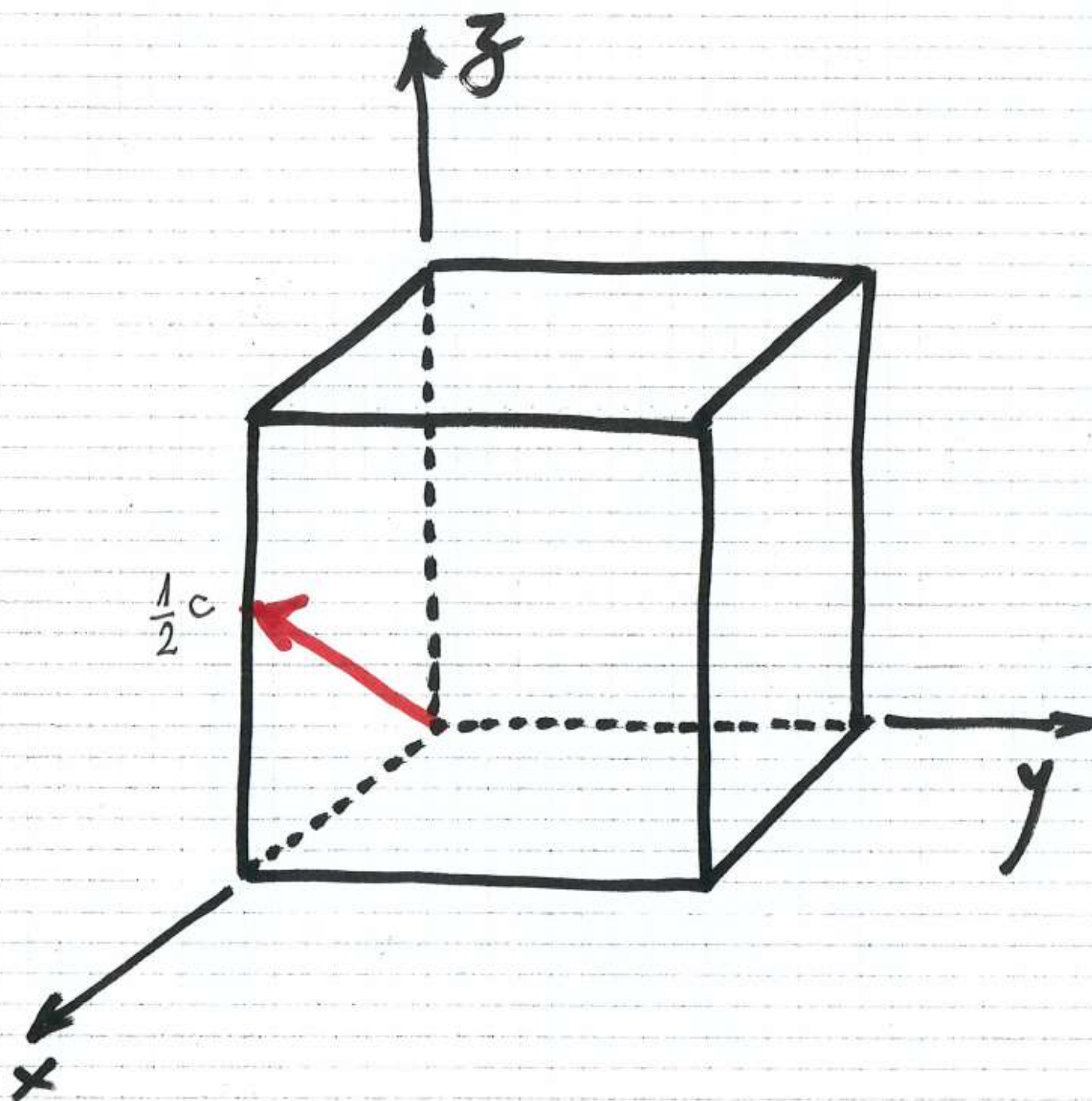
$[1\bar{1}1]$



	x	y	z
	1 a	1 b	0 c
	1	1	0

[110]

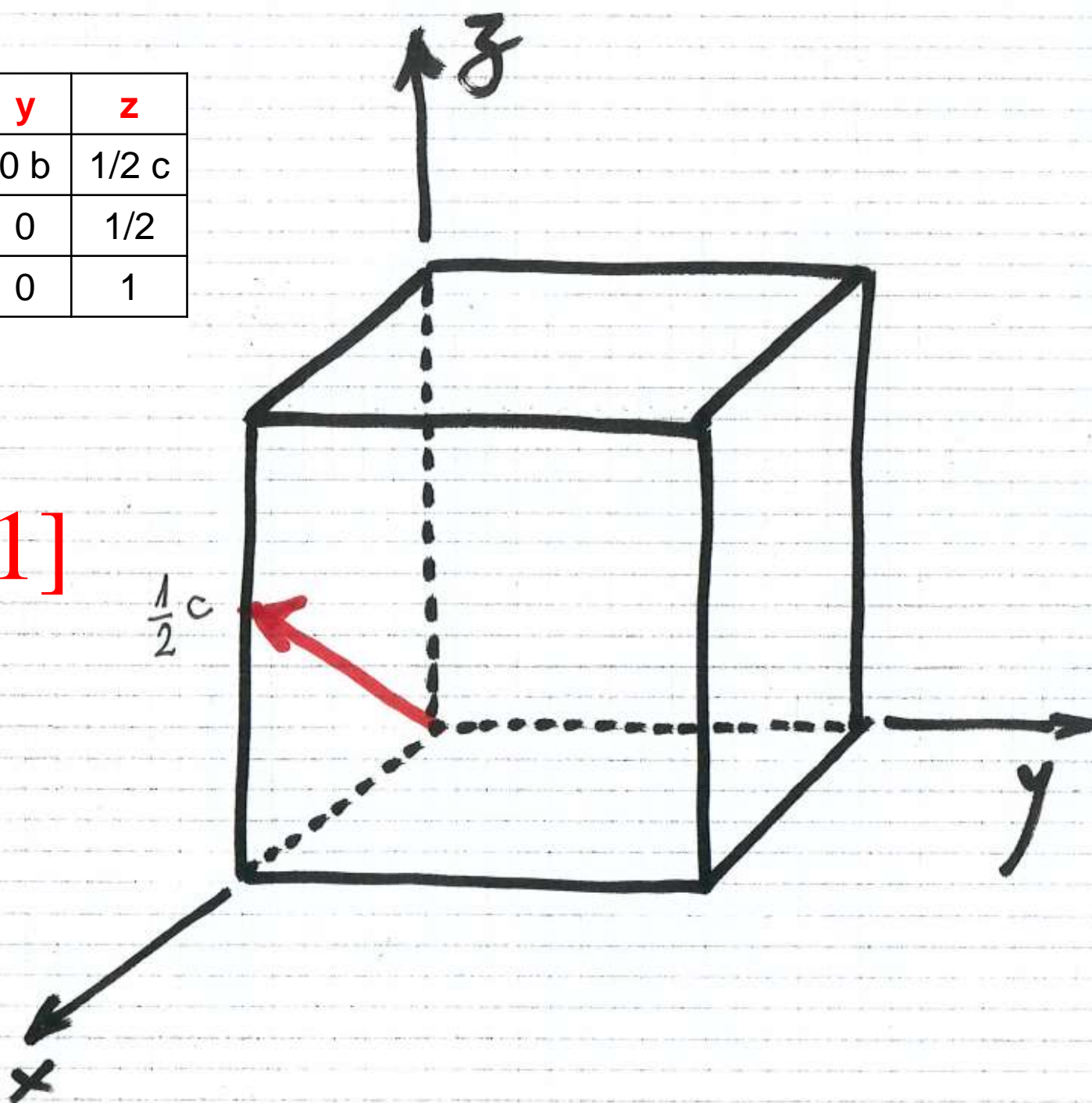


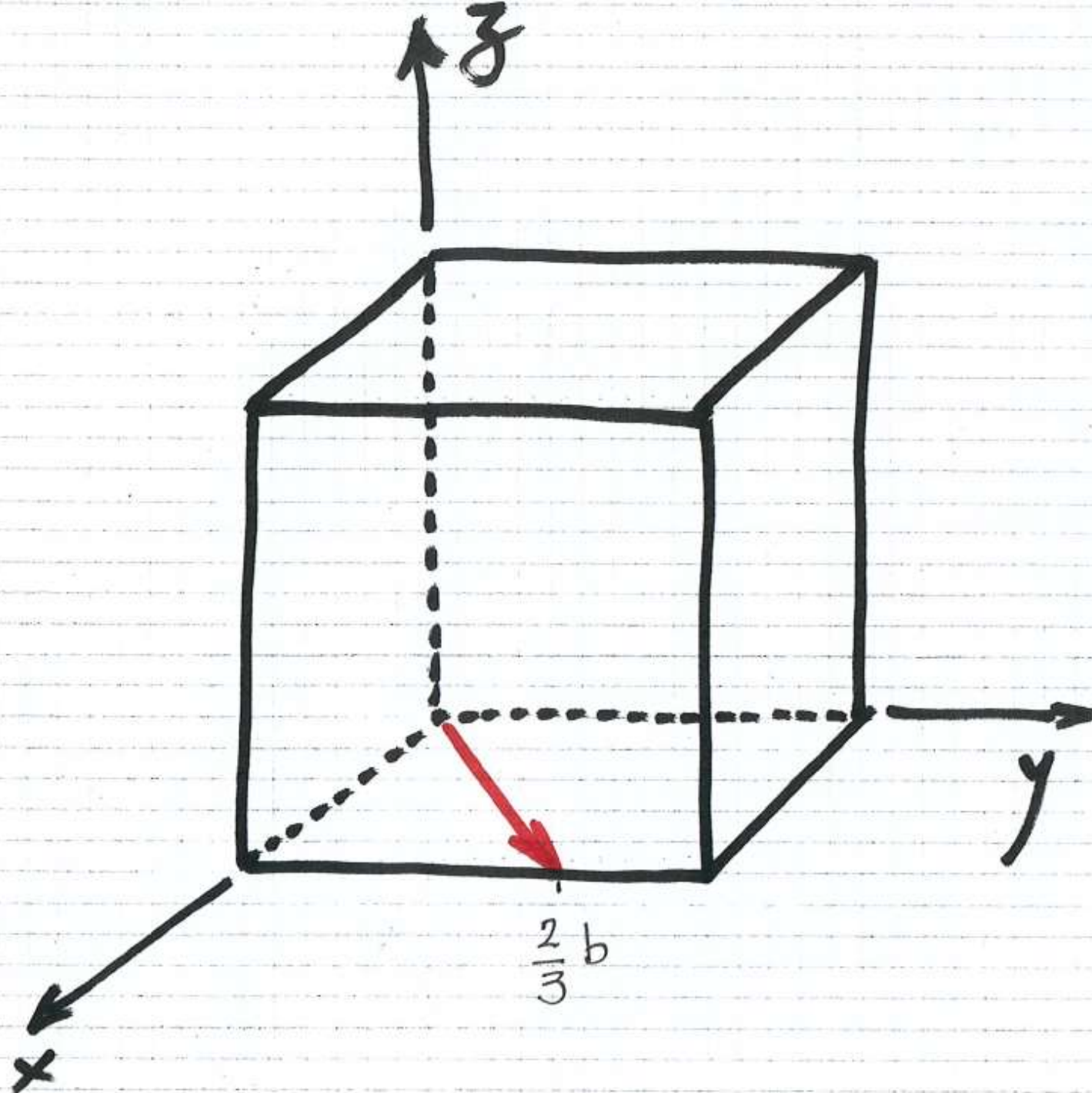




	x	y	z
	1 a	0 b	1/2 c
	1	0	1/2
2	2	0	1

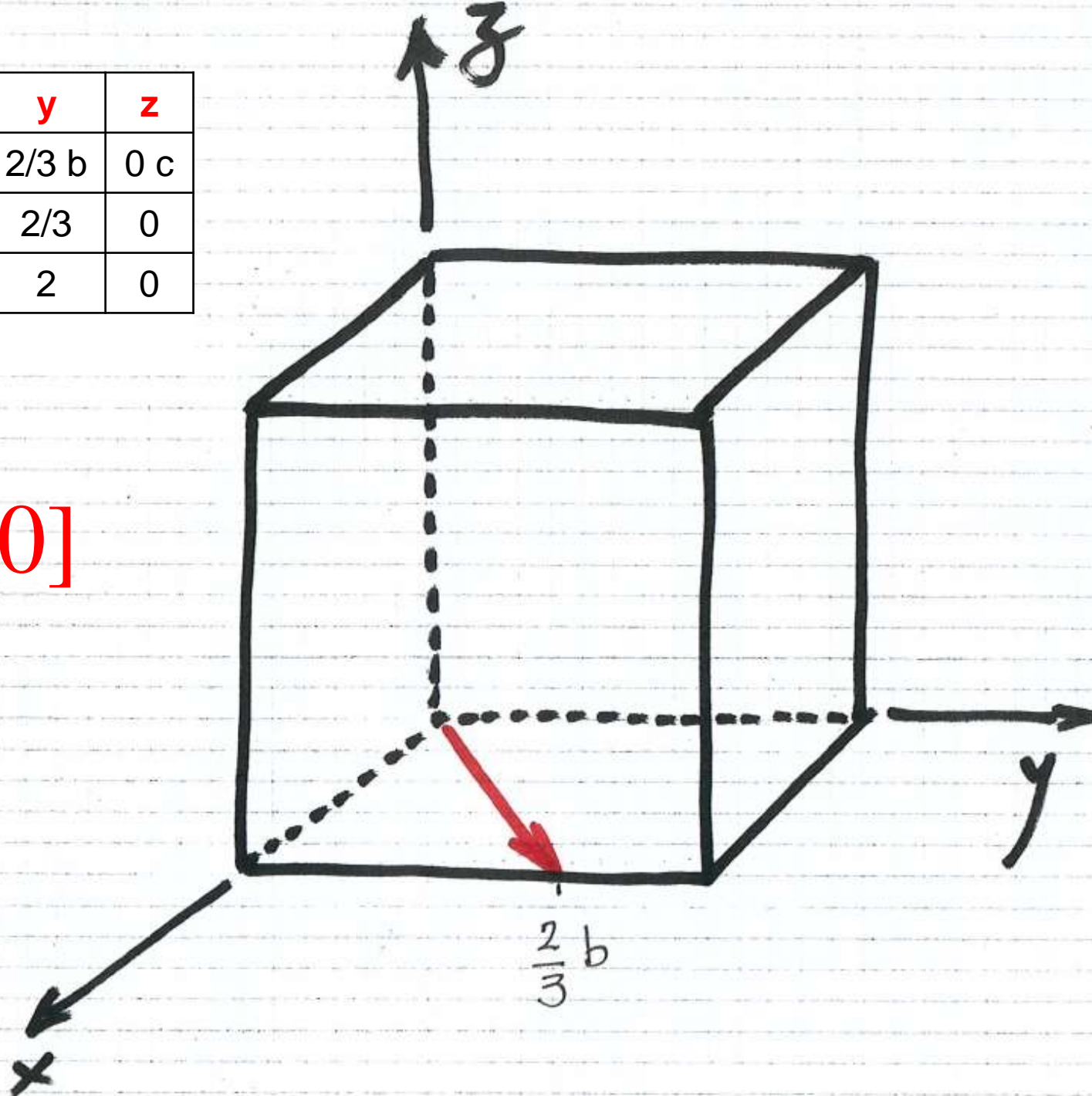
[201]

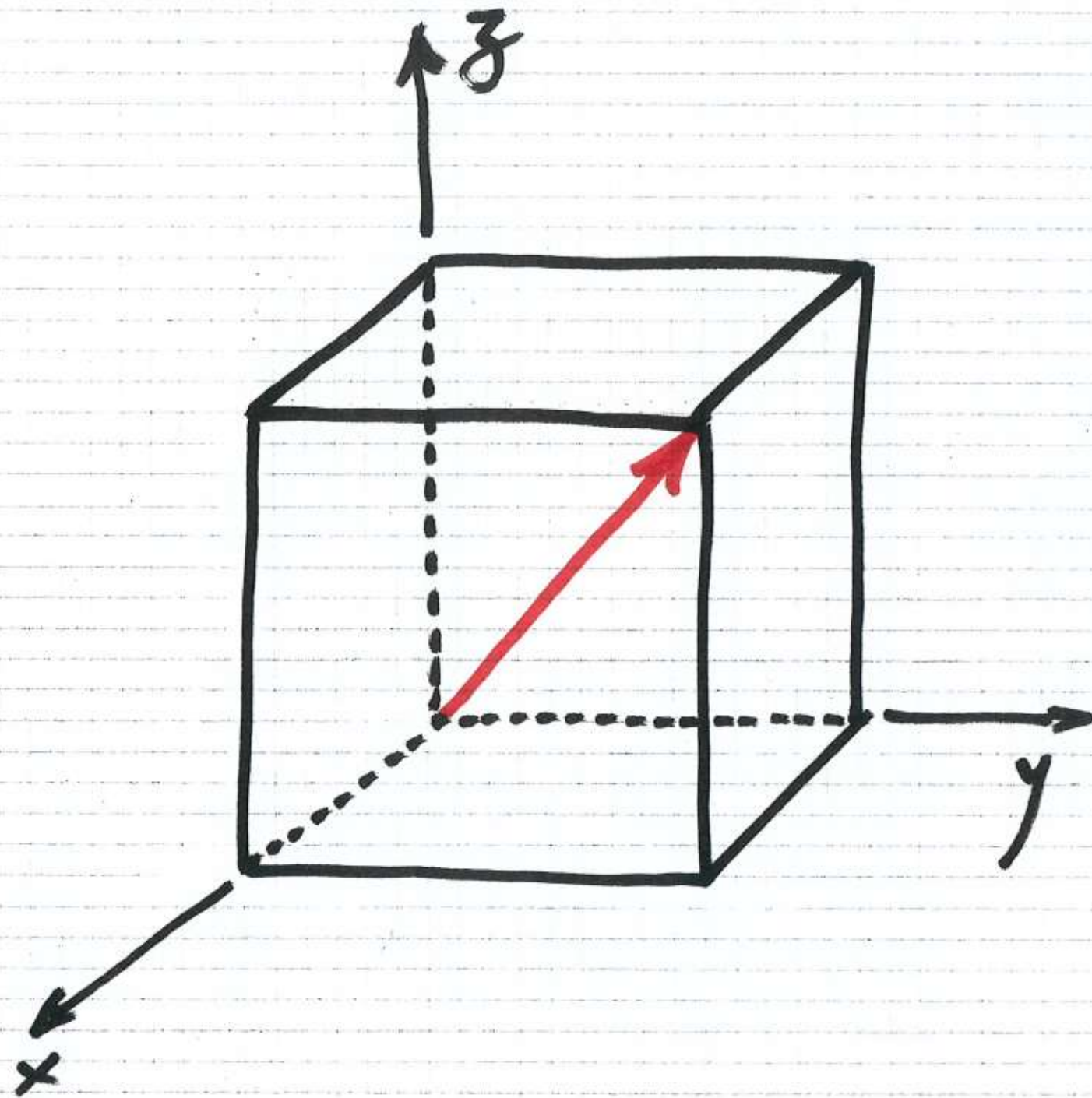




	x	y	z
	1 a	$\frac{2}{3} b$	0 c
	1	$\frac{2}{3}$	0
3	3	2	0

[320]

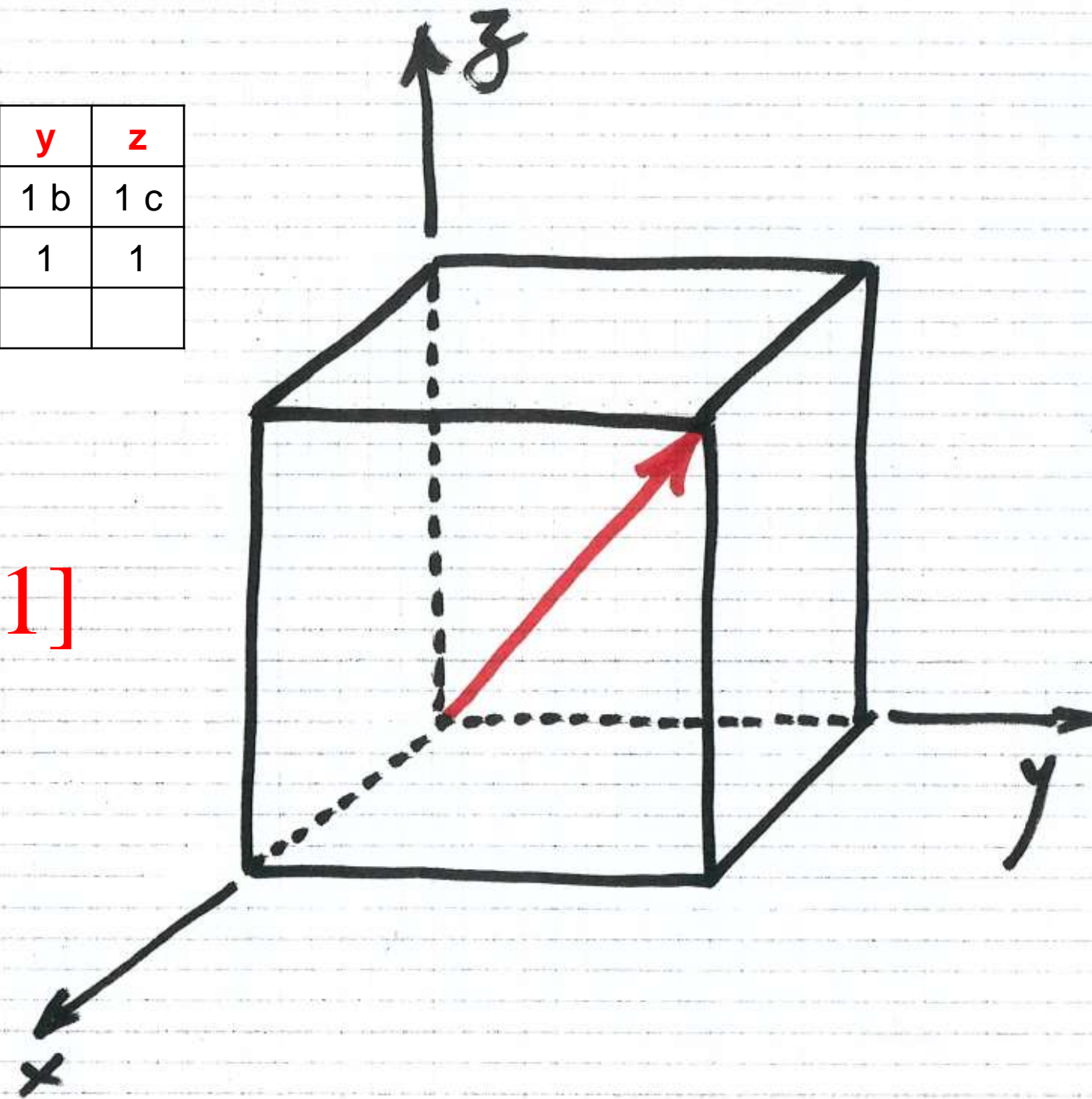


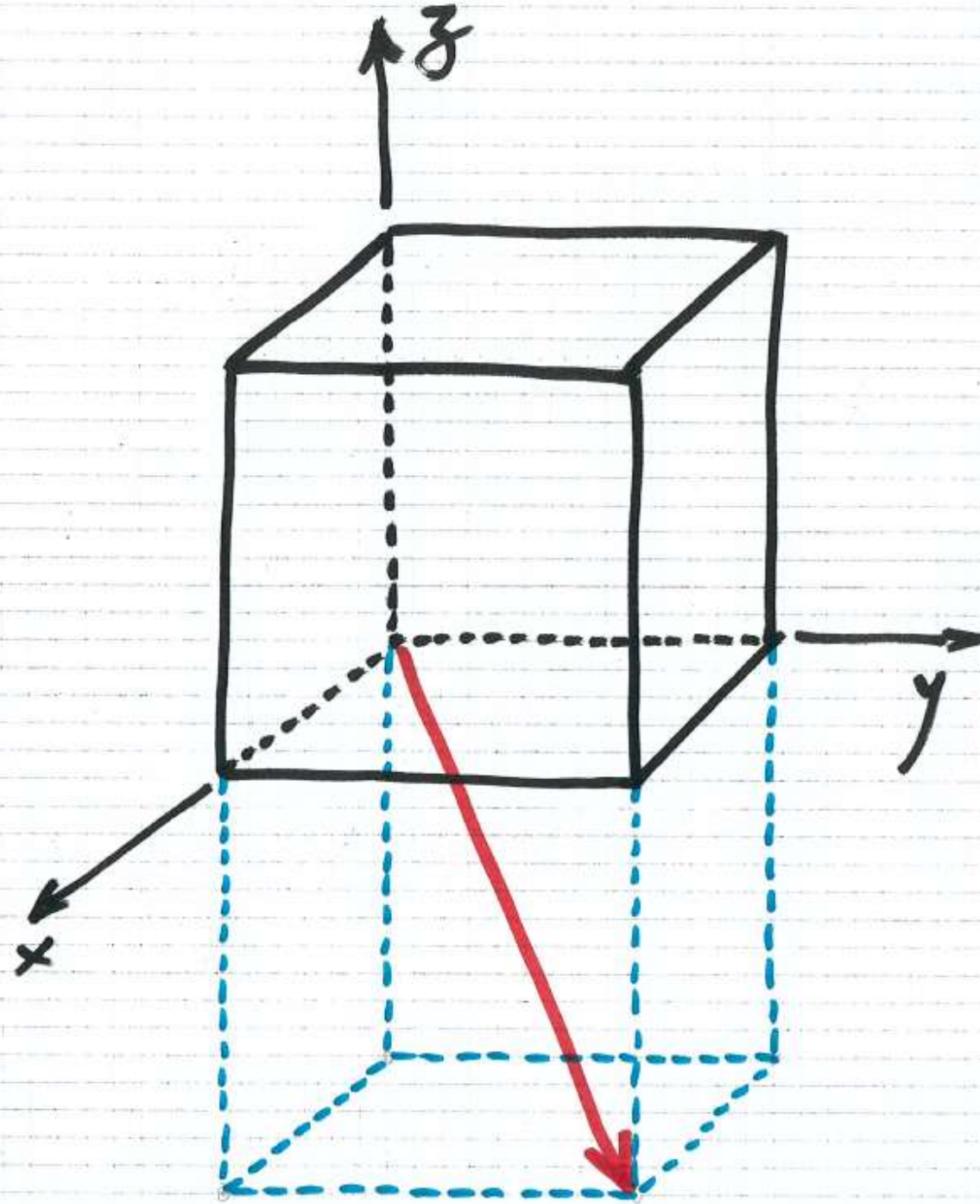




	x	y	z
	1 a	1 b	1 c
	1	1	1

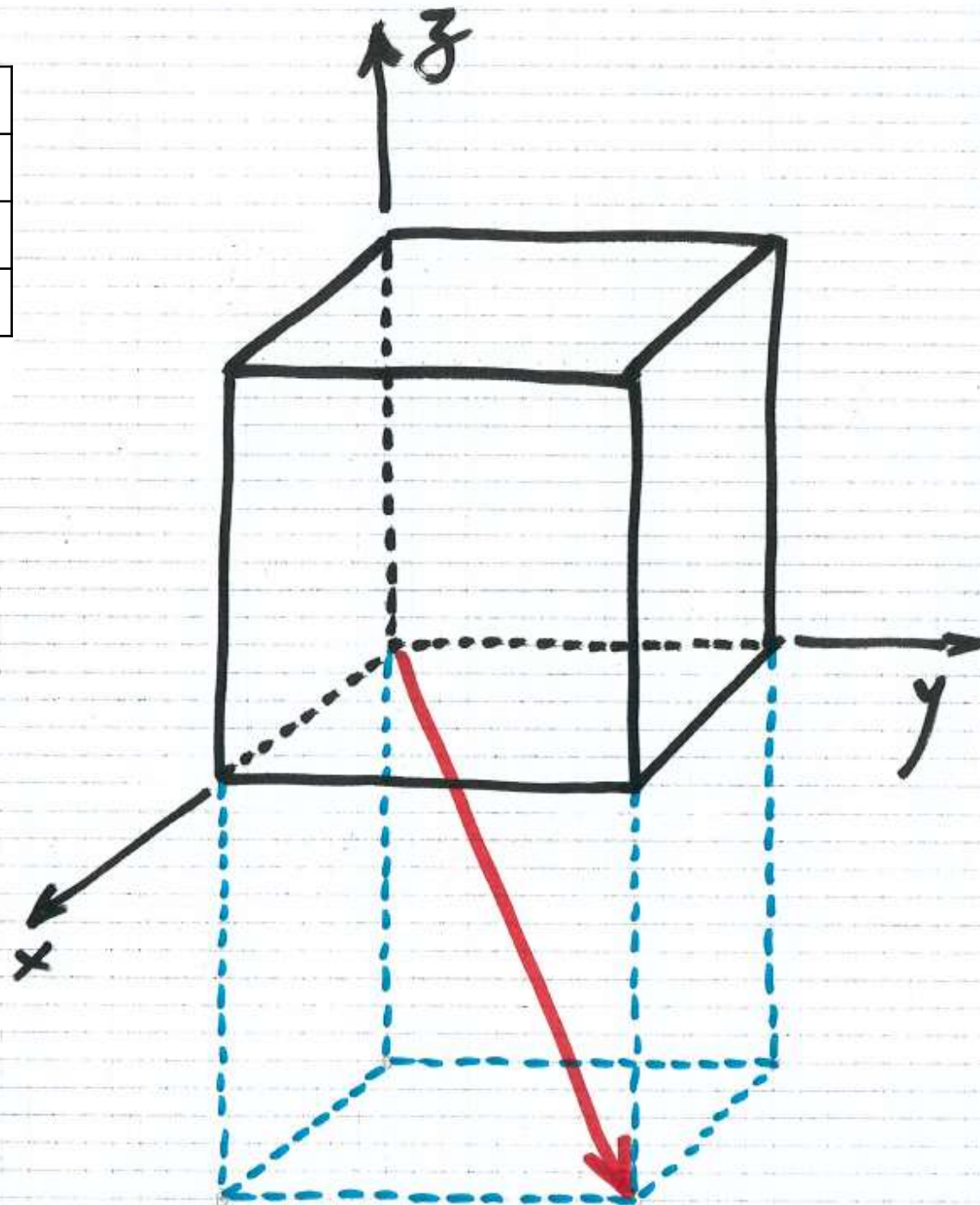
[111]





	x	y	z
	1 a	1 b	-1 c
	1	1	-1

$[11\bar{1}]$



# 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  $(h\ k\ l)$

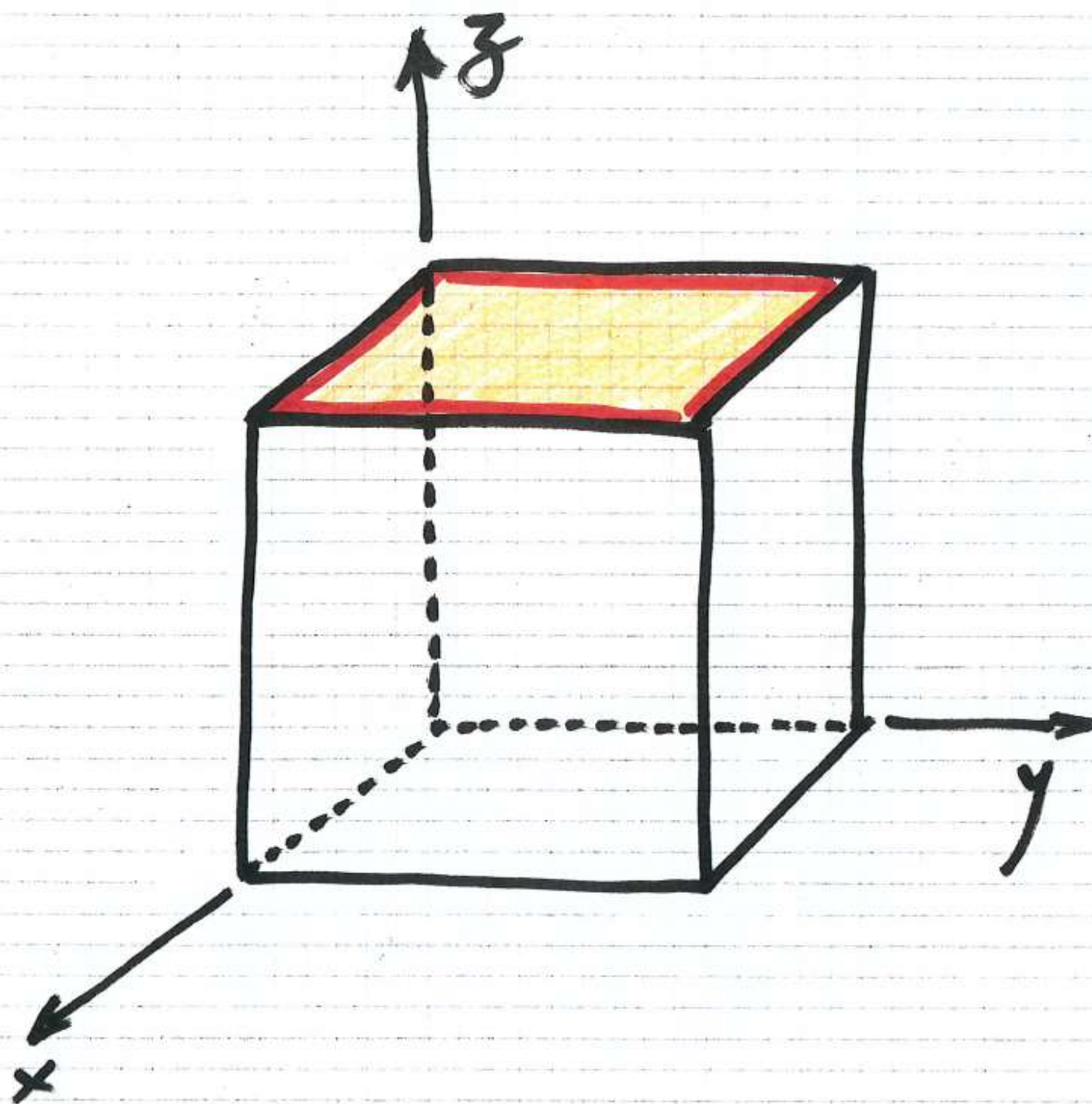
**Nota:** às vezes é necessário multiplicar os três números resultantes por um fator comum para assim obter três índices inteiros.



### **PARA QUE INDEXAR PLANOS ??**

*...em materiais cristalinos, existem muitas características bidimensionais (por exemplo: superfícies, interfaces, defeitos cristalinos...) que precisam ser descritas e definidas de forma não ambígua. Portanto, é interessante especificar os planos cristalinos em uma estrutura cristalina de modo único.*

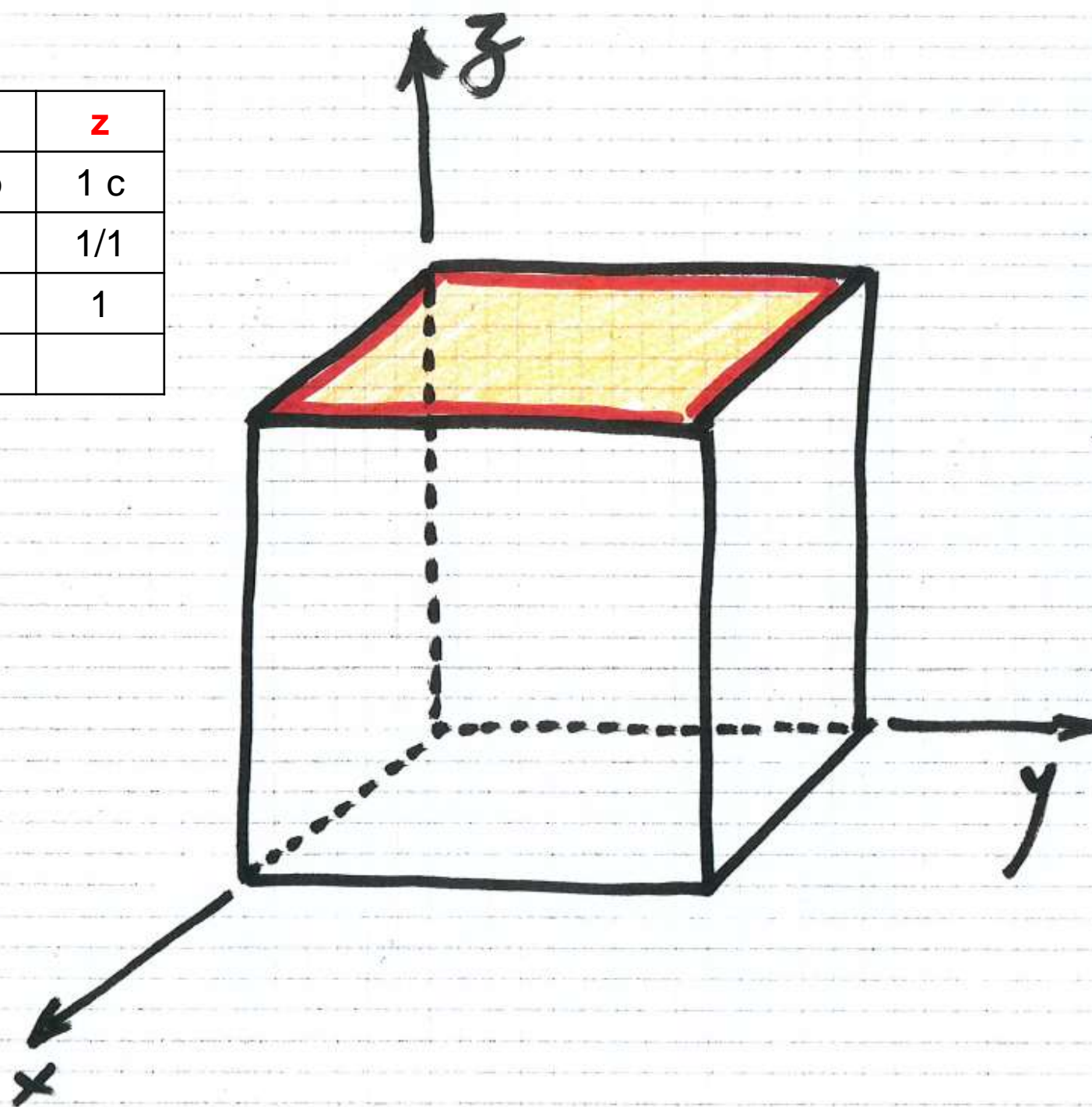




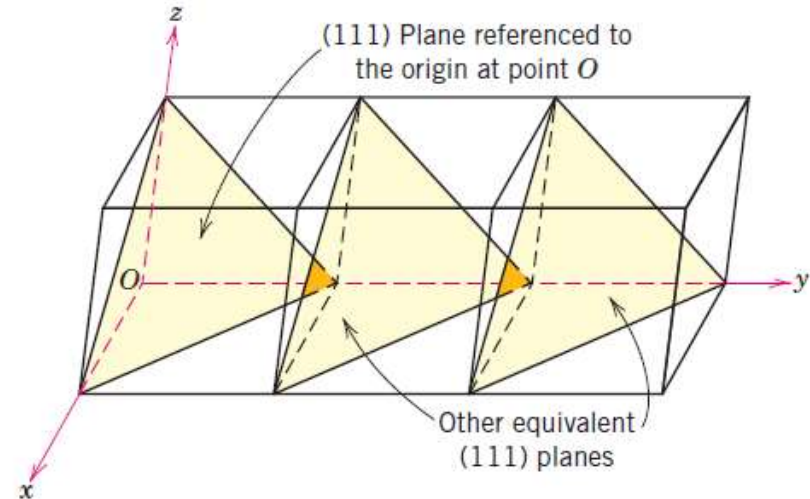
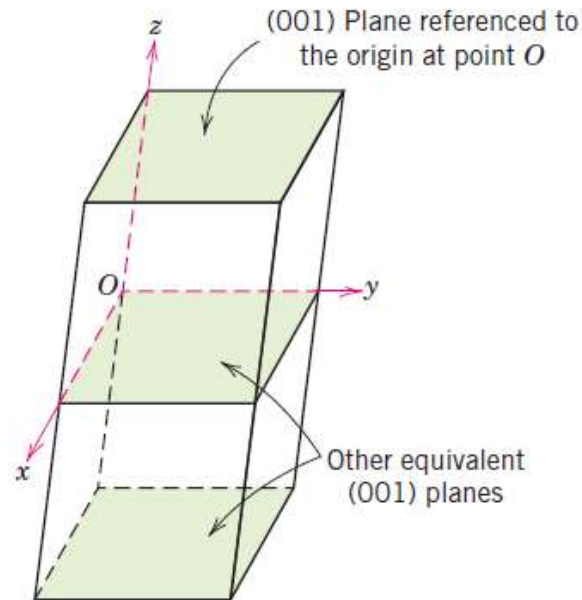


	x	y	z
	" $\infty$ " a	" $\infty$ " b	1 c
	$1/\infty$	$1/\infty$	$1/1$
	0	0	1

(001)



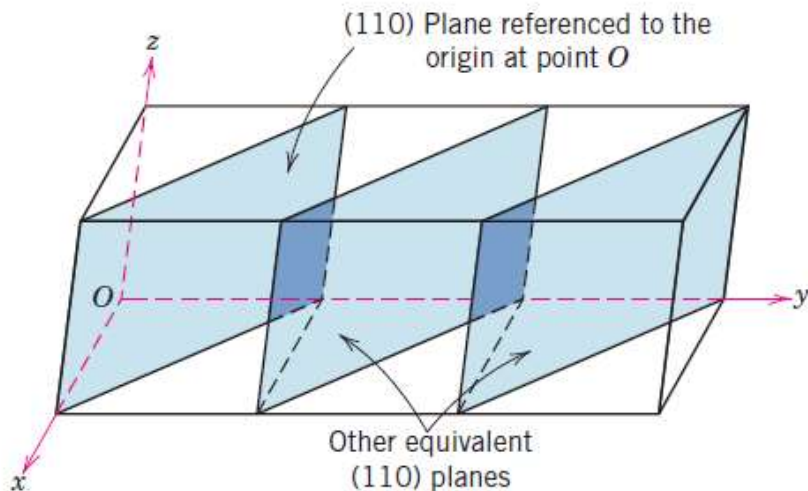
# Planos Cristalográficos



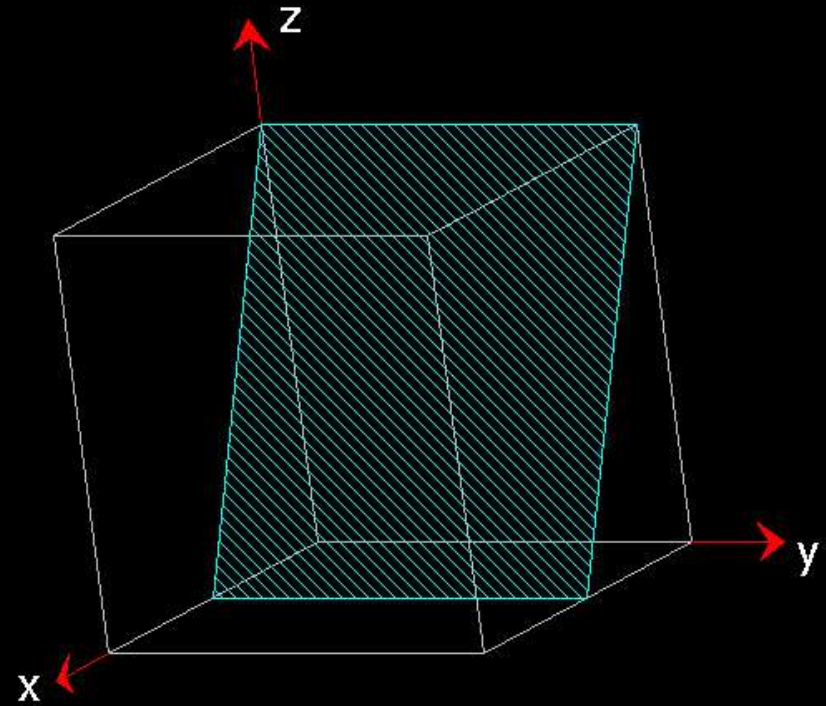
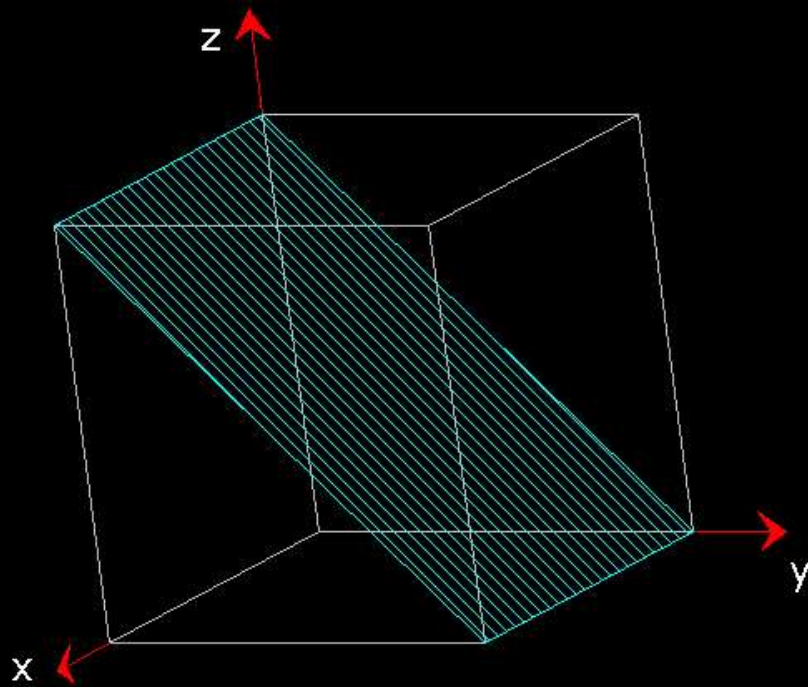
**FAMÍLIA DE PLANOS:** conjunto de planos cristalograficamente equivalentes, ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. Famílias de planos são representadas por  $\{hkl\}$ .

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

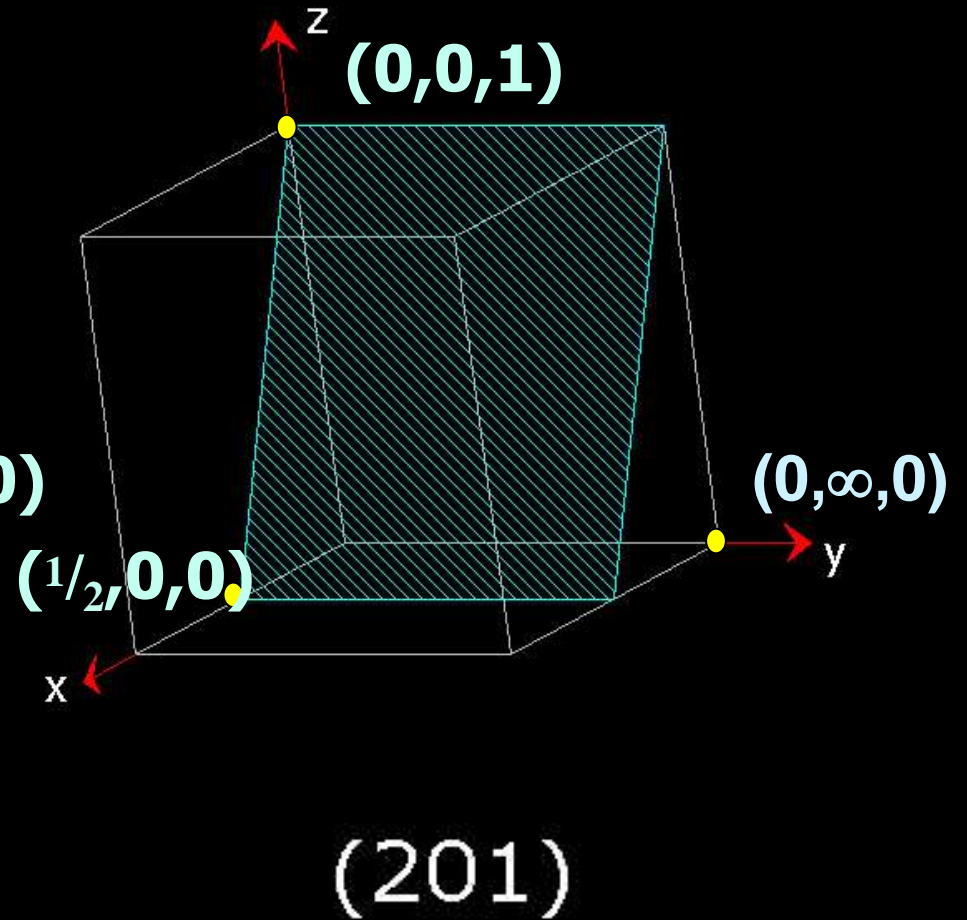
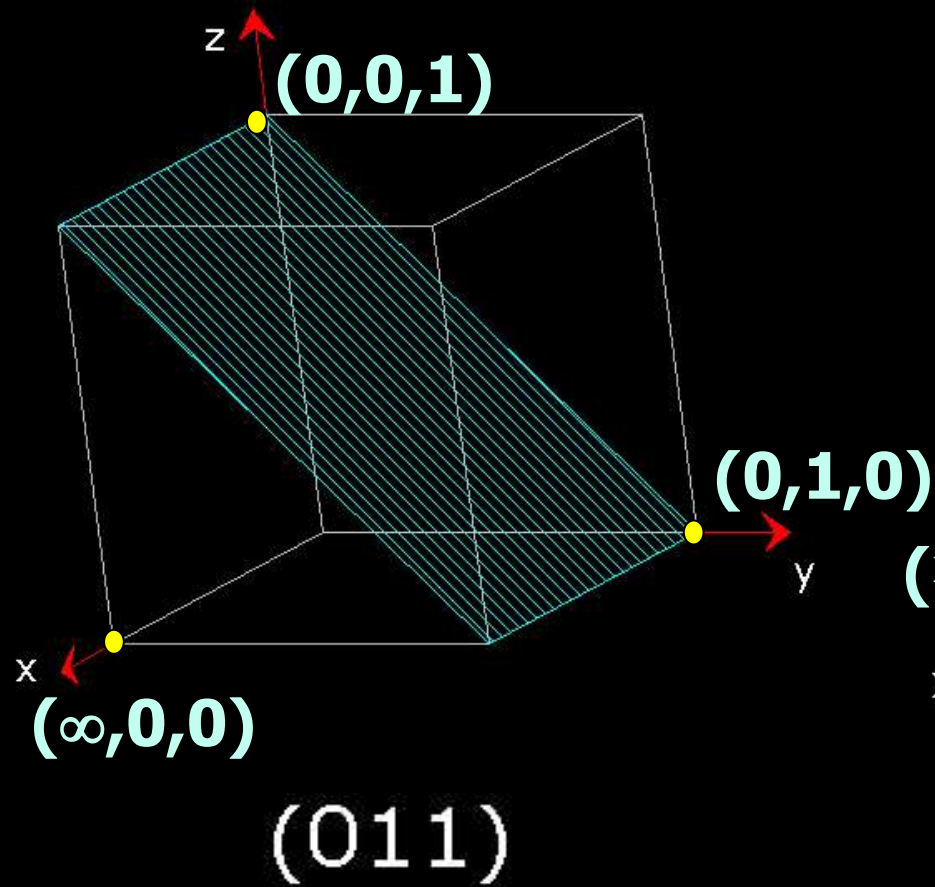
$$(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), \\ (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$



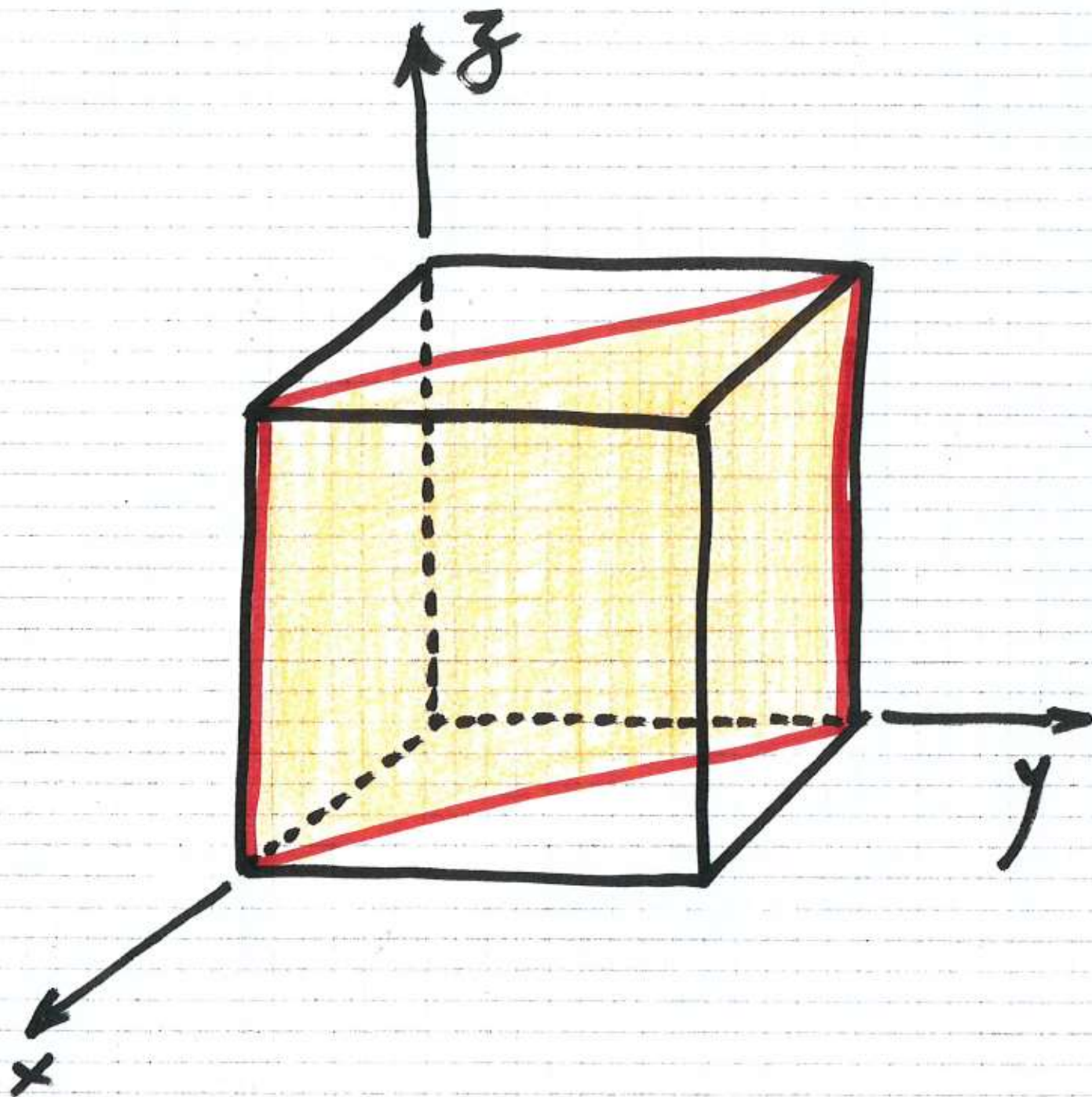
# PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS



## PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EXEMPLOS



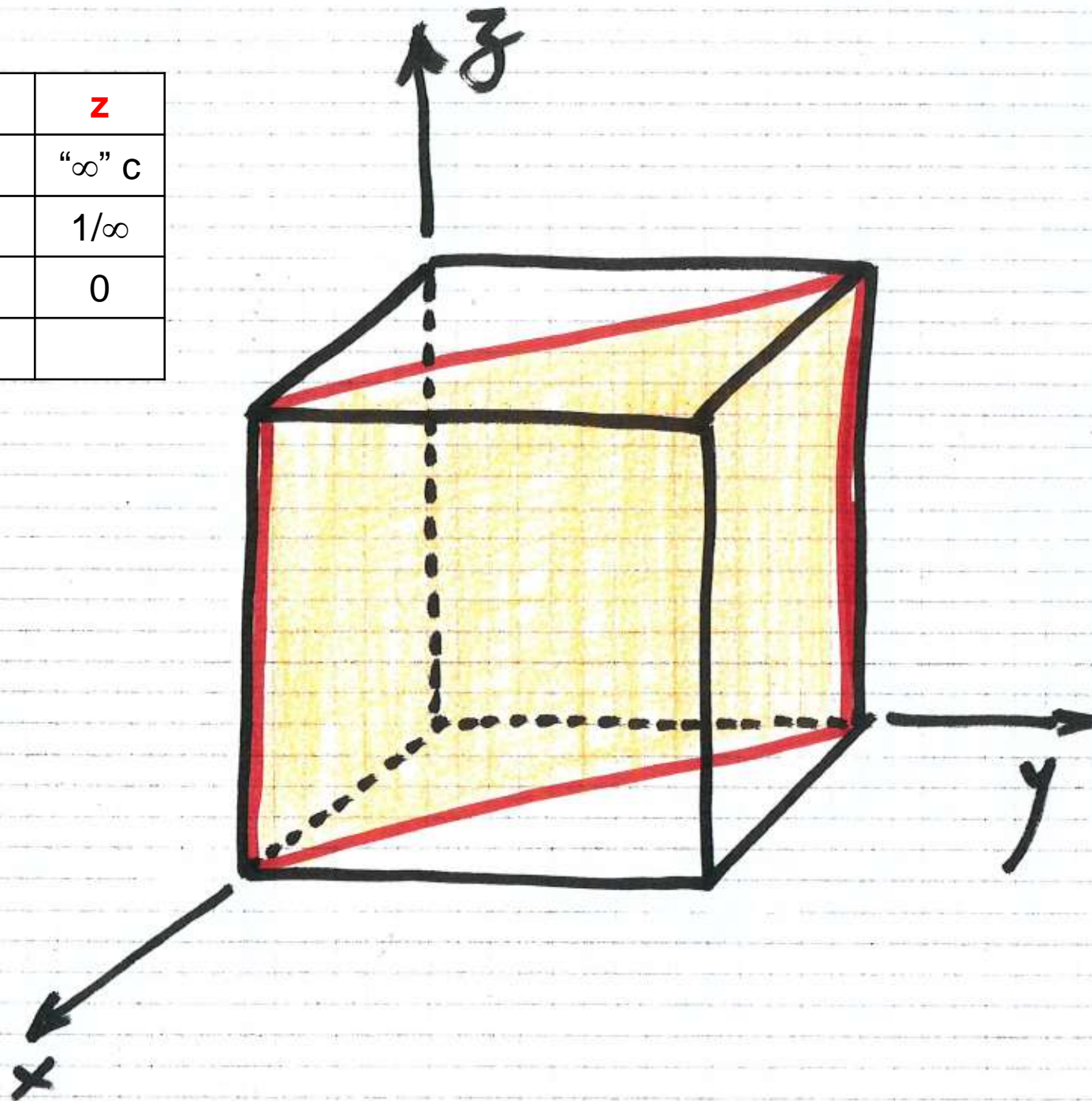


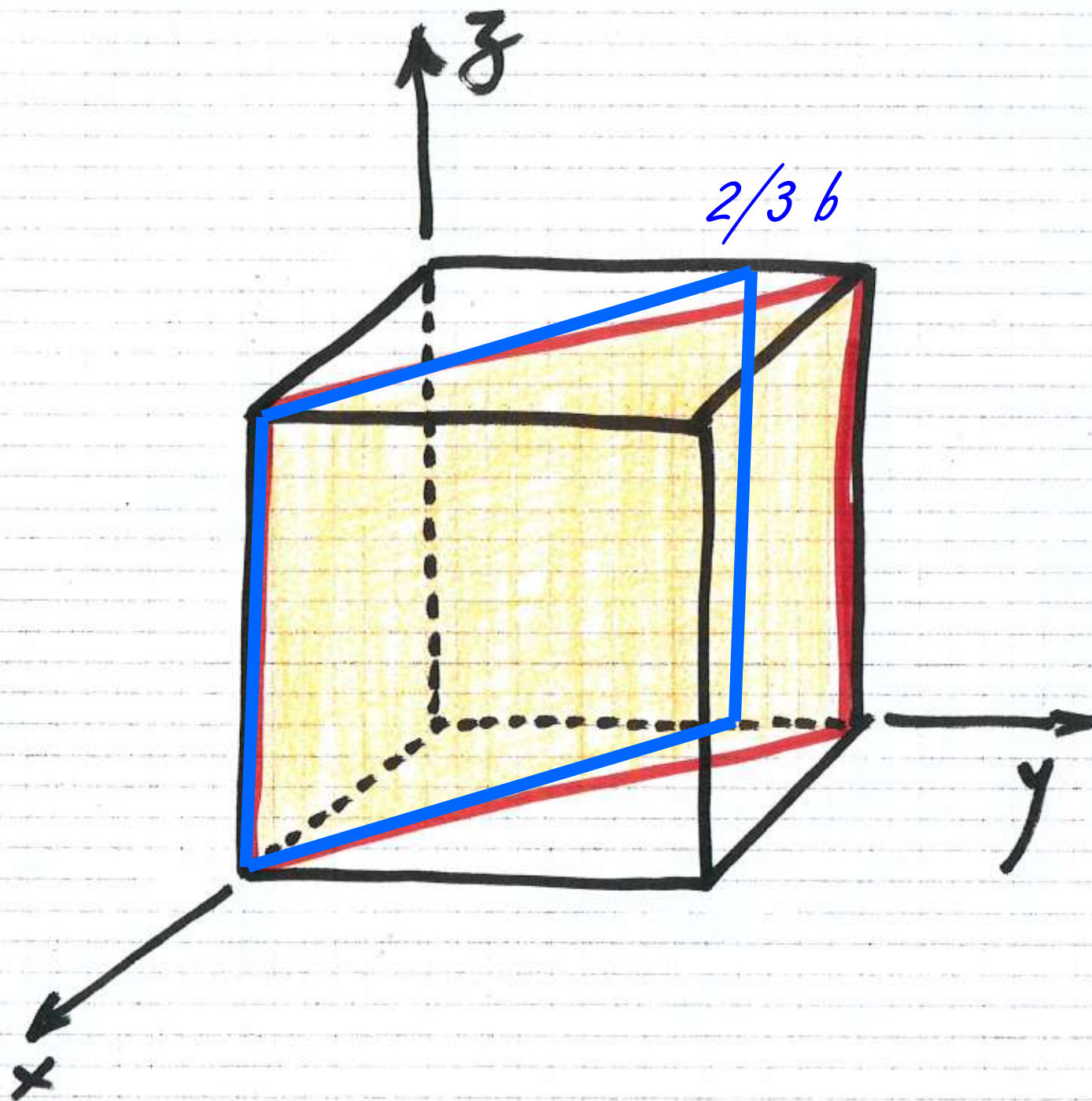




	x	y	z
	1 a	1 b	"∞" c
	1/1	1/1	1/∞
	1	1	0

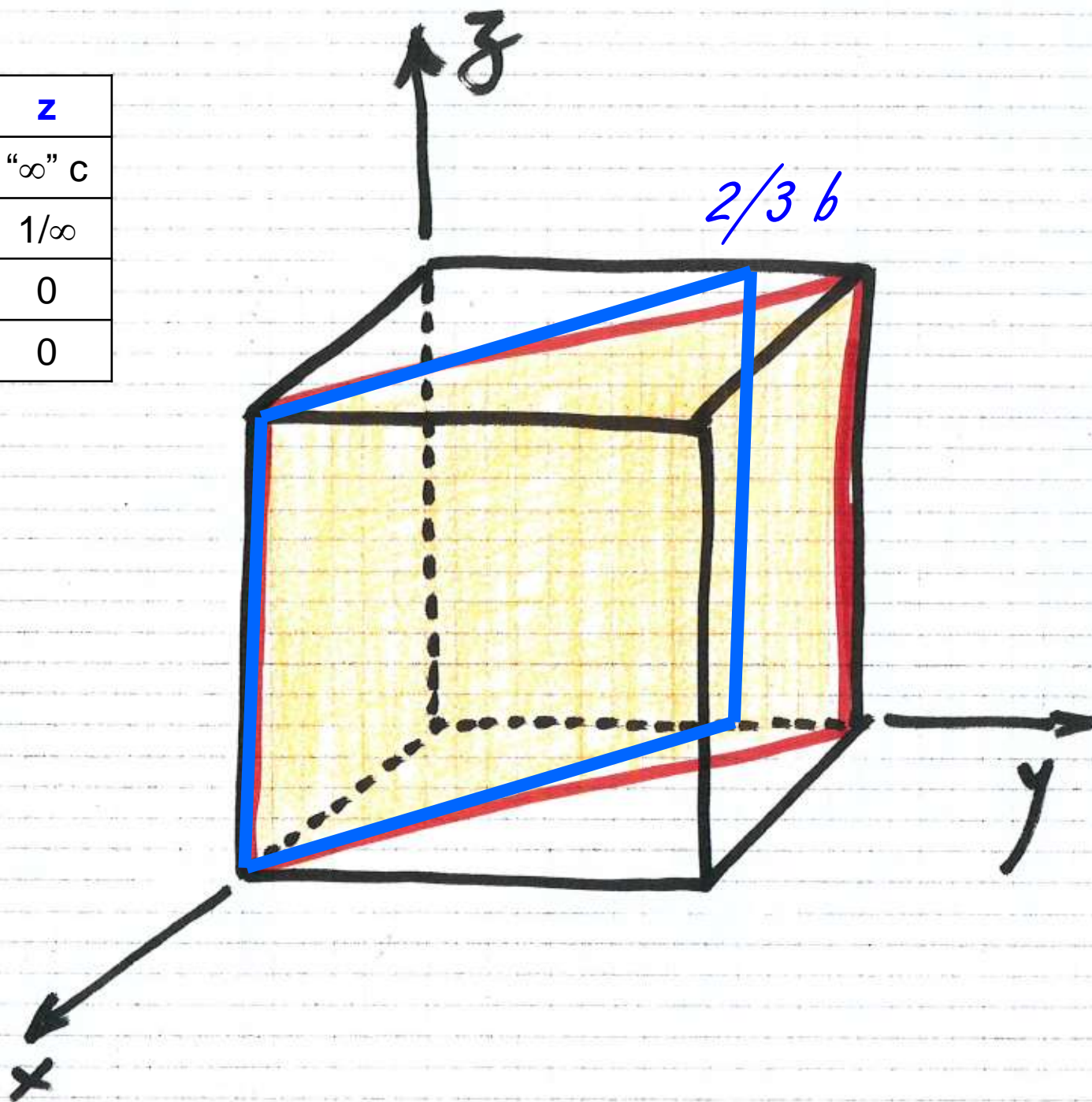
(110)



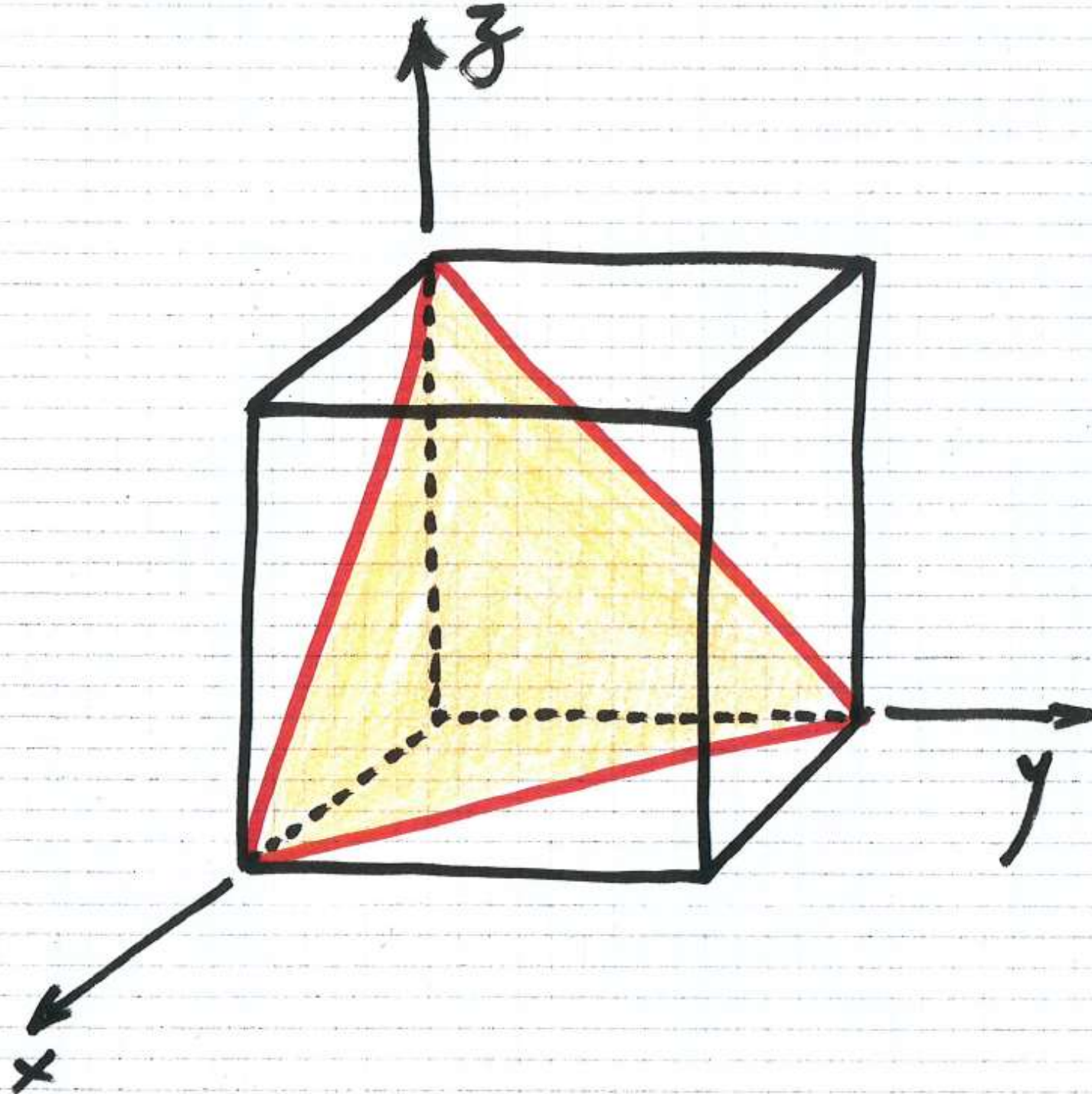


	x	y	z
	1 a	$\frac{2}{3} b$	" $\infty$ " c
	1/1	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{\infty}$
2	1	$\frac{3}{2}$	0
	2	3	0

(230)

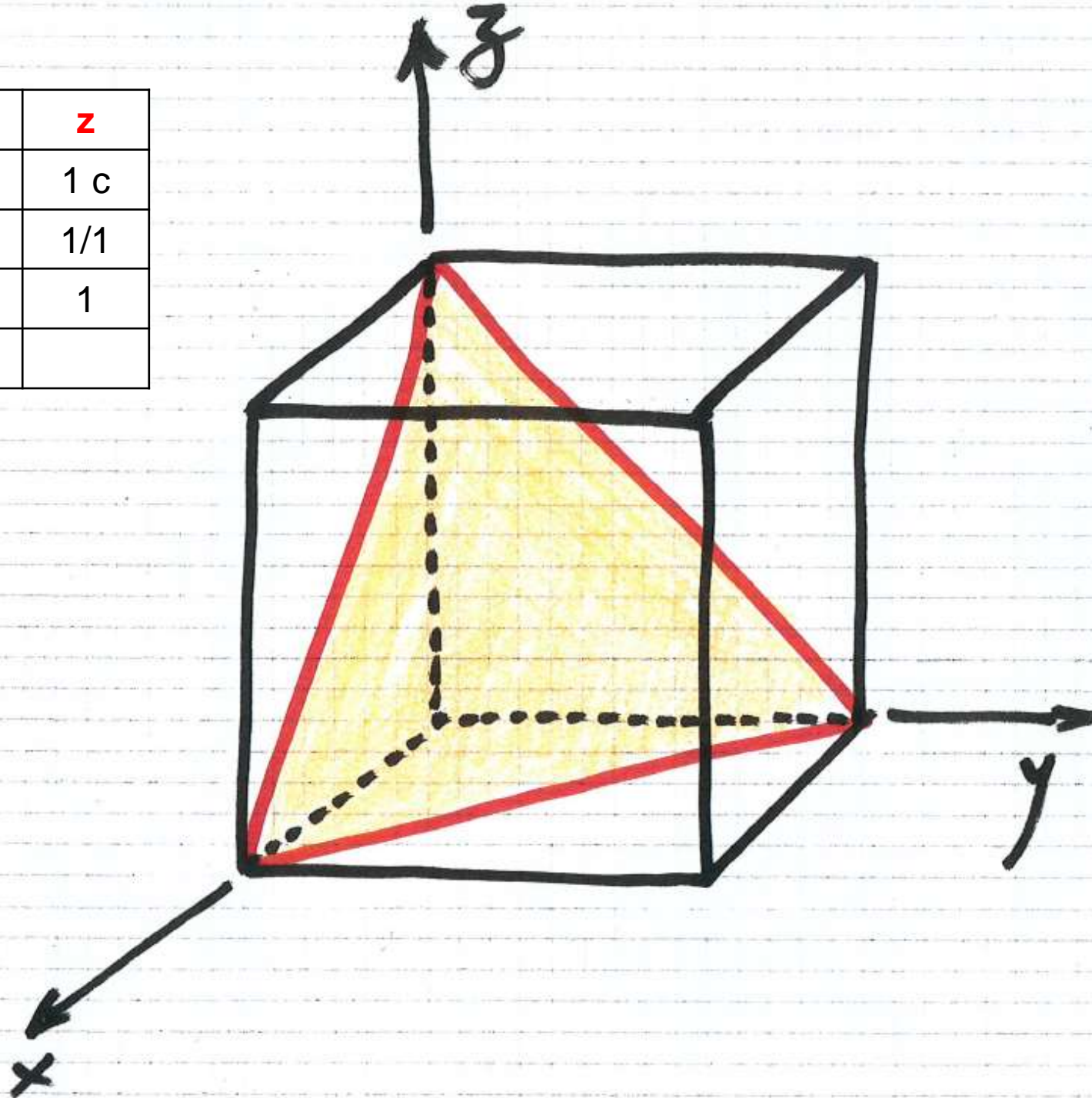




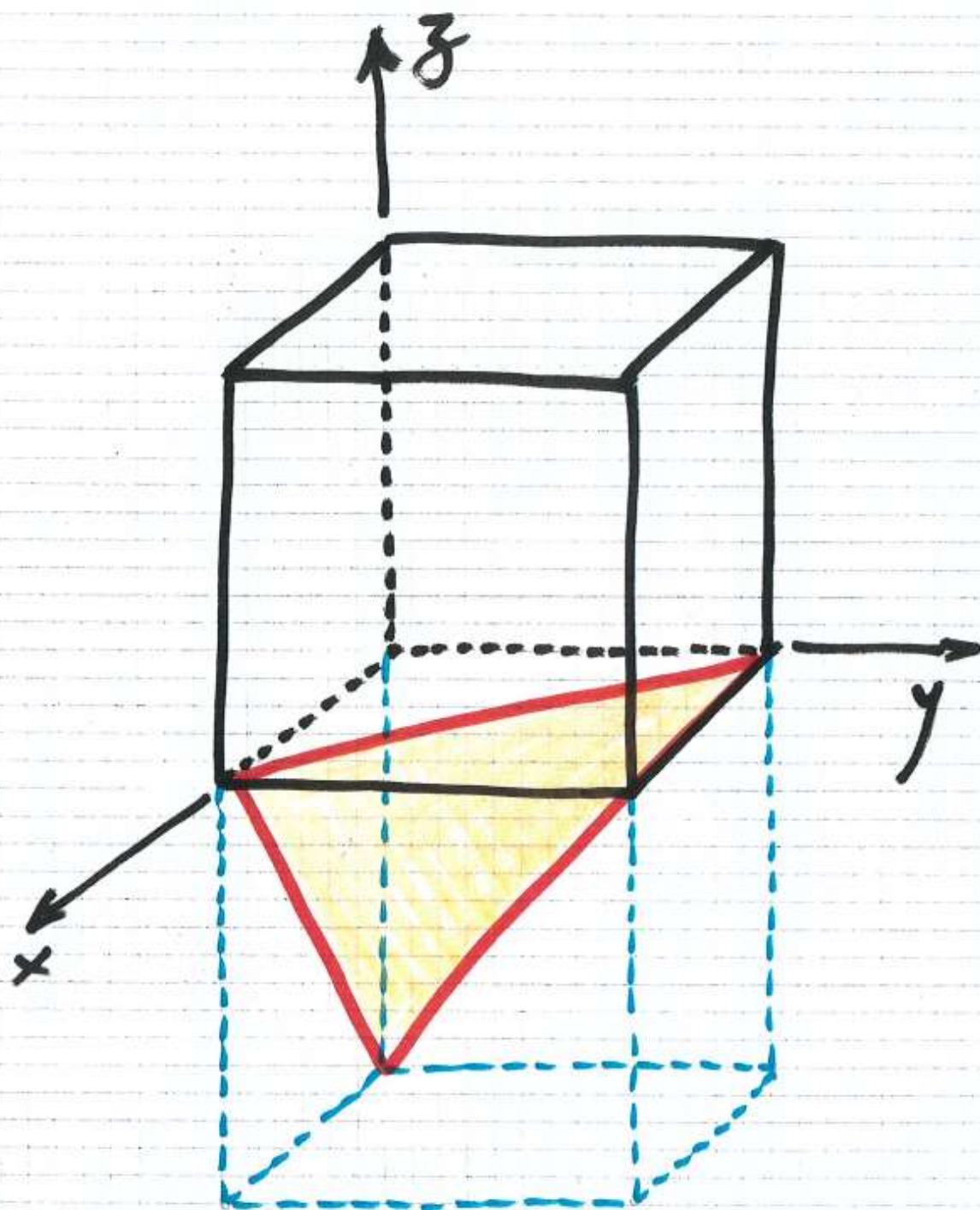


	x	y	z
	1 a	1 b	1 c
	1/1	1/1	1/1
	1	1	1

(111)

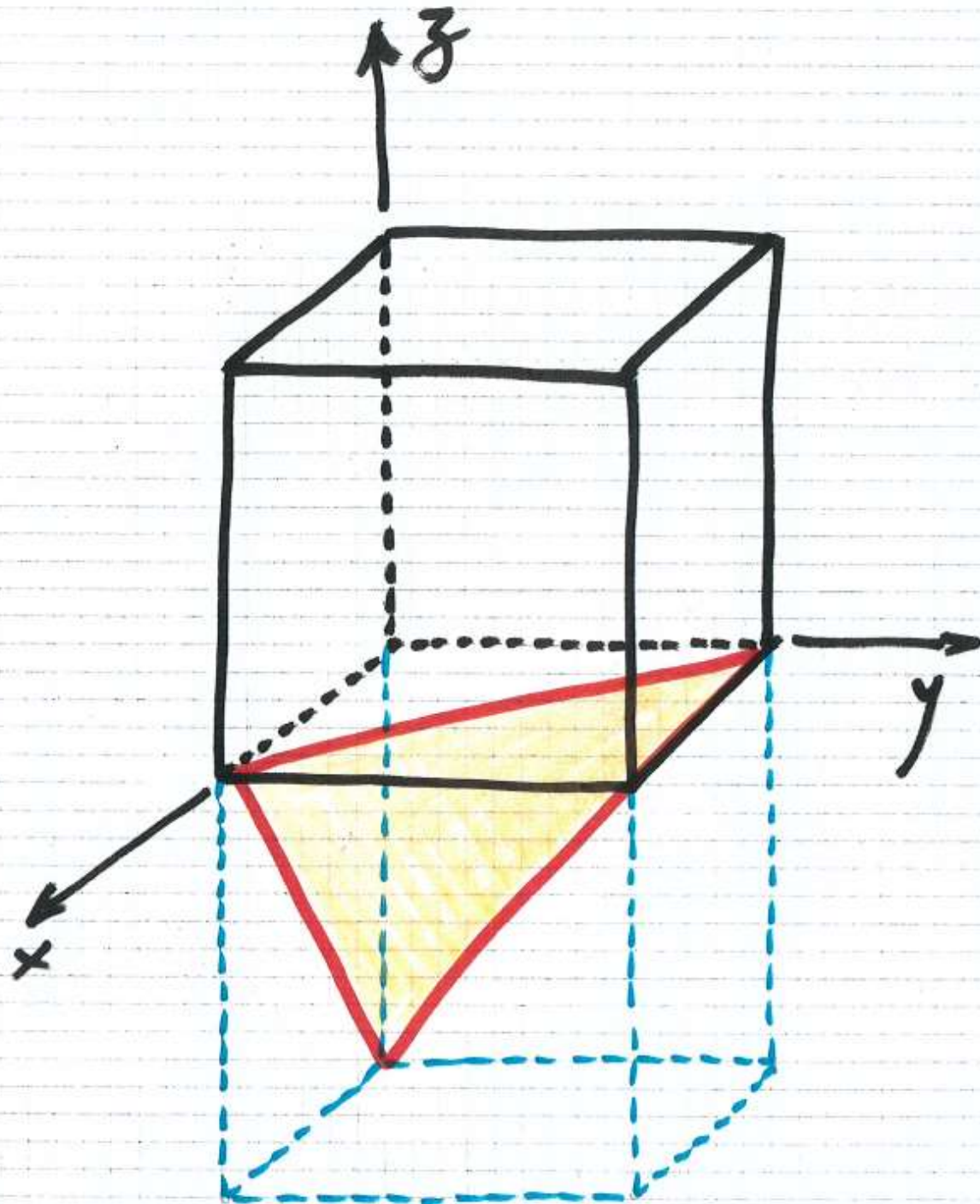






	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
	1 a	1 b	-1 c
	1/1	1/1	-1/1
	1	1	-1

$(11\bar{1})$

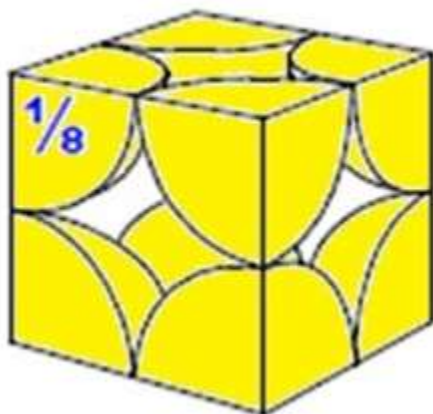




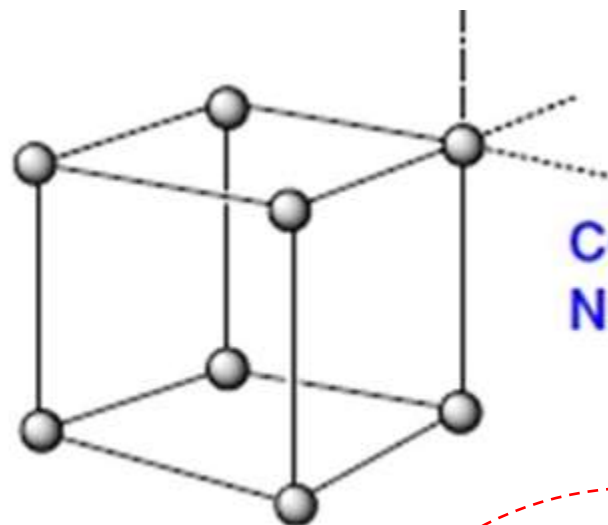
Estruturas Cúbicas : CS e CCC

## Estruturas Cúbicas : Cúbica Simples (CS)

Simple Cubic



$$(8 \times \frac{1}{8}) = 1 \text{ atom in unit cell}$$

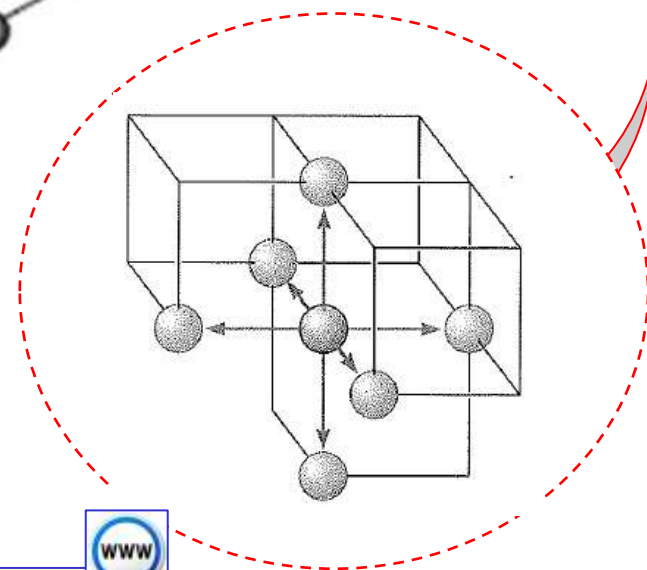


Coordination  
Number 6

### Número de Coordenação

("Coordination Number")

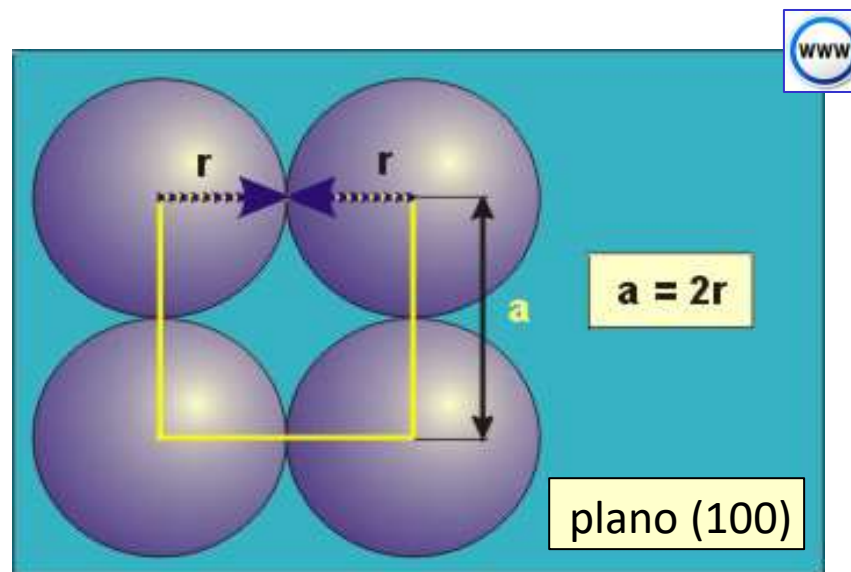
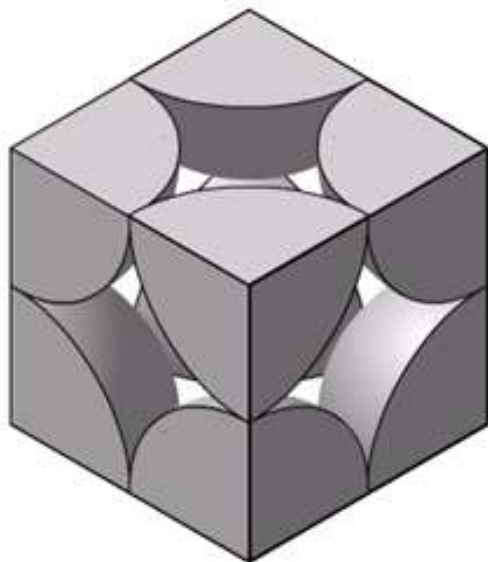
O *Número de Coordenação* de um átomo em uma estrutura cristalina ou em uma molécula corresponde ao número de átomos que são seus vizinhos mais próximos e que a ele estão ligados.



...para saber mais – Número de Coordenação



## Estrutura Cúbica Simples (CS)



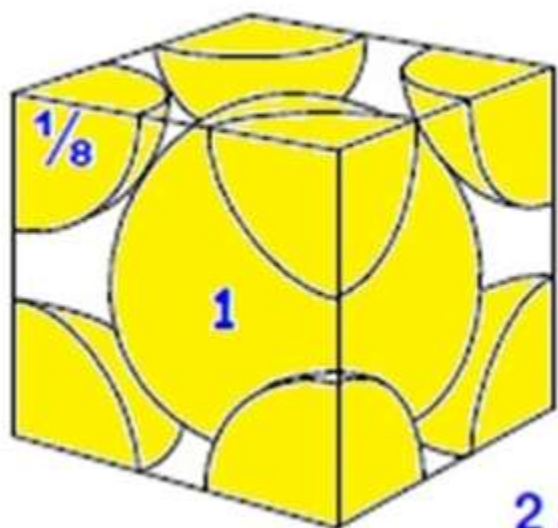
- A relação entre o raio atômico,  $R$ , e a aresta do cubo,  $a$ , é dada por:

$$a = 2r$$

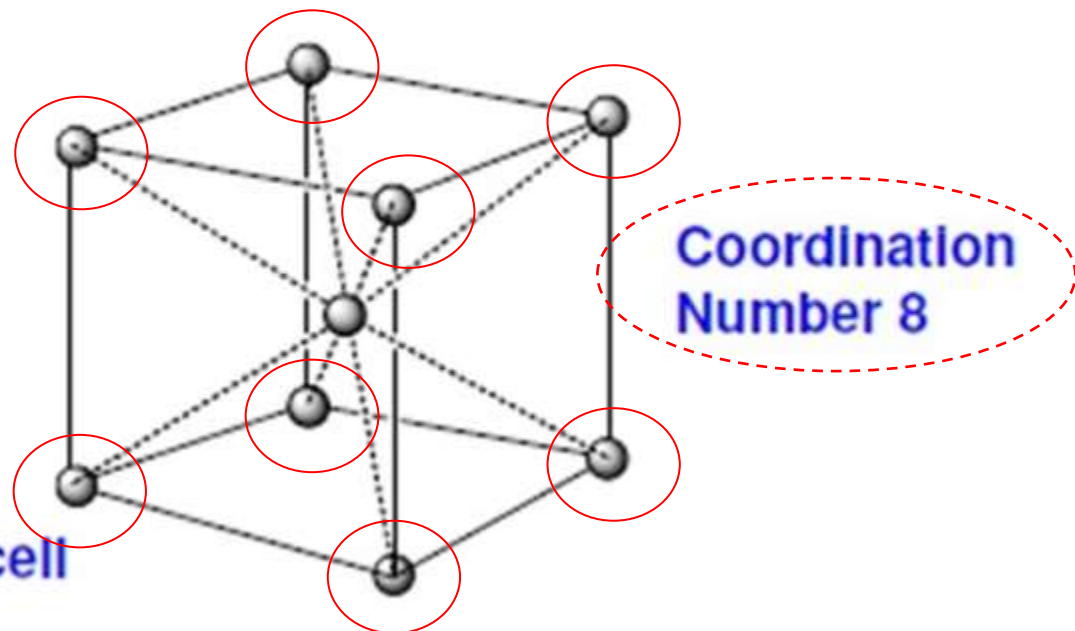
- 52% do volume da cela unitária é ocupado por átomos (*como será visto mais adiante, o fator de empacotamento da estrutura CS é igual a 0,52*).
- Exemplo de elemento que cristaliza na estrutura CS: Polônio (Po)



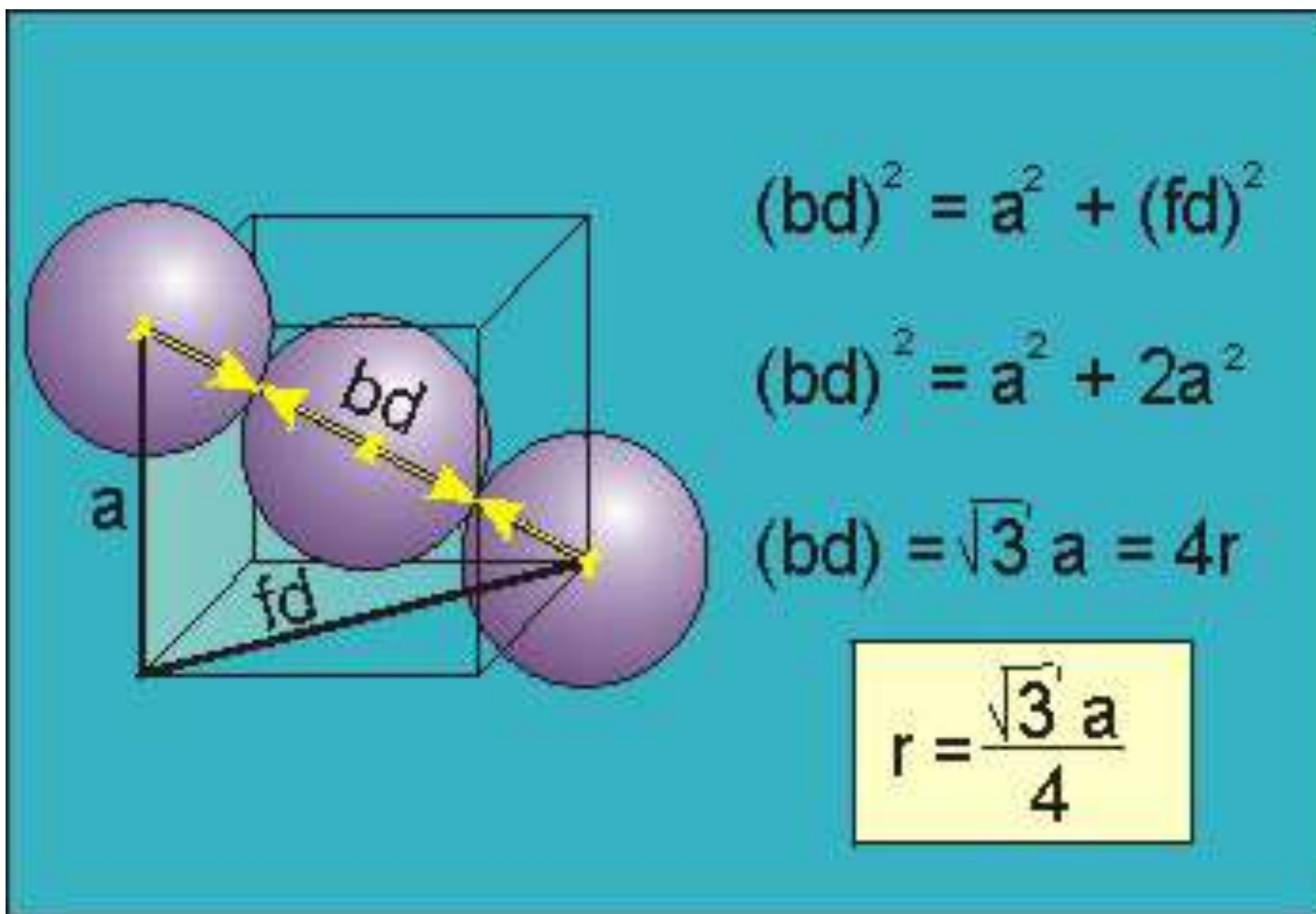
## Estruturas Cúbicas : Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



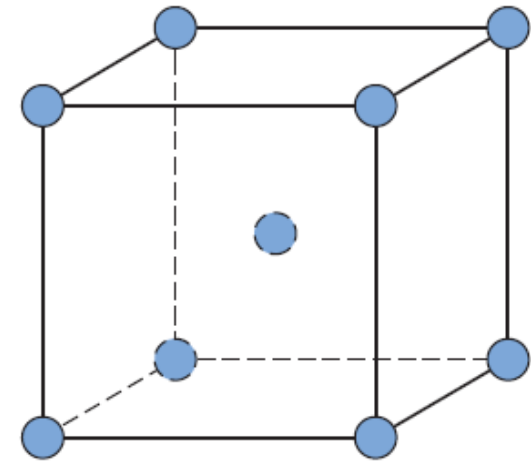
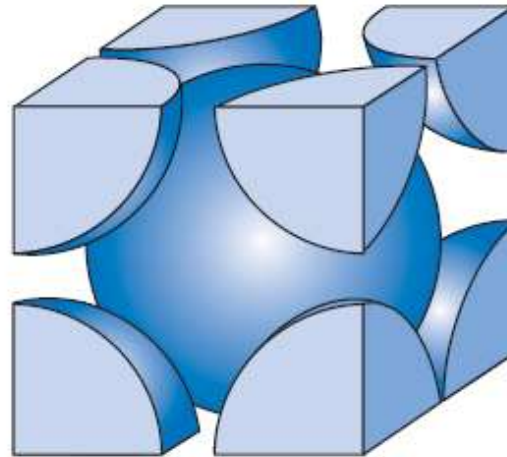
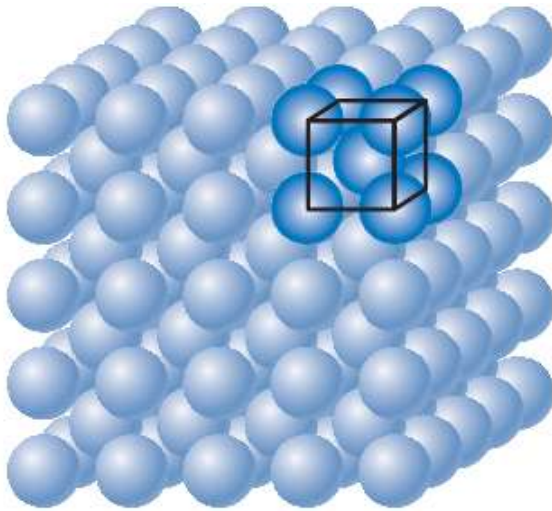
$$1 + (8 \times \frac{1}{8}) = 2 \text{ atoms in unit cell}$$



## Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



## Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



- 68% do volume da cela unitária é ocupado por átomos (*como será visto mais adiante, o fator de empacotamento da estrutura CCC é igual a 0,68*).
- Exemplo de elementos que cristalizam com estrutura CCC: metais dos grupos 1, 5 e 6 (Li, Na, K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), Ba,  $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe,  $\beta$ -Hf- $\beta$ ,  $\beta$ -Ti,  $\beta$ -Zr

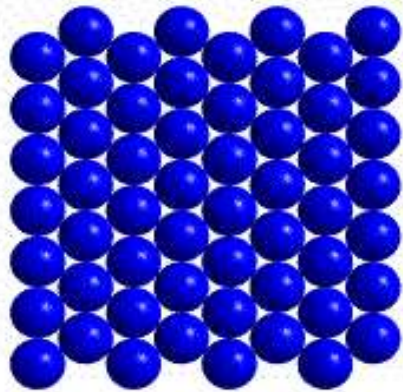


Estruturas Compactas

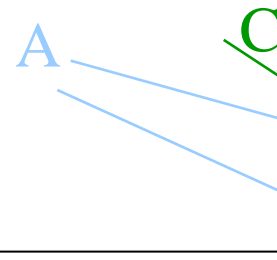
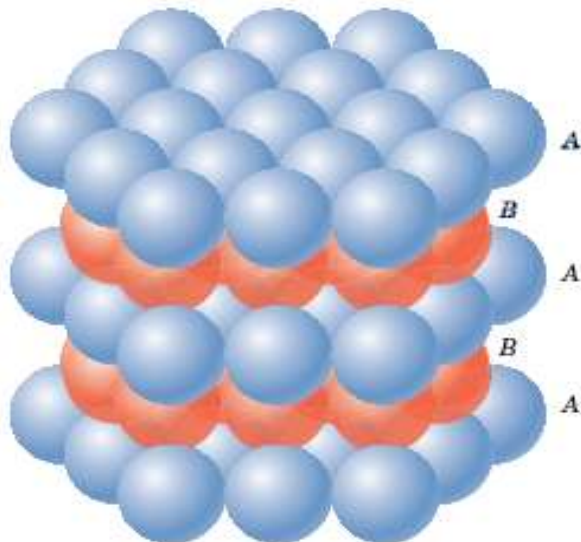
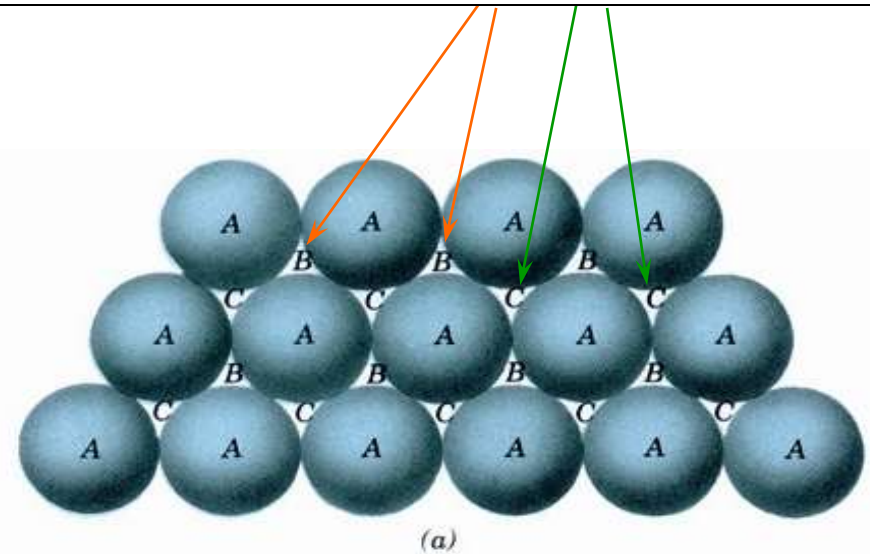
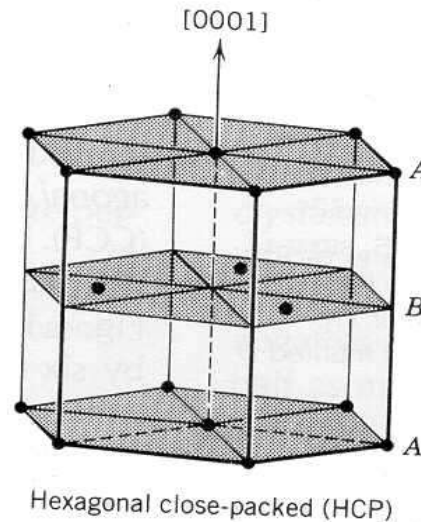


# Estruturas Compactas : Empacotamento HC

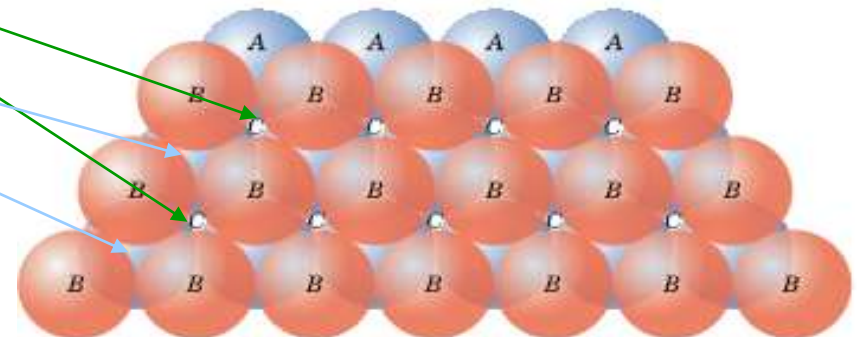
49



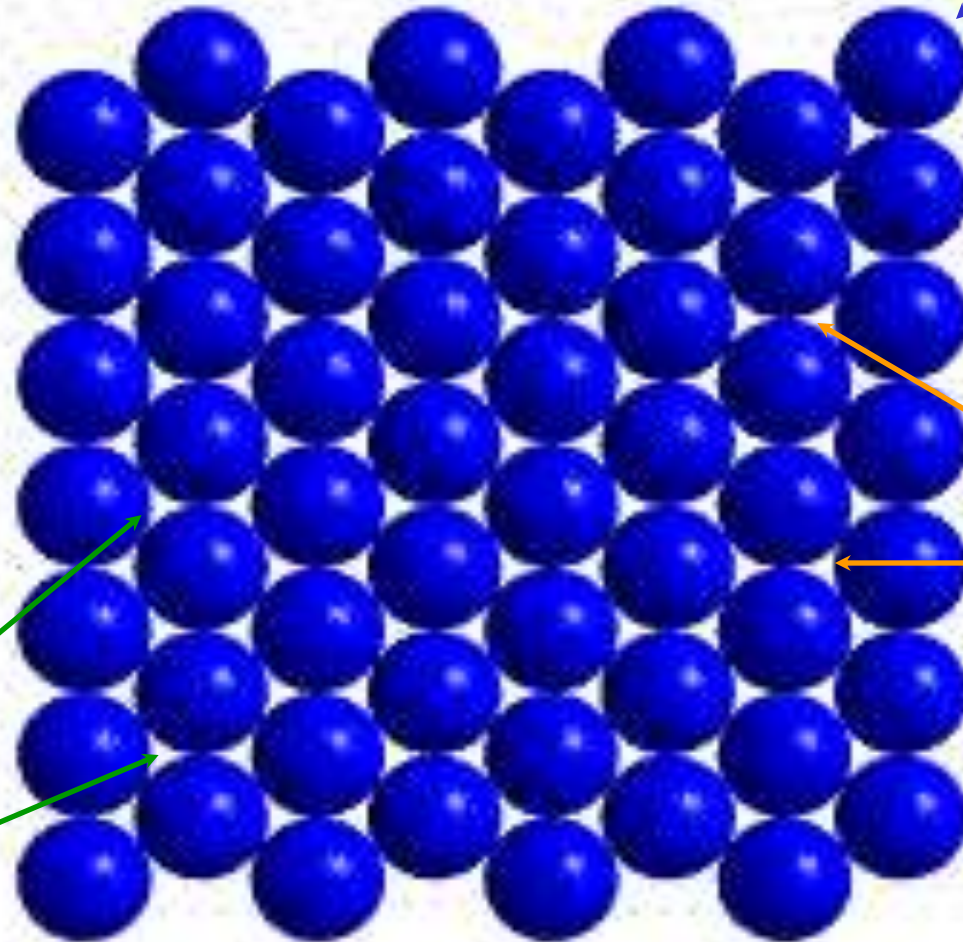
Plano compacto formado por esferas rígidas (A).  
Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.



A...B...A...B...



# Hexagonal Compacta (HC)



Posições A

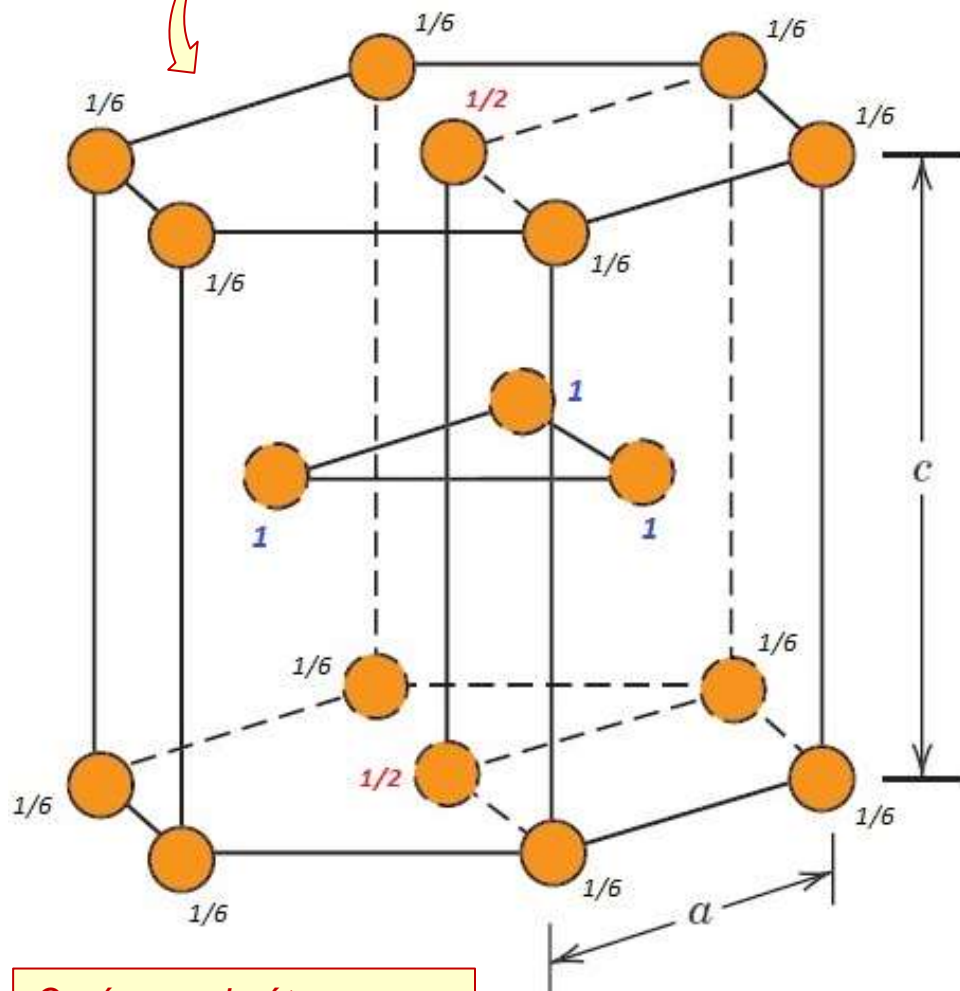
Posições B

Posições C

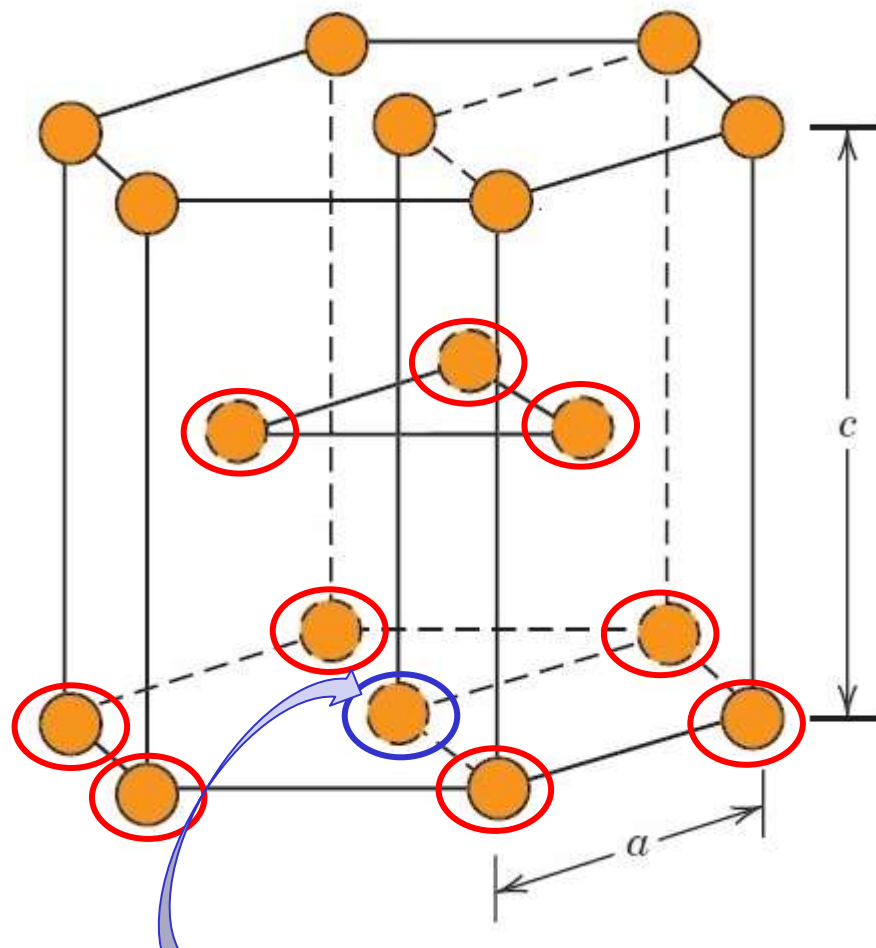
*(não ocupadas)*

# Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

$$12 * \frac{1}{6} + 2 * \frac{1}{2} + 3 * 1 = 6$$



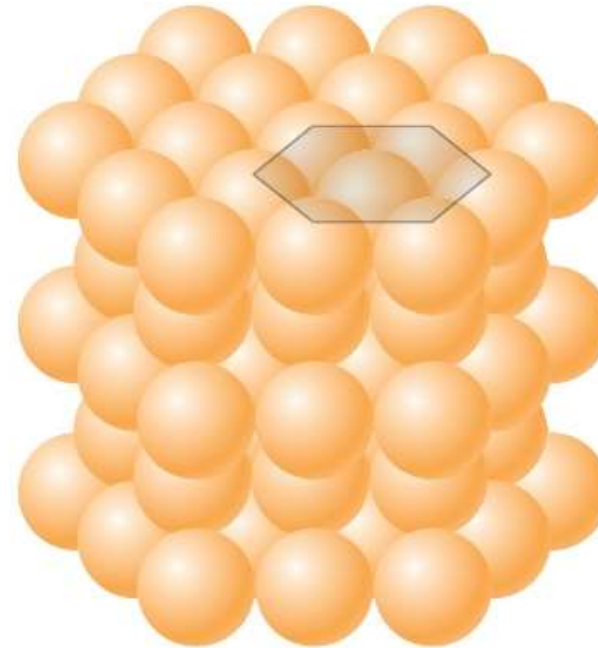
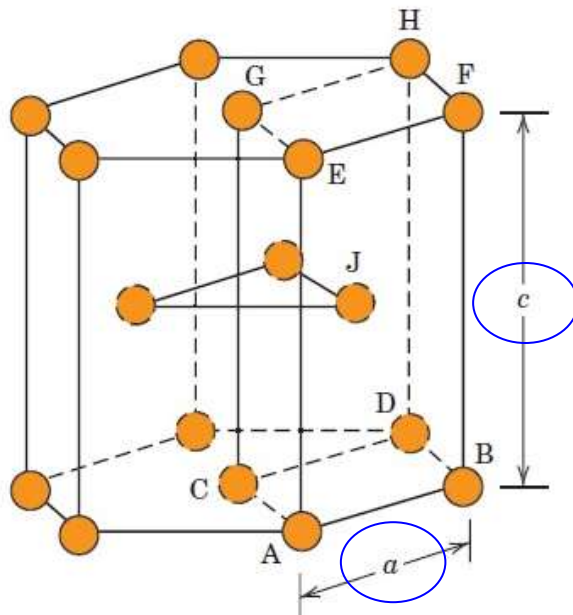
O número de átomos por célula unitária é igual a 6



Número de Coordenação = **12** (6 no mesmo plano, 3 acima e 3 abaixo)



# Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

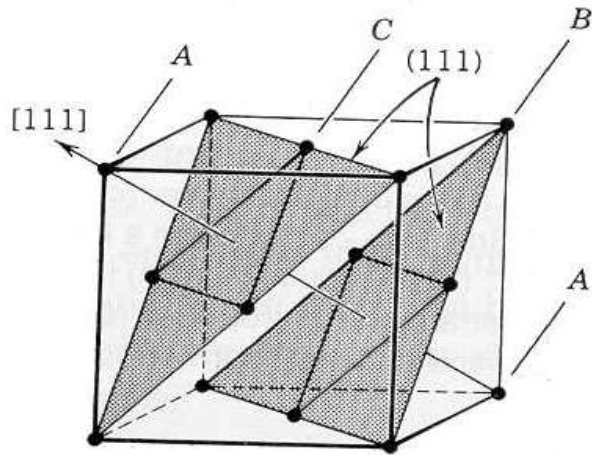


- Relação entre parâmetros de rede  $c/a = 1,633$  (*ideal*).
- 74% do volume da cela unitária é ocupado por átomos ( o fator de empacotamento da estrutura HC é igual a 0,74 ).
- Exemplos de elementos que cristalizam com estrutura HC: Be, Cd,  $\alpha$ -Co,  $\alpha$ -Hf, Mg, Os, Re, Ru,  $\alpha$ -Ti, Y, Zn,  $\alpha$ -Zr

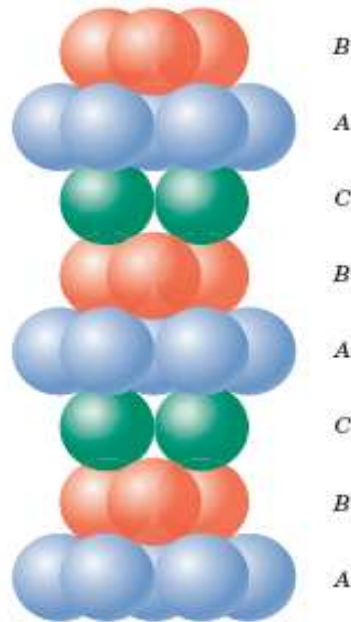
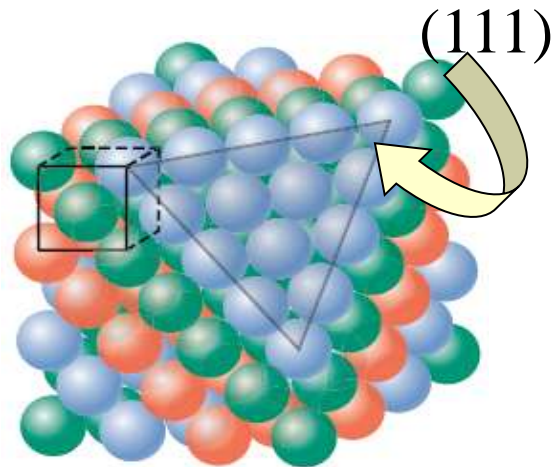


# Estruturas Compactas: Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

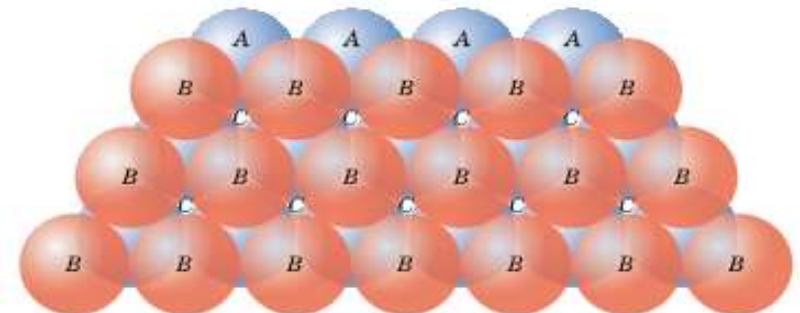
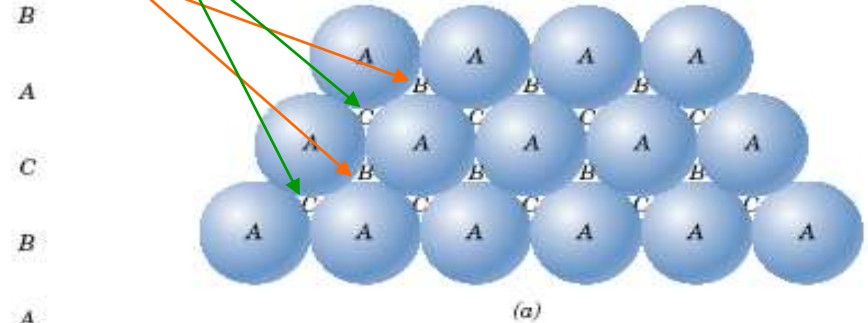
53



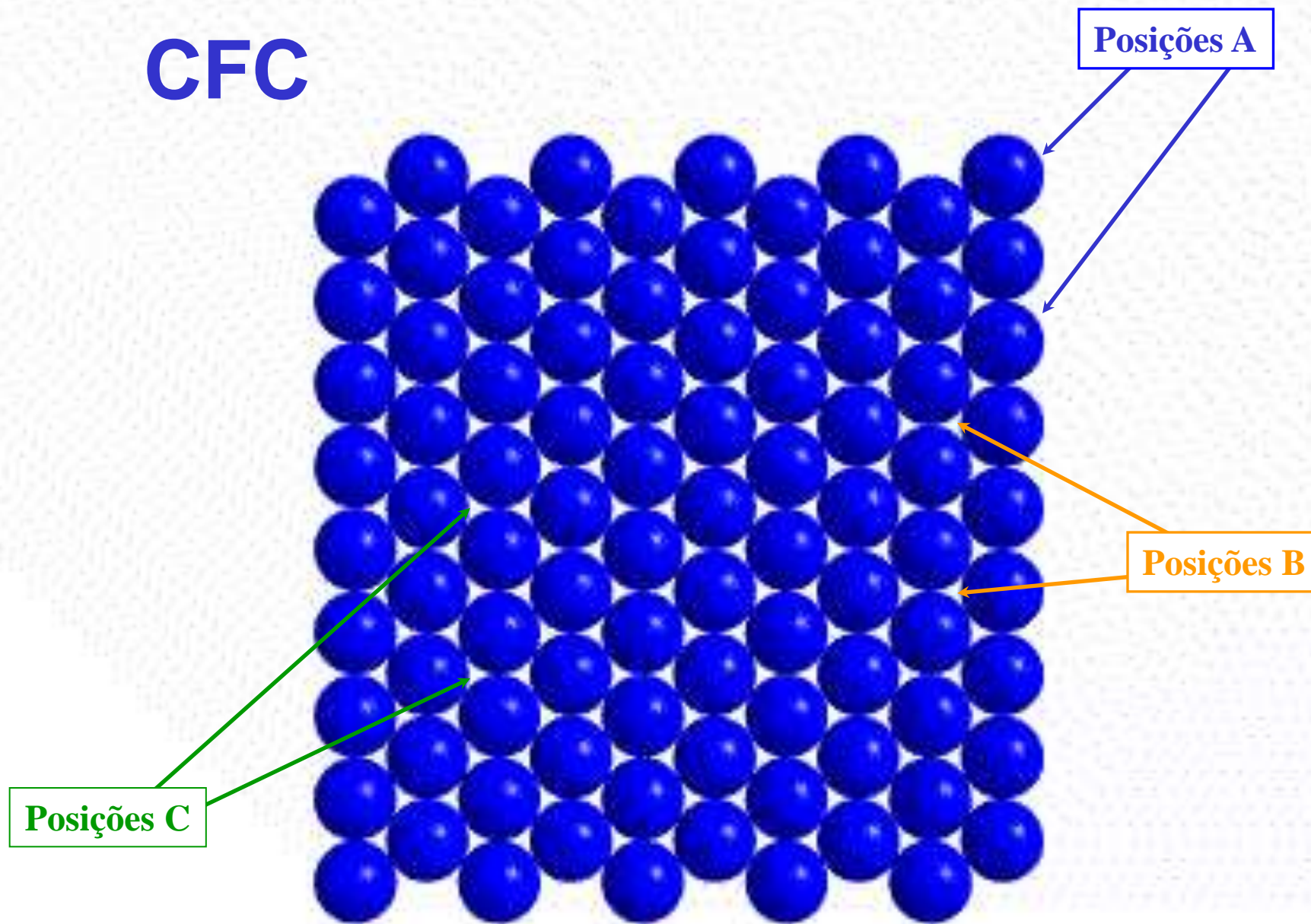
Cubic close-packed (CCP)



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



# CFC

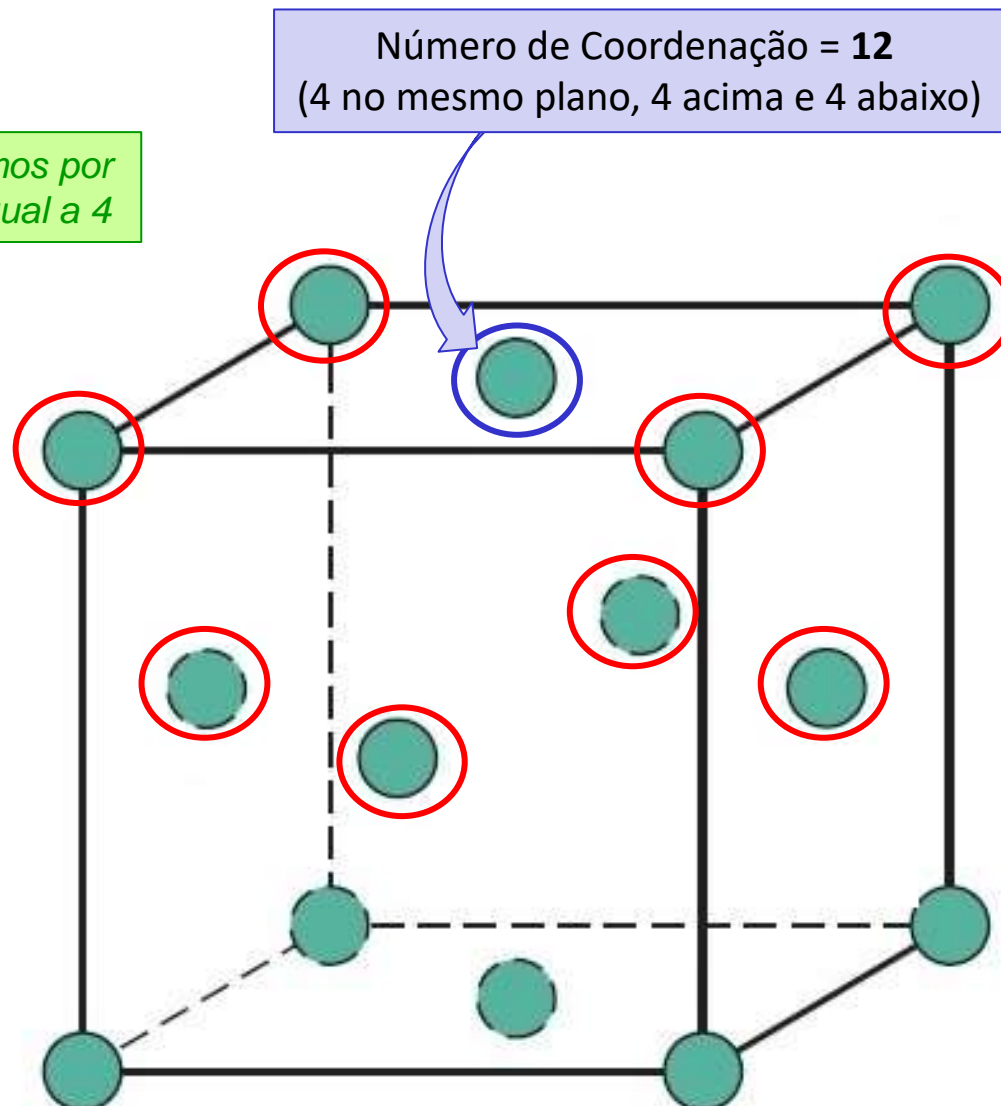
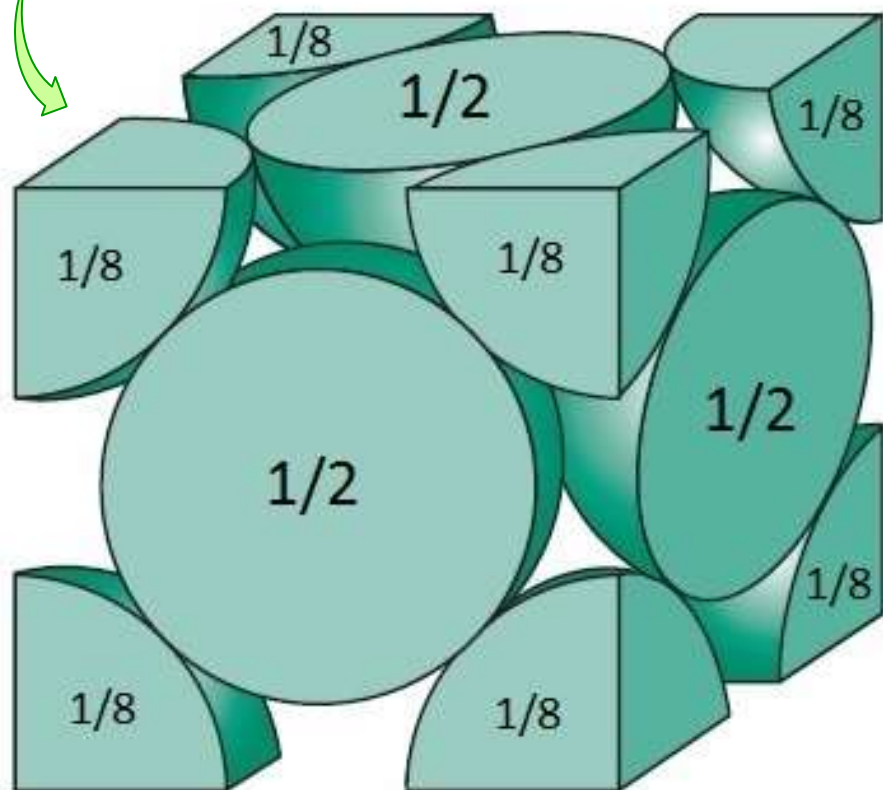




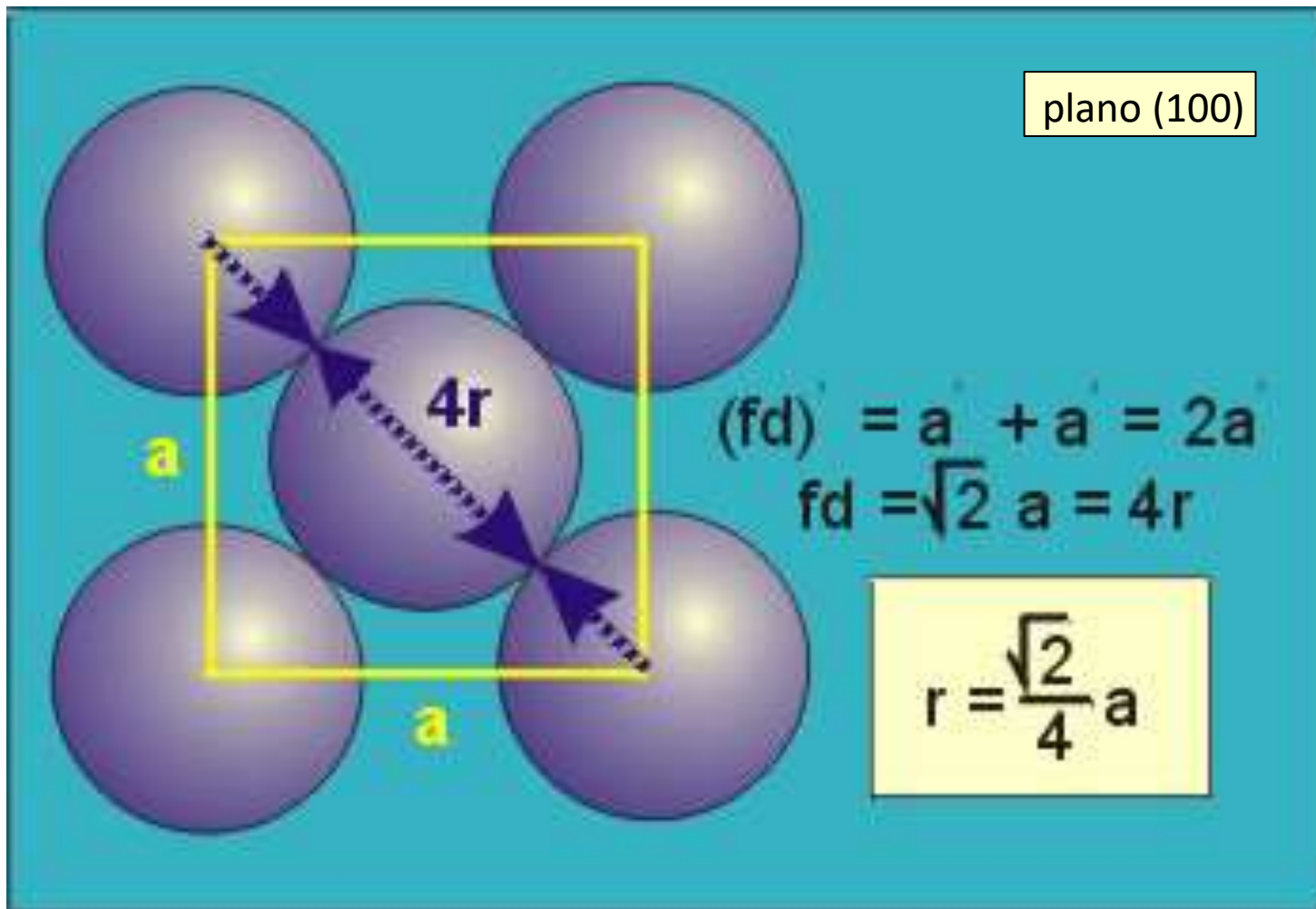
## Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

$$6 * \frac{1}{2} + 8 * \frac{1}{8} = 4$$

O número de átomos por célula unitária é igual a 4



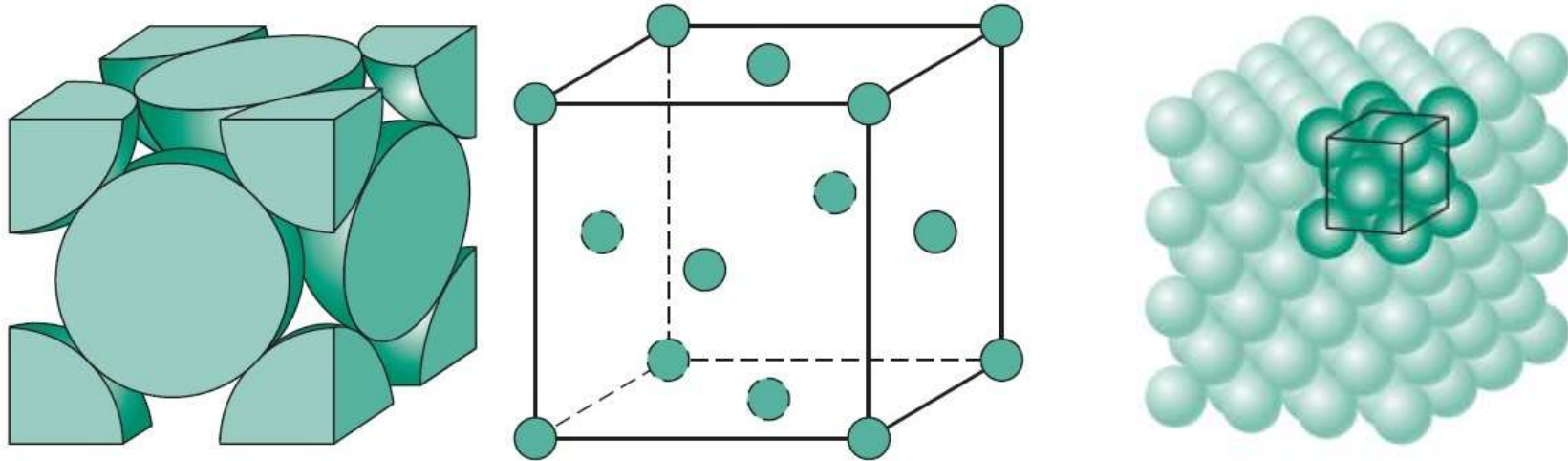
## Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)








## Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)



- A relação entre o raio atômico,  $R$ , e a aresta do cubo,  $a$ , é dada por:

$$a = 2R\sqrt{2}$$

- 74% do volume da cela unitária é ocupado por átomos (*como será visto mais adiante, o fator de empacotamento da estrutura CCC é igual a 0,74*).
- Exemplos de elementos que cristalizam com estrutura CFC: Ag, Al, Au, Ca,  $\beta$ -Co, Cu,  $\gamma$ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr

A photograph of a person standing in a large, complex, geometric structure made of translucent, crystalline blocks. The structure is composed of many large, angular, and somewhat irregular blocks that are stacked and arranged in a way that creates a series of linear, planar, and volumetric forms. The person is standing in the center-left of the frame, wearing a blue shirt, khaki pants, and a green cap. The background is a bright, overexposed area, possibly a sky or a large window, which makes the structure stand out. The overall impression is one of a large-scale architectural or sculptural installation.

Ocupações Lineares, Planares e  
Volumétricas

## Ocupações: Linear, Planar e Volumétrica



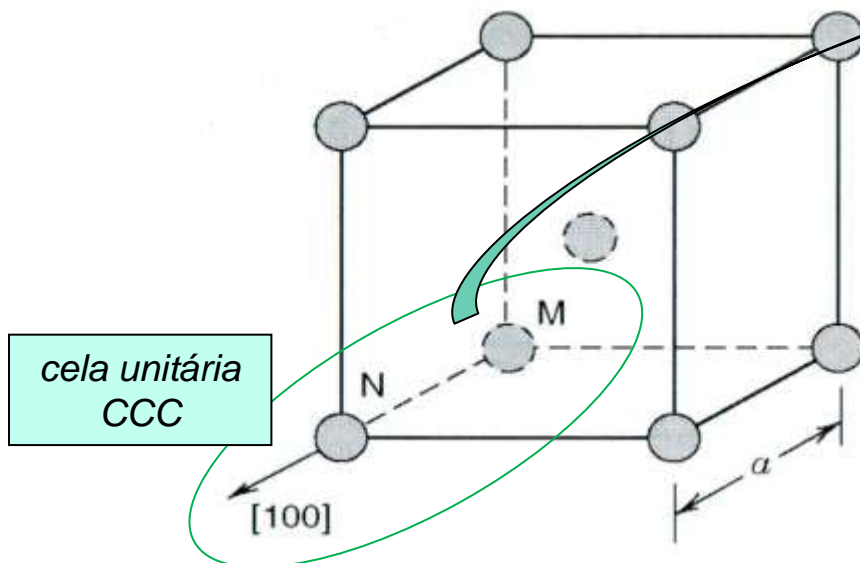
- Porque calcular?
  - *É muito comum comparar quantos átomos existem em diferentes direções ou planos em uma mesma estrutura, ou comparar quantos átomos existem nas mesmas direções/planos/volume em estruturas diferentes.*
- Existem duas formas que são usualmente empregadas para representar ocupações lineares e ocupações planares:
  - **Lineares** : densidade linear (átomos/m) e fator de empacotamento linear (m/m = adimensional)
  - **Planares**: densidade planar (átomos/m<sup>2</sup>) e fator de empacotamento planar (m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> = adimensional)
- Ocupações **volumétricas** são normalmente representadas apenas pelo fator de empacotamento atômico (FEA; m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> = adimensional)
  - Independente do raio atômico

# Densidade Linear (DL) e Fator de Empacotamento Linear

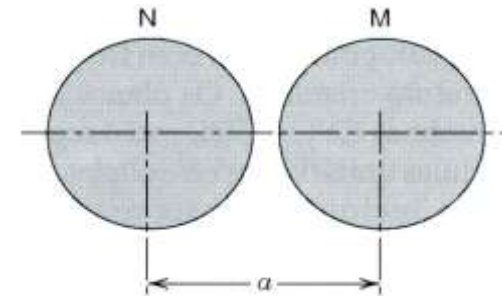
## Fator de Empacotamento Linear (FEL) ("Linear Packing")

$$FEL = \frac{\text{"ocupação atômica" numa direção}}{\text{comprimento do vetor nessa direção}}$$

**Exemplo:** Fe – CCC – direção [100]



$$\text{Unidade} = \frac{m}{m} \text{ (adimensional)}$$



Raio atômico = 0,124 nm  
Distância em [100] =  $a = 0,286$  nm  
"Ocupação atômica" em [100] =  $2r$

$$FEL = \frac{2r}{a} = \frac{2 \times 0,124 \text{ nm}}{0,286 \text{ nm}} = 0,866$$

O valor de FEL independe do elemento !  
Será sempre o mesmo para cada direção  
em cada estrutura específica

$$FEL \leq 1,0$$

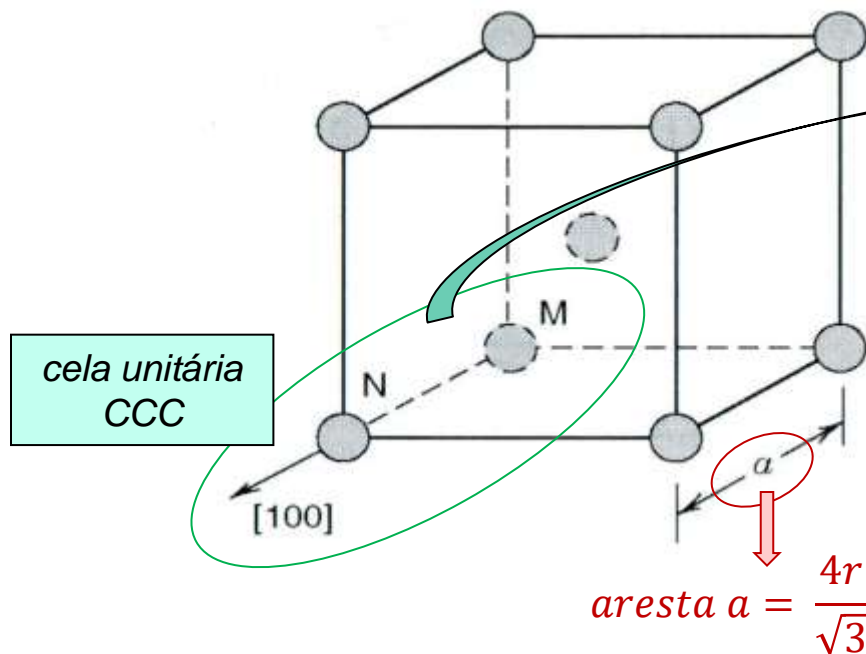


# Densidade Linear (DL) e Fator de Empacotamento Linear

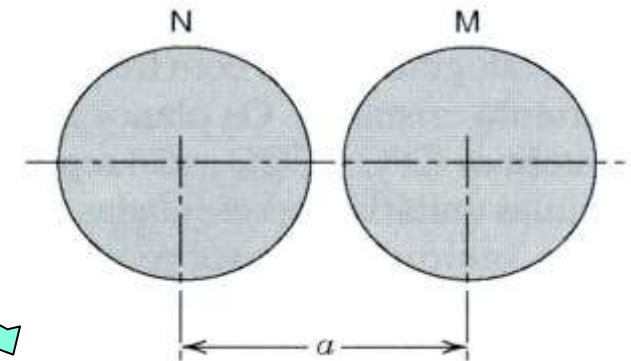
## Densidade Linear (DL)

$$LD = \frac{\text{"número de átomos" numa direção}}{\text{comprimento do vetor nessa direção}}$$

**Exemplo:** Fe – CCC – direção [100]



$$Unidade = \frac{\text{átomos}}{m}$$



Raio atômico = 0,124 nm  
Distância em [100] =  $a = 0,286\text{ nm}$   
Átomos em [100] = 1

$$LD = \frac{1}{a} = \frac{1}{0,286\text{ nm}} = 3,492 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}}$$

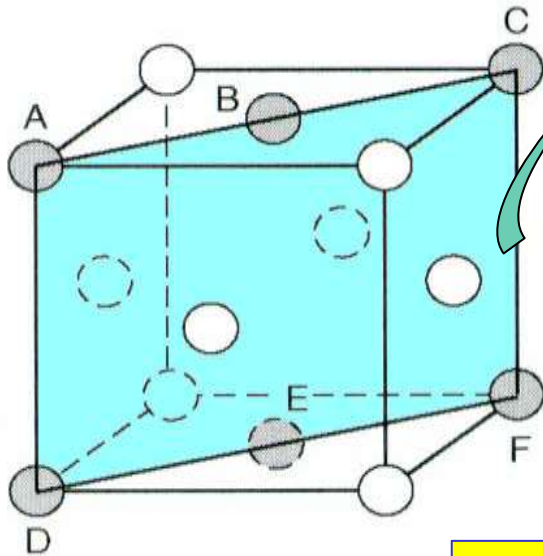
# Densidade Planar (DP) e Fator de Empacotamento Planar

## Fator de Empacotamento Planar (FEP) ("Planar Packing")

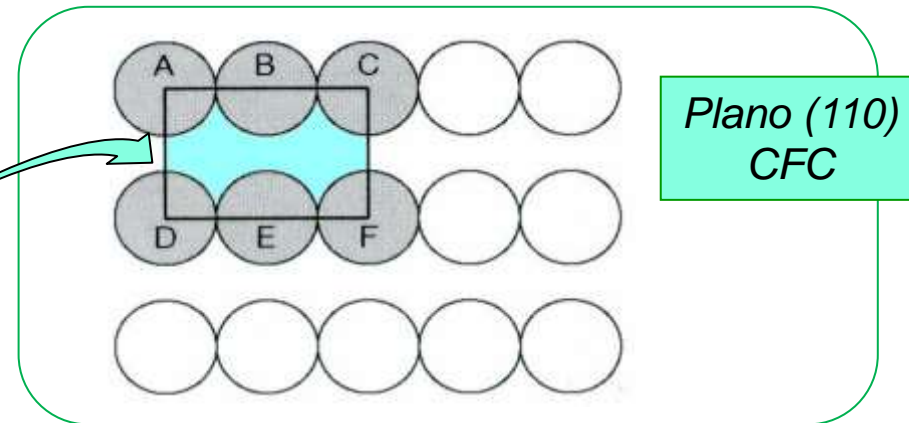
$$\text{Unidade} = \frac{m^2}{m^2} (\text{adimensional})$$

$$FEP = \frac{\text{"ocupação atômica" num plano}}{\text{área do plano considerado}}$$

**Exemplo:** Al – CFC – plano (110)



cela unitária  
CFC



"Ocupação atômica" em (110) = 2 átomos

$$A_{\text{plano}} = (\overline{AC}) \times (\overline{AD}) = 4r(2r\sqrt{2}) = 8r^2\sqrt{2}$$

$$A_{\text{átomos}} = 2\pi r^2$$

$$FEP = \frac{A_{\text{átomos}}}{A_{\text{plano}}} = \frac{2\pi r^2}{8r^2\sqrt{2}} = 0,555$$

**FEP < 1,0**

O valor de FEP independe do elemento !

Será sempre o mesmo para cada plano em cada estrutura específica

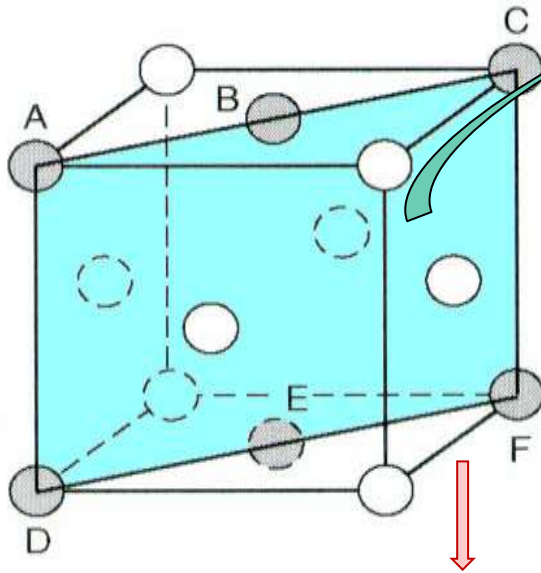
# Densidade Planar (DP) e Fator de Empacotamento Planar

## Densidade Planar (DP)

$$DP = \frac{\text{"número de átomos" num plano}}{\text{área do plano considerado}}$$

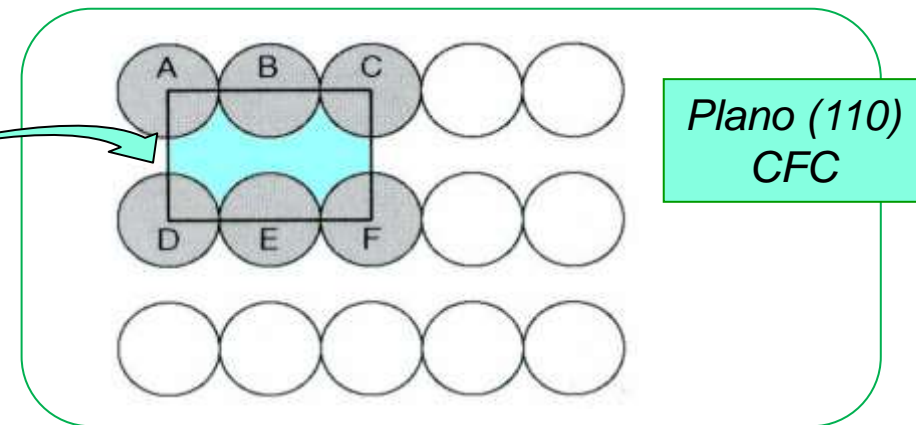
$$\text{Unidade} = \frac{\text{átomos}}{\text{m}^2}$$

**Exemplo:** Al – CFC – plano (110)



cela unitária  
CFC

$$\text{aresta } a = 2r\sqrt{2}$$



Plano (110)  
CFC

Raio atômico = 0,143 nm

"Ocupação atômica" em (110) = 2 átomos

$$DP = \frac{2}{4r \times 2r\sqrt{2}} = \frac{2}{0,231} = 8,658 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}$$

# Fator de Empacotamento Atômico (FEA)

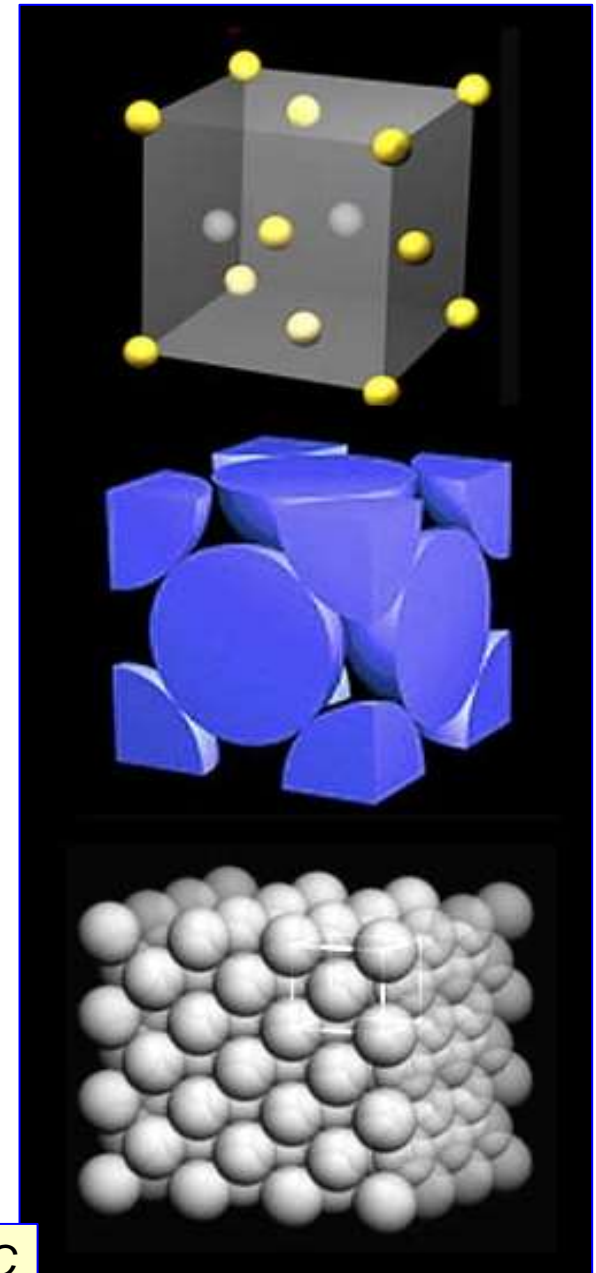
$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

$$FEA \leq 0,74$$

Exemplo: FEA da estrutura CFC

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

Três representações da estrutura CFC







Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos /  
Cerâmicos

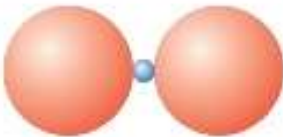
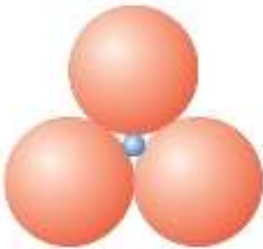

## Estrutura Cristalina de Materiais Iônicos/Cerâmicos

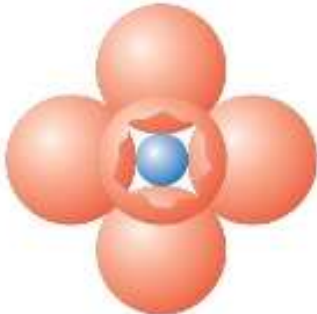
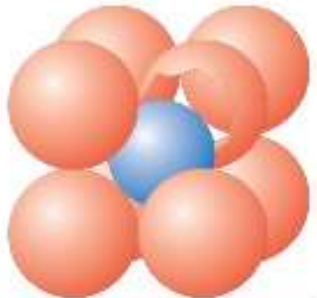
- Os materiais cerâmicos, por serem compostos por dois (ou mais) elementos diferentes apresentam estruturas cristalinas que são geralmente mais complexas do que aquelas dos metais que acabaram de ser descritas.
- As ligações químicas nas cerâmicas tem caráter parcialmente iônico, parcialmente covalentes.
- **Dois critérios** tem que ser respeitados na estrutura cristalina de sólidos ao menos parcialmente iônicos como é o caso das cerâmicas:
  - *Magnitude da carga elétrica dos íons que o constituem.*
  - *Tamanho relativo dos íons (não são todos do mesmo tamanho, como no caso das estruturas de metais que acabaram de ser apresentadas).*



# Estrutura Cristalina de Materiais Iônicos/Cerâmicos

**Coordination Numbers and Geometries for Various Cation–Anion Radius Ratios ( $r_c/r_a$ )**

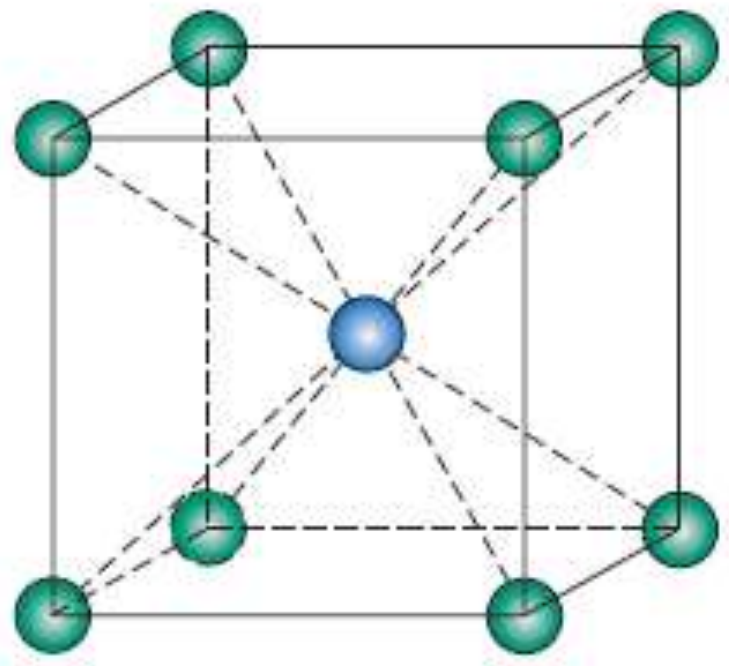
<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	

<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

**Source:** W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

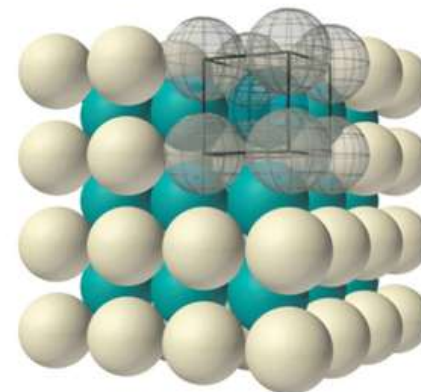
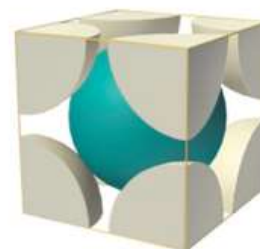
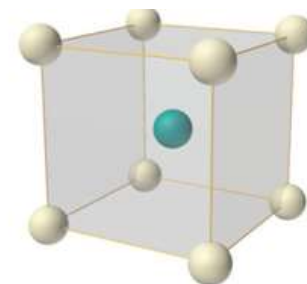
Critério geométrico (tamanho relativo dos íons) para estabelecimento de estruturas cristalinas em materiais cerâmicos. Em **azul** são representados os íons menores (em geral, os cátions), e em **vermelho** os íons maiores (em geral, os ânions).

## Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos/Cerâmicos Baseadas em Arranjos Cúbicos



$$\text{Átomos de Cloro} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Átomos de Césio} = 1 \times 1 = 1$$



**Body-centered cubic**

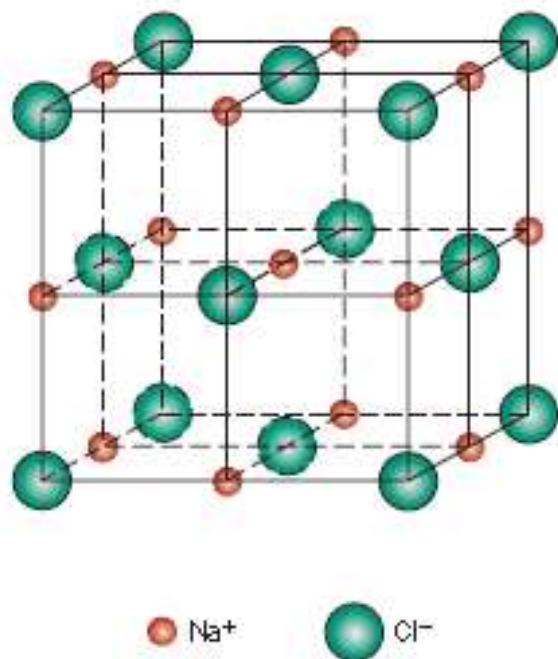
**Figure 12.3** A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.





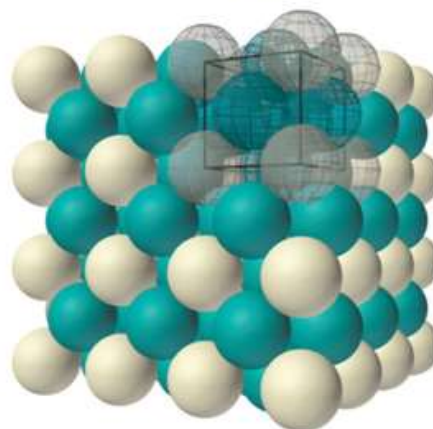
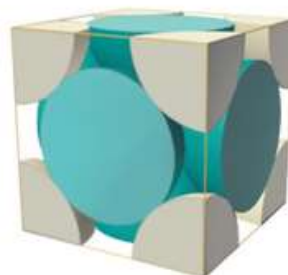
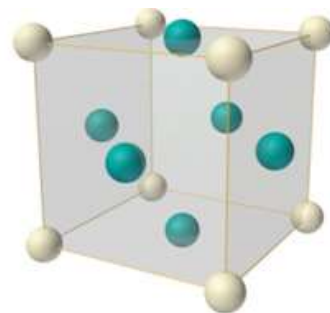
## Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos/Cerâmicos Baseadas em Arranjos Cúbicos

**Figure 12.2** A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.



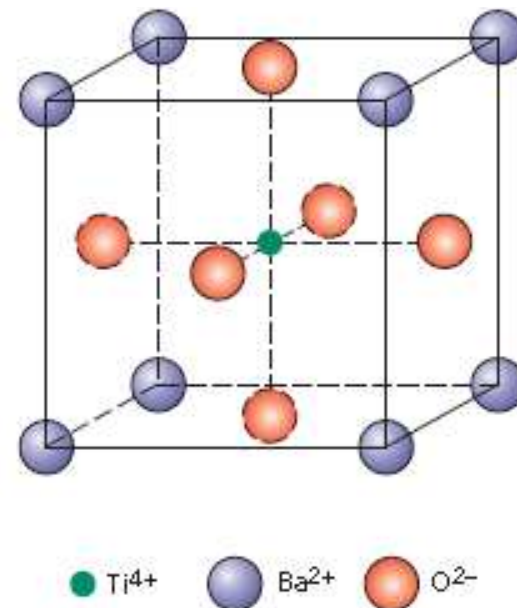
$$\text{Cloro} = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

$$\text{Sódio} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$$



Face-centered cubic

**Figure 12.6** A unit cell for the perovskite crystal structure.



# Números de Coordenação em Estruturas Cristalinas de Materiais Cerâmicos

**Table 3.5** Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

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

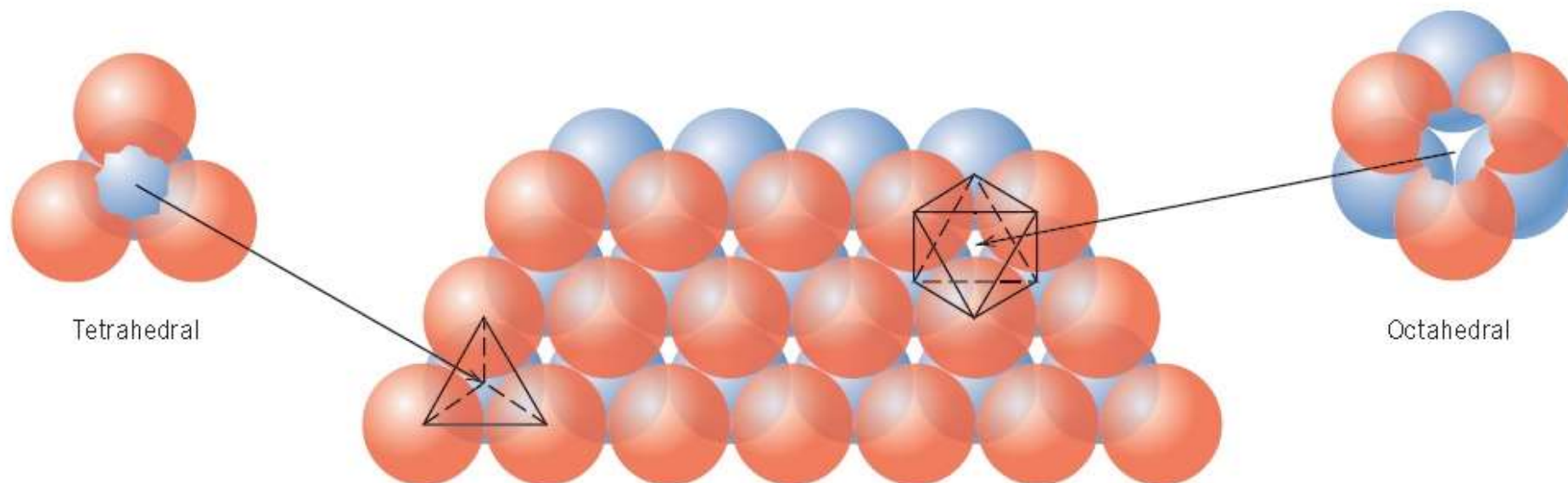
**Source:** W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Cation → A, B  
Ânion → X

Cation → 4, 6, 8, 12  
Ânion → 4, 6, 8

## Estruturas Compactas (CFC ou HC)

### Interstícios (“*espaços*”) : Octaédricos e Tetraédricos

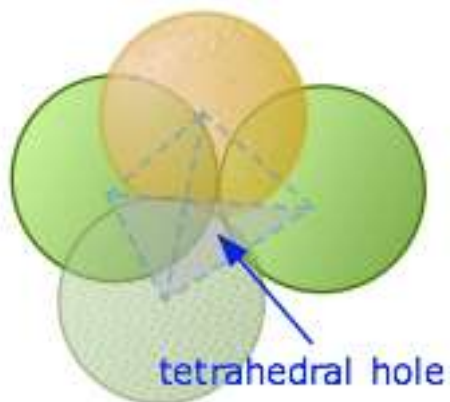


**Figure 12.7** The stacking of one plane of close-packed (orange) spheres (anions) on top of another (blue spheres); the geometries of tetrahedral and octahedral positions between the planes are noted. (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

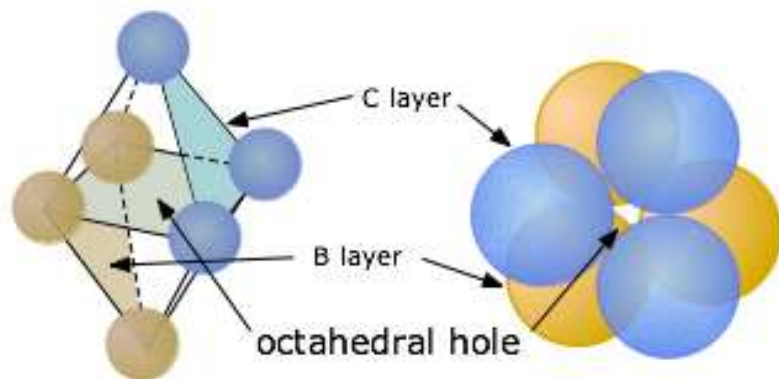
- Em empacotamentos compactos de íons com mesmo raio não é todo o espaço que é ocupado (*só 74%...*).
- Existem “espaços” (chamados interstícios) que podem receber outros íons, de carga oposta àquela dos íons que formam o empacotamento compacto e de raio iônico menor.
- Existem dois tipos de interstícios, que diferem pelo tipo de coordenação → tetraédrica ( $NC = 4$ ) ou octaédrica ( $NC = 6$ ).

# Estrutura Compacta (CFC)

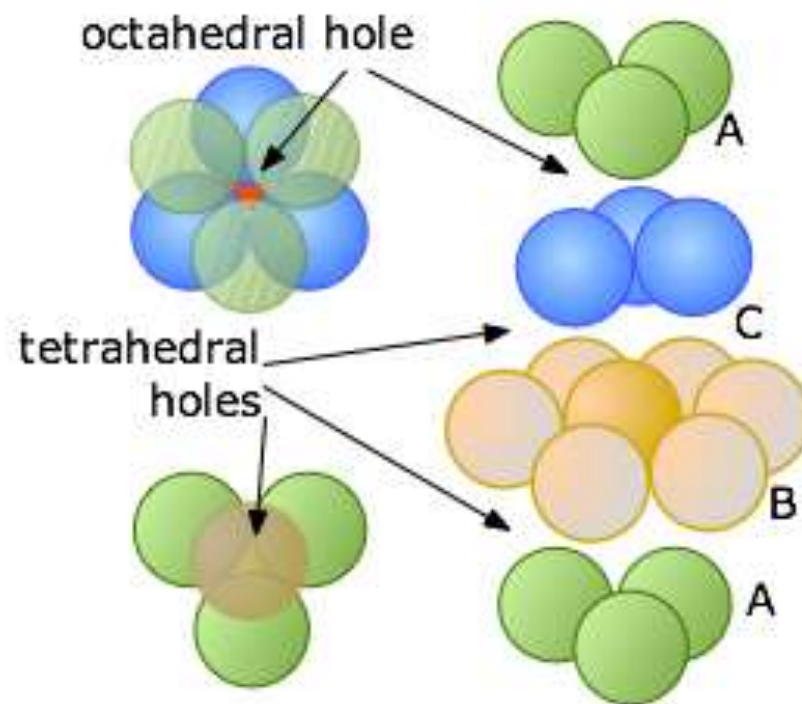
## Interstícios Octaédricos e Tetraédricos



Interstício tetraédrico



Interstício octaédrico



Empilhamento: A,B,C,A,...



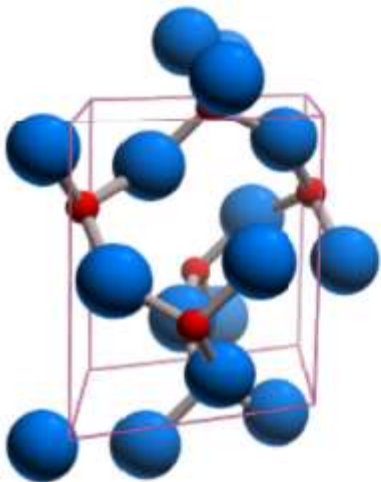


- Alotropia e Polimorfismo
- Materiais Mono e Policristalinos

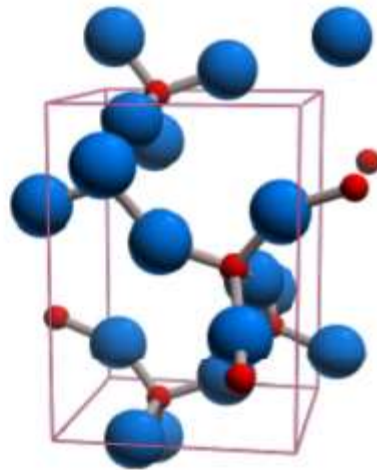
# Alotropia e Polimorfismo

## Polimorfismo

Fenômeno no qual um composto sólido (metálico ou não metálico) pode apresentar mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura e da pressão → por exemplo, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) pode se apresentar como quartzo, cristobalita ou tridimita.



Quartzo



Cristobalita

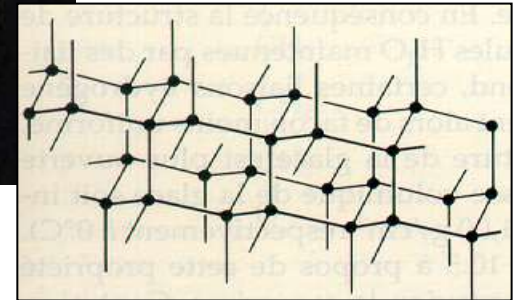
## Alotropia

Polimorfismo em elementos puros → exemplos: (i) o diamante e o grafite são formas alotrópicas do carbono; (ii) estanho.



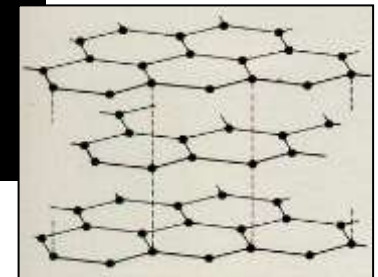
**Diamante**

$\text{C} \rightarrow$  hibridização  $sp^3$



**Grafite**

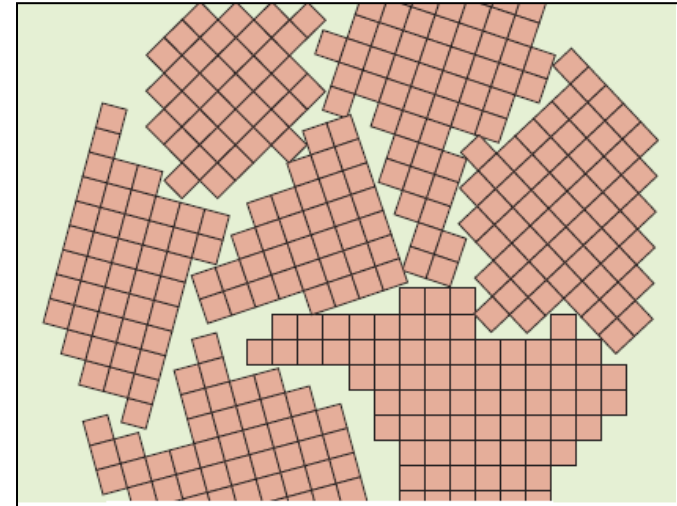
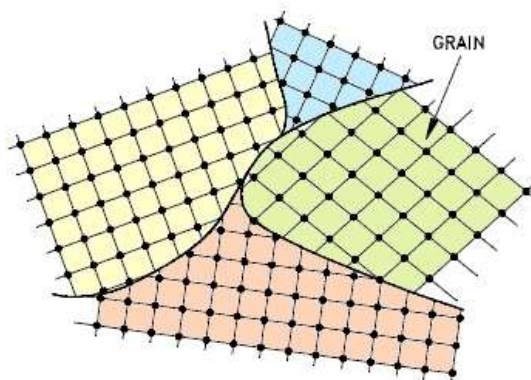
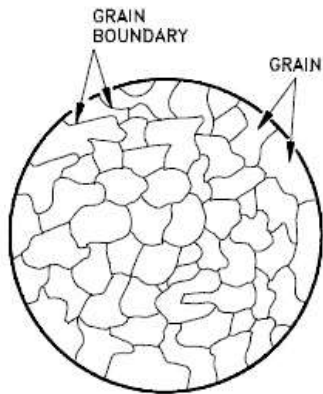
$\text{C} \rightarrow$  hibridização  $sp^2$



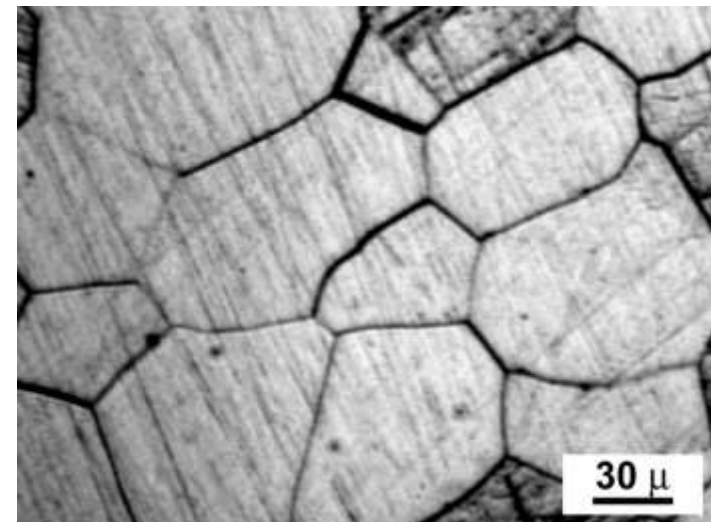
# Materiais Monocristalinos e Policristalinos



- Materiais **MONOCRISTALINOS** → constituídos por um único cristal em toda a extensão do material, sem interrupções.
- Materiais **POLICRISTALINOS** → constituídos de vários cristais (*chamados grãos*), cada um deles com apresentando orientações espaciais distintas de seus “vizinhos”.
- Os **CONTORNOS DE GRÃO** são regiões que separam cristais de diferentes orientações em um material policristalino.



*Representação esquemática de um material policristalino*



*Imagem de microscopia óptica de um material metálico policristalino*



## **...finalizando : Estrutura dos Sólidos Cristalinos**

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
  - descrever a diferença de estrutura entre sólidos amorfos e sólidos cristalinos.
  - definir os termos “reticulado cristalino”, “célula unitária”, “parâmetro de rede”, “sistema cristalino” e “reticulado de Bravais”.
  - definir os índices de Miller de direções e planos a partir de suas representações em células unitárias cúbicas.
  - desenhar representações de direções em esquemas de células unitárias cúbicas a partir de seus índices de Miller.
  - descrever as principais estruturas cristalinas cúbicas (CS, CCC e CFC).
  - descrever as principais estruturas cristalinas baseadas no empacotamento compacto de átomos (HC e CFC).
  - definir e calcular as diferentes formas de ocupação : linear, planar e volumétrica
  - descrever, de forma simplificada, algumas estruturas de materiais cerâmicos
  - distinguir a diferença entre materiais monocristalinos e policristalinos.
  - definir os termos “alotropia” e “polimorfismo”.



## Referências

- **Callister, W.D. ; Rethwisch, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução.** Tradução da 9ª Ed. Americana. LCT. 2016. Cap.3 (*Estrutura Cristalina dos Sólidos*); Cap. 12 (*Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos*) .
  - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6ª Ed. Pearson. 2008. Cap. 3 .
- **Askeland, D.R.; Wright, W.J.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. Tradução da 4ª Ed. Americana. 2019. Cap. 3.
- **Padilha, A.F.** – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps. 4-5 .