



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
2º semestre de 2022



Conceitos Iniciais

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

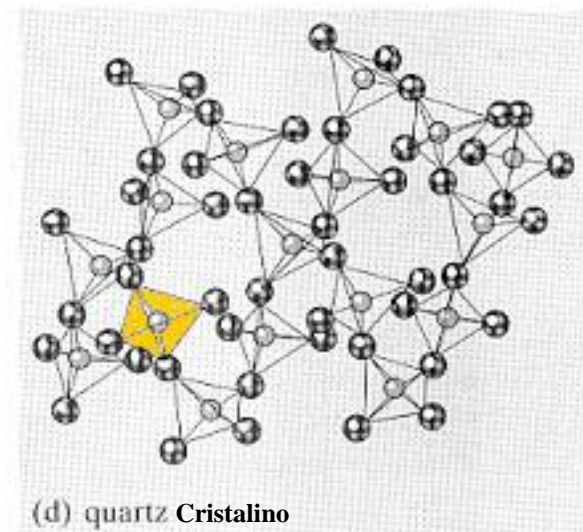
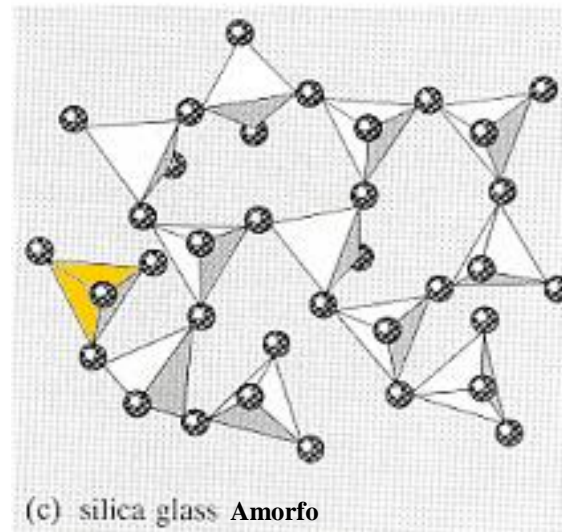
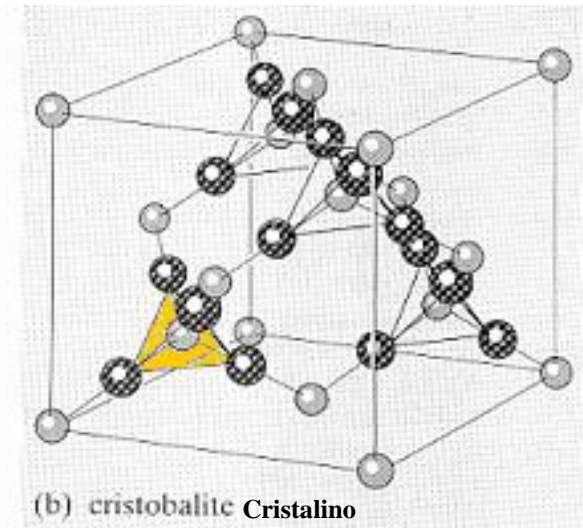
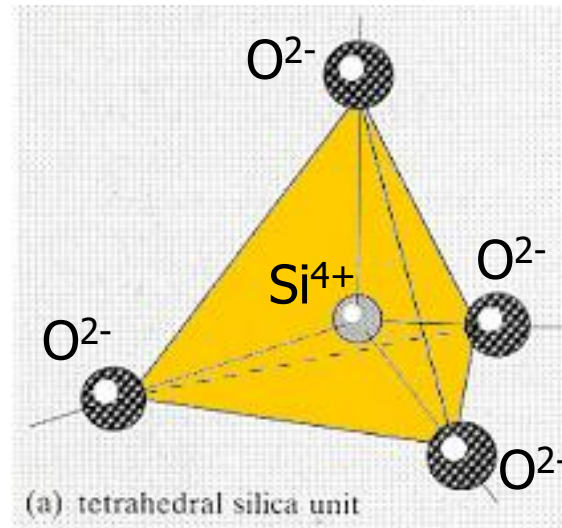
Sólidos cristalinos e amorfos

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

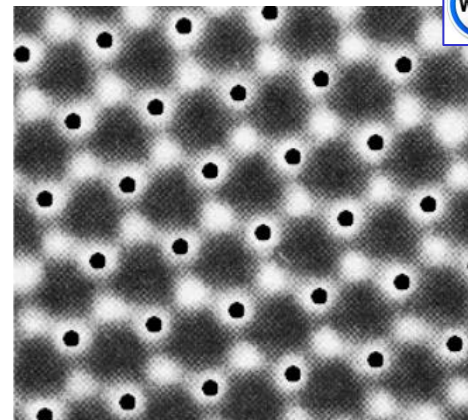
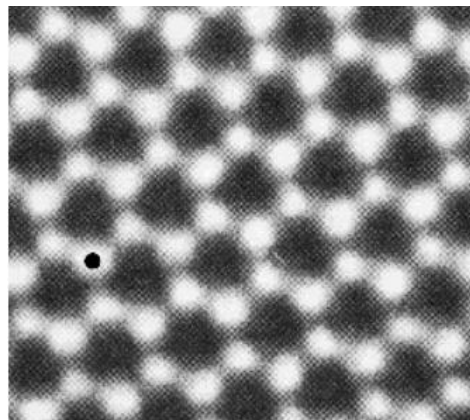
Em materiais formados por **mais de um tipo de átomo**, o **empacotamento tridimensional** torna-se **mais complexo**, devido à **forma** (tamanho dos átomos e geometria molecular) e à **simetria** das forças de ligação interatômicas.



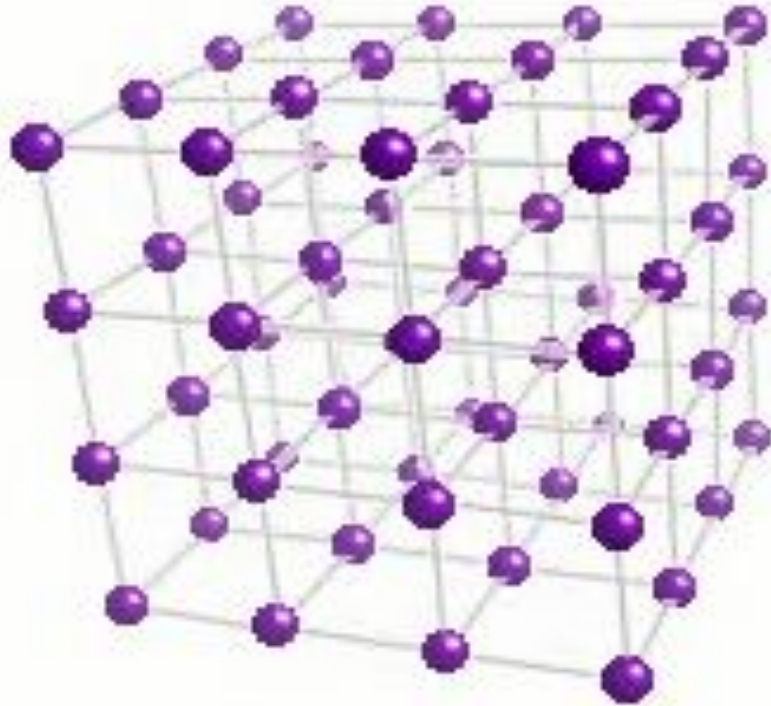
Estruturas do SiO_2 (dióxido de silício ou sílica).

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.

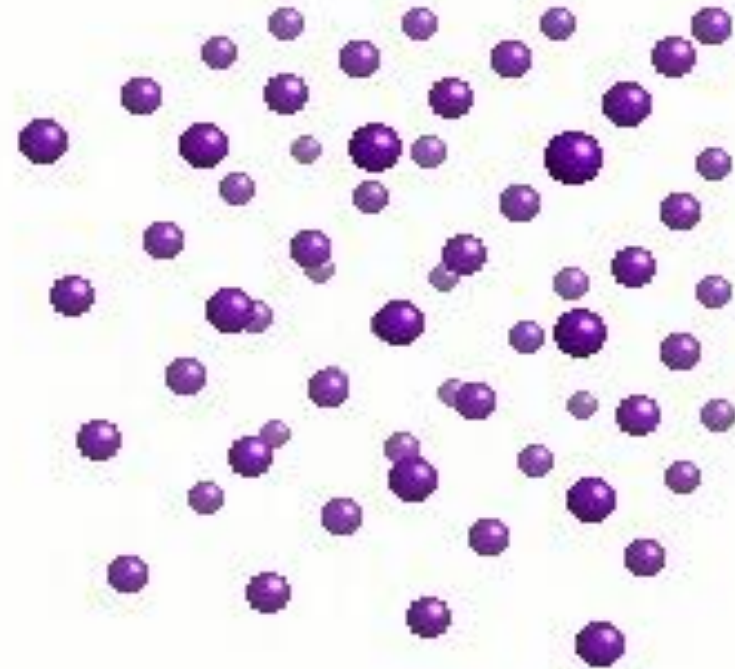


RETICULADO CRISTALINO e ESTRUTURA CRISTALINA



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

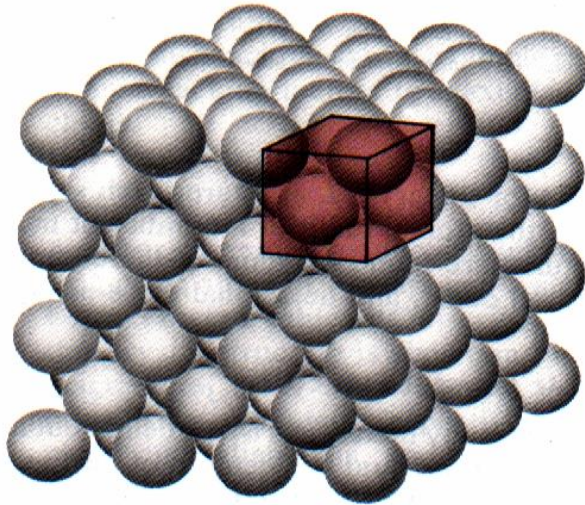


ESTRUTURA CRISTALINA

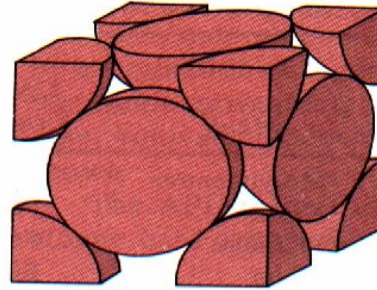
Sólido cristalino, apresentando uma **estrutura** determinada, na qual os átomos são representados por esferas rígidas → a estrutura cristalina é composta por átomos → “**estrutura**” é um conceito ligado a uma realidade física



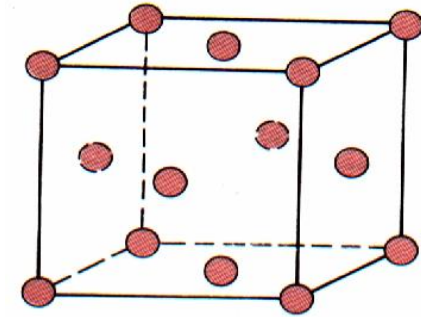
Célula Unitária



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.

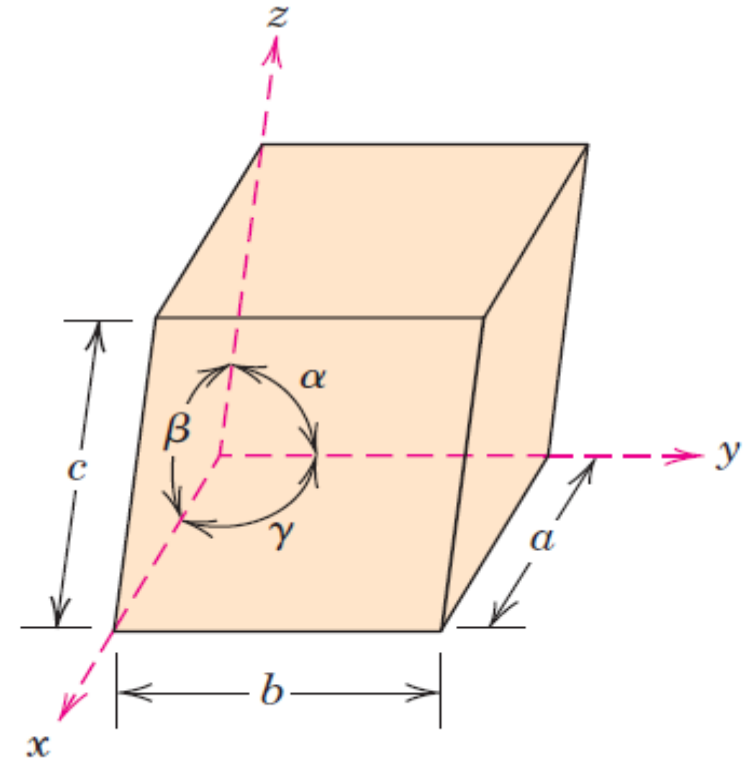
Parâmetros de rede

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 (α , β , γ). Esses parâmetros são chamados

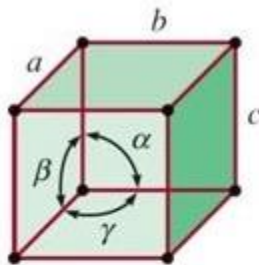
PARÂMETROS DE REDE.



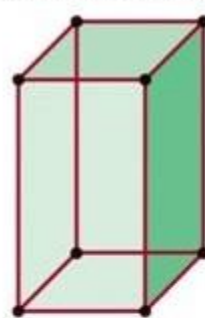
Sistemas Cristalinos

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

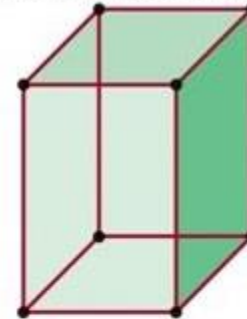
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



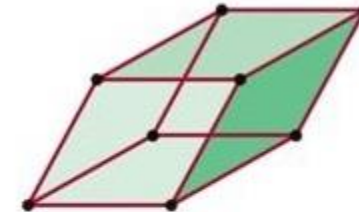
Simple cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



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



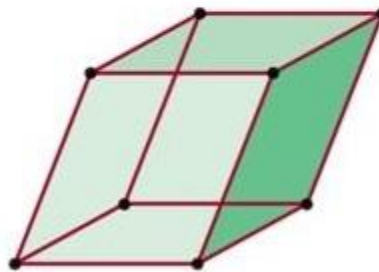
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



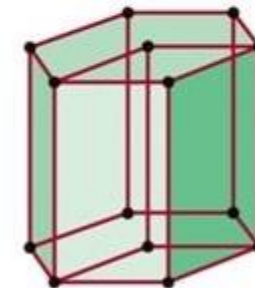
Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



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



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



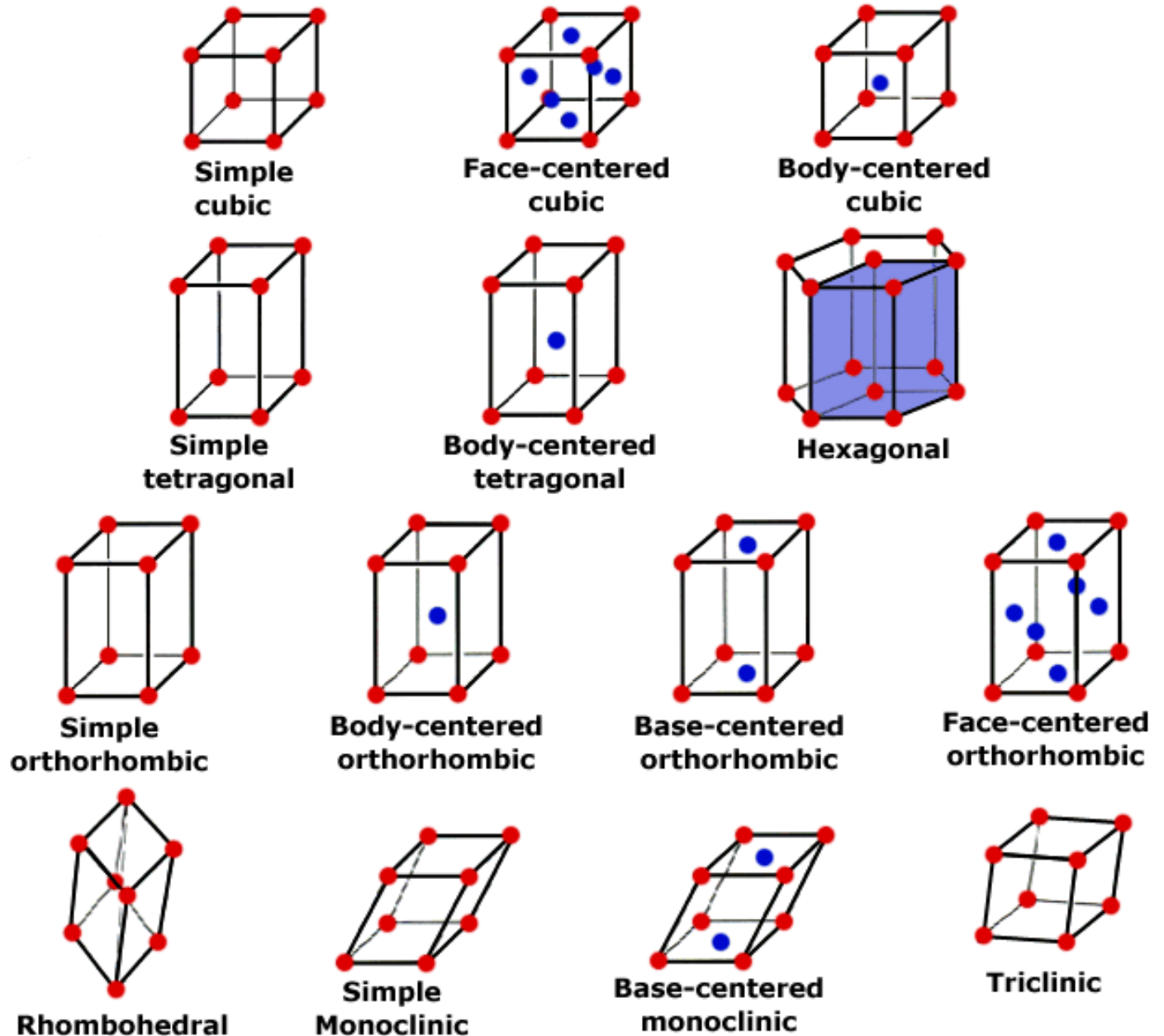
Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Reticulados de Bravais

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



Auguste Bravais
Cientista Francês
1811-1863



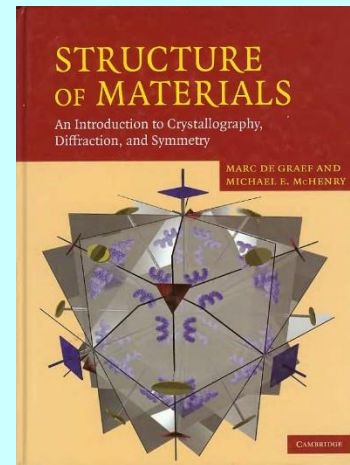
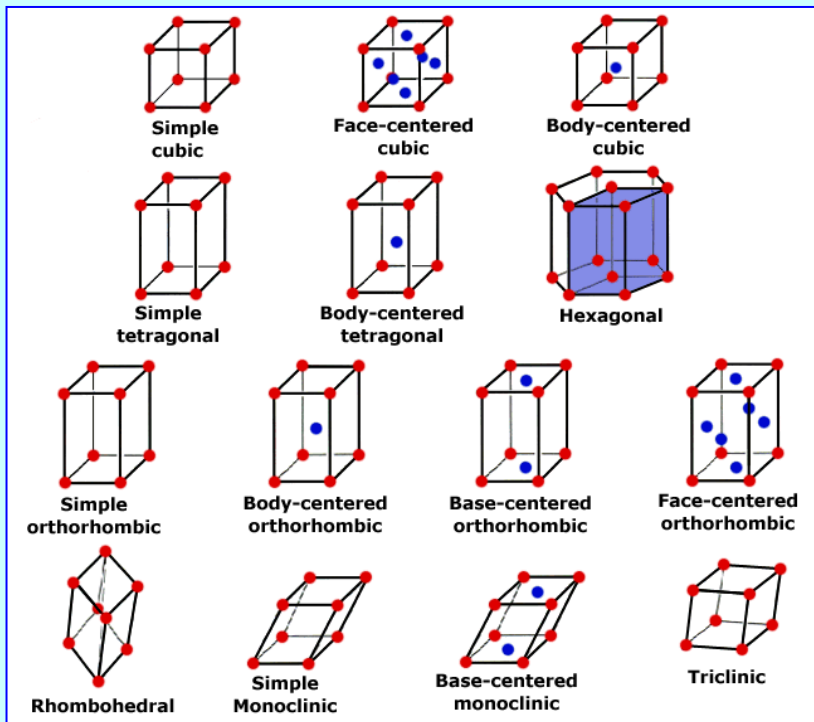
...para saber mais...





Auguste Bravais
Cientista Francês
1811-1863

Moritz Frankenheim (1801–69) was a German crystallographer who was the first to enumerate the 32 crystal classes. He was also the first to enumerate the 14 three-dimensional lattices, but his list contained an error. In 1850, **August Bravais** (1811–63), a French naval officer and scientist, showed that two of Frankenheim's lattices were identical, and he subsequently correctly derived the 14 lattices that now carry his name (Bravais, 1850). After the classification of crystals into seven axial systems, the question of which symmetry operations were compatible with these crystal systems was addressed and first solved correctly by Frankenheim.



Fonte: de Graef, M.; McHenry, M.E. – *Structure of Materials*.
Cambridge University Press.
2007. p.75.





Índices de Miller

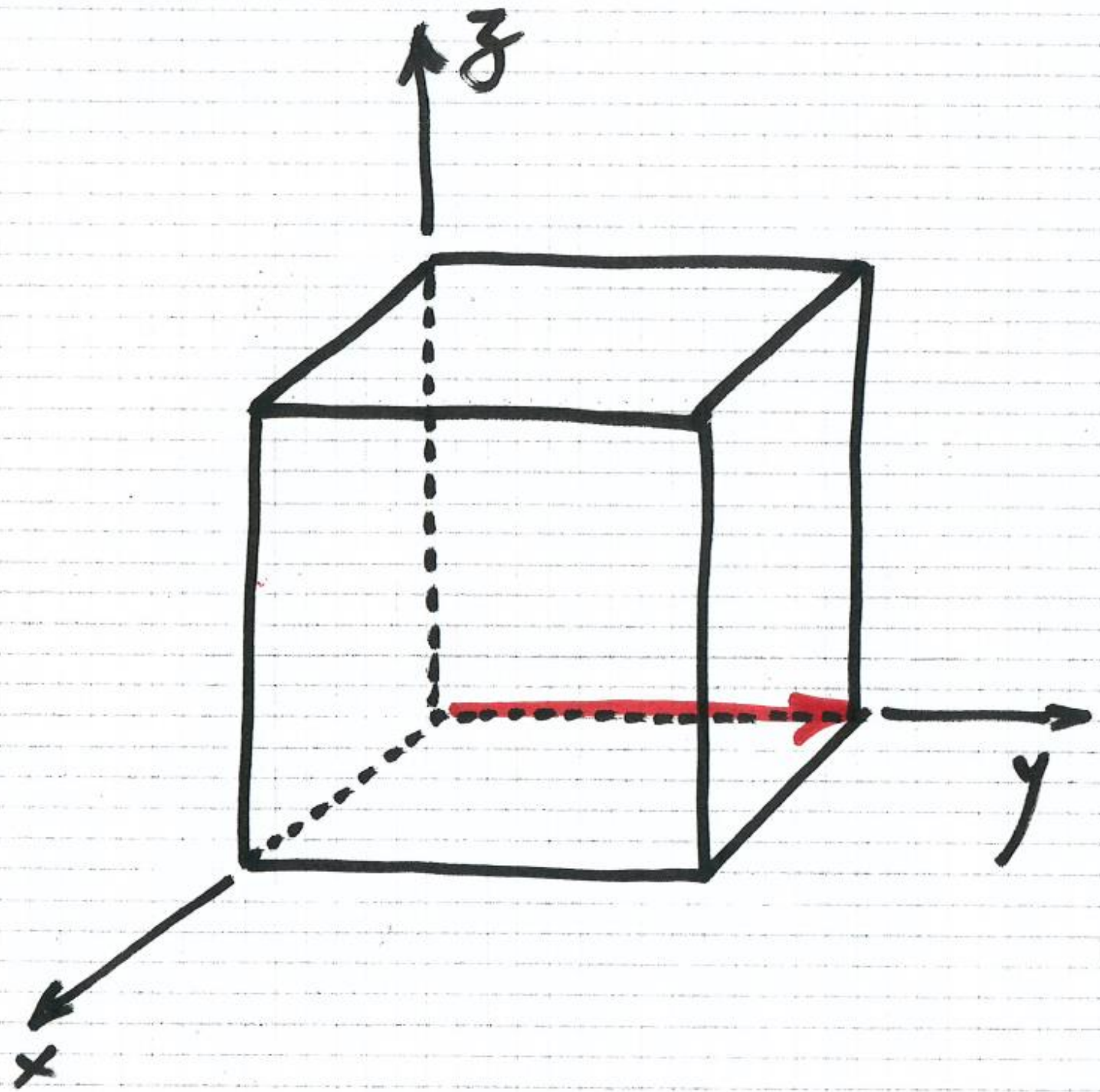
Índices de Miller: Direções Cristalográficas

- **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 ??

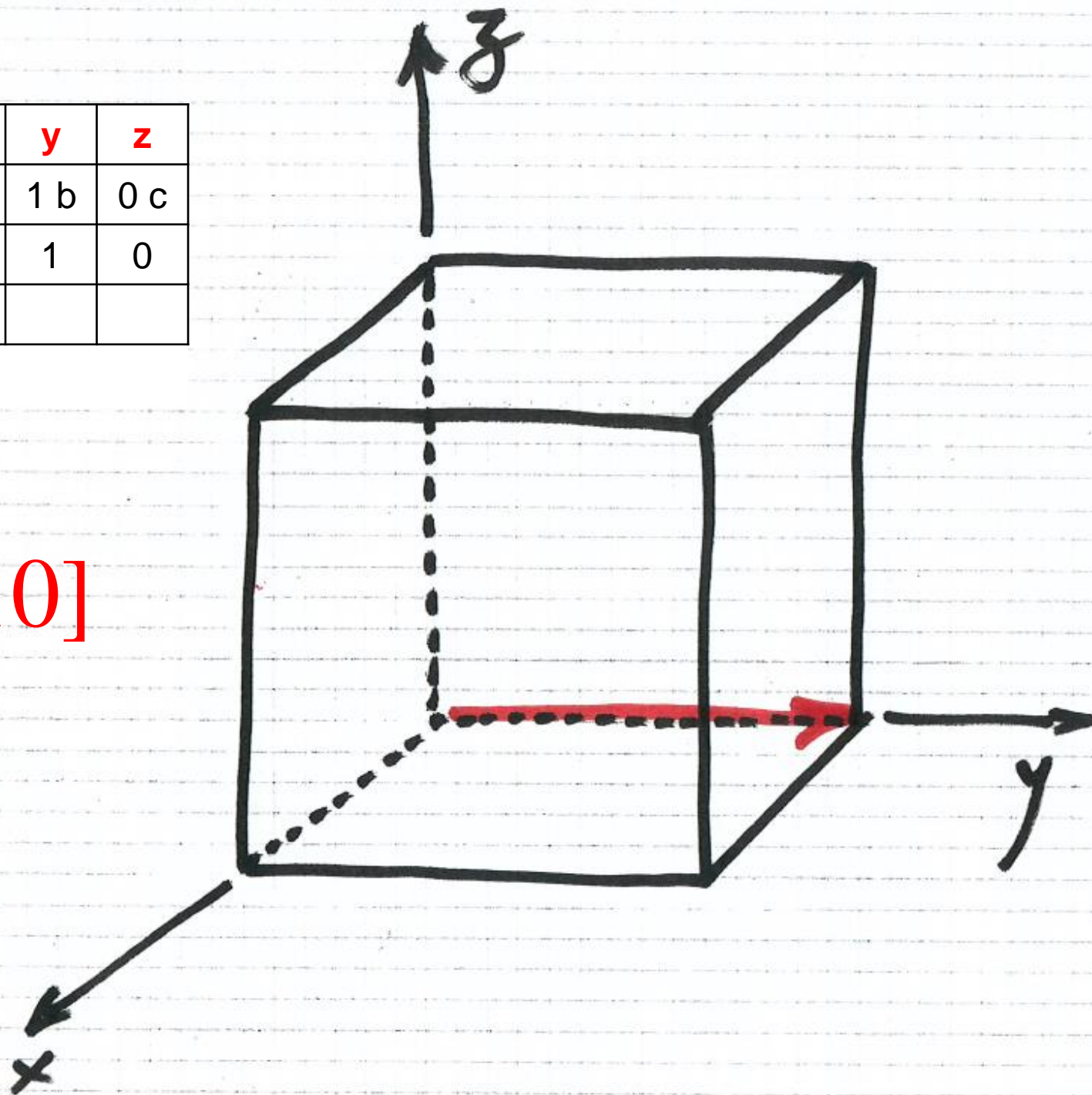
...por várias razões, mas para citar um exemplo: para determinar propriedades (por exemplo, propriedades mecânicas, elétrica ou ópticas) em materiais anisotrópicos (que não tem as mesmas propriedades em todas as direções) → os valores determinados dependerão da direção em que foram medidos. Portanto,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



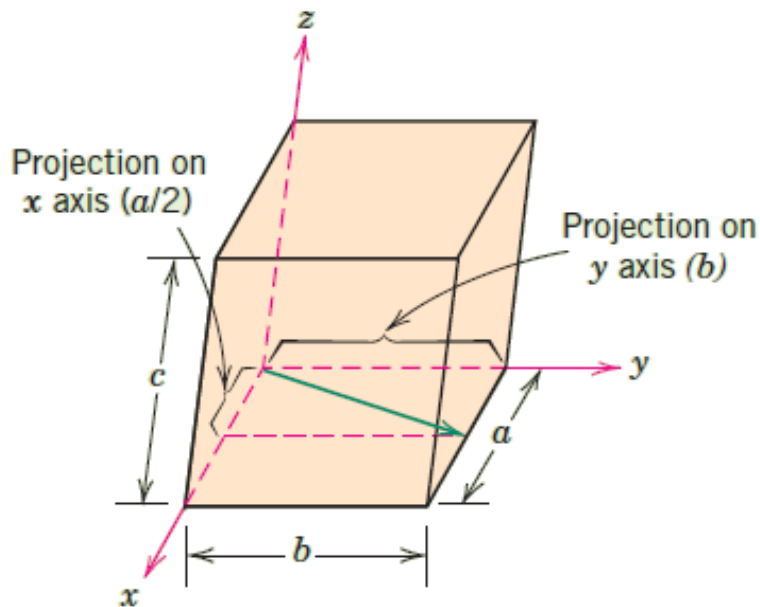


	x	y	z
	0 a	1 b	0 c
	0	1	0

[010]



Direções cristalográficas : exemplo



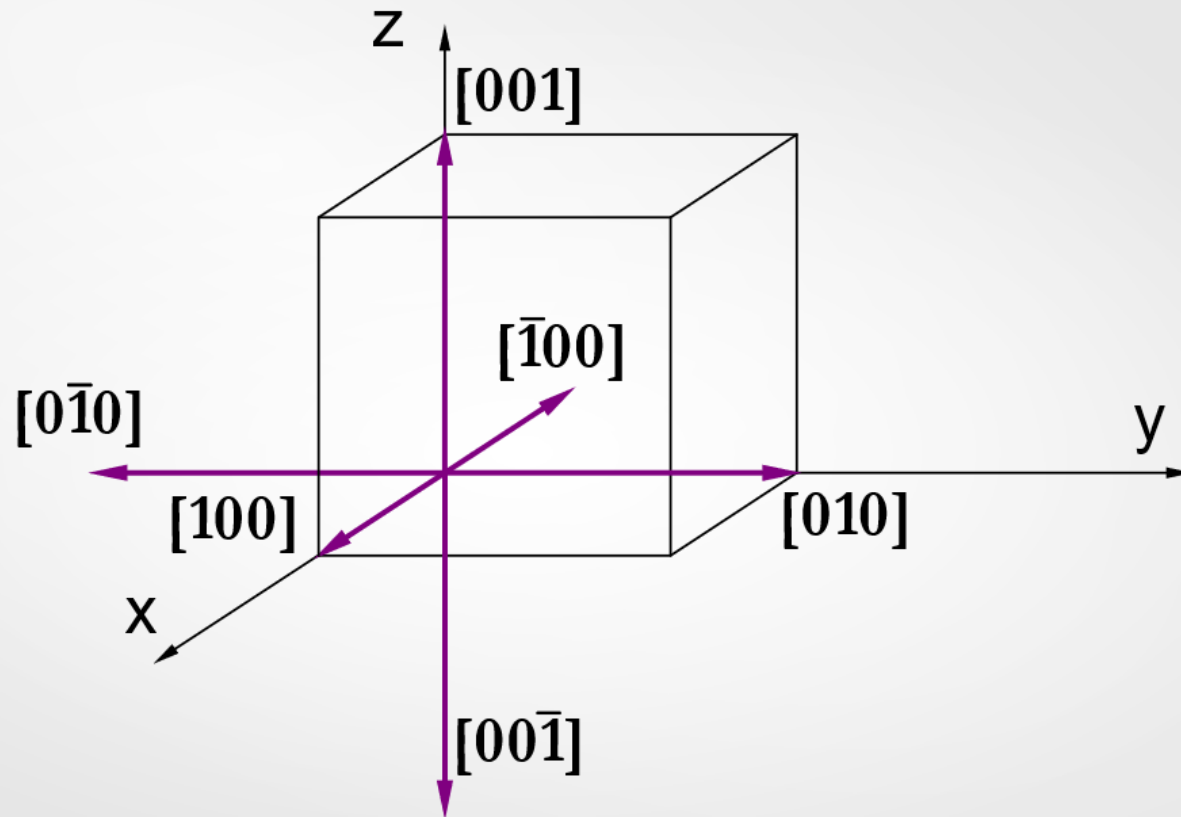
	x	y	z
projeções	$\frac{1}{2}a$	$1b$	$0c$
projeções em termos de a,b e c	$\frac{1}{2}$	1	0
redução a mínimos inteiros	1	2	0
notação	$[120]$		

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 $\langle uvw \rangle$.

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 $[00\bar{1}]$.

Family of $\langle 100 \rangle$ directions



Index

Members in family for cubic lattice

 $\langle 100 \rangle$

6 different directions belong to $\langle 100 \rangle$ family:
 $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$

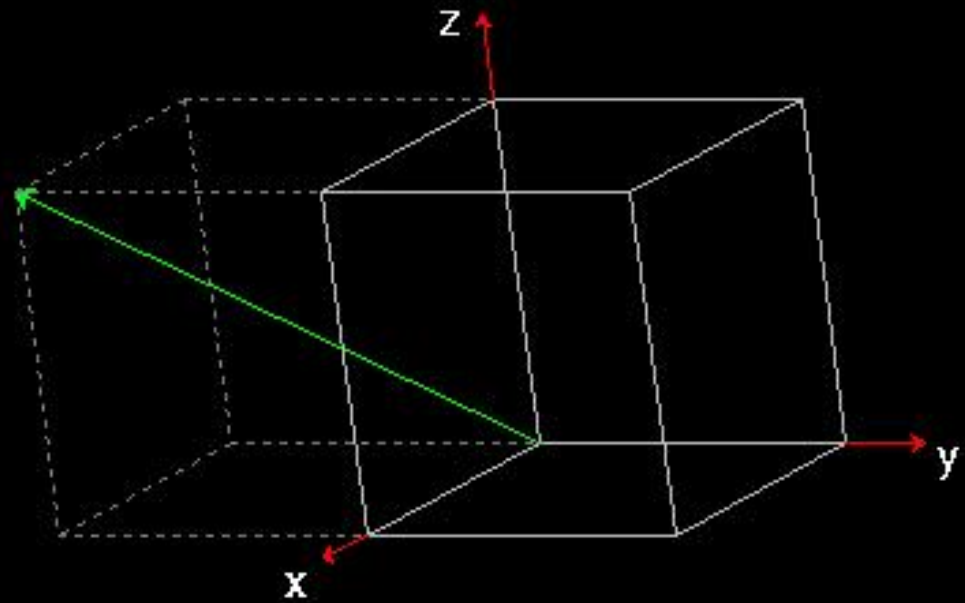
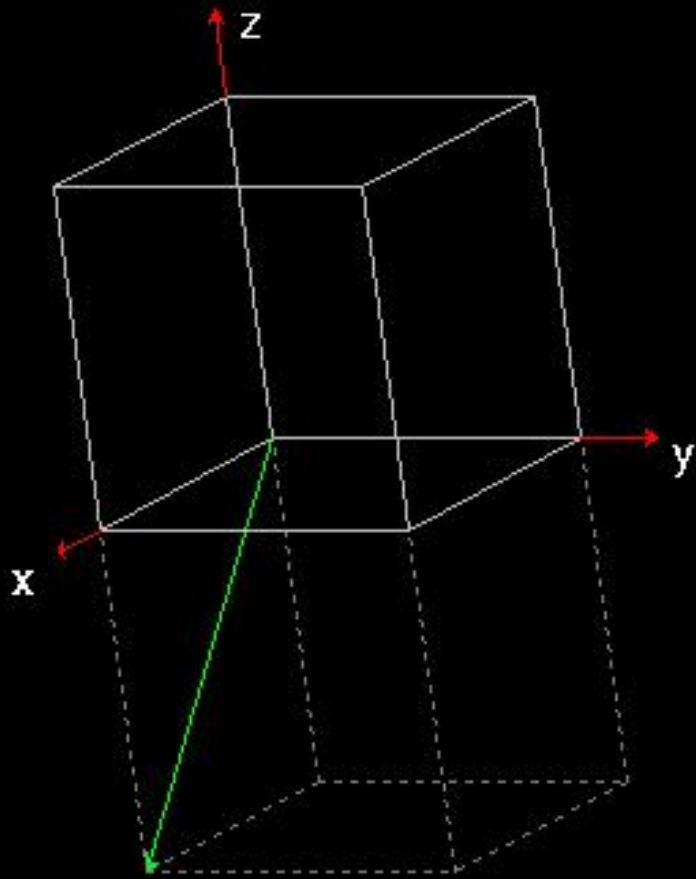
 $\langle 110 \rangle$

12 different directions belong to $\langle 110 \rangle$ family:
 $[110], [\bar{1}10], [1\bar{1}0], [\bar{1}\bar{1}0], [101], [\bar{1}01],$
 $[10\bar{1}], [\bar{1}0\bar{1}], [011], [0\bar{1}1], [01\bar{1}], [0\bar{1}\bar{1}]$

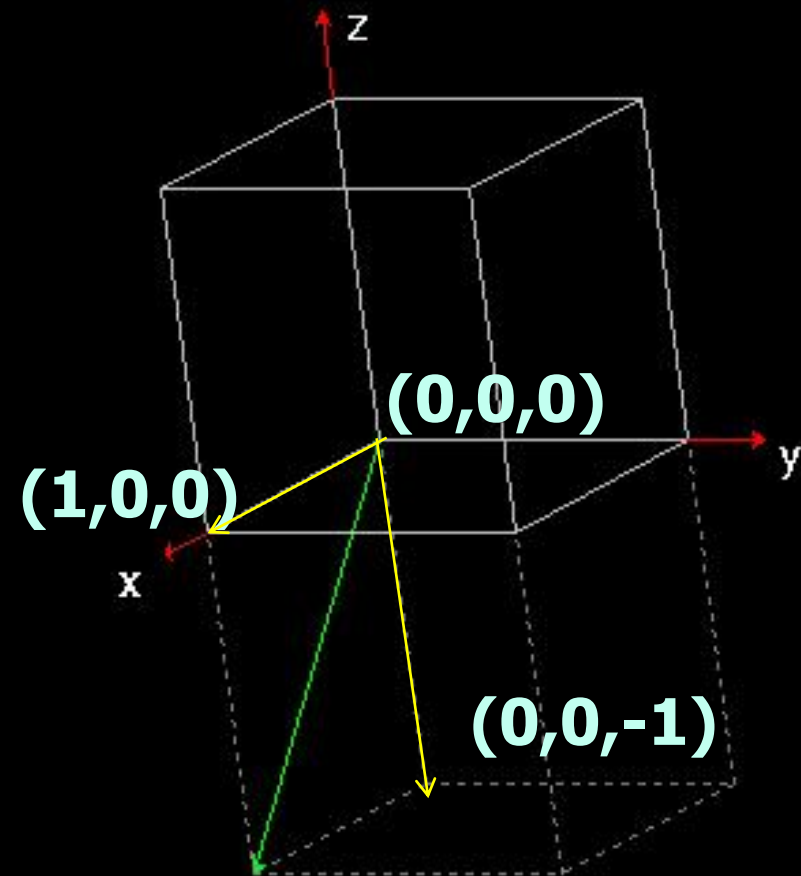
 $\langle 111 \rangle$

8 different directions belong to $\langle 111 \rangle$ family:
 $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

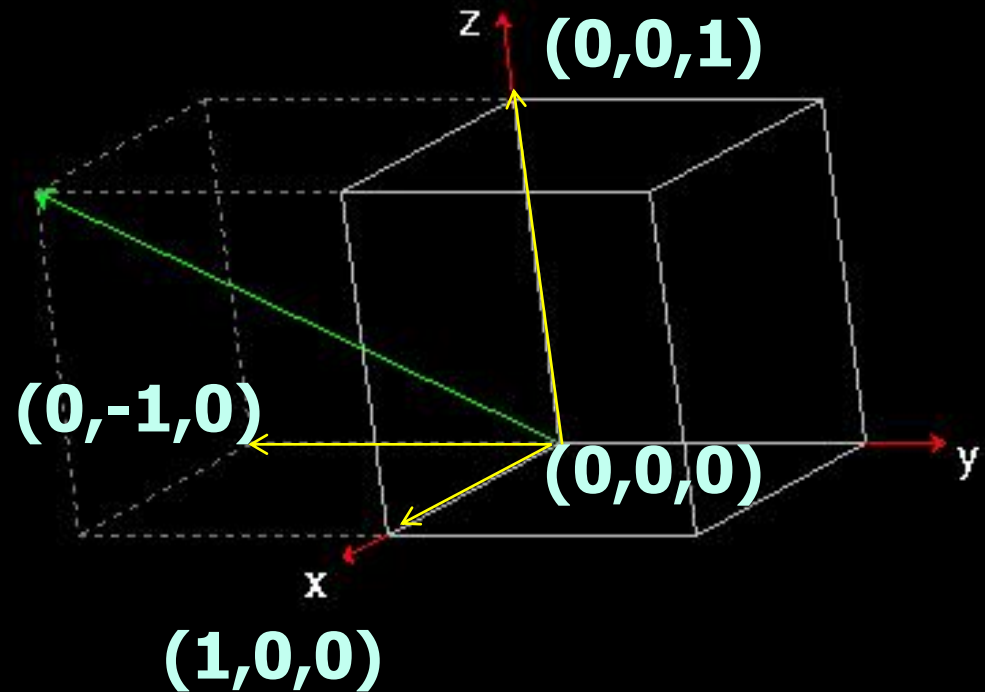
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



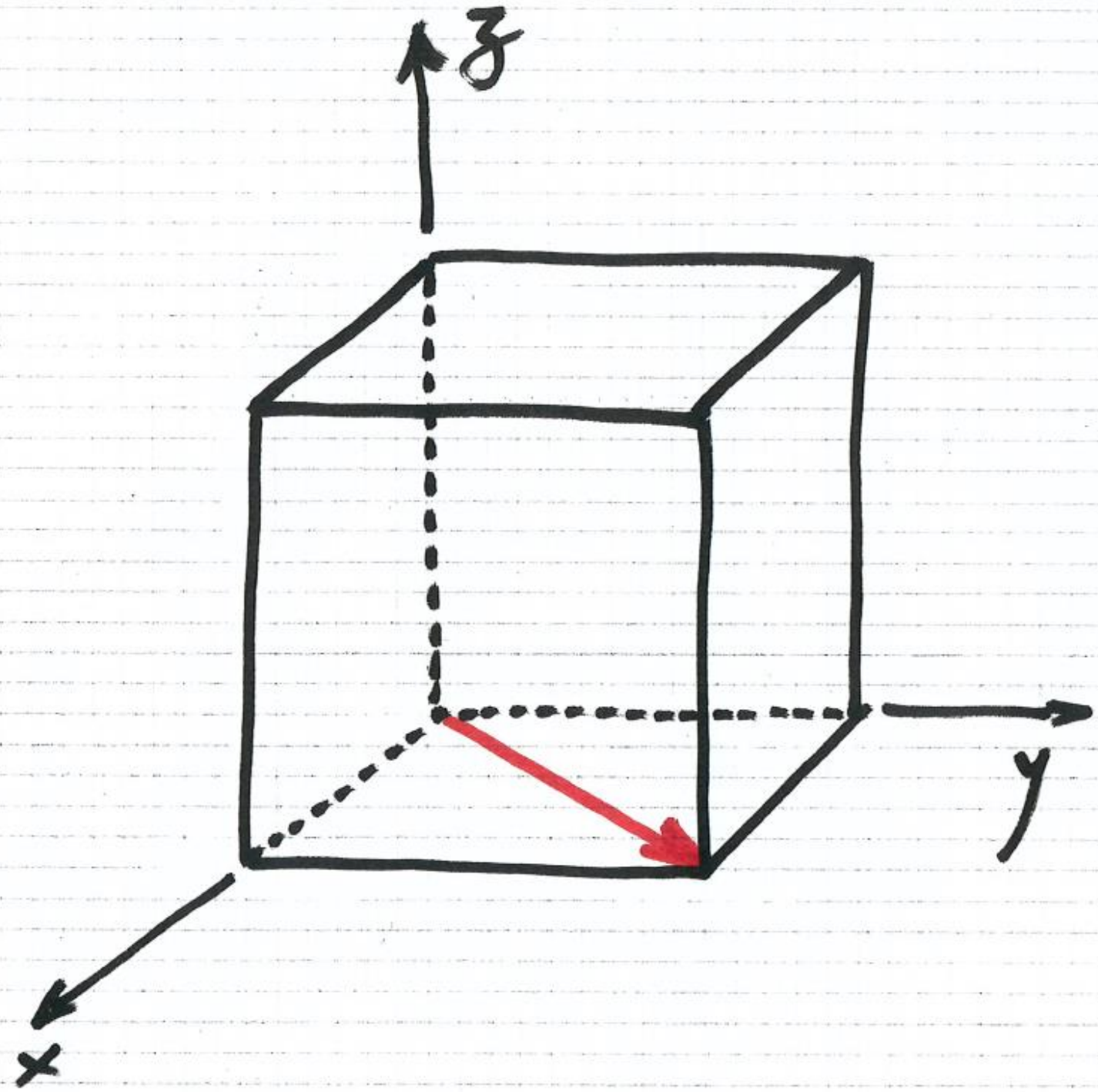
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



$[10\bar{1}]$

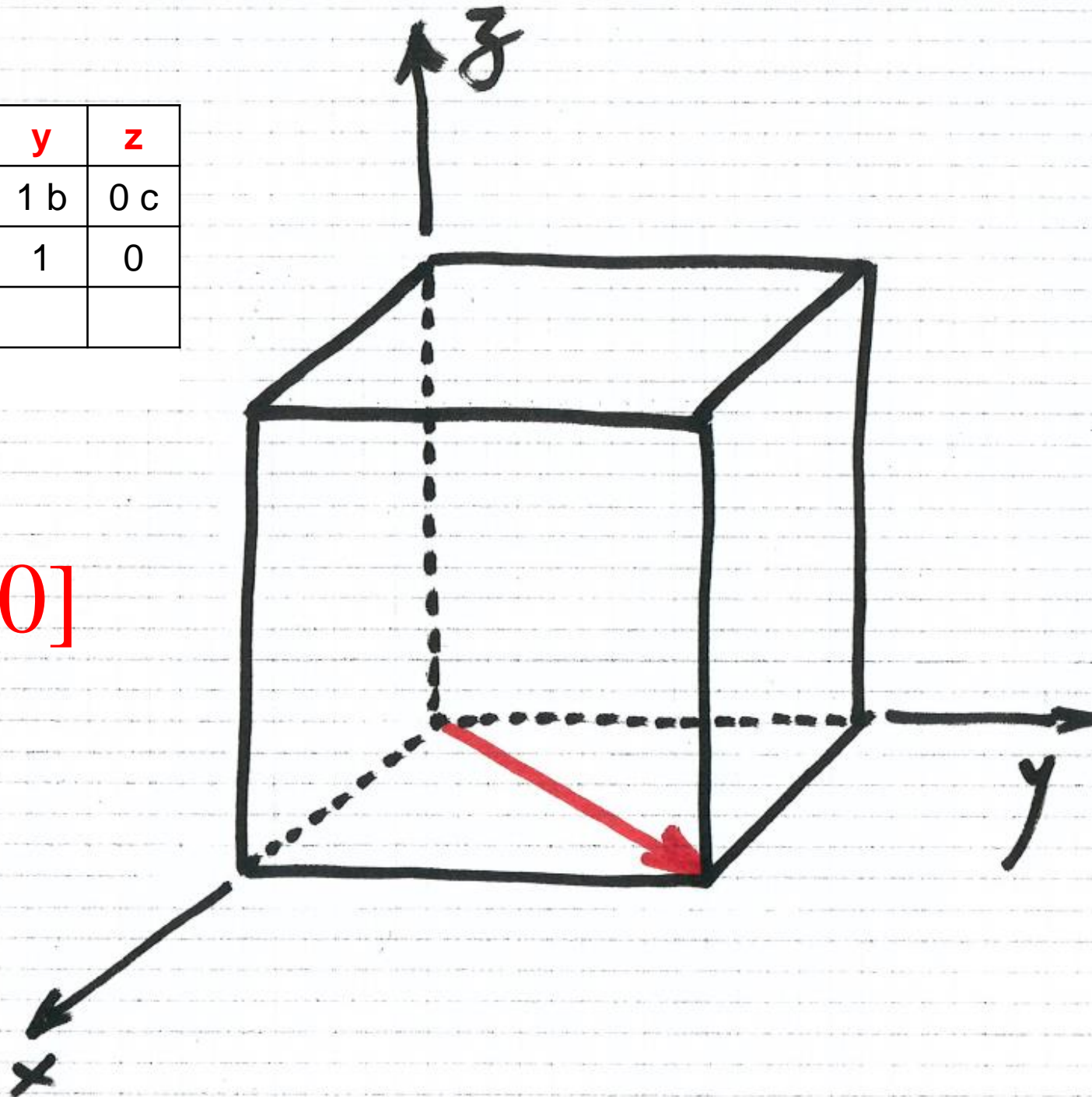


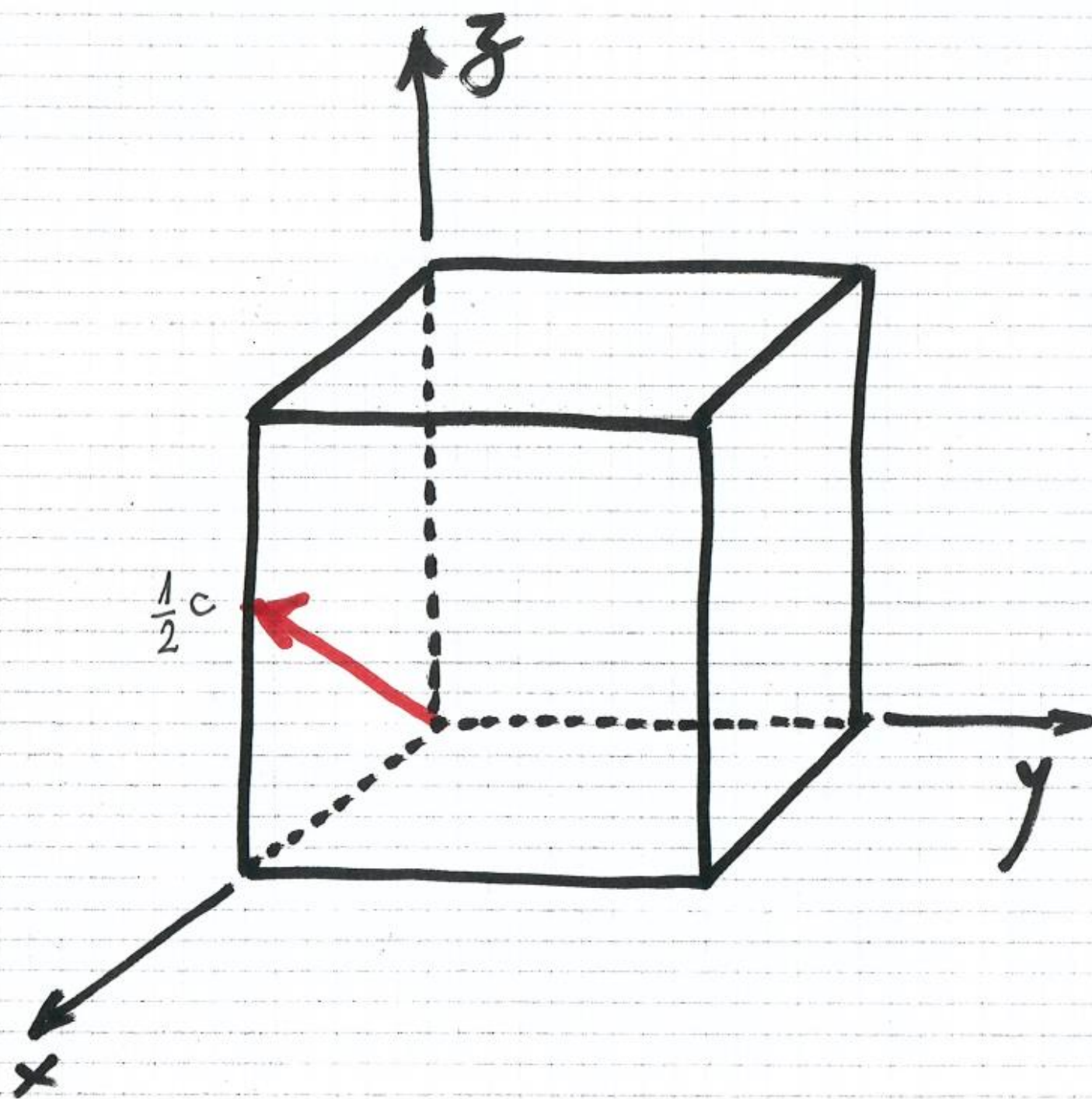
$[1\bar{1}1]$



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

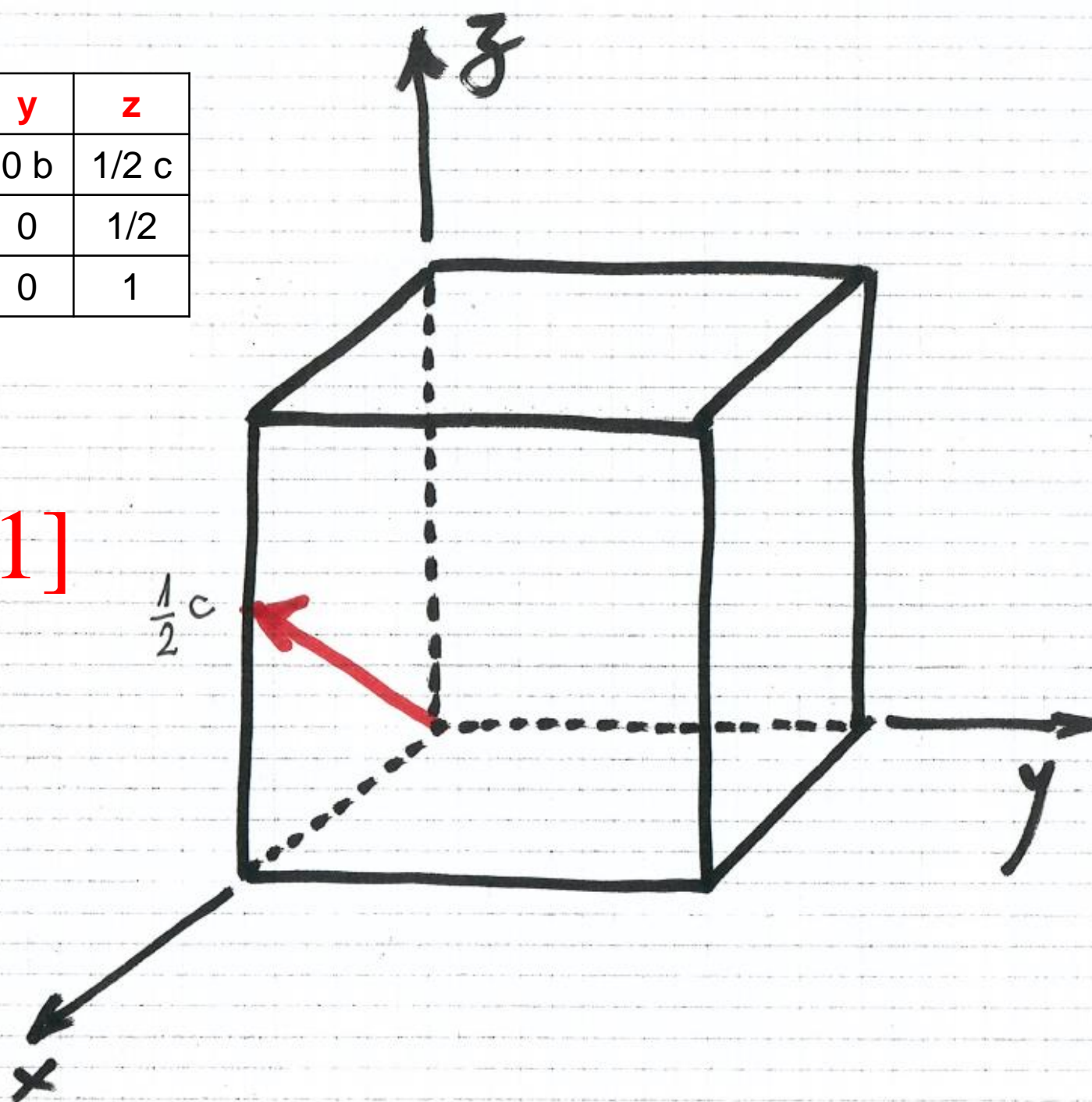
[110]

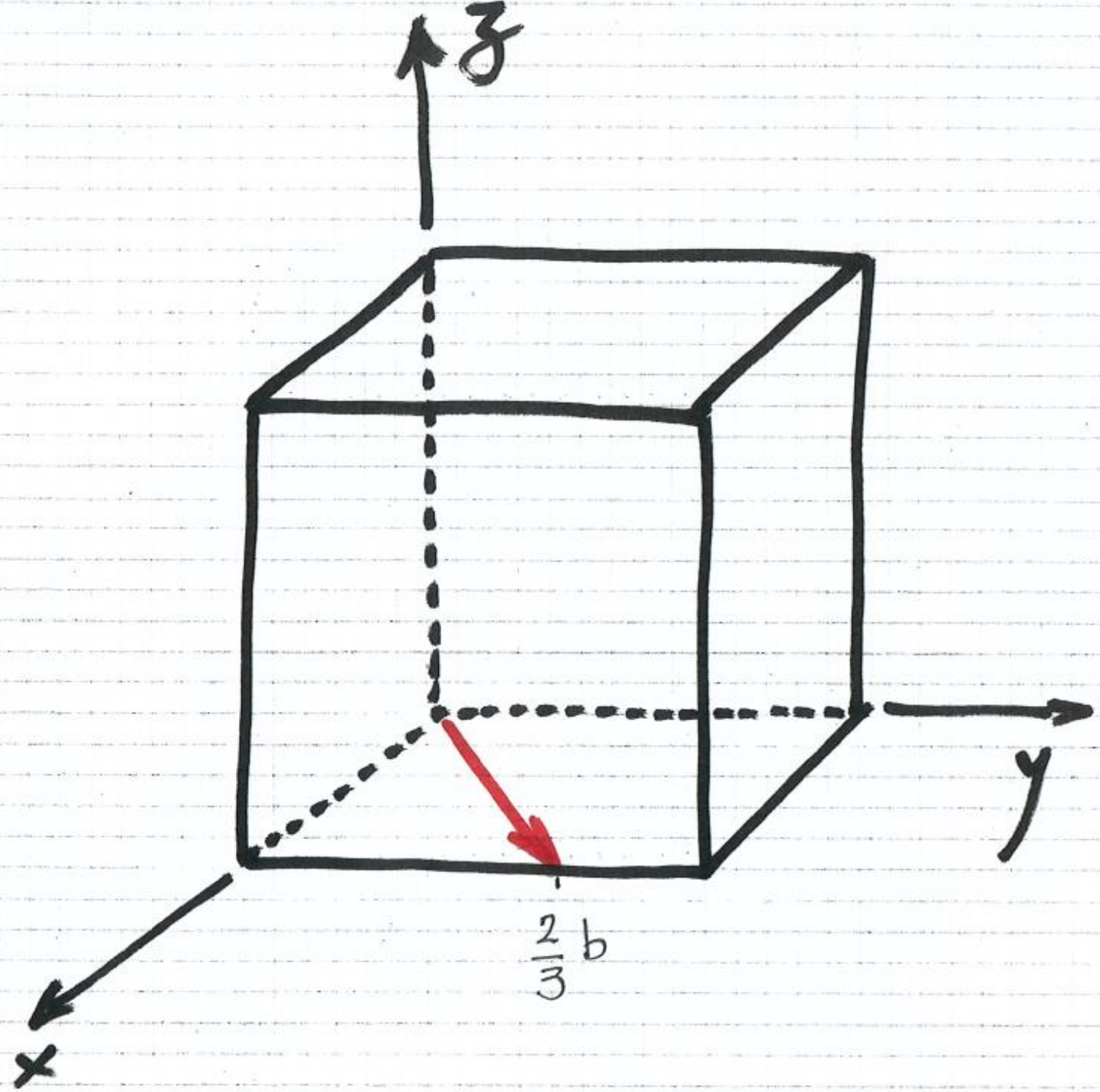




	x	y	z
	1 a	0 b	1/2 c
	1	0	1/2
2	2	0	1

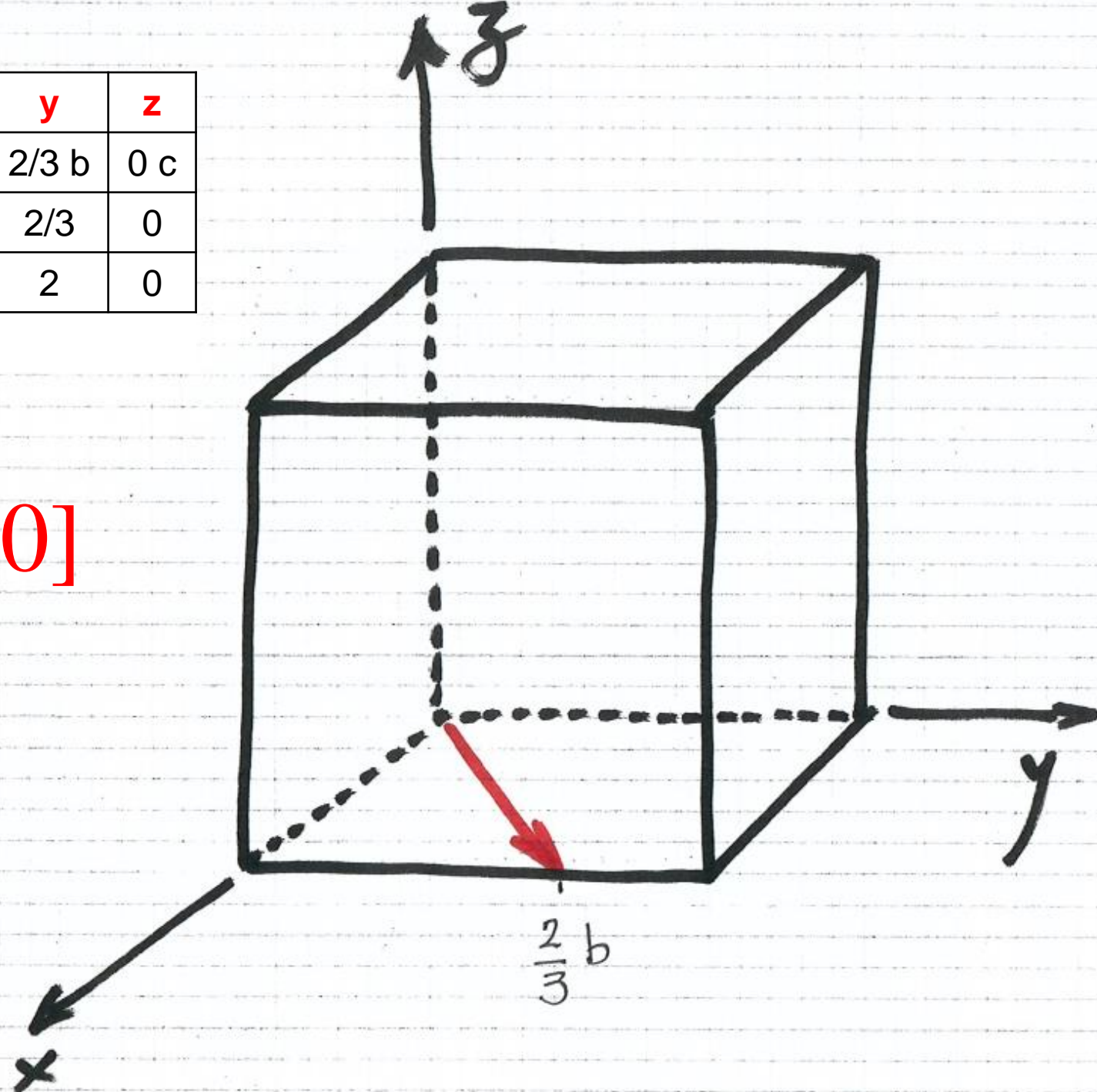
[201]

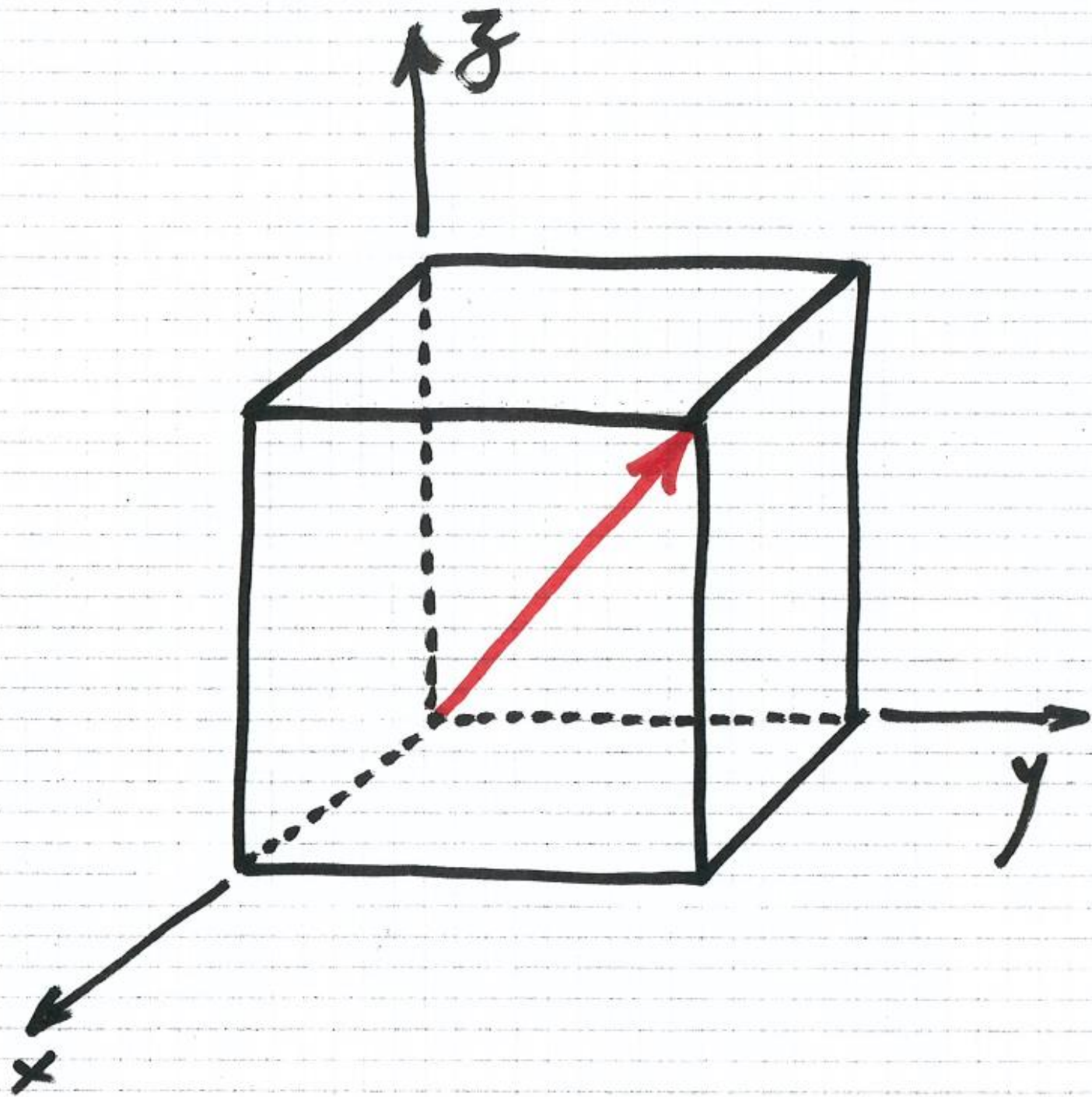




	x	y	z
	1 a	2/3 b	0 c
	1	2/3	0
3	3	2	0

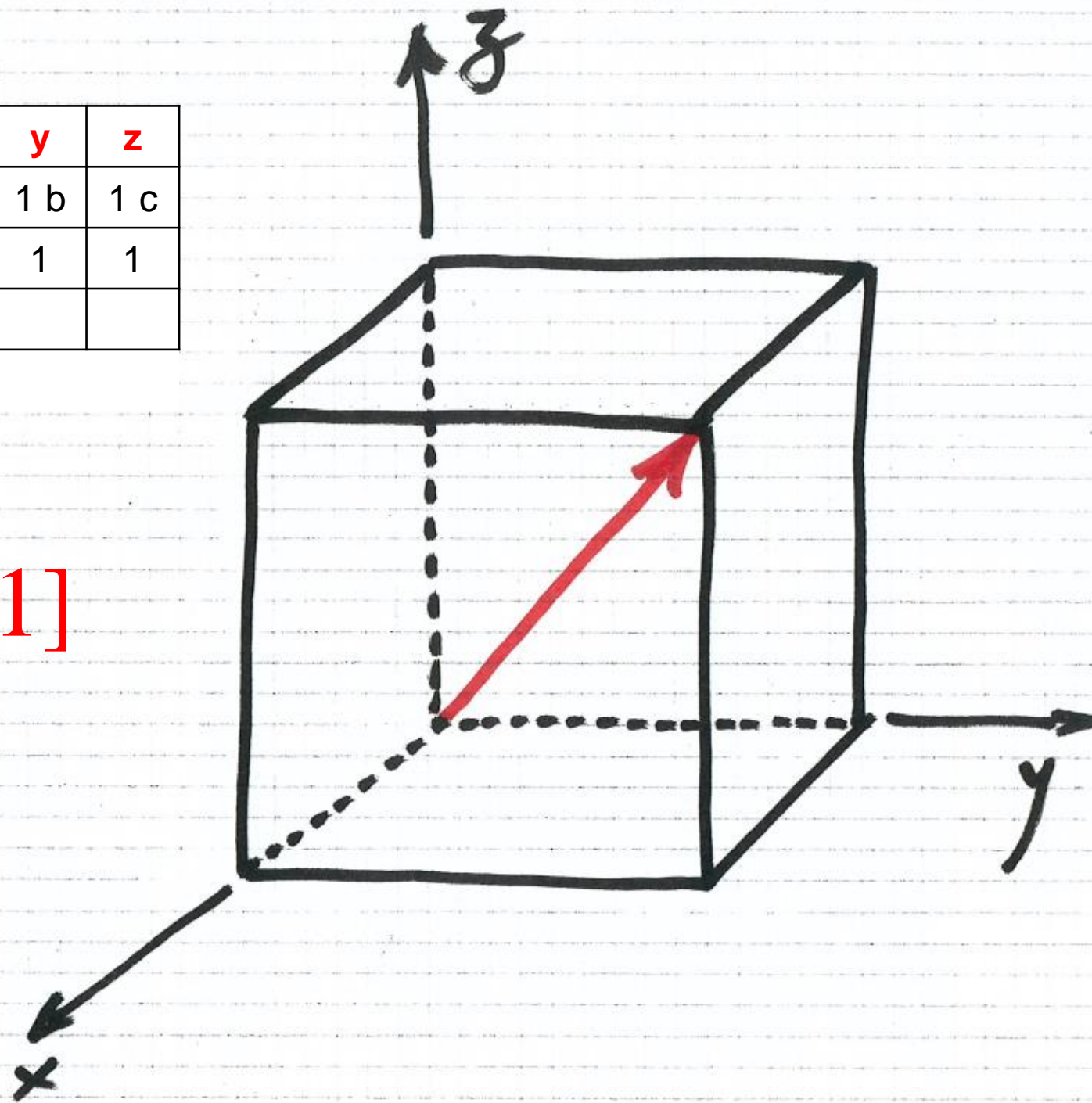
[320]

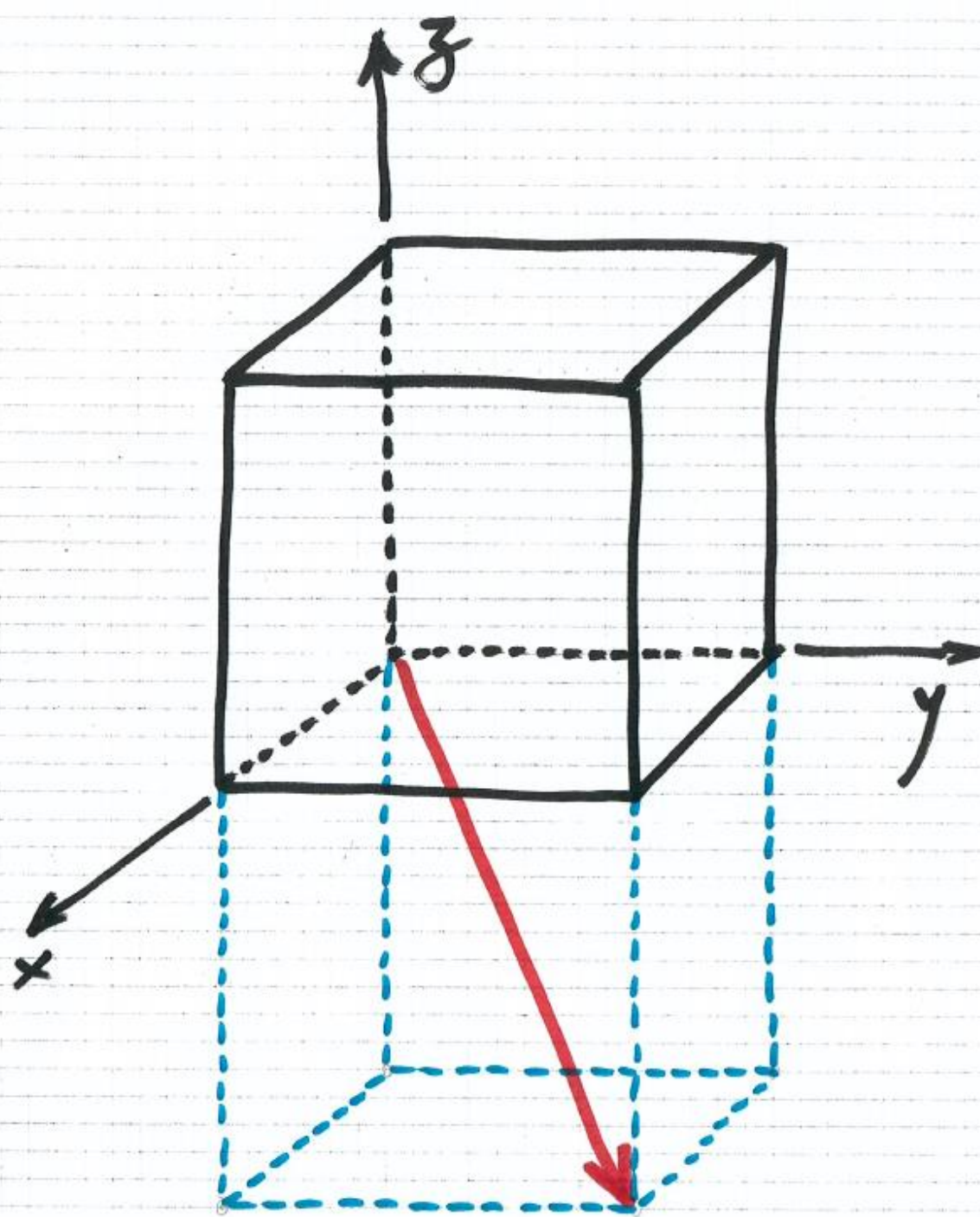




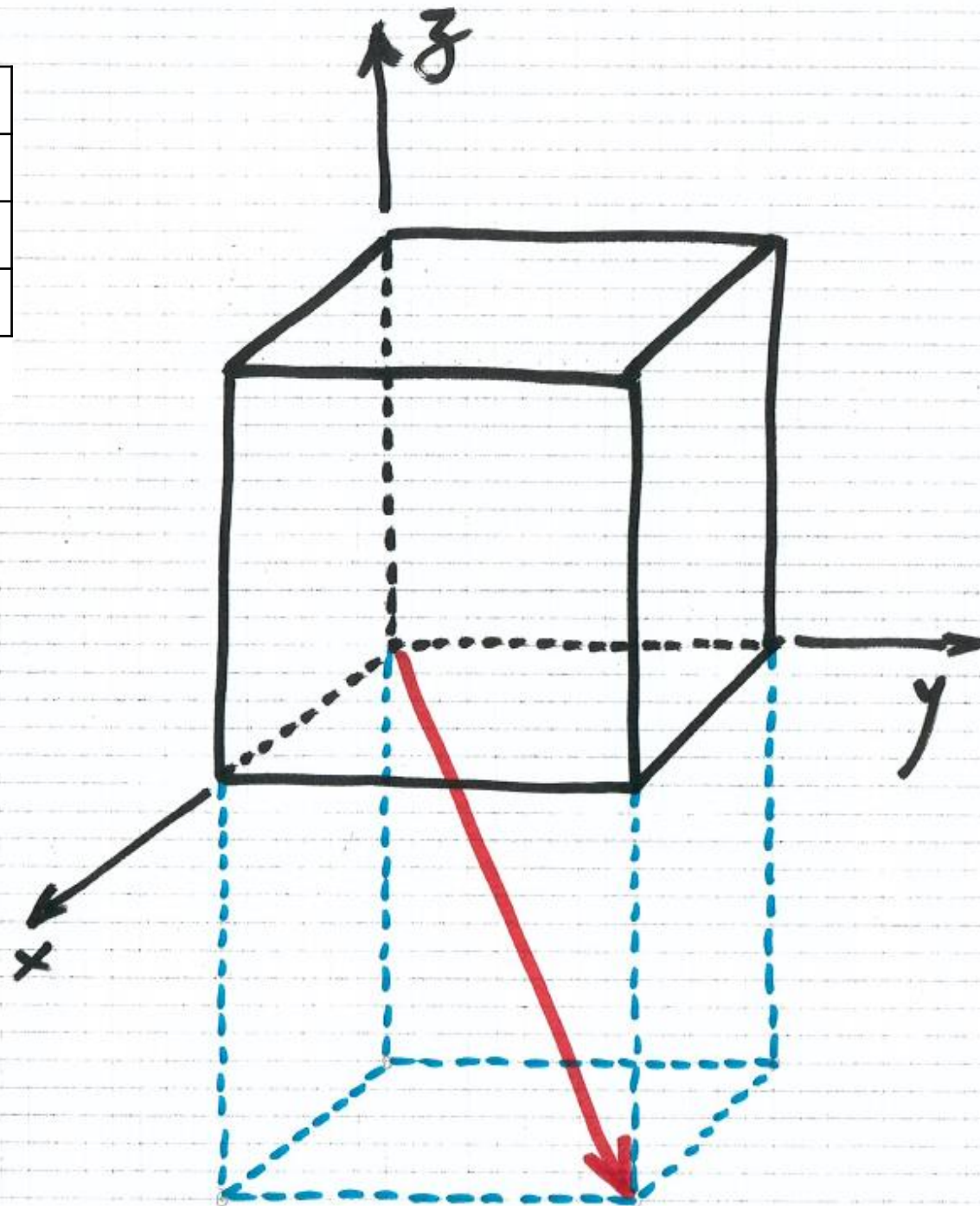
	x	y	z
	1 a	1 b	1 c
	1	1	1

[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

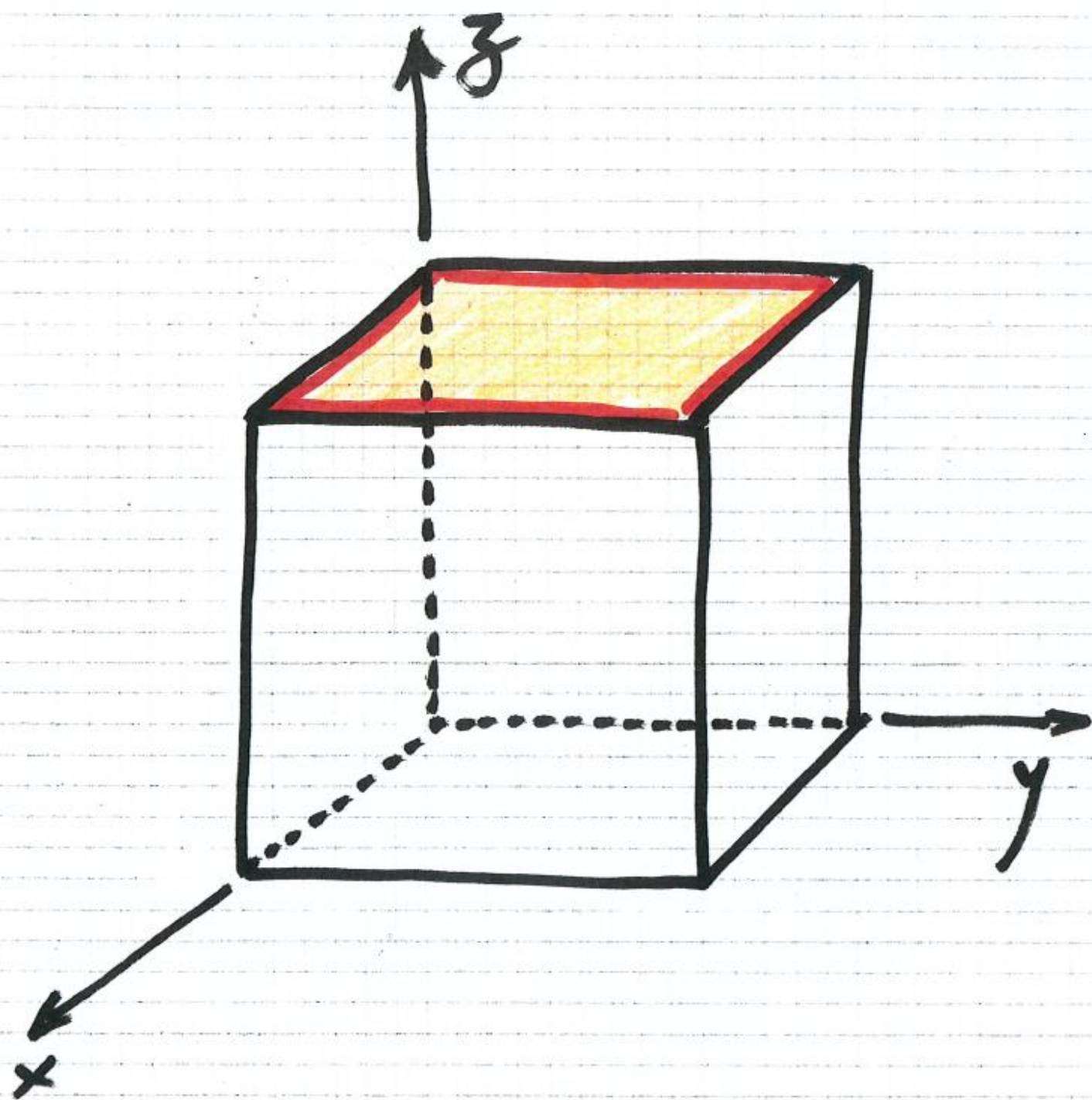
- determinar os interceptos do plano com os eixos do sistema de coordenadas em termos dos parâmetros de rede a , b e c . Se o plano passar pela origem, transladar o plano para uma nova posição no sistema de coordenadas.
- obter os recíprocos desses três interceptos. Se o plano for paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco zero.
- representar na forma (hkl)

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

PARA QUE INDEXAR PLANOS ??

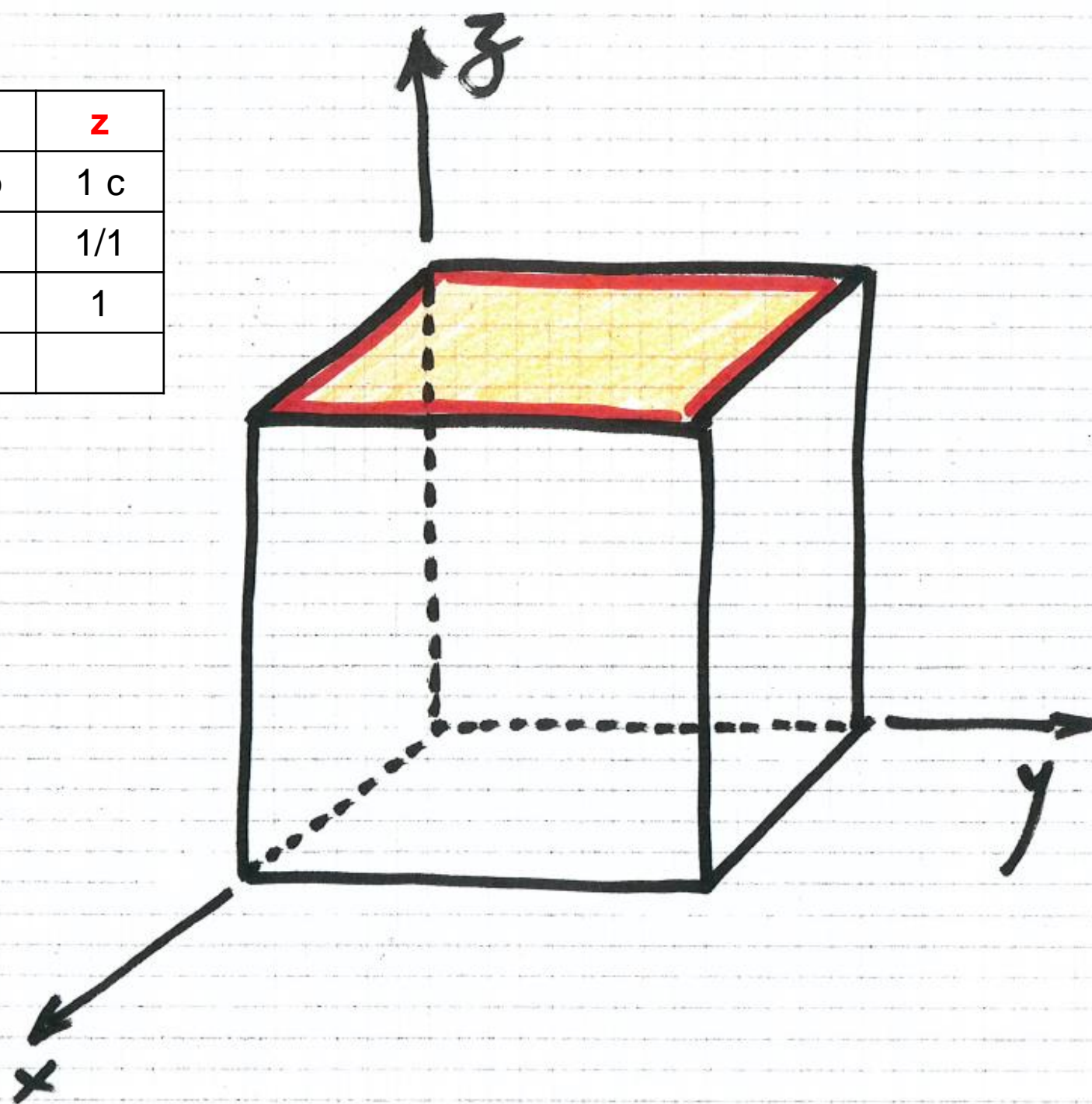
...em materiais cristalinos, existem muitas características bidimensionais (por exemplo: superfícies, interfaces, defeitos cristalinos...) que precisam ser descritas e definidas de forma não ambígua. Portanto, é interessante especificar os planos cristalinos em uma estrutura cristalina de modo único.



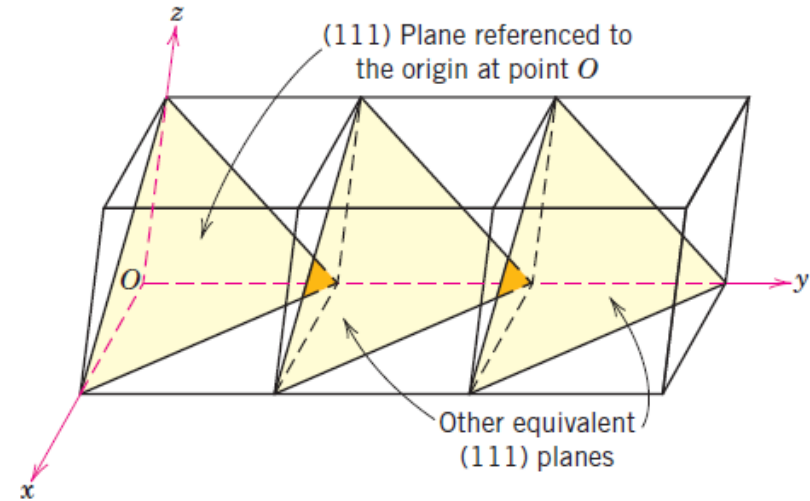
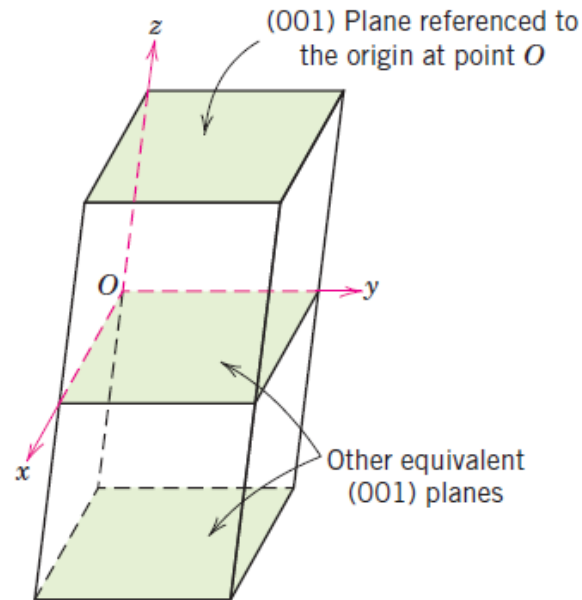


	x	y	z
	"∞" a	"∞" b	1 c
	1/∞	1/∞	1/1
	0	0	1

(001)



Planos Cristalográficos

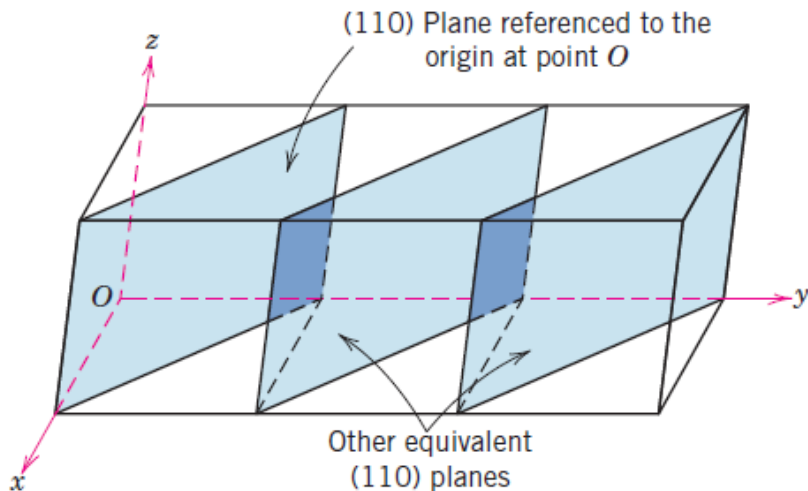


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes, ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. Famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$.

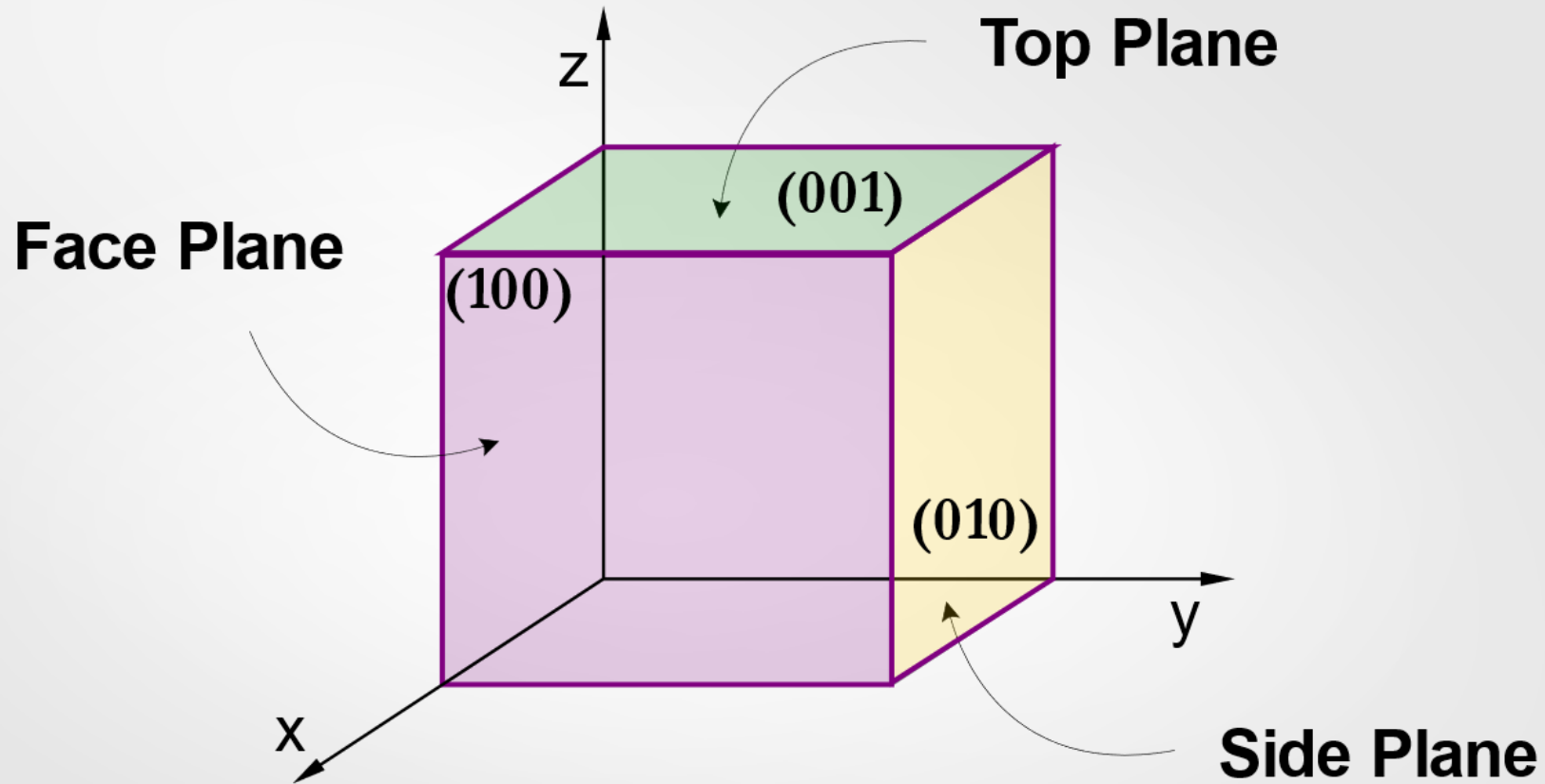
Por exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos:

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

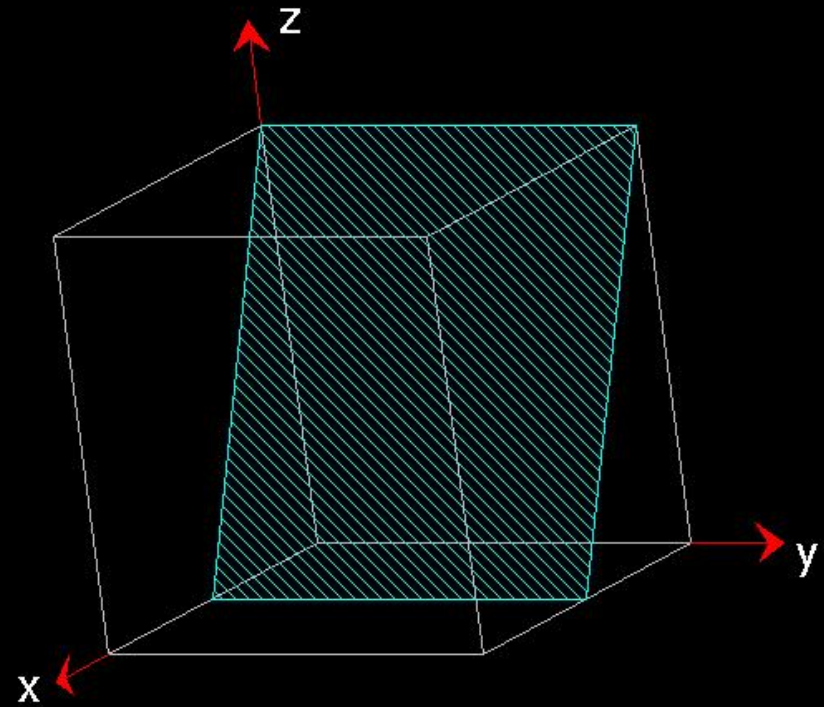
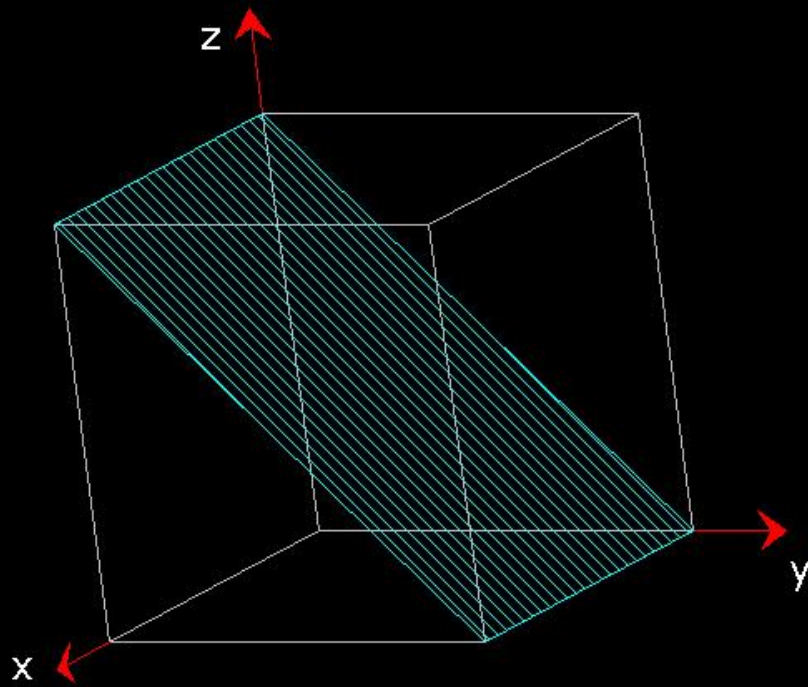
$$(\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$



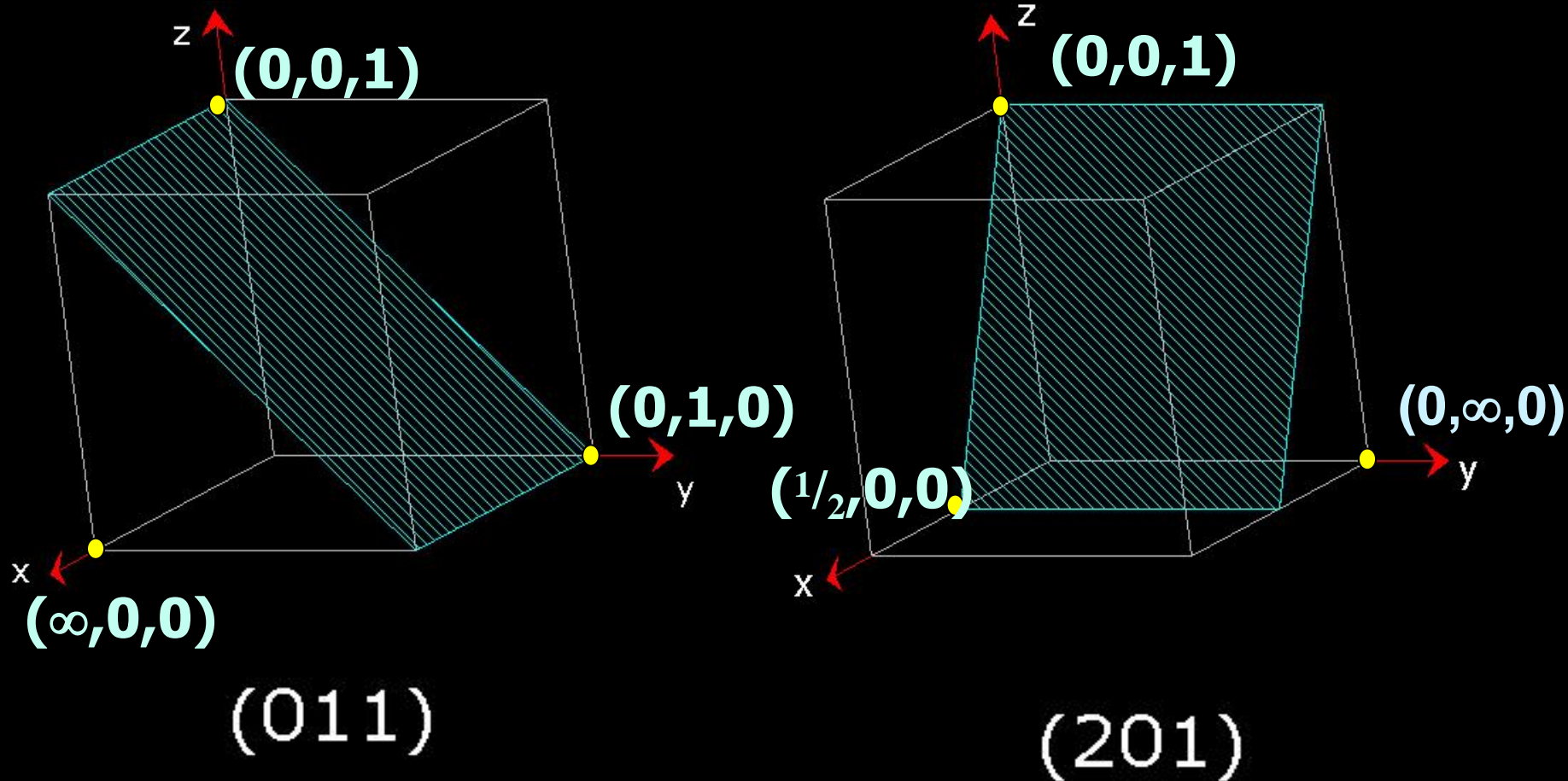
Family of {100} planes

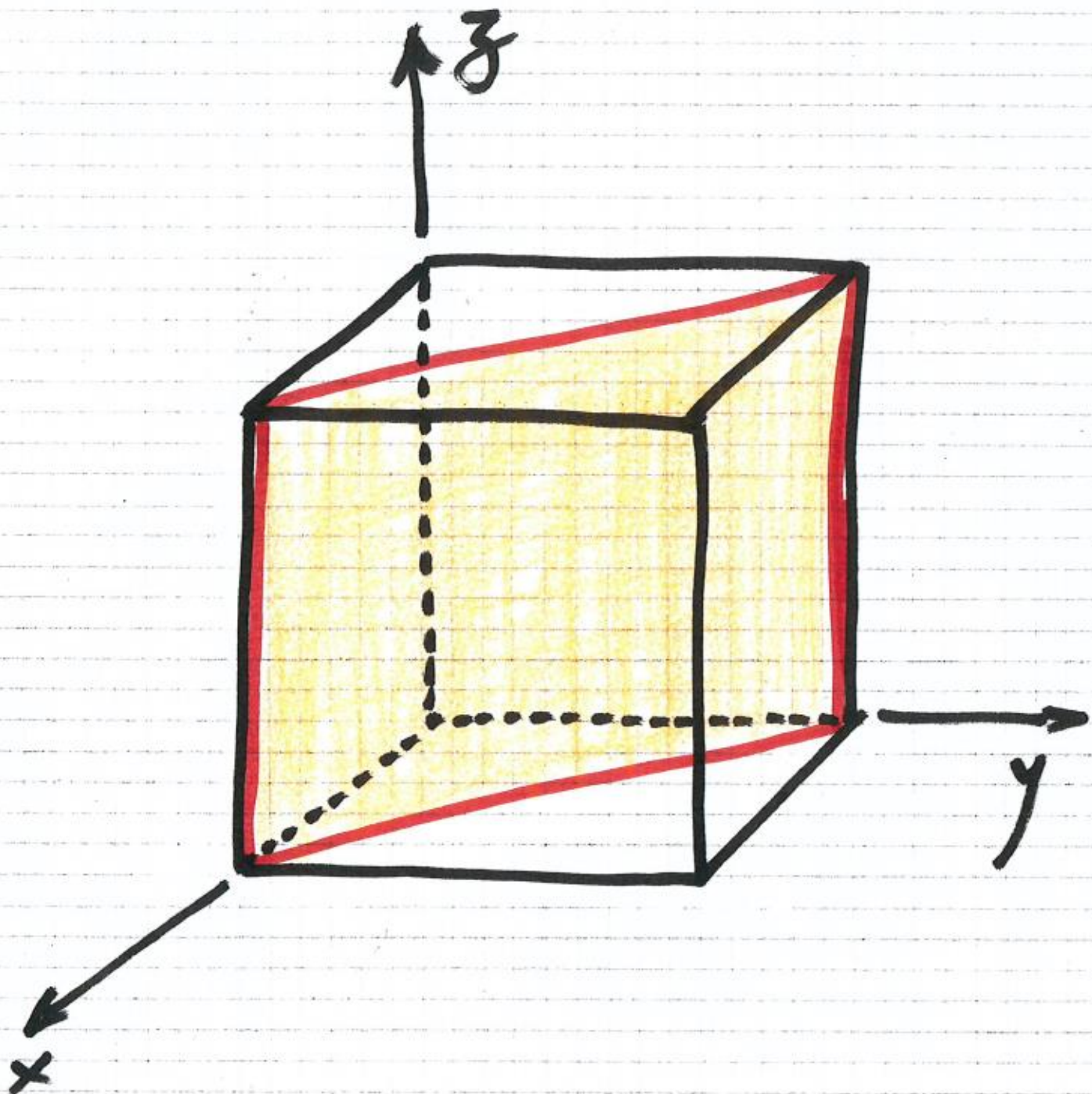


PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS



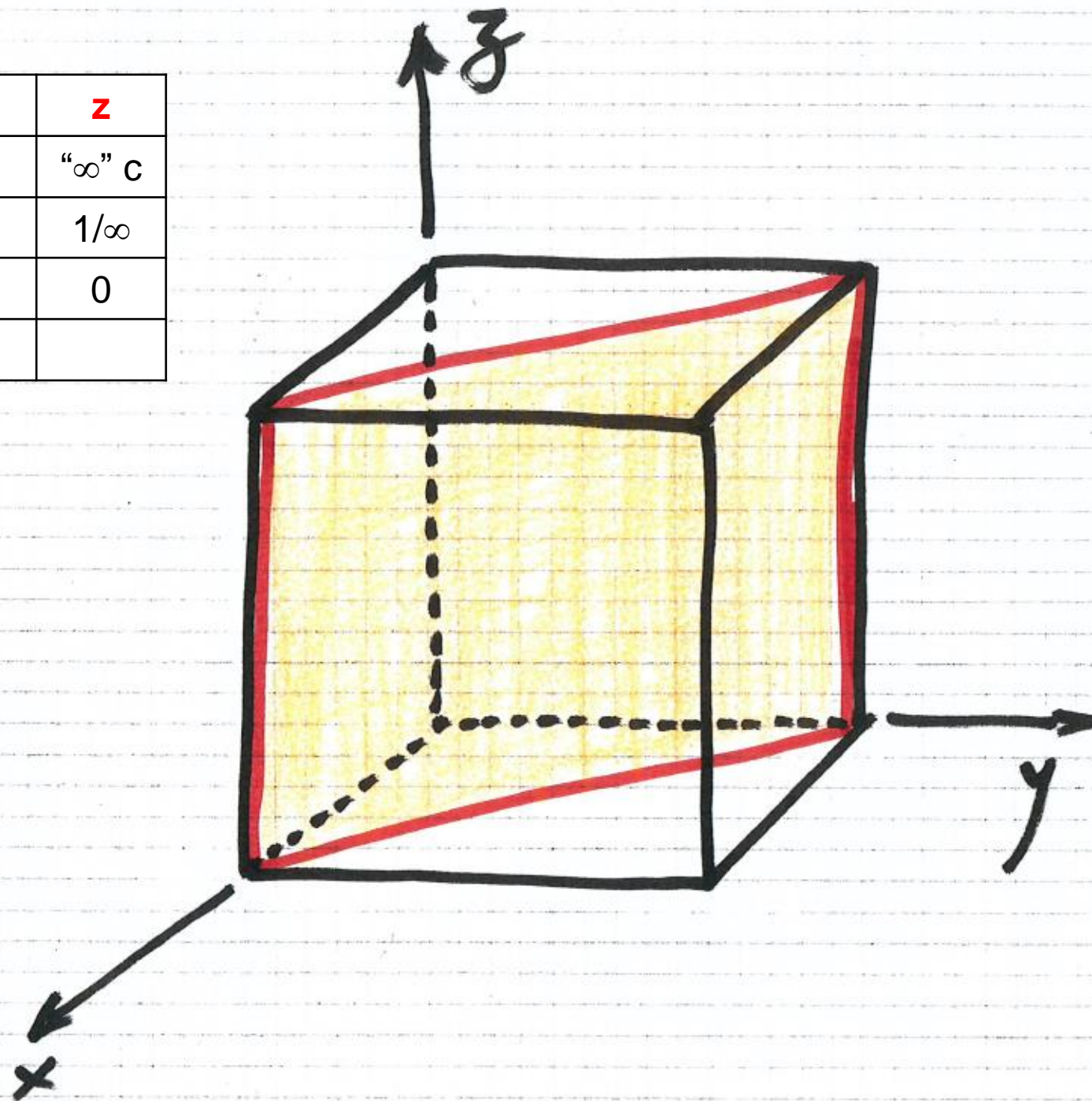
PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS

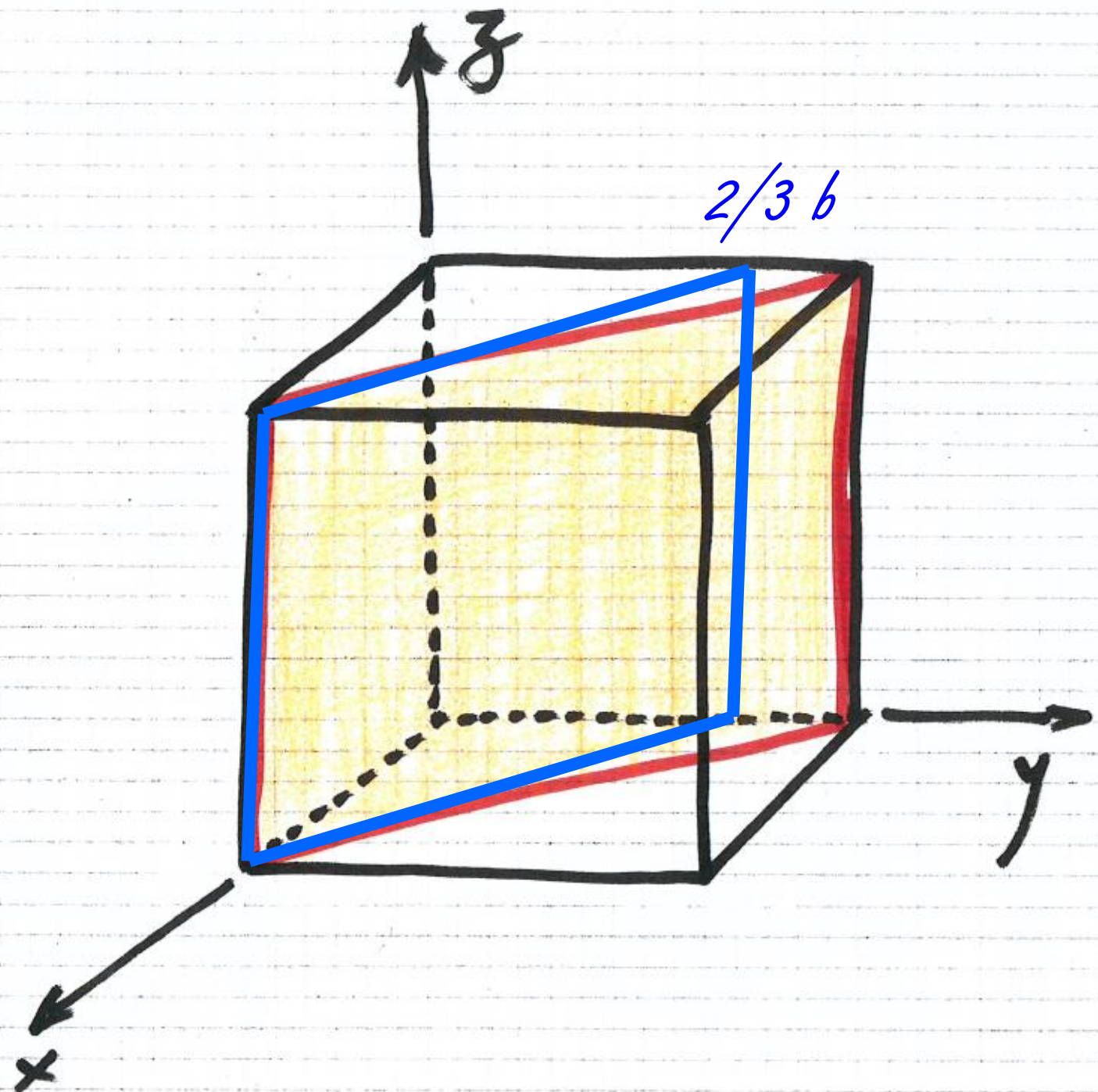




	x	y	z
	1 a	1 b	"∞" c
	1/1	1/1	1/∞
	1	1	0

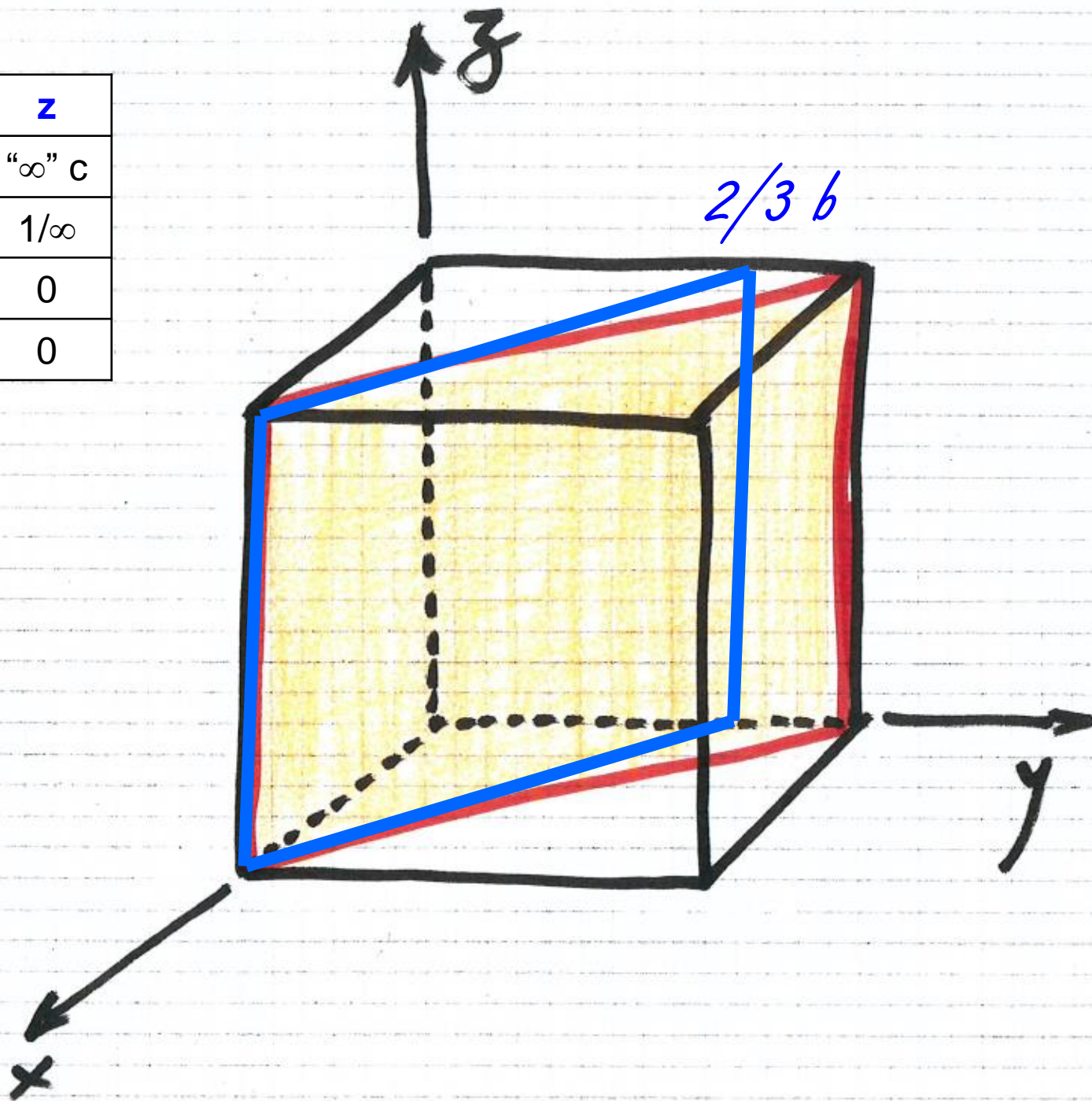
(110)

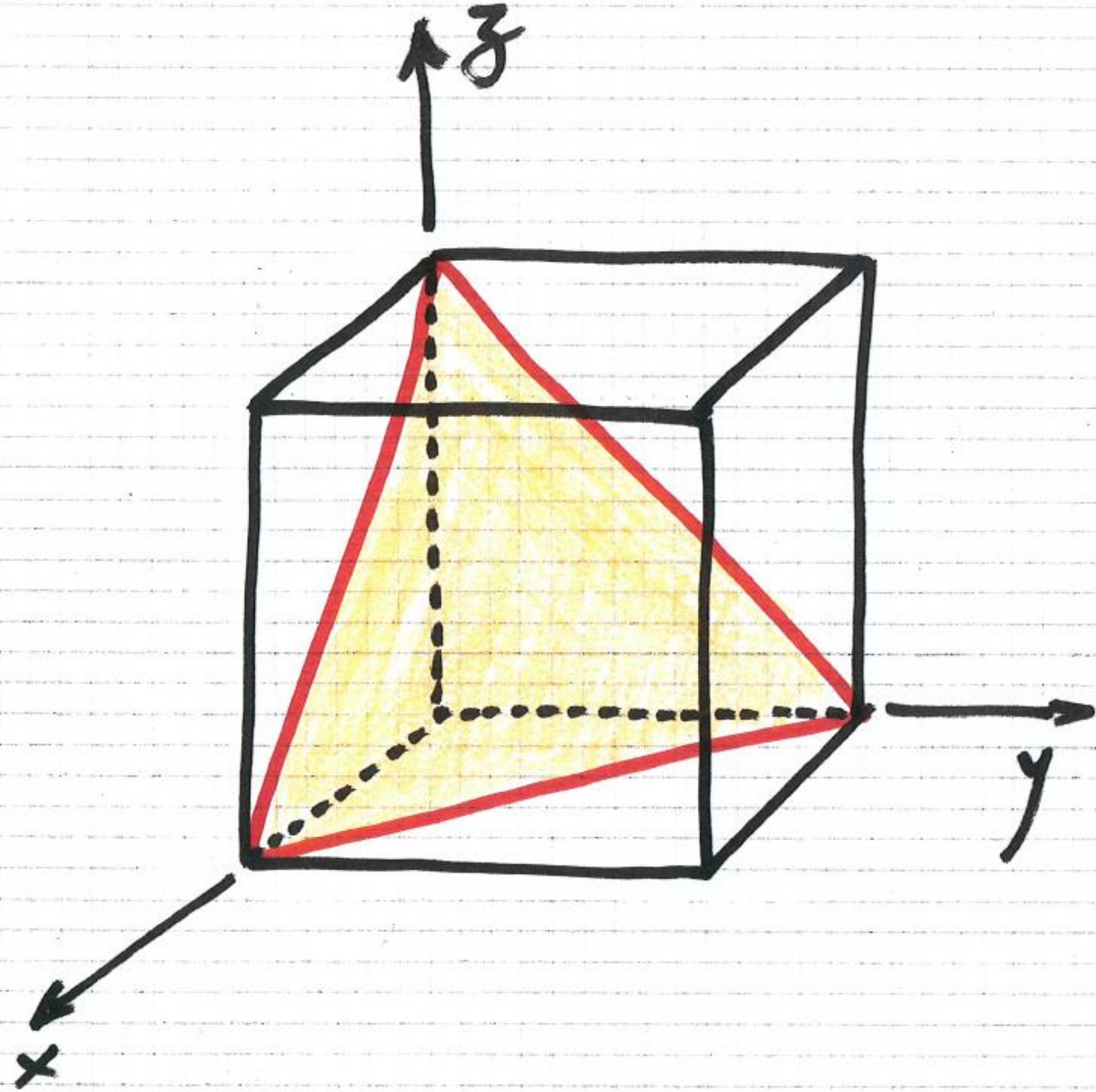




	x	y	z
	1 a	$\frac{2}{3} b$	" ∞ " c
	1/1	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{\infty}$
2	1	$\frac{3}{2}$	0
	2	3	0

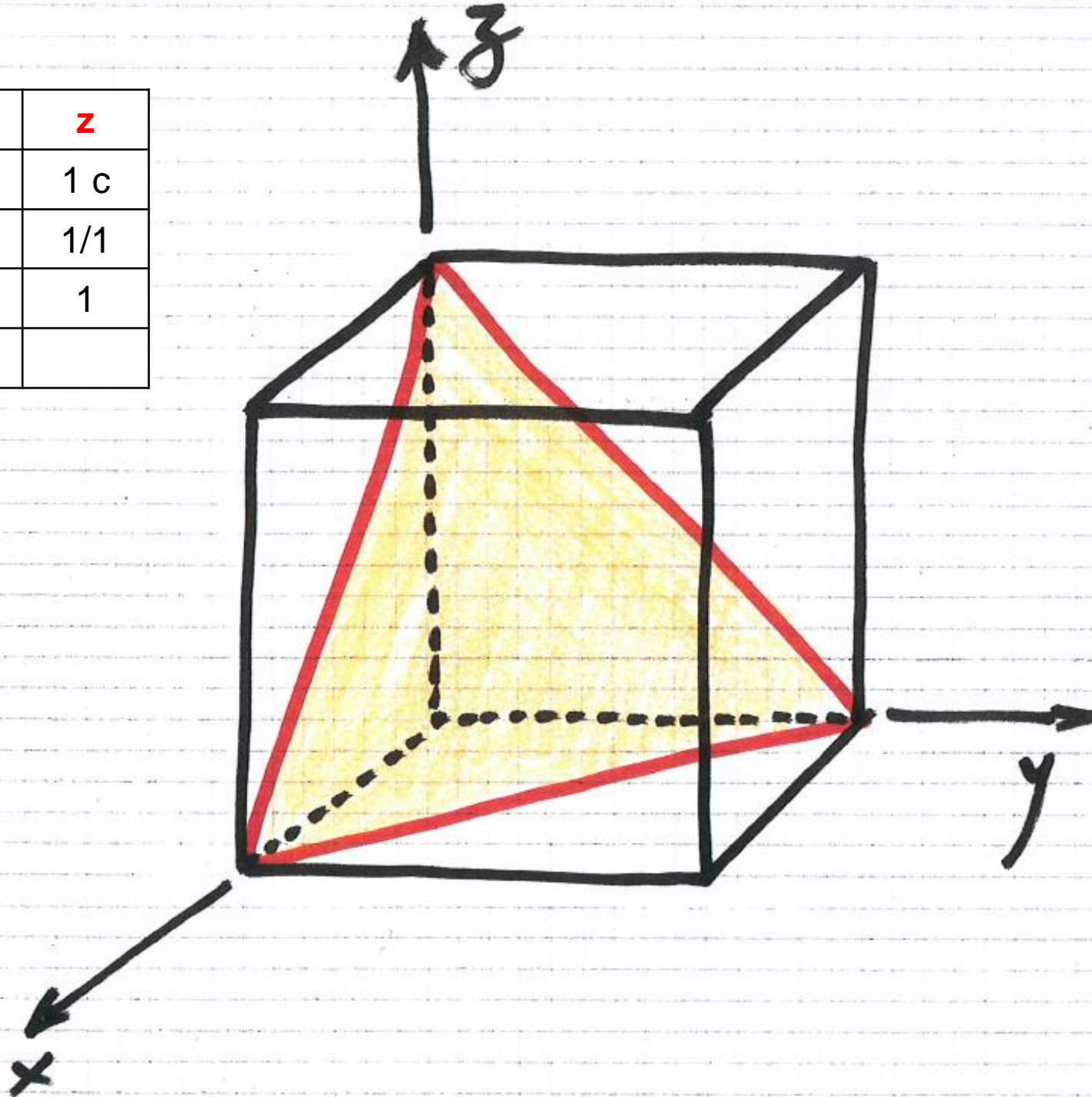
(230)

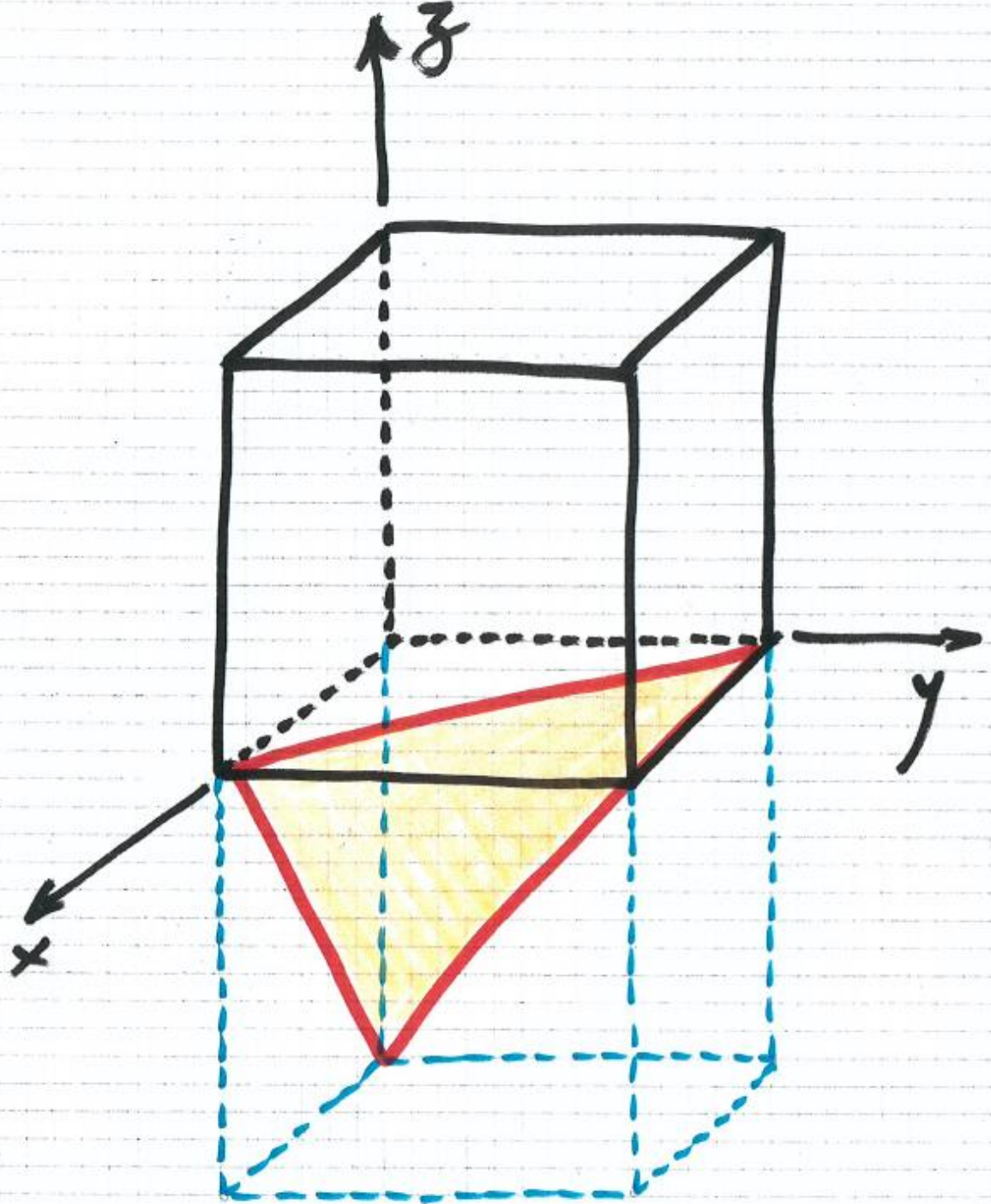




	x	y	z
	1 a	1 b	1 c
	1/1	1/1	1/1
	1	1	1

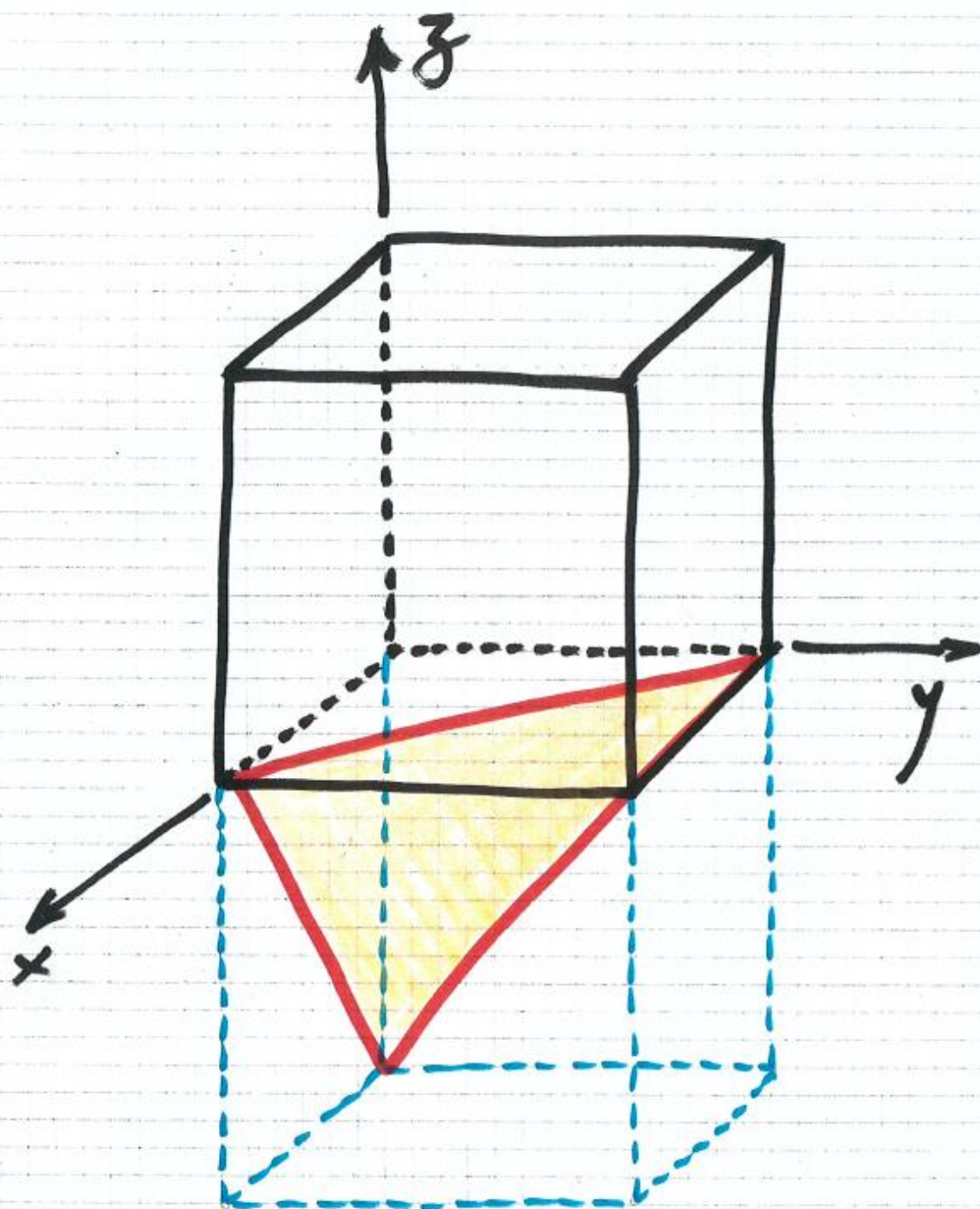
(111)



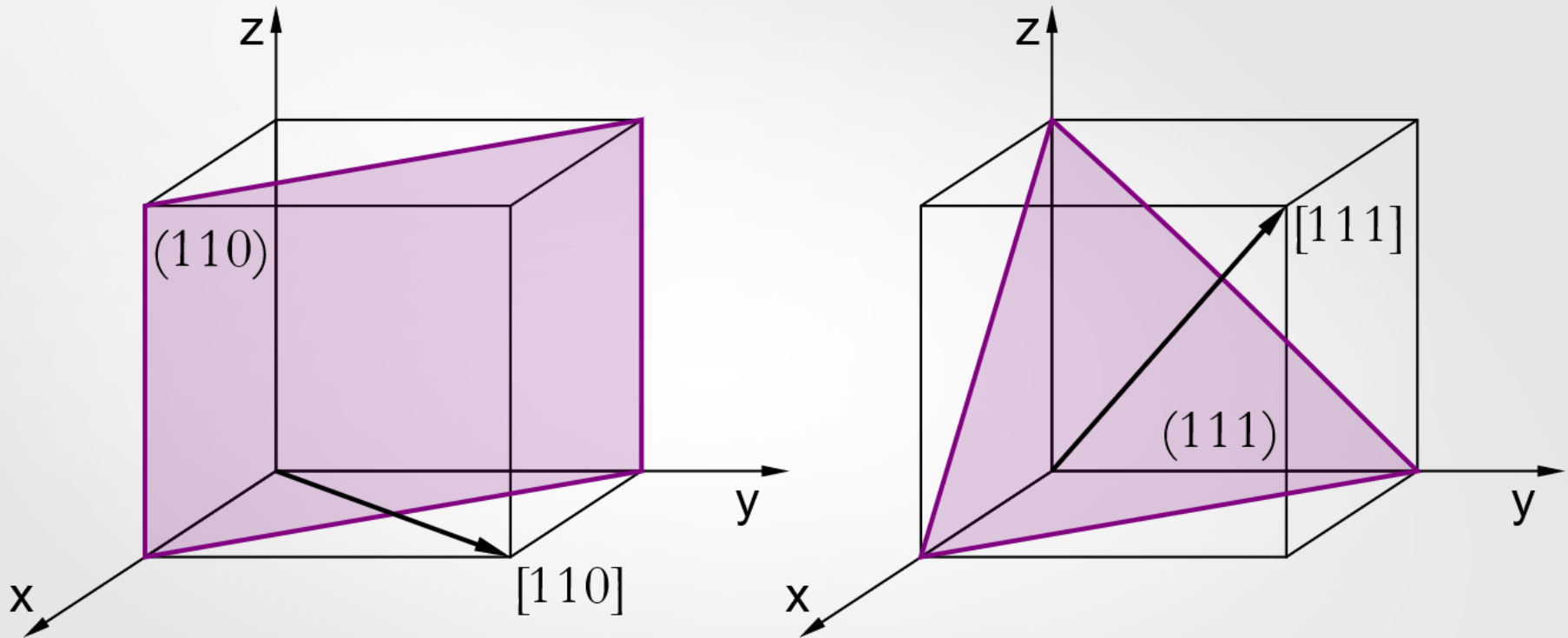


	x	y	z
	1 a	1 b	-1 c
	1/1	1/1	-1/1
	1	1	-1

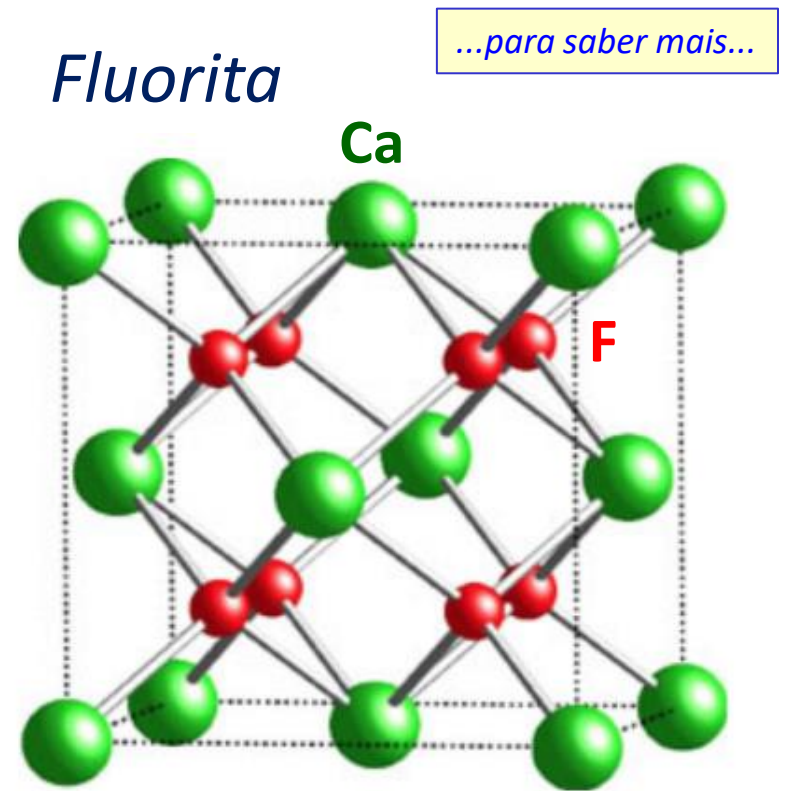
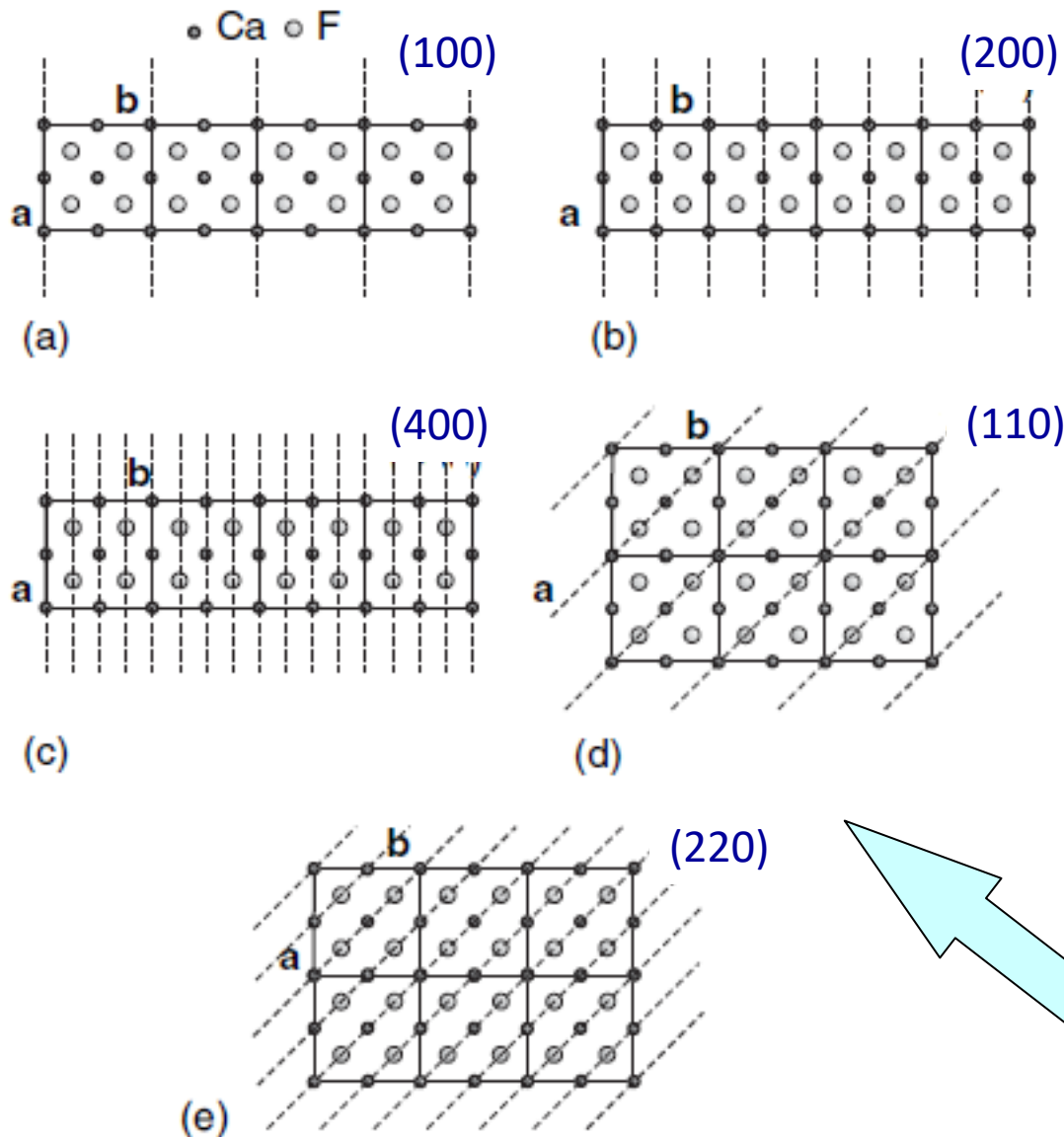
$(11\bar{1})$



(hkl) vs [hkl] Relationship in a Cubic System



The direction [hkl] will be perpendicular to the plane (hkl)



*...não se representa os planos pelos menores índices possíveis...
 Por exemplo, os planos (100) e (400) não são equivalentes, pois neles estão contidos átomos diferentes; (110) e (220) também não são, pois as distâncias entre planos paralelos são diferentes...*

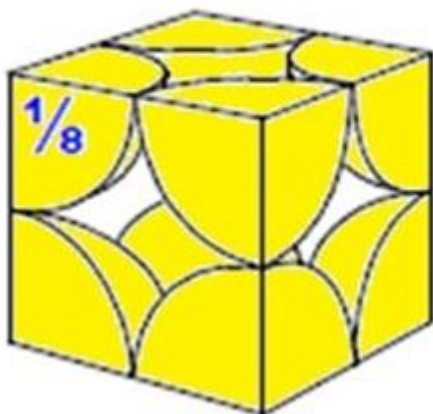
Figure 2.16 Planes in a crystal: (a) (100); (b), (200); (c) (400); (d) (110); (e) (220). The crystal structure is that of fluorite, CaF_2



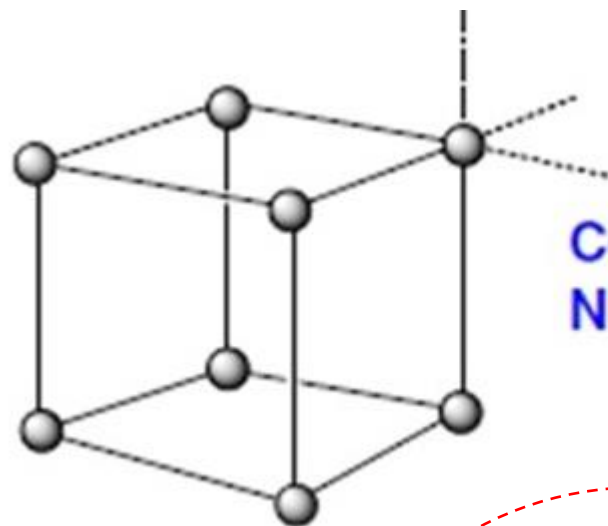
Estruturas Cúbicas : CS e CCC

Estruturas Cúbicas : Cúbica Simples (CS)

Simple Cubic



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

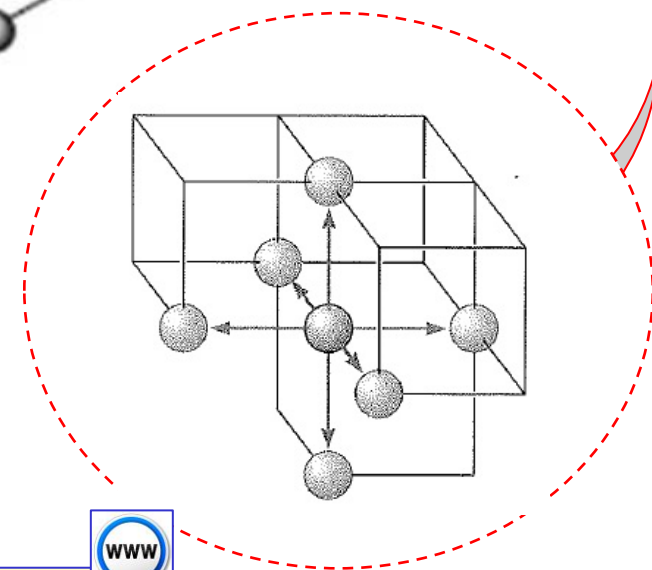


Coordination Number 6

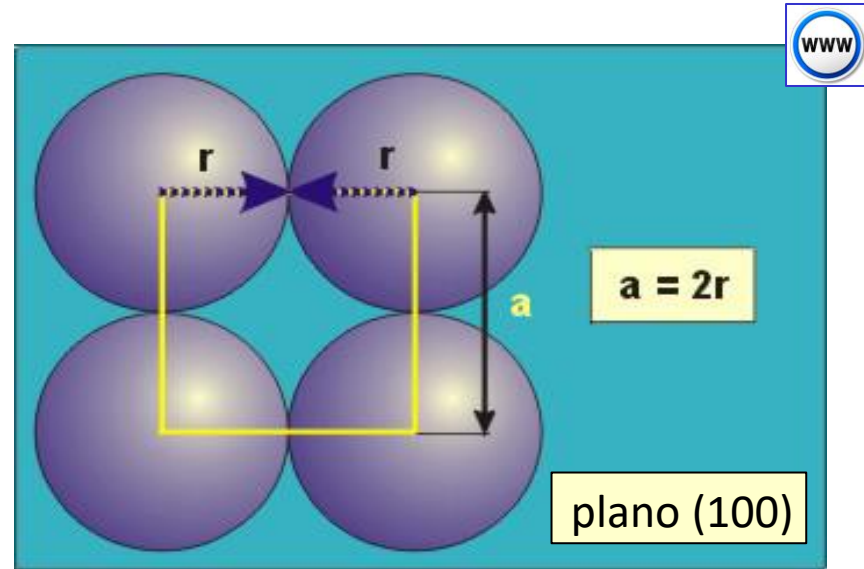
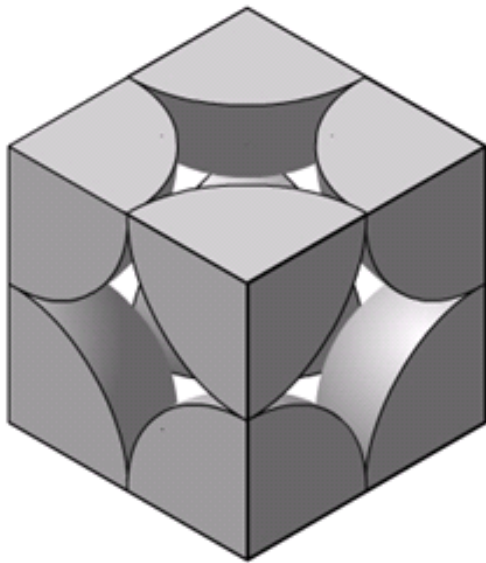
Número de Coordenação

("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.



Estrutura Cúbica Simples (CS)

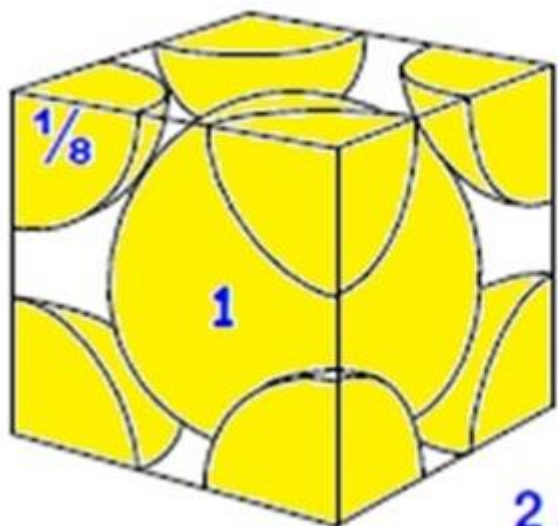


- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:

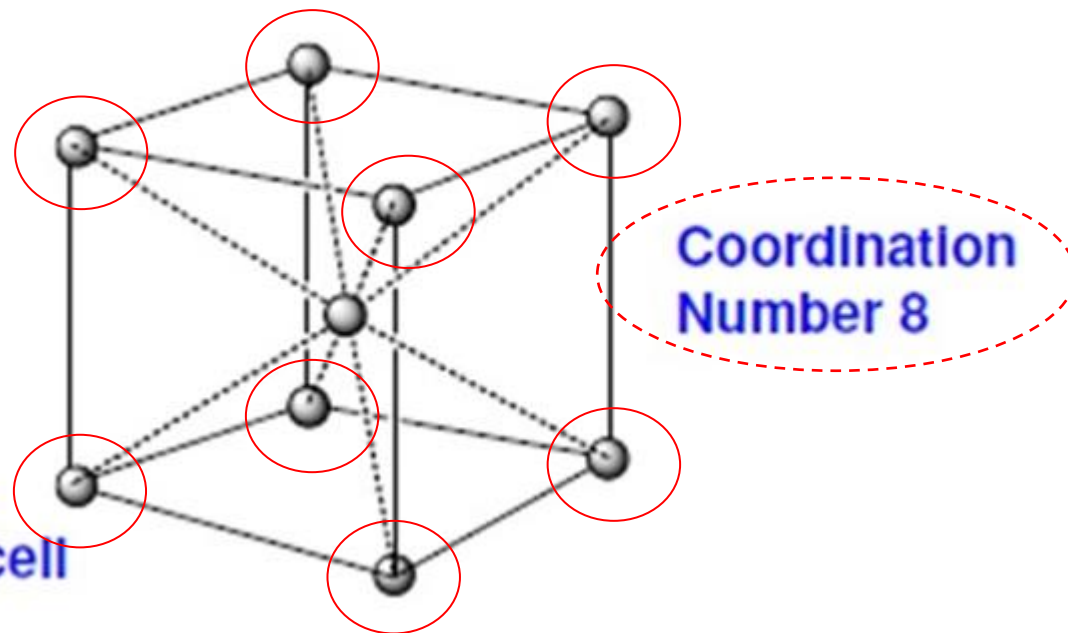
$$a = 2r$$

- 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)

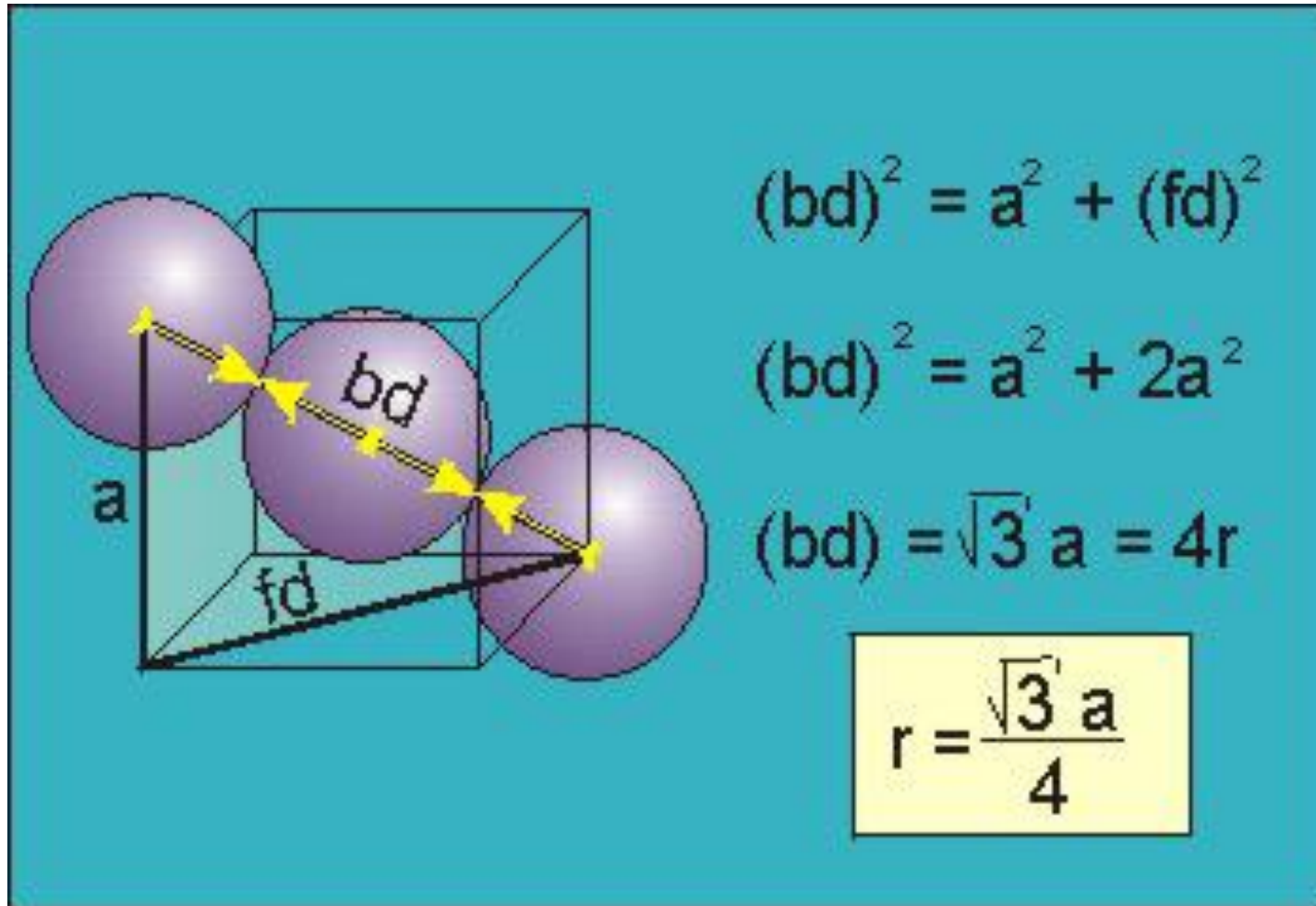
Estruturas Cúbicas : Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



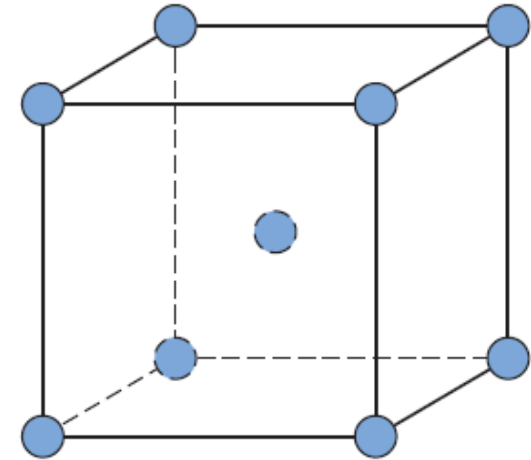
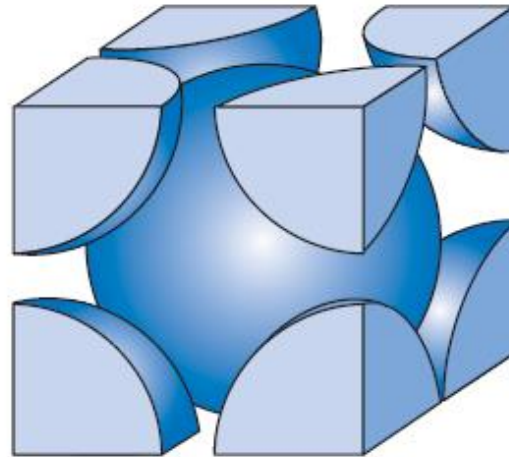
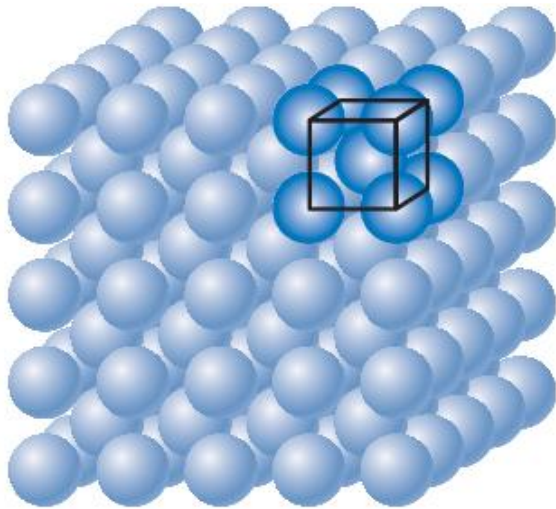
$$1 + (8 \times 1/8) = 2 \text{ atoms in unit cell}$$



Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

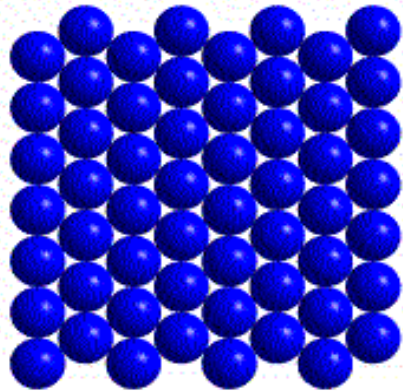


- 68% do volume da cela unitária é ocupado por átomos (*como será visto mais adiante, o fator de empacotamento da estrutura CCC é igual a 0,68*).
- Exemplo de elementos que cristalizam com estrutura CCC: metais dos grupos 1, 5 e 6 (Li, Na, K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), Ba, α -Fe, δ -Fe, β -Hf- β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

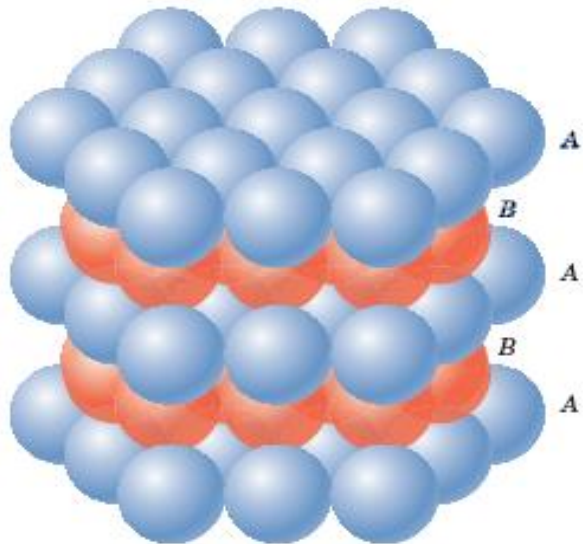
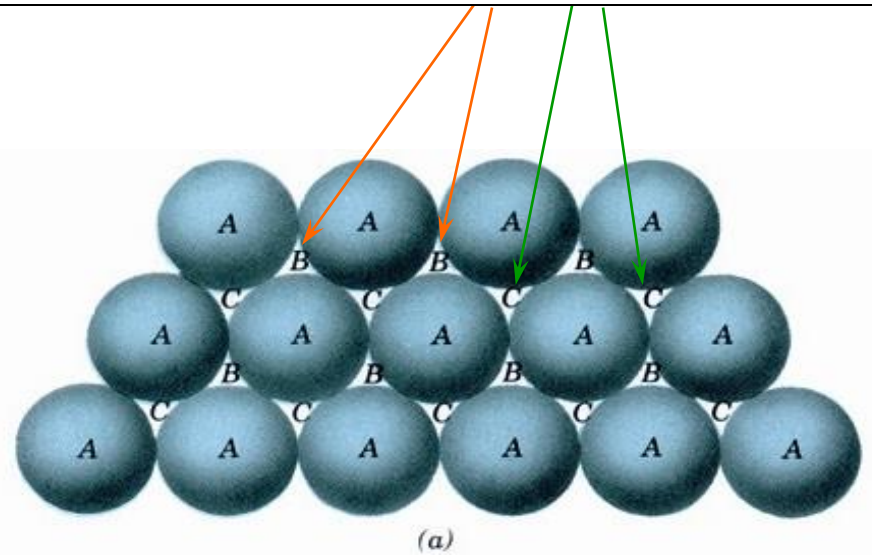
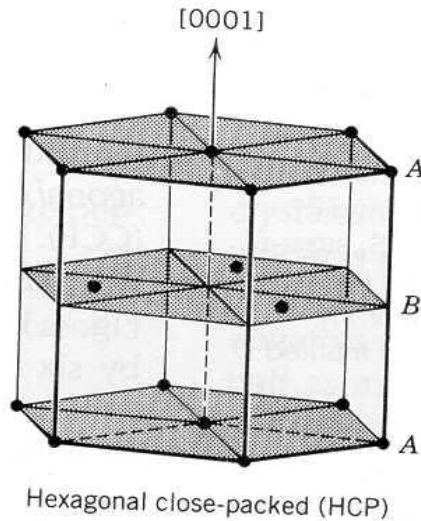


Estruturas Compactas

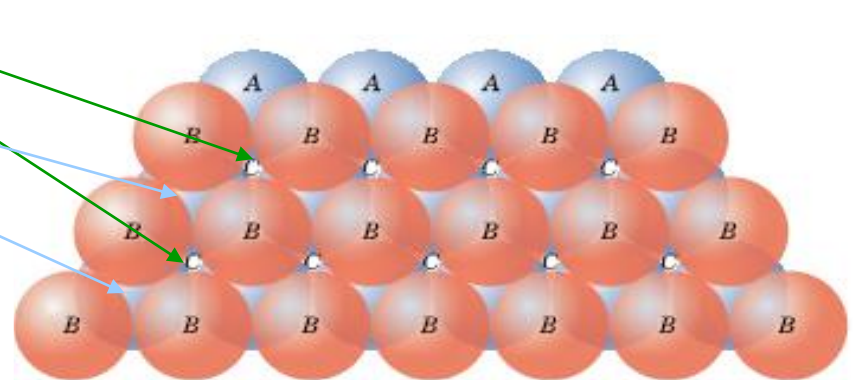
Estruturas Compactas : Empacotamento HC



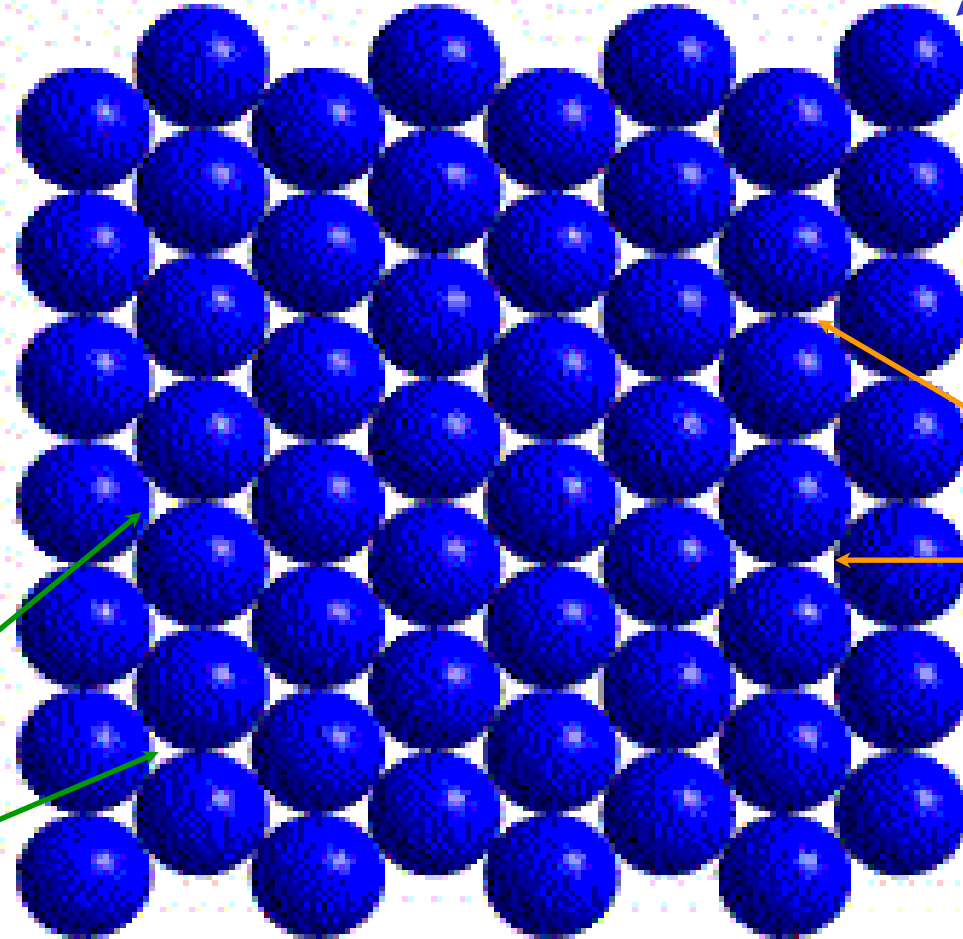
*Plano compacto formado por esferas rígidas (A).
Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.*



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



Hexagonal Compacta (HC)



Posições A

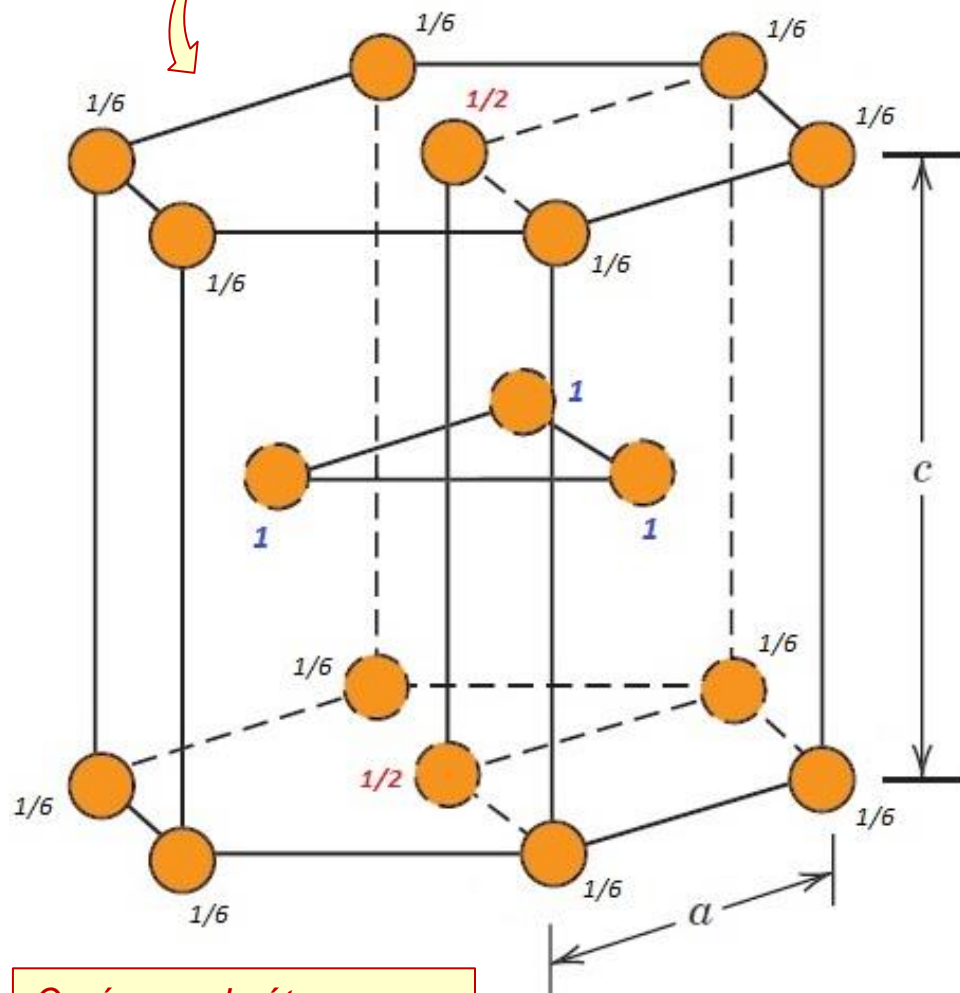
Posições B

Posições C

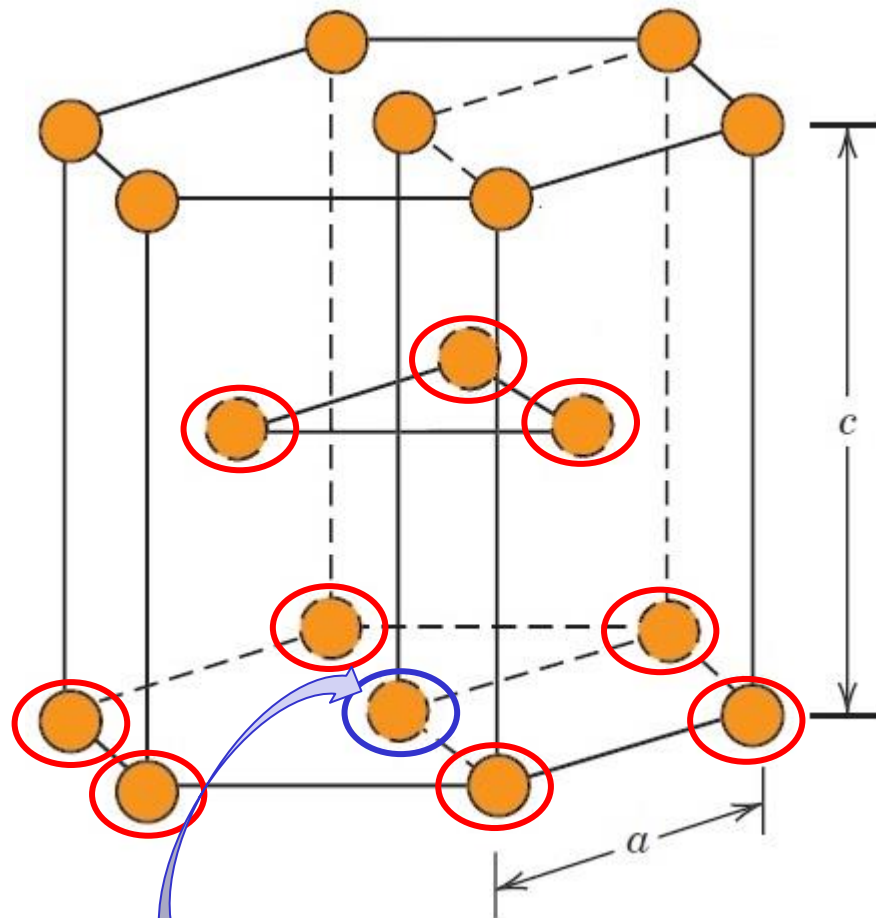
(não ocupadas)

Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

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

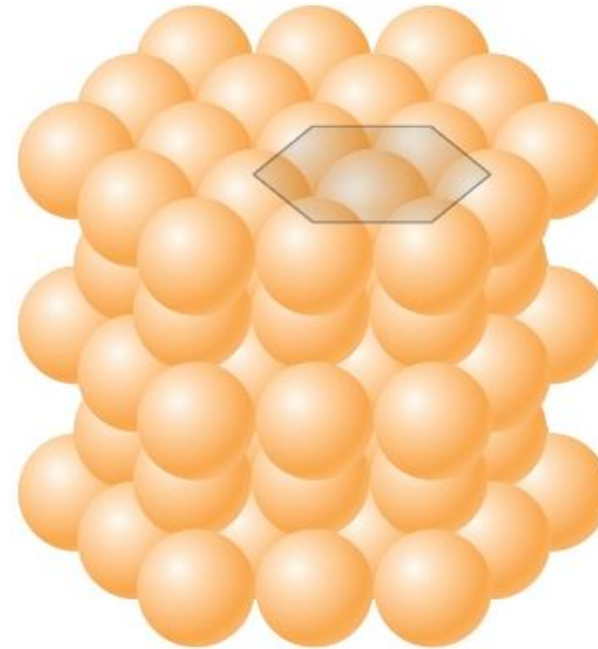
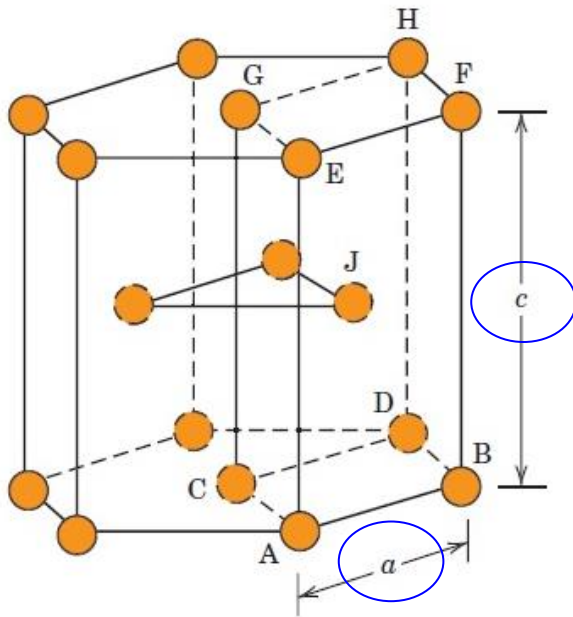


O número de átomos por célula unitária é igual a 6



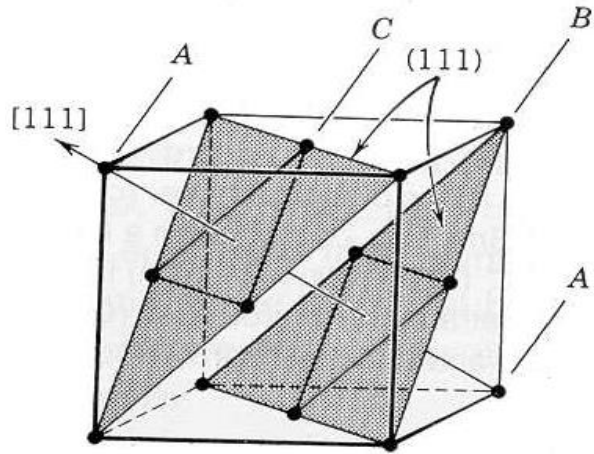
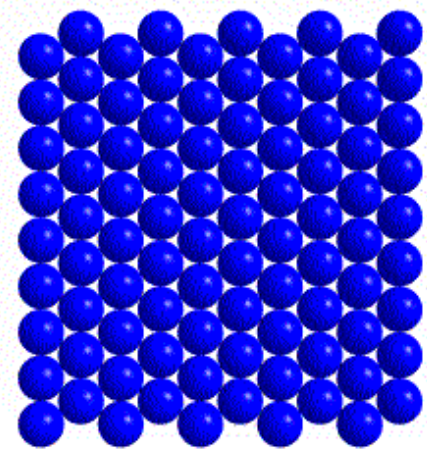
Número de Coordenação = **12** (6 no mesmo plano, 3 acima e 3 abaixo)

Estrutura Hexagonal Compacta (HC)



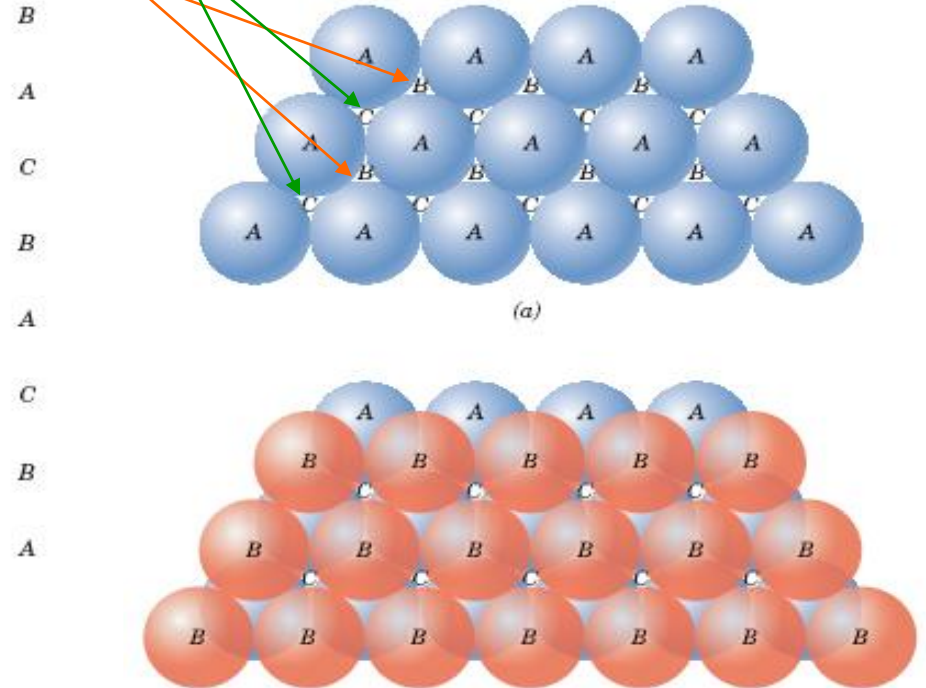
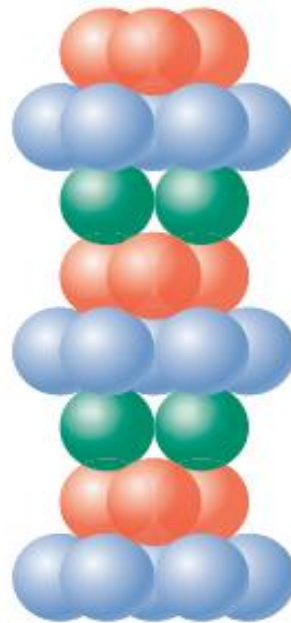
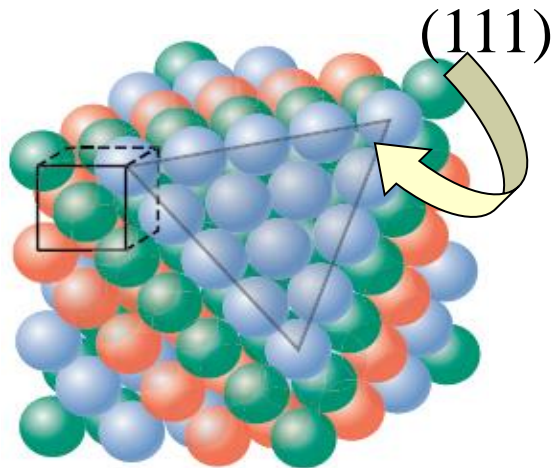
- Relação entre parâmetros de rede $c/a = 1,633$ (*ideal*).
- 74% do volume da cela unitária é ocupado por átomos (o fator de empacotamento da estrutura HC é igual a 0,74).
- Exemplos de elementos que cristalizam com estrutura HC: Be, Cd, α -Co, α -Hf, Mg, Os, Re, Ru, α -Ti, Y, Zn, α -Zr

Estruturas Compactas: Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

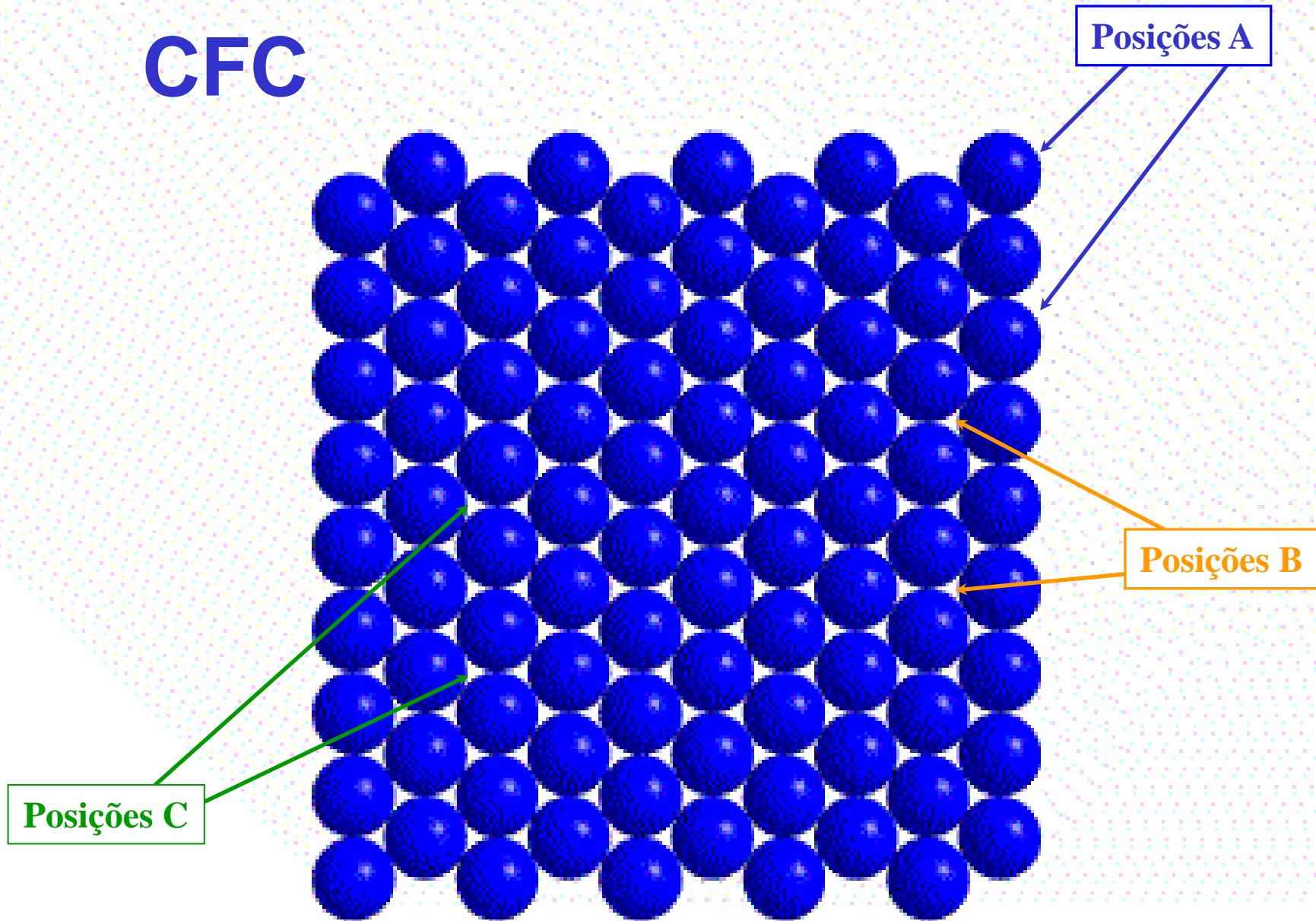


Cubic close-packed (CCP)

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



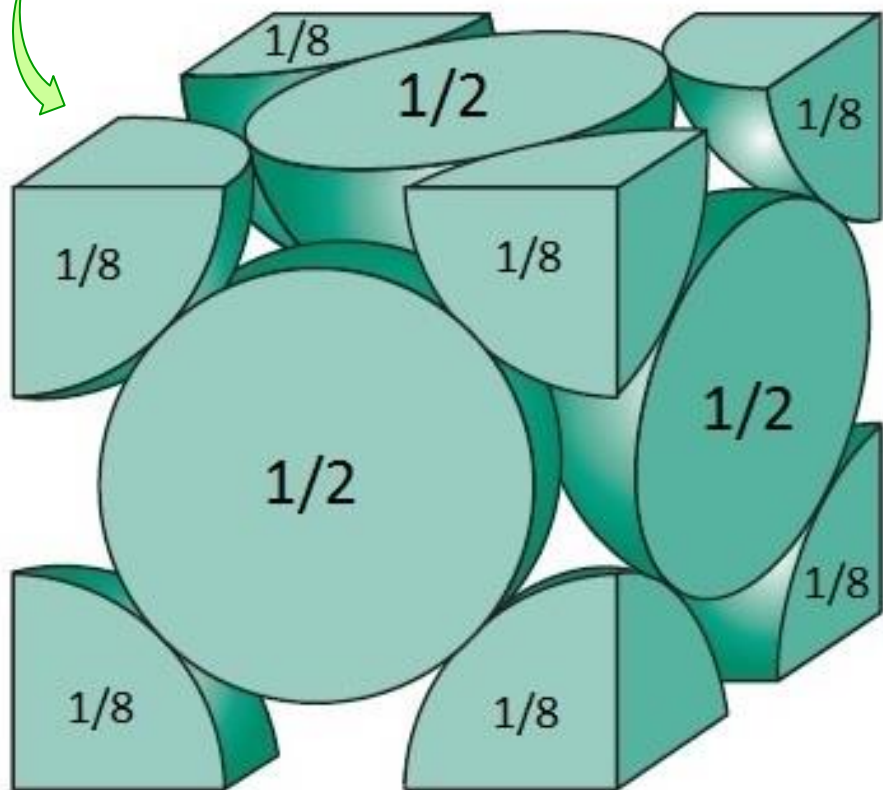
CFC



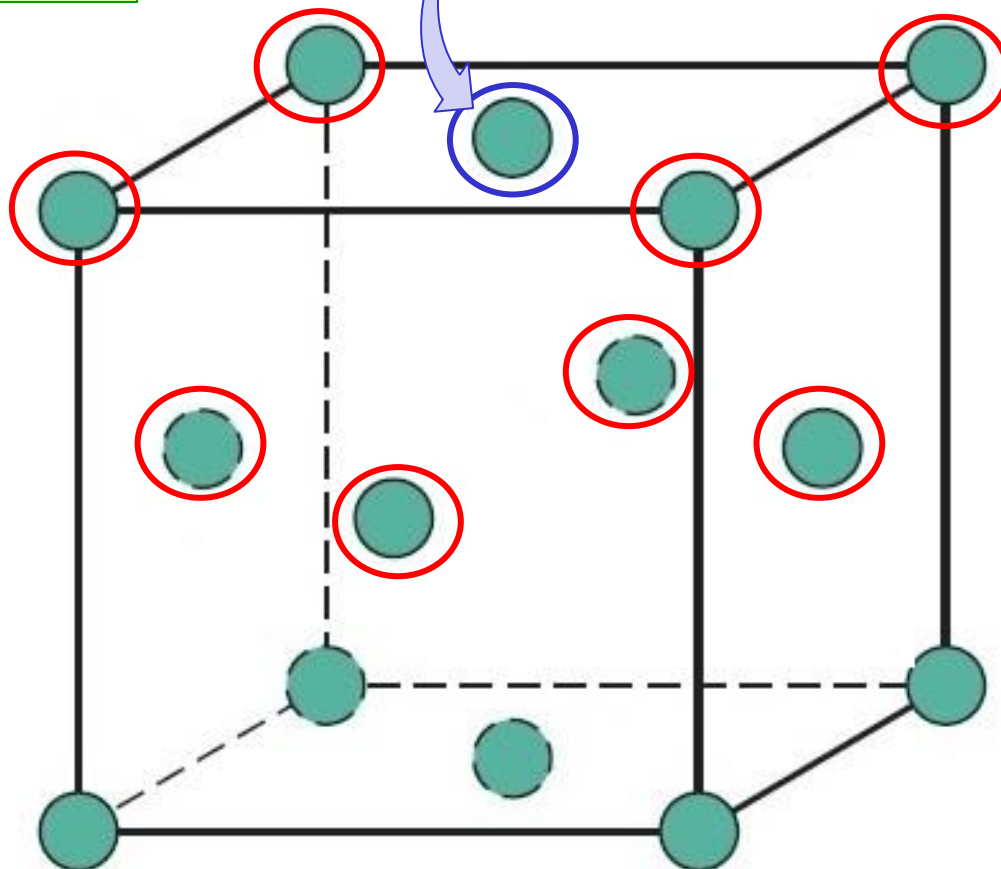
Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

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

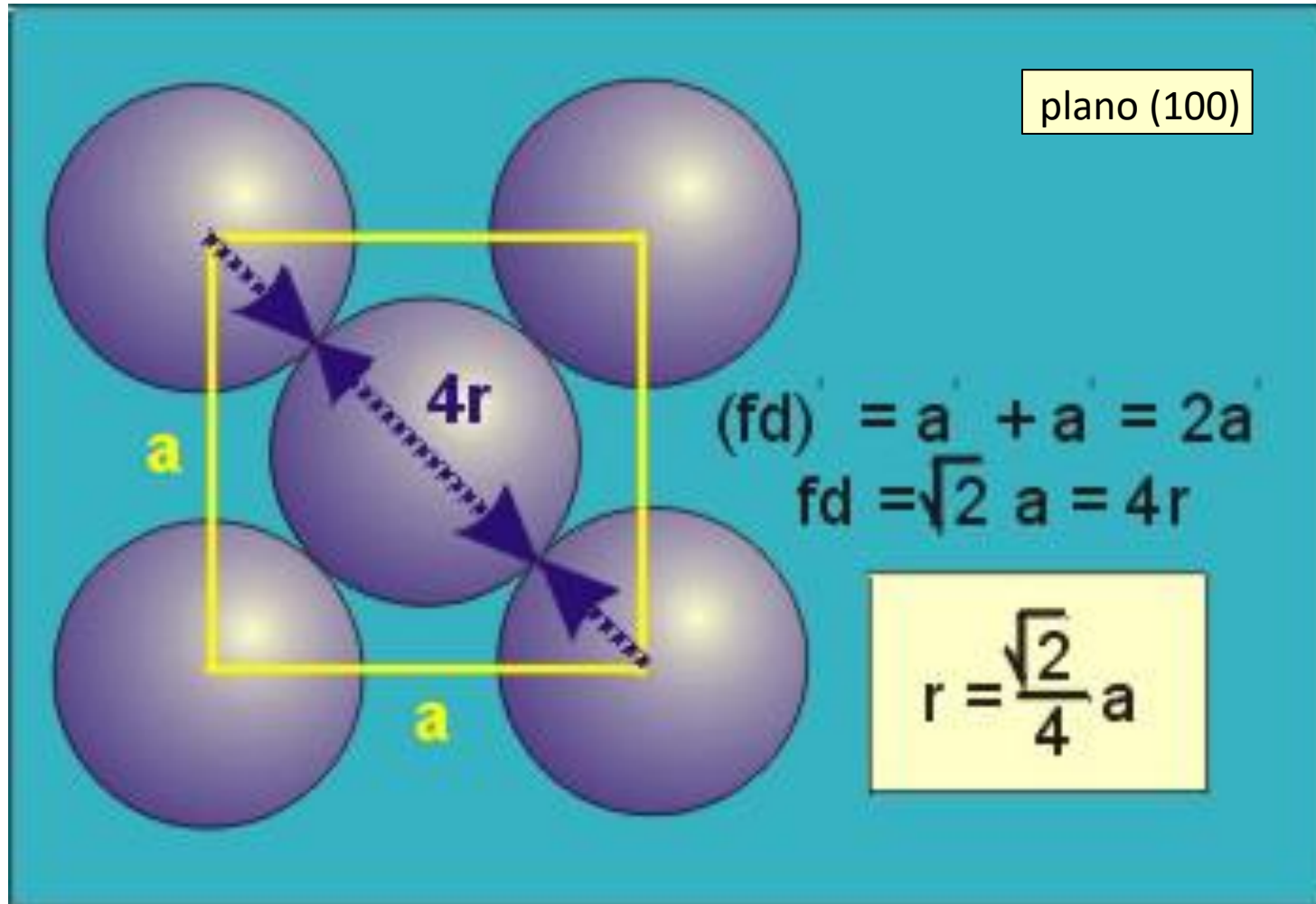
O número de átomos por célula unitária é igual a 4



Número de Coordenação = 12
(4 no mesmo plano, 4 acima e 4 abaixo)

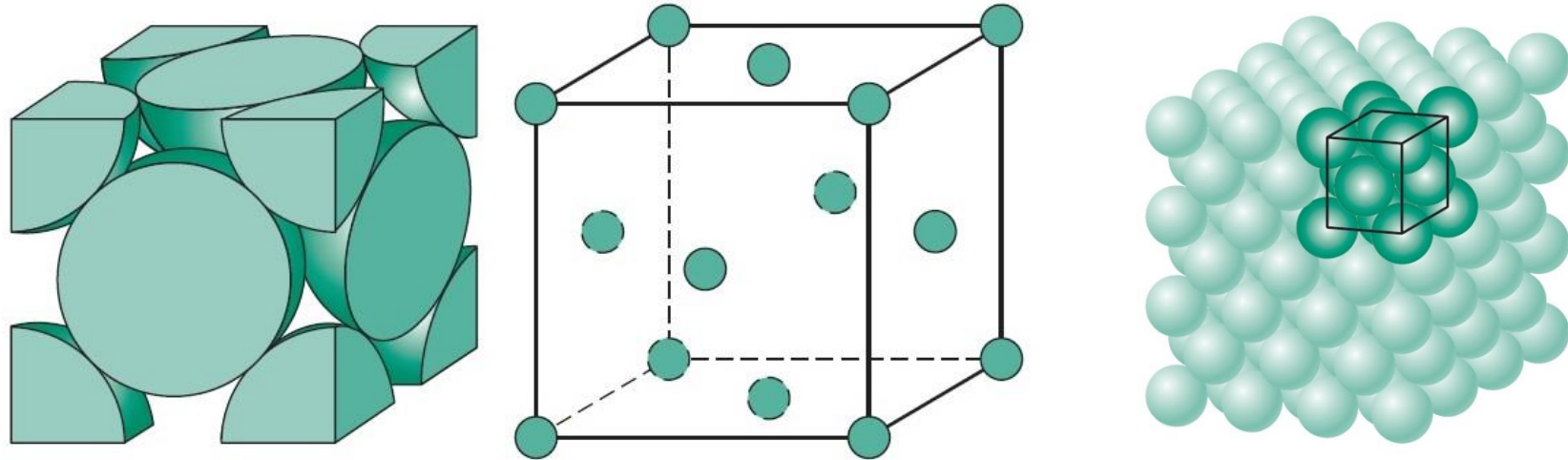


Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)





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, β -Co, Cu, γ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr



Ocupações Lineares, Planares
e Volumétricas

Ocupações: Linear, Planar e Volumétrica



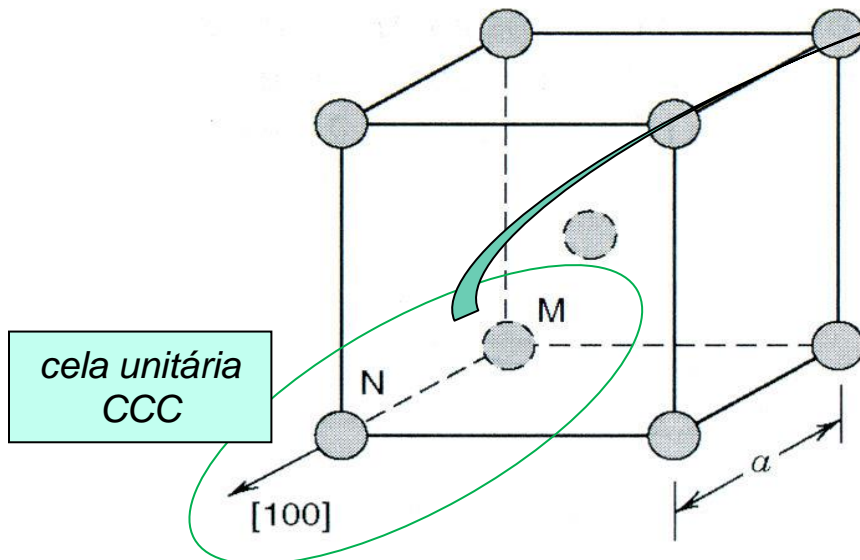
- Porque calcular?
 - *É muito comum comparar quantos átomos existem em diferentes direções ou planos em uma mesma estrutura, ou comparar quantos átomos existem nas mesmas direções/planos/volume em estruturas diferentes.*
- Existem duas formas que são usualmente empregadas para representar ocupações lineares e ocupações planares:
 - **Lineares** : densidade linear (átomos/m) e fator de empacotamento linear (m/m = adimensional)
 - **Planares**: densidade planar (átomos/m²) e fator de empacotamento planar (m²/m² = adimensional)
- Ocupações **volumétricas** são normalmente representadas apenas pelo fator de empacotamento atômico (FEA; m³/m³ = adimensional)
 - Independente do raio atômico

Densidade Linear (DL) e Fator de Empacotamento Linear

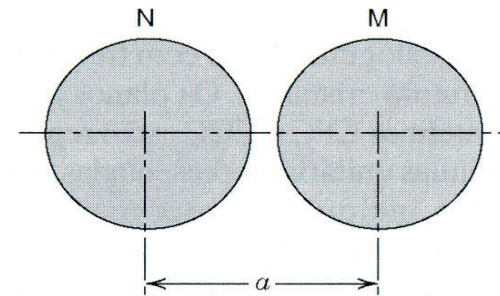
Fator de Empacotamento Linear (FEL) ("Linear Packing")

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

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

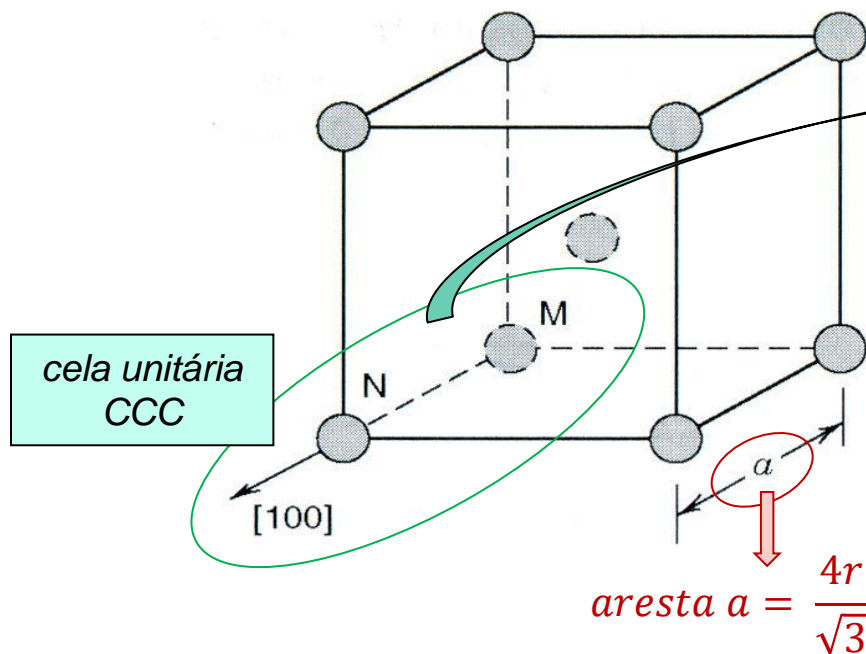
$$FEL \leq 1,0$$

Densidade Linear (DL) e Fator de Empacotamento Linear

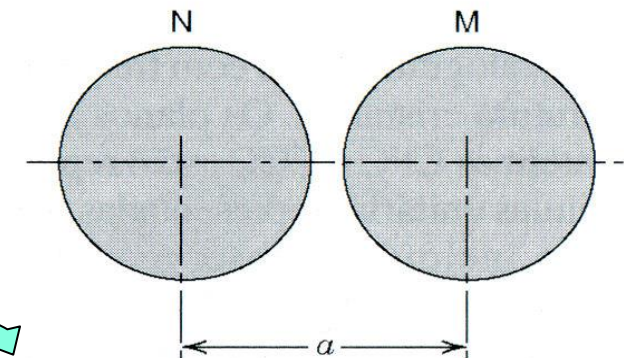
Densidade Linear (DL)

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

Exemplo: Fe – CCC – direção [100]



$$Unidade = \frac{\text{átomos}}{m}$$



Raio atômico = 0,124 nm
 Distância em [100] = a = 0,286 nm
 Átomos em [100] = 1

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

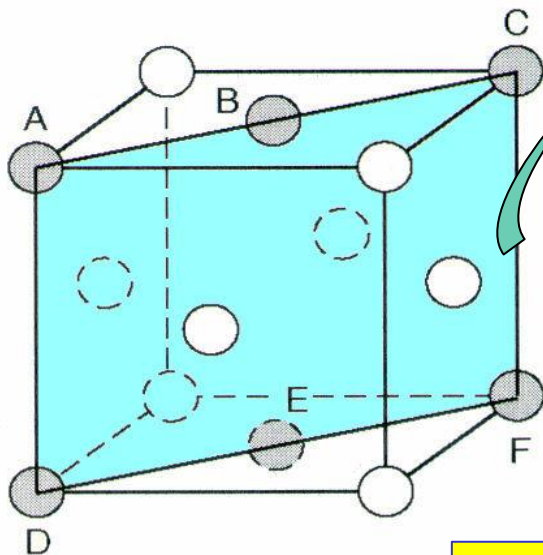
Densidade Planar (DP) e Fator de Empacotamento Planar

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

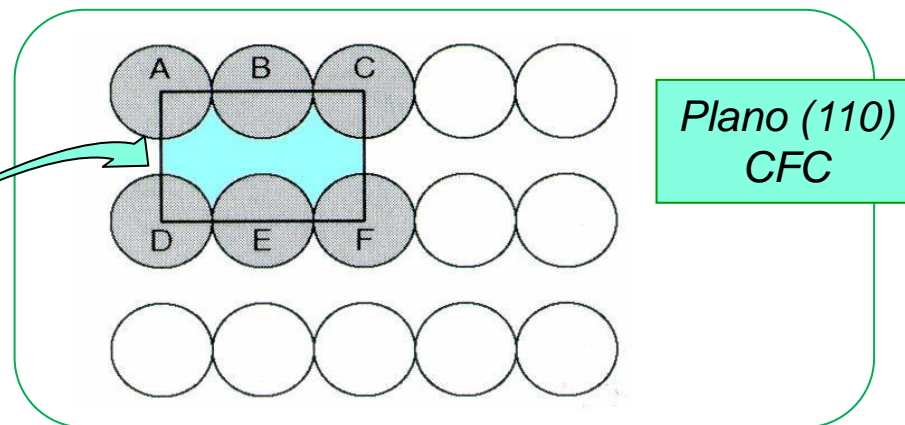
$$\text{Unidade} = \frac{m^2}{m^2} \text{ (adimensional)}$$

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

Exemplo: Al – CFC – plano (110)



cela unitária
CFC



"Ocupação atômica" em (110) = 2 átomos

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

$$A_{átomos} = 2\pi r^2$$

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

FEP < 1,0

O valor de FEP independe do elemento !

Será sempre o mesmo para cada plano em cada estrutura específica

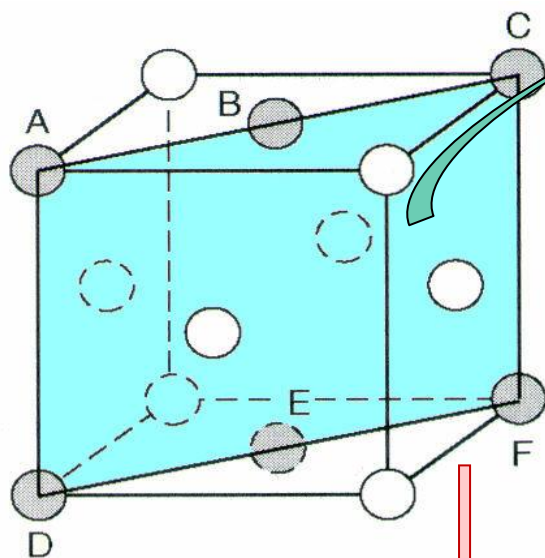
Densidade Planar (DP) e Fator de Empacotamento Planar

Densidade Planar (DP)

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

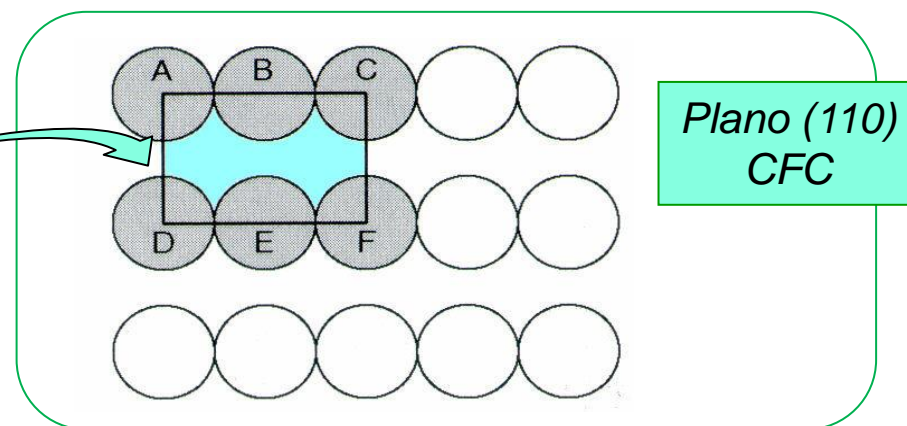
$$\text{Unidade} = \frac{\text{átomos}}{\text{m}^2}$$

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)

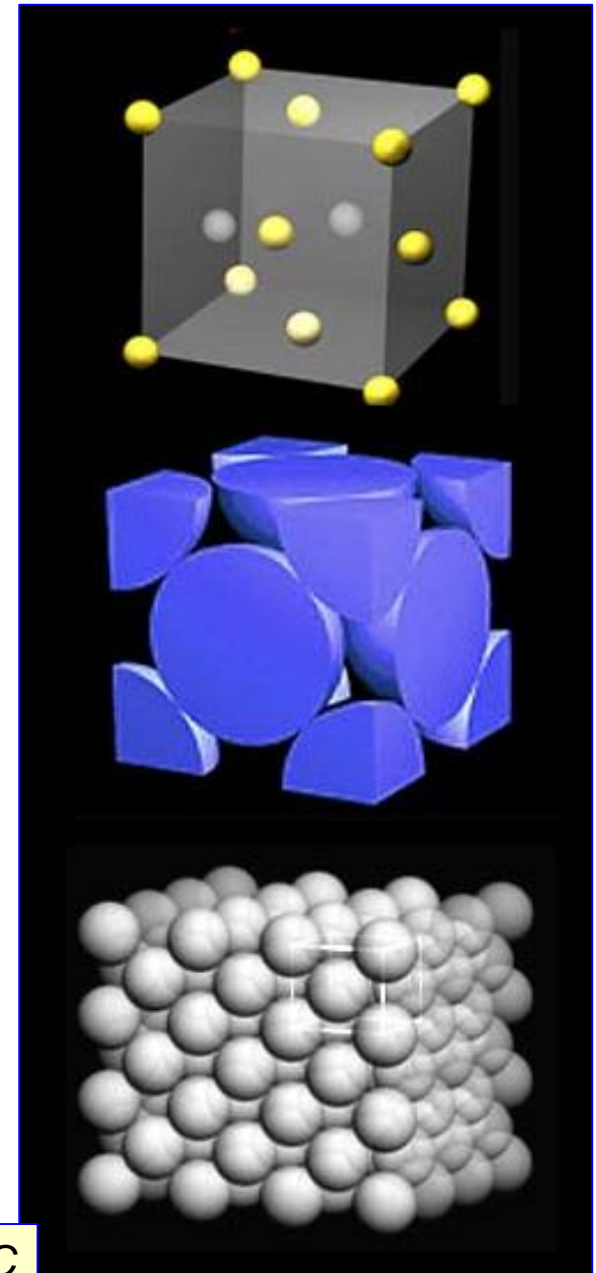
$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

$$FEA \leq 0,74$$

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

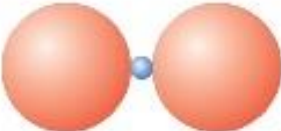
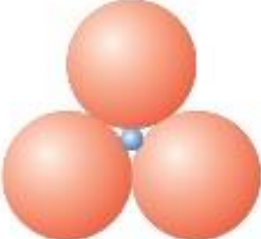
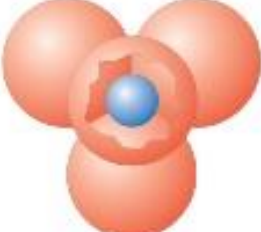
Estrutura Cristalina de Materiais Iônicos/Cerâmicos

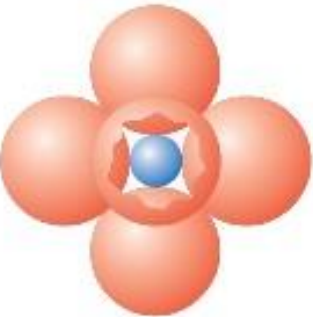
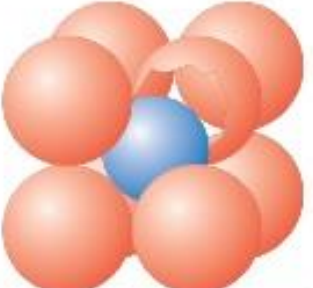
- Os materiais cerâmicos, por serem compostos por dois (ou mais) elementos diferentes apresentam estruturas cristalinas que são geralmente mais complexas do que aquelas dos metais que acabaram de ser descritas.
- As ligações químicas nas cerâmicas tem caráter parcialmente iônico, parcialmente covalentes.
- **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)

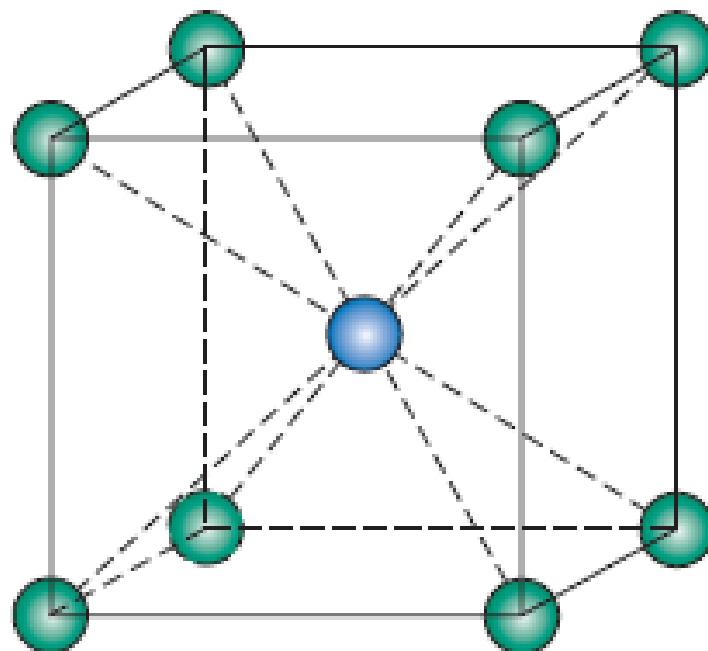
Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	

Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
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.

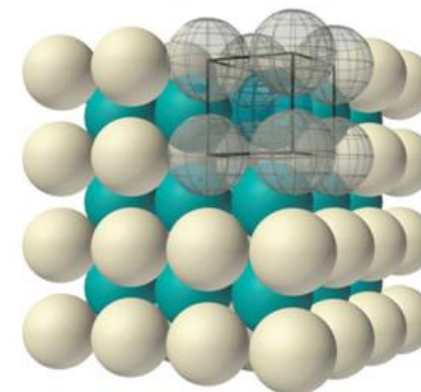
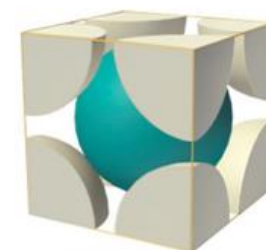
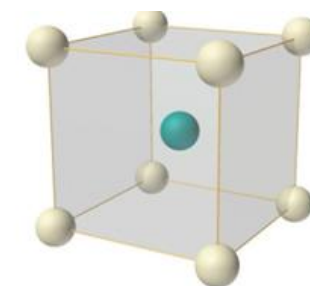
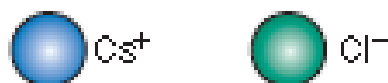
Critério geométrico (tamanho relativo dos íons) para estabelecimento de estruturas cristalinas em materiais cerâmicos. Em **azul** são representados os íons menores (em geral, os cátions), e em **vermelho** os íons maiores (em geral, os ânions).

Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos/Cerâmicos Baseadas em Arranjos Cúbicos



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

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



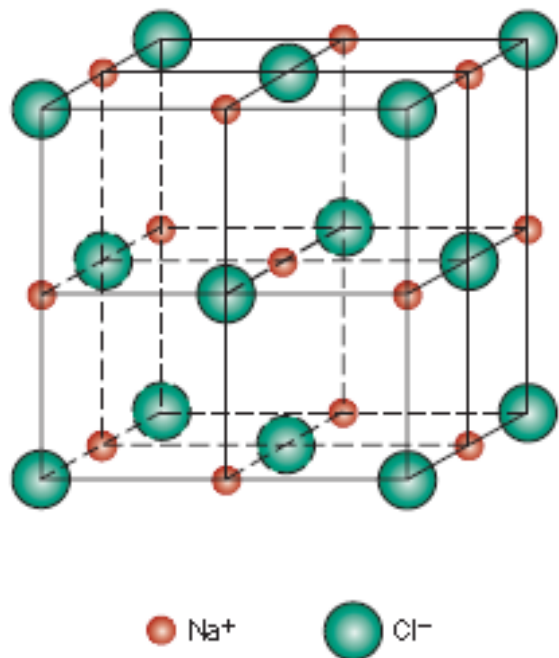
Body-centered cubic

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

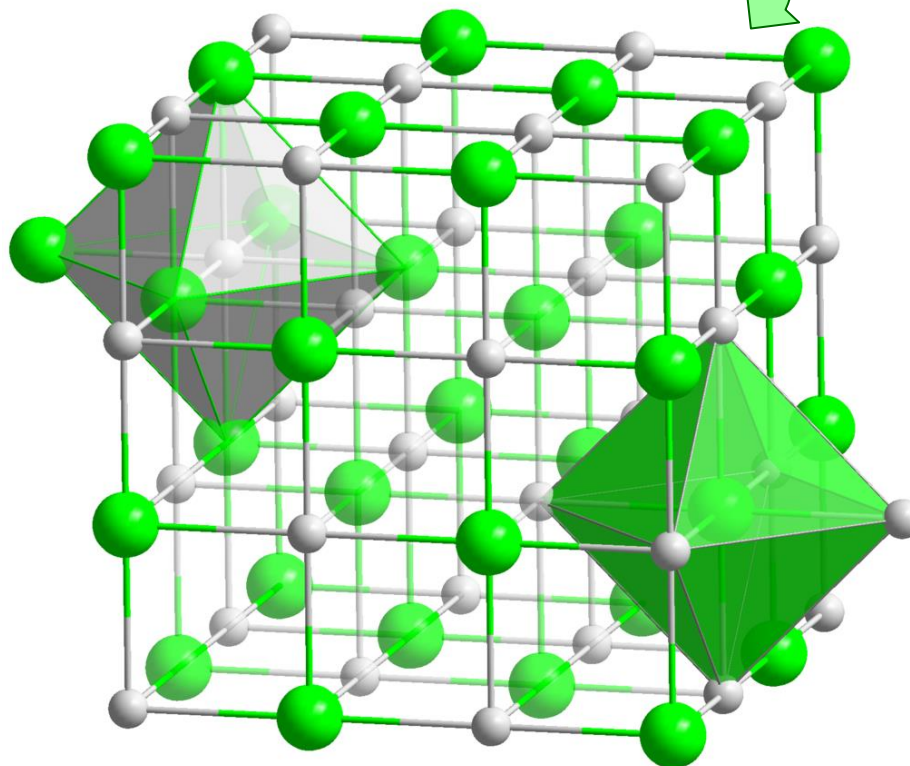


Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos/Cerâmicos Baseadas em Arranjos Cúbicos

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

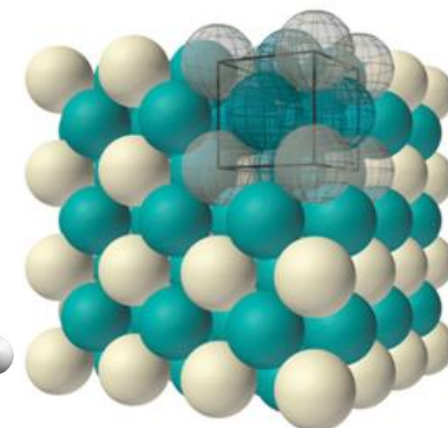
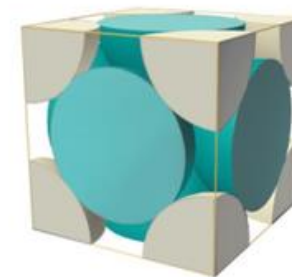
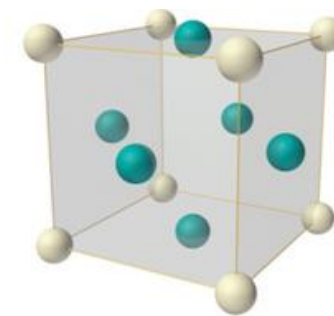


*Na⁺ e Cl⁻ tem a mesma
coordenação
(octaédrica; NC = 6)*



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

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



Face-centered cubic



Estruturas Cristalinas de Materiais Iônicos/Cerâmicos Baseadas em Arranjos Cúbicos

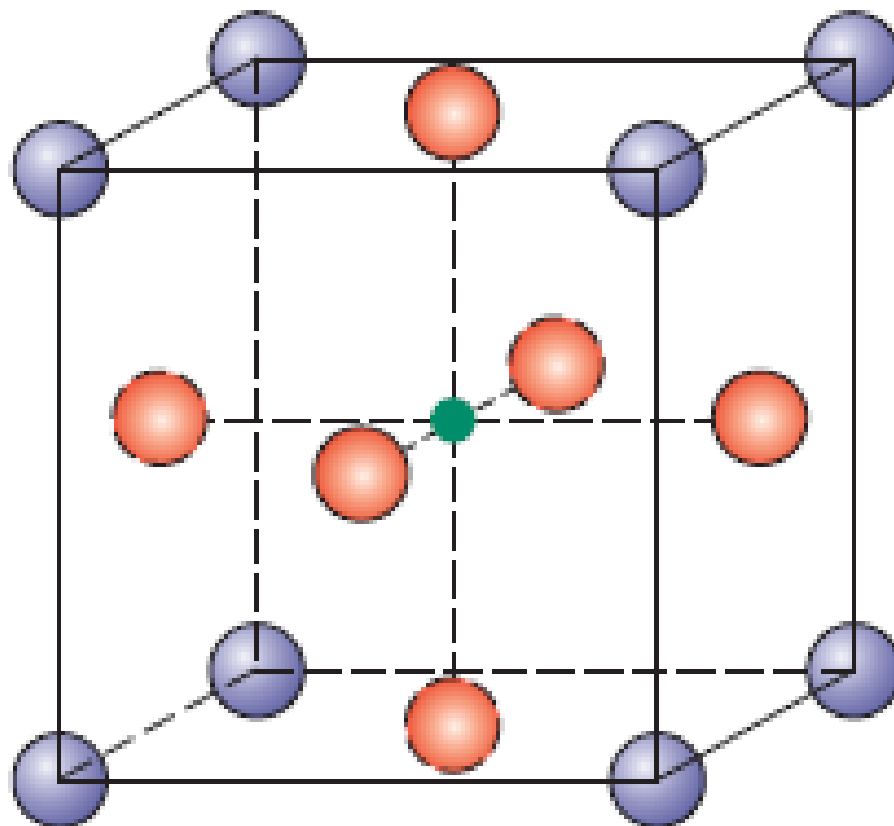


$$\text{Oxigênio} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\text{Bário} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Titânio} = 1$$

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 ₂	Simple cubic	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskite	ABX ₃	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Spinel	AB ₂ X ₄	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

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
 Anion → X


 Cation → 4, 6, 8, 12
 Anion → 4, 6, 8

Estruturas Compactas (CFC ou HC)

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

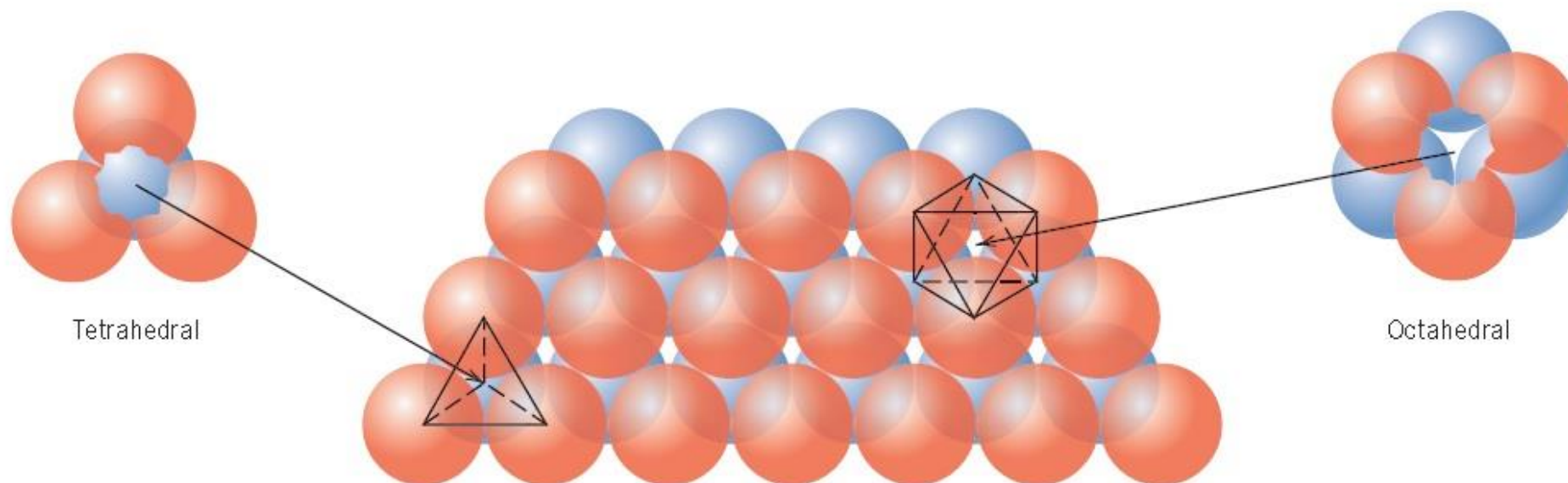
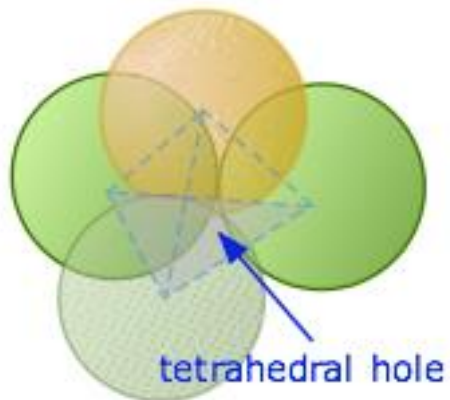


Figure 12.7 The stacking of one plane of close-packed (orange) spheres (anions) on top of another (blue spheres); the geometries of tetrahedral and octahedral positions between the planes are noted. (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I,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

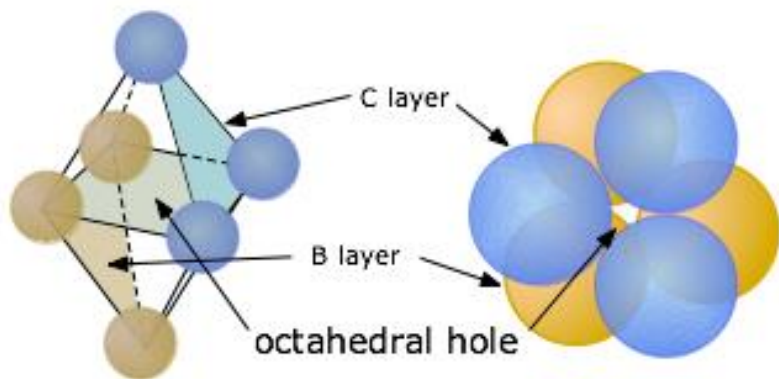
- Em empacotamentos compactos de íons com mesmo raio não é todo o espaço que é ocupado (*só 74%...*).
- Existem “espaços” (chamados interstícios) que podem receber outros íons, de carga oposta àquela dos íons que formam o empacotamento compacto e de raio iônico menor.
- Existem dois tipos de interstícios,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

Estrutura Compacta (CFC)

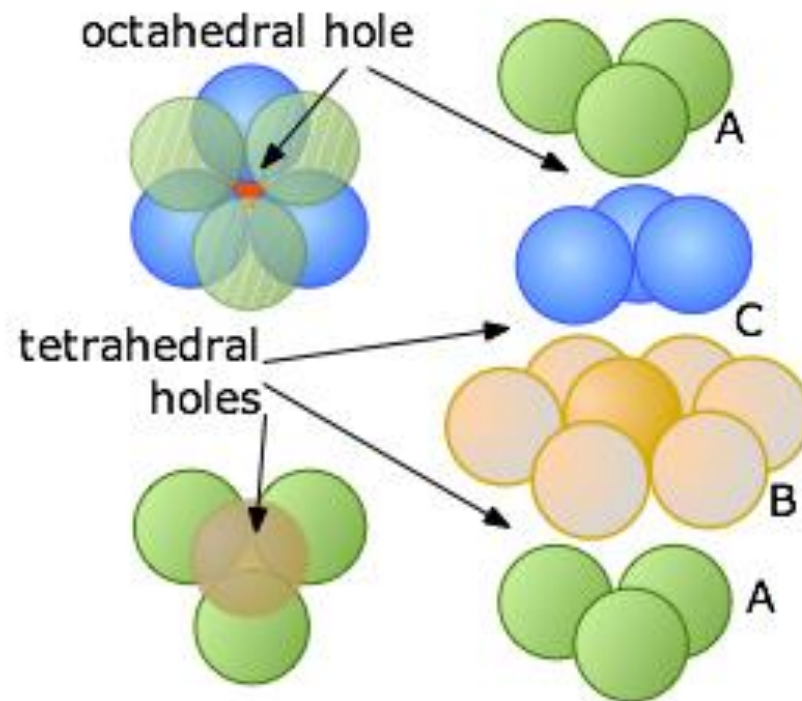
Interstícios Octaédricos e Tetraédricos



Interstício tetraédrico



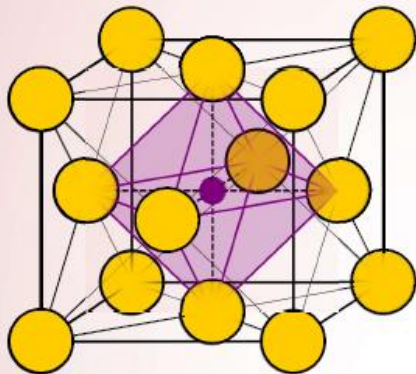
Interstício octaédrico



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

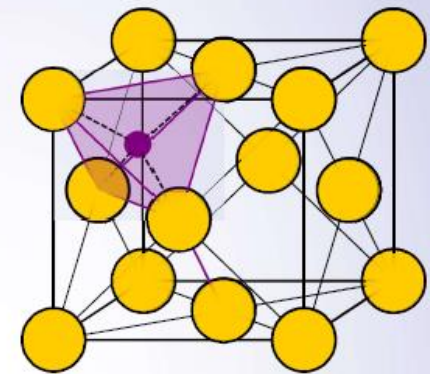
Estrutura Compacta (CFC) - Interstícios Octaédricos e Tetraédricos

Octahedral Sites in FCC



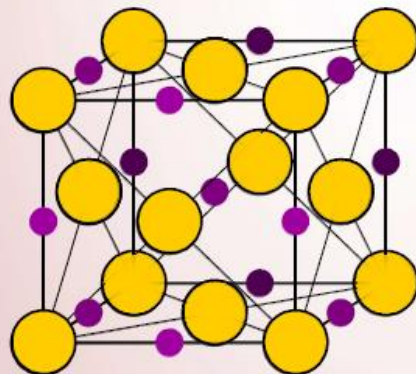
An **interstitial site** ● among neighboring 6 host atoms ●

Tetrahedral Sites in FCC

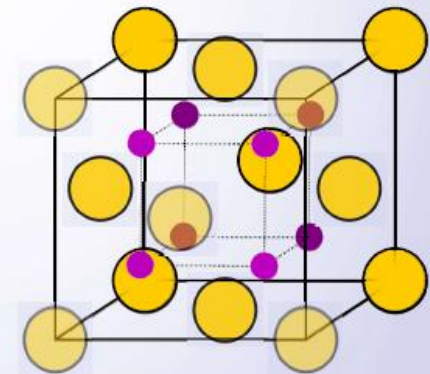


An **interstitial site** ● among neighboring 4 host atoms ●

Octahedral and Tetrahedral Interstitials in FCC



All **octahedral interstitial site** positions within FCC unit cell



All **tetrahedral interstitial site** positions within FCC unit cell

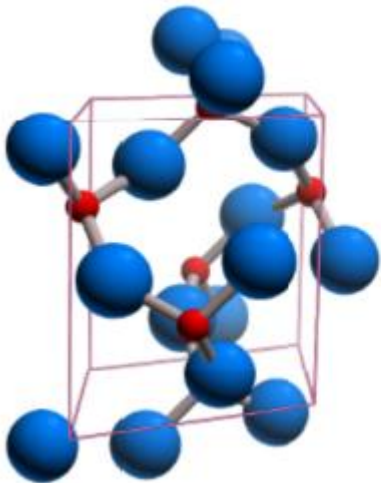


- Alotropia e Polimorfismo
- Materiais Mono e Policristalinos

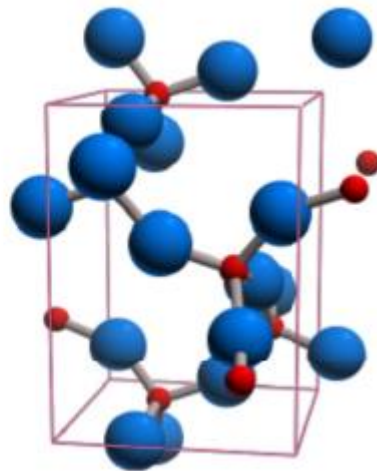
Alotropia e Polimorfismo

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 (SiO_2) pode se apresentar como quartzo, cristobalita ou tridimita.



Quartzo



Cristobalita

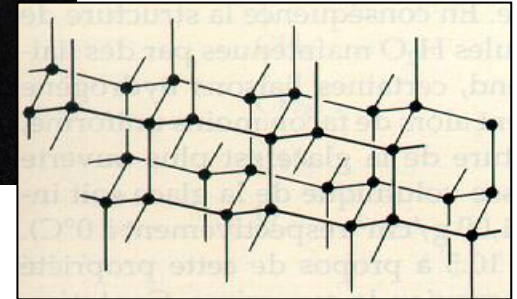
Alotropia

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



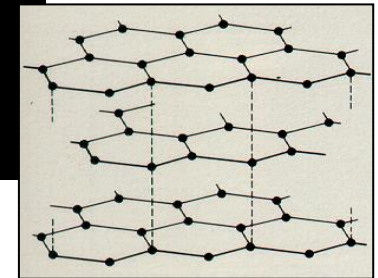
Diamante

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



Grafite

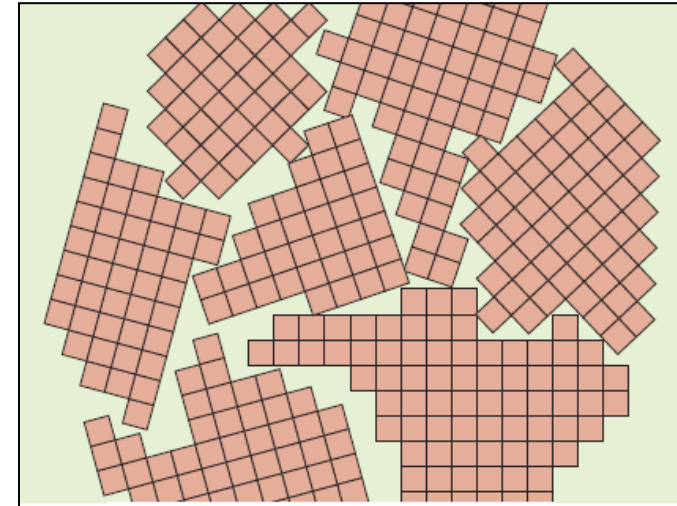
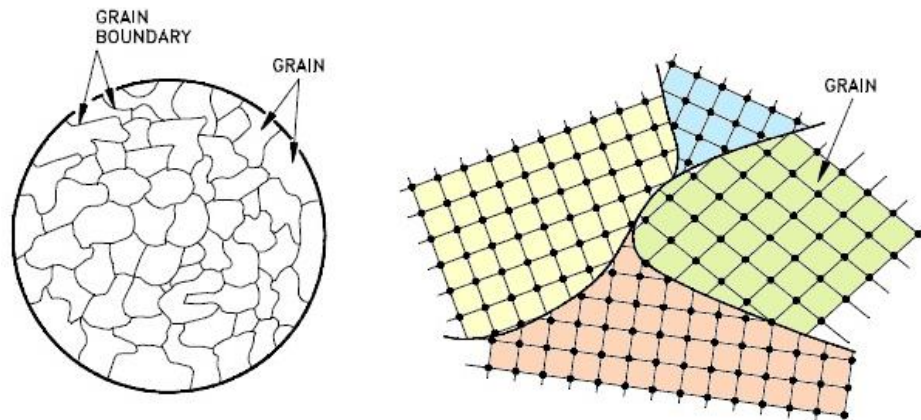
$\text{C} \rightarrow$ *hibridização sp^2*



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

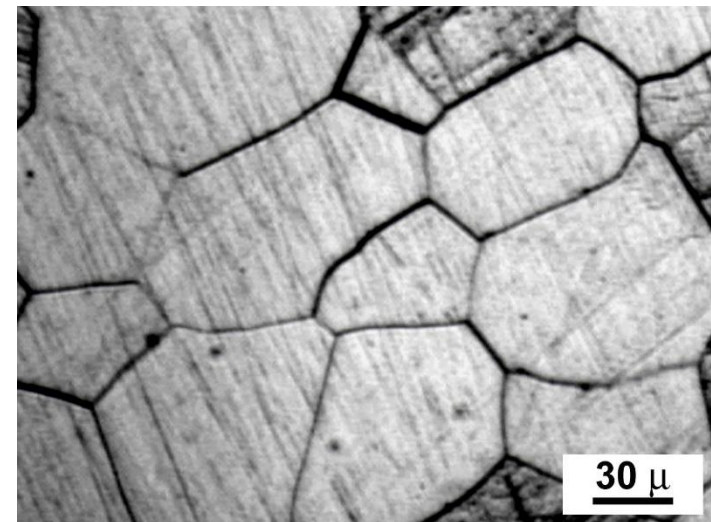


Imagem de microscopia óptica de um material metálico policristalino

...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 .