

BC1105 Materiais e Suas Propriedades

3º Quadrimestre de 2016

Estrutura Cristalina

Erika Fernanda Prados
erika.prados@ufabc.edu.br

SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

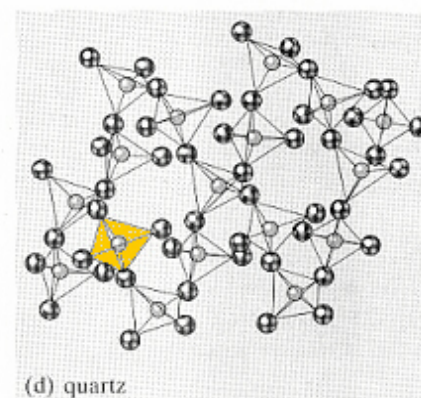
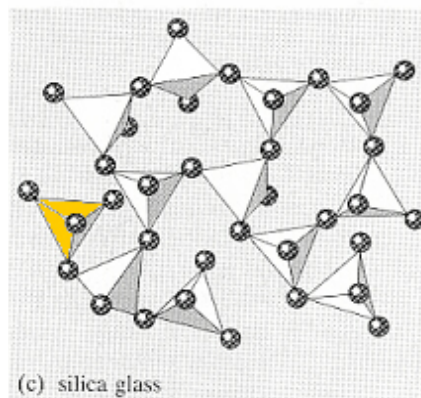
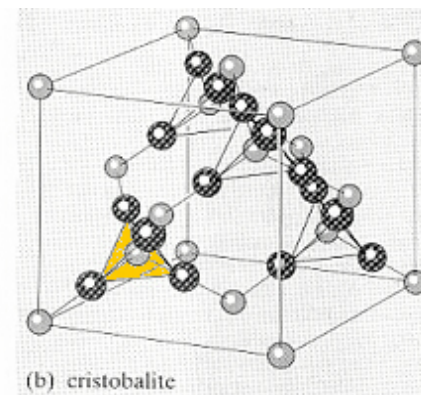
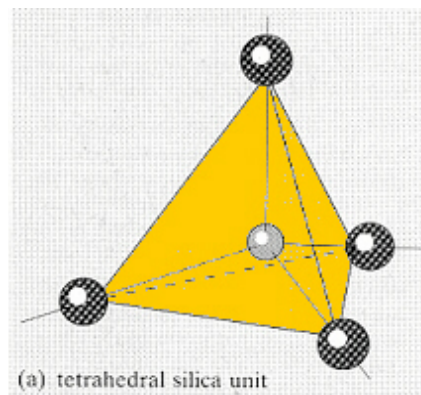
Segundo a distribuição espacial dos átomos, moléculas ou íons, os sólidos podem ser classificados em:

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

SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

➤ Materiais formados por **mais de um tipo de átomo**, o **Empacotamento 3D** torna-se **mais complexo**, devido à:

- **forma** (tamanho dos átomos e geometria molecular) e,
- **simetria** das forças de ligação interatômicas.

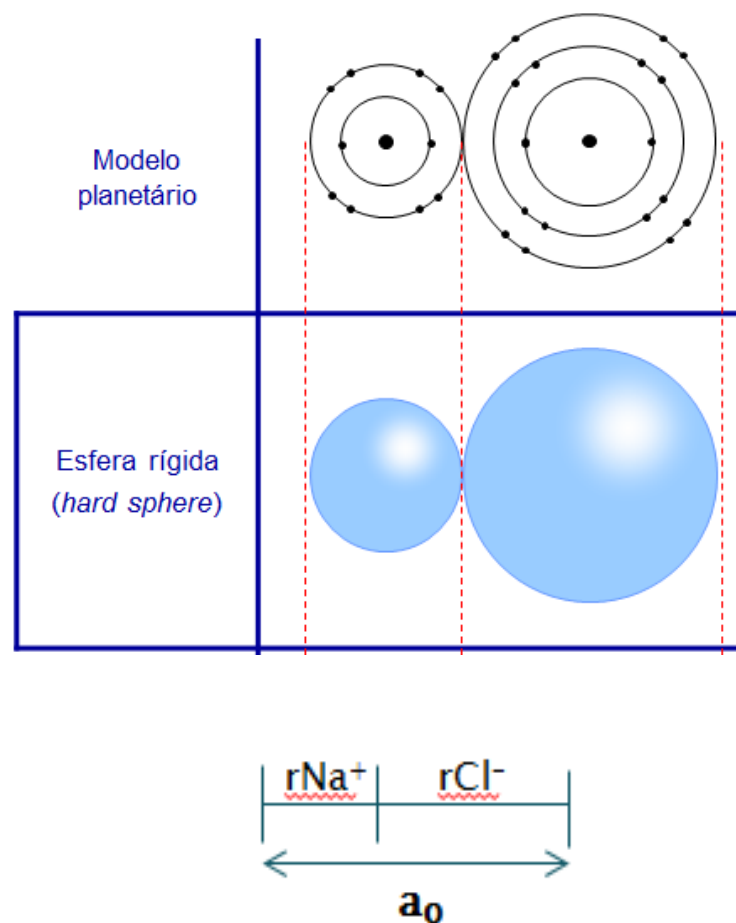


Estruturas do SiO_2 (dióxido de silício ou sílica).

RETICULADO CRISTALINO

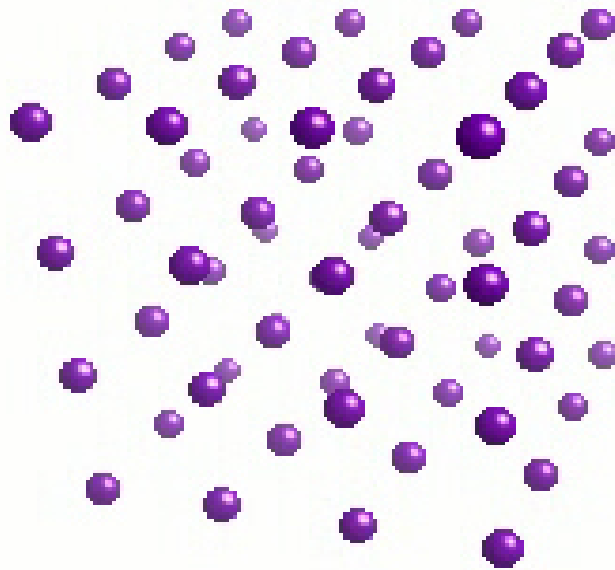
MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS: os átomos, ou íons, são representados como esferas de diâmetro bem definido.

- Diferentes elementos apresentam diferentes raios das esferas (raios atômicos)
- Raio atômico (ou iônico): distância do centro do átomo até seu orbital mais externo

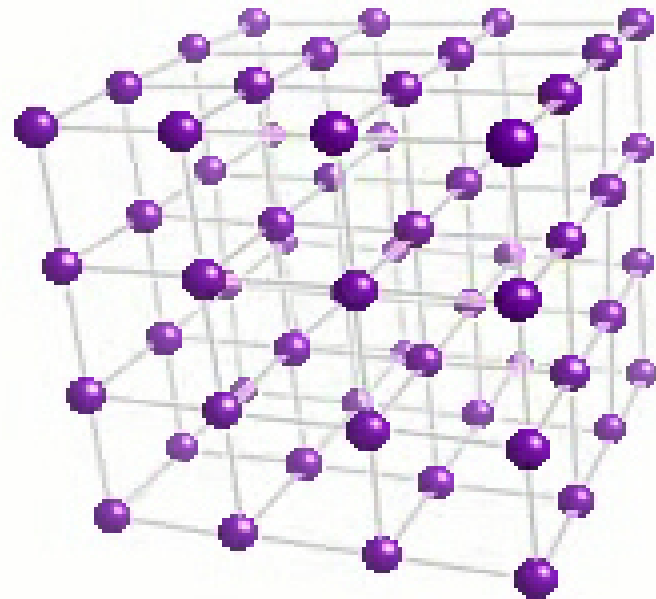


RETICULADO CRISTALINO

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



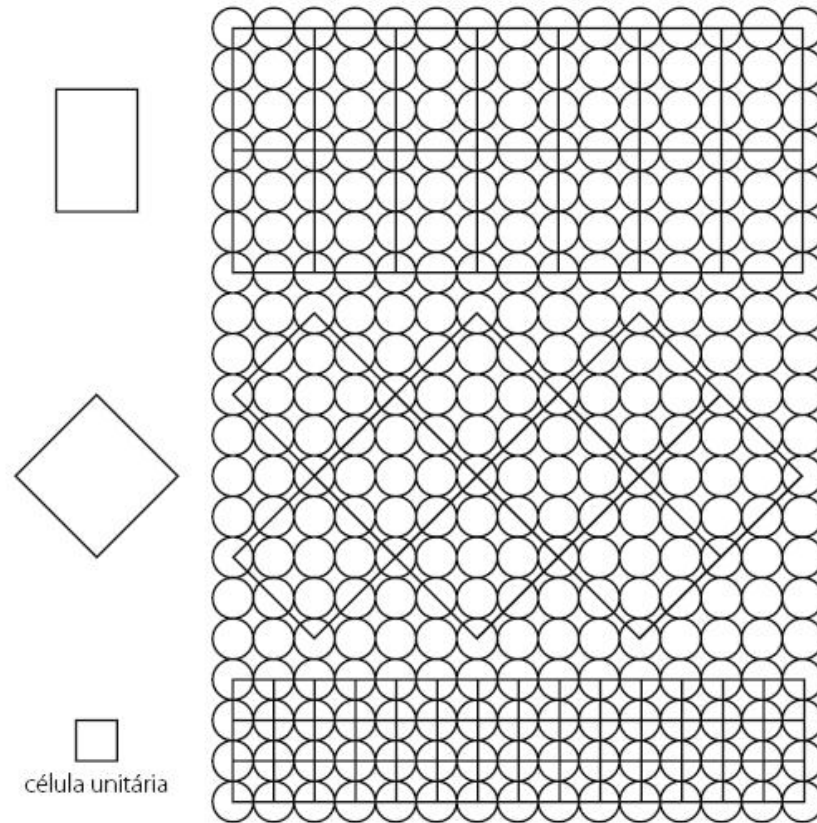
Sólido cristalino no qual os átomos são representados por esferas rígidas



Reticulado cristalino

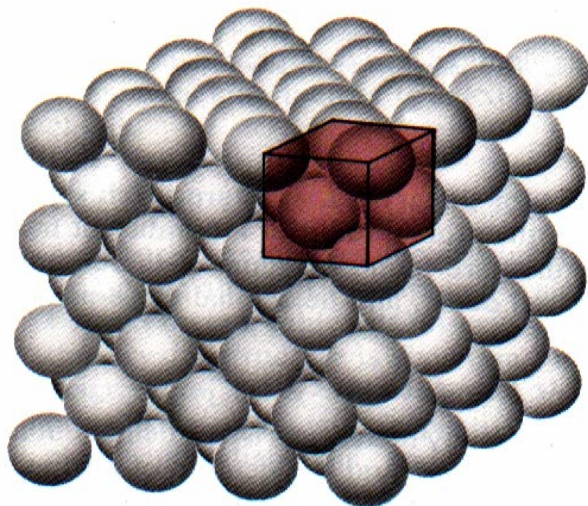
CÉLULA UNITÁRIA

Agrupamento de átomos formando uma unidade básica representativa de uma determinada estrutura cristalina específica seja em geometria como simetria.

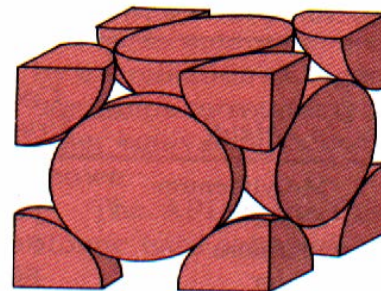


Como construir uma Rede: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/index.php>

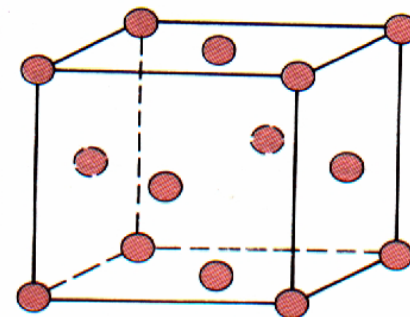
CÉLULA UNITÁRIA



Sólido cristalino cúbico de face centrada (CFC)



Célula unitária representada por esferas rígidas (em escala)



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

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

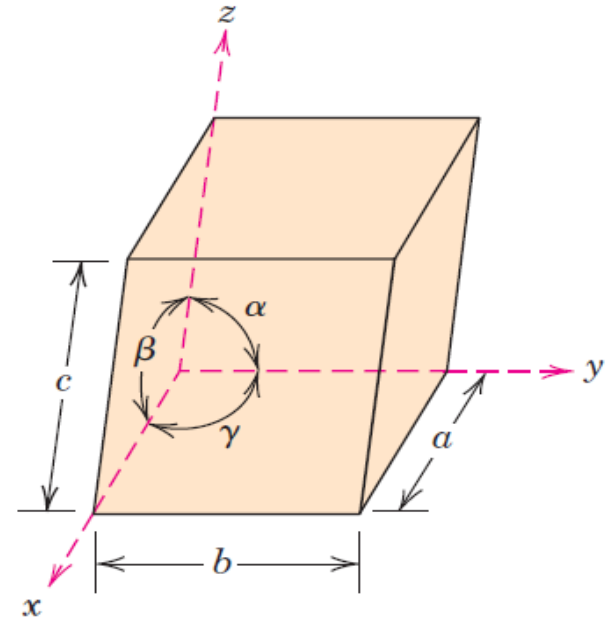
Qualquer ponto da célula unitária que for transladado de um múltiplo inteiro de **parâmetros de rede** ocupará uma posição equivalente em outra célula unitária.

PARÂMETROS DE REDE

Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

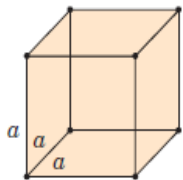
A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros os quais são chamados **parâmetros de rede**, e são:

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

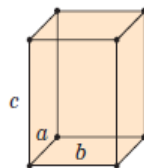


SISTEMAS CRISTALINOS

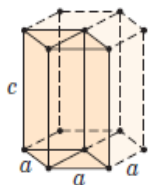
Existem somente **SETE** diferentes combinações dos parâmetros de rede. Cada uma dessas combinações constitui um **SISTEMA CRISTALINO**.



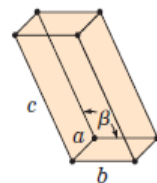
Cúbico: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



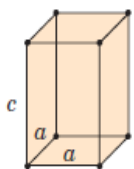
Ortorrômbico: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



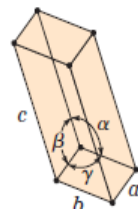
Hexagonal: $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



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



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



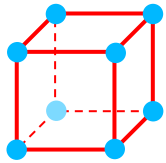
Triclínico: $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



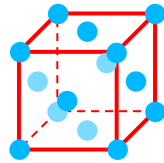
Romboédrica: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

RETICULADOS DE BRAVAIS

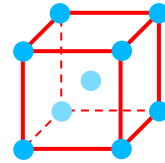
Qualquer reticulado cristalino pode ser descrito por um dos **14 RETICULADOS DE BRAVAIS**.



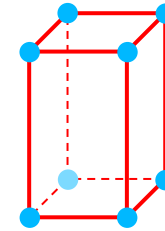
Cúbica simples



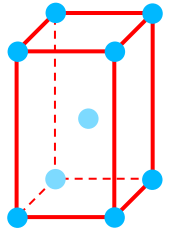
Cúbica de face centrada



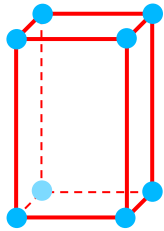
Cúbica de corpo centrado



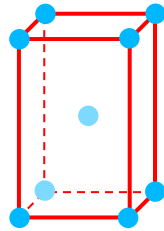
Tetragonal simples



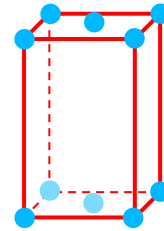
Tetragonal de corpo centrado



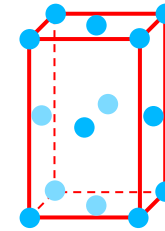
Ortorrômbrica simples



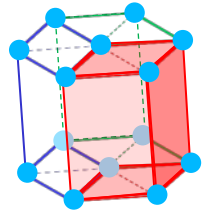
Ortorrômbrica de corpo centrado



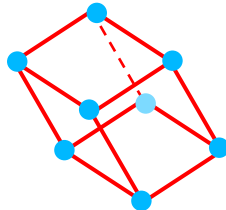
Ortorrômbrica de base centrada



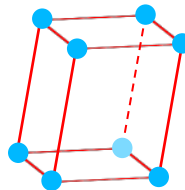
Ortorrômbrica de face centrada



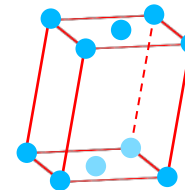
Hexagonal



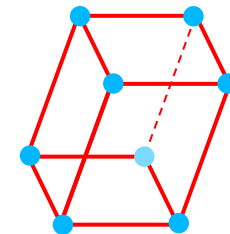
Romboédrica



Monoclínica simples



Monoclínica de base centrada



Triclínica

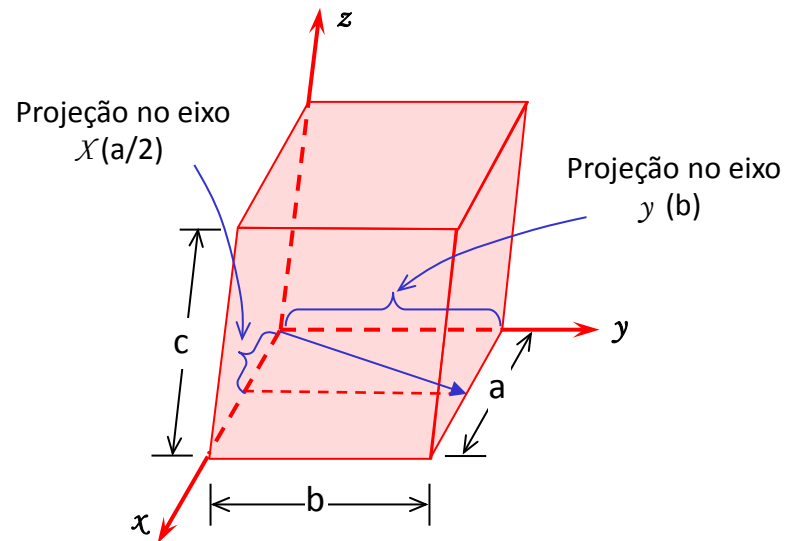
ÍNDICES DE MILLER: DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

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

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

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

DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLO

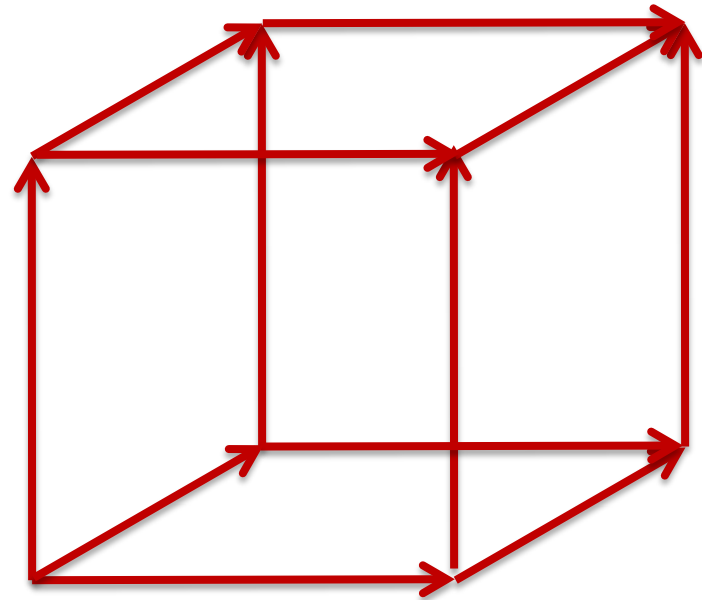


	x	y	z
Projeções	$\frac{1}{2} a$	1 b	0 c
Projeções em termos de (a,b,c)	1/2	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	[120]		

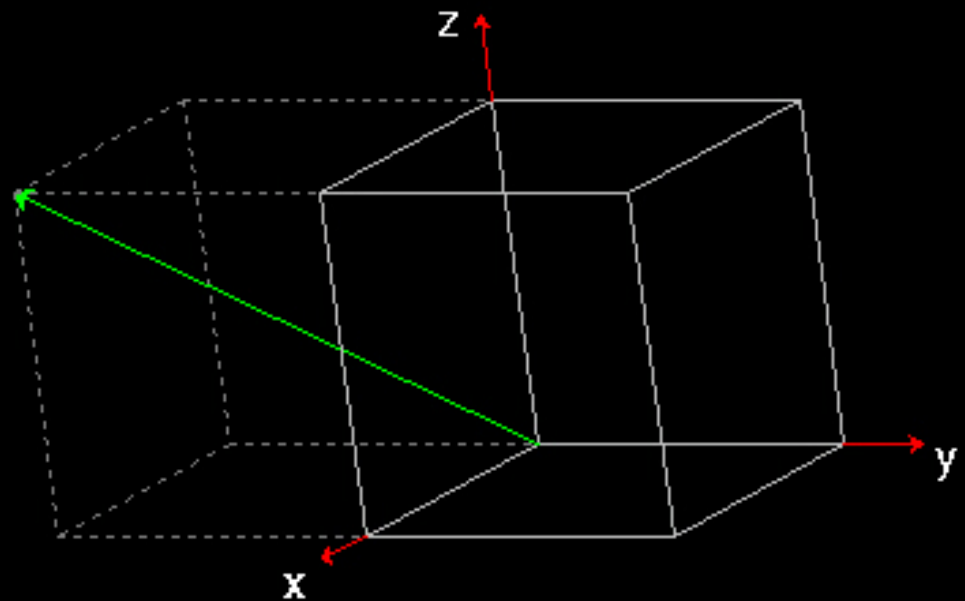
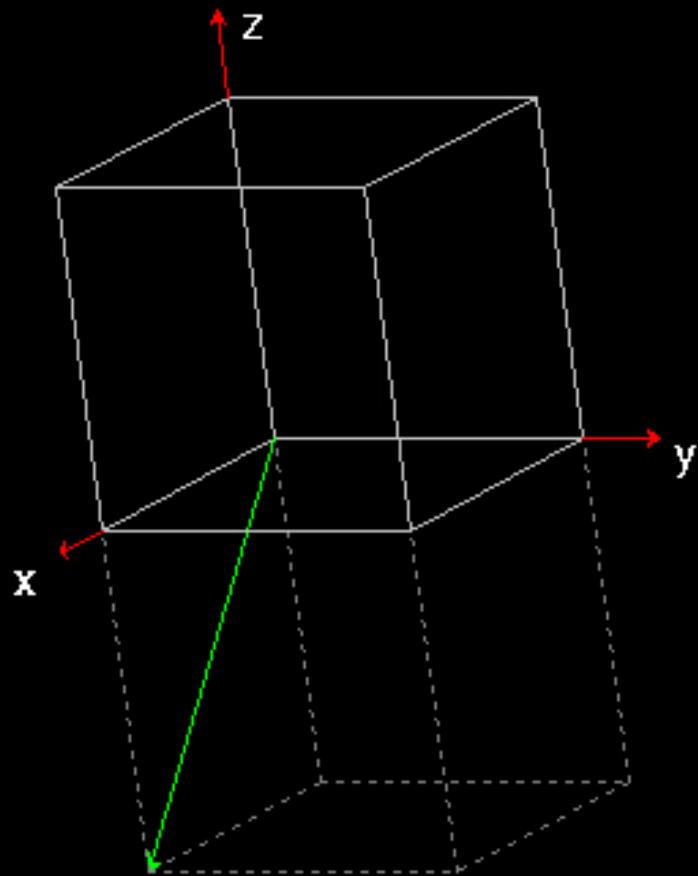
FAMÍLIA DE DIREÇÕES

Conjunto de direções equivalentes, ou seja, conjunto de direções que possuem o mesmo espaçamento atômico. Famílias de direções são representadas por $\langle hkl \rangle$. Exemplo: para o sistema cristalino cúbico, a família $\langle 100 \rangle$ é composta pelas direções $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$

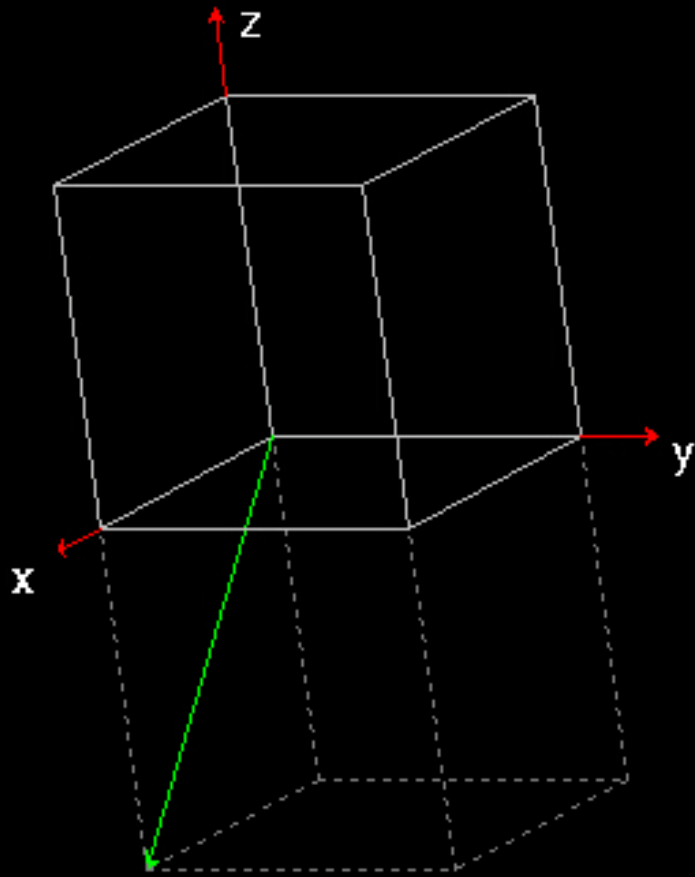
**Direções equivalentes, mesmo
que não paralelas!**



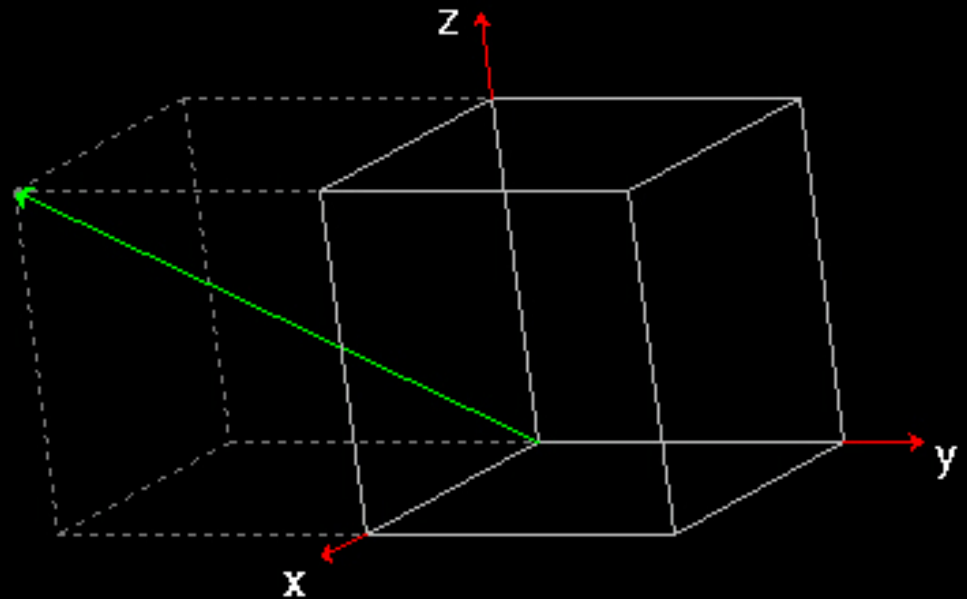
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



$[10\bar{1}]$



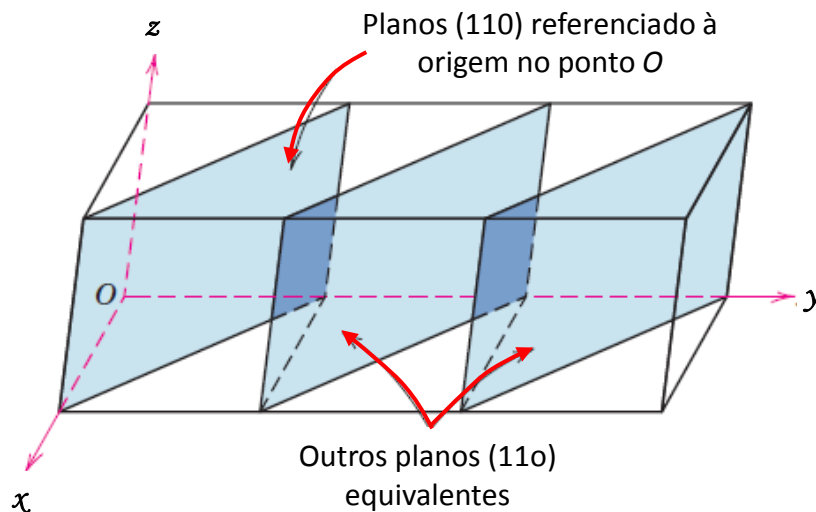
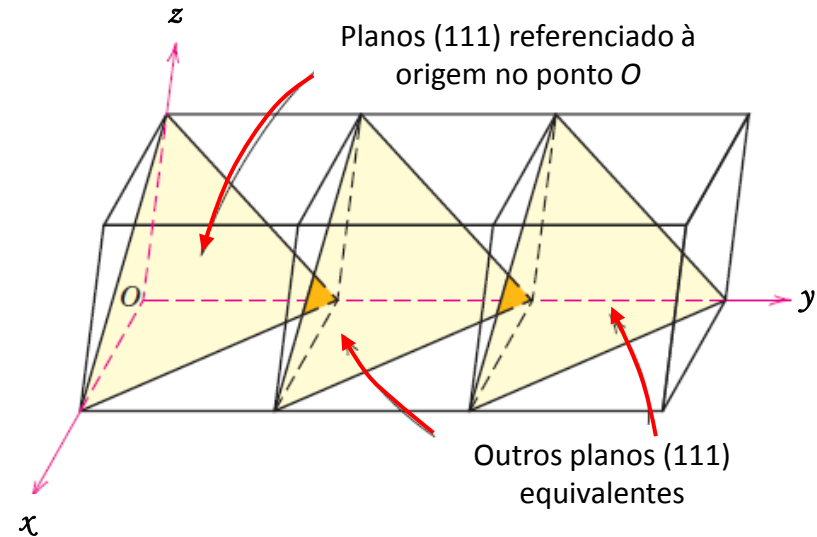
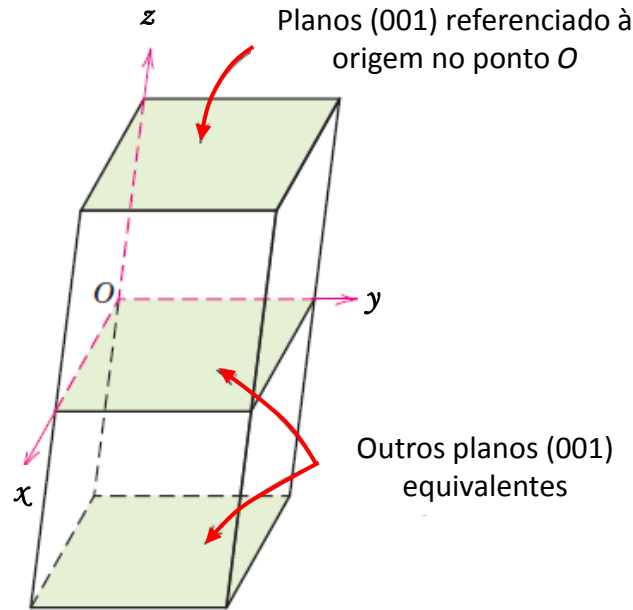
$[1\bar{1}1]$

ÍNDICES DE MILLER: PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

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

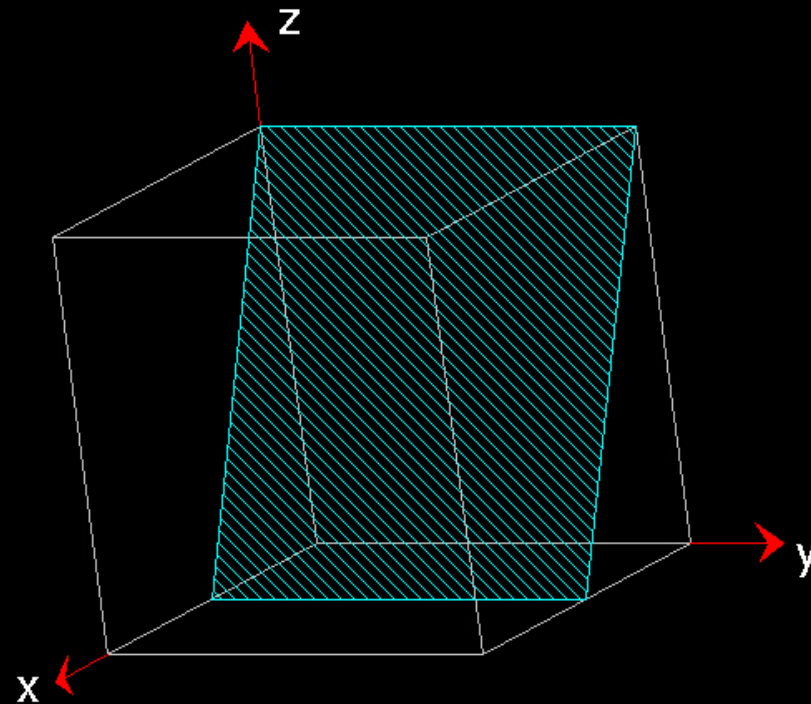
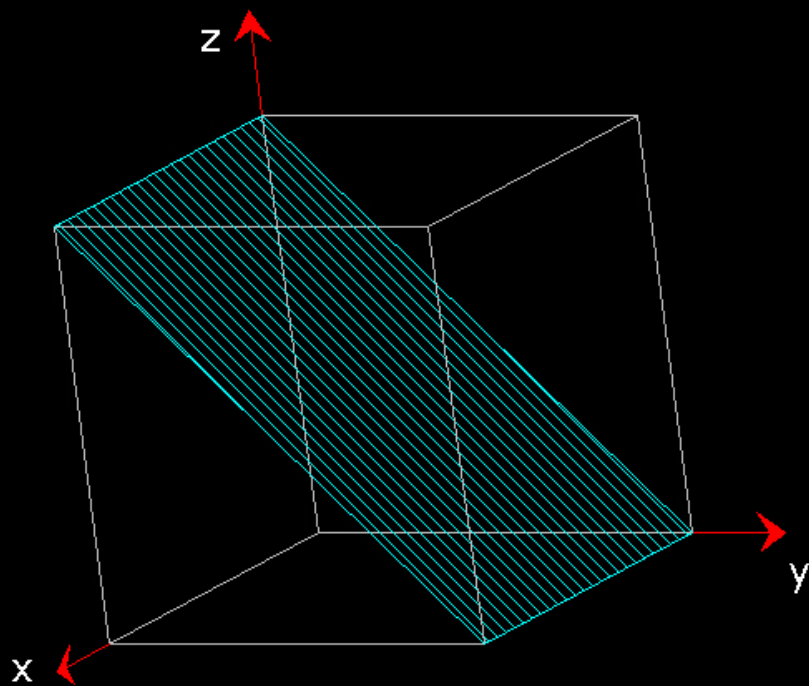
Nota: às vezes é necessário multiplicar os 3 números resultantes por um fator comum para assim obter 3 índices inteiros.

ÍNDICES DE MILLER: EXEMPLOS DE PLANOS CRISTALÓGRAFICOS

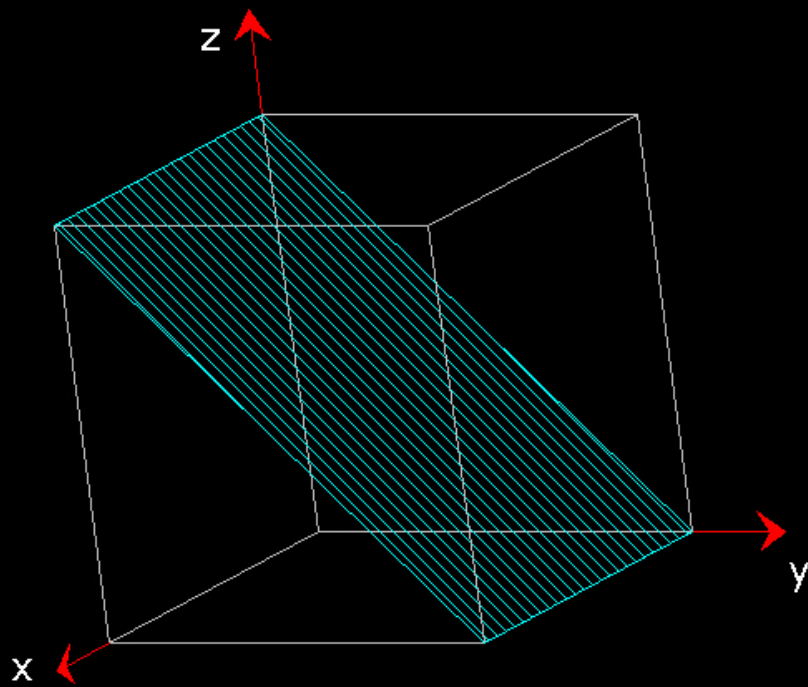


Família de Planos: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes; ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. As famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$. Exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos: $(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1),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

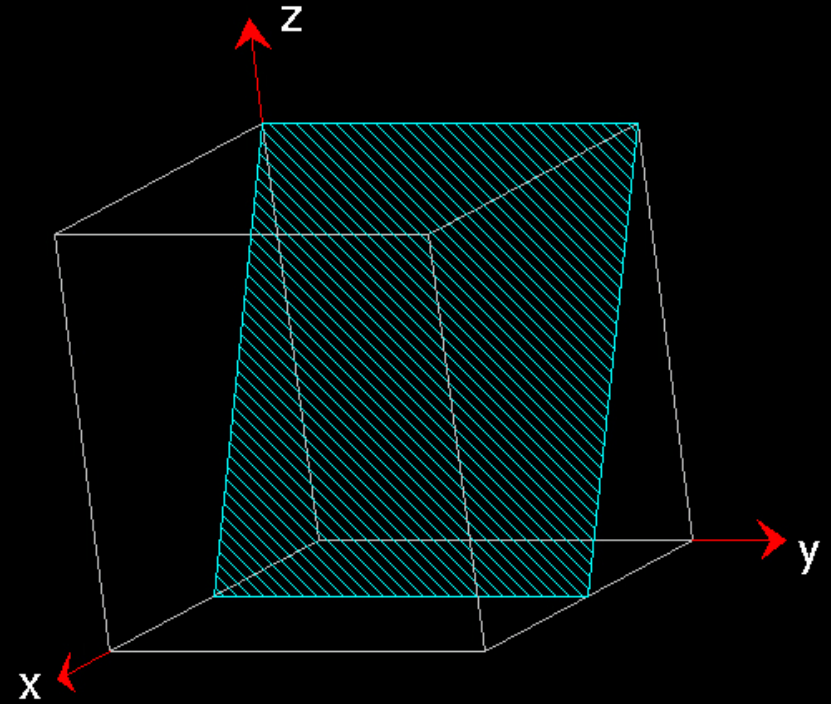
PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS



PLANOS CRISTALOGRÁFICOS : EXEMPLOS



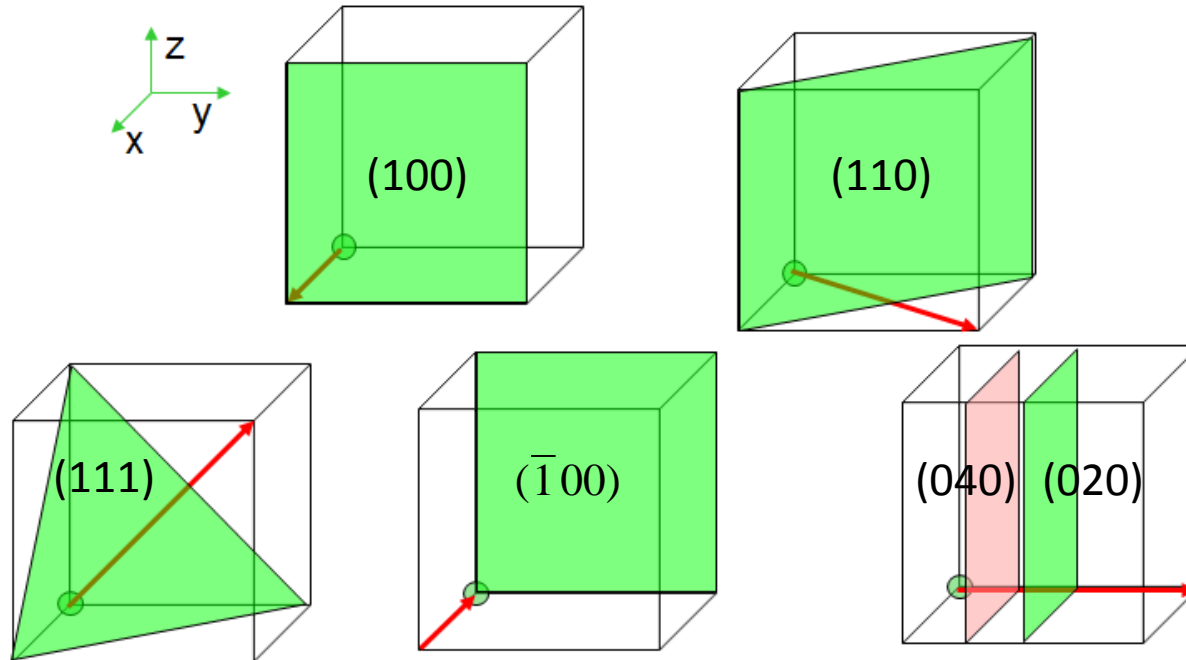
(011)



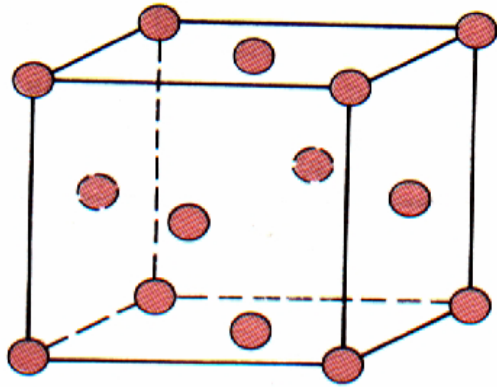
(201)

ÍNDICES DE MILLER: PLANOS CRISTALÓGRAFICOS

No sistema cúbico, uma direção com os mesmos índices de Miller de um plano representa a direção normal a esse plano!



FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO (FEA)



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

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

DENSIDADE ATÔMICA PLANAR (DP)

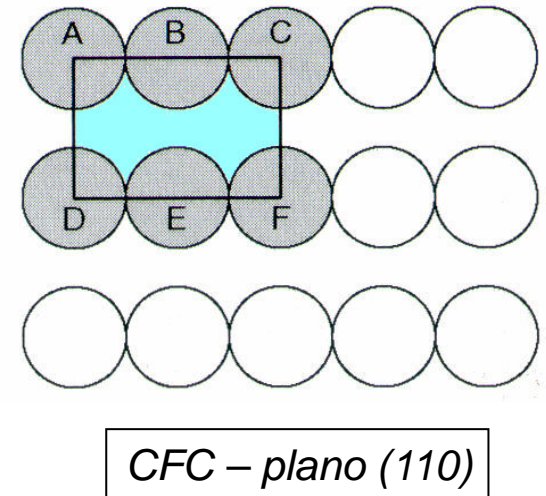
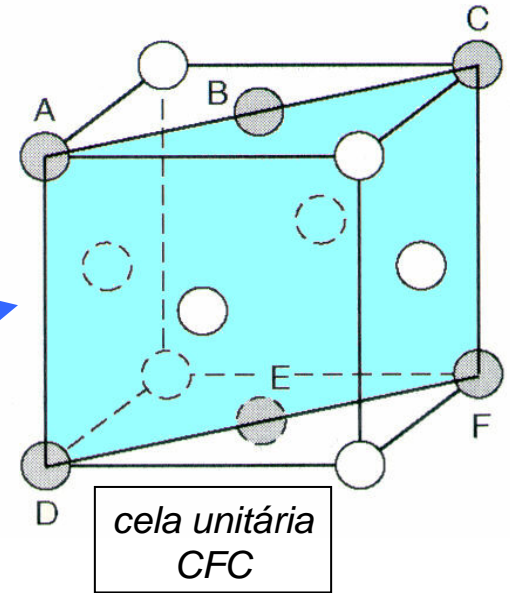
$$DP = \frac{\text{Área}_{\text{átomos no plano}}}{\text{Área}_{\text{plano}}} = \frac{A_C}{A_P}$$

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

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

Assim :

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



DENSIDADE ATÔMICA LINEAR (DL)

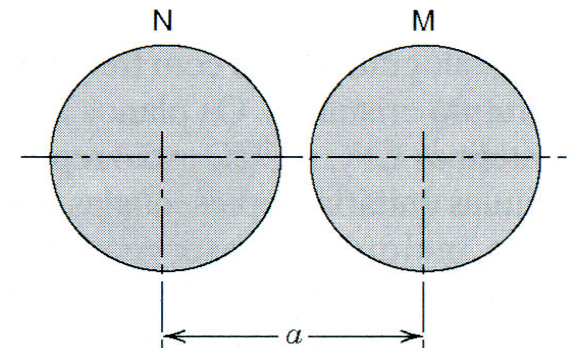
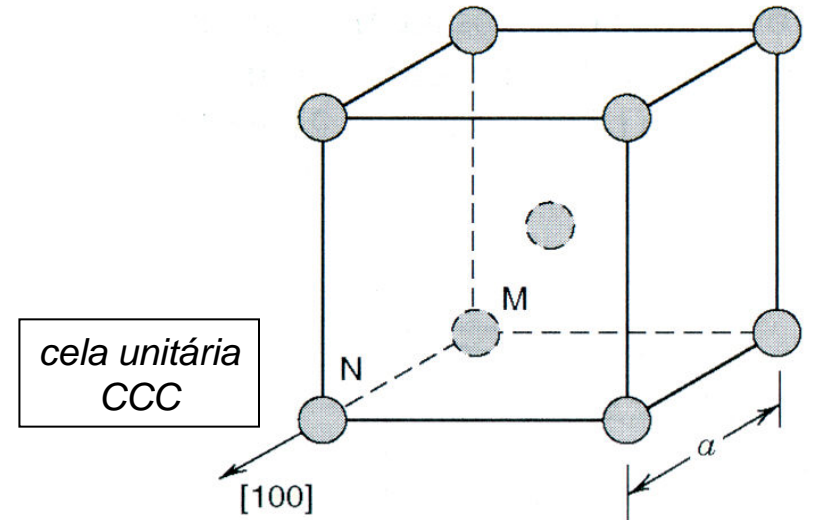
$$D_L = \frac{L_{\text{atomo}}}{L_{\text{linha}}} = \frac{L_A}{L_L}$$

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

$$L_A = 2R$$

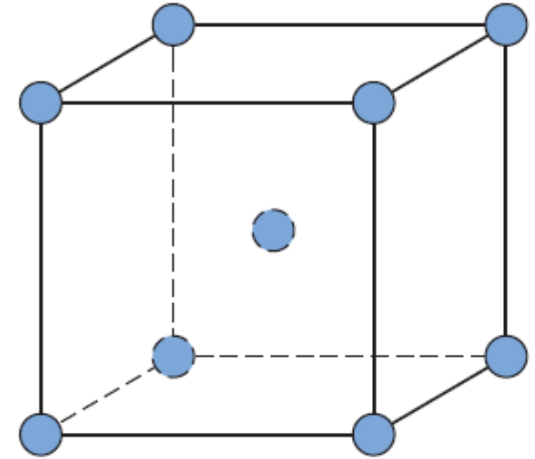
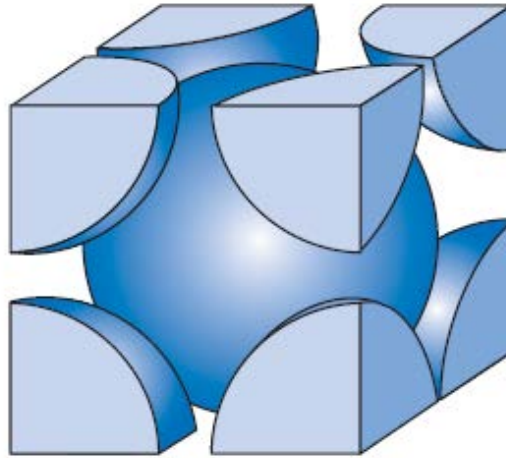
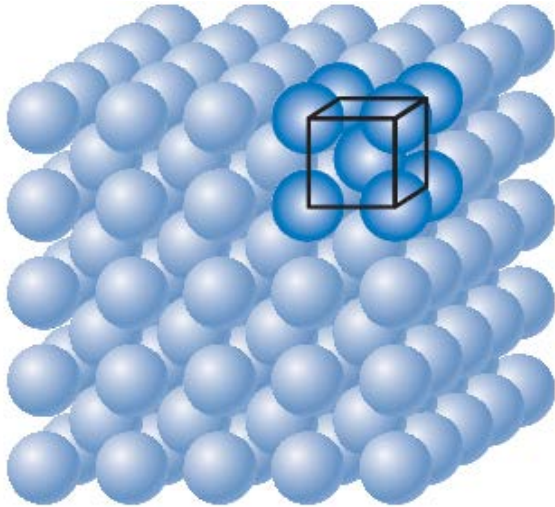
Assim :

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



CCC – direção [100]

CÚBICA DE CORPO CENTRADO (CCC)



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

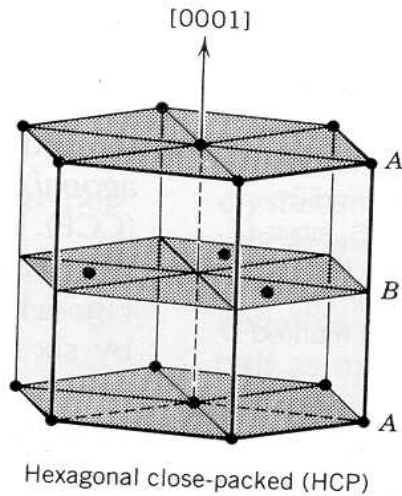
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

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

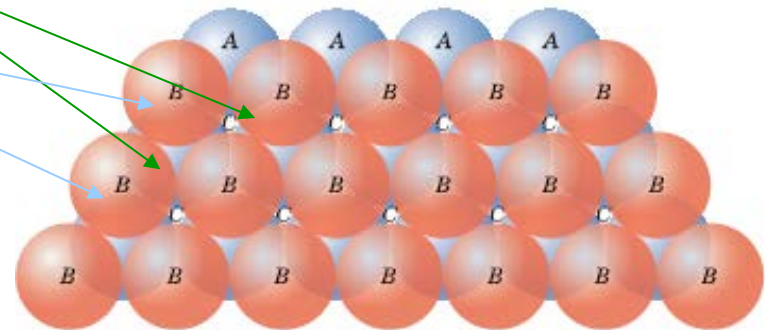
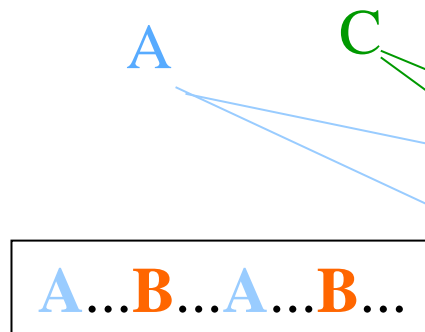
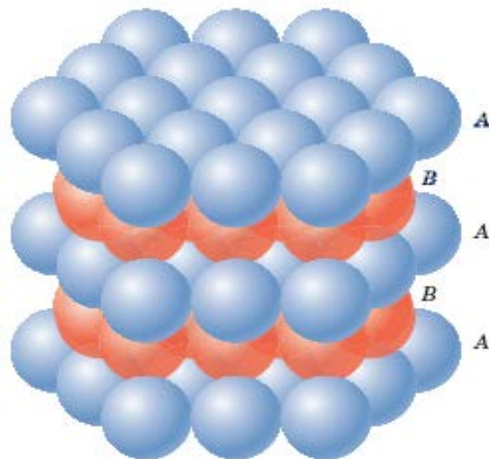
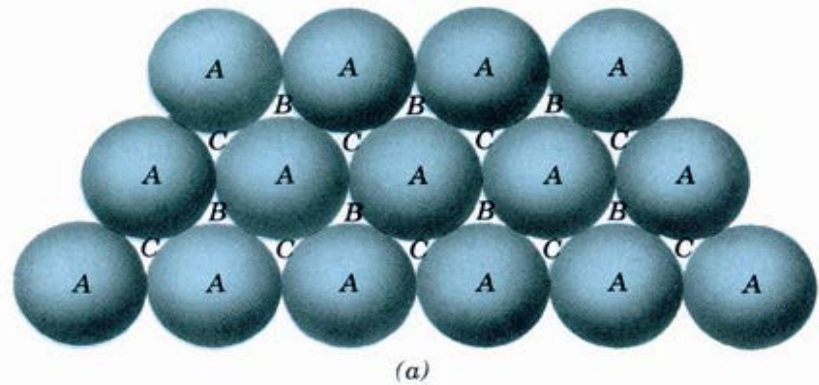
O **número de coordenação** é igual a 8.

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

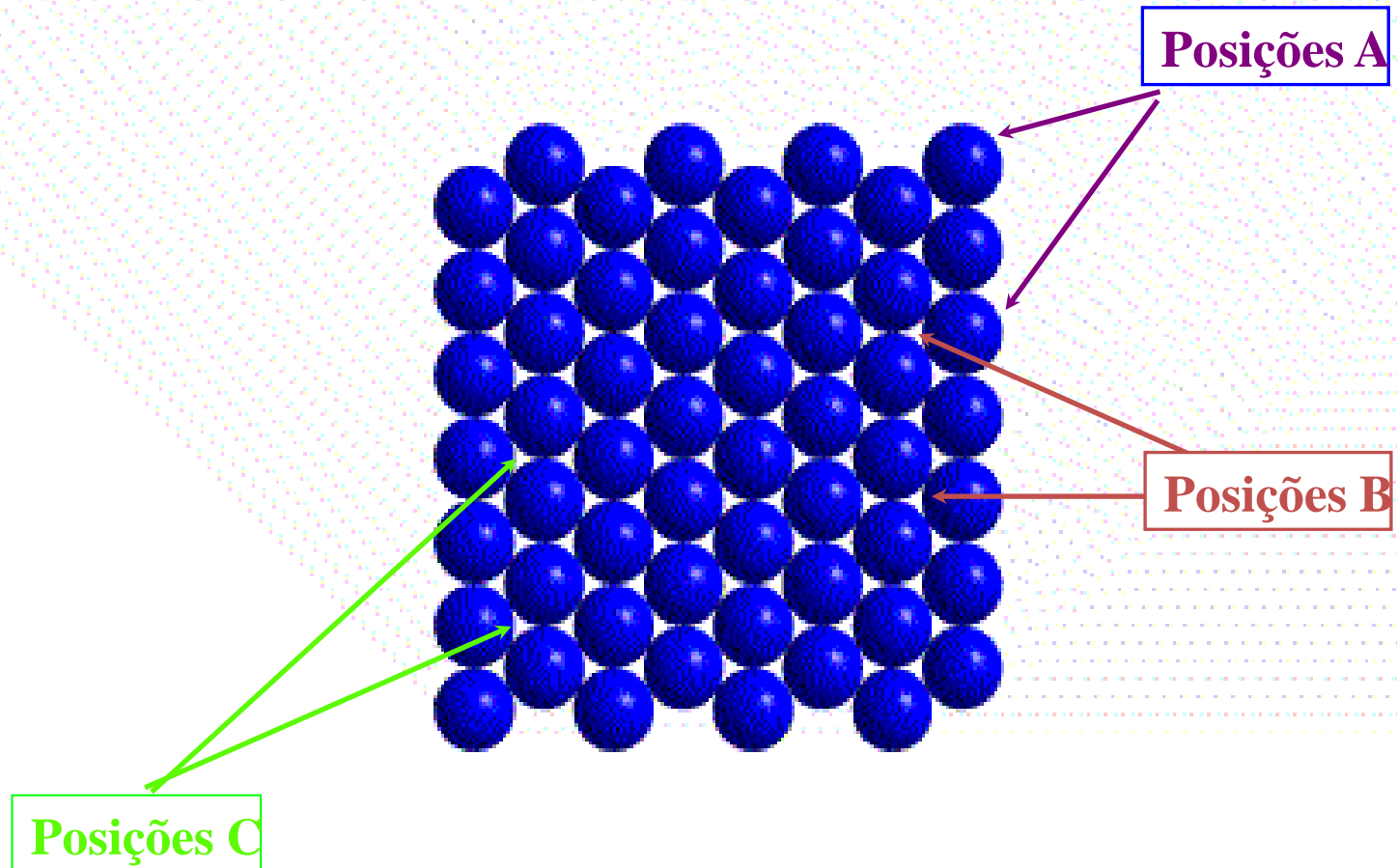
ESTRUTURAS COMPACTAS : EMPACOTAMENTO HC (HCP)



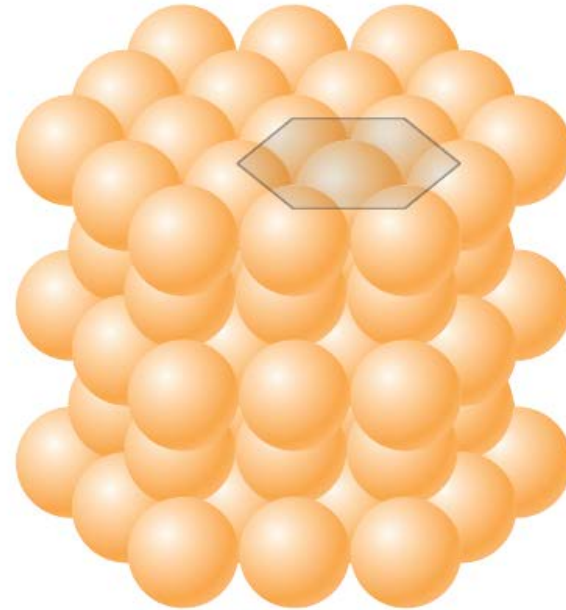
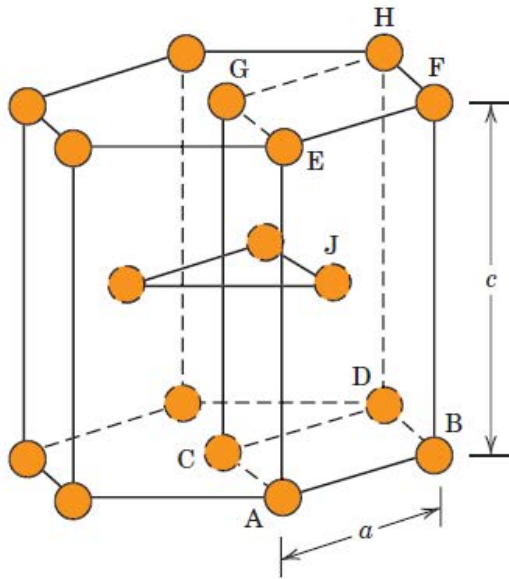
Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.



ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA HC (HCP)



HEXAGONAL COMPACTA (HC)



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

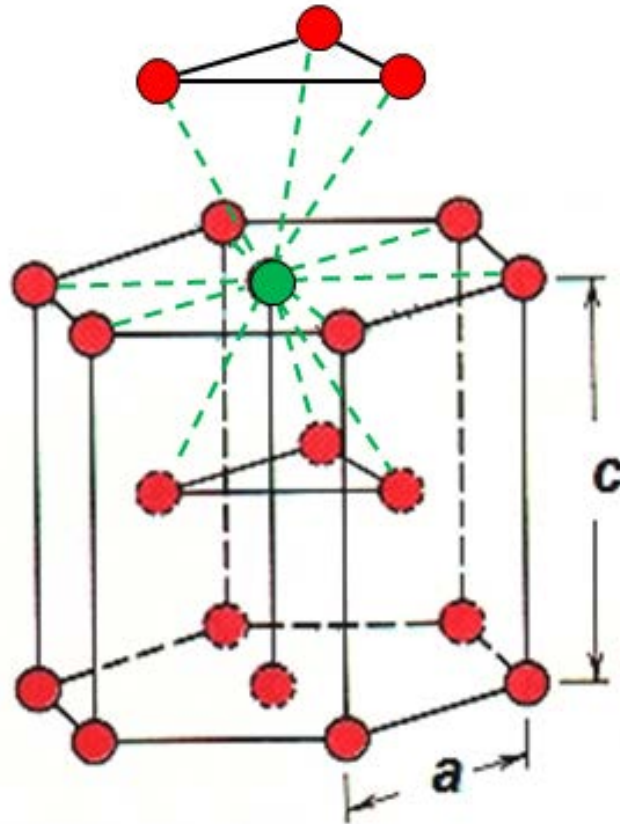
O número de átomos por célula unitária é igual a 6.

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

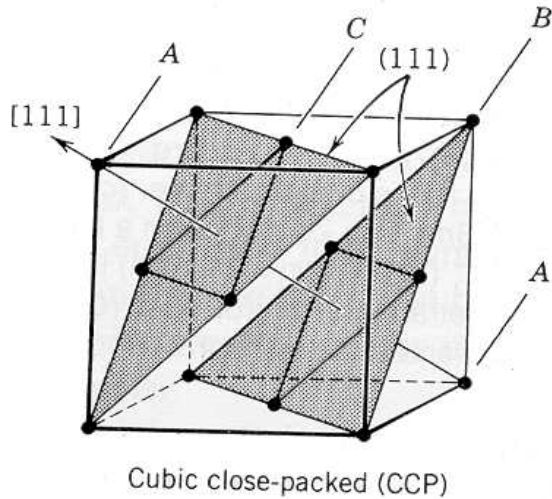
O FEA é igual a 0,74.

Exemplos de metais HC: cádmio, cobalto, zinco.

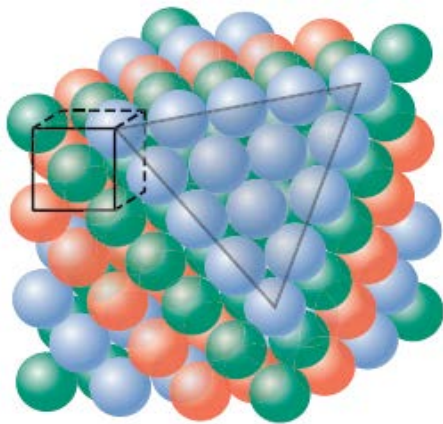
HEXAGONAL COMPACTA (HC) – NÚMERO DE COORDENAÇÃO



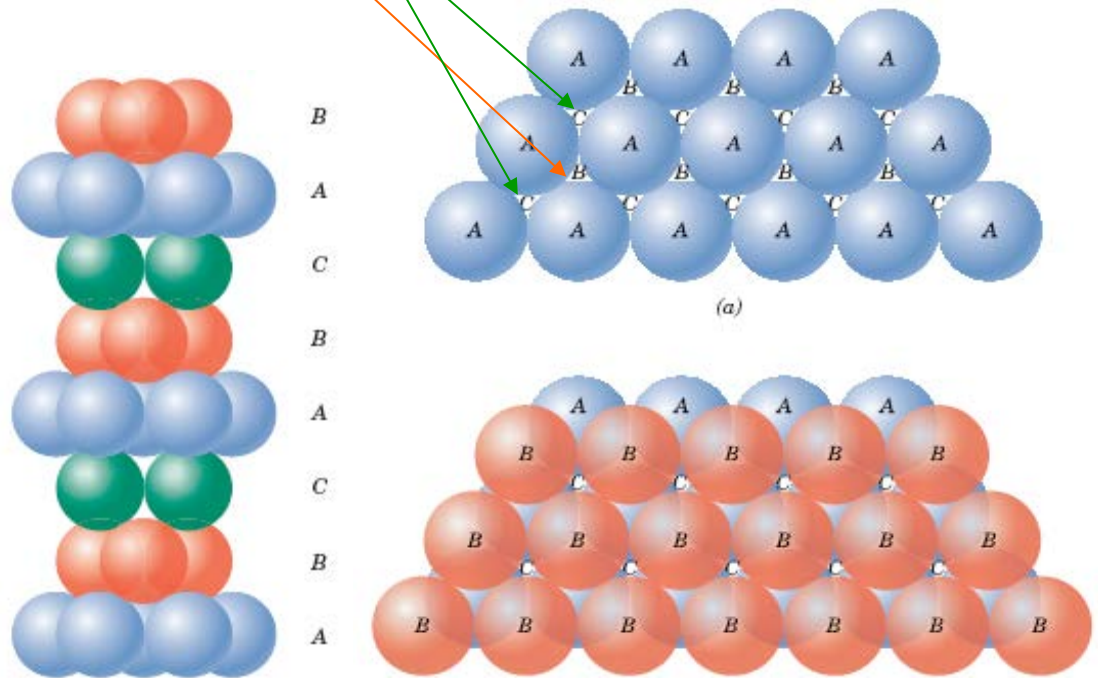
ESTRUTURAS COMPACTAS (CFC)



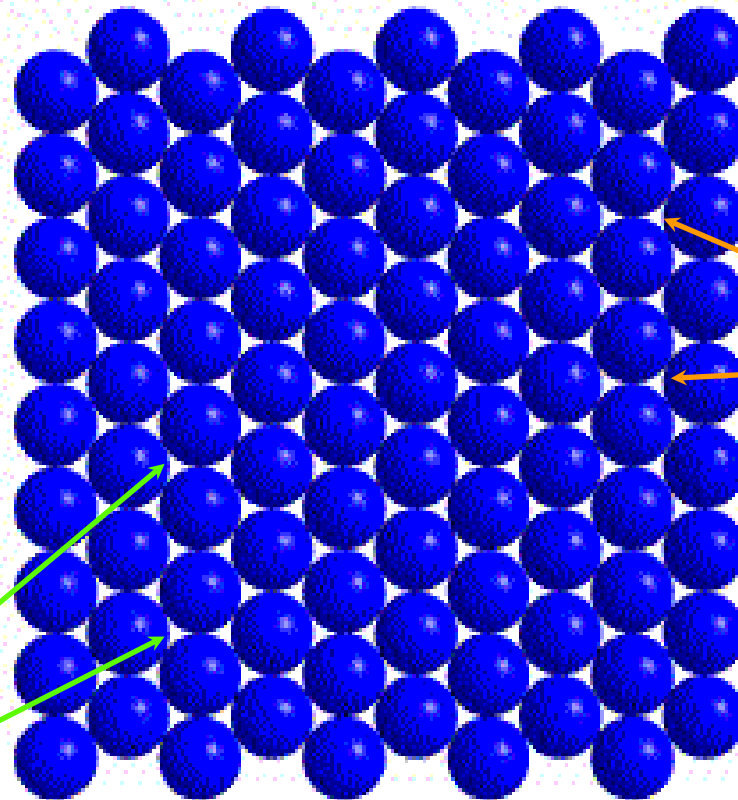
(111)



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



ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA CFC)

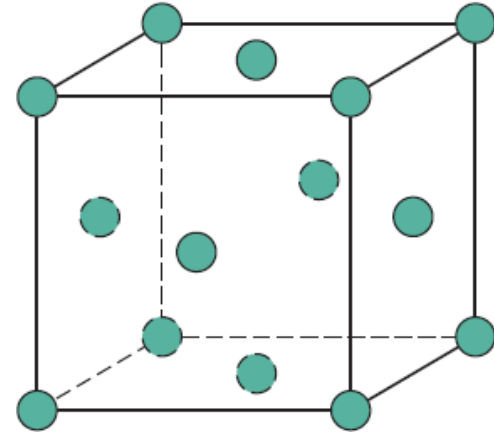
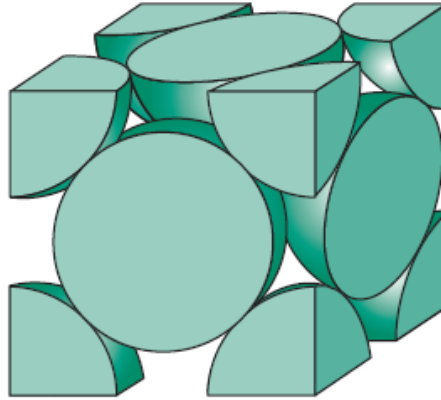
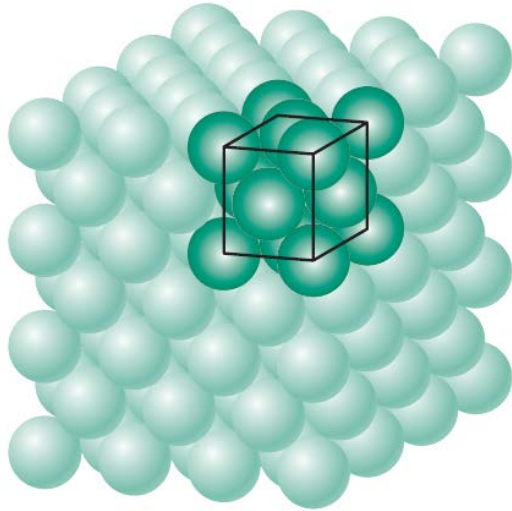


Posições C

Posições A

Posições B

CÚBICA DE FACE CENTRADA (CFC)



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

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

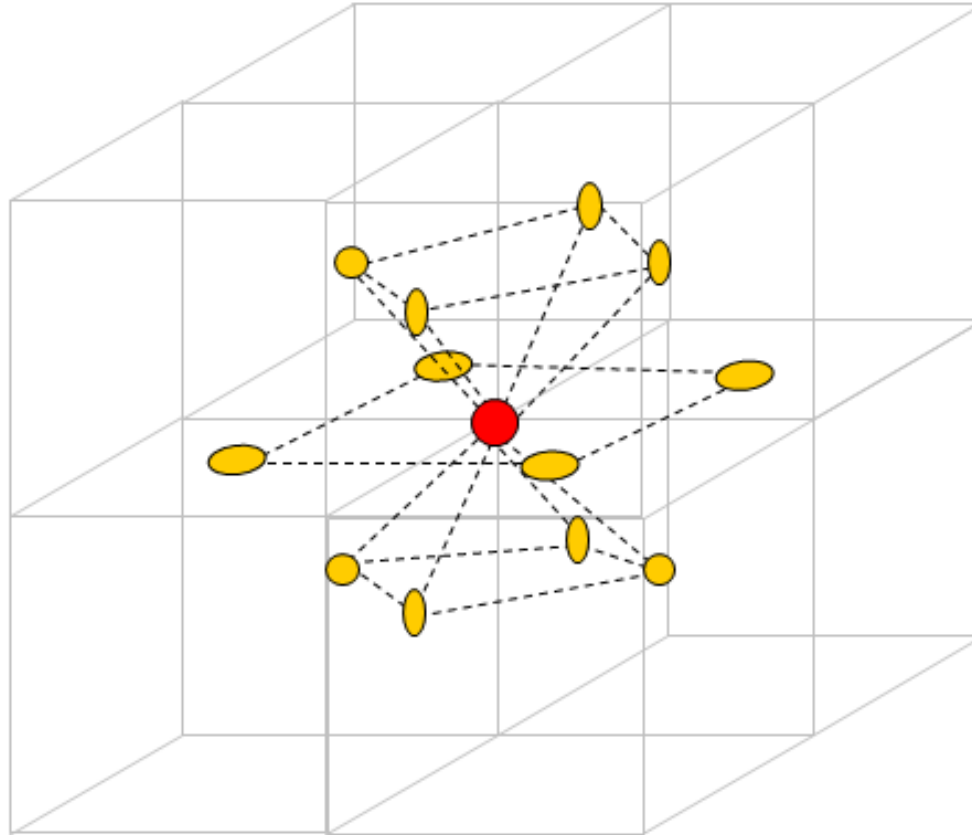
$$a = 2R\sqrt{2}$$

O número de átomos por célula unitária é igual a 4.

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

Exemplo de metais CFC: cobre, alumínio, ouro, chumbo.

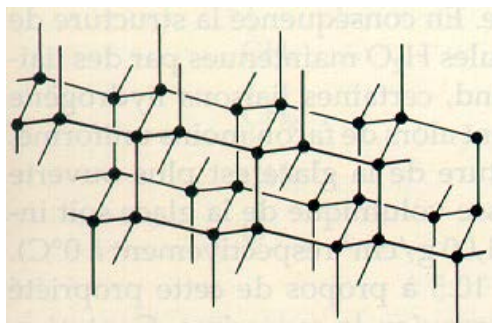
CÚBICA DE FACE CENTRADA (CFC) – NÚMERO DE COORDENAÇÃO



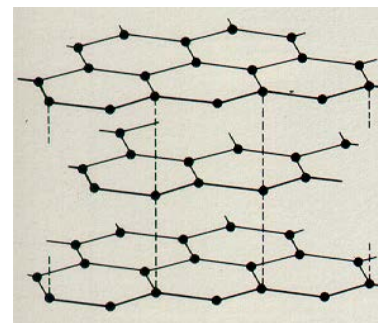
ALOTROPIA E POLIMORFISMO

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

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



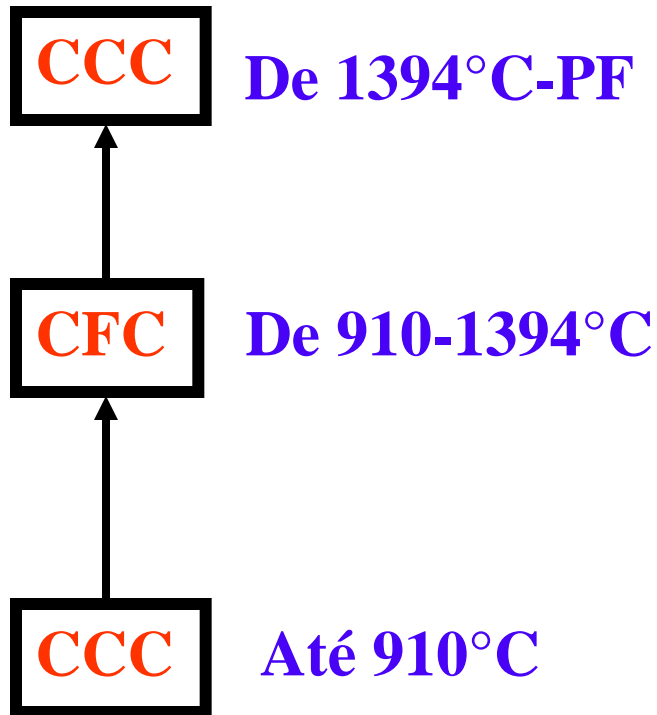
Diamante
Hibridização sp^3



Grafite
Hibridização sp^2

ALOTROPIA E POLIMORFISMO

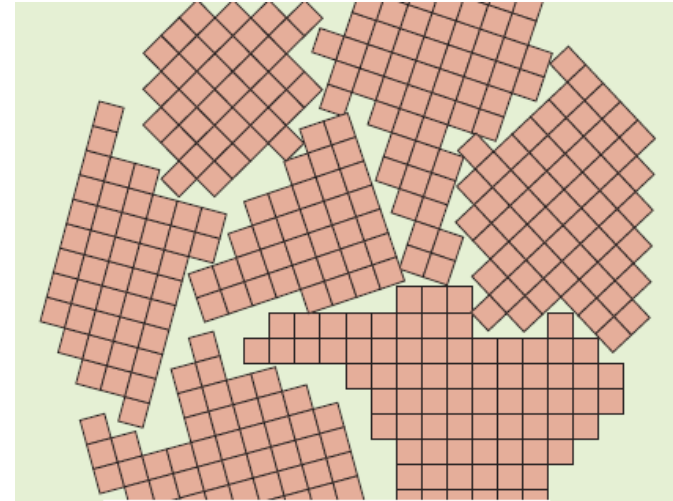
Alotropia do Ferro



- Na temperatura ambiente, o ferro tem estrutura CCC (Fe- α , ou ferrita), com raio atômico de 1,241 Å.
- A 910°C, o ferro passa para estrutura CFC (Fe- γ , ou austenita), com raio atômico de 1,292 Å.
- A 1394°C o ferro passa novamente para CCC (Fe- δ).

MATERIAIS MONOCRISTALINOS E POLICRISTALINOS

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



Material policristalino

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

Bibliografia

William D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering – An Introduction, John Wiley, N.Y..

Capítulo 3: Estrutura dos Sólidos Cristalinos

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/index.php>

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/index.php

Outras referências

Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6ª ed., 2008. Cap. 1 a 2.

Apostilas sobre ligações químicas do curso de PQI-2110

Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed., Cap. 2.

Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps.1 a 3.

Askeland, D.R. e Phulé, P.P. - The Science and Engineering of Materials.

Thomson Brooks/Cole. 4ª ed. 2003. Caps. 1 e 2.