

ESTRUTURA CRISTALINA

III.1. INTRODUÇÃO

A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo estrutural de seus átomos, íons ou moléculas. A grande maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia, particularmente os metálicos, exibe um arranjo geométrico de seus átomos bem definido, constituindo uma estrutura cristalina. Um material cristalino, independente do tipo de ligação encontrada no mesmo, caracteriza-se por apresentar um agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que se repete nas três dimensões. Os arranjos atômicos em um sólido cristalino podem ser descritos usando, como referência, os pontos de intersecção de uma rede de linhas nas três dimensões. Em um cristal ideal, o arranjo destes pontos em torno de um ponto particular deve ser igual ao arranjo em torno de qualquer outro ponto da rede cristalina. Dessa maneira, é possível descrever um conjunto de pontos ou posições atômicas repetitivo, denominado de célula unitária. Uma célula unitária é também definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. Através da adoção de valores específicos, como parâmetros axiais e ângulos interaxiais, pode-se obter células unitárias de diversas naturezas. O estudo da estrutura interna dos materiais necessita da utilização de 7 arranjos atômicos básicos, que podem representar as estruturas de todas as substâncias cristalinas conhecidas. Na tabela III.1 e figura III.1 são mostradas características desses arranjos.

SISTEMAS	EIXOS	ÂNGULOS AXIAIS
CÚBICO	$a=b=c$	Todos os ângulos = 90°
TETRAGONAL	$a=b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
ORTORRÔMBICO	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^{\circ}$
TRICLÍNICO	$a \neq b \neq c$	Todos ângulos diferentes e nenhum igual a 90°
HEXAGONAL	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°
ROMBOÉDRICO	$a=b=c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90°

Tabela III.1. Geometria dos sistemas cristalinos.

Estes 7 arranjos atômicos básicos definem 7 sistemas cristalinos. Partindo desses sistemas, A. J. Bravais derivou 14 células unitárias, que permitem descrever qualquer estrutura cristalina possível.

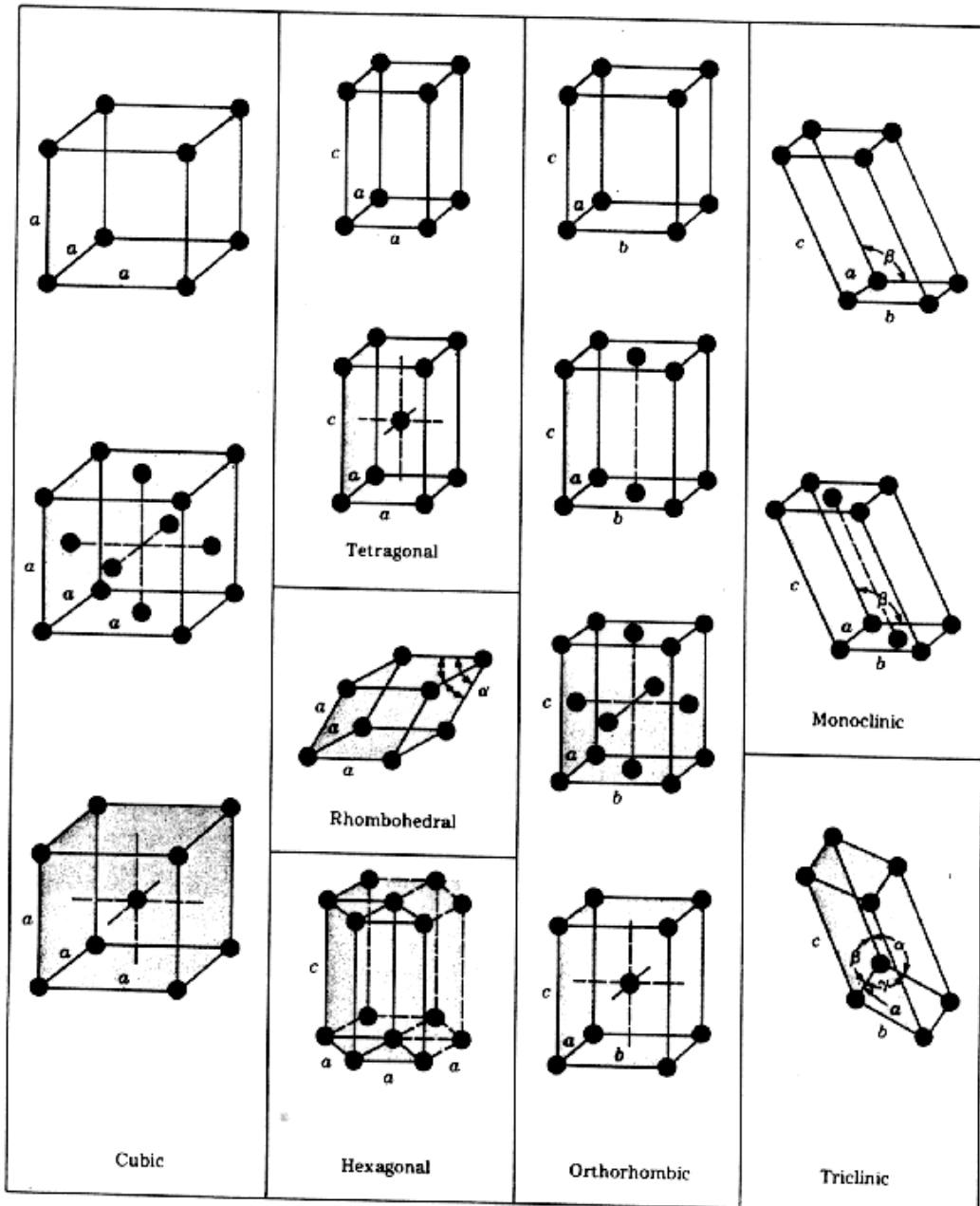


Figura III.1. Arranjos atômicos de Bravais.

III.2. PRINCIPAIS ESTRUTURAS CRISTALINAS

A maioria dos elementos metálicos (em torno de 90%) transforma-se de líquido para sólido assumindo estruturas altamente densas, quais sejam: cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC), que são mostradas na figura III.2. A estrutura hexagonal compacta é na verdade uma modificação da estrutura hexagonal simples, já mostrada anteriormente. A maioria dos metais cristalizam-se seguindo estes arranjos compactos, pois a energia é liberada com a aproximação dos átomos. Assim, uma estrutura densa apresenta nível de energia mais baixo e portanto, mais estável. As dimensões de células unitárias metálicas são extremamente pequenas. Como exemplo, a aresta do cubo de uma célula unitária de ferro (CCC), na temperatura ambiente, mede $0,287 \times 10^{-9} \text{m}$. Portanto, se diversas células unitárias são colocadas em fila, em 1mm existiriam $3,48 \times 10^6$ células.

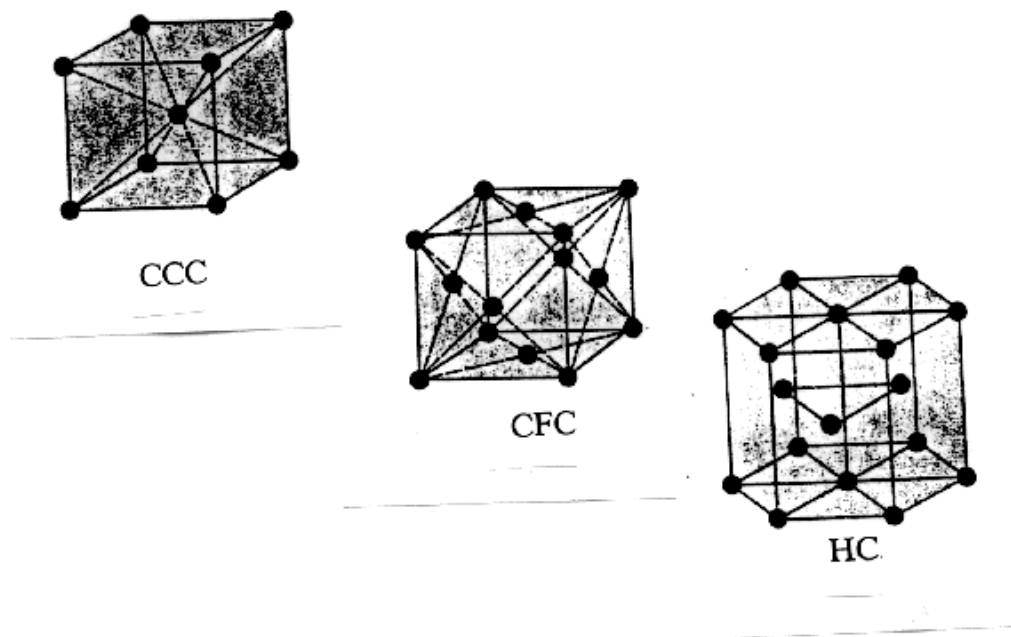


Figura III.2. Células unitárias de maior importância em estudos cristalográficos: CCC, CFC e HC.

III.3. CRISTAIS CÚBICOS

A estrutura cúbica é uma das que ocorrem com maior frequência nas substâncias cristalinas e é considerada a de maior importância. Dependendo da

posição que os átomos ocupam na estrutura cúbica, a mesma pode ser classificada em cúbica simples (CS), cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC).

III.3.a. CÉLULA CÚBICA SIMPLES (CS)

Neste arranjo atômico existe um átomo em cada vértice de um cubo. Um parâmetro de grande importância no estudo das estruturas cristalinas é o parâmetro de rede (a). No caso da estrutura CS, o parâmetro de rede é dado pelo tamanho da aresta deste cubo, ou seja, $a=2R$, onde R é o raio atômico. A figura III.3 mostra a representação esquemática de tal célula cristalina.

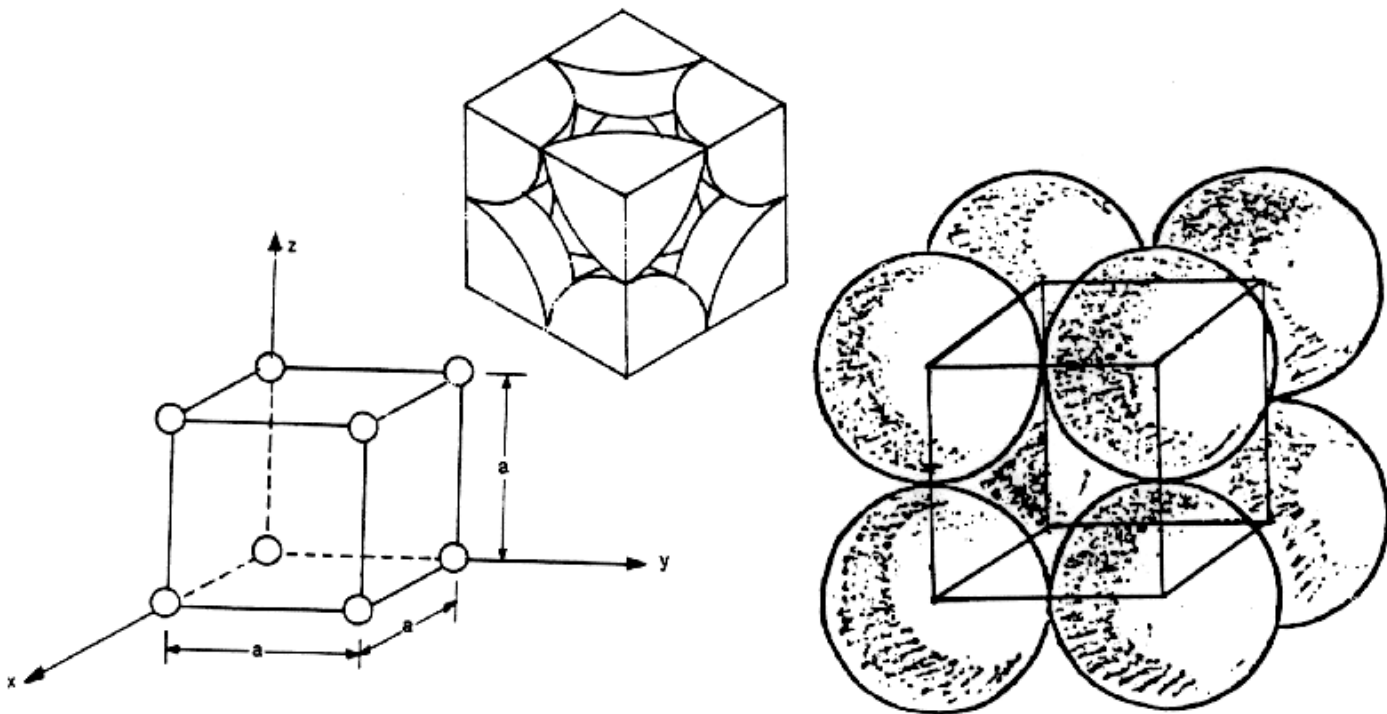


Figura III.3. Representação esquemática de uma célula unitária CS.

Como forma de classificar o nível de ocupação por átomos em uma estrutura cristalina, define-se o "fator de empacotamento (F.E.)", que é dado por:

$$\text{F.E.} = \frac{N V_A}{V_C} \quad (\text{III.1})$$

onde: N = Número de átomos que efetivamente ocupam a célula;

V_A = Volume do átomo ($4/3 \cdot \pi \cdot R^3$);

R = Raio do átomo;

V_C = Volume da célula unitária.

Na célula cúbica simples, o fator de empacotamento seria:

$$N = \frac{1}{8} 8 = 1$$

$$V_A = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$V_C = a^3 = (2R)^3 = 8R^3$$

$$F.E. = \frac{1 \frac{4}{3} \pi R^3}{8 R^3} = 0,52 \quad (III.2)$$

ou seja, apenas 52% desta célula unitária é preenchida por átomos. Devido ao baixo índice de ocupação desta célula, os metais não apresentam este tipo de arranjo. Uma única exceção é o polônio (Po).

III.3.b. CÉLULA CÚBICA DE CORPO CENTRADO (CCC)

Neste arranjo estrutural existe um átomo em cada vértice de um cubo e um outro átomo no centro do mesmo, como mostra a figura III.4. Esta estrutura pode ser encontrada no tungstênio, tântalo, bário, nióbio, lítio, potássio, vanádio, cromo, etc. Nesse caso, o fator de empacotamento pode ser calculado seguindo o mesmo procedimento anterior:

$$N = \frac{1}{8} 8 + 1 = 2$$

$$V_A = \frac{4}{3} \pi R^3$$

O parâmetro de rede neste caso é calculado a partir do valor da diagonal principal do cubo e de uma das face do mesmo. Assim,

$$a^2 + (a\sqrt{2})^2 = (4R)^2 \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (III.3)$$

$$V_C = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64R^3}{3\sqrt{3}}$$

$$\text{F.E.} = \frac{2 \frac{4}{3} \Pi R^3}{\left(\frac{64 R^3}{3\sqrt{3}} \right)} = 0,68 \quad (\text{III.4})$$

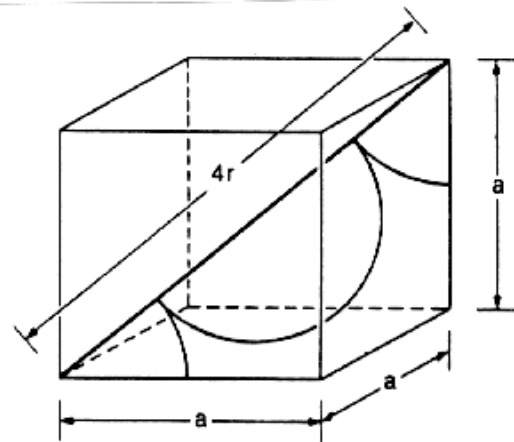
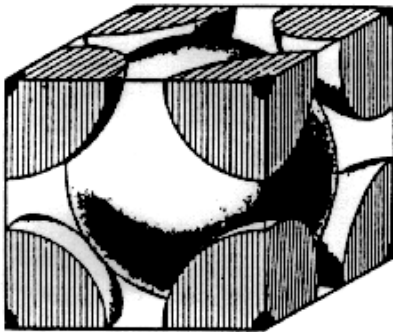
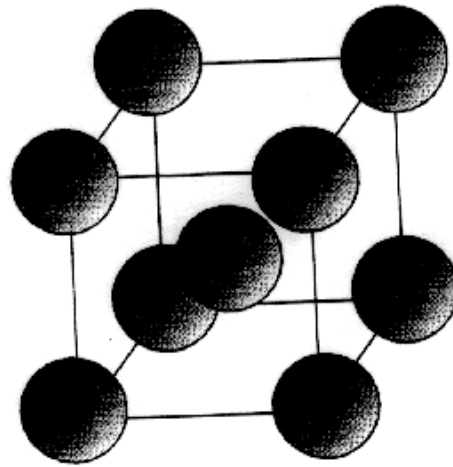


Figura III.4. Representação esquemática de uma célula unitária CCC.

III.3.c. CÉLULA CÚBICA DE FACE CENTRADA (CFC)

Este arranjo caracteriza-se por exibir os mesmos átomos nos vértices encontrados nos outros dois arranjos cúbicos e mais 1 átomo em cada face do cubo. A estrutura cúbica de face centrada é a estrutura do alumínio, cálcio, níquel, cobre, prata, ouro, platina, chumbo, etc. Neste caso existe um total de quatro átomos no interior da célula unitária. A figura III.5 apresenta um diagrama esquemático desta estrutura.

O parâmetro de rede no caso da estrutura CFC pode ser obtido através da diagonal da face, ou:

$$a^2 + a^2 = (4R)^2 \rightarrow a = 2\sqrt{2}R \quad (\text{III.5})$$

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$$

$$\text{F.E.} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R^3}{(16\sqrt{2} R^3)} = 0,74 \quad (\text{III.6})$$

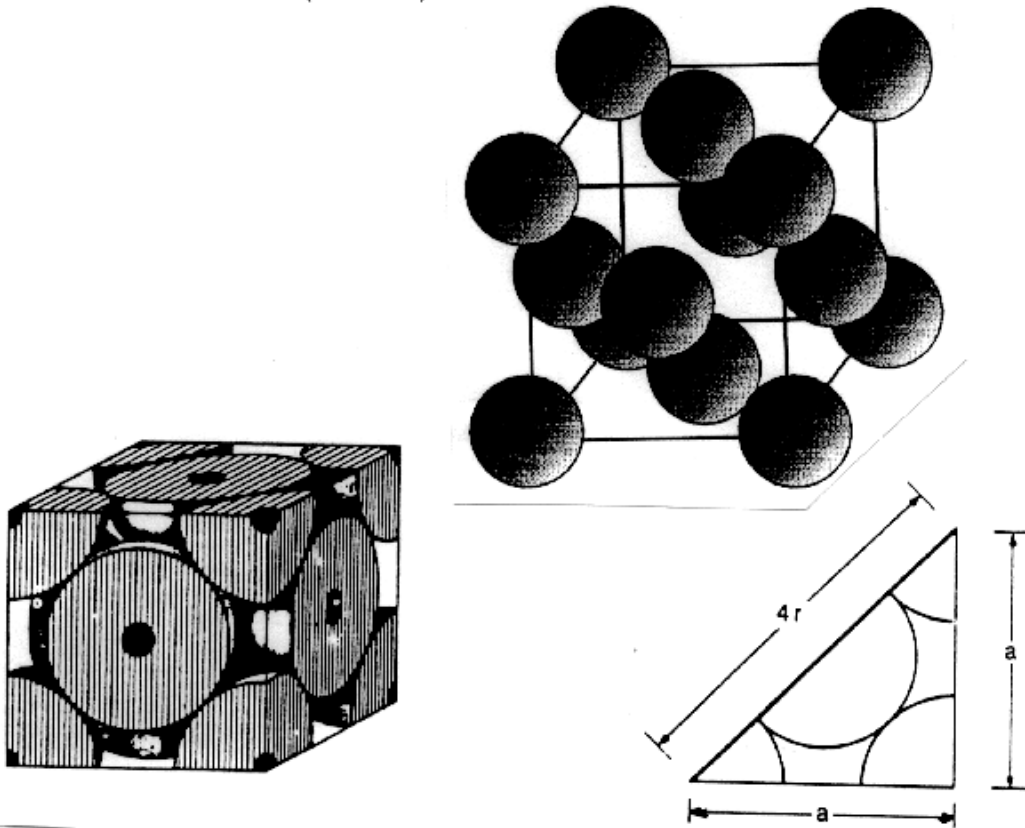


Figura III.5. Representação esquemática de uma célula unitária CFC.

III.4. CRISTAIS HEXAGONAIS

As estruturas cristalinas hexagonais, juntamente com as estruturas cúbicas, formam os arranjos atômicos dos principais cristais elementares ou aqueles formados por 1 único átomo. Destes cristais, aproximadamente 52% apresentam estrutura cúbica, 28% exibem estrutura hexagonal e os 20% restantes estão distribuídos entre os outros 5 tipos estruturais. Isto faz com que a estrutura hexagonal tenha grande importância em cristalografia, o que torna necessário o estudo da mesma. Existem dois tipos de arranjo hexagonal, quais sejam: hexagonal simples e hexagonal compacto.

III.4.a. CÉLULA HEXAGONAL SIMPLES (HS)

Esta estrutura é formada por dois hexágonos sobrepostos, e em cada vértice destes hexágonos, existe um átomo. Um outro átomo localiza-se no centro de cada hexágono. A estrutura cristalina hexagonal simples pode ser representada pelo arranjo hexagonal mostrado na figura III.6. Neste caso, o parâmetro "a" é igual ao parâmetro "c". Os ângulos basais são de 120° e os verticais de 90° . Esta estrutura cristalina pode ser encontrada no selênio e no telúrio. O número de átomos existentes no interior de uma célula hexagonal simples é 3. O fator de empacotamento de cristais hexagonais simples é calculado da mesma forma feita anteriormente, sendo novamente necessário determinar o volume de uma célula unitária desta estrutura. Tal volume é dado por:

$$V_c = 12 R^3 \sqrt{3}$$

O F.E. resulta em:

$$\text{F.E.} = \frac{3 \frac{4}{3} \pi R^3}{12 R^3 \sqrt{3}} = 0,60 \quad (\text{III.7})$$

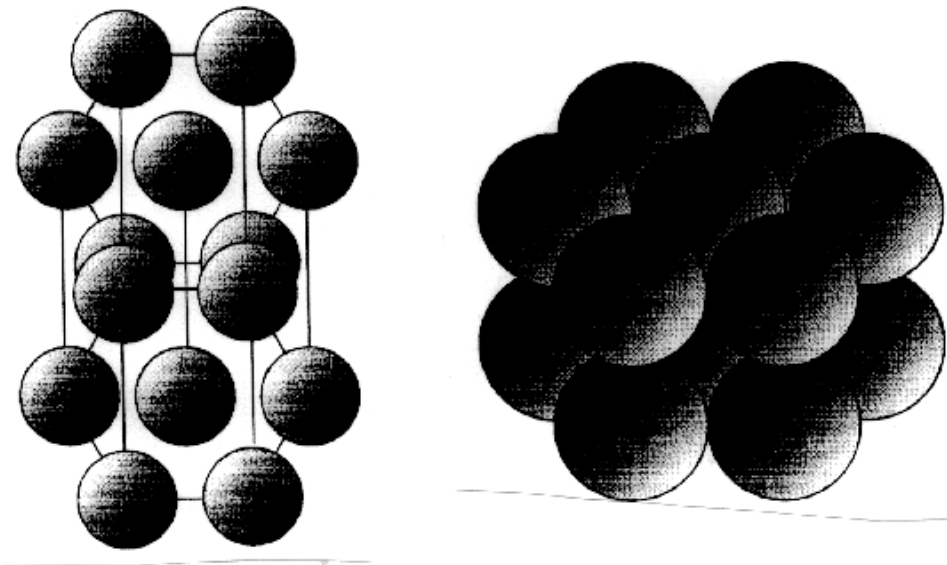


Figura III.6. Representação esquemática de uma célula unitária HS.

III.4.b. CÉLULA HEXAGONAL COMPACTA (HC)

A estrutura hexagonal compacta é formada por dois hexágonos sobrepostos e um plano intermediário de 3 átomos. Nos hexágonos, novamente, existem 6 átomos nos vértices e um outro no centro.

A estrutura cristalina hexagonal compacta pode ser observada na figura III.7. Neste caso, o parâmetro "a" é diferente do parâmetro "c". Os ângulos basais são novamente iguais a 120° e os verticais de 90° . A estrutura HC pode ser observada no berílio, berquílio, lítio, magnésio, cádmio, cobalto, etc. O número de átomos que efetivamente encontram-se dentro de uma célula unitária HC é igual a 6.

O fator de empacotamento é calculado da mesma maneira efetuada anteriormente, e o volume da célula unitária é igual a:

$$V_C = 24R^3\sqrt{2}$$

que resulta em:

$$\text{F.E.} = \frac{6 \frac{4}{3} \pi R^3}{24 R^3 \sqrt{2}} = 0,74 \quad (\text{III.8})$$

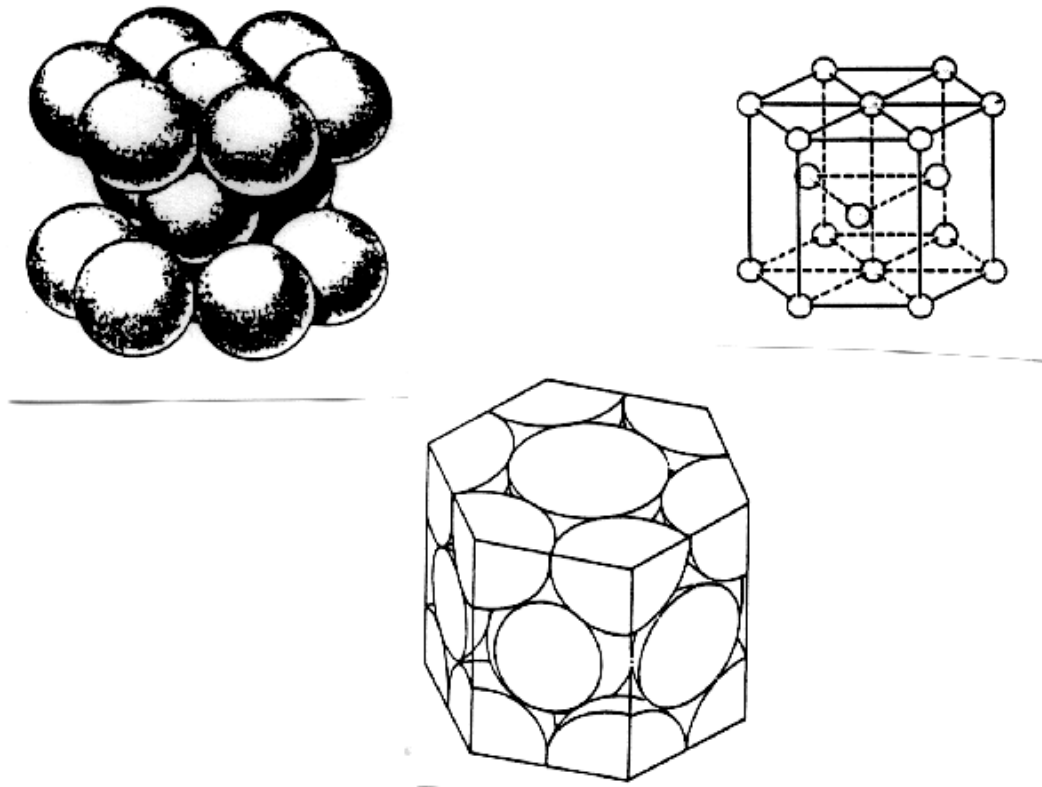


Figura III.7. Representação esquemática de uma célula unitária HC.

III.5. SEQÜÊNCIA DE EMPILHAMENTO

A estrutura cúbica de face centrada tem o mesmo fator de empacotamento da estrutura hexagonal compacta (0,74). Este fato não é apenas uma coincidência, mas

resultado da natureza dos planos cristalinos que constituem estas duas estruturas. Observando a seqüência de empilhamento de planos cristalinos na direção da diagonal do cubo da estrutura CFC e na direção perpendicular à base no caso da hexagonal compacta, nota-se que os arranjos atômicos, em ambos os casos, são de mesma natureza. A diferença entre as duas estruturas concentra-se no posicionamento dos átomos destes planos em relação a um ponto de referência. Enquanto os planos do cristal HC apresentam apenas duas variações de posicionamento e assim, seguem uma seqüência do tipo "ABABAB...", os cristais CFC apresentam três posicionamentos e exibem a seqüência "ABCABCABC...". A figura III.8 apresenta detalhes sobre o empilhamento de planos de tais estruturas.

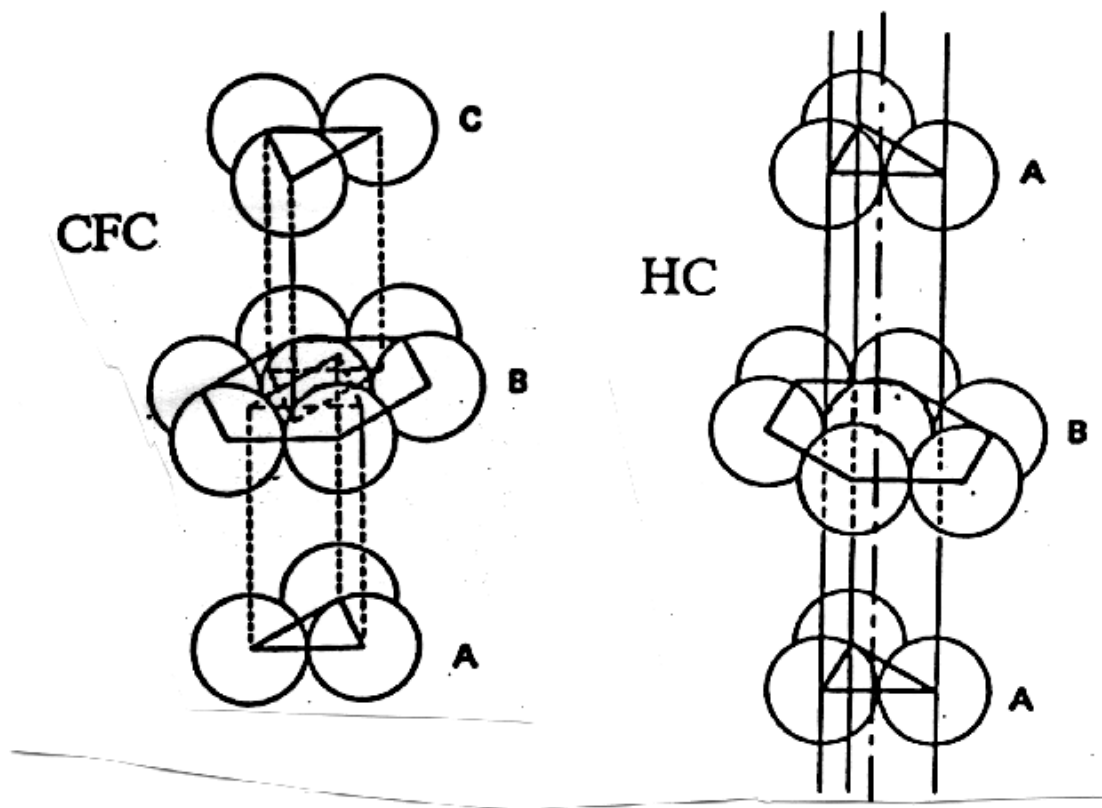


Figura III.8. Empilhamento de planos compactos das estruturas CFC e HC.

III.6. ALOTROPIA

Diversos elementos, bem como compostos químicos apresentam mais de uma forma cristalina, dependendo de condições como pressão e temperatura envolvidas.

Este fenômeno é denominado de alotropia ou polimorfismo. Metais de grande importância industrial como o ferro, o titânio e o cobalto apresentam transformações alotrópicas em temperaturas elevadas. A tabela III.2 mostra alguns metais que exibem variações alotrópicas e suas temperaturas de transformação.

A variação alotrópica encontrada em cristais de ferro pode ser considerada como um clássico exemplo de polimorfismo, conforme ilustra a figura III.9. Esta variação alotrópica é muito importante em processos metalúrgicos, pois permite a mudança de certas propriedades do aço (Fe + C), através de tratamentos térmicos.

METAL	ESTRUTURA NA TEMP. AMBIENTE	EM OUTRAS TEMPERATURAS
Ca	CFC	CCC (>447 ⁰ C)
Co	HC	CFC (>427 ⁰ C)
Hf	HC	CFC (>1742 ⁰ C)
Fe	CCC	CFC (912-1394 ⁰ C) CCC (>1394 ⁰ C)
Li	CCC	HC (<-193 ⁰ C)
Na	CCC	HC (<-233 ⁰ C)
Tl	HC	CCC (>234 ⁰ C)
Ti	HC	CCC (>883 ⁰ C)
Y	HC	CCC (>1481 ⁰ C)
Zr	HC	CCC (>872 ⁰ C)

Tabela III.2. Formas alotrópicas de alguns metais.

O ferro apresenta os arranjos CCC e CFC na faixa de temperaturas que vai da temperatura ambiente até a temperatura de fusão do mesmo (1539⁰C). O ferro α existe de -273 a 912⁰C e tem estrutura cristalina CCC. Entre 768 e 912⁰C, o ferro α deixa de ser magnético e, algumas vezes, é chamado de ferro β . O ferro γ existe de 912 a 1394⁰C e tem estrutura CFC. O ferro δ existe de 1394 a 1539⁰C, apresentando, novamente, estrutura CCC. A diferença entre as estruturas CCC do ferro α e do ferro δ reside no valor do parâmetro de rede dos dois casos. Na faixa de temperaturas mais baixa, o parâmetro de rede é menor.

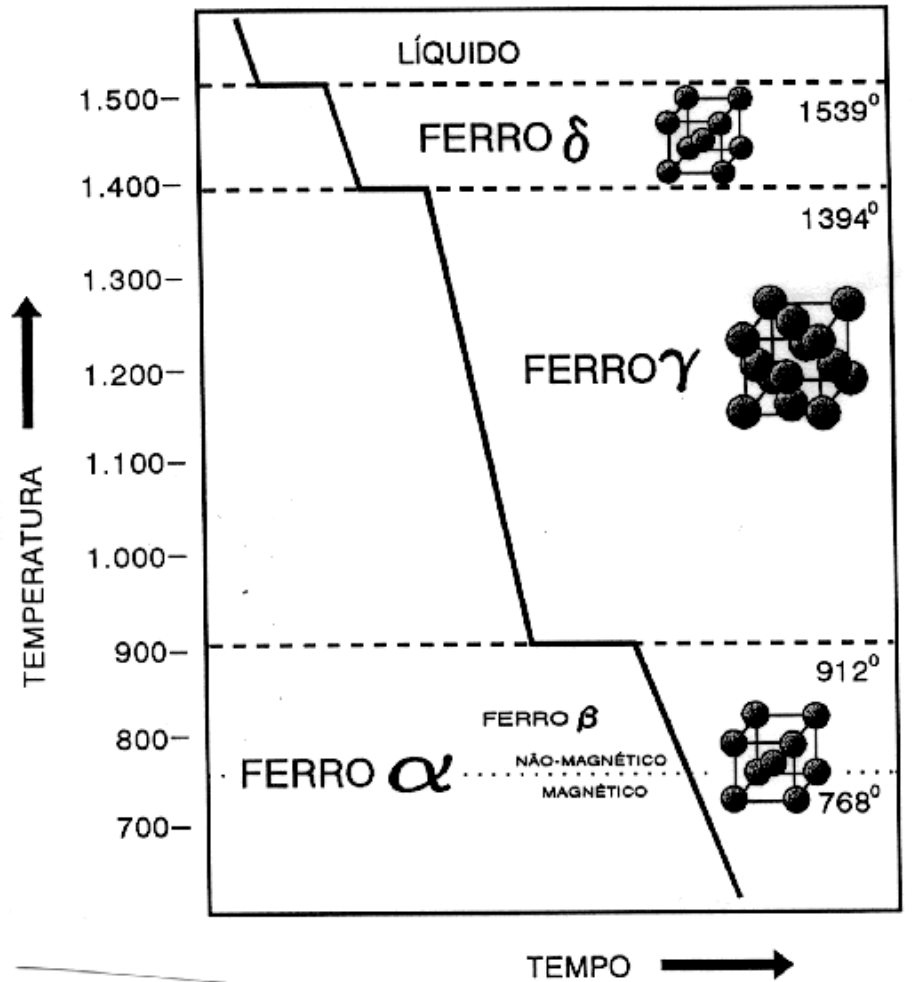
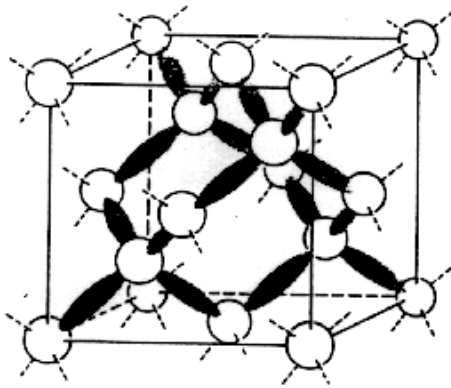
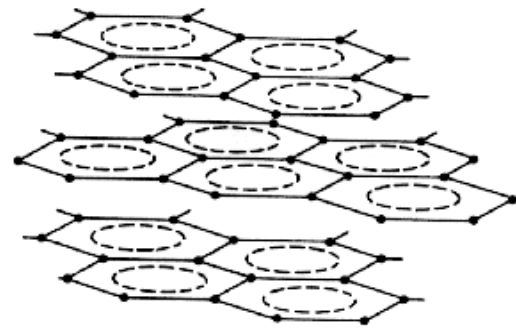


Figura III.9. Variação alotrópica do Ferro.

Um outro exemplo clássico de polimorfismo é a variação alotrópica do carbono. Este elemento é encontrado como diamante, que é o material mais duro na natureza e no grafite, um material de baixíssima dureza, que pode ser usado como lubrificante. O diamante é duro porque todas as suas ligações são covalentes. Por outro lado, o grafite tem ligações covalentes apenas em alguns planos. Estes planos são agregados a outros planos através de forças secundárias e assim, é fácil provocar o deslizamento dos mesmos. A figura III.10 apresenta as estruturas do diamante e do grafite.



(a) Diamante



(b) Grafite

Figura III.10. Estruturas cristalinas do carbono nas variações alotrópicas "diamante" e "grafite".

III.7. POSIÇÕES, DIREÇÕES E PLANOS EM CRISTAIS

Freqüentemente, é necessário identificar posições, direções e planos em um cristal. Isto é particularmente importante no caso de metais e suas ligas, que apresentam propriedades que variam com a orientação cristalográfica. Por exemplo, a existência de determinados conjuntos de planos e direções definidos como compactos, desempenham importante papel durante a deformação plástica de metais. A existência de propriedades dependentes da orientação cristalográfica resulta na necessidade de se determinar posições, direções e planos em um cristal.

III.7.a. POSIÇÕES EM CRISTAIS CÚBICOS

A localização de posições atômicas em uma célula unitária de um cristal cúbico é obtida pelo uso de um sistema de eixos cartesianos. Em cristalografia, o eixo x é a direção perpendicular ao plano do papel, o eixo y é a direção a direita do papel e o eixo z é a direção para cima, como mostra a figura III.11. As direções negativas destes eixos são opostas às direções mencionadas. As posições atômicas em uma célula unitária são definidas pelo uso de unidades de distâncias ao longo dos eixos x , y e z , como mostra a figura III.11.a. Por exemplo, as coordenadas das posições atômicas em uma célula CCC são mostradas na figura III.11.b. As posições dos átomos nos oito

vértices do cubo têm as coordenadas: $(0,0,0)$, $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(1,1,1)$, $(1,1,0)$, $(1,0,1)$ e $(0,1,1)$. O átomo central desta estrutura ocupa a posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

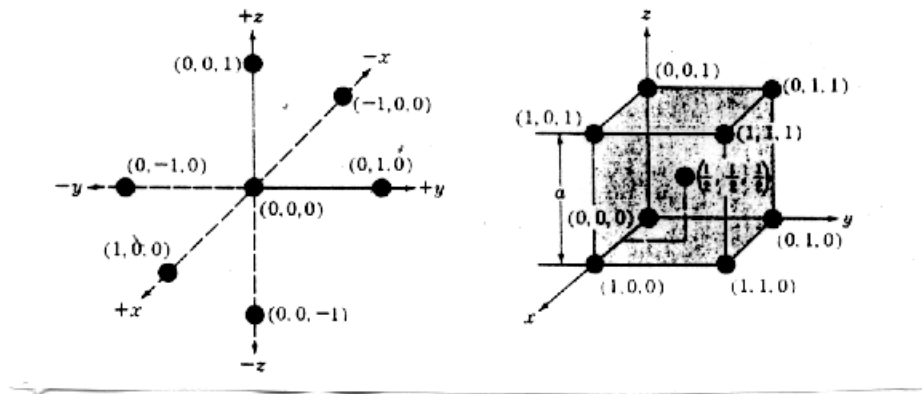


Figura III.11. Posições atômicas em uma célula unitária cúbica.

III.7.b. DIREÇÕES EM CRISTAIS CÚBICOS

No sistema cúbico, as direções cristalográficas são obtidas a partir das componentes da direção em questão, tomadas nos três eixos cartesianos. Para indicar esquematicamente uma direção em uma célula unitária, desenha-se um vetor que parte da origem e atinge a posição definida pelas coordenadas consideradas. Assim, para se obter uma direção em um cristal, deve-se observar que:

- Os eixos cristalinos são utilizados como direções básicas;
- As coordenadas de um ponto são medidas em relação ao parâmetro de cada eixo e assim, não representam valores reais de distância;
- A direção $[222]$ é idêntica à direção $[111]$ e dessa forma, a combinação dos menores números inteiros deve ser utilizada;
- As direções negativas são indicadas com um traço sobre o índice;
- Uma direção é representada por índices entre colchetes.

Por exemplo, considerando a figura III.12, as coordenadas do vetor OR, que passa pela origem são $(1,0,0)$. Assim, a direção do mesmo passa a ser $[100]$. As coordenadas do vetor OT são $(1,1,1)$ e sua direção é dada por $[111]$. As coordenadas do vetor OM são $(1, \frac{1}{2}, 0)$ e sua direção é representada por $[210]$. As coordenadas do

vetor ON são (-1,-1,0). Como uma direção negativa é representada por um traço sobre o índice, a direção deste vetor é dada por $[\bar{1} \bar{1} 0]$. É importante notar que a origem neste último caso, foi deslocada. Genericamente, as letras u, v e w são usadas para indicar os índices das direções x, y e z respectivamente, o que resulta em [uvw].

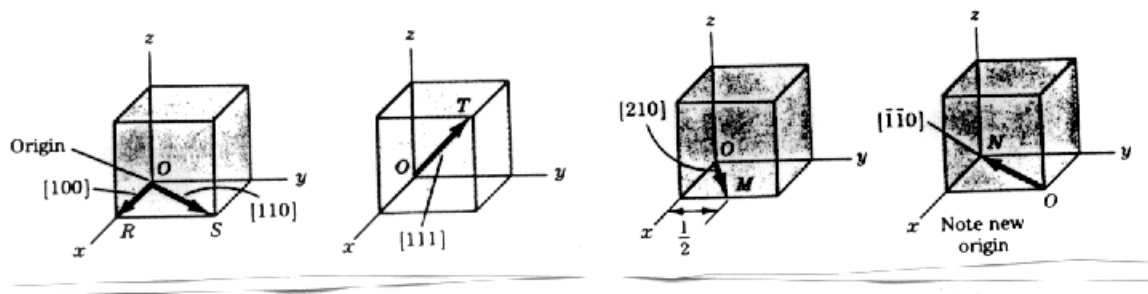


Figura III.12. Algumas direções em células unitárias cúbicas.

Algumas vezes, é necessário expressar um conjunto de direções que representam determinadas direções como a diagonal da face do cubo. Existem 12 direções, neste caso, e uma representação geral de todas elas é dada pela representação $\langle 110 \rangle$. Esta representação é chamada de família de direções. A notação $\langle 100 \rangle$ é usada para indicar o conjunto de arestas do cubo, assim como as direções das diagonais do cubo são representadas por $\langle 111 \rangle$.

III.7.c. PLANOS EM CRISTAIS CÚBICOS

Em determinadas situações é necessário definir planos atômicos dentro de uma estrutura cristalina. Para identificar planos cristalinos em cristais cúbicos, o sistema de notação dos índices de Miller deve ser utilizado. Os índices de Miller de um plano cristalino são definidos como sendo os inversos das coordenadas de interceptação do plano com os eixos x, y e z. O procedimento básico para determinar os índices de Miller para um cristal cúbico são:

- Escolha de um plano que não passe pela origem (0,0,0);
- Determinação dos pontos de interceptação do plano com os eixos x, y e z;
- Obtenção dos inversos das interceptações;
- Obtenção dos menores números inteiros para representar o plano;
- Apresentação dos índices obtidos entre parênteses.

Genericamente, as letras h, k e l são usadas para indicar os índices de Miller de um plano, o que resulta em (hkl). A figura III.13 mostra três dos mais importantes planos das estruturas cúbicas. Considerando o plano indicado na figura III.13.a, nota-se que o mesmo intercepta x em 1, y em ∞ e z também em ∞ . Tomando os inversos pode-se obter os índices de Miller, que resulta em (100). Como estes índices não envolvem frações, os mesmos são usados para representar o referido plano. Considerando o plano da figura III.13.b., observa-se que o mesmo intercepta os eixos em 1, 1 e ∞ . Os inversos fornecem 1, 1 e 0, que resultam em (110). Finalmente, o plano apresentado pela figura III.13.c intercepta os eixos em 1, 1 e 1, que resulta nos índices de Miller (111).

Quando é necessário representar um conjunto de planos equivalentes dentro de um cristal, são utilizadas as famílias de planos. Uma família de planos, como a dos que passam pelas faces do cubo ou (100), (010), (001), etc, é representada pela notação {100}. Da mesma forma, a família de planos que dividem o cubo em duas partes iguais é dada por {110}.

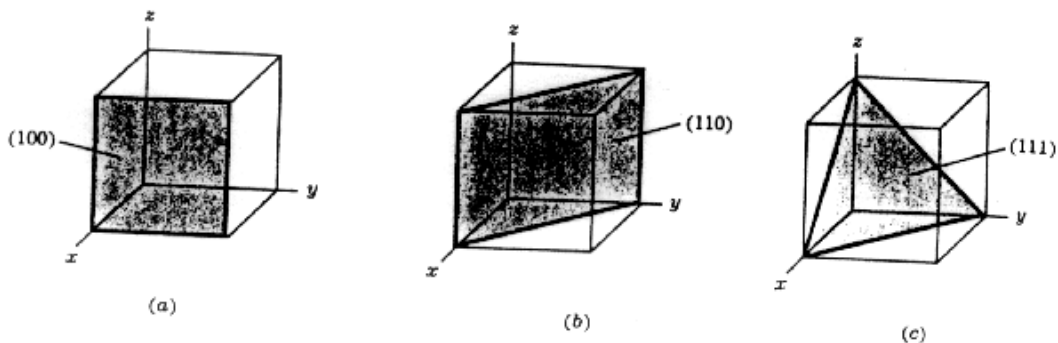


Figura III.13. Planos em células unitárias cúbicas.

III.7.d. DIREÇÕES EM CRISTAIS HEXAGONAIS

Direções em cristais hexagonais são geralmente indicadas por quatro índices u, v, t e w, apresentados entre colchetes. Os índices u, v e t são relativos aos eixos a_1 , a_2 e a_3 , respectivamente e o índice w é relativo ao eixo c. Basicamente, o procedimento a ser seguido no uso destes índices para a identificação de planos no sistema HC, envolve a obtenção dos menores inteiros que representem a direção e que satisfaça a relação $u+v=-t$. A figura III.14 apresenta algumas direções na célula hexagonal compacta. Este método de identificação de planos no sistema HC não é considerado uma técnica eficiente e prática.

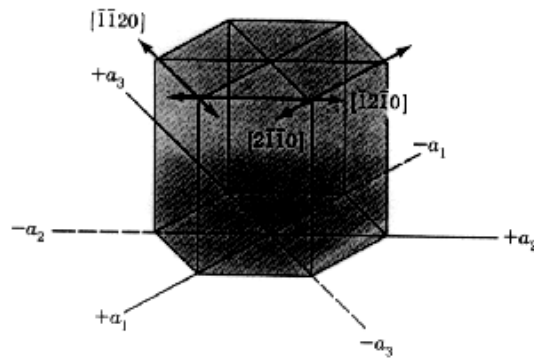


Figura III.14. Direções importantes em uma célula unitária hexagonal compacta.

III.7.e. PLANOS EM CRISTAIS HEXAGONAIS

Os planos em cristais hexagonais são identificados também pelo uso de quatro eixos. Os índices empregados neste caso são denominados como índices de Miller-Bravais e são representados pelas letras h , k , i e l , apresentadas como no caso anterior entre parênteses ou $(hkil)$. Estes índices são baseados em um sistema de coordenadas com quatro eixos, conforme mostrado na figura III.15.

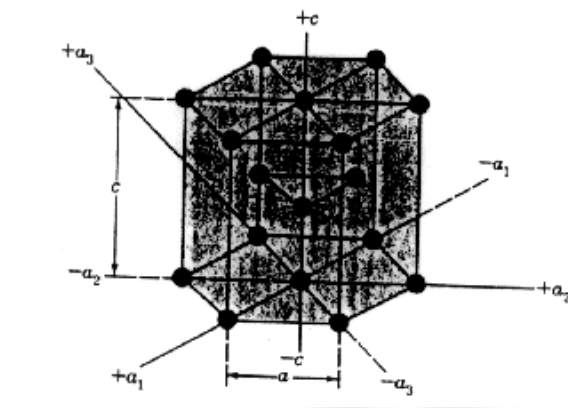


Figura III.15. Os quatro eixos usados como referência em um sistema hexagonal.

O plano basal nesta estrutura é considerado um plano muito importante. Como o plano basal superior é paralelo aos eixos a_1 , a_2 e a_3 , então o plano interceptará tais eixos no infinito. Por outro lado, pode-se afirmar que tal plano intercepta o eixo c em 1. Assim, a representação dos planos basais é dada por (0001) , como mostra figura III.16.a. Usando o mesmo método, os pontos onde o plano ABCD da figura III.16.b intercepta os eixos são $a_1=+1$, $a_2=\infty$, $a_3=-1$, e $c=\infty$. Isto permite afirmar que tal plano é

representado por (1010). Os outros planos das faces da célula unitária hexagonal compacta são determinados seguindo o mesmo procedimento.

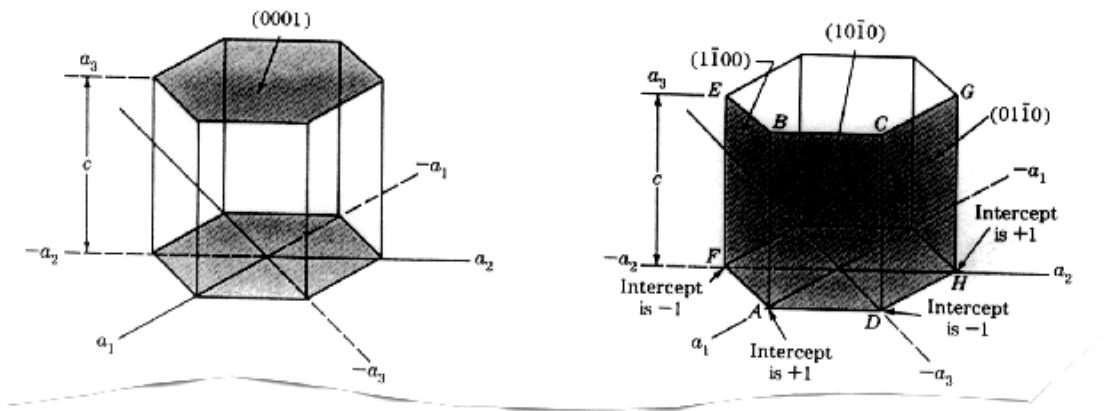


Figura III.16. Índices de Miller de alguns planos no sistema hexagonal compacto.

III.8. DENSIDADES ATÔMICA EM CRISTAIS

Dentre os planos e direções de um cristal, alguns revelam ser mais compactos, ou seja, possuem mais átomos por unidade de comprimento ou de área. Assim no sistema CS, as direções mais compactas são as da família $\langle 100 \rangle$ e os planos mais compactos são os da família $\{100\}$.

A definição de uma direção compacta envolve a definição de densidade linear de átomos. Esta densidade é obtida determinando o número de átomos que efetivamente estão contidos em um determinado comprimento. Assim, a densidade linear da família de direções $\langle 100 \rangle$, no sistema CS (figura III.17) é igual a:

$$D_{\text{linear}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos}}{\text{comprimento}} = \frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a} \quad (\text{III.9})$$

Da mesma forma, um plano compacto é determinado calculando-se o número de átomos que efetivamente ocupam uma certa área. Assim, a densidade planar de átomos da família de planos $\{100\}$, no sistema CS (figura III.17) é igual a:

$$D_{\text{planar}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos}}{\text{área}} = \frac{\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}}{a^2} = \frac{1}{a^2} \quad (\text{III.10})$$

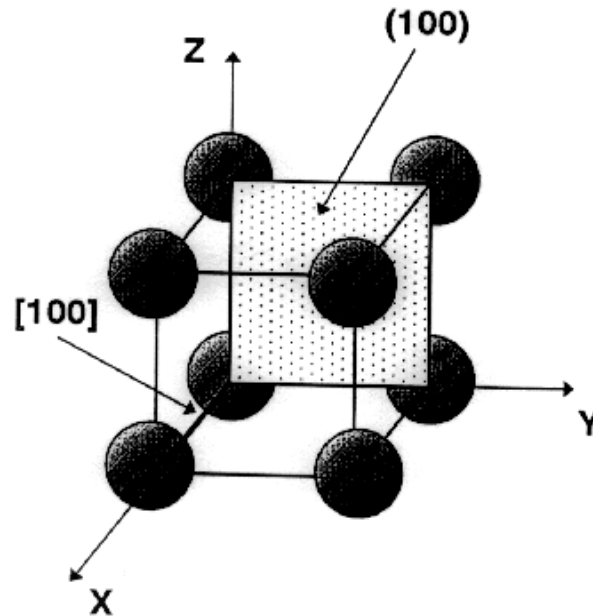


Figura III.17. Plano (100) e direção [100] no sistema CS.

Os planos e direções compactos são importantes porque desempenham papel significativo no estudo da deformação plástica de metais. Os átomos de um cristal solicitado mecanicamente escorregam ao longo de planos compactos, seguindo direções compactas.

III.9. ANÁLISE DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Grande parte do conhecimento adquirido sobre estruturas cristalinas é resultado da utilização de técnicas de difração de raio-X. Estas técnicas permitem obter informações detalhadas sobre dimensões, presença de defeitos e orientação da rede cristalina. O uso do raio-X no estudo de cristais deve-se ao fato de que esta radiação tem comprimento de onda próximo aos valores de distâncias entre planos cristalinos.

A utilização de raio-X iniciou-se logo em seguida a sua descoberta em 1895, por Roentgen. Apesar de, naquela época, a natureza desta radiação não ser conhecida em detalhes (razão do nome "raio-X"), o raio-X foi então, aplicado em estudos da estrutura interna de materiais opacos (radiografia) devido ao seu alto poder de penetração. Desde aquela época, esta radiação era conhecida por propagar-se em linha reta, sensibilizar filmes fotográficos e apresentar velocidade de

propagação definida. Os raios-X empregados em técnicas de difração são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de 0,05 a 0,25nm (0,5 a 2,5 Å). Como comparação, o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 600nm (6.000 Å).

III.9.a. OBTENÇÃO DE RAIOS-X

A obtenção de raios-X para difração envolve a aplicação de tensões da ordem de 35kV entre um catodo e um anodo, dentro de um sistema apresentando alto vácuo. A figura III.18 mostra um diagrama esquemático de um equipamento de raio-X.

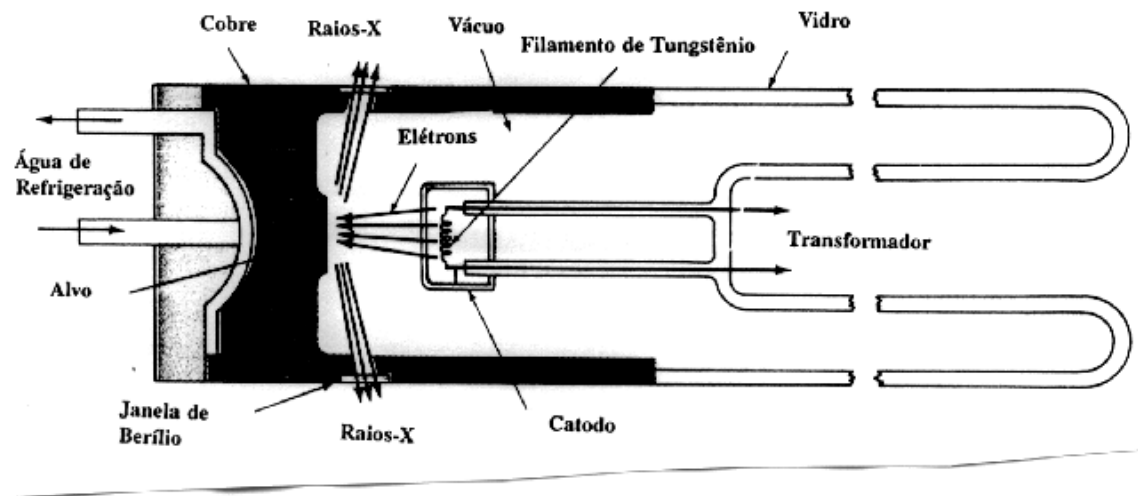


Figura III.18. Diagrama esquemático de um sistema de geração de raios-X.

O funcionamento do mesmo é bastante simples:

- Ao ser aquecido, o filamento de tungstênio (catodo) libera elétrons por emissão termo-iônica. Devido a elevada diferença de potencial (35kV), os elétrons liberados são acelerados, ganham energia cinética e movimentam-se em direção ao anodo (molibdênio). Ao colidirem com o anodo, tais elétrons provocam a emissão de raio-X. Entretanto, em torno de 98% da energia cinética dos elétrons é transformada em calor, o que torna necessário o emprego de um sistema de refrigeração do anodo.

III.9.b. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Em 1912, a partir da teoria eletromagnética da luz, foi possível prever que o raio-X podia ser difratado por estruturas cristalinas. Este fato foi inicialmente implementado experimentalmente na investigação da estrutura cristalina do NaCl, KCl e KBr. Até aquela época, a estrutura cristalina de metais era desconhecida.

Se um feixe de raio-X monocromático (frequência única) incide sobre um átomo isolado, elétrons do mesmo são excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente. Tais elétrons em vibração emitirão raio-X em todas direções com a mesma frequência do feixe incidente. Assim, o átomo isolado espalha o feixe incidente em todas as direções. Entretanto, quando o mesmo feixe incide sobre um conjunto de átomos ordenados, como é o caso da estrutura cristalina e se este feixe monocromático tiver comprimento de onda com valor semelhante aos espaçamentos entre tais átomos, então ocorrerá interferência construtiva em algumas direções e destrutiva em outras. A figura III.19 ilustra casos de interferência destrutiva (figura II.19.a) e construtiva (figura III.19.b).

Observando esta mesma ilustração (figura III.19.c), nota-se que a interferência construtiva de dois raios monocromáticos (raio 1 e 2) ocorrerá quando os mesmos permanecerem em fase. Isto acontecerá quando o raio 2 percorrer uma distância extra $MP+PN$, equivalente a um número inteiro de comprimentos de ondas (λ). Então:

$$n\lambda = MP + PN \quad (\text{III.11})$$

onde $n=1,2,3,\dots$ e é chamado ordem de difração. Como MP e PN são iguais a $d_{hkl}\sin\theta$, onde d_{hkl} é a distância entre dois planos com índices (hkl) , a condição necessária para ocorrer interferência construtiva deverá ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{III.12})$$

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e relaciona comprimento de onda (λ) e ângulo do feixe (θ) de raio-x incidente e distância interplanar d_{hkl} . Como na maioria dos casos a ordem de difração é 1, a lei de Bragg torna-se igual a:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{III.13})$$

A tabela III.3 apresenta a relação entre espaçamento interplanar (d_{hkl}), parâmetros da célula unitária (a, b, c), ângulos α (entre os eixos y e z), β (entre os eixos x e z) e γ (entre os eixos x e y) e planos cristalinos (hkl) .

SISTEMA CRISTALINO	RELAÇÃO
CÚBICO	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
TETRAGONAL	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
HEXAGONAL	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
ROMBOÉDRICO	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \operatorname{sen}^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
ORTORRÔMBICO	$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$
MONOCLÍNICO	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$
TRICLÍNICO	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$ <p>V=Volume da célula; $S_{11}=b^2c^2\operatorname{sen}^2a$ $S_{22}=a^2c^2\operatorname{sen}^2b$ $S_{33}=b^2c^2\operatorname{sen}^2g$ $S_{12}=abc^2(\operatorname{cosa} \operatorname{cosb} - \operatorname{seng})$ $S_{23}=a^2bc(\operatorname{cosb} \operatorname{cosg} - \operatorname{sena})$ $S_{13}=ab^2c(\operatorname{cosg} \operatorname{cosa} - \operatorname{senb})$</p>

Tabela III.3. Relação entre parâmetros de difração de raio-X e os de planos cristalinos.

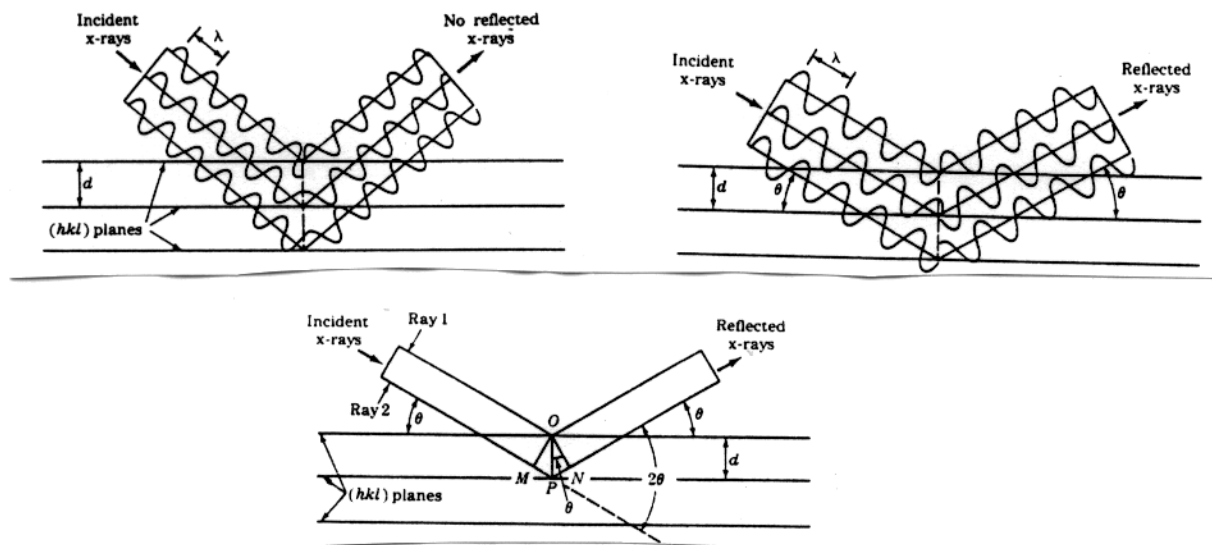


Figura III.19. Reflexão de raios-X de natureza monocromática por planos de um cristal.

III.9.c. ANÁLISE DE ESTRUTURAS CÚBICAS

Um ensaio de raio-X é executado com o emprego de um dispositivo denominado de goniômetro, conforme mostra a figura III.20. Nesse equipamento, a amostra é colocada no ponto O e é girada para que o ângulo de incidência do feixe de raio-X (T) seja variado.

O feixe de raios-X difratados é medido através do detetor C. Em função das características de um goniômetro, em geral, o ângulo de difração é medido como 2θ . A figura III.21 apresenta um difratograma resultante de um ensaio de raio-X do tungstênio. A intensidade de difração é maior para os planos de alta densidade de átomos. Como, geralmente, a distância entre planos compactos é grande, a análise da equação III.13, permite concluir que os planos de maior intensidade de difração correspondem a baixos ângulos.

Na análise de estruturas cúbicas, apenas alguns planos podem provocar difração. No caso das estruturas CCC, a difração é possível quando a soma dos índices de Miller resulta em um número par. Para as estruturas CFC, a difração ocorre quando todos os índices são pares ou todos são ímpares. A tabela III.4 mostra os planos de difração nas estruturas cúbicas.

Família	$(h^2+k^2+l^2)$	Planos de Difração	
		CCC	CFC
{100}	1		
{110}	2	X	
{111}	3		X
{200}	4	X	X
{210}	5		
{211}	6	X	
{220}	8	X	X
{221}	9		
{310}	10	X	

Tabela III.4. Família de planos em estruturas cúbicas que provocam difração.

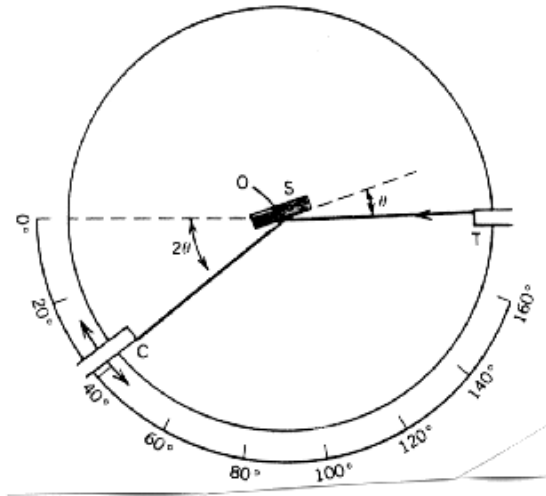


Figura. III.20. Goniômetro empregado em ensaios de difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X pode ser facilmente empregada para diferenciar estruturas CCC e CFC. Analisando a tabela III.3, observa-se que para as estruturas cúbicas vale a relação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{III.14})$$

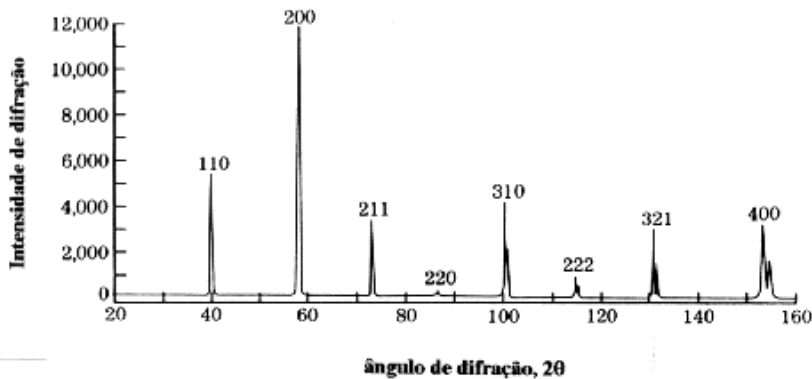


Figura III.21. Difratograma de raio-X do tungstênio

Combinando as equações III.13 e III.14 e elevando ambos os lados ao quadrado, pode-se obter:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{III.15})$$

Como λ e a são constantes, então:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad (\text{III.16})$$

Onde θ_1 e θ_2 estão associados aos principais planos de difração. A aplicação da equação III.16 associada à tabela III.4 permite prever que os dois primeiros planos de uma estrutura CCC resulta no valor $\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_2 = 0,5$. No caso das estruturas CFC, a relação $\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_2 = 0,75$.

EXERCÍCIOS

III.1. Quais são as 14 células unitárias de Bravais ?

III.2. Quais são as estruturas cristalinas metálicas mais comuns ? Liste alguns metais que apresentam estas estruturas.

III.3. Qual é o número de coordenação dos átomos de uma estrutura CCC ?

III.4. Qual é a relação entre tamanho da aresta "a" da célula CCC e raio atômico ?

III.5. O Nb, na temperatura ambiente tem estrutura CCC e apresenta raio atômico de 0,147 nm. Calcule o valor do parâmetro de rede "a" em nanômetros.

III.6. Calcule o fator de empacotamento da estrutura CFC.

III.7. Quantos átomos por célula existem na estrutura HC ?

III.8. O Ni é CFC com uma densidade de $8,9 \text{ Mg/m}^3$ e tem sua M.A. é igual a 58,71.
a. Qual é o volume por célula unitária baseado no valor da densidade ? b. Calcule o raio atômico do Ni a partir de sua resposta na parte (a).

III.9. O Titânio é CCC em alta temperatura. Seu raio aumenta em 2% durante sua transformação de CCC para HC no resfriamento. Qual a variação percentual de volume que ocorre nesta transformação ?

III.10. Liste as coordenadas das posições atômicas dos 8 átomos nos vértices e as dos 6 nas faces de uma estrutura CFC.

III.11. Desenhe as seguintes direções cristalográficas em uma célula CCC e em outra tetragonal com $a/c=3$:

- a. [001] b. [110] c. [111] d. [113] e. [223]

III.12. Qual é a família de planos {100} no sistema cúbico ?

III.13. Um plano no sistema cúbico intercepta os eixos em $x=2/3$, $y=-1/2$ e $z=1/2$. Qual são os índices de Miller para este plano ?

III.14. Desenhe os seguintes planos cristalográficos na estrutura CCC e liste as coordenadas dos átomos com centros nestes planos:

- a. (100) b. (110) c. (111)

III.15. O Al é CFC e tem parâmetro de rede "a" igual a 0,3158 nm. Calcule a densidade planar de átomos nos planos (100) e (111).

III.16. Considerando novamente o Al, calcule a densidade linear de átomos nas direções [100] e [111].

III.17. Derive a lei de Bragg a partir de um caso onde um raio incidente sofre difração pelos planos paralelos de um cristal.

III.18. Uma amostra de um metal CCC foi colocada em um difratômetro de raios-X com $\lambda=0,1541\text{nm}$. A difração obtida pela família de planos {220} apresentou $2\theta=82,550^\circ$. Calcule o valor do parâmetro de rede deste elemento. Assuma difração de 1ª ordem.