



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima (mmal@fct.unl.pt), Rui Borges (rcb@fct.unl.pt);

Carmo Lança (mcl@fct.unl.pt)

Departamento de Química

Ana Rita Duarte (ard08968@unl.pt)

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

Conteúdos programáticos

- Identificar os principais defeitos cristalinos: pontuais, lineares (deslocações) e interfaciais,
- Interstícios das estruturas cristalográficas CCC e CFC,
- Cristais únicos e materiais policristalinos, polimorfismo e alotropia.

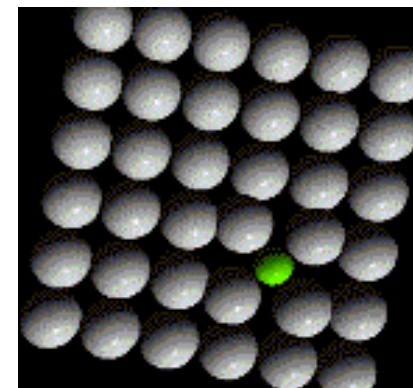
Defeitos Cristalinos

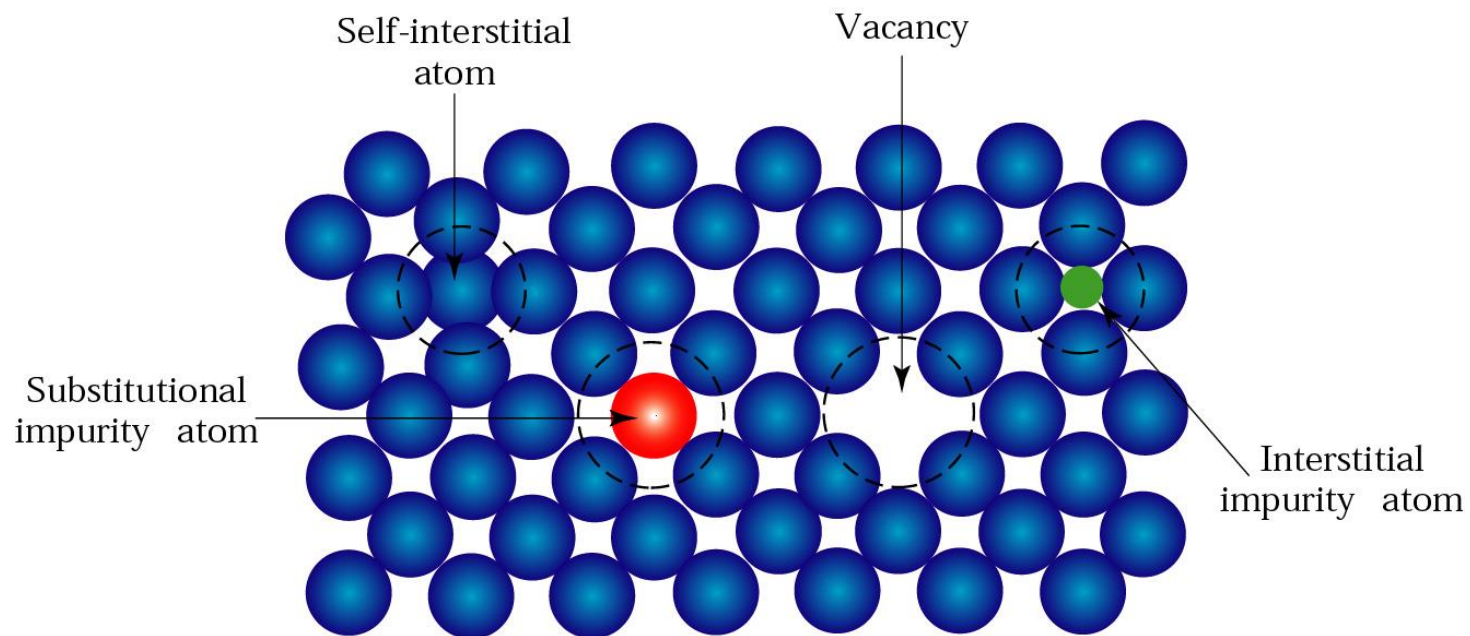
Corresponde a uma irregularidade no arranjo periódico de um cristal:

- **na posição dos átomos**
- **no tipo de átomos**

O tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio e das circunstâncias de processamento/génese.

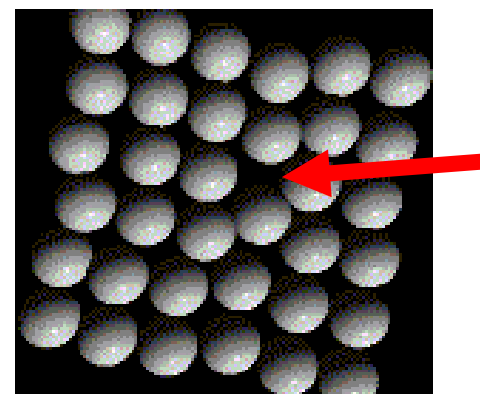
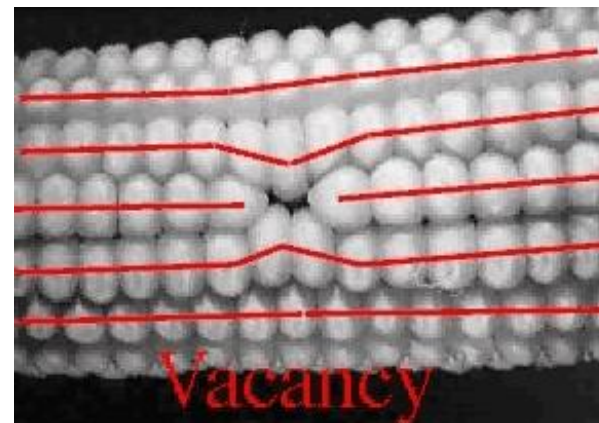
- **Defeitos pontuais** ➡ 0D (posições atômicas)
- **Defeitos lineares** ➡ 1D (deslocações)
- **Defeitos bidimensionais** ➡ 2D (limites de grão)
- **Defeitos volumétricos** ➡ 3D (inclusões, precipitados e poros)





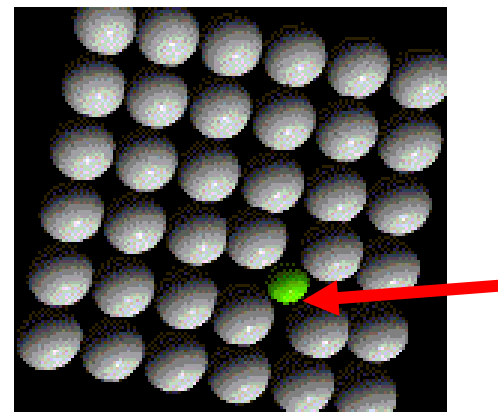
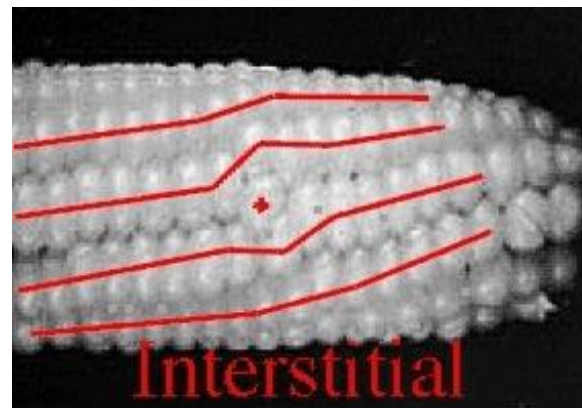
LACUNAS OU VAZIOS

- Envolve a **falta** de um átomo
- São formados durante a **solidificação do cristal** ou como resultado de vibrações atômicas (os átomos deslocam-se das suas posições normais)



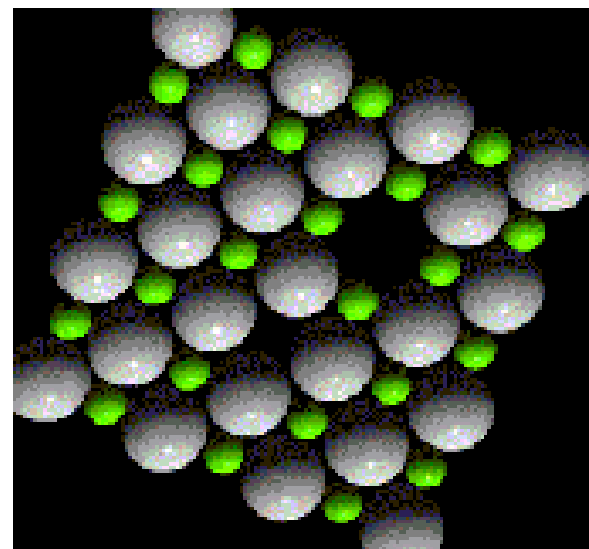
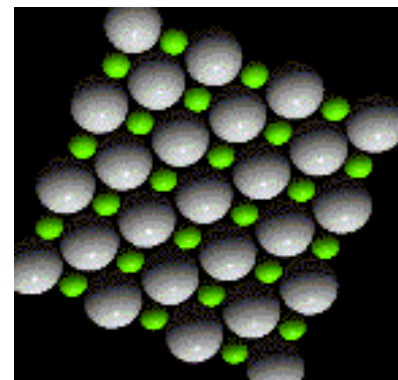
ÁTOMOS INTERSTICIAIS

- Envolve um **átomo extra no interstício** (do próprio cristal)
- Produz uma distorção na rede, uma vez que o átomo geralmente possui um tamanho diferente do interstício



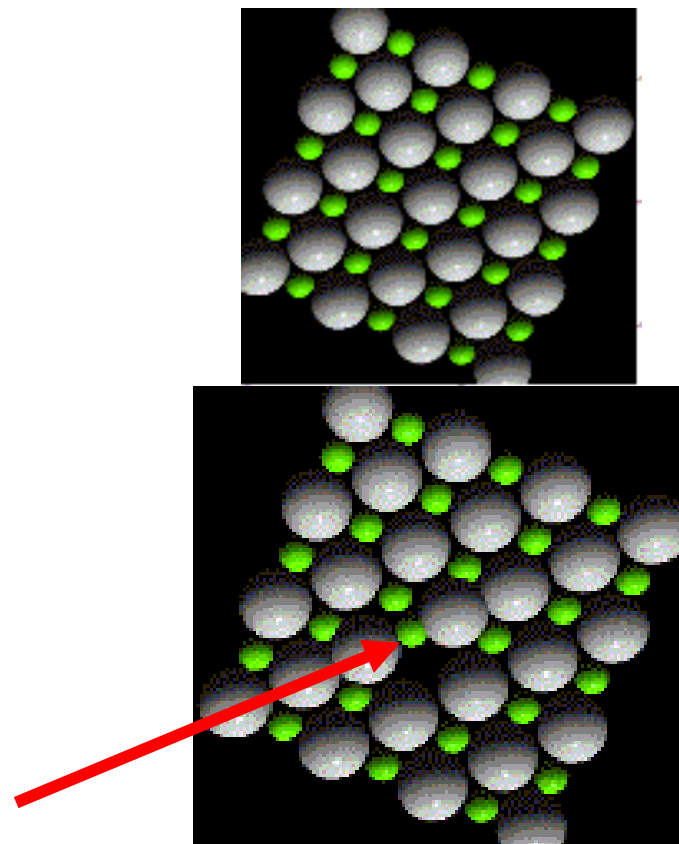
DEFEITO DE SCHOTTKY

- Presentes em **compostos iônicos** que têm que manter o balanço de cargas
- Envolve a criação de um par de lacunas catião-anião



DEFEITOS DE FRENKEL

- Ocorre em **sólidos iônicos**
- Ocorre quando num cristal iónico um catião se move para um **interstício**



IMPUREZAS NOS SÓLIDOS

- Um metal considerado puro tem sempre impurezas (átomos estranhos)

$$99,9999\% \cong 10^{16} \text{ impurezas por cm}^3$$

- A presença de impurezas promove a formação de defeitos pontuais

LIGAS METÁLICAS

- Por vezes as impurezas são adicionadas intencionalmente (**elementos de liga**) com a finalidade de:
 - aumentar a resistência mecânica
 - aumentar a resistência à corrosão
 - aumentar a condutividade eléctrica
 - ...

A ADIÇÃO DE IMPUREZAS PODE FORMAR:

- Soluções sólidas → menor limite de solubilidade
- Segunda fase → maior limite de solubilidade

A solubilidade depende :

- Temperatura
- Tipo de impureza
- Concentração da impureza

SOLUÇÕES SÓLIDAS

- A estrutura cristalina do material que actua como matriz é mantida e não se formam novas estruturas.
- As soluções sólidas formam-se mais facilmente quando o elemento de liga (impureza) e matriz apresentam estrutura cristalina e dimensões semelhantes.

SOLUÇÕES SÓLIDAS

- Nas soluções sólidas as impurezas podem ser do tipo:

```
graph LR; A["- Intersticial"] --- B["- Substitucional"]; B --> C["Ordenada"]; B --> D["Desordenada"]
```

- Intersticial

- Substitucional

Ordenada

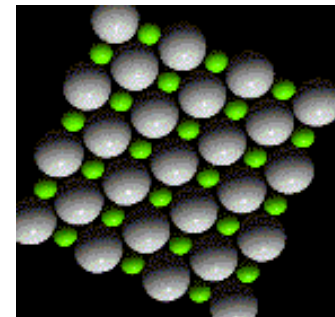
Desordenada

FACTORES QUE INFLUECIAM A FORMAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

REGRAS DE HUME-ROTHERY

- **Raio atômico** → diferença < 15%, para evitar distorções na rede e formação de novas fases
- **Estrutura cristalina** → igual
- **Eletronegatividade** → próximas
- **Valência** → igual

SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS



- As impurezas ou elementos de liga ocupam interstícios.
- O átomo intersticial tem o **raio atômico menor** que o da rede.
- Factor de empacotamento elevado (caso dos materiais metálicos) —→ posições intersticiais pequenas.
- **Geralmente são incorporados até 10% de impurezas nos interstícios**

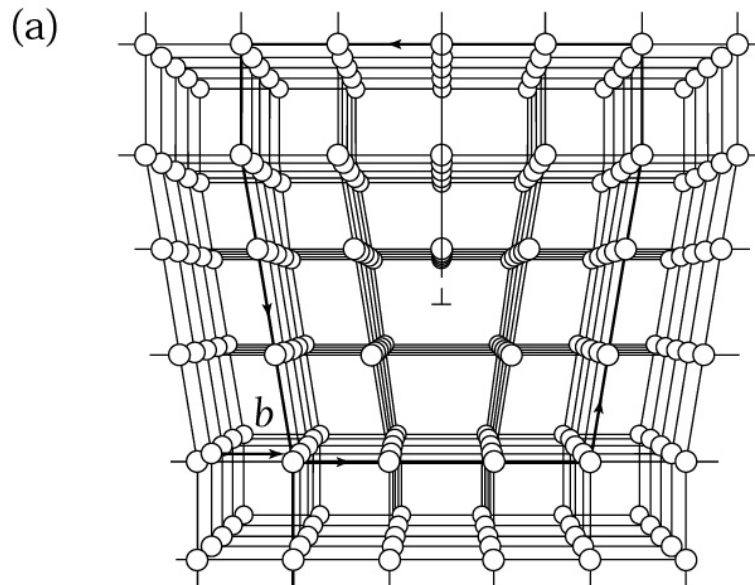
Defeitos Lineares

DESLOCAÇÕES

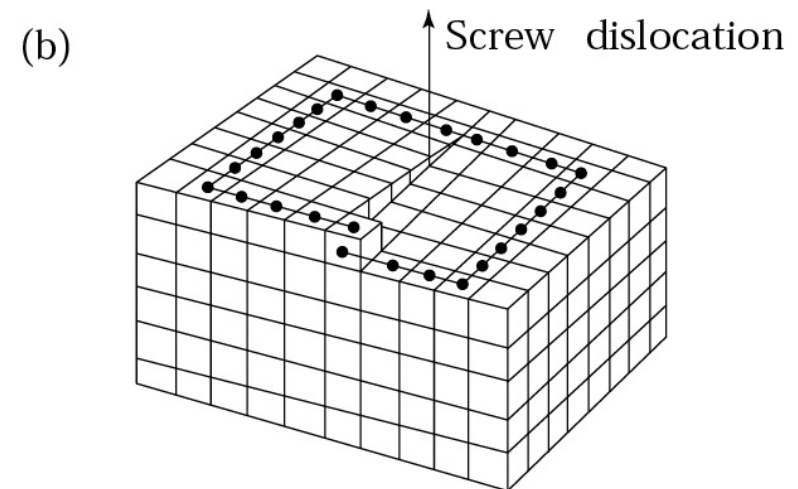
- As deslocações estão associadas à cristalização e deformação (*origem: térmica, mecânica e saturação de defeitos pontuais*)
- A presença deste defeito é a responsável pela deformação, falha e ruptura dos materiais.
- Cunha, parafuso e mista.

Deslocação cunha e parafuso

(a) Deslocação cunha



(b) Desloação parafuso



VETOR DE BURGERS

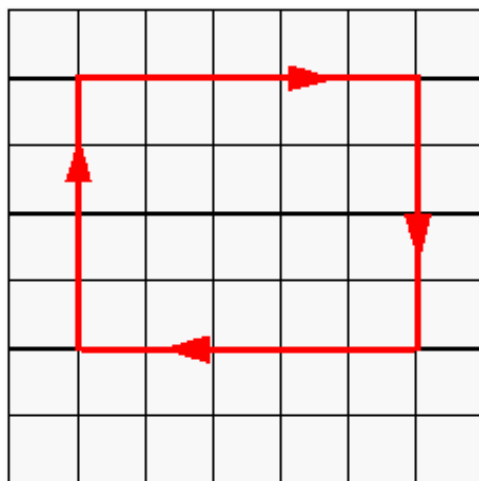
- Corresponde à dimensão e direcção da distorção da rede.
- Corresponde à distância de deslocamento dos átomos em redor da deslocação.

DESLOCAÇÃO EM CUNHA

O circuito e o vetor de Burgers

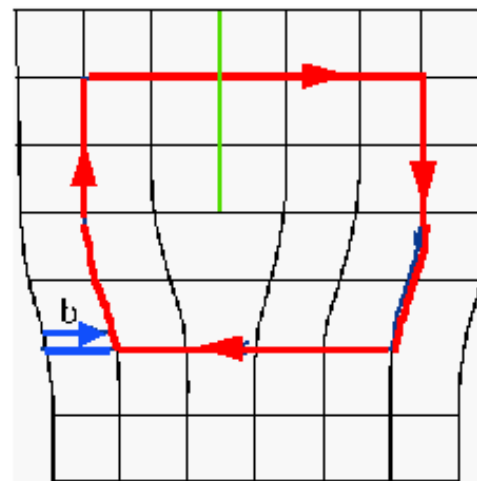
92

Cristal Perfeito



O circuito se fecha.

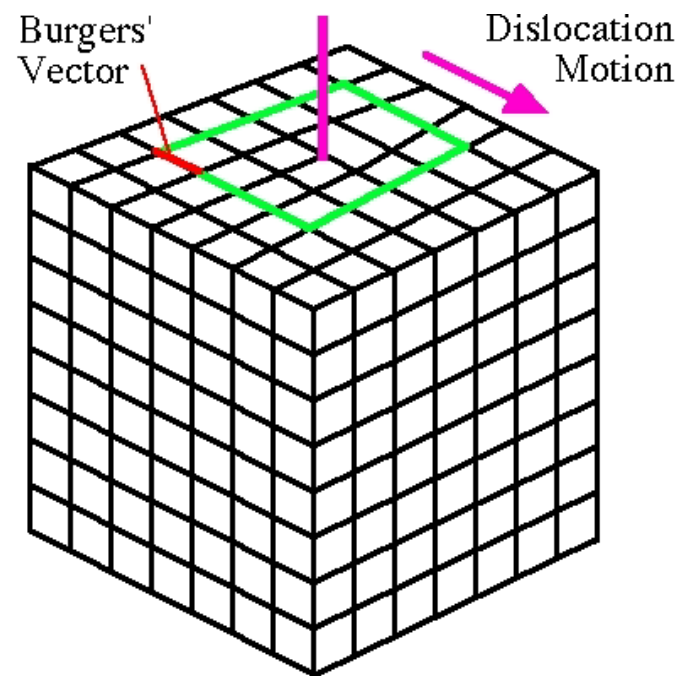
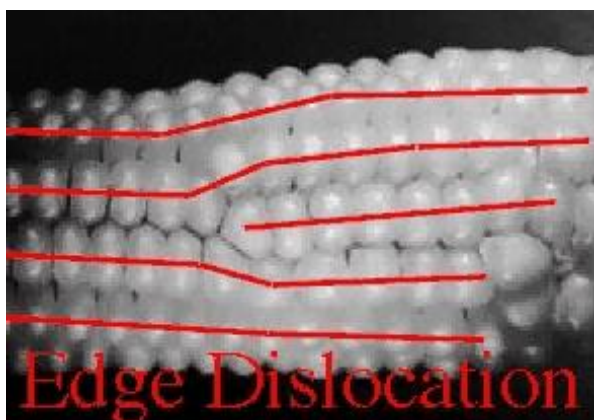
Cristal c/
discordância em linha



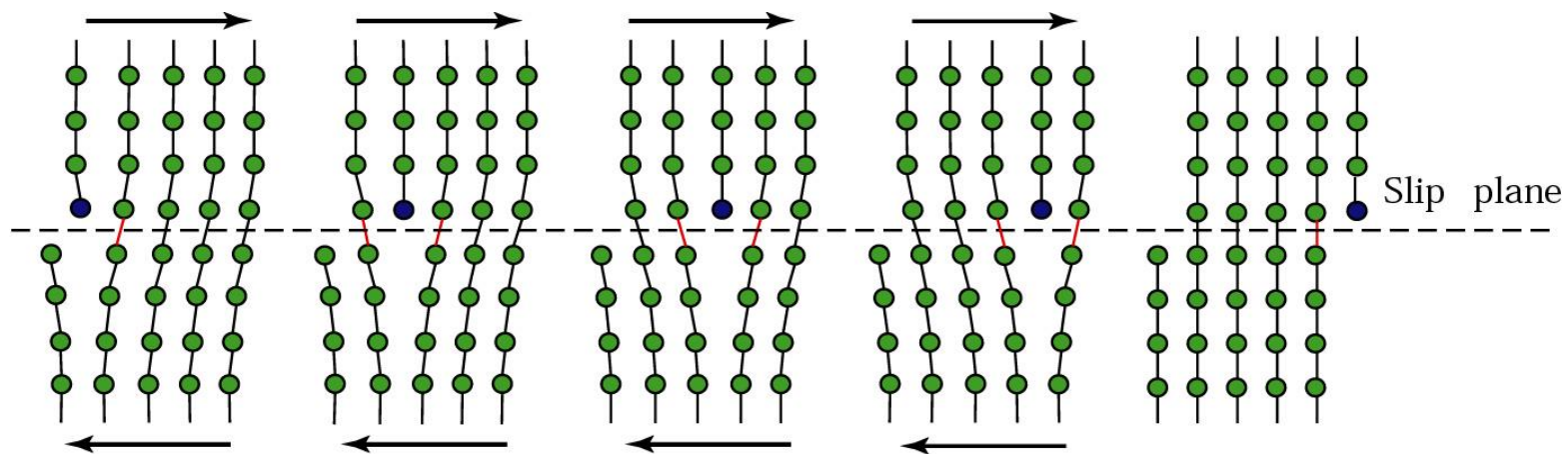
O circuito não se fecha. O vetor necessário para fechar o circuito é o **vetor de Burgers**,

DESLOCAÇÃO EM CUNHA

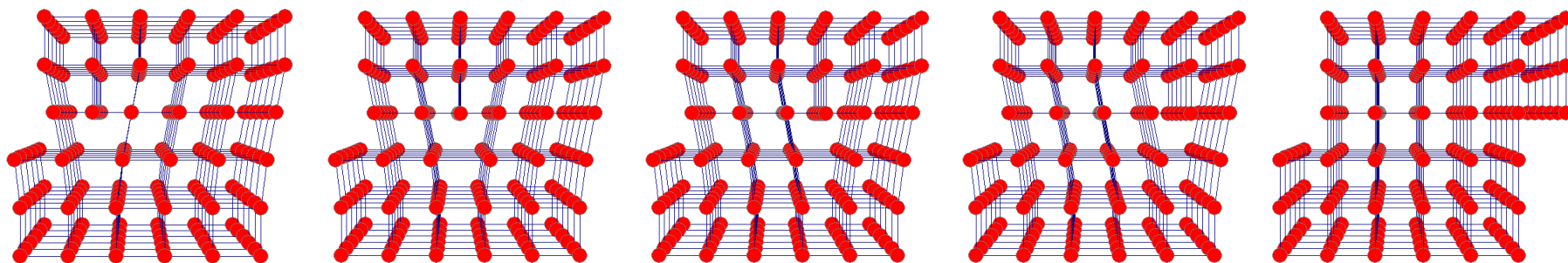
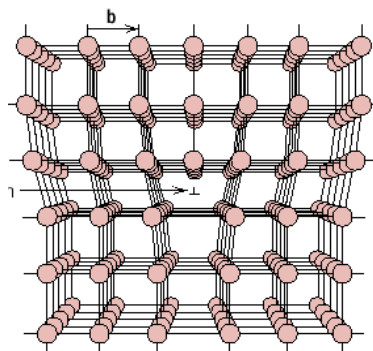
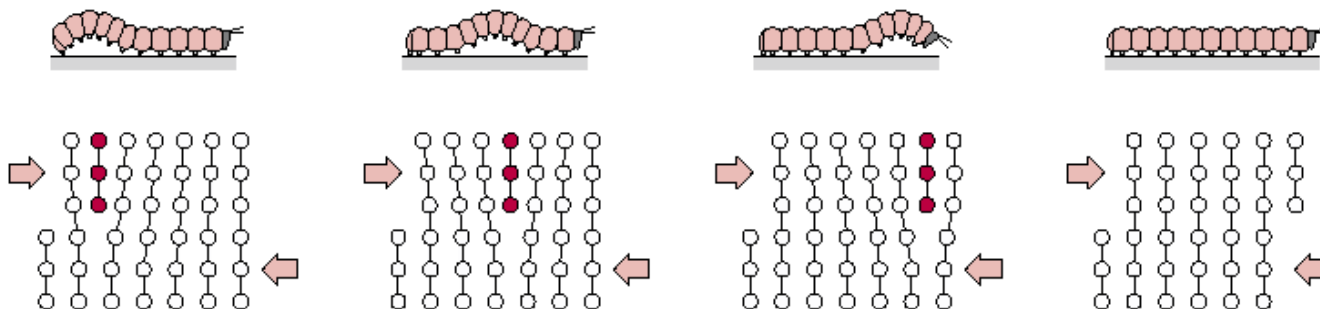
- Envolve um **semi-plano atômico extra**.
- O vector de Burgers é perpendicular à direção da linha da deslocação
- Envolve zonas de tração e compressão



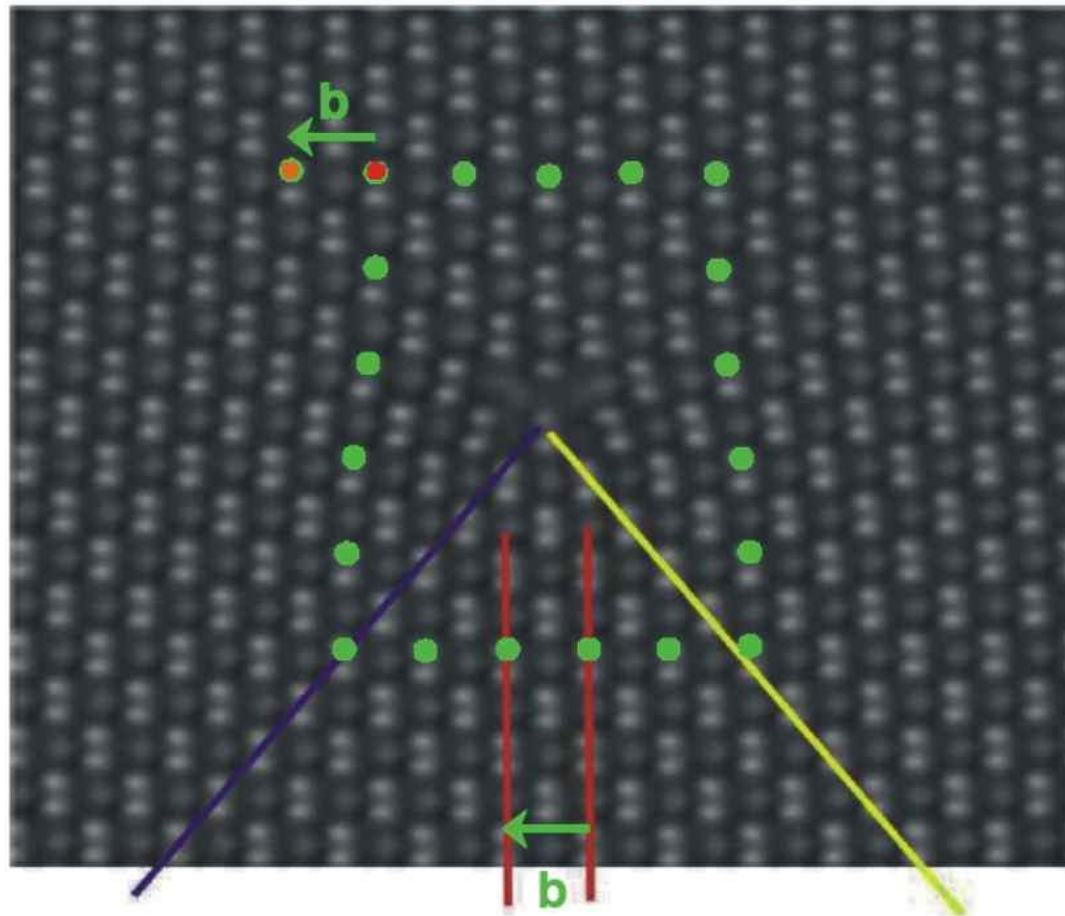
Movimento de uma deslocação cunha



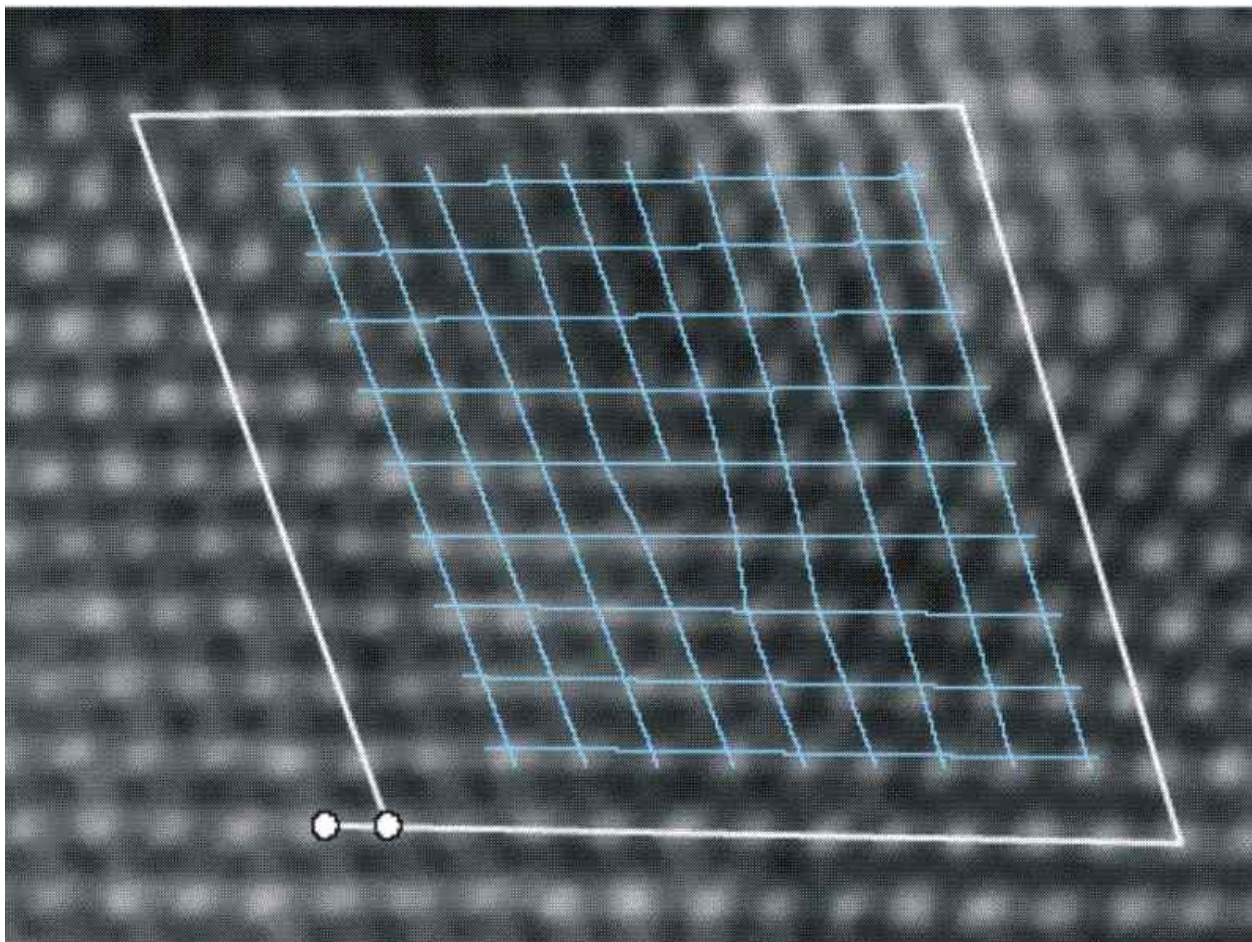
Movimento de uma deslocação cunha



Observação de deslocações por HRTEM

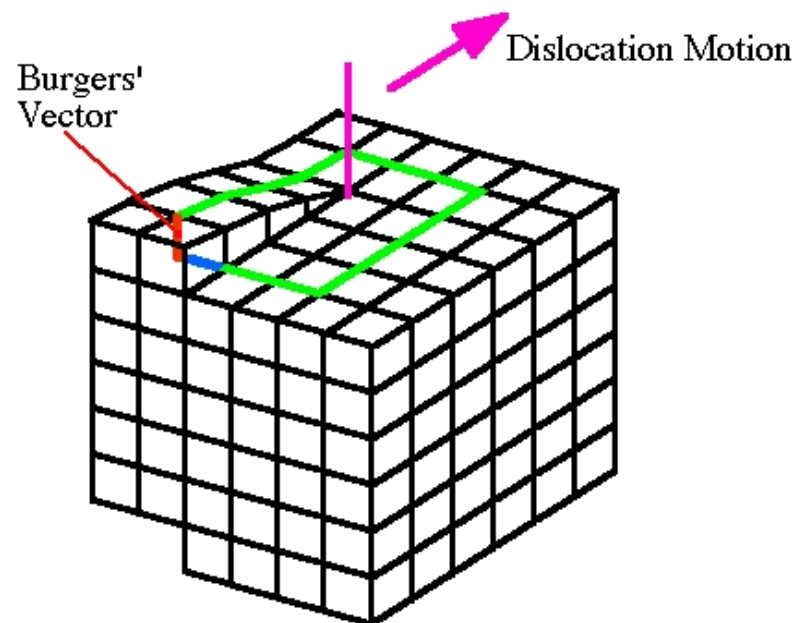


Observação de deslocações por HRTEM

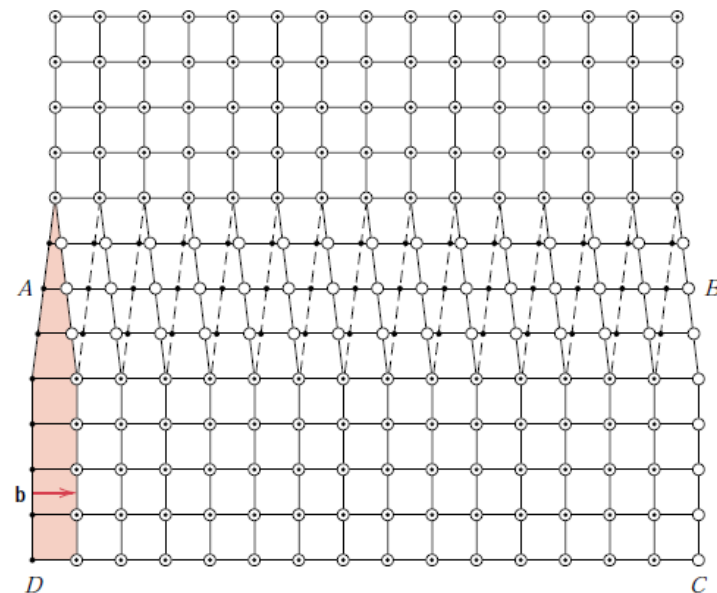
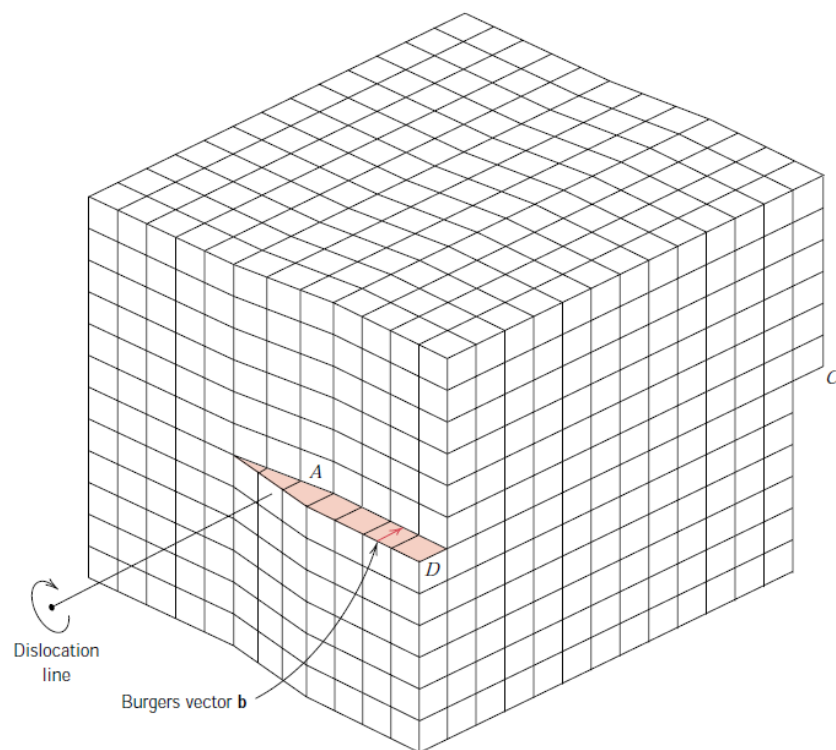


DESLOCAÇÃO EM PARAFUSO

- Produz distorção na rede
- O vector de Burgers é paralelo à direcção da linha de deslocação



DESLOCAÇÃO EM PARAFUSO

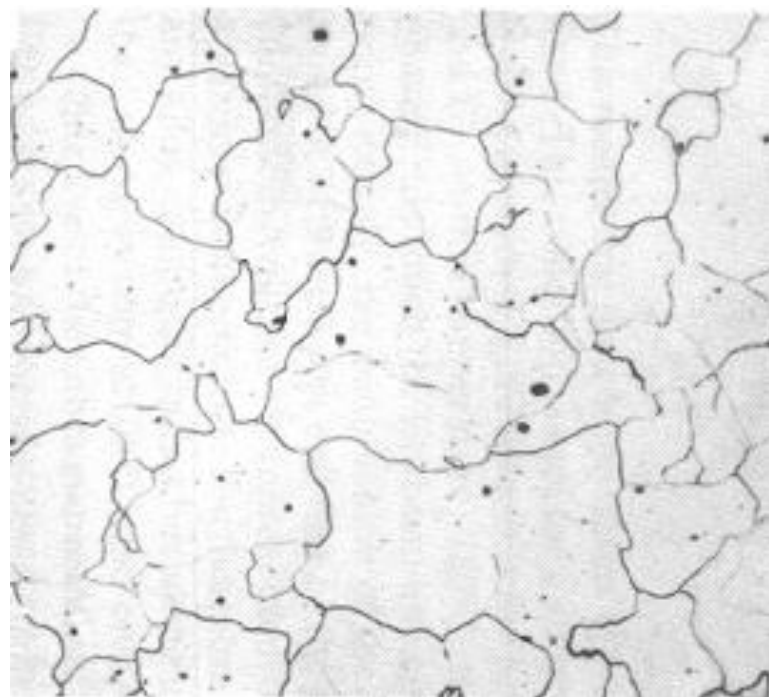


Defeitos Bidimensionais

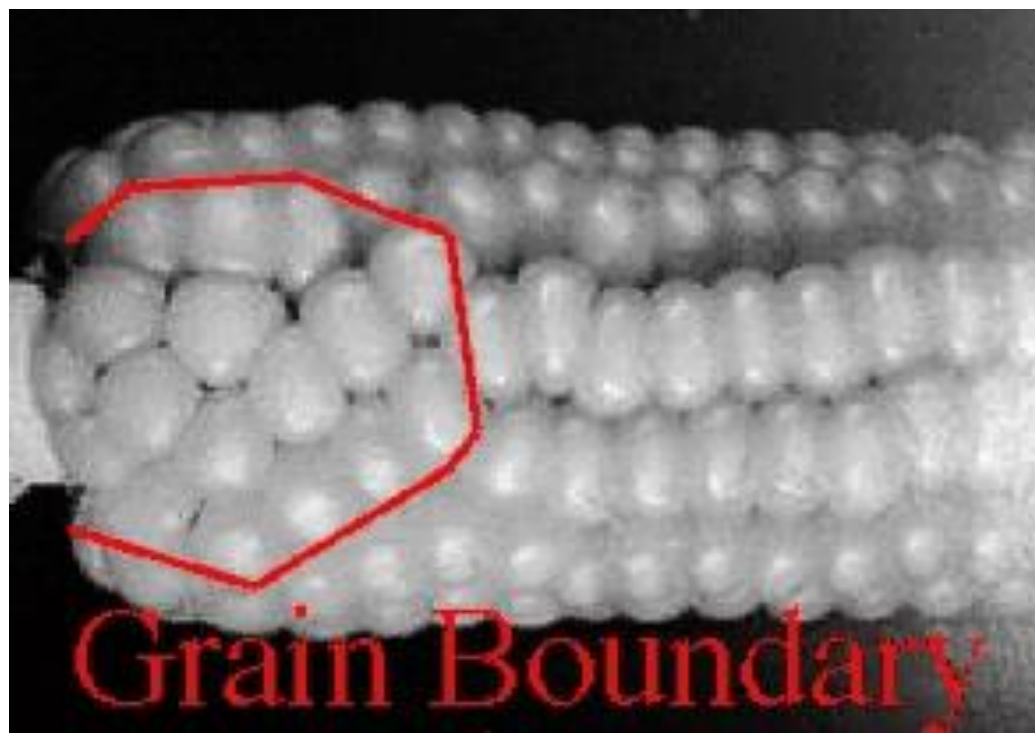
- **Defeitos interfaciais** - envolvem fronteiras (2D) e normalmente separam regiões de diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas
 - Superfície externa
 - Limite de grão
 - Fronteira entre fases
 - Maclas ou Geminação
 - Defeitos de empacotamento

LIMITES DE GRÃO

- empacotamento (arranjo atômico) menos eficiente.
- energia mais elevada.
- Favorecimento da nucleação de novas fases (segregação).
- Favorecimento da difusão.
- *O limite de grão dificulta o movimento das deslocações.*



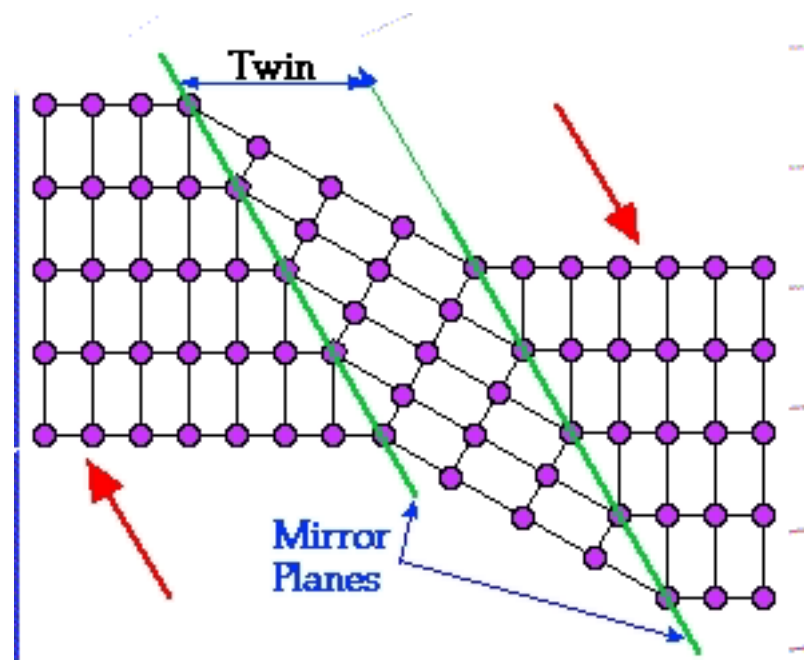
A passagem de uma deslocação através do limite de grão requer energia



***O limite de grão limita o movimento das deslocações pois constitui um obstáculo para a passagem da mesma,
LOGO QUANTO MENOR O TAMANHO DE GRÃO
..... A RESISTÊNCIA DO MATERIAL***

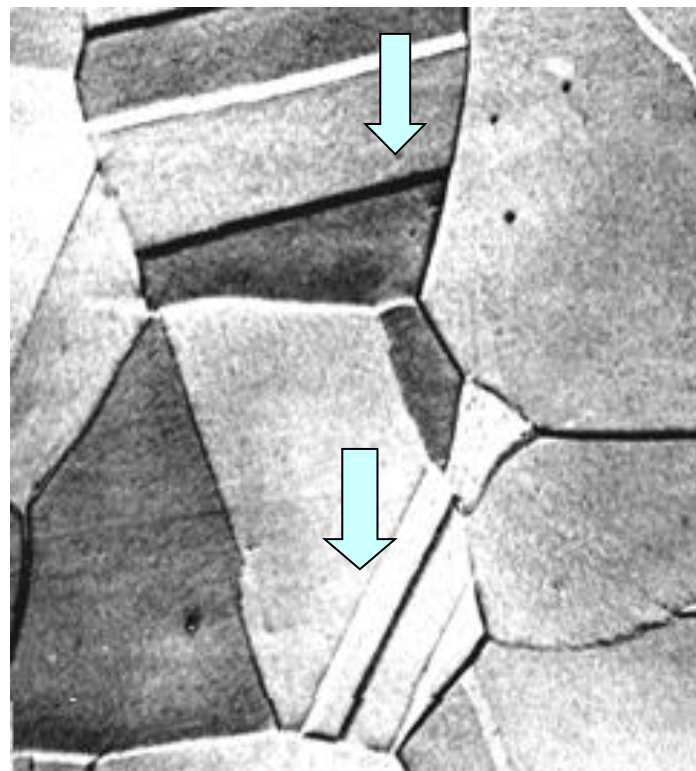
MACLAS OU GEMINAÇÃO

- É um tipo especial de limite de grão
- Os átomos de um lado do limite são imagens especulares dos átomos do outro lado do contorno
- A macla ocorre num plano definido e numa direção específica, dependendo da estrutura cristalina




ORIGEM DAS MACLAS


- **O seu aparecimento está geralmente associado a:**
 - tensões térmicas e mecânicas
 - impurezas




Defeitos Volumétricos

- São introduzidos no processamento do material e/ou na fabricação do componente.

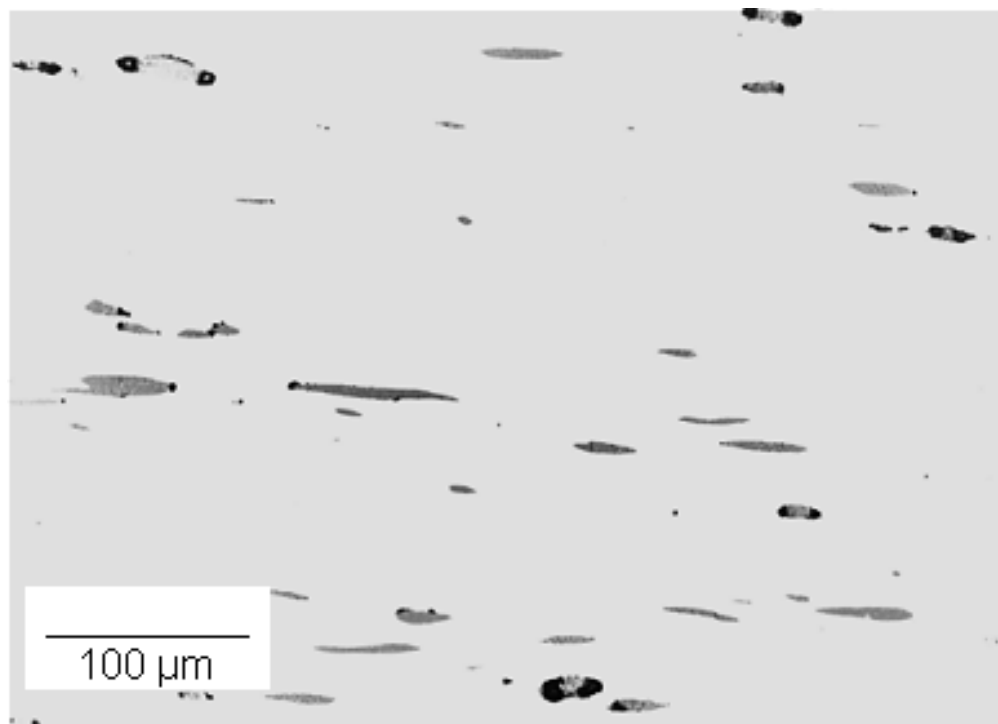
- **Inclusões**  Impurezas estranhas

- **Precipitados**  são aglomerados de partículas cuja composição difere da matriz

- **Fases**  formam-se devido à presença de impurezas ou elementos de liga (ocorrem quando o limite de solubilidade é ultrapassado)

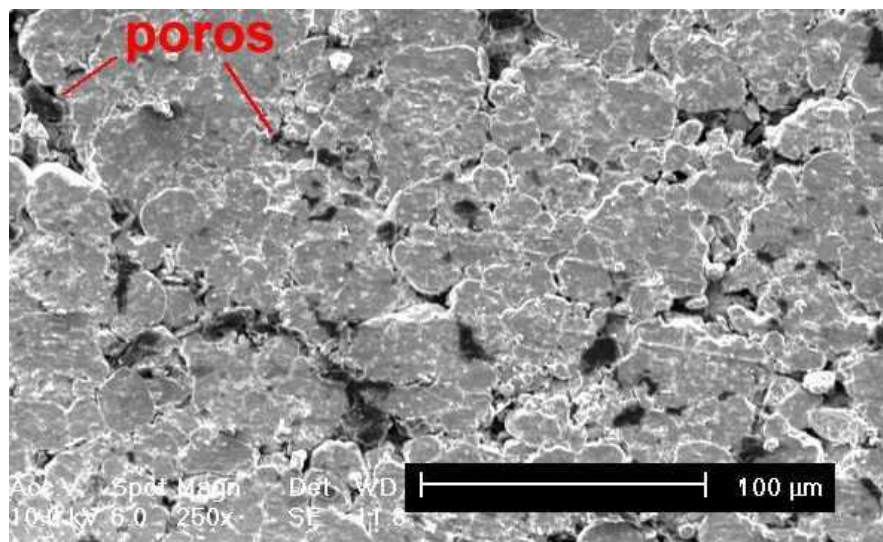
- **Porosidade**  devido a presença ou formação de gases

Inclusões

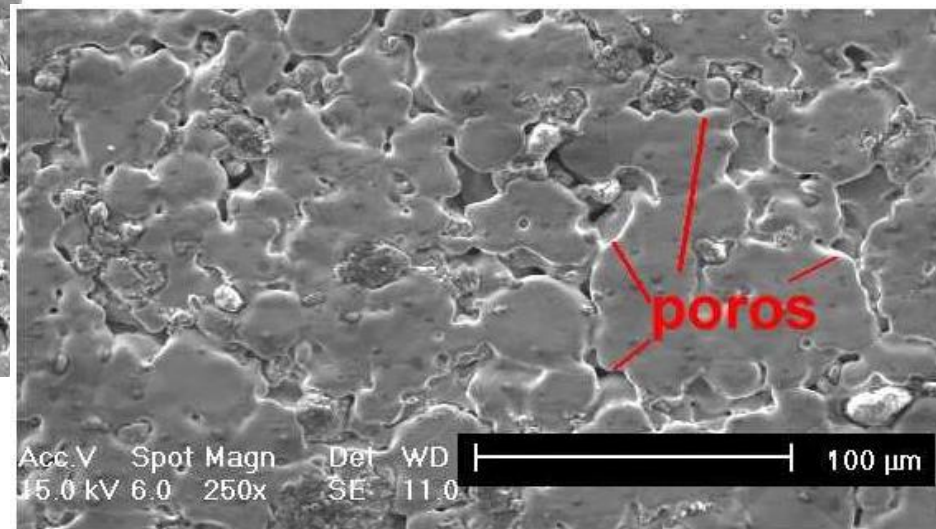


**INCLUSÕES DE ÓXIDO DE COBRE (Cu_2O) EM COBRE DE ALTA PUREZA (99,26%)
LAMINADO A FRIO E RECOZIDO A 800° C.**

Porosidade

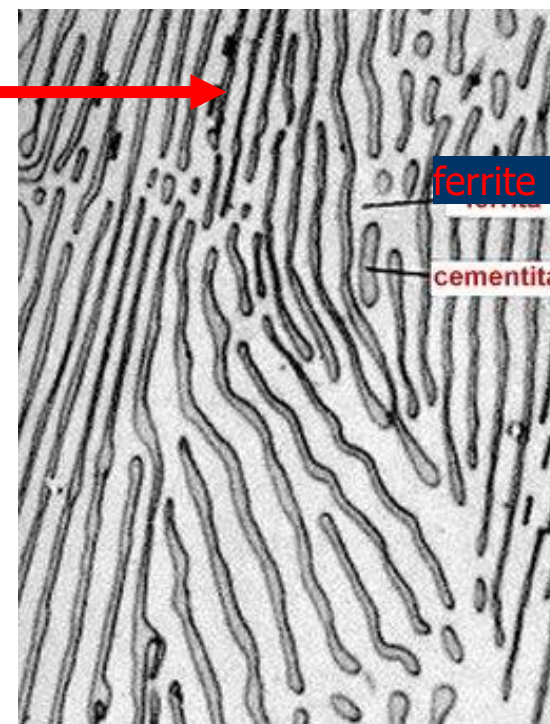
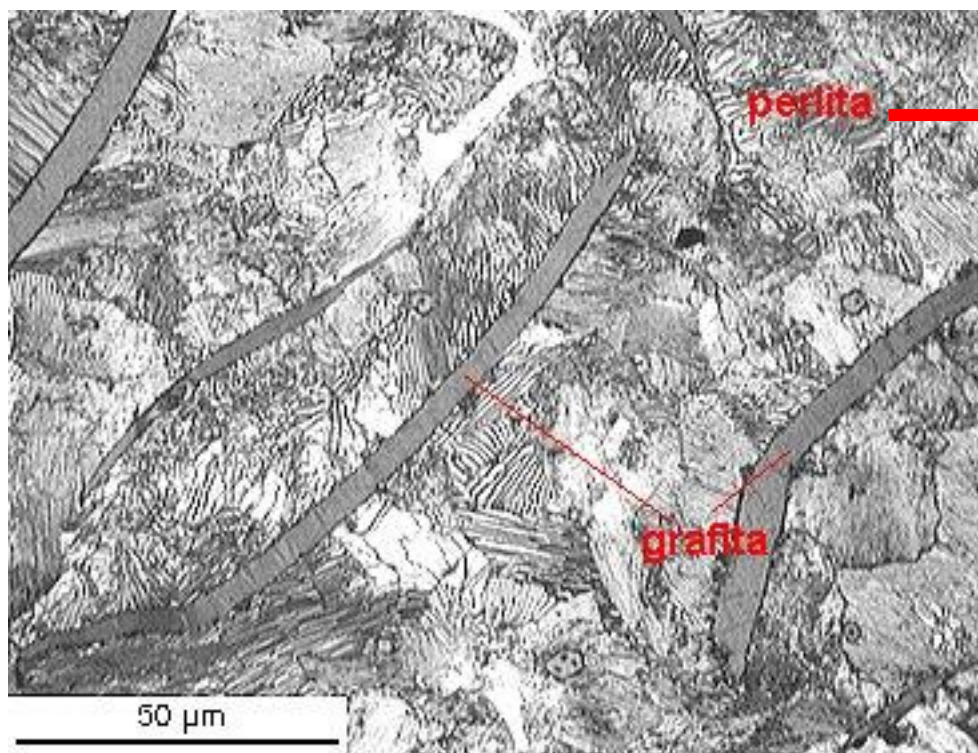


**compactação pó de ferro
(550 MPa)**



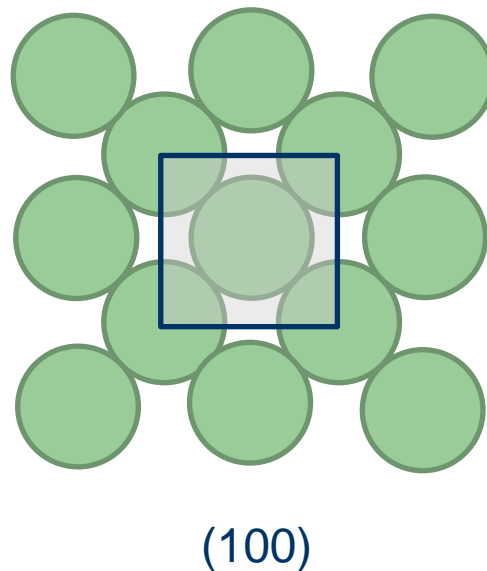
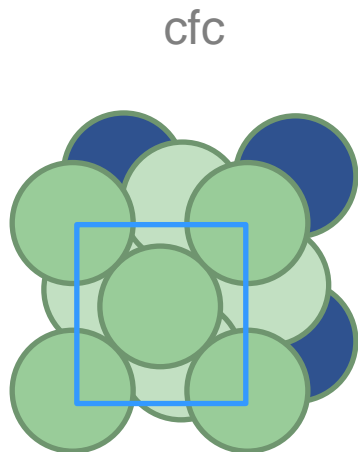
**após sinterização (1150°C, 120min,
atmosfera de hidrogénio)**

Precipitados e fases

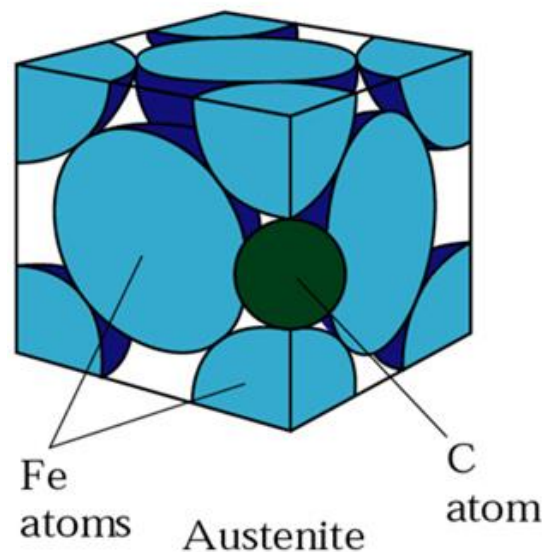


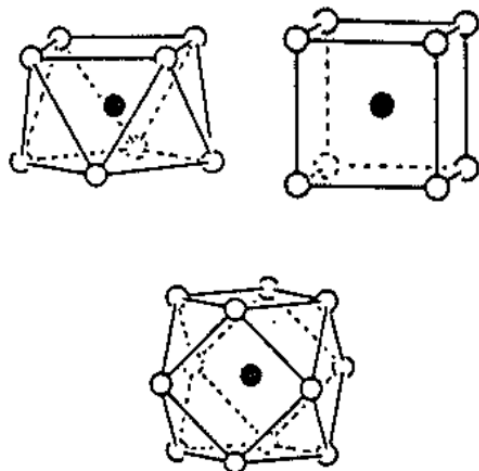
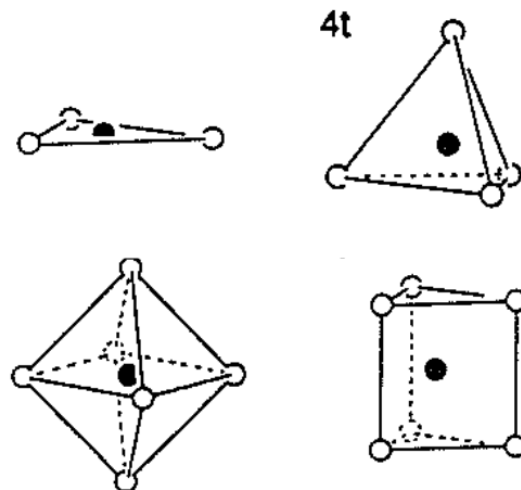
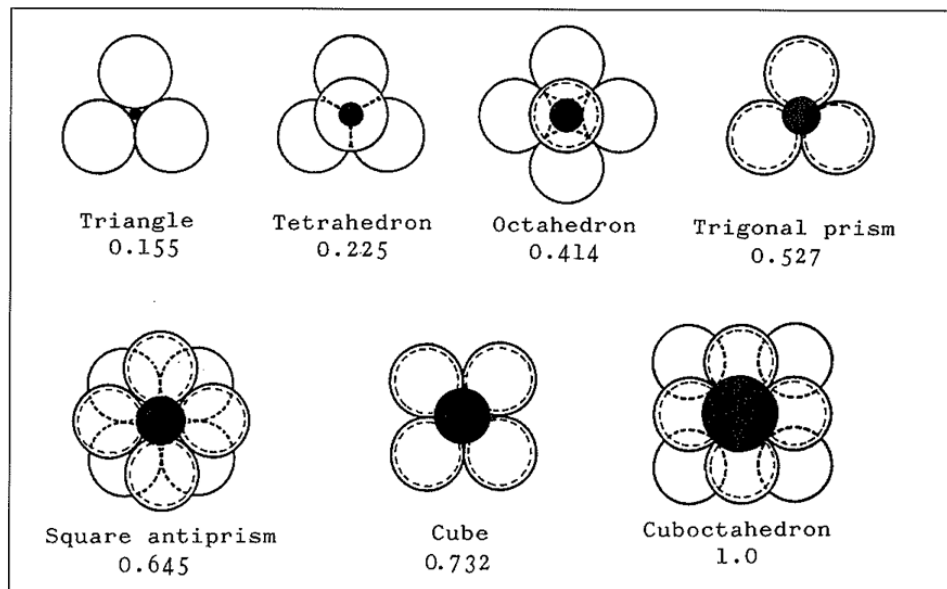
Microestrutura composta por lamelas de grafite sobre uma matriz perlítica. Cada grão de perlite, por sua vez, é constituído por lamelas alternadas de duas fases: ferrite (ou ferro- α) e cementite (ou carboneto de ferro).

Num cristal com mais de um componente, os outros componentes tendem a acomodar-se nos espaços intercristalinos (**interstícios**) disponíveis na rede.



Exemplo, ligas Fe-C:

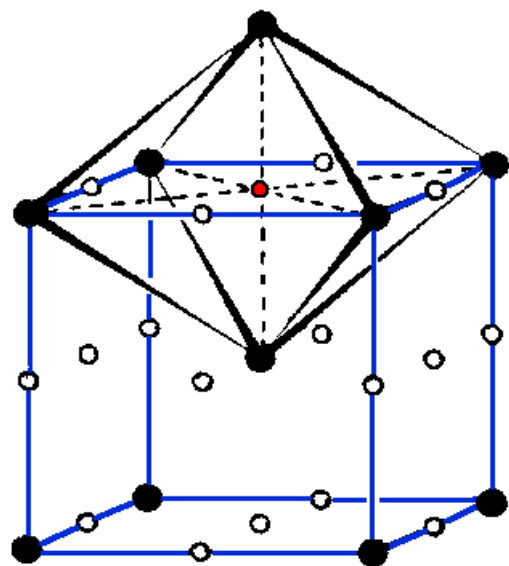
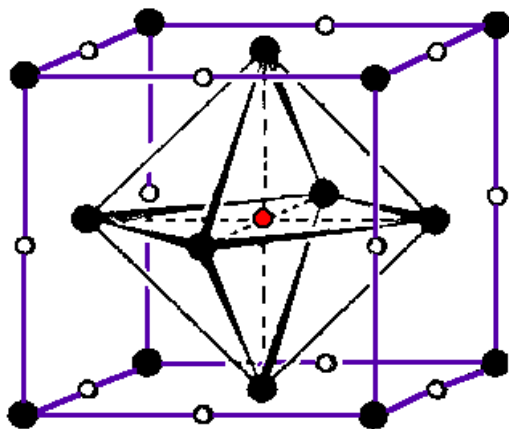




<u>Radius Ratio</u>	<u>Coordination Number</u>	<u>Configuration</u>
0.15-0.22	3	Triangular
0.22-0.41	4	Tetrahedral
0.41-0.57	6	Octahedral
0.57-0.73	6	Trigonal prismatic
0.73-1	8	Cubic
1	12	Cuboctahedral

Interstícios
octaédricos

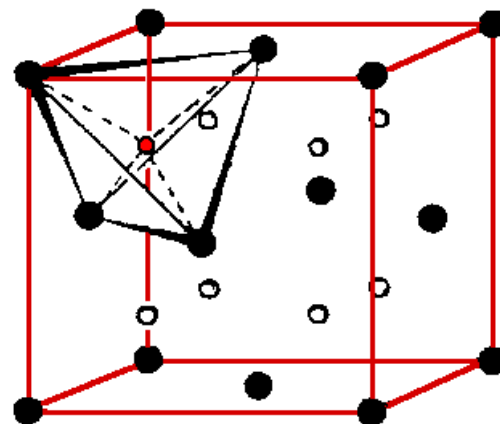
Número de
coordenação **6**



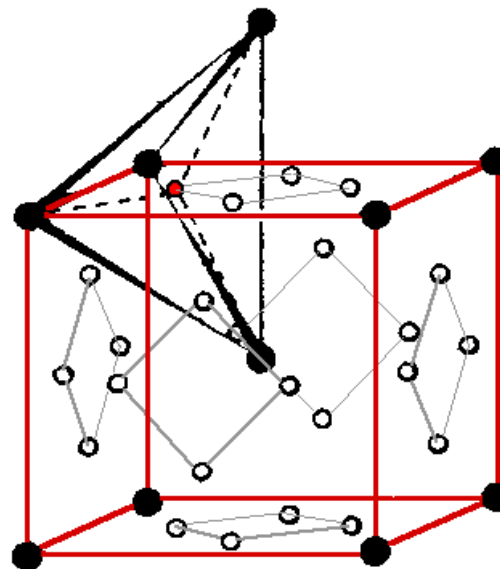
CFC

Interstícios
tetraédricos

Número de
coordenação **4**

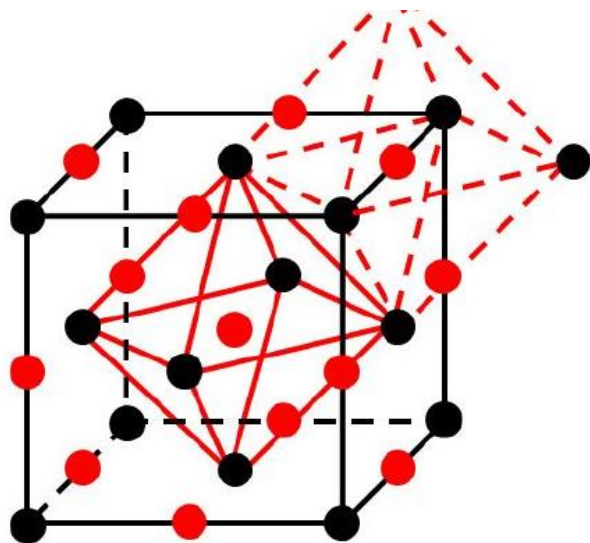
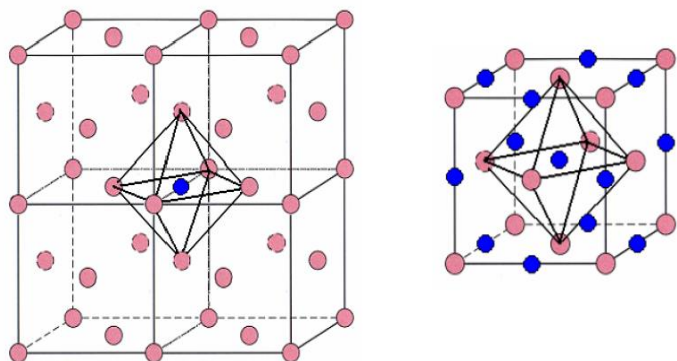


CCC



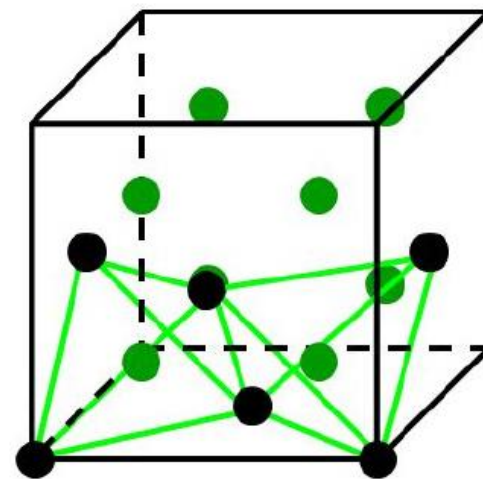
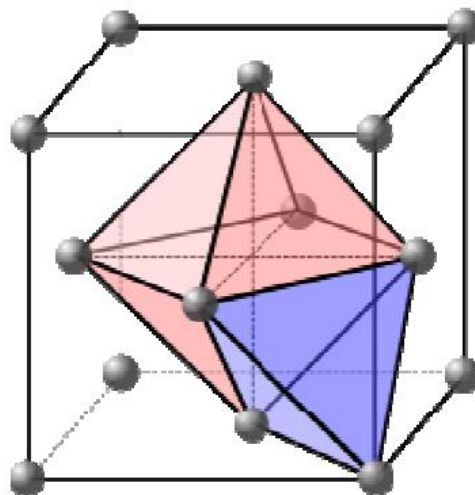
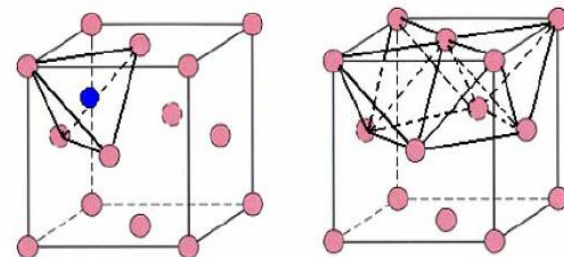
Estrutura CFC

Interstícios octaédricos



Octahedral sites: 4

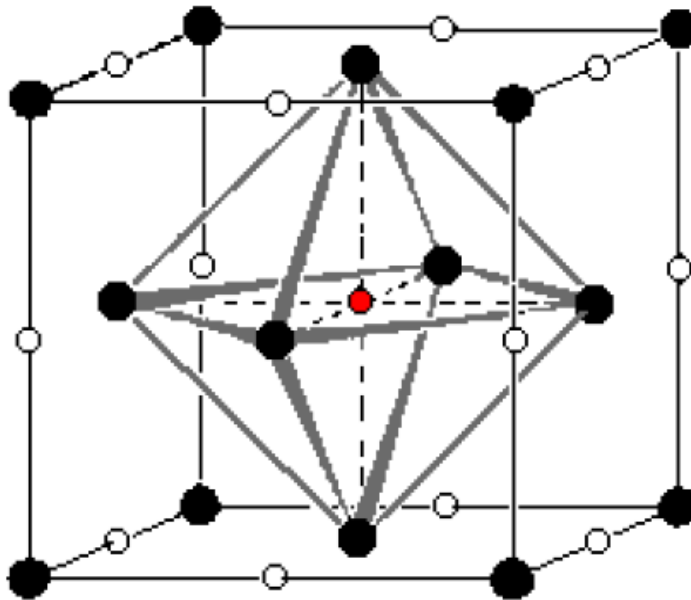
Interstícios tetraédricos



Tetrahedral sites: 8

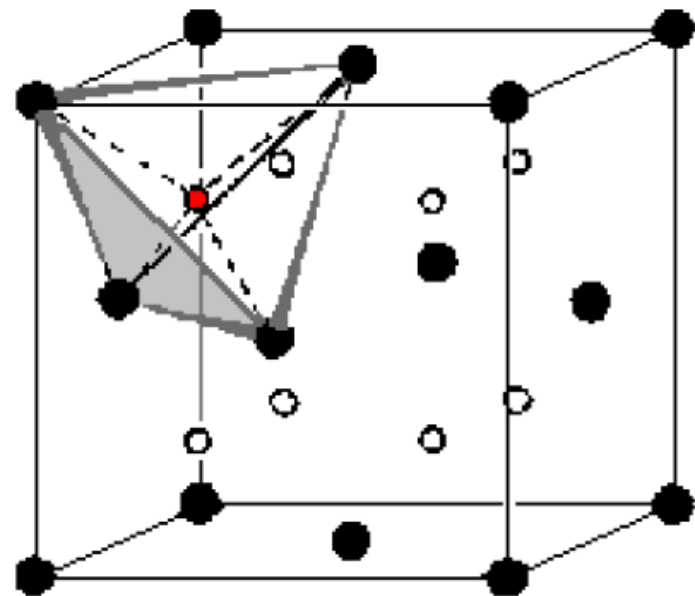
Posições intersticiais (CFC)

$$(r_i/R)_{\text{oct.}} = 0,414$$



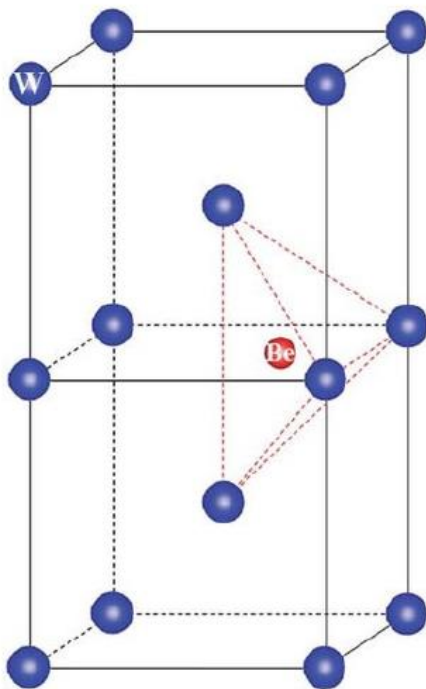
octaédricas
($12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$)

$$(r_i/R)_{\text{tet.}} = 0,225$$

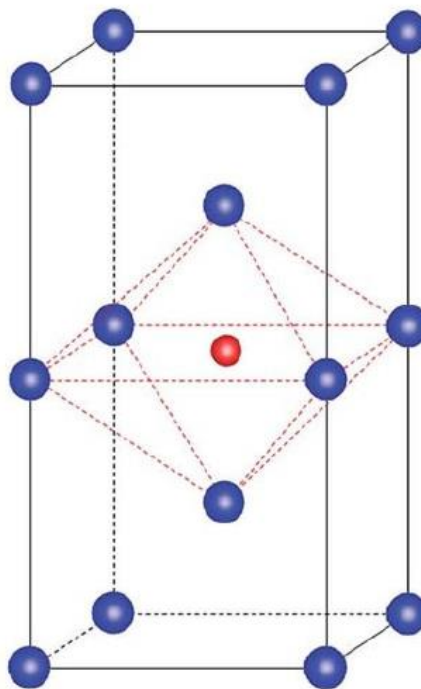


tetraédricas (8)

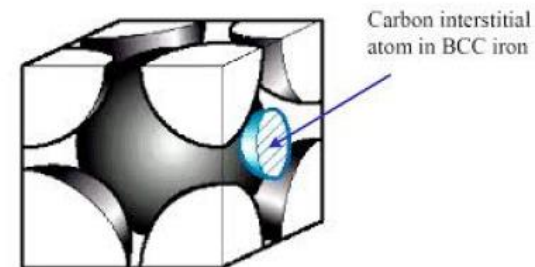
Posições intersticiais (CCC)



(a)

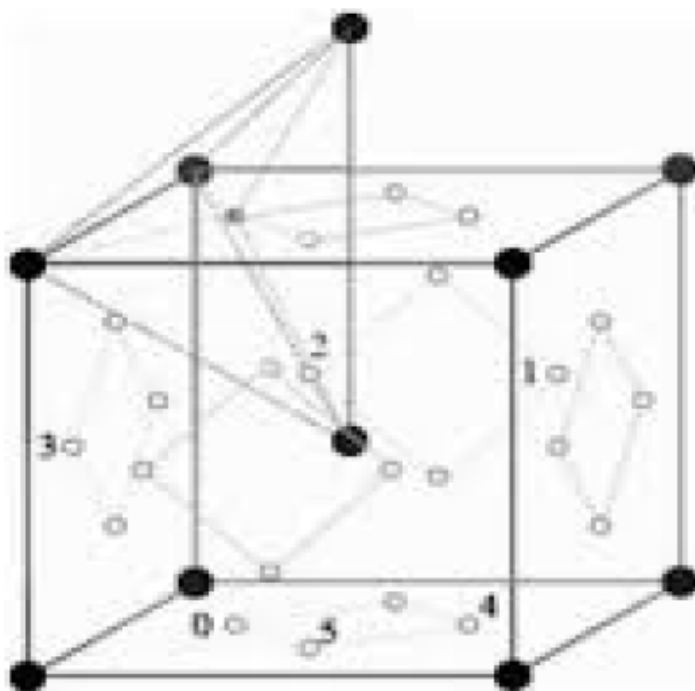


(b)



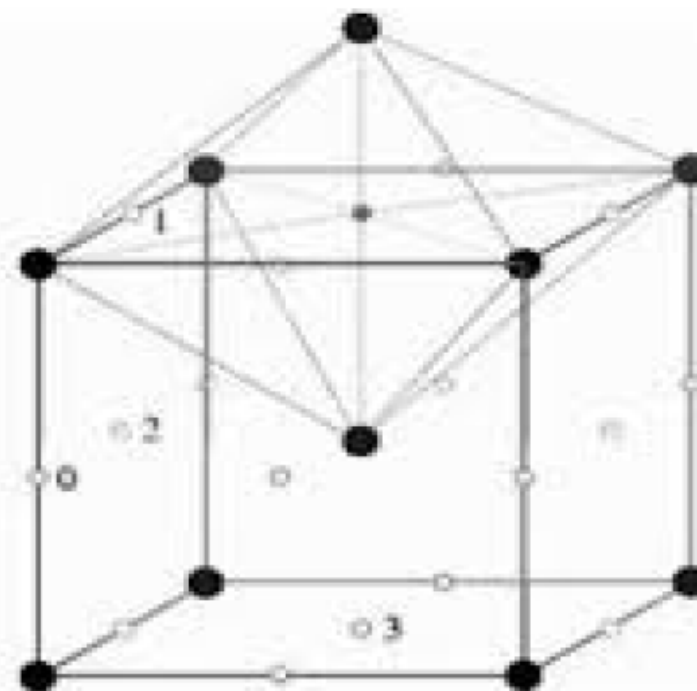
Posições intersticiais (CCC)

$$(r_i/R)_{\text{tet.}} = 0,291$$

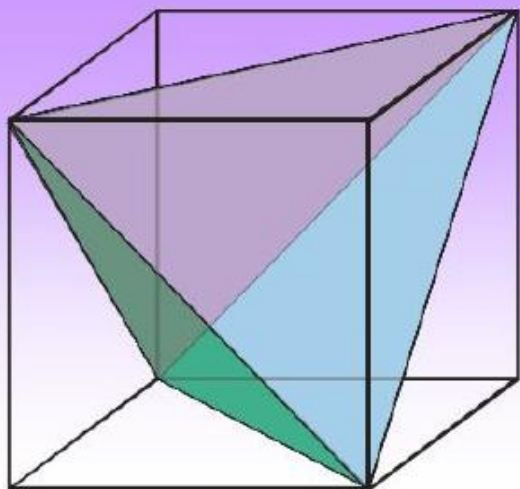


tetraédricas
($24 \cdot 1/2 = 12$)

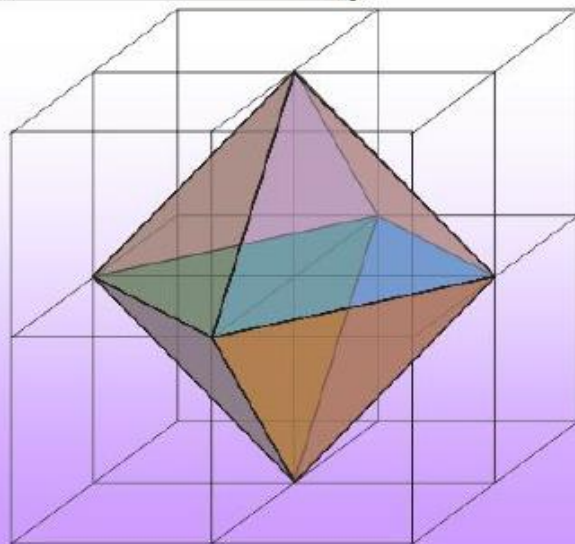
$$(r_i/R)_{\text{oct.}} = 0,155$$



octaédricas
($12 \cdot 1/4 + 6 \cdot 1/2 = 6$)



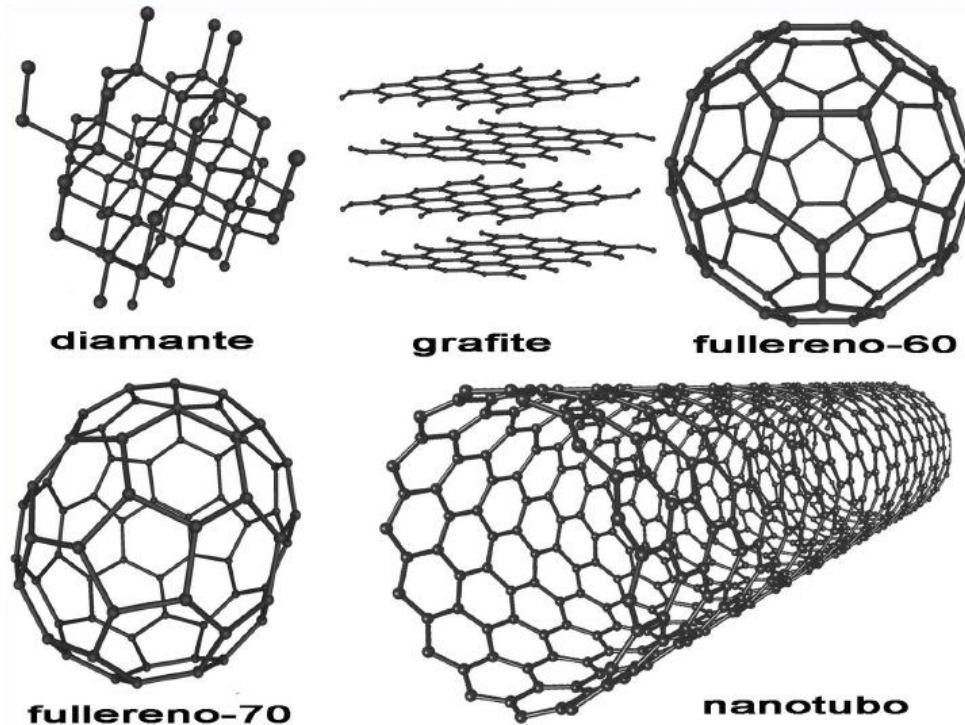
Tetrahedron inscribed inside a cube
with bounding planes belonging to the
 $\{111\}$ family



8 planes of $\{111\}$ family forming a
regular octahedron

Polimorfismo- no estado sólido um material exhibe mais do que uma estrutura cristalina.

Exemplo: Sílica (SiO_2) como quartzo, cristobalite e tridimite, e
Carbono como diamante, grafite, fulereno ou nanotubos



A estrutura cristalina de equilíbrio depende da temperatura e da pressão

Alotropia

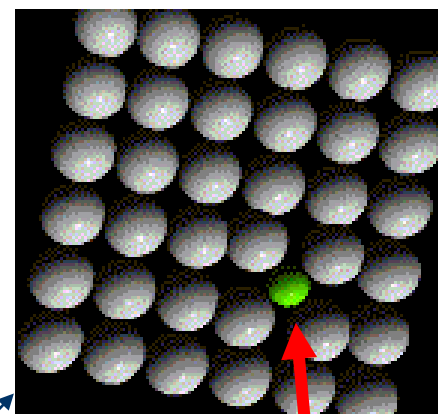
FERRO PURO

FERRO α = FERRITE (CCC; $<912\text{ }^{\circ}\text{C}$)

FERRO γ = AUSTENITE (CFC; $>912\text{ }^{\circ}\text{C}$, $<1394\text{ }^{\circ}\text{C}$)

FERRO δ = FERRITE δ (CCC; $>1394\text{ }^{\circ}\text{C}$, $<1534\text{ }^{\circ}\text{C}$)

TF= $1534\text{ }^{\circ}\text{C}$

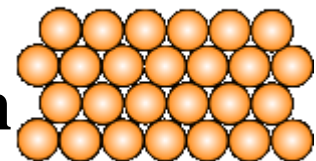


CARBONO

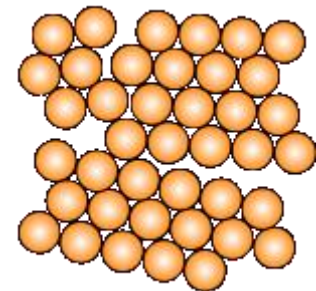
Nas ligas ferrosas as fases α , γ e δ FORMAM
soluções sólidas com carbono intersticial

Monocrystal e Policrystal

Monocrystal: Material com apenas uma orientação cristalina, ou seja, que contém apenas um grão ou cristal



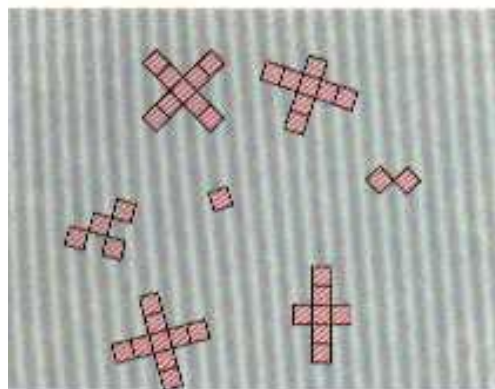
Policrystal: Material com mais de uma orientação cristalina, ou seja, que contém vários grãos ou cristais



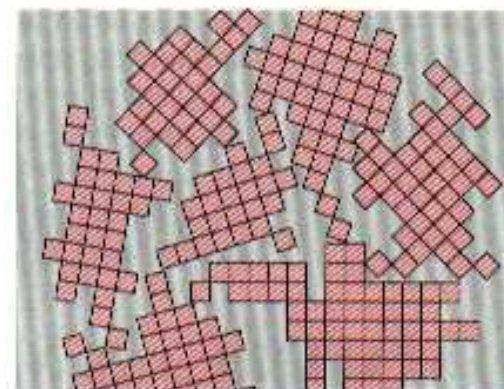
FORMAÇÃO DOS GRÃOS

A forma do grão é controlada:

- pela presença dos grãos vizinhos



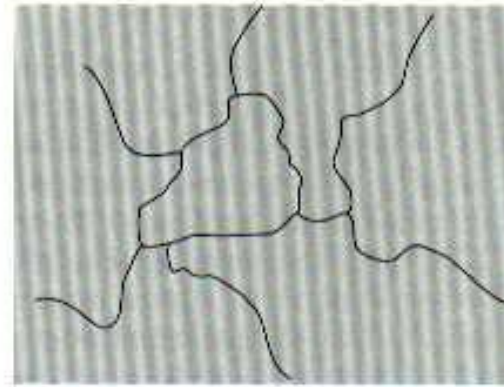
(a)



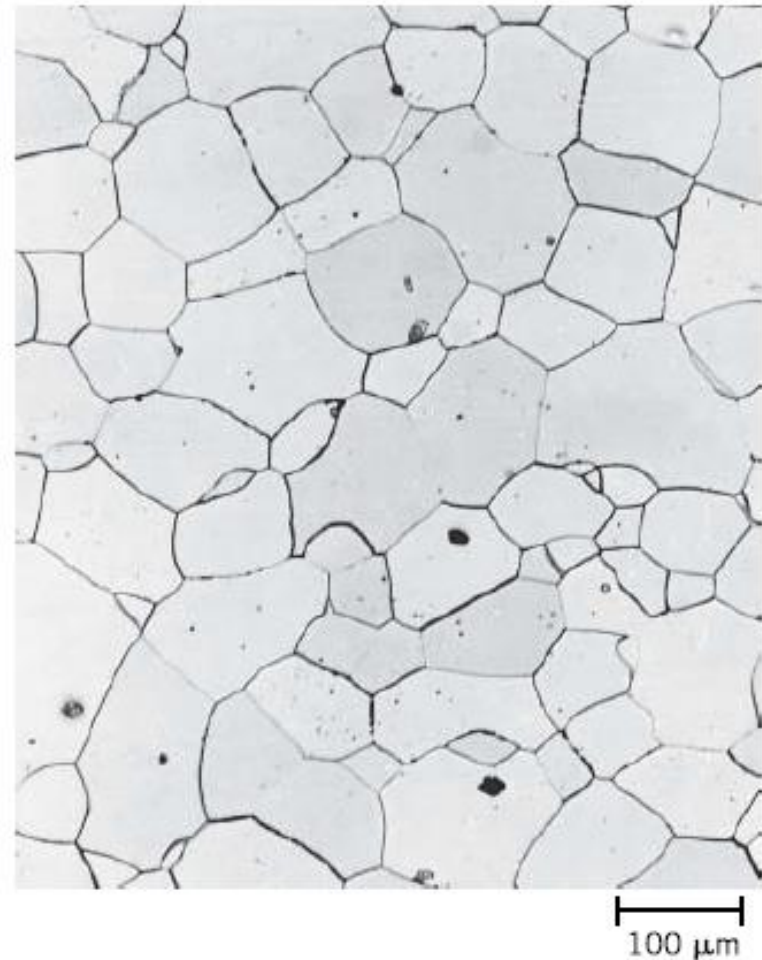
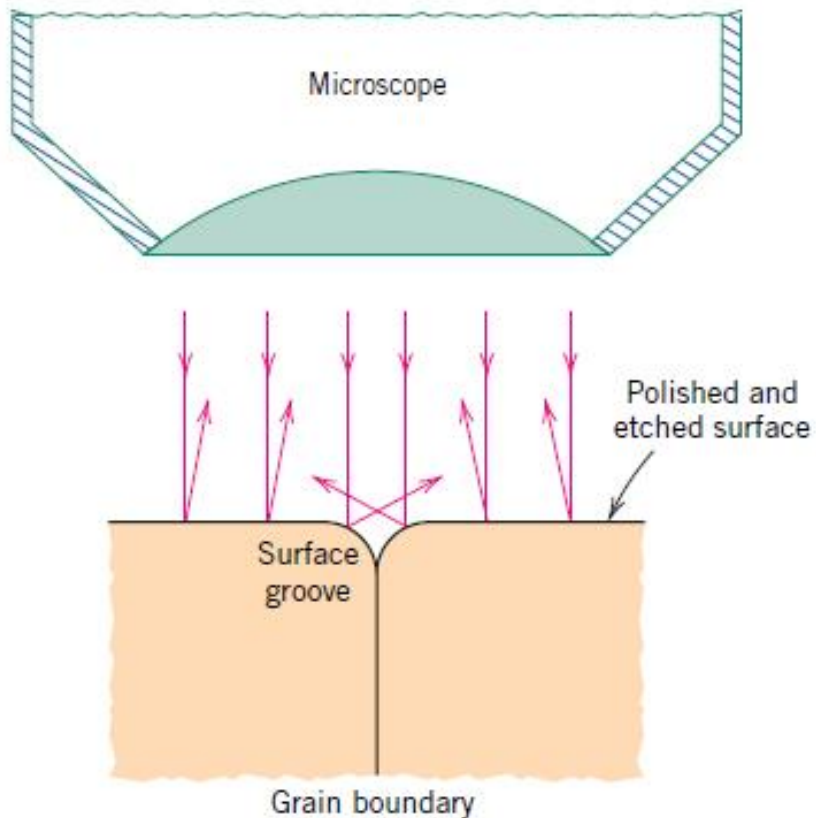
(b)

O tamanho de grão é controlado

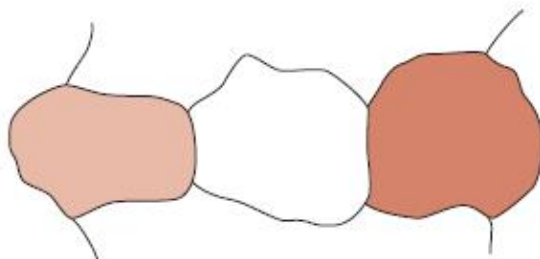
- Composição
- Velocidade de cristalização ou solidificação



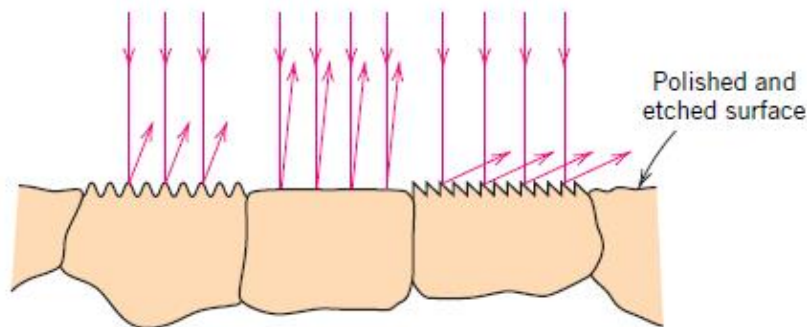
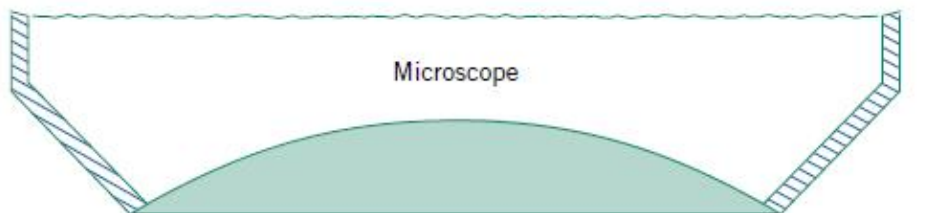
GRÃOS VISTOS NO MICROSCÓPIO ÓPTICO



GRÃOS VISTOS NO MICROSCÓPIO ÓPTICO



(a)



(b)

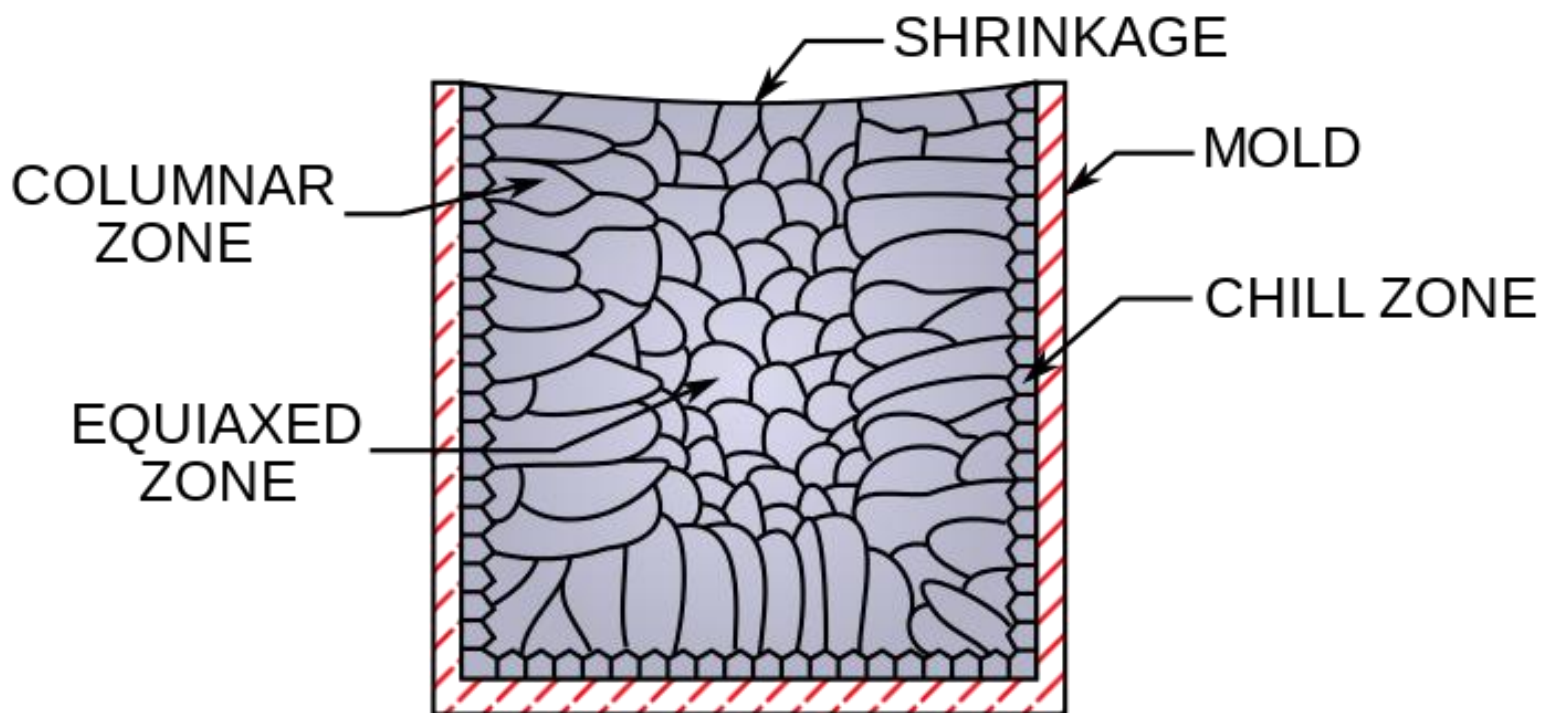


200 μm

(c)

Photomicrograph courtesy of J. E. Burke, General Electric Co.

Secção transversal de uma estrutura de solidificação de um metal, produzida utilizando um molde frio



LINGOTE DE ALUMÍNIO POLICRISTALINO

