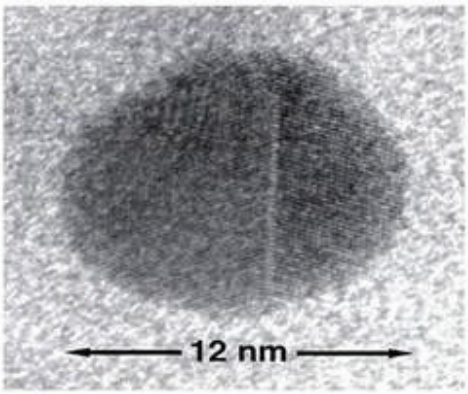
Capítulo 4 Defeitos do cristal e estrutura não-cristalina – imperfeição

4.1 A solução sólida – imperfeição química
4.2 Defeitos pontuais – imperfeições de dimensão zero
4.3 Defeitos lineares ou discordâncias – imperfeições unidimensionais
4.4 Defeitos planares – imperfeições bidimensionais
4.5 Sólidos não-cristalinos – imperfeições tridimensionais
4.6 Microscopia



Assim como na fotografia de abertura do Capítulo 3, esta micrografia eletrônica de transmissão oferece uma imagem em resolução atômica de um composto cristalino (ou seja, um pequeno cristal de seleneto de zinco embutido em uma matriz de vidro). Examinando os planos individuais da rede cristalina no ZnSe, podemos ver a imagem clara de um contorno gêmeo vertical (mostrado esquematicamente na Figura 4.15). Esse 'ponto quântico' do ZnSe é a base do laser azul. (Cortesia da V. J. Leppert e S. H. Risbud, Universidade da Califórnia, Davis, e M. J. Fendorf, National Center for Electron Microscopy, Berkeley, CA.)

No Capítulo 3, examinamos uma grande variedade de estruturas em escala atômica, características de materiais importantes da engenharia. O Capítulo 3 lidou apenas com estruturas cristalinas perfeitamente repetitivas, sua principal limitação. Como você deve ter descoberto muito antes desse primeiro curso sobre materiais da engenharia, nada em nosso mundo é tão perfeito. Não existe um material cristalino que não tenha pelo menos algumas falhas estruturais. Neste capítulo, estudaremos sistematicamente essas imperfeições.

Nossa primeira consideração é que nenhum material pode ser preparado sem algum grau de impureza química. Os átomos ou íons de impureza na *solução sólida* resultante servem para alterar a regularidade estrutural do material idealmente puro.

Independentemente das impurezas, existem diversas imperfeições estruturais que representam uma perda da perfeição cristalina. O tipo mais simples de imperfeição é o *defeito pontual*, como um átomo faltando (lacuna ou vacância). Esse tipo de defeito é o resultado inevitável da vibração térmica normal dos átomos em qualquer sólido em uma temperatura acima do zero absoluto. Defeitos lineares, ou *discordâncias*, seguem um caminho longo e, às vezes, complexo através da estrutura cristalina. *Defeitos planares* representam o limite entre uma região cristalina quase perfeita e seus arredores. Alguns materiais não possuem nenhuma ordem cristalina. O vidro de janela comum é um *sólido não-cristalino* desse tipo.

Concluímos este capítulo com uma rápida introdução à microscopia, um conjunto de ferramentas poderosas para inspecionar a ordem ou desordem estrutural.

Companion Website

Aqueles interessados na exploração dos assuntos intrigantes dos quasi-cristais e fractais podem ler o capítulo sobre tópicos estruturais avançados no site de apoio do livro.

4.1 A solução sólida – imperfeição química

Não é possível evitar a contaminação de materiais práticos. Até mesmo produtos semicondutores de alta pureza possuem algum nível mensurável de átomos de impureza. Muitos materiais da engenharia contêm quantidades significativas de vários componentes diferentes, como as ligas metálicas comerciais. Como resultado, todos os materiais com os quais o engenheiro lida diariamente são, na realidade, **soluções sólidas**. A princípio, o conceito de uma solução sólida pode ser difícil de entender. Na verdade, ele é essencialmente equivalente à solução líquida familiar, como o sistema água–álcool mostrado na Figura 4.1. A solubilidade total do álcool na água é o resultado da mistura molecular completa. Um resultado semelhante é visto na Figura 4.2, que mostra uma solução sólida de átomos de cobre e níquel compartilhando a estrutura cristalina cfc. O níquel atua como um **soluto** dissolvendo no **solvente** cobre. Essa configuração, em particular, é conhecida como **solução sólida substitucional**, pois os átomos de níquel estão substituindo os átomos de cobre nos sítios atômicos cfc. Essa configuração ocorre quando os átomos não diferem muito em tamanho. O sistema água–álcool mostrado na Figura 4.1 representa dois

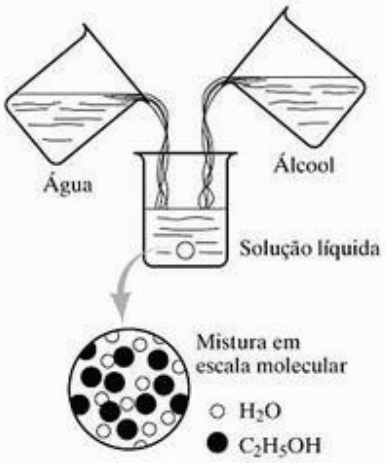


Figura 4.1 Formando uma solução líquida de água e álcool. A mistura ocorre em escala molecular.

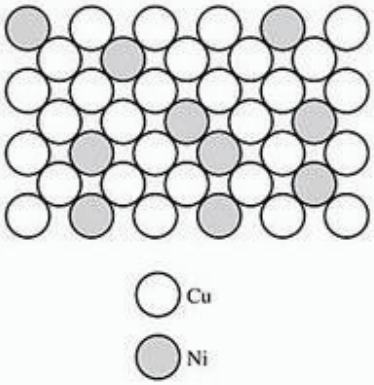


Figura 4.2 Solução sólida de níquel no cobre mostrada ao longo de um plano (100). Essa é uma solução sólida *substitucional* com os átomos de níquel substituindo os átomos de cobre nos sítios cfc.

líquidos completamente solúveis entre si em todas as proporções. Para ocorrer essa mistura completa nas soluções de sólidos metálicos, os dois metais precisam ser muito semelhantes, conforme definido pelas **regras de Hume-Rothery***:

1. Menos de cerca de 15% de diferença nos raios atômicos;
2. A mesma estrutura cristalina;
3. Eletronegatividades semelhantes (a capacidade de o átomo atrair um elétron);
4. A mesma valência.

Se uma ou mais das regras de Hume-Rothery forem violadas, somente uma solubilidade parcial será possível. Por exemplo, menos de 2%at (porcentagem atômica) de silício é solúvel em alumínio. Um exame dos apêndices 1 e 2 mostra que Al e Si violam as regras 1, 2 e 4. Considerando a regra 3, a Figura 2.21 mostra que as eletronegatividades do Al e do Si são muito diferentes, apesar de suas posições adjacentes na tabela periódica.

A Figura 4.2 mostra uma **solução sólida aleatória**. Ao contrário, alguns sistemas formam **soluções sólidas ordenadas**. Um bom exemplo é a liga $AuCu_3$, mostrada na Figura 4.3. Em altas temperaturas (acima de 390 °C), a agitação térmica mantém uma distribuição aleatória dos átomos de Au e Cu entre os sítios cfc. Abaixo de aproximadamente 390 °C, os átomos de Cu ocupam preferencialmente as posições nos centros das faces e os átomos de Au ocupam preferencialmente as posições nos vértices da célula unitária. A ordenação pode produzir uma nova estrutura cristalina semelhante a algumas das estruturas de compostos cerâmicos. Para o $AuCu_3$ em baixas temperaturas, a estrutura tipo composto é baseada em uma rede de Bravais cúbica simples.

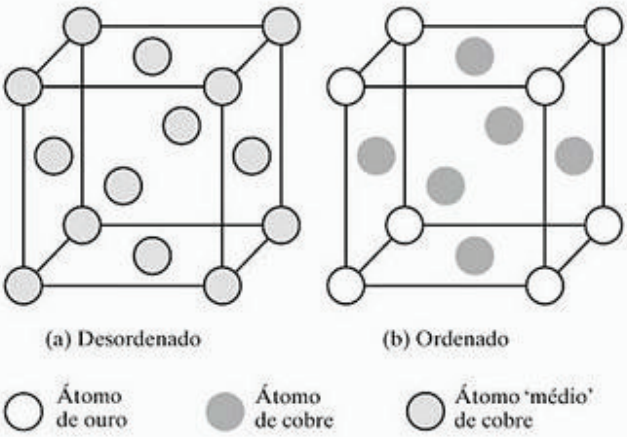


Figura 4.3 Ordenação da solução sólida no sistema da liga de $AuCu_3$. (a) Acima de ~ 390 °C, existe uma distribuição aleatória dos átomos de Au e Cu entre os sítios cfc. (b) Abaixo de ~ 390 °C, os átomos de Au ocupam preferencialmente as posições nos vértices da célula unitária, gerando uma rede de Bravais cúbica simples. (De B. D. Cullity e S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.)

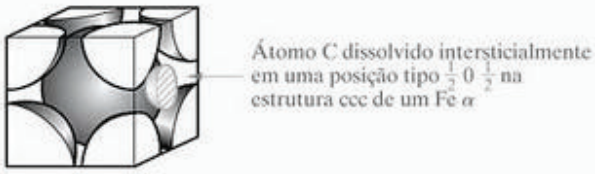


Figura 4.4 Solução sólida intersticial do carbono no ferro α. O átomo de carbono é pequeno o suficiente para caber com alguma tensão no interstício (ou abertura) entre átomos adjacentes de Fe nessa estrutura importante para a indústria do aço. [Essa estrutura de célula unitária pode ser comparada com a que aparece na Figura 3.4b.]

* William Hume-Rothery (1899–1968), metalúrgico britânico, fez grandes contribuições à metalurgia teórica e experimental, além da educação metalúrgica. Suas regras empíricas da formação da solução sólida foram um guia prático para o projeto de ligas por mais de 50 anos.

Quando os tamanhos atômicos diferem muito, a substituição do átomo menor em um sítio da estrutura cristalina pode ser energeticamente instável. Nesse caso, ela é mais estável para um átomo menor simplesmente para caber em um dos espaços, ou interstícios, entre átomos adjacentes na estrutura cristalina. Essa **solução sólida intersticial** é exibida na Figura 4.4, que mostra o carbono dissolvido intersticialmente no Fe α. Essa solução intersticial é uma fase dominante nos aços. Embora mais estável que uma configuração substitucional de átomos de C nos sítios da rede do Fe, a estrutura intersticial da Figura 4.4 produz uma considerável tensão localmente à estrutura cristalina do Fe α, e menos de 0,1% de C é solúvel no Fe α.

Até este ponto, vimos a formação de soluções sólidas em que um solvente de metal puro ou semicondutor dissolve alguns átomos do soluto de forma substitucional ou intersticial. Os princípios da formação da solução sólida substitucional nesses sistemas elementares também se aplica aos compostos. Por exemplo, a Figura 4.5 mostra uma solução sólida aleatória, substitucional, de NiO no MgO. Aqui, o arranjo do O_2 não é afetado. A substituição ocorre entre Ni^{2+} e Mg^{2+}. O exemplo da Figura 4.5 é relativamente simples. Em geral, o estado carregado para os íons em um composto afeta a natureza da substituição. Em outras palavras, não se poderia substituir indiscriminadamente todos os íons Ni^{2+} da Figura 4.5 por íons Al^{3+}. Essa substituição seria equivalente a formar uma solução sólida de Al_2O_3 no MgO, cada um com fórmulas e estruturas cristalinas distintas. A valência mais alta do Al^{3+} geraria uma carga positiva líquida para o composto óxido, criando uma condição altamente instável. Como resultado, uma regra básica adicional na formação de soluções sólidas compostas é a manutenção da neutralidade da carga.

A Figura 4.6 mostra como a neutralidade de carga é mantida em uma solução diluída de Al^{3+} no MgO, tendo apenas dois íons Al^{3+} preenchendo cada três sítios do Mg^{2+}, o que deixa um sítio do Mg^{2+} vago para cada duas substituições de Al^{3+}. Esse tipo de vacância e vários outros defeitos pontuais serão discutidos com mais detalhes na Seção 4.2. Esse exemplo de um composto com defeito sugere a possibilidade de um tipo ainda mais sutil de solução sólida. A Figura 4.7 mostra um **composto não-estequiométrico**, $Fe_{1-x}O$, onde x vale ~0,05. Um FeO idealmente estequiométrico seria idêntico ao MgO com uma estrutura cristalina tipo NaCl, consistindo em números iguais de íons Fe^{2+} e O^{2-}. No entanto, o FeO ideal nunca é encontrado na natureza, devido à característica multivalente do ferro. Alguns íons Fe^{3+} sempre estão presentes. Como resultado, esses íons Fe^{3+} desempenham o mesmo papel na estrutura do $Fe_{1-x}O$ que o Al^{3+} desempenha no Al_2O_3 na solução sólida do MgO da Figura 4.6. Um sítio do Fe^{2+} vago é necessário para compensar a presença de cada dois íons Fe^{3+}, a fim de manter a neutralidade de carga.

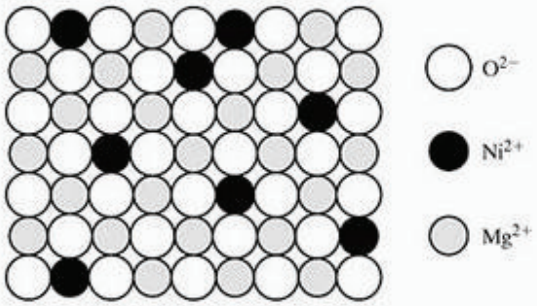


Figura 4.5 A solução sólida aleatória substitucional do NiO no MgO. O arranjo do O^{2-} não é afetado. A substituição ocorre entre íons Ni^{2+} e Mg^{2+}.

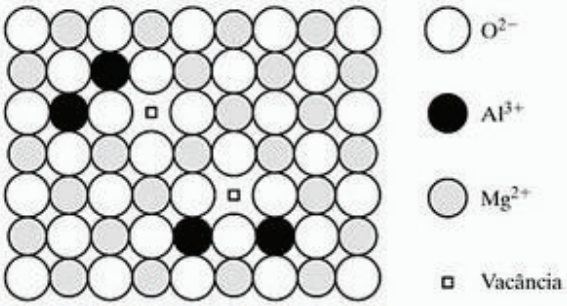


Figura 4.6 Uma solução sólida substitucional de Al_2O_3 no MgO não é tão simples quanto o caso do NiO no MgO (Figura 4.5). O requisito de neutralidade de carga no composto todo só permite que dois íons Al^{3+} preencham cada três sítios vagos no Mg^{2+}, deixando uma vacância de Mg^{2+}.

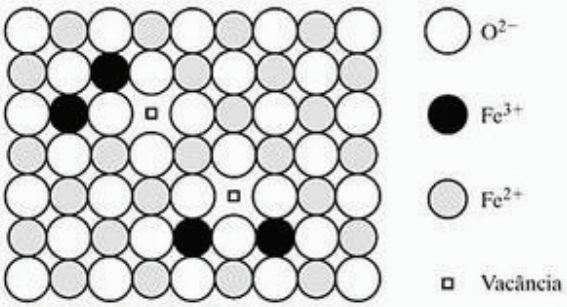


Figura 4.7 Óxido de ferro, $Fe_{1-x}O$ com $x \approx 0,05$, é um exemplo de composto não-estequiométrico. Semelhante ao caso da Figura 4.6, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupam os sítios do cátion, com uma vacância no Fe^{2+} ocorrendo a cada dois íons Fe^{3+} presentes.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.1

Cu e Ni satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery para a solubilidade completa dos sólidos?

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 2,

$$r_{Cu} = 0,128 \text{ nm},$$
$$r_{Ni} = 0,125 \text{ nm},$$

e

$$\% \text{ diferença} = \frac{(0{,}128 - 0{,}125)\text{ nm}}{0{,}128\text{ nm}} \times 100$$

$$= 2{,}3\% \ (< 15\%).$$

Portanto, sim.

Na verdade, todas as quatro regras são satisfeitas por esses dois vizinhos na tabela periódica (conforme a observação de que eles são completamente solúveis em todas as proporções).

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.2

Quão 'maior' é o átomo C no Fe α? (Veja a Figura 4.4.)

SOLUÇÃO

Pela inspeção da Figura 4.4, fica aparente que um átomo intersticial ideal centrado em $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ apenas tocaria na superfície do átomo de ferro no centro do cubo da célula unitária. O raio desse interstício ideal seria

$$r_{\text{interstício}} = \frac{1}{2}a - R,$$

onde a é o tamanho da aresta da célula unitária e R é o raio de um átomo de ferro.

Lembrando a Figura 3.4, observamos que

$$\text{tamanho da diagonal de corpo da célula unitária} = 4R = \sqrt{3}a,$$

ou

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

conforme dado na Tabela 3.2. Então,

$$r_{\text{interstício}} = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{\sqrt{3}}R\right) - R = 0{,}1547\ R.$$

Pelo Apêndice 2, $R = 0{,}124$ nm, gerando

$$r_{\text{interstício}} = 0{,}1547(0{,}124\text{ nm}) = 0{,}0192\text{ nm}.$$

No entanto, o Apêndice 2 indica $r_{\text{carbono}} = 0{,}077$ nm, ou

$$\frac{r_{\text{carbono}}}{r_{\text{interstício}}} = \frac{0{,}077\text{ nm}}{0{,}0192\text{ nm}} = 4{,}01.$$

Portanto, o átomo de carbono é aproximadamente quatro vezes maior do que deveria ser para caber ao lado dos átomos de ferro adjacentes sem gerar tensão. A severa distorção local exigida para essa acomodação leva à baixa solubilidade do C no Fe α (< 0,1%at).

PROBLEMA PRÁTICO 4.1

Cobre e níquel (que são completamente solúveis entre si) satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery da solubilidade dos sólidos, como visto no Exemplo de Problema 4.1. Alumínio e silício são solúveis entre si somente em um grau limitado. Eles satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery?

PROBLEMA PRÁTICO 4.2

O sítio intersticial para dissolver um átomo de carbono no Fe α foi mostrado na Figura 4.4. O Exemplo de Problema 4.2 mostra que um átomo de carbono é mais do que quatro vezes maior para o local e, por conseguinte, a solubilidade do carbono no Fe α é muito baixa. Considere agora o caso para a solução intersticial do carbono na estrutura de alta temperatura (cfc) do Fe γ. O maior sítio intersticial para um átomo de carbono é um tipo $\frac{1}{2}$ 01. **(a)** Esboce essa solução intersticial de uma maneira semelhante à estrutura mostrada na Figura 4.4. **(b)** Determine por quanto o átomo de C no Fe γ excede o tamanho. (Observe que o raio atômico para o ferro cfc é 0,126 nm.)

4.2 Defeitos pontuais – imperfeições de dimensão zero

Os efeitos estruturais existem nos materiais independentemente das impurezas químicas. Imperfeições associadas à rede pontual cristalina são chamados **defeitos pontuais**. A Figura 4.8 ilustra os dois tipos comuns de defeitos pontuais associados aos sólidos elementares: (1) A **vacância**, ou lacuna, é simplesmente um sítio atômico não ocupado na estrutura do cristal, e (2) o **interstício**, ou intersticialidade, é um átomo que ocupa um sítio intersticial normalmente não ocupado por um átomo na estrutura cristalina perfeita ou um átomo extra-inserido na estrutura cristalina perfeita, de modo que dois átomos ocupem posições próximas a um sítio atômico unicamente ocupado na estrutura perfeita. Na seção anterior, vimos que as vacâncias podem ser produzidas nos compostos como uma resposta para as impurezas químicas e composições não-estequiométricas. Essas lacunas também podem ocorrer independentemente desses fatores químicos (por exemplo, pela vibração térmica dos átomos em um sólido a uma temperatura acima do zero absoluto).

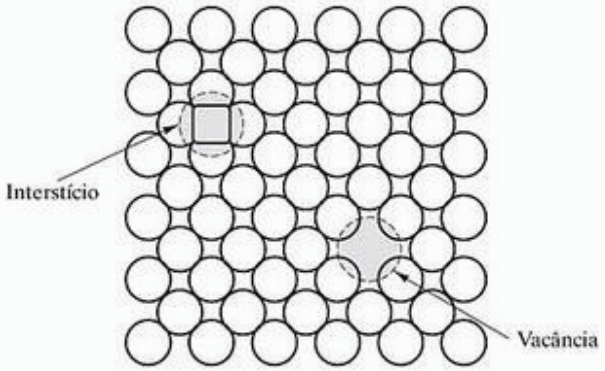


Figura 4.8 Dois defeitos pontuais comuns em estruturas metálicas ou semicondutoras elementares são a vacância e o interstício.

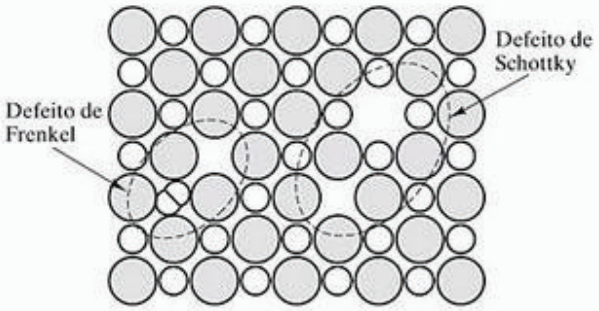


Figura 4.9 Dois defeitos pontuais comuns nas estruturas compostas são o defeito de Schottky e o defeito de Frenkel. Observe sua semelhança com as estruturas mostradas na Figura 4.8.

A Figura 4.9 ilustra as duas analogias da vacância e interstício para compostos. O **defeito de Schottky*** é um par de vacâncias de íons com cargas opostas. Esse emparelhamento é exigido para manter a neutralidade local de carga na estrutura cristalina do composto. O **defeito de Frenkel**** é uma combinação de vacância–interstício. A maioria das estruturas cristalinas compostas descritas no Capítulo 3 era muito 'apertada' para permitir a formação do defeito de Frenkel. No entanto, a estrutura tipo CaF_2 relativamente aberta pode acomodar os interstícios de cátion sem produzir tensão excessiva na rede. As estruturas com defeito nos compostos podem ser complicadas ainda mais pelo carregamento devido ao 'aprisionamento de elétrons', ou 'aprisionamento da ausência de elétrons', nessas imperfeições da rede. Não veremos esses sistemas mais complexos agora, mas eles podem ter implicações importantes para as propriedades ópticas (Capítulo 16).

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.3

A fração dos sítios de rede vagos em um cristal normalmente é pequena. Por exemplo, a fração de sítios vagos no alumínio a 400 °C é $2{,}29 \times 10^{-5}$. Calcule a densidade desses sítios (em unidades de m^{-3}).

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 1, descobrimos que a densidade do alumínio é 2,70 g/cm³, e sua massa atômica é 26,98 uma. A densidade correspondente de átomos de alumínio é, então,

$$\text{densidade atômica} = \frac{\rho}{\text{massa atômica}} = \frac{2{,}70 \times 10^6\ \text{g/m}^3}{26{,}98\ \text{g}/(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{átomos})} = 6{,}02 \times 10^{28}\ \text{átomos} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Então, a densidade dos sítios vagos será

$$\text{densidade vaga} = 2{,}29 \times 10^{-5}\ \text{átomo}^{-1} \times 6{,}02 \times 10^{28}\ \text{átomos m}^{-3} = 1{,}38 \times 10^{24}\ \text{m}^{-3}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.3

Calcule a densidade de sítios vagos (em m^{-3}) para o alumínio a 660 °C (pouco abaixo de seu ponto de fusão), onde a fração de vacâncias na rede é $8{,}82 \times 10^{-4}$. (Veja o Exemplo de Problema 4.3.)

4.3 Defeitos lineares ou discordâncias – imperfeições unidimensionais

Vimos que os defeitos pontuais (dimensão zero) são imperfeições estruturais resultantes da agitação térmica. **Defeitos lineares**, unidimensionais, são associados principalmente à deformação mecânica. Os defeitos lineares também são conhecidos como **discordâncias**. Um exemplo simples aparece na Figura 4.10. O defeito linear normalmente é designado pelo símbolo de "T" invertido (⊥), que representa a aresta de um *semiplano extra de átomos*. Essa configuração serve para uma designação quantitativa simples, o

* Walter Hans Schottky (1886–1976), físico alemão, era filho de um matemático proeminente. Além de identificar o *defeito de Schottky*, inventou a válvula com grade e tela (em 1915) e descobriu o *efeito Schottky* da emissão termiônica (ou seja, a corrente de elétrons saindo de uma superfície de metal aquecida aumenta quando um campo elétrico externo é aplicado).

** Yakov Ilyich Frenkel (1894–1954), físico russo, deixou contribuições significativas em diversas áreas, incluindo a física do estado sólido, eletrodinâmica e geofísica. Embora seu nome seja mais lembrado em conjunto com o defeito estrutural, ele contribuiu especialmente para a compreensão do ferromagnetismo (que será discutido no Capítulo 18).

vetor de Burgers*, **b**. Esse parâmetro é simplesmente o vetor deslocamento necessário para completar uma trajetória fechada em torno do defeito. No cristal perfeito (Figura 4.11a), uma trajetória passando por *m x n* posições atômicas regressa ao ponto de partida. Na região de uma discordância (Figura 4.11b), a mesma trajetória não seria fechada. O vetor de fechamento **(b)** representa a magnitude do defeito estrutural. No Capítulo 6, veremos que a magnitude de **b** para as estruturas metálicas comuns (ccc, cfc e hc) é simplesmente a distância de repetição ao longo da direção de maior densidade atômica (a direção em que os átomos estão se tocando).

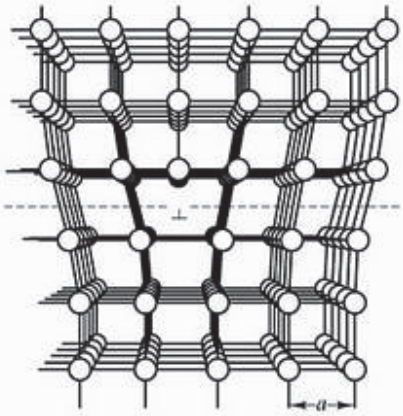


Figura 4.10 Discordância de aresta. O defeito linear é representado pela aresta de um semiplano extra de átomos. (De A. G. Guy, *Elements of Physical Metallurgy*, Reading: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1959.)

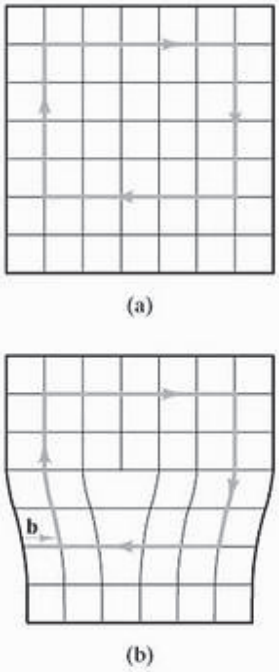


Figura 4.11 Definição do vetor de Burgers, **b**, em relação a uma discordância de aresta. (a) No cristal perfeito, uma trajetória passando por *m* x *n* posições atômicas regressa ao ponto de partida. (b) Na região de uma discordância, o mesmo percurso não seria fechado e o vetor de fechamento **(b)** representa a magnitude do defeito estrutural. Para a discordância de aresta, o vetor de Burgers é *perpendicular* à linha da discordância.

A Figura 4.10 representa um tipo específico de defeito linear, a **discordância de aresta**, cujo nome indica que o defeito, ou *linha de discordância*, corre ao longo da aresta da linha extra de átomos. Para a discordância de aresta, o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância. A Figura 4.12 mostra um tipo fundamentalmente diferente de defeito linear, a **discordância espiral**, que deriva seu nome do empilhamento espiral de planos cristalinos em torno da linha de discordância. *Para a discordância espiral, o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância.* As discordâncias de aresta e espiral podem ser consideradas os extremos puros da estrutura com defeitos lineares. A maioria dos defeitos lineares nos materiais reais será mista, como mostra a Figura 4.13. Nesse caso geral, a **discordância mista** tem características de aresta e espiral. O vetor de Burgers para a discordância mista não é perpendicular nem paralelo à linha da discordância, mas mantém uma orientação fixa no espaço, coerente com as definições anteriores para as regiões puramente de aresta ou espiral. A estrutura atômica local em torno de uma discordância mista é difícil de se visualizar, mas o vetor de Burgers oferece uma descrição conveniente e simples. Em estruturas compostas, até mesmo a designação básica do vetor de Burgers pode ser relativamente complicada. A Figura 4.14 mostra o vetor de Burgers para a estrutura do óxido de alumínio (Seção 3.3). A com-

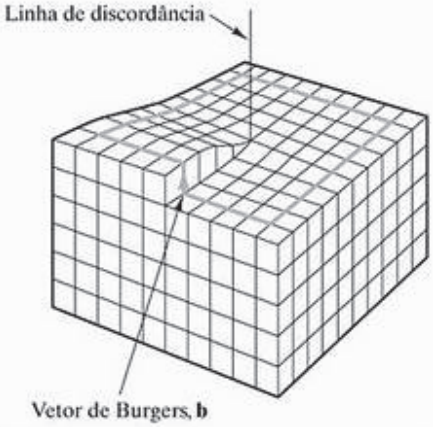


Figura 4.12 Discordância espiral. O empilhamento espiral dos planos cristalinos leva ao vetor de Burgers e é *paralelo* à linha da discordância.

* Johannes Martinus Burgers (1895–1981), mecânico de fluidos américo-holandês. Embora sua carreira altamente produtiva fosse centrada em aerodinâmica e hidrodinâmica, uma rápida investigação da estrutura de discordâncias por volta de 1940 tornou o nome de Burgers um dos mais conhecidos na ciência dos materiais. Ele foi o primeiro a identificar a conveniência e a utilidade do vetor de fechamento para caracterizar uma discordância.

Figura 4.13 Discordância mista. Essa discordância tem características de aresta e espiral, com um único vetor de Burgers coerente com as regiões puramente de aresta e espiral.

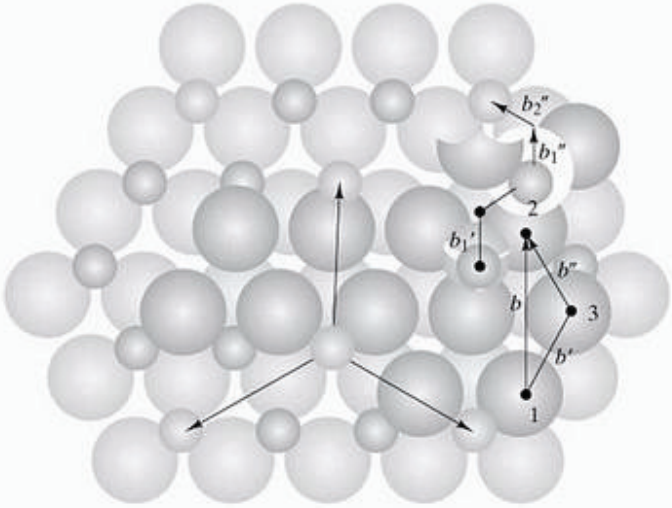


Figura 4.14 Vetor de Burgers para a estrutura do óxido de alumínio. A grande distância de repetição nessa estrutura relativamente complexa faz com que o vetor de Burgers seja desmembrado em duas (para o O^{2-}) ou quatro (para o Al^{3+}) discordâncias parciais, cada qual representando uma etapa menor. Essa complexidade está associada à fragilidade das cerâmicas em comparação com os metais. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

plicação surge da distância de repetição relativamente grande nessa estrutura cristalina, o que faz com que a discordância total designada pelo vetor de Burgers seja desmembrada em duas (para o O^{2-}) ou quatro (para o Al^{3+}) discordâncias parciais. No Capítulo 6, veremos que a complexidade das estruturas com discordâncias tem muito que ver com o comportamento mecânico básico do material.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.4

Calcule a magnitude do vetor de Burgers para **(a)** Fe α, **(b)** Al e **(c)** Al_2O_3.

SOLUÇÃO

(a) Conforme observado no início desta seção, $|\mathbf{b}|$ é simplesmente a distância de repetição entre átomos adjacentes ao longo da direção de maior densidade atômica. Para o Fe α, um metal ccc, essa distância tende a estar ao longo da diagonal do corpo de uma célula unitária. Vimos na Figura 3.4 que os átomos de Fe estão em contato ao longo da diagonal do corpo. Como resultado, a distância de repetição atômica é

$$r = 2R_{Fe}.$$

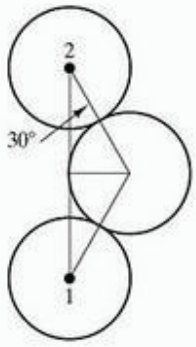
Usando o Apêndice 2, podemos então calcular, de um modo simples,

$$|\mathbf{b}| = r = 2(0{,}124 \text{ nm}) = 0{,}248 \text{ nm}.$$

(b) De modo semelhante, a direção de maior densidade atômica nos metais cfc, como o Al, tende a estar ao longo da diagonal das faces de uma célula unitária. Como vimos na Figura 3.5, essa direção também é uma linha de contato para os átomos em uma estrutura cfc. Novamente,

$$|\mathbf{b}| = r = 2R_{Al} = 2(0{,}143 \text{ nm})$$
$$= 0{,}286 \text{ nm}.$$

(c) A Figura 4.14 mostra como a situação é mais complexa para as cerâmicas. O vetor da discordância total conecta dois íons O^{2-} (rotulados como 1 e 2):



Assim,

$$|\mathbf{b}| = (2)(2R_{O2-})(\cos 30°).$$

Usando o Apêndice 2, podemos calcular

$$|\mathbf{b}| = (2)(2 \times 0{,}132 \text{ nm})(\cos 30°)$$
$$= 0{,}457 \text{ nm}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.4

Calcule a magnitude do vetor de Burgers para um metal hc, Mg. (Veja o Exemplo de Problema 4.4.)

4.4 Defeitos planares – imperfeições bidimensionais

Os defeitos pontuais e os defeitos lineares são confirmações de que os materiais cristalinos não podem ser isentos de falhas, pois essas imperfeições existem no interior de cada um deles. Mas também temos de considerar que estamos limitados a uma quantidade finita de qualquer material, e que ele está contido em alguma superfície de contorno. Essa superfície, por si só, é uma ruptura do arranjo de empacotamento atômico do cristal. Existem várias formas de **defeitos planares**. Vamos listá-los resumidamente a partir daquele que é o mais simples geometricamente.

A Figura 4.15 ilustra um **contorno gêmeo**, ou de macla, que separa duas regiões cristalinas estruturalmente imagens espelho entre si. Essa descontinuidade altamente simétrica na estrutura pode ser produzida pela deformação (por exemplo, em metais ccc e hc) e pelo recozimento (por exemplo, em metais cfc).

Nem todos os materiais cristalinos exibem contornos gêmeos, mas todos precisam ter uma *superfície*. Uma visão simples da superfície cristalina é dada na Figura 4.16.

Essa superfície é pouco mais do que um fim brusco no arranjo de empilhamento atômico regular. Deve-se notar que essa ilustração esquemática indica que os átomos da superfície são de alguma forma diferentes dos átomos interiores (ou do 'corpo'). Esse é o resultado de diferentes números de coordenação para os átomos da superfície, levando a diferentes forças de ligação e uma certa assimetria. Uma imagem mais detalhada da geometria da superfície em escala atômica aparece na Figura 4.17. Esse **modelo de Hirth–Pound*** de uma superfície cristalina possui sistemas elaborados de elevações, em vez de planos atomicamente suaves.

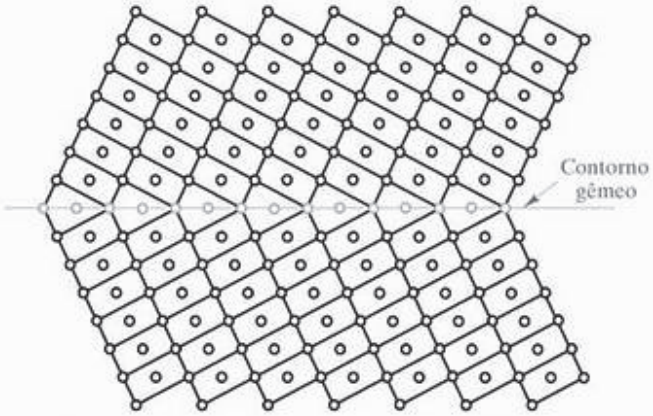


Figura 4.15 Um contorno gêmeo separa duas regiões cristalinas que são estruturalmente imagens espelho uma da outra.

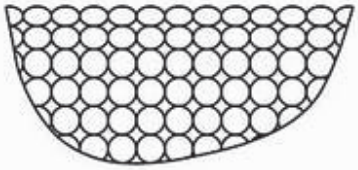


Figura 4.16 Visão simples da superfície de um material cristalino.

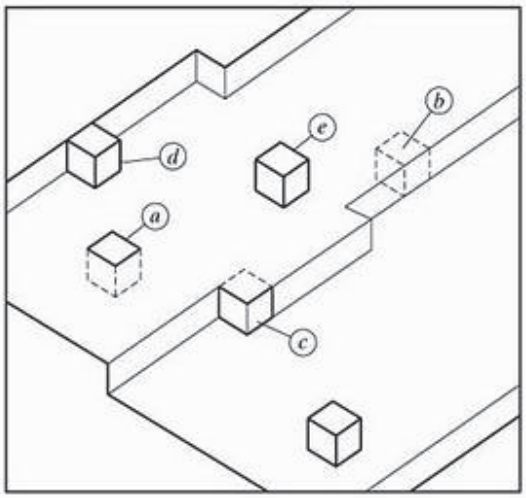


Figura 4.17 Um modelo mais detalhado da estrutura elaborada de elevações da superfície de um material cristalino. Cada cubo representa um único átomo. [De J. P. Hirth e G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* 26, 1216 (1957).]

O defeito planar mais importante para nossa consideração nesse curso introdutório ocorre no **contorno de grão**, a região entre dois monocristais adjacentes, ou **grãos**. No defeito planar mais comum, os grãos que se encontram no contorno possuem diferentes orientações. Fora a indústria eletrônica, os materiais de engenharia mais práticos são os policristalinos, e não aqueles em forma de monocristais. A característica microestrutural predominante (ou seja, a arquitetura em escala microscópica, discutida na Seção 1.4) de muitos materiais da engenharia é a estrutura granular (Figura 4.18). As propriedades de muitos materiais são altamente sensíveis a essas estruturas granulares. Qual é, então, a estrutura de um contorno de grão na escala atômica? A resposta depende muito das orientações relativas dos grãos adjacentes.

A Figura 4.19 ilustra um contorno de grão estranhamente simples, produzido quando dois grãos adjacentes estão, um em relação ao outro, inclinados apenas por alguns graus. Esse **contorno inclinado** é acomodado por algumas discordâncias de aresta isoladas (veja a Seção 4.3). A maioria dos contornos de grão envolve grãos adjacentes em ângulos de desorientação arbitrários e razoavelmente grandes. A estrutura de contorno de grão nesse caso geral é consideravelmente mais complexa do que a mostrada na Figura 4.19. No entanto, tem havido um progresso considerável nas duas últimas décadas na compreensão da natureza da estrutura do contorno de grão geral com altos

* John Price Hirth (1930–) e Guy Marshall Pound (1920–1988), metalúrgicos norte-americanos, formularam seu modelo de superfícies cristalinas no final da década de 1950, após uma análise cuidadosa da cinética da vaporização.

Figura 4.18 Micrografia óptica típica de uma estrutura granular, 100x. O material é um aço de baixo carbono. Os contornos de grão foram levemente corroídos com uma solução química de modo que reflitam a luz diferentemente dos grãos polidos, dando, assim, um contraste distintivo. (De *Metals Handbook*, 8. ed. "Atlas of Microstructures of Industrial Alloys", Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

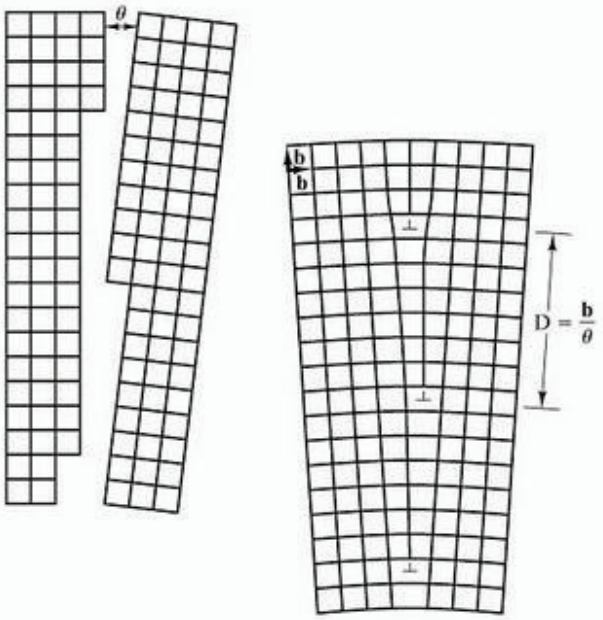


Figura 4.19 Estrutura de contorno de grão simples, chamada de contorno inclinado, pois é formada quando dois grãos cristalinos adjacentes são inclinados um em relação ao outro por alguns graus (θ). A estrutura resultante é equivalente a discordâncias de aresta isolada separadas pela distância b/θ, onde b é o tamanho do vetor de Burgers, **b**. (De W.T. Read, *Dislocations in Crystals*, Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1953. Reimpresso com permissão da McGraw-Hill Book Company.)

ângulos. Os avanços, tanto na microscopia eletrônica quanto nas técnicas de modelagem por computador, desempenharam papéis importantes nessa compreensão melhorada. Atualmente, um componente central na análise da estrutura de contornos de grão é o conceito da **rede de sítios coincidentes – RSC**, ilustrada na Figura 4.20. Um contorno com alto ângulo ($\theta = 36{,}9°$) de inclinação entre duas redes quadradas simples aparece na Figura 4.20a. Esse ângulo de inclinação específico ocorre com freqüência nas estruturas de contornos de grão nos materiais reais. O motivo para essa estabilidade é um grau especialmente alto do registro entre as duas redes cristalinas na vizinhança da região do contorno. (Observe que diversos átomos ao longo do contorno são comuns a cada rede adjacente.) Essa correspondência no contorno tem sido quantificada em termos da RSC. Por exemplo, a Figura 4.20b mostra que, estendendo a grade da rede do grão cristalino à esquerda, um em cada cinco dos átomos do grão à direita é coincidente com essa rede. A fração de locais coincidentes no grão adjacente pode ser representada pelo símbolo $\Sigma^{-1} = 1/5$ ou $\Sigma = 5$, levando ao rótulo para a estrutura da Figura 4.20 como um 'contorno $\Sigma 5$'. A geometria da sobreposição das duas redes também indica por que surge o ângulo particular de $\theta = 36{,}9°$. Pode-se demonstrar que $\theta = 2 \tan^{-1}(1/3)$.

Outra indicação da regularidade de certas estruturas de contornos de grão de alto ângulo é dada na Figura 4.21, que ilustra um contorno $\Sigma 5$ em um metal cfc. Poliedros formados pelo desenho de linhas retas entre átomos adjacentes na região de contorno de grão têm formas irregulares, devido ao ângulo de desorientação, mas reaparecem em intervalos regulares, devido à cristalinidade de cada grão.

Os estudos teóricos e experimentais dos contornos de altos ângulos mencionados anteriormente indicaram que o modelo simples, de baixos ângulos, da Figura 4.19 serve como uma analogia útil para o caso de altos ângulos. Especificamente, um contorno de grão entre dois grãos em algum alto ângulo qualquer tenderá a consistir de regiões de boa correspondência (com rotação de contorno local para formar uma estrutura Σn, onde n é um número relativamente baixo) separadas por **discordâncias de contorno de grão** (GBD – Grain Boundary Dislocations), defeitos lineares dentro do plano do contorno. A GBD associada a contornos de alto ângulo tende a ser *secundária* por-

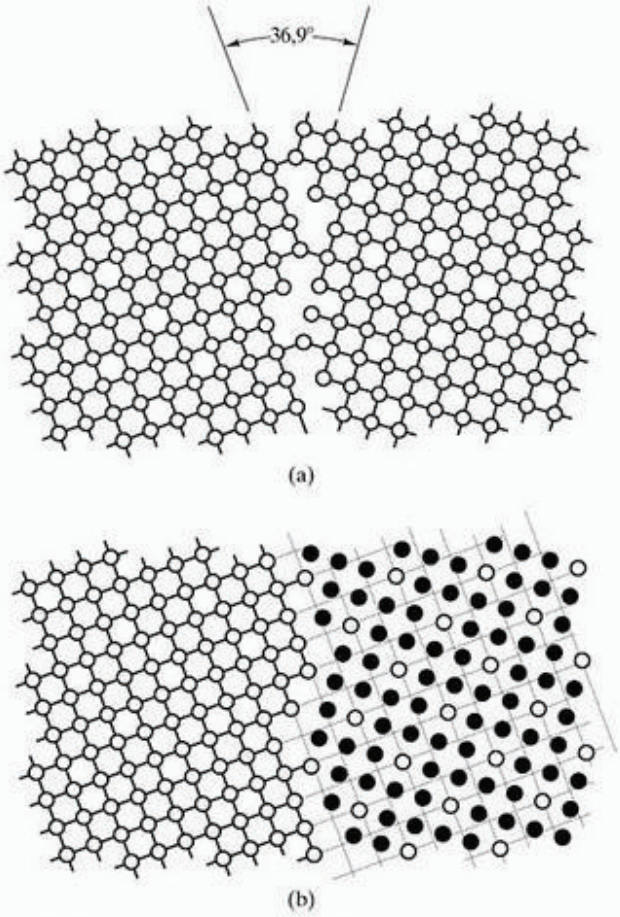


Figura 4.20 (a) Um contorno de grão de alto ângulo (θ = 36,9°) entre dois grãos de redes quadradas pode ser representado por uma rede de sítios coincidentes, conforme mostrado em (b). Como um em cada cinco dos átomos no grão à direita é coincidente com a rede do grão à esquerda, o contorno é considerado tendo Σ^{-1} = 1/5, ou Σ = 5.

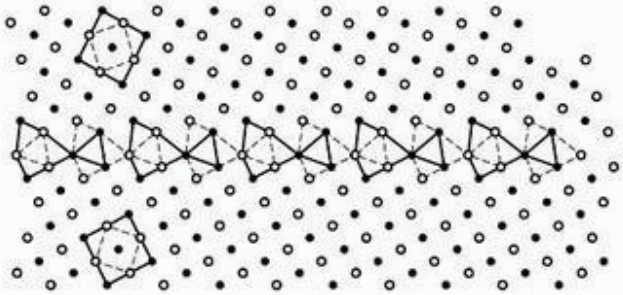


Figura 4.21 Um contorno $\Sigma 5$ para um metal cfc, onde as direções [100] de dois grãos cfc adjacentes são orientados formando 36,9° entre si. (Veja a Figura 4.20.) Essa é uma projeção tridimensional com os círculos abertos e fechados representando átomos em dois planos adjacentes diferentes (cada um paralelo ao plano desta página). Os poliedros formados pelo desenho de linhas retas entre átomos adjacentes no contorno de grão têm formas irregulares devido ao ângulo de desorientação, 36,9°, mas reaparecem em intervalos regulares devido à cristalinidade de cada grão. Os grãos cristalinos podem ser considerados compostos completamente por tetraedros e octaedros. [Reimpresso com permissão de M. F. Ashby, F. Spaepen e S. Williams, *Acta Metall*, 26, 1647, Pergamon Press, 1978.]

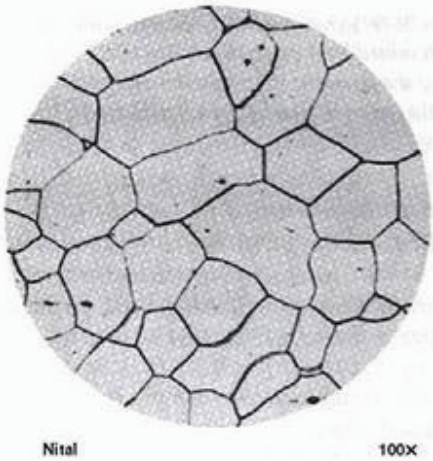


Figura 4.22 Espécime para o cálculo do número de tamanho de grão, G, 100x. O material é um aço de baixo carbono, semelhante ao que mostramos na Figura 4.18. (De *Metals Handbook*, 8. ed., vol. 7: "Atlas of Microstructures of Industrial Alloys", Ohio: American Society for Metals, 1972.)

que possui vetores de Burgers diferentes daqueles encontrados no material principal (discordâncias *primárias*).

Com a estrutura em escala atômica em mente, podemos retornar à visão microestrutural das estruturas de grão (por exemplo, a Figura 4.18). Para descrever as microestruturas, é útil termos um índice simples de *tamanho de grão*. Um parâmetro usado com freqüência, padronizado pela American Society for Testing and Materials (ASTM), é o **número de tamanho de grão**, G, definido por

$$N = 2^{G-1}, \tag{4.1}$$

onde N é o número de grãos observados em uma área de 1 pol² (= 645 mm²) em uma fotomicrografia tirada com uma ampliação de 100 vezes (100×), como mostra a Figura 4.22. O cálculo de G aparece em seguida.

Existem 21 grãos dentro do campo de visão e 22 grãos cortados pela circunferência, gerando

$$21 + \frac{22}{2} = 32 \text{ grãos}$$

em uma área circular com diâmetro = 2,25 polegadas. A densidade superficial dos grãos é

$$N = \frac{32 \text{ grãos}}{\pi(2,25/2)^2 \text{pol}^2} = 8,04 \frac{\text{grãos}}{\text{pol}^2}.$$

Pela Equação 4.1,

$$N = 2^{(G-1)}$$

ou

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1$$
$$= \frac{\ln (8,04)}{\ln 2} + 1$$
$$= 4,01.$$

Embora o número de tamanho de grão seja um indicador útil do tamanho de grão médio, ele tem a desvantagem de ser um tanto indireto. Seria útil obter um valor médio do *diâmetro dos grãos* a partir de uma seção microestrutural. Um indicador simples é contar o número de grãos cortados por unidade de comprimento, n_L, de uma linha aleatória desenhada na micrografia. O tamanho médio dos grãos é indicado aproximadamente pelo inverso de n_L, corrigido para a ampliação M da micrografia. Naturalmente, é preciso considerar que a linha aleatória que cruza a micrografia (por si só, um plano aleatório cortando a microestrutura) não tenderá, na média, a seguir ao longo do diâmetro máximo de determinado grão. Até mesmo para uma microestrutura de grãos com tamanho uniforme, uma dada fatia planar (micrografia) mostrará seções de diversos tamanhos de grão (por exemplo, a Figura 4.22), e uma linha aleatória indicaria um intervalo de tamanhos de segmentos definidos por interseções de contornos de grão. Em geral, portanto, o verdadeiro diâmetro médio do grão, d, é dado por

$$d = \frac{C}{n_L M}, \qquad (4.2)$$

onde C é uma constante maior que 1. Uma análise extensa das estatísticas das estruturas granulares levou a diversos valores teóricos para a constante C. Para as microestruturas típicas, um valor de $C = 1,5$ é adequado.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.5

Calcule a distância de separação das discordâncias em um contorno inclinado de baixo ângulo ($\theta = 2°$) no alumínio.

SOLUÇÃO

Conforme calculado no Exemplo de Problema 4.4b,

$$|\mathbf{b}| = 0,286 \text{ nm}.$$

Pela Figura 4.19, vemos que

$$D = \frac{|\mathbf{b}|}{\theta}$$
$$= \frac{0,286 \text{ nm}}{2° \times (1 \text{ rad} / 57,3°)} 8,19 \text{ nm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.6

Encontre o número de tamanho de grão, G, para a microestrutura da Figura 4.22, se a micrografia representar uma ampliação de 300× em vez de 100×.

SOLUÇÃO

Ainda haveria 21 + 11 = 32 grãos na região com 3,98 pol². Mas, para dimensionar essa densidade de grão para 100×, temos de observar que a área de 3,98 pol² em 300× seria comparável a uma área em 100× de

$$A_{100\times} = 3,98 \text{ pol}^2 \times \left(\frac{100}{300}\right)^2 = 0,442 \text{ pol}^2.$$

Então, a densidade de grãos se torna

$$N = \frac{32 \text{ grãos}}{0,442 \text{ pol}^2} = 72,4 \text{ grãos / pol}^2.$$

Aplicando a Equação 4.1, temos

$$N = 2^{(G-1)}$$

ou

$$\ln N = (G - 1)\ln 2,$$

gerando

$$G - 1 = \frac{\ln N}{\ln 2}$$

e, finalmente,

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1$$
$$= \frac{\ln (72,4)}{\ln 2} + 1 = 7,18$$

ou

$$G = 7 +.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.5

No Exemplo de Problema 4.5, descobrimos a distância de separação entre as discordâncias para um contorno com inclinação de 2° no alumínio. Repita esse cálculo para **(a)** $\theta = 1°$ e **(b)** $\theta = 5°$. **(c)** Desenhe a tendência geral de D em função de θ para o intervalo $\theta = 0$ a 5°.

PROBLEMA PRÁTICO 4.6

A Figura 4.22 oferece um exemplo de cálculo do número de tamanho de grão, G. O Exemplo de Problema 4.6 recalcula G supondo uma ampliação de 300×, em vez de 100×. Repita esse processo, supondo que a micrografia na Figura 4.22 está com 50×, em vez de 100×.

4.5 Sólidos não-cristalinos – imperfeições tridimensionais

Alguns materiais da engenharia não possuem a estrutura repetitiva, cristalina. Esses **sólidos não-cristalinos**, ou amorfos, são imperfeitos em três dimensões. O esquema bidimensional da Figura 4.23a mostra a estrutura repetitiva de um óxido cristalino hipotético. A Figura 4.23b mostra uma versão não-cristalina desse material. A estrutura posterior é conhecida como **modelo de Zachariasen*** e, de um modo simples, ilustra as importantes características das estruturas de **vidros de óxido**. (Lembre-se, como vimos no Capítulo 1, de que vidro geralmente se refere a um material não-cristalino com uma composição química comparável à de uma cerâmica.) O bloco de montagem do cristal (o 'triângulo' AO_3^{3-}) é retido no vidro; ou seja, a **ordem de curto alcance** (SRO) é retida. Mas a **ordem de longo alcance** (LRO), ou seja, a cristalinidade, é perdida no vidro. O modelo de Zachariasen é a definição visual da **teoria da rede aleatória** da estrutura do vidro, semelhante à rede de sítios associados à estrutura do cristal.

Nosso primeiro exemplo de um sólido não-cristalino foi o vidro de óxido tradicional, pois muitos óxidos (especialmente os silicatos) são fáceis de formar em um estado não-cristalino, que é o resultado direto da complexidade das estruturas cristalinas do óxido. Ao resfriar rapidamente um silicato líquido ou permitir que um vapor de silicato se condense em um substrato frio, efetivamente será 'congelado' o empilhamento aleatório de blocos de montagem do silicato (tetraedros SiO_4^{4-}). Como muitos vidros de silicato são feitos por resfriamento rápido de líquidos, o termo *líquido super-resfriado* normalmente é usado como sinônimo de *vidro*, mas, na verdade, existe uma distinção. O líquido super-resfriado é o material resfriado logo abaixo do ponto de fusão, no qual ele ainda se comporta como um líquido (por exemplo, deformando-se por um mecanismo de fluxo viscoso). O vidro é o mesmo material resfriado a uma temperatura suficientemente baixa, de modo que se torna um sólido verdadeiramente rígido (por exemplo, deformando-se por um mecanismo elástico). A relação entre esses vários termos é ilustrada na Figura 6.40. A mobilidade atômica do material nessas baixas temperaturas é insuficiente para as estruturas cristalinas teoricamente mais estáveis se formarem. Aqueles semicondutores com estruturas semelhantes a algumas cerâmicas também podem ser feitos em formas amorfas. Existe uma vantagem econômica dos **semicondutores amorfos** em comparação com o preparo de monocristais de alta qualidade. Uma desvantagem é a maior complexidade das propriedades eletrônicas. Como discutimos na Seção 3.4, a estrutura polimérica mais complexa dos plásticos faz com que uma fração substancial de seu volume seja não-cristalina.

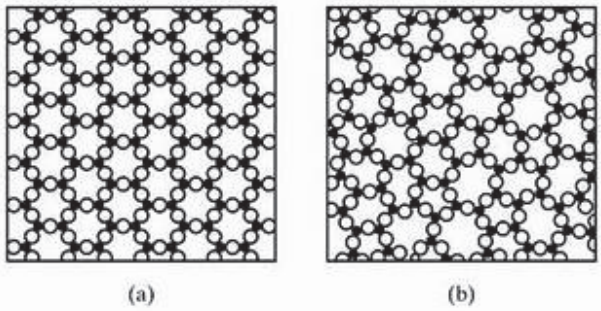


Figura 4.23 Esquemas bidimensionais comparando (a) um óxido cristalino e (b) um óxido não-cristalino. O material não-cristalino retém a ordem de curto alcance (o bloco de montagem triangularmente coordenado), mas perde a ordem de longo alcance (cristalinidade). Essa ilustração também foi usada para definir o vidro no Capítulo 1 (Figura 1.8).

Talvez os sólidos não-cristalinos mais intrigantes sejam os membros mais novos da classe, os **metais amorfos**, também conhecidos como *vidros metálicos*. Como as estruturas cristalinas metálicas normalmente são de natureza simples, elas podem ser formadas muito facilmente. É preciso que metais líquidos sejam resfriados muito rapidamente para impedir a cristalização. Taxas de resfriamento de 1 °C por microssegundo são exigidas nos casos típicos. Esse é um processo dispendioso, mas potencialmente compensador devido às propriedades únicas desses materiais. Por exemplo, a uniformidade da estrutura não-cristalina elimina as estruturas de contornos de grãos associadas aos metais policristalinos típicos, o que resulta em rigidez incrivelmente alta e excelente resistência à corrosão. A Figura 4.24 ilustra um método útil para visualizar uma estrutura de metal amorfa: o **modelo de Bernal****, que é produzido pelo desenho de linhas entre os centros de átomos adjacentes. Os poliedros resultantes são comparáveis àqueles que ilustram a estrutura de contorno de grãos da Figura 4.21. No sólido totalmente amorfo, os poliedros têm novamente formatos irregulares, mas, naturalmente, não possuem qualquer arranjo repetitivo.

* William Houlder Zachariasen (1906–1980), físico américo-norueguês, gastou a maior parte de sua carreira trabalhando na cristalografia com raio X, porém sua descrição da estrutura do vidro no início da década de 1930 se tornou uma definição padrão para a estrutura desse material não-cristalino.

** John Desmond Bernal (1901–1971), físico britânico, foi um dos pioneiros na cristalografia com raios X, mas talvez seja mais lembrado por suas descrições sistemáticas da estrutura irregular dos líquidos.

Neste ponto, pode ser injusto continuar a usar o termo *imperfeito* como uma descrição geral dos sólidos não-cristalinos. A estrutura de Zachariasen (Figura 4.23b) é uniforme e 'perfeitamente' aleatória. Imperfeições como impurezas químicas, porém, podem ser definidas em relação à estrutura uniformemente não-cristalina, como mostra a Figura 4.25. A adição de íons Na^+ ao vidro de silicato aumenta substancialmente a facilidade de formação do material no estado líquido super-resfriado (ou seja, a viscosidade é reduzida).

Finalmente, o que há de mais moderno em nosso conhecimento da estrutura de sólidos não-cristalinos é representado pela Figura 4.26, que mostra o arranjo não aleatório de íons Ca^{2+} modificadores em um vidro de $CaO–SiO_2$. O que vemos na Figura 4.26 são, na verdade, octaedros adjacentes, em vez de íons Ca^{2+}. Cada íon Ca^{2+} é coordenado por seis íons O^{2-} em um padrão octaédrico perfeito. Por sua vez, os octaedros tendem a ser arrumados em um padrão regular, compartilhando as arestas, o que contrasta nitidamente com a distribuição aleatória dos íons Na^+ na Figura 4.25. A evidência para a **ordem de médio alcance,** no estudo representado pela Figura 4.26, confirma teorias antigas de uma tendência para alguma ordem estrutural ocorrer no médio alcance de alguns nanômetros, entre a ordem de curto alcance bem conhecida dos tetraedros de sílica e a aleatoriedade de longa ordem da ligação irregular desses tetraedros. Por uma questão prática, o modelo de rede aleatória da Figura 4.23b é uma descrição adequada do SiO_2 vítreo. Entretanto, a ordem de médio alcance, como aquela mostrada na Figura 4.26, provavelmente está presente em vidros comuns contendo quantidades significativas de modificadores, como Na_2O e CaO.

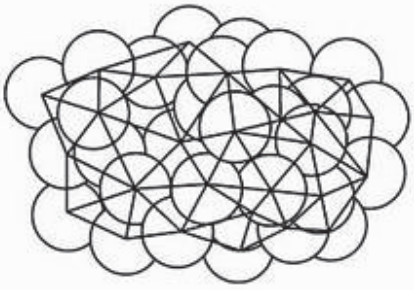


Figura 4.24 Modelo de Bernal de uma estrutura metálica amorfa. O empilhamento irregular de átomos é representado como um conjunto conectado de poliedros. Cada poliedro é produzido pelo desenho de linhas entre os centros de átomos adjacentes. Esses poliedros são equivalentes aos que são usados para modelar a estrutura de contorno de grão na Figura 4.21. No sólido não-cristalino, os poliedros não são repetitivos.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.7

A aleatoriedade do empacotamento atômico em metais amorfos (veja, por exemplo, a Figura 4.24) geralmente não causa uma queda maior que 1% na densidade em comparação com a estrutura cristalina de mesma composição. Calcule o FEA de um filme fino de níquel amorfo cuja densidade é de 8,84 g/cm³.

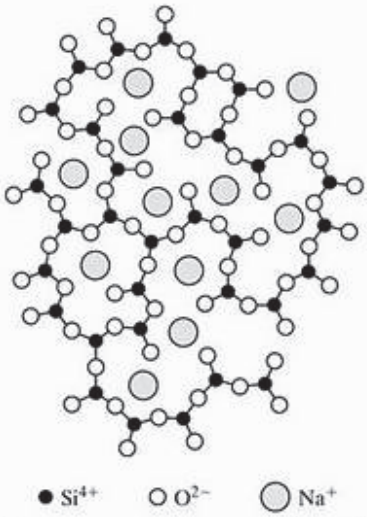


Figura 4.25 Uma impureza química, como o Na^+, é um modificador do vidro, desmembrando a rede aleatória e deixando íons de oxigênio com ligações pendentes. [De B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* 24, 256 (1941).]

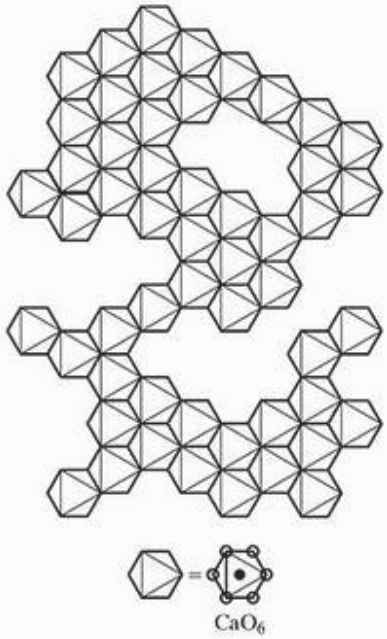


Figura 4.26 Ilustração esquemática da ordenação de médio alcance em um vidro de $CaO–SiO_2$. Os octaedros de CaO_6 compartilhando as arestas foram identificados por experimentos de difração de nêutrons. [De P. H. Gaskell e outros, *Nature 350*, 675 (1991).]

SOLUÇÃO

O Apêndice 1 indica que a densidade normal para o níquel (que estaria no estado cristalino) é de 8,91 g/cm³. O FEA para a estrutura de metal cfc é de 0,74 (veja a Seção 3.2). Portanto, o FEA para esse níquel amorfo seria

$$\text{FEA} = (0,74) \times \frac{8,84}{8,91} = 0,734.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.7

Estime o FEA do silício amorfo se sua densidade for reduzida em 1% em relação ao estado cristalino. (Reveja o Exemplo de Problema 3.6.)

4.6 Microscopia

A Figura 4.18 mostrou um exemplo de uma inspeção comum e importante de um material da engenharia, uma fotografia de uma estrutura granulosa tirada com um **microscópio óptico**. De fato, a primeira inspeção feita em 1863 por H. C. Sorby geralmente é reconhecida como o início da ciência da metalurgia e, indiretamente, como a origem do campo da engenharia e ciência dos materiais. O microscópio óptico é conhecido dos alunos de engenharia por diversos estudos em nível pré-colegial. Menos familiar é o microscópio eletrônico. Na Seção 3.7, a difração de raios X foi descrita como uma ferramenta-padrão para medir estruturas cristalinas ideais. Agora, veremos que os microscópios eletrônicos, além dos ópticos, são ferramentas-padrão para caracterizar os recursos microestruturais introduzidos neste capítulo. Começaremos nossa discussão sobre microscópios eletrônicos com os dois tipos principais, as configurações de transmissão e varredura.

O desenho de um **microscópio eletrônico de transmissão** (TEM) é semelhante a um microscópio óptico convencional, com a diferença de que, em vez de um feixe de luz focalizado por lentes de vidro, existe um feito de elétrons focalizados por eletroímãs (Figura 4.27). Esse desenho comparável é possível em virtude da natureza ondulatória do elétron (veja a Seção 2.1). Para um TEM típico operando a uma voltagem constante de 100 keV, o feixe de elétrons tem um comprimento de onda monocromático, λ, de $3,7 \times 10^{-3}$ nm, que é cinco ordens de grandeza menor que o comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm) usada no microscópio óptico. O resultado é que detalhes estruturais muito menores podem ser resolvidos pelo TEM em comparação ao microscópio óptico.

Ampliações práticas de aproximadamente 2.000× são possíveis no microscópio óptico (correspondentes a uma resolução de dimensões estruturais de até 0,25 μm), enquanto ampliações de 100.000× normalmente são obtidas no TEM (com uma resolução correspondente de cerca de 1 nm). A imagem no microscópio eletrônico de transmissão é o resultado do *contraste de difração* (Figura 4.28). A amostra é orientada de modo que parte do feixe seja transmitida e parte seja difratada. Qualquer variação local na regularidade cristalina fará com que uma fração diferente da intensidade do feixe incidente seja 'difratada', levando a uma variação na luminosidade da imagem em uma tela de visualização na base do

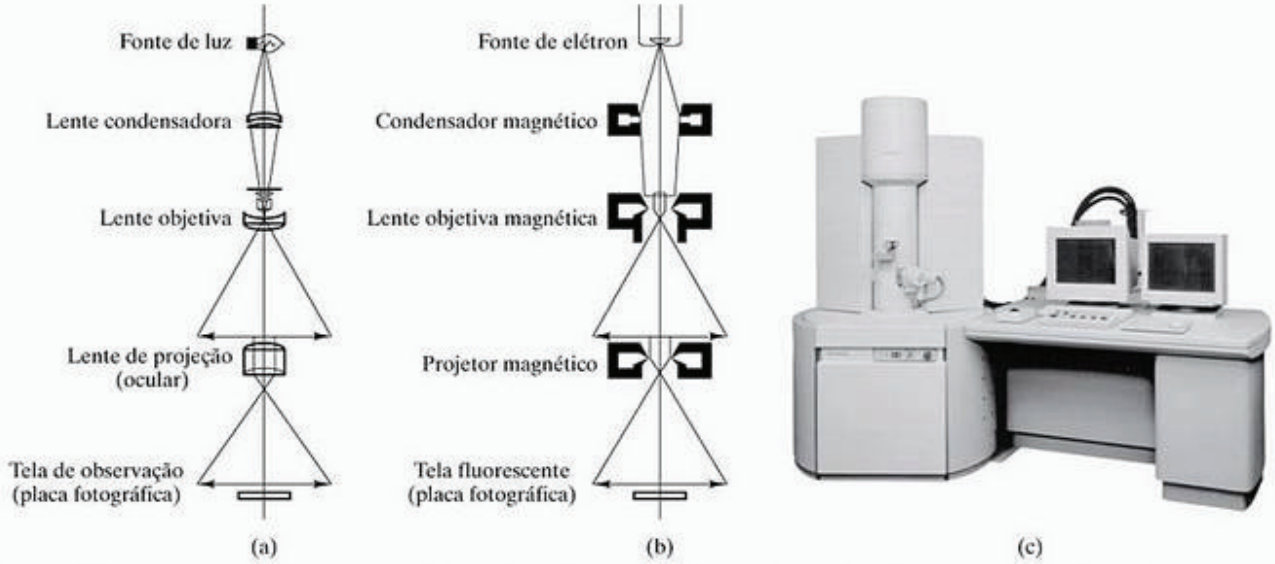


Figura 4.27 Semelhança de desenho entre (a) um microscópio óptico e (b) um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). O microscópio eletrônico utiliza bobinas solenóides para produzir uma lente magnética no lugar das lentes de vidro no microscópio óptico. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.) (c) Um TEM comercial. (Cortesia da Hitachi Scientific Instruments.)

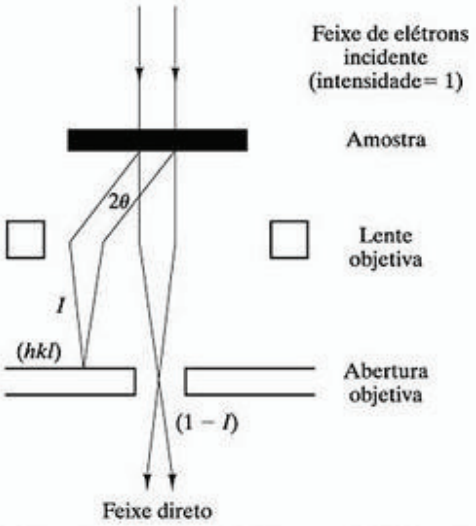
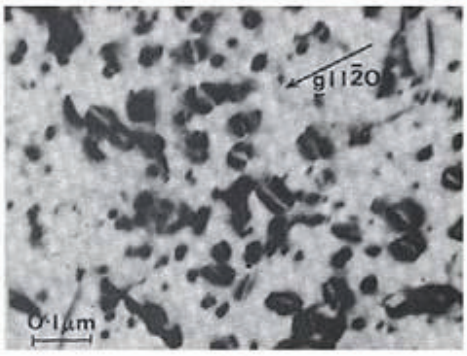


Figura 4.28 A base da formação de imagem no TEM é o contraste de difração. Variações estruturais na amostra fazem com que diferentes frações (I) do feixe incidente sejam difratadas, gerando variações na luminosidade da imagem em uma tela de visualização final. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.)

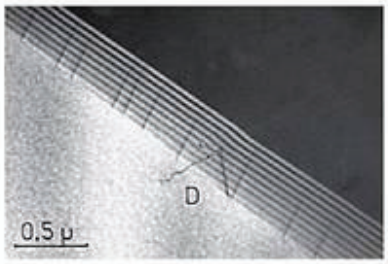
microscópio. Embora não seja possível identificar defeitos pontuais isolados, o campo de tensão resultante em torno de um pequeno círculo de discordância formado por uma condensação de defeitos pontuais (átomos intersticiais ou vacâncias) é prontamente visível (Figura 4.29a). Uma aplicação bastante utilizada do microscópio eletrônico de transmissão é identificar diversas estruturas de discordância (por exemplo, a Figura 4.29b). As imagens de estruturas de contorno de grãos também são possíveis (Figura 4.29c).

O **microscópio eletrônico de varredura** (MEV), mostrado na Figura 4.30, obtém imagens estruturais por um método totalmente diferente daquele usado pelo TEM. No MEV, um feixe de elétrons com ≈ 1 μm de diâmetro varre repetidamente a superfície da amostra. Pequenas variações na topografia da superfície produzem variações notáveis na intensidade do feixe de *elétrons secundários* – elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os *elétrons primários* do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela de televisão em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. A ampliação possível com o MEV é limitada pela largura do feixe, e é consideravelmente melhor do que a com o microscópio óptico, porém menor do que a com o TEM. A característica importante de uma imagem do MEV é que ela se parece com uma imagem visual de uma peça em escala grande. Por exemplo, um pequeno pedaço de rocha lunar (Figura 4.31) tem formato claramente esférico. O MEV é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares. A Fi-



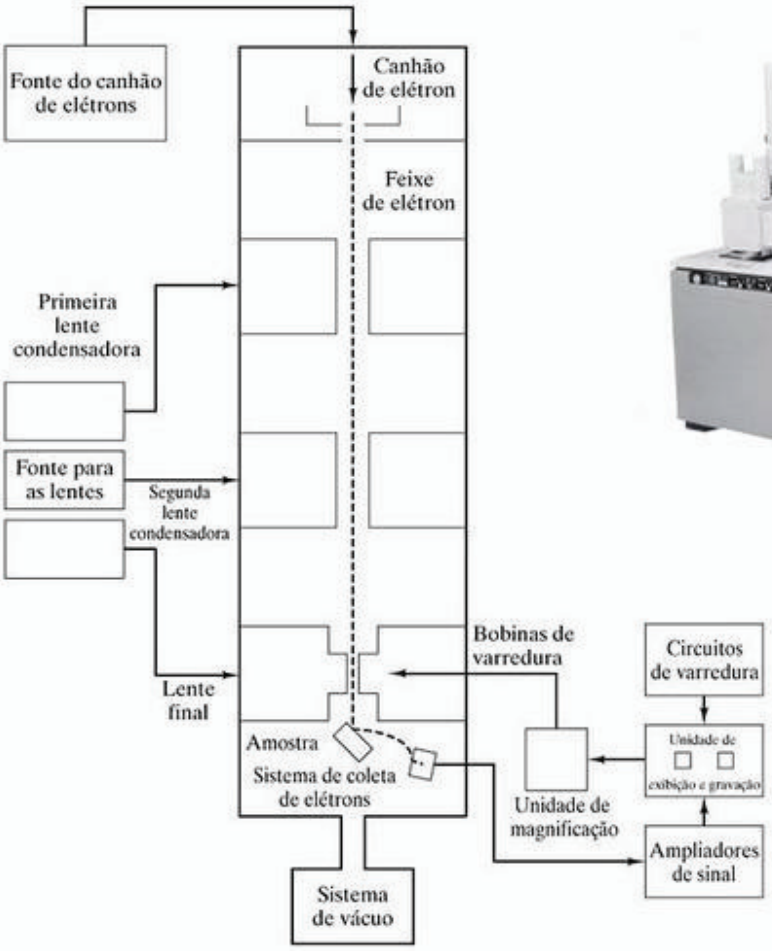
(a)

(b)



(c)

Figura 4.29 (a) Imagem do TEM de um campo de tensão ao redor de pequenos círculos de discordância em uma liga de zircônio. Esses círculos resultam da condensação de defeitos pontuais (átomos intersticiais ou vacâncias) após irradiação com nêutrons. (b) Floresta de discordâncias em um aço inoxidável vista por um TEM. (c) Imagem de TEM de um contorno de grão. As linhas paralelas identificam o contorno. Uma discordância cruzando o contorno é rotulada como 'D'. [(a) De A. Riley e P. J. Grundy, *Phys. Status Solidi* (a) 14, 239 (1972). (b) Cortesia de Chuck Echer, Lawrence Berkeley National Laboratory, National Center for Electron Microscopy. (c) De P. H. Pumphrey e H. Gleiter, *Philos. Mag.* 30, 593 (1974).]



(a)

(b)

Figura 4.30 (a) Esquema do desenho de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.) (b) Um MEV comercial. (Cortesia da Hitachi Scientific Instruments.)

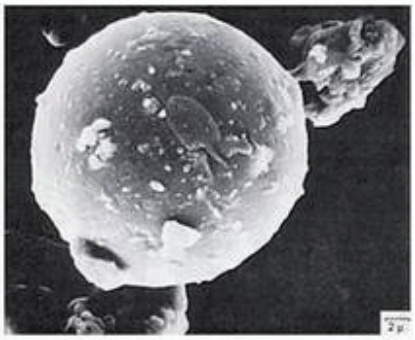


Figura 4.31 Imagem de MEV de uma rocha lunar de 23 μm de diâmetro da missão Apollo 11. O MEV oferece uma imagem com profundidade, ao contrário das micrografias ópticas (veja, por exemplo, a Figura 4.18). A forma esférica indica um processo de fusão prévio. (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.)

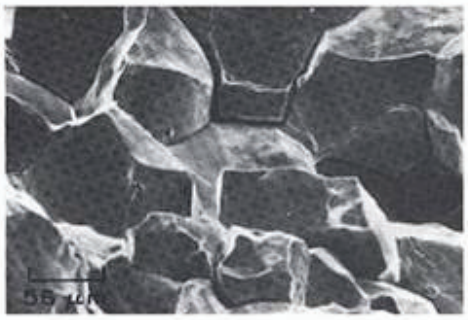
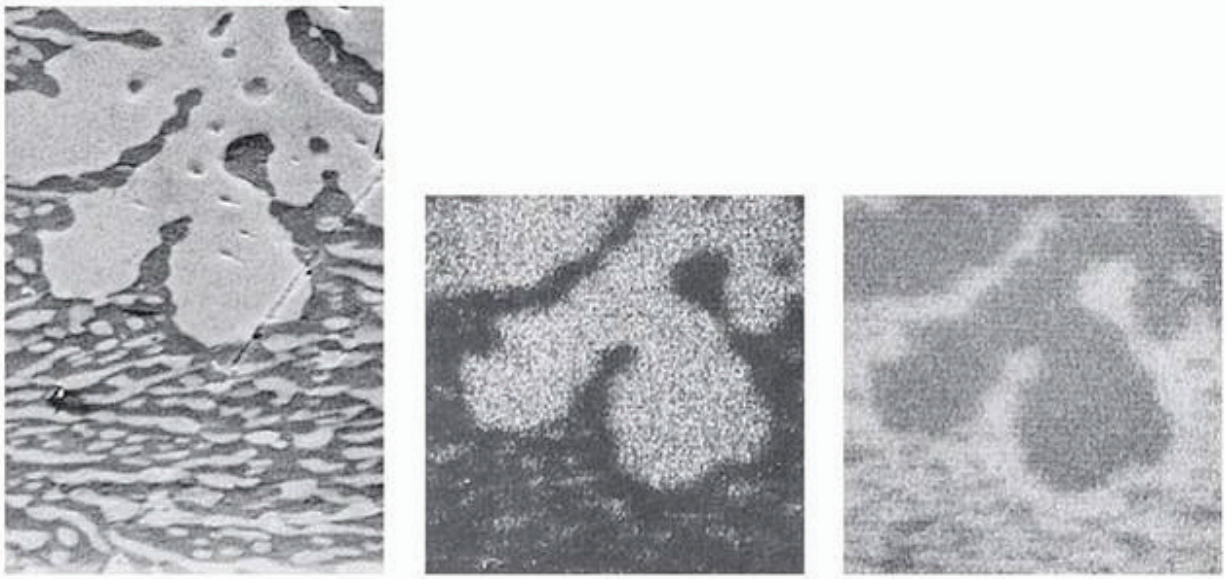


Figura 4.32 Imagem de MEV de uma superfície de metal fraturada (aço inoxidável tipo 304). (De *Metals Handbook*, 8. ed., "Fractography and Atlas of Fractographs", Ohio: American Society for Metals, Metals Park, vol. 9, 1974.)

gura 4.32 revela essa estrutura em uma superfície de metal fraturada. A profundidade de campo do MEV permite a inspeção dessa superfície irregular. O microscópio óptico exige superfícies planas, polidas (por exemplo, a Figura 4.18). Além da conveniência de evitar o polimento da amostra, a superfície com fratura irregular pode revelar informações sobre a natureza do mecanismo de fratura. Uma característica adicional do MEV permite a monitoração de variações de composição em escala microestrutural, como mostra a Figura 4.33. Além de ejetar elétrons secundários, o feixe de elétrons incidente do MEV gera raios X com comprimentos de onda característicos, que identificam a composição elementar do material sob estudo.



(a) (b) (c)

Figura 4.33 (a) Imagem de MEV da topografia de uma liga de solda de chumbo-estanho com regiões ricas em chumbo e estanho. (b) Um mapa da mesma área mostrada em (a) indicando a distribuição de chumbo (área clara) na microestrutura. A área clara corresponde a regiões emitindo raios X característicos do chumbo quando atingidas pelo feixe de elétrons da varredura. (c) Um mapa semelhante da distribuição de estanho (área clara) na microestrutura. [De J. B. Bindell, *Advanced Materials and Processes 143*, 20 (1993).]

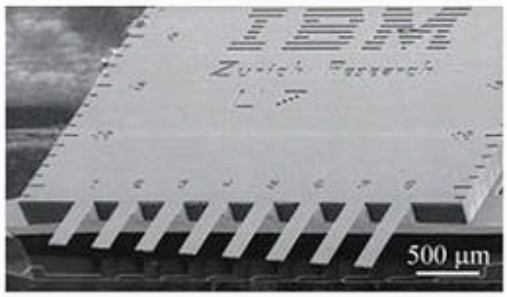
O MUNDO DOS MATERIAIS

Nanotecnologia

Quando o presidente Clinton exaltou o potencial da *nanotecnologia* em seu discurso do Estado da União em 2000, ele introduziu um conceito científico novo e interessante a muitos membros do público em geral. Em resposta, os cientistas e engenheiros de materiais receberam bem a consciência do público de um campo que muitos deles tinham focado há anos. Muitos dos recursos estruturais no Capítulo 4 estão dentro de uma faixa de 1 a 100 nm, que agora passou a definir a *nanoescala*. Por uma questão prática, a nanotecnologia geralmente significa mais do que simplesmente observar as características nessa faixa de tamanho; em vez disso, significa o controle dessas características em um projeto de engenharia funcional.

O conceito de realizar ciência e engenharia em nanoescala originou-se com uma famosa palestra do físico Richard Feynman, em 1959, intitulada "Há muito espaço lá embaixo". Esforços pioneiros subseqüentes, envolvendo imagens atômicas e nanofabricação, justificaram o impulso presidencial em 2000 que foi manifestado no U.S. National Nanotechnology Initiative e esforços semelhantes na Europa e no Japão. Um bom exemplo da nanotecnologia aparece a seguir [ou seja, alavancas nanométricas semelhantes às que são usadas nos microscópios de força atômica (AFM) introduzidos na Seção 4.6]. Conforme indicamos nessa seção, a sonda aguda do AFM é montada sobre uma fina alavanca semelhante a uma pequena agulha de fonógrafo no braço de um toca-discos antigo. Essas alavancas têm se tornado cada vez menores, com os pesquisadores no IBM Zurich Research Laboratory, berço do microscópio em escala atômica, geralmente liderando a corrida. No caso mostrado aqui, as alavancas possuem 500 nanometros de extensão por 100 nanometros de largura, e a aplicação é medir a deflexão de alavancas cobertas com cadeias de DNA quando expostas a um ambiente de outras moléculas de DNA. Desse modo, as alavancas cobertas podem servir como sondas sensíveis para seqüências específicas de DNA, uma aplicação importante para o campo da biotecnologia.

Os cientistas e engenheiros de materiais geralmente estão interessados em mais do que apenas criar dispositivos em escala espetacularmente pequena. Como vimos no Capítulo 1, a relação entre estrutura e propriedades é essencial para o campo da engenharia e ciência dos materiais. A importância da nanoescala para essa relação está se tornando cada vez mais evidente para os pesquisadores. As propriedades mecânicas, especialmente a resistência, podem ser melhoradas significativamente quando os tamanhos de grão podem ser mantidos a 100 nm e abaixo. No Capítulo 17, veremos que poços, fios e pontos quânticos em escala nanométrica podem oferecer velocidades de operação excepcionalmente



(Cortesia da International Business Machines Corporation. Não é permitido o uso sem autorização.)

altas para os dispositivos semicondutores. Outros pesquisadores estão descobrindo que os pontos quânticos também oferecem propriedades ópticas únicas. Em geral, o progresso constante na miniaturização dos circuitos integrados, conforme relatado no Capítulo 17, está exibindo a mudança da escala do micrometro para a escala do nanometro.

O TEM convencional é usado para obter imagens de características microestruturais. Diversos exemplos foram oferecidos e, como dissemos anteriormente, a resolução desses instrumentos é de aproximadamente 1 nm. Os refinamentos mais sofisticados do desenho da coluna de elétrons pode melhorar a resolução em uma ordem de grandeza, produzindo o que pode ser descrito com mais precisão como um **microscópio eletrônico de resolução atômica.** As micrografias na abertura dos capítulos 3 e 4 são exemplos da microscopia em resolução atômica.

Nos últimos anos, surgiu um projeto de microscópio radicalmente diferente, possibilitando a observação do arranjo de empacotamento dos átomos em uma superfície sólida. O **microscópio de varredura de tunelamento** (STM) é o primeiro de uma nova família de instrumentos capazes de fornecer imagens diretas de padrões de empacotamento atômico individuais. (Ao contrário, as imagens do microscópio eletrônico de resolução atômica, como a micrografia na abertura do capítulo, representam uma 'média' de várias camadas atômicas adjacentes dentro da espessura de uma amostra fina.) O nome STM vem do deslocamento x-y (varredura) de uma ponta de metal aguda perto da superfície de uma amostra condutora, levando a uma corrente elétrica mensurável por causa do efeito quântico do *tunelamento* de elétrons perto da superfície. Para separações em torno de 0,5 nm, um potencial aplicado de dezenas de milivolts ocasiona fluxos de corrente de nanoampéres. A distância vertical da agulha (direção z) acima da superfície é continuamente ajustada para manter uma corrente de tunelamento constante. A topografia da superfície é o registro da trajetória da ponta (Figura 4.34).

Finalmente, o **microscópio de força atômica** (AFM) é uma derivação importante do STM. O AFM é baseado no conceito de que a superfície atômica poderia ser investigada usando uma força além da corrente. Essa hipótese foi confirmada demonstrando-se que uma pequena alavanca pode ser construída para ter uma constante elástica mais fraca do que da mola equivalente à ligação entre átomos adjacentes (Figura 4.35). Por exemplo, a constante da força interatômica normalmente é de 1 N/m, numericamente semelhante a um pedaço de chapa de alumínio comum com 4 mm de extensão e 1 mm de largura. Essa equivalência mecânica permite que uma ponta afiada crie imagens de materiais condutores e não condutores. (O STM é limitado a materiais com um nível de condutividade significativo.)

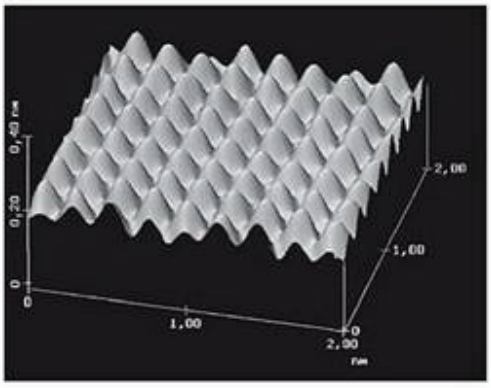


Figura 4.34 Micrografia de varredura de tunelamento de um defeito de um átomo intersticial na superfície do grafite. [De T. L. Altshuler, *Advanced Materials and Processes 140*, 18 (1991).]

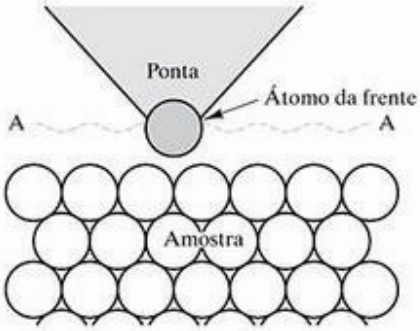


Figura 4.35 Esquema do princípio pelo qual a ponta de sonda de um microscópio STM ou AFM opera. A ponta aguda segue o contorno A–A enquanto mantém uma corrente de tunelamento constante (no STM) ou uma força constante (no AFM). O STM exige uma amostra condutora, enquanto o AFM também pode inspecionar isolantes.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.8

A imagem de contraste no TEM é resultante da difração eletrônica. Qual é o ângulo de difração para elétrons de 100 keV ($\lambda = 3{,}7 \times 10^{-3}$ nm) sendo difratados de planos (111) em uma amostra de alumínio?

SOLUÇÃO

Voltando à lei de Bragg, da Seção 3.7, obtemos

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta.$$

Para $n = 1$ (ou seja, considerando a difração de primeira ordem),

$$\theta = \text{arcsen}\frac{\lambda}{2d}.$$

Pelo Exemplo de Problema 3.21,

$$d_{111} = \frac{0{,}404 \text{ nm}}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = 0{,}234 \text{ nm},$$

que gera

$$\theta = \text{arcsen}\frac{3{,}7\times10^{-3} \text{ nm}}{2\times0{,}234 \text{ nm}} = 0{,}453°.$$

O ângulo de difração (2θ) definido na Figura 3.36 é, então,

$$2\theta = 2(0{,}453°) = 0{,}906°.$$

Nota: Esse ângulo caracteristicamente pequeno para difração eletrônica pode ser comparado com o ângulo tipicamente grande (38,6°) para a difração de raios X do mesmo sistema mostrado na Figura 3.39.

PROBLEMA PRÁTICO 4.8

No Exemplo de Problema 4.8, calculamos o ângulo de difração (2θ) para elétrons de 100 keV difratados de planos (111) no alumínio. Qual seria o ângulo de difração dos **(a)** planos (200) e **(b)** planos (220)?

RESUMO

Nenhum material real usado na engenharia é tão perfeito quanto as descrições estruturais do Capítulo 3. Sempre existe alguma contaminação na forma de solução sólida. Quando os átomos de impureza, ou solutos, são semelhantes aos átomos do solvente, ocorre a solução substitucional, em que os átomos da impureza repousam em sítios da rede cristalina. A solução intersticial ocorre quando um átomo do soluto é pequeno o suficiente para ocupar espaços vagos entre átomos adjacentes na estrutura cristalina. A solução sólida nos compostos iônicos precisa considerar a neutralidade de carga do material como um todo.

Defeitos pontuais podem ser a falta de átomos ou íons (vacâncias) ou átomos ou íons extras (intersticiais). A neutralidade de carga precisa ser mantida localmente para estruturas de defeito pontual nos compostos iônicos.

Defeitos lineares, ou discordâncias, correspondem a um semiplano extra de átomos em um cristal que, afora isso, seria perfeito. Embora estruturas com discordâncias possam ser complexas, elas também podem ser caracterizadas por um parâmetro simples, o vetor de Burgers.

Os defeitos planares incluem qualquer superfície de contorno ao redor de uma estrutura cristalina. Contornos gêmeos (ou de macla) dividem duas regiões de imagem em espelho. A superfície externa possui uma estrutura característica que envolve um elaborado sistema de elevações. A característica microestrutural predominante para muitos materiais da engenharia é a estrutura granular, em que cada grão é uma região com uma orientação cristalina característica. Um número de tamanho de grão (G) é usado para quantificar essa microestrutura. A estrutura da região de divergência entre grãos adjacentes (ou seja, o contorno de grão) depende da orientação relativa deles.

Os sólidos não-cristalinos, em escala atômica, não possuem nenhuma ordem de longo alcance (LRO), mas podem exibir uma ordem de curto alcance (SRO) associada aos blocos de montagem estruturais, como o tetraedro SiO_4^{4-}. Com relação a uma estrutura perfeitamente aleatória, pode-se definir a solução sólida, assim como foi feito com as estruturas perfeitamente cristalinas. Recentemente, encontrou-se uma ordem aleatória média para a distribuição de íons modificadores, como Na^+ e Ca^{2+} nos vidros de silicatos.

Os microscópios óptico e eletrônico são ferramentas poderosas para observar a ordem e a desordem estrutural. O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) usa o contraste de difração para obter imagens com alta ampliação (por exemplo, 100.000×) de defeitos como discordâncias. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz imagens de aparência tridimensional de características microestruturais, como superfícies de fraturas. Analisando a emissão de raios X característica, a composição química microestrutural pode ser estudada. O que há de mais moderno no projeto do TEM é representado pelo microscópio eletrônico de resolução atômica. Uma nova técnica revolucionária para o projeto de microscópios resultou no microscópio de varredura de tunelamento (STM) e no microscópio de força atômica (AFM), que oferecem imagens diretas de padrões de empilhamento atômico individuais.

PRINCIPAIS TERMOS

composto não-estequiométrico (82)
contorno de grão (87)
contorno gêmeo (87)
contorno inclinado (87)
defeito de Frenkel (84)
defeito de Schottky (84)
defeito linear (84)
defeito planar (87)
defeito pontual (83)
discordância (84)
discordância de aresta (85)
discordância de contorno de grão (GBD) (88)
discordância espiral (85)
discordância mista (85)
grão (87)
interstício (83)
metal amorfo (91)
microscópio de força atômica (AFM) (97)
microscópio de varredura de tunelamento (STM) (97)
microscópio eletrônico de resolução atômica (97)
microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (93)
microscópio eletrônico de varredura (MEV) (94)
microscópio óptico (93)
modelo de Bernal (91)
modelo de Hirth–Pound (87)
modelo de Zachariasen (91)
número de tamanho de grão (89)
ordem de curto alcance (91)
ordem de longo alcance (91)
ordem de médio alcance (92)
rede de sítios coincidentes (RSC) (88)
regras de Hume-Rothery (81)
semicondutor amorfo (91)
sólido não-cristalino (91)
solução sólida (80)
solução sólida aleatória (81)
solução sólida de interstício (82)
solução sólida ordenada (81)
solução sólida substitucional (80)
soluto (80)
solvente (80)
teoria de rede aleatória (91)
vacância (83)
vetor de Burgers (85)
vidro de óxido (91)

REFERÊNCIAS

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

HULL, D; BACON, DJ. *Introduction to Dislocations*, 4. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2001.

WILLIAMS, DB; PELTON, AR; GRONSKY, R (eds.). *Images of Materials*, Nova York: Oxford University Press, 1991. Um belo e abrangente exemplo das ferramentas microscópicas disponíveis para a caracterização dos materiais.

PROBLEMAS

Seção 4.1 • A solução sólida – imperfeição química

4.1. No Capítulo 9, encontraremos um diagrama de fase para o sistema Al–Cu, que indica que esses dois metais não formam uma solução sólida completa. Quais das regras de Hume-Rothery identificadas para o Al–Cu são violadas? (Para dados de eletronegatividade relativos à regra 3, consulte a Figura 2.21.)

4.2. Para o sistema Al–Mg com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras de Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.3. Para o sistema Cu–Zn com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.4. Para o sistema Pb–Sn com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras de Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.5. Desenhe o padrão de átomos no plano (111) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.6. Desenhe o padrão de átomos no plano (110) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.7. Desenhe o padrão de átomos no plano (200) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.8. Quais são os sítios equivalentes para o $AuCu_3$ ordenado? (Figura 4.3). (Observe o Problema 3.56.)

4.9. Embora as regras de Hume-Rothery se apliquem estritamente apenas a metais, o conceito da semelhança de cátions corresponde à solubilidade completa do NiO no MgO (Figura 4.5). Calcule a diferença percentual entre tamanhos dos cátions nesse caso.

4.10. Calcule a diferença percentual entre tamanhos dos cátions para o Al_2O_3 no MgO (Figura 4.6), um sistema que não exibe solubilidade sólida completa.

4.11. Calcule o número de vagas de Mg^{2+} produzidas pela solubilidade de 1 mol de Al_2O_3 em 99 mol de MgO (veja a Figura 4.6).

4.12. Calcule o número de vacâncias de Fe^{2+} em 1 mol de $Fe_{0,95}O$ (veja a Figura 4.7).

4.13. Na Parte III do texto, interessaremo-nos especialmente por semicondutores 'dopados', onde pequenos níveis de impurezas são acrescentados a um semicondutor essencialmente puro a fim de produzir propriedades elétricas desejáveis. Para o silício com 5×10^{21} átomos de alumínio por metro cúbico em solução sólida, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de alumínio e **(b)** a porcentagem em peso dos átomos de alumínio.

4.14. Para 5×10^{21} átomos de alumínio/m^3 em solução sólida no germânio, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de alumínio e **(b)** o percentual em peso dos átomos de alumínio.

4.15. Para 5×10^{21} átomos de fósforo/m^3 em solução sólida no silício, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de fósforo e **(b)** a porcentagem em peso dos átomos de fósforo.

4.16. Um modo de determinar um modelo de defeito estrutural (como aquele mostrado na Figura 4.6 para uma solução sólida de Al_2O_3 no MgO) é fazer medidas de densidade cuidadosas. Qual seria a mudança percentual na densidade para uma solução de 5% de Al_2O_3 no MgO (em comparação com o MgO puro, sem defeito)?

Seção 4.2 • Defeitos pontuais – imperfeições de dimensão zero

4.17. Calcule a densidade dos locais vagos (em m^{-3}) em um monocristal de silício se a fração de sítios da rede vagos for 1×10^{-7}.

4.18. Calcule a densidade dos sítios vagos (em m^{-3}) em um monocristal de germânio se a fração dos sítios vagos da rede for 1×10^{-7}.

4.19. Calcule a densidade dos pares de Schottky (em m^{-3}) no MgO se a fração de sítios vagos da rede for 5×10^{-6}. (A densidade do MgO é 3,60 g/cm^3.)

4.20. Calcule a densidade dos pares de Schottky (em m^{-3}) no CaO se a fração de sítios vagos da rede for 5×10^{-6}. (A densidade do CaO é 3,45 g/cm^3.)

Seção 4.3 • Defeitos lineares ou discordâncias – imperfeições unidimensionais

4.21. A energia necessária para gerar uma discordância é proporcional ao quadrado do tamanho do vetor de Burgers, $|\mathbf{b}|^2$. Essa relação significa que as discordâncias mais estáveis (menor energia) têm o tamanho mínimo, $|\mathbf{b}|$. Para a estrutura metálica ccc, calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[111]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[110]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.22. Os comentários no Problema 4.21 também se aplicam para a estrutura metálica cfc. Calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[110]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[111]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.23. Os comentários no Problema 4.21 também se aplicam para a estrutura metálica hc. Calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[11\bar{2}0]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[1\bar{1}00]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[0001]}$.

•4.24. A Figura 4.14 ilustra como um vetor de Burgers pode ser desmembrado em vetores parciais. O vetor de Burgers para um metal cfc pode ser desmembrado em dois parciais. **(a)** Desenhe os vetores parciais em relação à discordância total, e **(b)** identifique a magnitude e a orientação cristalográfica de cada vetor parcial.

Seção 4.4 • Defeitos planares – imperfeições bidimensionais

4.25. Determine o número de tamanho de grão, G, para a microestrutura mostrada na Figura 4.18. (Tenha em mente que a resposta precisa dependerá de sua escolha de uma área de amostragem.)

4.26. Calcule o número de tamanho de grão para as microestruturas nas Figuras 1.20a e c dado que as ampliações são de 160× e 330×, respectivamente.

4.27. Usando a Equação 4.2, estime o diâmetro médio de grão das Figuras 1.20a e c usando corte de 'linhas aleatórias' pela diagonal de cada figura a partir de seu canto inferior esquerdo até seu canto superior direito. (Veja as ampliações no Problema 4.26.)

•4.28. Observe, na Figura 4.21, que as regiões cristalinas na estrutura cfc são representadas por uma estrutura poliédrica repetitiva, que é uma alternativa para a nossa configuração normal de célula unitária. Em outras palavras, a estrutura cfc pode ser igualmente representada pelo

preenchimento de espaço através do empilhamento de poliedros regulares (tetraedros e octaedros em uma razão de 2:1). **(a)** Desenhe um tetraedro (figura de quatro lados) típico em um esboço de perspectiva, como o que aparece na Figura 3.5a. **(b)** De modo semelhante, mostre um octaedro (figura de oito lados) típico. (Observe também o Problema 3.63.)

4.29. Demonstre que o ângulo de inclinação para o limite $\Sigma 5$ é definido por $\theta = 2 \arctan (1/3)$, como implicado no texto. (**Dica:** Gire duas redes quadradas superpostas por 36,9° sobre determinado ponto comum e observe a direção correspondente à metade do ângulo de rotação.)

4.30. Mostre que o ângulo de inclinação para o contorno de grão $\Sigma 13$ é definido por $\theta = 2 \arctan (1/5) = 22{,}6°$. (Observe o Problema 4.29.)

Seção 4.5 • Sólidos não-cristalinos – imperfeições tridimensionais

4.31. A Figura 4.23b é um esquema útil para o vidro simples de B_2O_3, composto de anéis de triângulos BO_3^{3-}. Para apreciar a abertura dessa estrutura de vidro, calcule o tamanho do interstício (ou seja, do maior círculo inscrito) do anel regular com seis unidades de triângulos BO_3^{3-}.

4.32. Nos silicatos amorfos, uma indicação útil da falta de cristalinidade são as 'estatísticas de anel'. Para a ilustração esquemática na Figura 4.23b, desenhe um histograma dos anéis de n membros de íons O^{2-}, onde n = número de íons O^{2-} em uma trajetória ao redor de um interstício vago na estrutura da rede. [*Nota:* Na Figura 4.23a, todos os anéis são de seis unidades ($n = 6$).] (**Dica:** Ignore os anéis incompletos na aresta da ilustração.)

•4.33. No Problema 4.28, um tetraedro e um octaedro foram identificados como poliedros apropriados para definir uma estrutura cfc. Para a estrutura hc, o tetraedro e o octaedro também são poliedros apropriados. **(a)** Esboce um tetraedro típico em um esboço em perspectiva, como aquele mostrado na Figura 3.6a. **(b)** Da mesma forma, mostre um octaedro típico. (Naturalmente, estamos lidando com um sólido cristalino neste exemplo. Mas, como mostra a Figura 4.24, o metal amorfo, não-cristalino, tem um intervalo de tais poliedros que preenchem o espaço.)

•4.34. Existem vários poliedros que podem ocorrer nos contornos de grão, conforme discutimos em relação à Figura 4.21. O tetraedro e o octaedro tratados nos Problemas 4.28 e 4.33 são os mais simples. O próximo mais simples é a bipirâmide pentagonal, que consiste em dez faces triangulares eqüiláteras. Desenhe esse poliedro da forma mais precisa que puder.

4.35. Esboce alguns octaedros CaO_6 adjacentes no padrão mostrado na Figura 4.26. Indique a menor distância entre $Ca^{2+} - Ca^{2+}$ vizinhos, R_1, e a segunda menor distância entre $Ca^{2+} - Ca^{2+}$ vizinhos, R_2.

4.36. Medidas de difração no vidro de $CaO–SiO_2$ representadas pela Figura 4.26 mostram que a menor distância entre $Ca^{2+} - Ca^{2+}$ vizinhos, R_1, é 0,375 nm. Qual seria a segunda menor distância entre $Ca^{2+} - Ca^{2+}$ vizinhos, R_2? (Observe os resultados do Problema 4.35.)

Seção 4.6 • Microscopia

4.37. Suponha que o microscópio eletrônico da Figura 4.27c seja usado para criar um padrão simples de pontos de difração (em vez de uma imagem microestrutural ampliada) desligando as lentes de ampliação eletromagnéticas. O resultado é semelhante ao experimento de raios X de Laue, descrito na Seção 3.7, mas com valores de 2θ muito pequenos. Se a amostra de alumínio descrita no Exemplo de Problema 4.8 e no Problema Prático 4.8 estiver a 1 m da placa fotográfica, **(a)** a que distância o ponto de difração (111) estará do feixe direto (não difratado)? Repita a parte (a) para **(b)** o ponto (200) e **(c)** o ponto (220).

4.38. Repita o Problema 4.37 para **(a)** o ponto (110), para **(b)** o ponto (200) e para **(c)** o ponto (211) produzido, substituindo a amostra de alumínio por um composto de ferro α.

4.39. Um microscópio eletrônico de transmissão é usado para produzir um padrão de anel de difração para uma amostra fina e policristalina de cobre. O anel (111) está a 12 mm do centro do filme (correspondente ao feixe transmitido não-difratado). A que distância o anel (200) estaria do centro do filme?

4.40. A análise microquímica discutida em relação à Figura 4.33 é baseada em raios X de comprimentos de onda característicos. Conforme discutiremos no Capítulo 16, sobre propriedades ópticas, um raio X com comprimento de onda específico é equivalente a um fóton de energia específica. Os fótons de raio X característicos são produzidos por uma transição de elétrons entre dois níveis de energia em um dado átomo. Para o estanho, os níveis de energia eletrônica são os seguintes:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	−29.199 eV
L	−3.929 eV
M	−709 eV

Qual transição de elétrons produz o fóton K_α característico com energia de 25.270 eV?

4.41. Repita o Problema 4.40, calculando a transição eletrônica para o chumbo em que um fóton L_α característico com energia de 10.553 eV é usado para a microanálise. Os dados relevantes são os seguintes:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	−88.018 eV
L	−13.773 eV
M	−3.220 eV

4.42. **(a)** Dadas apenas as informações dos problemas 4.40 e 4.41, determine se um fóton de raio X característico de 28.490 eV seria produzido pelo estanho ou pelo chumbo. **(b)** Qual transição eletrônica produz o fóton característico em (a)?

4.43. O princípio do Problema 4.40 ajuda a explicar a natureza da fonte de raios X introduzida na Seção 3.7 sobre difração de raios X. A radiação K_α característica do cobre é emitida de um tubo de raios X como resultado de um feixe de elétrons atingindo um alvo de cobre. Especificamente, a radiação $CuK_{\alpha 1}$ (conforme definida no Problema 3.93) é resultante de uma transição de L para K. Com os dados a seguir, calcule a energia de um fóton $CuK_{\alpha 1}$:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	−8.982 eV
L	−993 eV

4.44. Dado que o comprimento de onda de um fóton é $\lambda = (hc)/E$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e E é a energia do fóton, use o resultado do Problema 4.43 para demonstrar que $\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 0{,}15406$ nm.

4.45. Conforme discutimos no Problema 4.43, a radiação K_α característica do cromo é emitida a partir de um tubo de raios X como resultado de um feixe de elétrons atingindo um alvo de cromo. Com os dados a seguir, calcule a energia de um fóton de $CrK_{\alpha 1}$:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	−5.990 eV
L	−574,4 eV

4.46 Assim como no Problema 4.44, use o resultado do Problema 4.45 para demonstrar que $\lambda\,(CrK_{\alpha 1}) = 0{,}22897$ nm.