

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS

### **MATERIAIS E SUAS PROPRIEDADES**

✓ Defeitos cristalinos

Prof. Dr. Renata Ayres Rocha



#### PRINCIPAIS TIPOS DE DEFEITOS CRISTALINOS - Introdução

Cristais reais não são perfeitos e contêm imperfeições (ordem constante com imperfeições)

Defeitos puntiformes: qualquer posição da rede que não é ocupado pelo íon ou átomo apropriado para preservar a periodicidade de longa distância da estrutura

Defeitos lineares: discordâncias, que causam distorções da rede centrada em uma linha

Defeitos planares: imperfeições superficiais em sólidos policristalinos que separam grãos ou domínios de orientações diferentes (ex. contornos de grão e contornos de macla)

Defeitos volumétricos: poros, trincas e inclusões



#### PRINCIPAIS TIPOS DE DEFEITOS CRISTALINOS - Introdução

Muitas propriedades são fortemente influenciadas pela presença ou ausência destes defeitos

Ex.: Defeitos puntiformes afetam a difusão, condutividade elétrica, condutividade térmica, faixa de estequiometria de um composto

✓ Classificação das imperfeições

Imperfeições cristalinas pontuais (0D) Discordâncias (1D) Defeitos interfaciais ou de fronteira (2D) Defeitos em volume (3D)



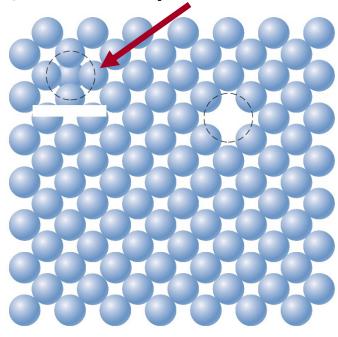


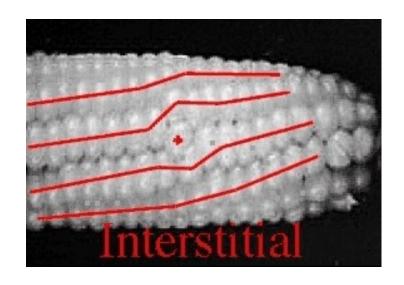
### CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS

# DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES (Auto)intersticipio (collinia)

(Auto)intersticiais (self-interstitials)

Um átomo autointersticial é um átomo da rede que se localiza em um interstício posição da rede que normalmente não teria um átomo).





- Envolve a falta de um átomo
- São muito menos frequentes do que as lacunas, pois causam grande distorção no reticulado cristalino ao seu redor.

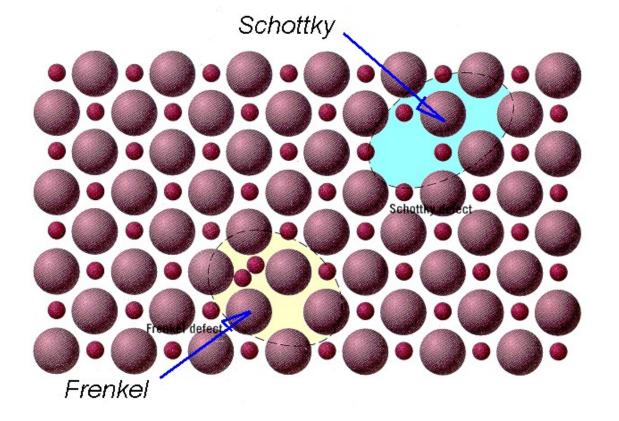




# DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Defeitos em cristais iônicos

A neutralidade elétrica tende a ser respeitada:

Defeito de Schottky: lacuna aniônica + lacuna catiônica Defeito de Frenkel: cátion intersticial + lacuna catiônica

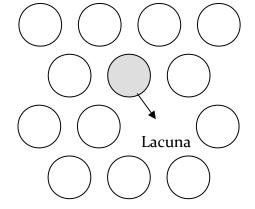


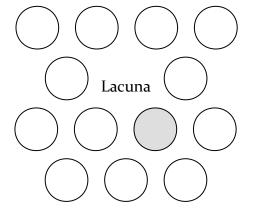


#### **DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES**



Antes da difusão





Depois da difusão

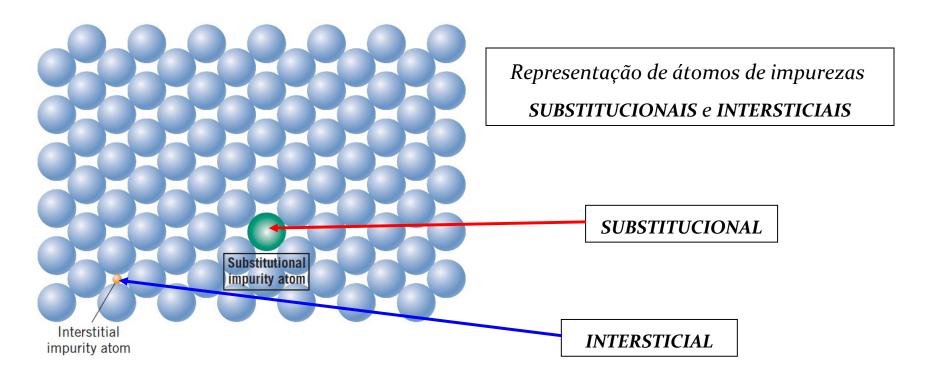




#### **DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES**

#### **Impurezas**

- Não existem metais 100% puros (compostos apenas por um tipo de átomo).
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999%.
- 99,9999%  $\rightarrow$  10<sup>22</sup> 10<sup>23</sup> átomos de impurezas/m<sup>3</sup>







#### **DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES**

**Impurezas** 

#### As impurezas podem formar:

- >Solução sólida → < limite de solubilidade
- Segunda fase → > limite de solubilidade



#### Dependência:

- -Temperatura/Pressão
- -Tipo de impureza
- -Concentração

#### Ligas (para metais)

-As impurezas (chamadas elementos de liga) podem ser intencionalmente adicionadas com a finalidade de:

- > aumentar a resistência mecânica
- > aumentar a resistência à corrosão
- aumentar a condutividade elétrica





# DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Termos importantes

**Termos importantes** 

Componente: metais puros e/ou compostos que compõem a liga

Solução Sólida: formada por pelo menos 2 átomos diferentes. Os átomos do soluto ocupam posições substitucionalmente ou intersticialmente na rede cristalina do solvente, que mantém sua estrutura cristalina;

Limite de Solubilidade: concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida;





# DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Termos importantos

Termos importantes

Fase: porção homogênea de um sistema que tem características físicas e químicas uniformes. Todo material puro ou solução sólida é considerado uma fase;

Sistema Homogêneo: contém uma única fase;
Sistema Heterogêneo: contém mais de uma fase;

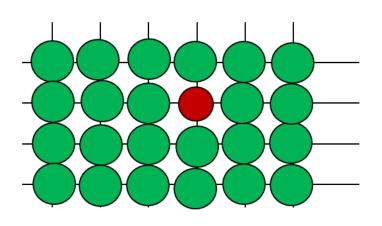
#### Termos para soluções:

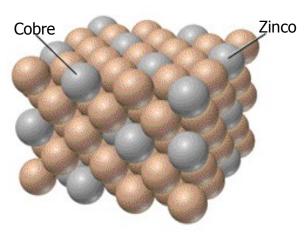
- 1- Elemento de liga ou Impureza  $\rightarrow$  soluto (< quantidade)
- 2 Matriz ou Hospedeiro → solvente (>quantidade)



# CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas substitucion i

- - Tamanhos atômicos do soluto e do solvente devem ser semelhantes
  - Mesma estrutura cristalina
  - Eletronegatividades semelhantes





http://intranet.micds.org/upper/science/chem 02/chem text '02/secon dsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html



## CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas substitucia i

Regras de Hume-Rothery (permitem estimar se dois metais formam ou não solução sólida substitucional)

#### 1) Tamanho do átomo

Se a "diferença de tamanho" dos elementos é maior que ±15%, as distorções da rede cristalina (devido às tensões) são muito grandes e a solução sólida não será formada.

#### 2) Estrutura Cristalina

Para metais, a solubilidade aumenta se os elementos tiverem a mesma estrutura cristalina.

### 3) Eletronegatividade

Ligações metálicas são preservadas se existe pouca diferença de de ligações são eletronegatividade, caso contrário outro tipos formados.





# CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas substitucia i

Solução sólida de Si-Ge

A formação da solução sólida é favorável?

Regra 1

 $r_{si} = 0,117 \text{ nm e } r_{Ge} = 0,122 \text{ nm}$ 

Regra 2

Ambos apresentam a estrutura cúbica do diamante

Favorável

Favorável

Regra 3

 $E_{si} = 1.90 \text{ e } E_{Ge} = 2.01. \text{ Assim, DE\%} = 5.8$ 

Favorável

Si e Ge formam solução sólida em um grande intervalo de composições!!!

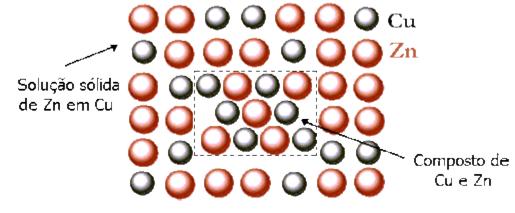


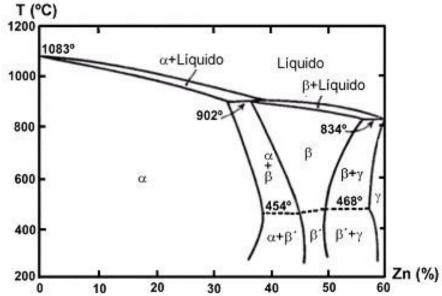
#### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES

### Soluções sólidas substitucionais

Cu + Zn= latão Cu = estrutura CFC Zn = estutura CFC R<sub>cu</sub> = 0,128 nm R<sub>zn</sub> =0,139 nm

Solubilidade de Zn em Cu: 40%





2019 Rocha Renata

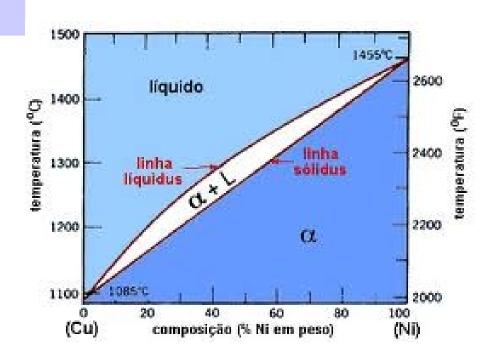


#### **DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES**

Soluções sólidas substitucionais

Ligas de Cu + Ni Cu = estrutura CFC Ni = estutura CFC  $R_{cu} = 0,128 \text{ nm}$  $R_{Ni} = 0,125 \text{ nm}$ 

Solubilidade de Cu em Ni: 100%



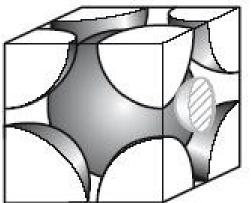




# CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas intereticinio

- Os átomos das impurezas preenchem os interstícios que existem entre os hospedeiros.

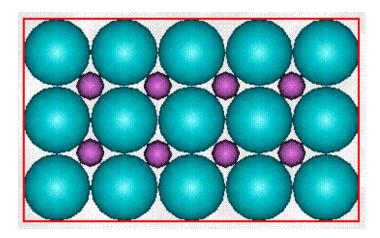
  Soluções sólidas metálicas: geralmente a razão entre os raios atômicos não pormito, grandos quantidados do átomos do soluto, pois surgam grandos. permite grande quantidade de átomos de soluto, pois surgem grandes 👸 tensões causadas por distorções na rede cristalina.
- do que o efeito de solutos substitucionais.
- átomos) de soluto intersticial. Raramente são encontradas soluções sólidas com mais de 10% (em



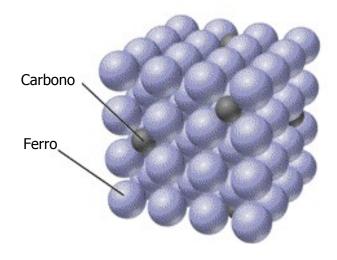
Impureza intersticial - Ex.: C em Fe α



# CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas intereticiais



http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/cryst al-structure/Solid%20solution.htm

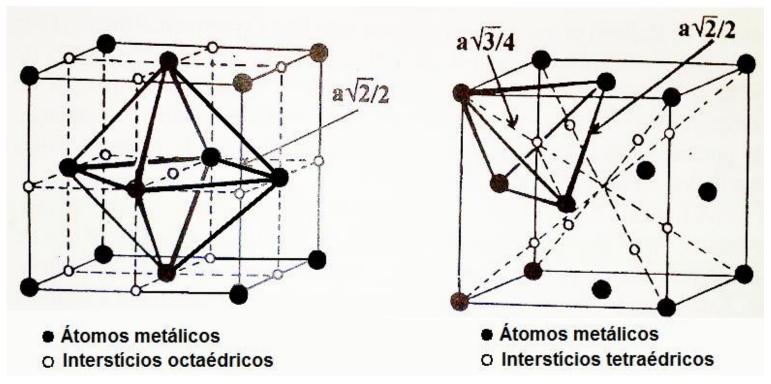


http://intranet.micds.org/upper/science/chem\_02/chem\_text\_'02/secon dsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html



# CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES Soluções sólidas intereticia:

#### Interstícios na estrutura CFC:



Razão entre o raio do interstício (r) e o raio do átomo da rede (R):

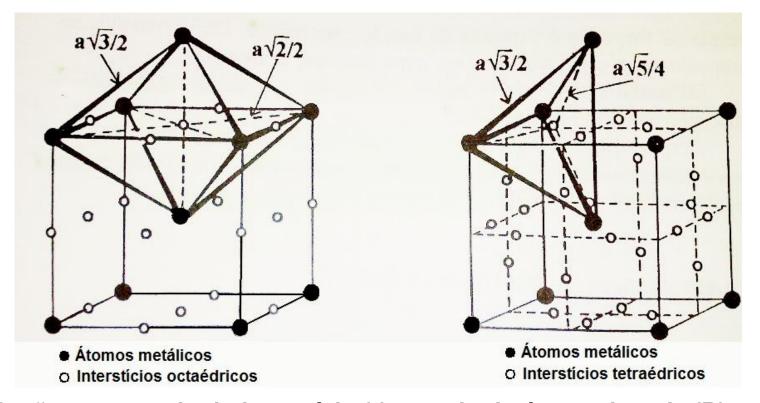
$$r/R = 0.4142$$
  $r/R = 0.223$ 



#### **DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS PUNTIFORMES**

### Soluções sólidas intersticiais

#### Interstícios na estrutura CCC:



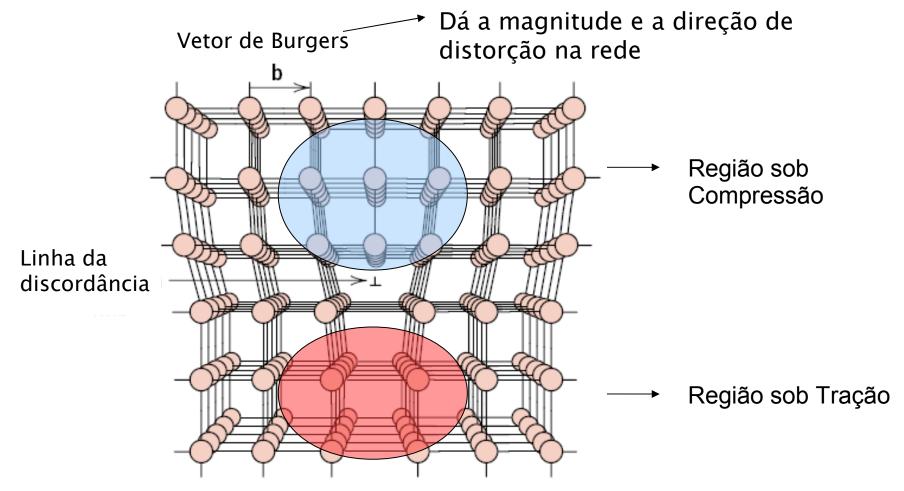
Razão entre o raio do interstício (r) e o raio do átomo da rede (R):

$$r/R = 0.15$$
  $r/R = 0.286$ 



### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

Discordância em cunha ou aresta (edge dislocation)

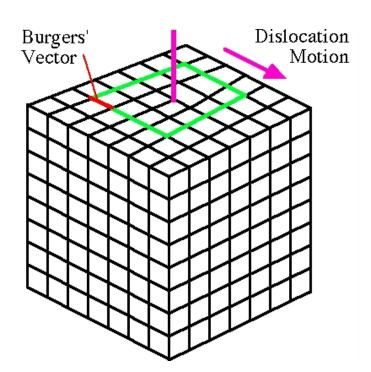


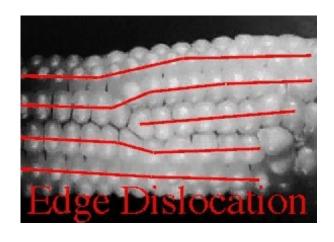


### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Discordância em cunha

- Envolve um semi-plano extra
- Vetor de Burgers é perpendicular à direção da linha de discordância



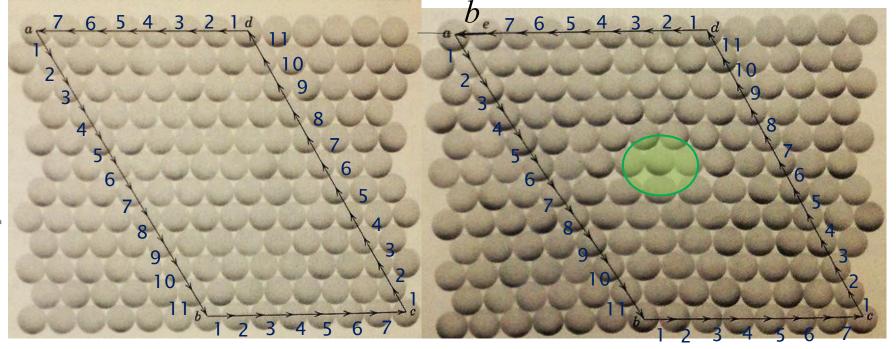




### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Circuito e vetor de Burgers

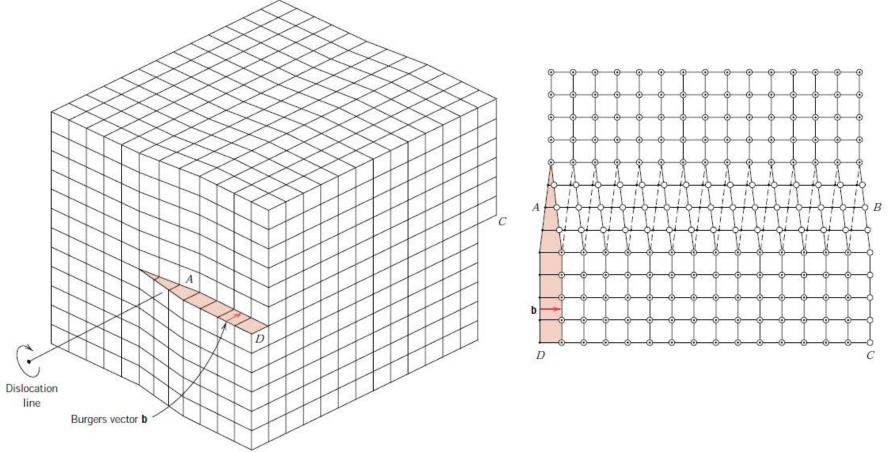
A magnitude e a direção da distorção do reticulado associada a uma discordância podem ser expressas em termos do VETOR DE BURGERS, que pode ser determinado pelo CIRCUITO DE BURGERS.





### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

Discordância em hélice ou espiral (screw dislocation)

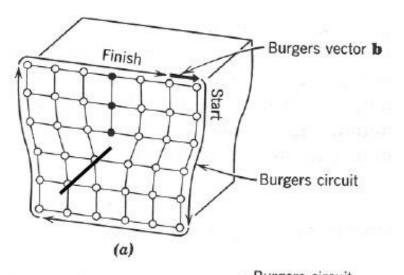


Tensões de cisalhamento estão associadas aos átomos adjacentes à linha da discordância em hélice.



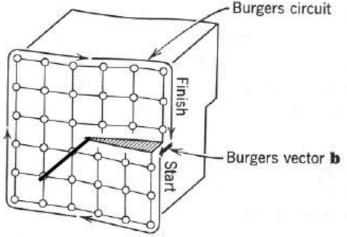


### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS



Discordância em cunha:

- Vetor de Burgers perpendicular à linha de discordância
- Símbolo: **⊥**



(b)

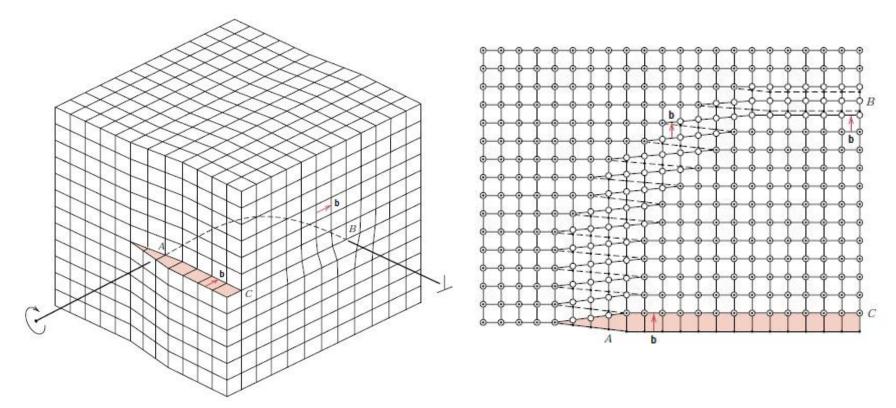
Discordância em hélice:

- Vetor de Burgers paralelo à linha de discordância
- Símbolo: 💍



### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Discordâncias mistas



Discordância mista: quando o ângulo entre a linha da discordância e o vetor de Burgers está entre 0 e 90°.

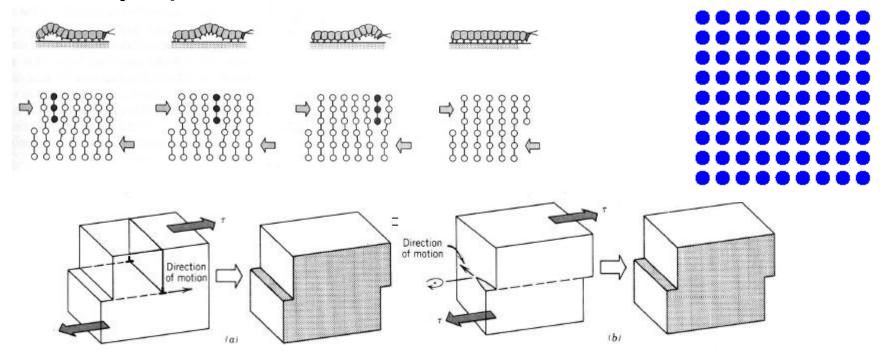
• Cada discordância tem somente um vetor de Burgers!!





### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

Deformação plástica - Movimento de discordâncias



Formação de um degrau na superfície de um metal pela movimentação de (a) uma discordância em cunha e (b) uma discordância em hélice.

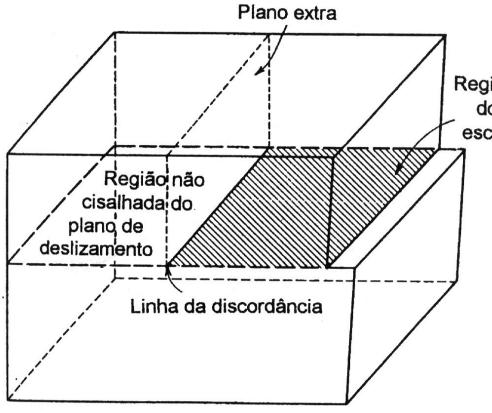
A discordância em cunha anda na direção de aplicação das tensões.

A discordância em hélice anda perpendicularmente à direção de aplicação das tensões



### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

Deformação plástica - Movimento de discordâncias



Região cisalhada do plano de escorregamento

> Discordância é a fronteira entre a região escorregada e a não escorregada em um cristal.

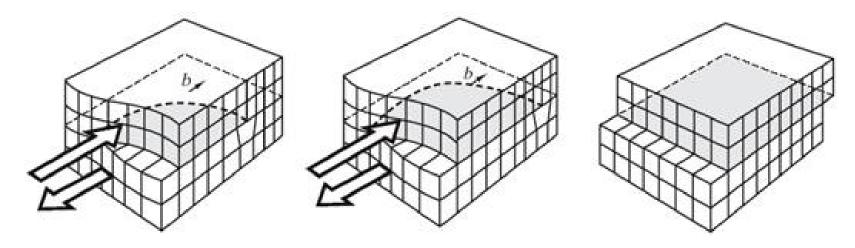
Uma discordância nunca termina no interior do cristal.



## DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Deformação plástica - Movimento de discordâncias

Discordância mista:



- O vetor de Burgers fornece o módulo e a direção do escorregamento; ele é paralelo à direção do fluxo (ou movimento do material), não sendo necessariamente no mesmo sentido.
- Para que uma discordância se movimente de maneira conservativa é necessário que a linha e o vetor de Burgers estejam contidos no plano de escorregamento.



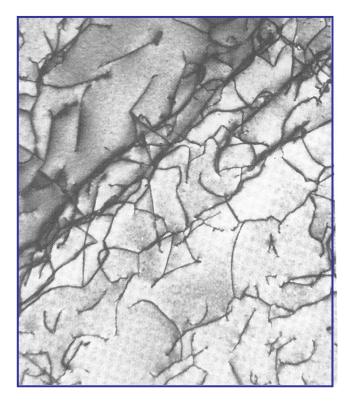
## DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Deformação plástica - Multiplicação de discordâncias

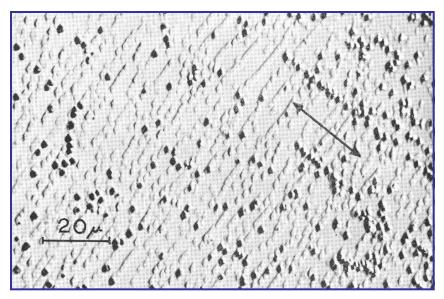
- ✓Todos os cristais têm discordâncias. Apesar de ser um defeito de nãoequilíbrio termodinâmico, é praticamente impossível criar cristais livres de discordâncias.
- ✓A força necessária para mover uma discordância, chamada força de Peierls-Nabarro, depende muito do tipo de ligação química e da estrutura cristalina dos cristais. Para metais ela é geralmente baixa, mas em cerâmicas seu valor é muito alto, por isso quase não ocorre deformação plástica em cerâmicas.
- ✓ Metais recozidos têm de 10⁵ a 10⁶ cm de discordâncias / cm².
- ✓ Metais deformados plasticamente a frio passam a ter de 10<sup>10</sup> a 10<sup>12</sup> cm/cm2 de discordâncias.
- ✓ Portanto, durante a deformação plástica, além das discordâncias abandonarem o cristal, elas se multiplicam.



### Observação de discordâncias



Microscopia eletrônica de transmissão de uma lâmina fina de uma liga metálica contendo discordâncias.



Microscopia óptica de uma liga de cobre. Observam-se pites de corrosão, nos locais onde as discordâncias interceptam a superfície.



### DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA – DEFEITOS DE LINHA: DISCORDÂNCIAS

#### Considerações gerais

- A quantidade e o movimento das discordâncias podem ser controlados pelo grau de deformação (conformação mecânica) e/ou por tratamentos térmicos.
- Com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de deslocamento.
- Impurezas tendem a difundir-se e concentrar-se em torno das discordâncias formando uma atmosfera de impurezas.
- O cisalhamento se dá mais facilmente nos planos de maior densidade atômica, por isso a densidade das mesmas depende da orientação cristalográfica.
- As discordâncias geram lacunas.
- As discordâncias influem nos processos de difusão.



# DEFEITOS BIDIMENSIONAIS

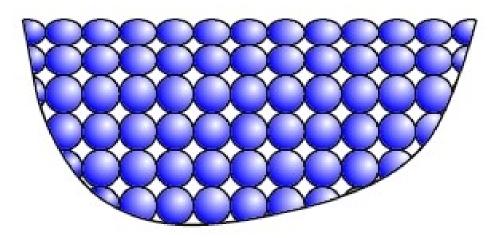
#### Principais tipos

- SUPERFÍCIE EXTERNA: superfície entre o cristal e o meio que o circunda
- CONTORNOS DE GRÃO: contornos entre dois cristais sólidos da mesma fase.
- INTERFACE: contorno entre duas fases diferentes.
- CONTORNO DE MACLA: tipo especial de contorno de grão que separa duas regiões com uma simetria tipo "espelho".
- DEFEITO DE EMPILHAMENTO: ocorre nos materiais quando há uma interrupção na seqüência de empilhamento, por exemplo na seqüência ABCABCABC.... dos planos compactos dos cristais CFC.



# DEFEITOS BIDIMENSIONAIS Superfície externo

- É o defeito cristalino que causa maior distúrbio na estrutura e, portanto, apresenta maior energia (livre) por unidade de área (equivalente à tensão superficial)
- A energia está associada com as ligações rompidas ou insatisfeitas.
- A forma externa de cristais está associada a planos de menor energia.
- É mais importante em áreas que lidam com materiais particulados, como a metalurgia do pó e o processamento de materiais cerâmicos, pois nesses casos a quantidade de superfície por unidade de volume passa a ser mais significativa.

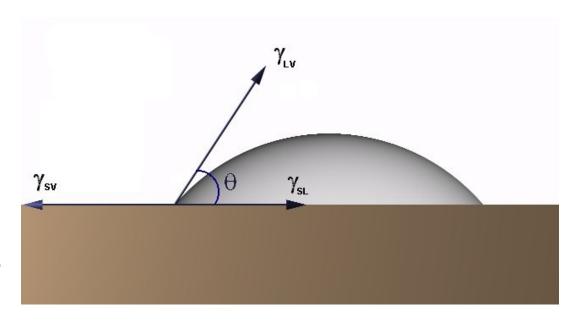




#### **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS**

#### Superfície externa – ângulo de contato e molhabilidade

Energias de superfície (tensões superficiais) do sólido e do líquido



Equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

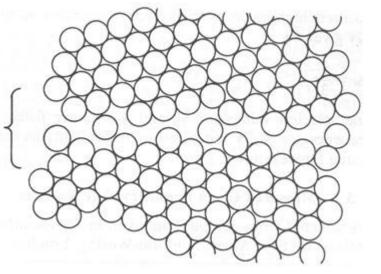
Energia de interface (tensão interfacial) entre sólido e líquido



## DEFEITOS BIDIMENSIONAIS Contorn Contorno de grão (grain boundary)

- Materiais policristalinos são compostos por pequenos cristais, chamados de grãos, com dimensões de poucas dezenas de micrômetros, arranjados de maneira a preencher todo o espaço (sem deixar vazios).
- · Os contornos de grão são as fronteiras que separam os cristais de diferentes orientações em um material policristalino.
- · A região do contorno tem espessura de 2 a 5 distâncias interatômicas e é bastante defeituosa.

Zona de transição do contorno de grão





#### **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS**

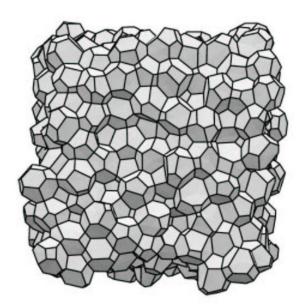
#### Contorno de grão

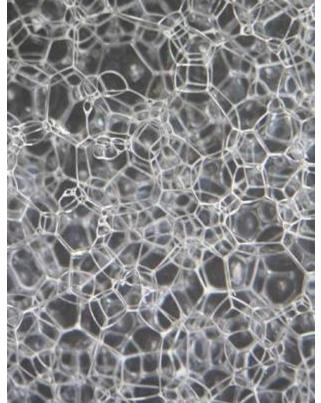
Qual é a forma geométrica dos grãos?

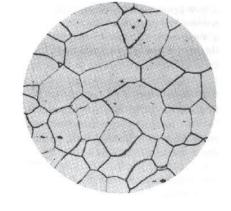
 Os grãos têm em média a forma semelhante aos tetracaidecaedros, a mesma estrutura formada por espumas.

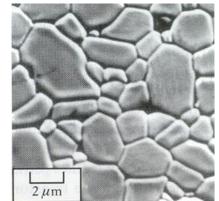
• Uma seção de um material policristalino tem em média grãos de forma

hexagonal.





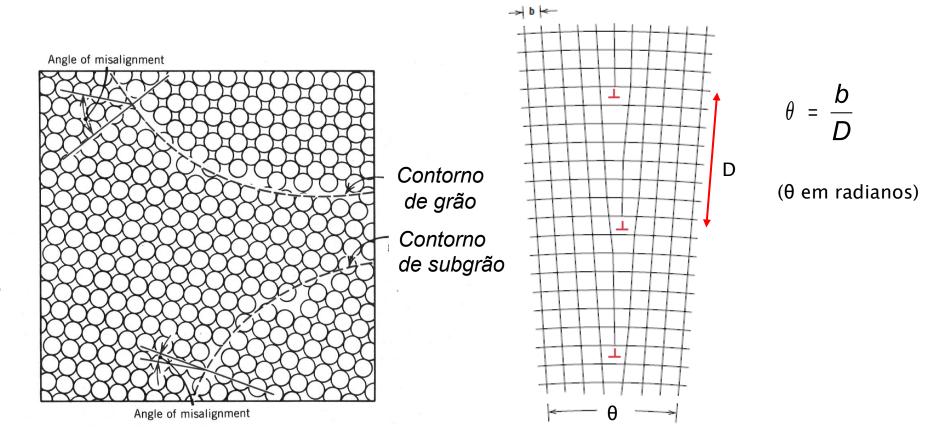






#### Contorno de subgrão ou contorno de pequeno ângulo (subgrain boundary)

- Um monocristal pode estar subdividido por regiões (subgrãos) com diferenças de orientação menores que 5°. A fronteira entre esses subgrãos chama-se contorno de pequeno ângulo ou subcontorno.
- Os subcontornos podem ser descritos por arranjos de discordâncias.

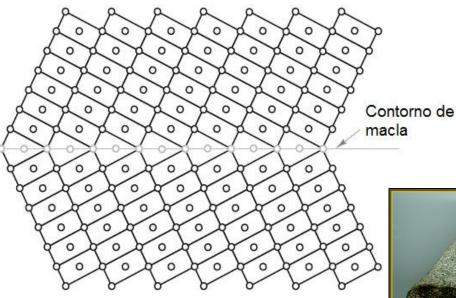




### DEFEITOS BIDIMENSIONAIS Contorno de Contorno de macla ou gêmeo (twin boundary)

• É a fronteira entre duas regiões do cristal que são imagens

espelhadas uma da outra.





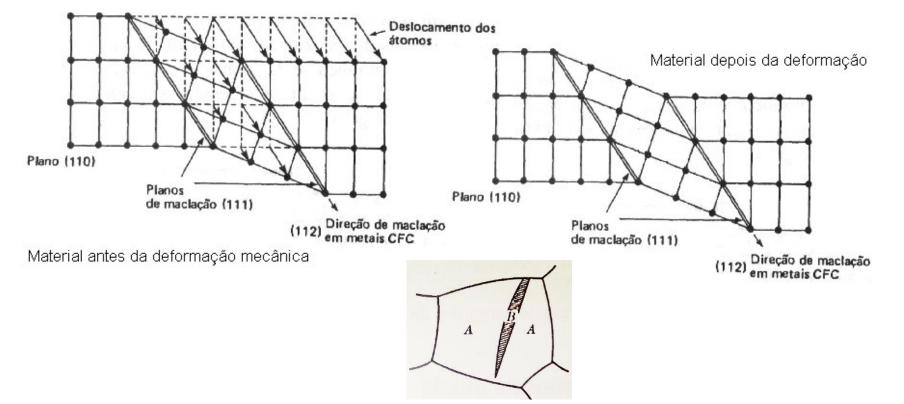




#### **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS**

#### Contorno de macla

- A maclação mecânica (maclas de deformação) é uma maneira alternativa de deformação plástica, em situações em que o deslizamento de discordâncias é difícil (baixas temperaturas e/ou altas velocidades de deformação.
- As maclas de deformação geralmente têm forma lenticular.





#### Defeito de empilhamento (stacking fault)

- São defeitos encontrados geralmente em metais CFC e HC.
- Os defeitos de empilhamento são delimitados por discordâncias parciais.
- Quanto maior a EDE (energia de defeito de empilhamento) mais próximas estarão as discordâncias parciais.

$\begin{array}{c ccccc} \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \nabla B & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta \end{array}$		С	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Δ	ΔB	Δ
$\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$	Δ	ΔΑ	
$\Delta$ $\Delta$ $\Delta$ $\Delta$	Δ		(a)
Δ Δ	Δ		Δ
$\triangle$ $\triangle$ $\triangle$	Δ		Δ
	Δ	ΔC	Δ

В	
ΔΑ	Δ
ΔC	À
VΑ	$\Delta$
∇B	$\Delta$
ΔΑ	$\frac{\Delta}{\Delta}$ (b)
ΔC	Δ (5)
	△A △C ∇A ∇B △A



### Defeito de empilhamento (stacking fault)

- São defeitos encontrados geralmente em metais CFC e HC.
- Os defeitos de empilhamento são delimitados por discordâncias parciais.
- Quanto maior a EDE (energia de defeito de empilhamento) mais próximas estarão as discordâncias parciais.

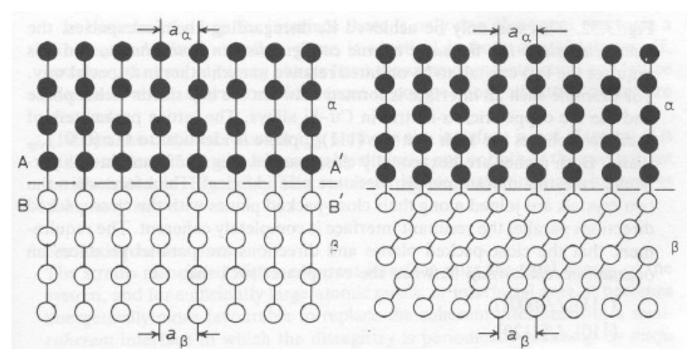
Material	Estrutura	EDE (mJ/m²)
W	CCC	1860
Мо	CCC	1450
Ni	CFC	220
Al	CFC	163
Cu	CFC	62
Latão	CFC	12
Zn	HC	140



#### **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS**

#### **Interfaces**

- · São as fronteiras entre duas fases diferentes.
- Podem ser coerentes (menor energia), semicoerentes e incoerentes (maior energia)

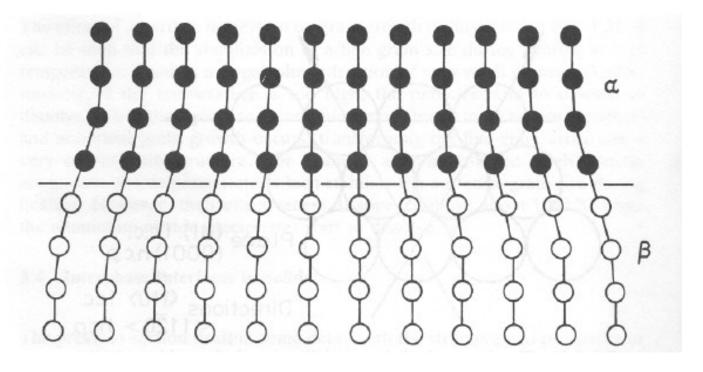


Interfaces coerentes livres de tensões de coerência



# DEFEITOS BIDIMENSIONAIS

#### Interfaces coerentes

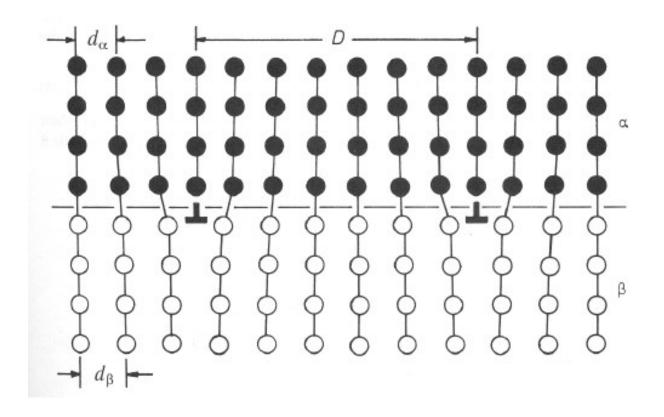


Interface coerente com tensões de coerência



#### **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS**

#### Interfaces semicoerentes

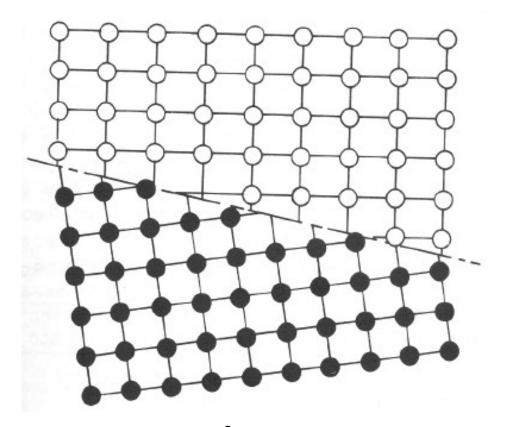


Interface semicoerente com discordâncias em cunha para ajustar a coerência



# DEFEITOS BIDIMENSIONAIS

#### Interfaces incoerentes



Interface incoerente



#### **DEFEITOS VOLUMÉTRICOS**

- Além dos defeitos apresentados nas transparências anteriores, os materiais podem apresentar outros tipos de defeitos, que se apresentam em escalas muito maiores.
- Esses defeitos normalmente são introduzidos nos processos de fabricação, e podem afetar fortemente as propriedades dos produtos.
- Exemplos: INCLUSÕES, POROS, TRINCAS, PRECIPITADOS.

