

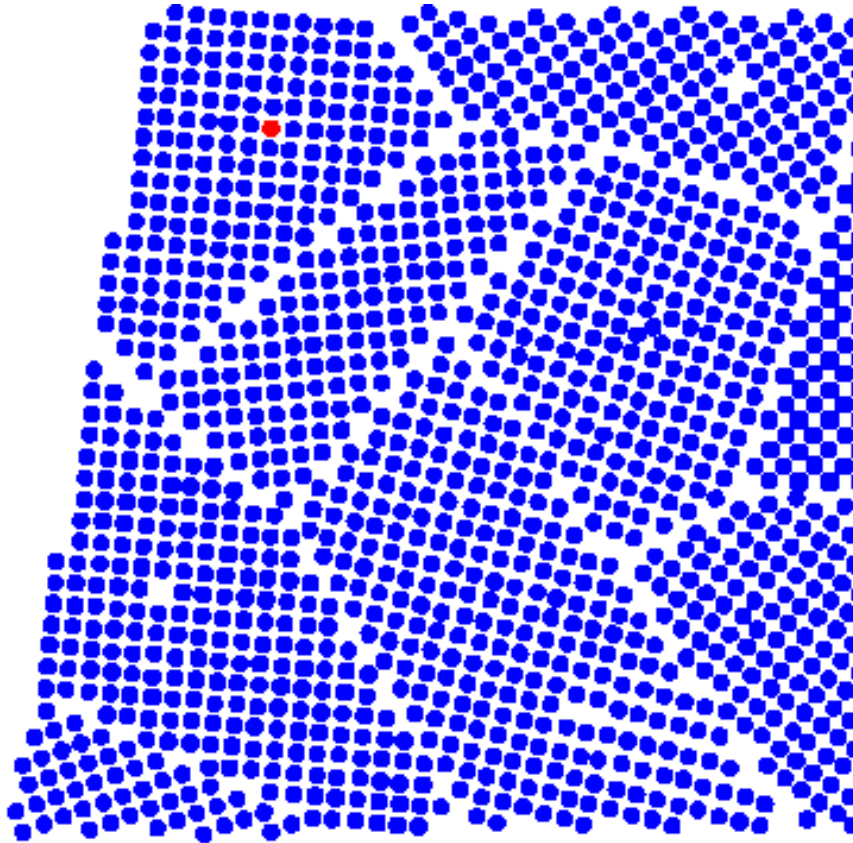
BC1105 Materiais e Suas Propriedades

3º Quadrimestre de 2016

Defeitos do Sólido Cristalino

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

- DEFEITO DO CRISTAL: imperfeição do reticulado cristalino.



Classificação geométrica dos defeitos cristalinos

- **DEFEITOS PUNTIFORMES** (associados com uma ou duas posições atômicas): lacunas e átomos intersticiais.
- **DEFEITOS DE LINHA** (defeitos unidimensionais): discordâncias
- **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS** (fronteiras entre duas regiões com diferentes estruturas cristalinas ou diferentes orientações cristalográficas): contornos de grão, interfaces, superfícies livres, contornos de macla, defeitos de empilhamento.
- **DEFEITOS VOLUMÉTRICOS** (defeitos tridimensionais): poros, trincas e inclusões.

Classificação termodinâmica dos defeitos cristalinos

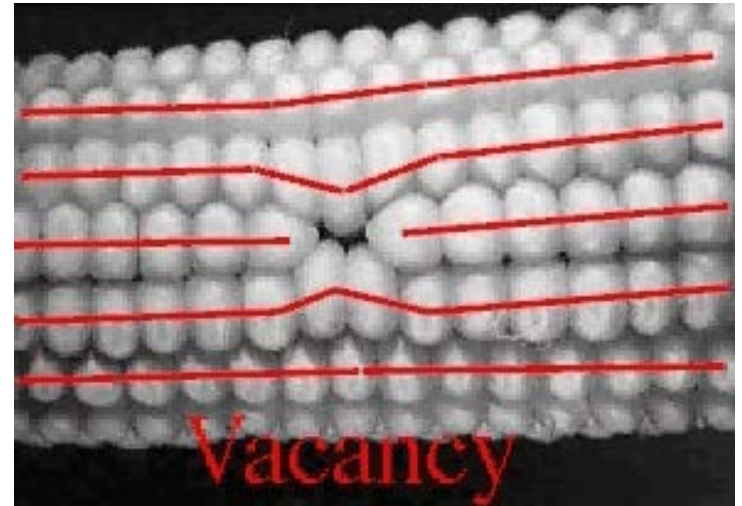
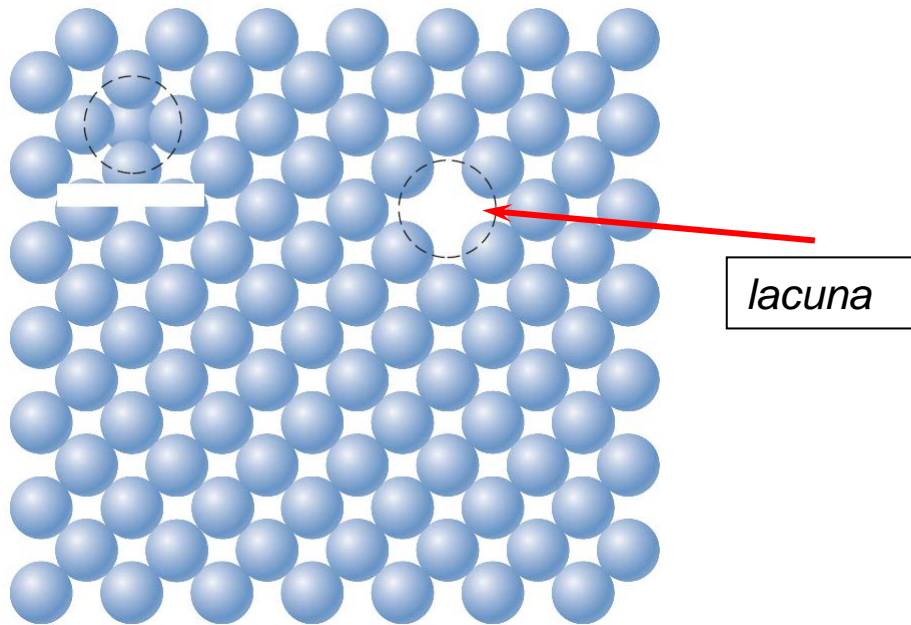
- **DEFEITOS DE EQUILÍBRIO.** Exemplos: defeitos puntiformes, tais como lacunas e autointersticiais.
- **DEFEITOS DE NÃO-EQUILÍBRIO.** Exemplos: discordâncias, contornos de grãos, interfaces e superfícies.

No caso dos defeitos de equilíbrio, o aumento de energia interna ou de entalpia envolvido na criação do defeito é compensado pelo aumento de entropia e, neste caso, para cada material e temperatura existe uma concentração de equilíbrio do defeito. No caso do defeito de não equilíbrio, esta compensação não é possível.

Defeitos Puntiformes

➤ Lacunas ou Vacâncias (Vacancies)

Uma lacuna é a ausência de um átomo em um ponto do reticulado cristalino.



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

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

$$N_L = N \exp\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)$$

onde: $N \equiv$ número total de posições atômicas

$N_L \equiv$ número de lacunas

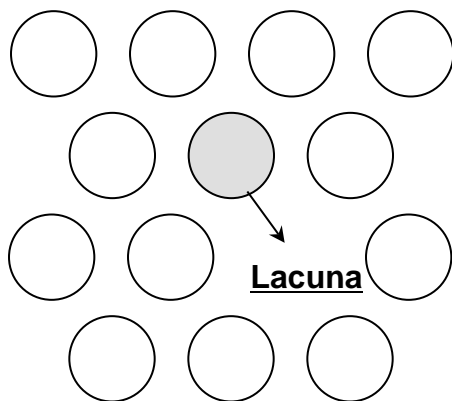
$Q_L \equiv$ energia de ativação para formação de uma lacuna

$k \equiv$ constante de Boltzmann ($k = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

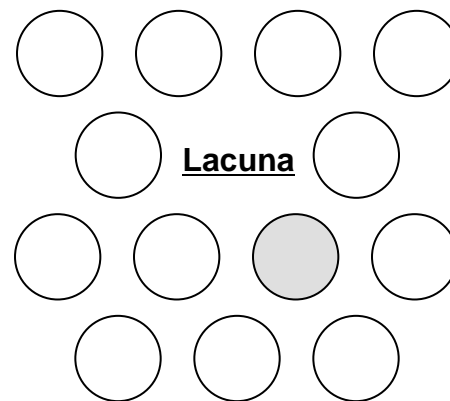
$T \equiv$ temperatura absoluta

As lacunas estão por trás do mecanismo do fenômeno de difusão no estado sólido.

Antes da
difusão



Lacuna



Lacuna

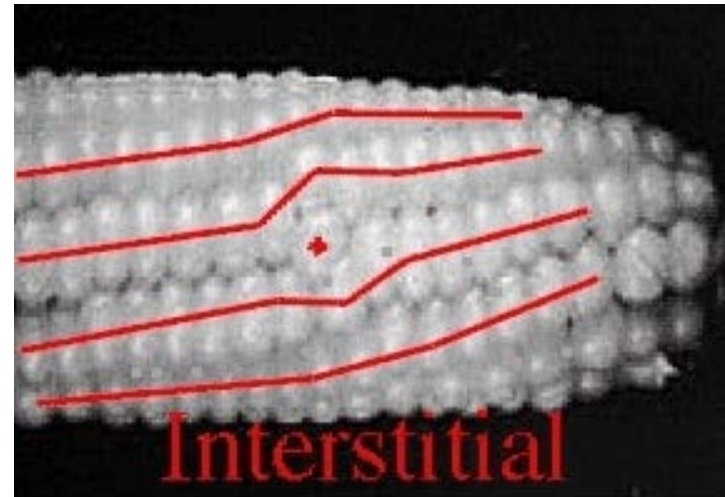
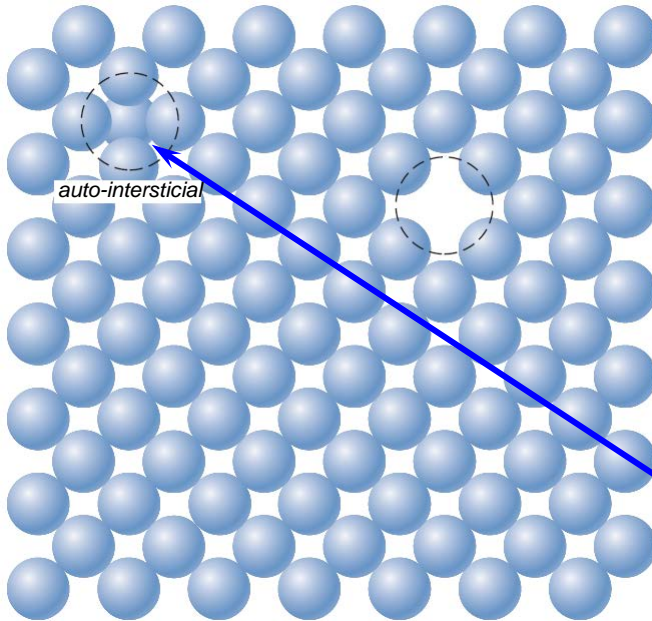
Depois da
difusão



Defeitos Puntiformes

➤ Auto-intersticial

- É um átomo da rede (substitucional) que ocupa uma posição que não é uma posição típica da rede.
- Os defeitos auto-intersticiais causam uma grande distorção do reticulado cristalino a sua volta.

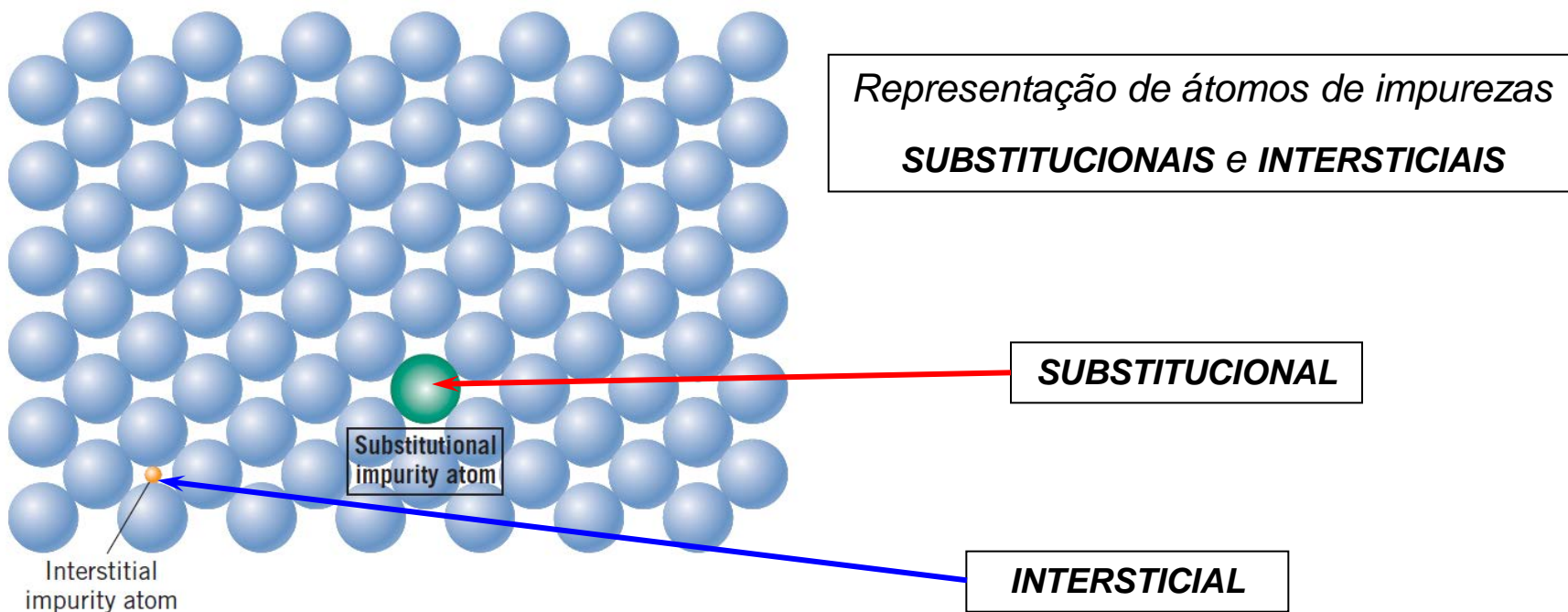


auto-intersticial

Defeitos Puntiformes

➤ Impurezas

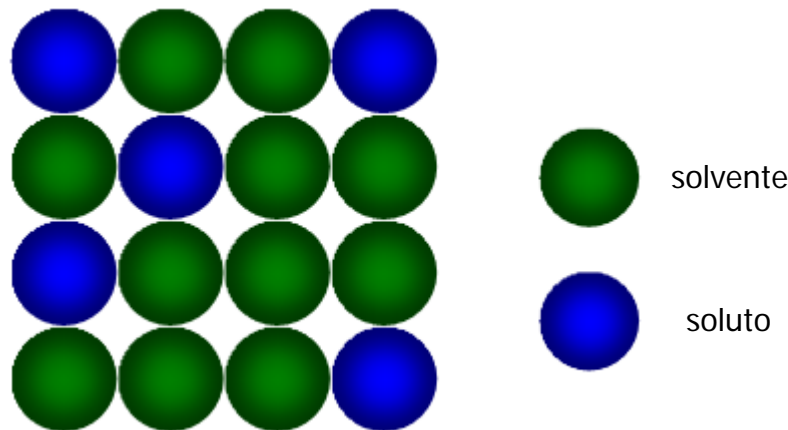
- É impossível existir um metal consistindo de um só tipo de átomo (metal puro).
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999%.



Soluções Sólidas

10

- As ligas são obtidas através da adição de elementos de liga (átomos diferentes do metal-base). Esses átomos adicionados intencionalmente podem ficar em solução sólida e/ou fazer parte de uma segunda fase.
- Em uma liga, o elemento presente em menor concentração denomina-se SOLUTO e aquele em maior quantidade, SOLVENTE.
- **SOLUÇÃO SÓLIDA:** ocorre quando a adição de átomos do soluto não modifica a estrutura cristalina do solvente, nem provoca a formação de novas estruturas.

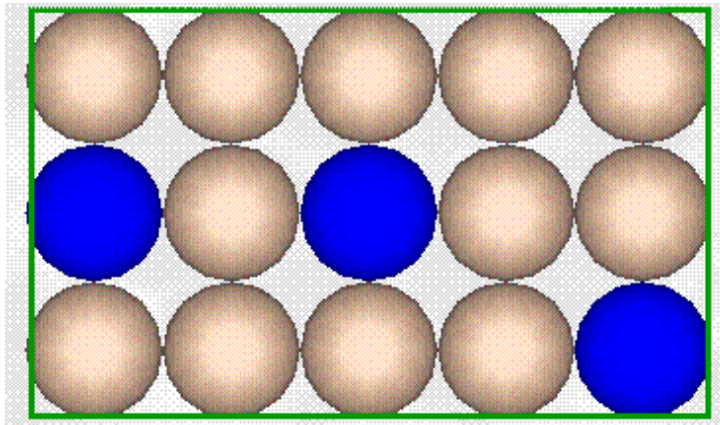


Soluções Sólidas

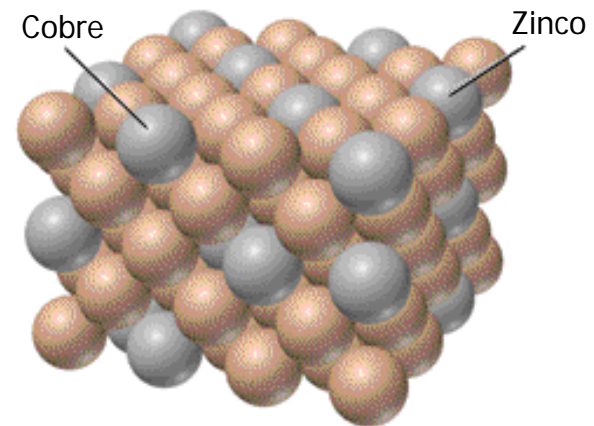
11

- **SOLUÇÃO SÓLIDA SUBSTITUCIONAL** : os átomos de soluto substituem uma parte dos átomos de solvente no reticulado.

Exemplos: latão (Cu e Zn), bronze (Cu e Sn), monel (Cu e Ni).



Fonte:
<http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/crystal-structure/Solid%20solution.htm>



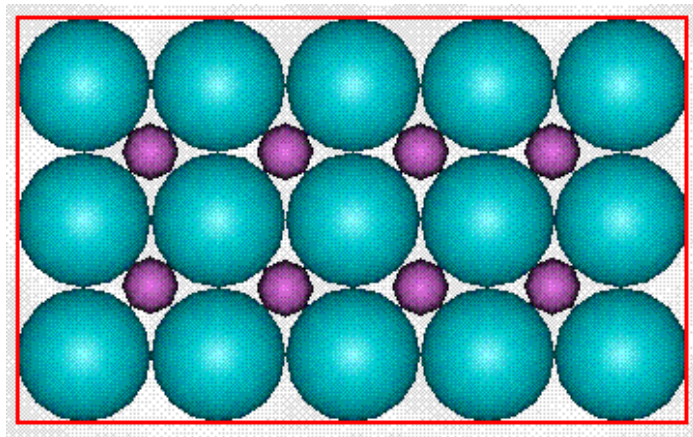
Fonte:
http://intranet.micds.org/upper/science/chem_02/chem_text_02/secondsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html

Soluções Sólidas

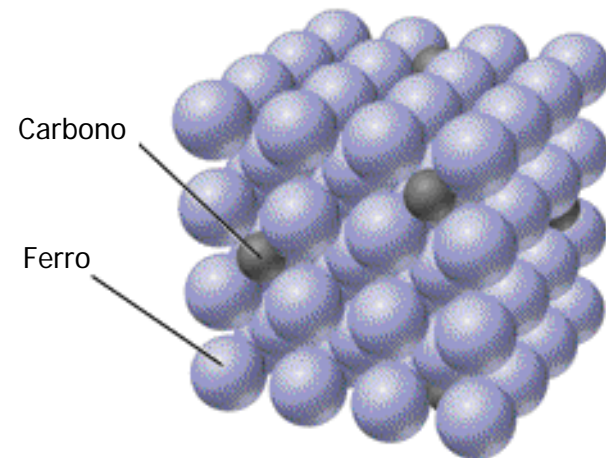
12

- **SOLUÇÃO SÓLIDA INTERSTICIAL:** os átomos de soluto ocupam os interstícios existentes no reticulado.

Exemplo: carbono em ferro.



Fonte:
<http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/crystal-structure/Solid%20solution.htm>



Fonte:
http://intranet.micds.org/upper/science/chem_02/chem_text_02/secondsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html

Regras para solubilidade no estado sólido:

- Regra 1:** solução sólida substitucional ilimitada ocorre quando a diferença entre os raios atômicos dos componentes for menor que 15%. Se for maior que este valor, a solubilidade é limitada.
- Regra 2:** uma solução sólida com solubilidade extensa é mais provável quando os dois componentes devem ter a mesma estrutura cristalina.
- Regra 3:** um componente (A) tende a dissolver mais um outro componente (B) com valência maior que (A), do que com valência menor que (A). O ideal é que os dois tenham a mesma valência.
- Regra 4:** quanto menor a diferença de eletronegatividade entre os dois componentes, maior a possibilidade de formar solução sólida extensa.

Composição de uma Liga

- **CONCENTRAÇÃO EM MASSA** (ou peso) - porcentagem em massa (ou peso):

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \times 100\%$$

onde m é a massa (ou peso) dos elementos.

- **CONCENTRAÇÃO ATÔMICA** - porcentagem atômica (%-at.):

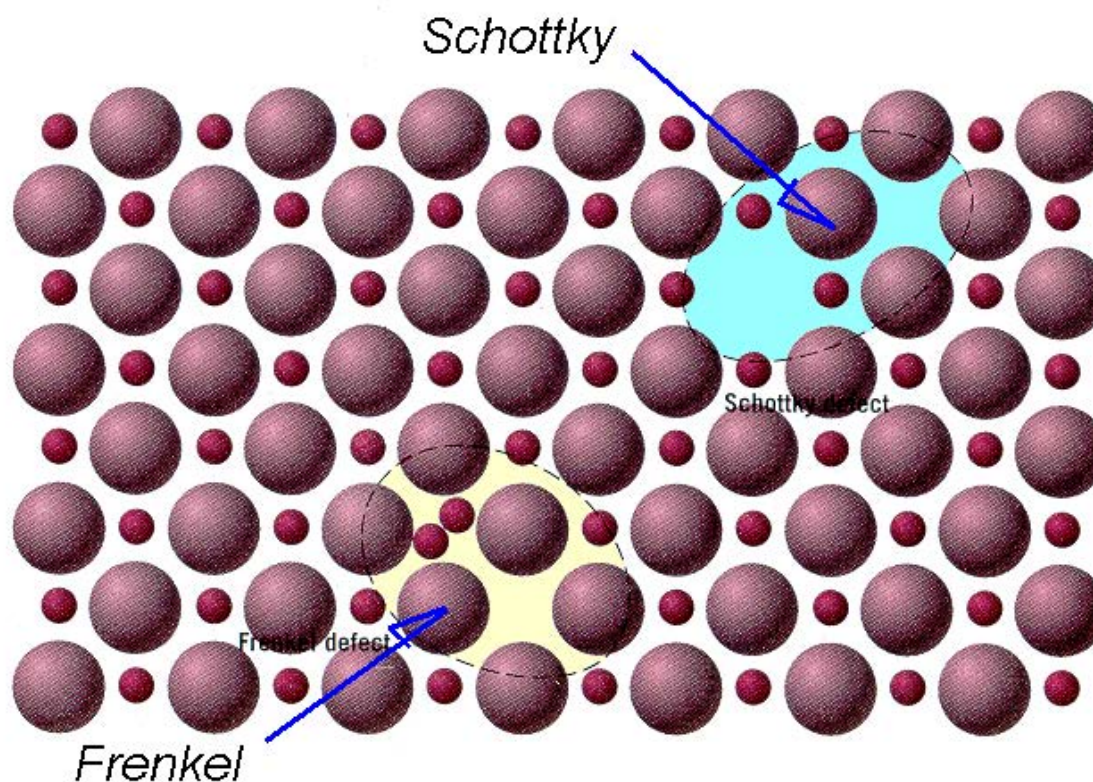
$$C_A^{\text{at}} = \frac{N_A}{N_A + N_B} \times 100\%$$

onde N_A e N_B são os números de moles dos elementos A e B.

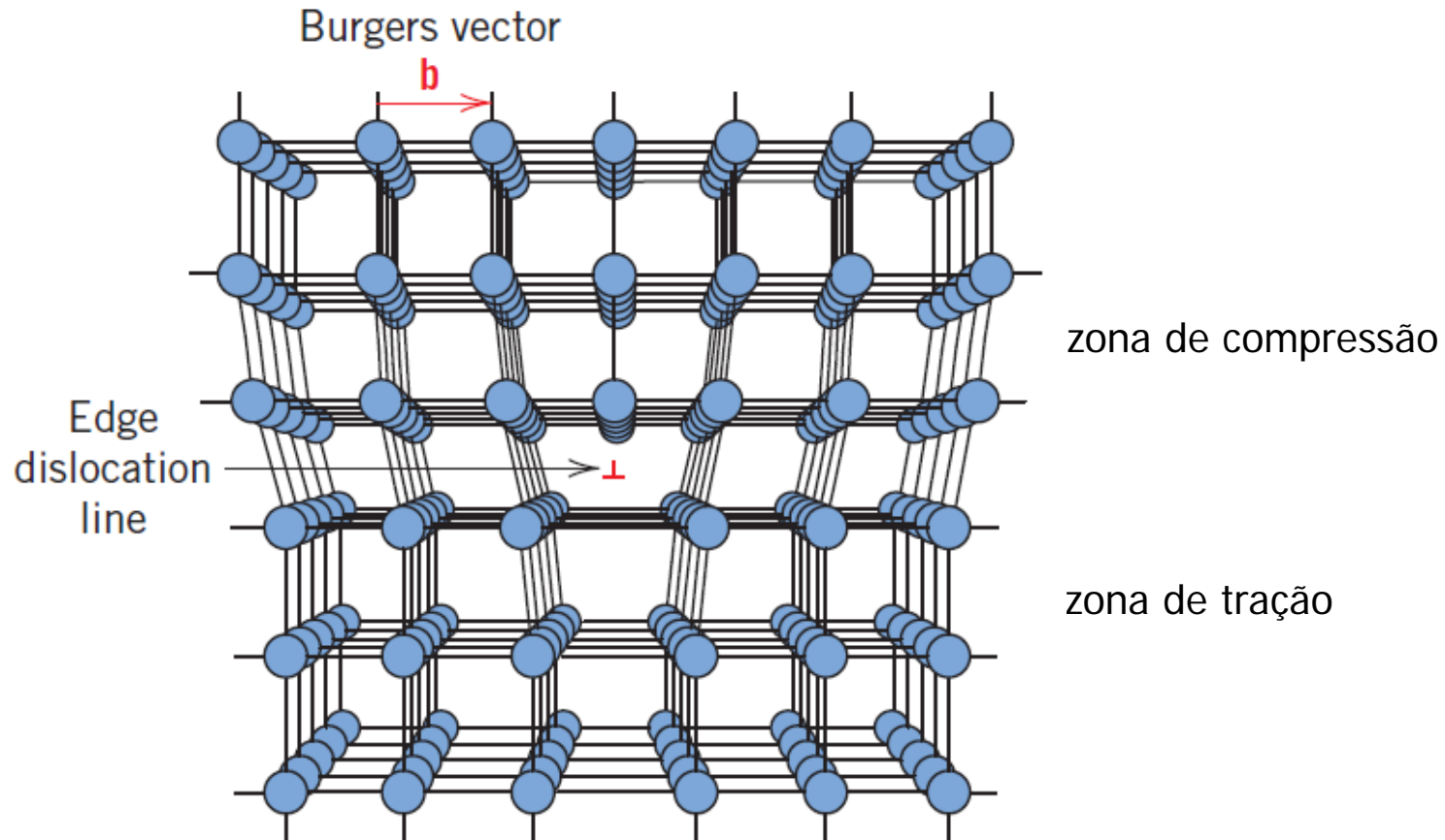
Defeitos Puntiformes em Sólidos Iônicos

A neutralidade elétrica tende a ser respeitada.

- **DEFEITO SCHOTTKY:** lacuna aniônica + lacuna catiônica
- **DEFEITO FRENKEL:** cátion intersticial + lacuna catiônica

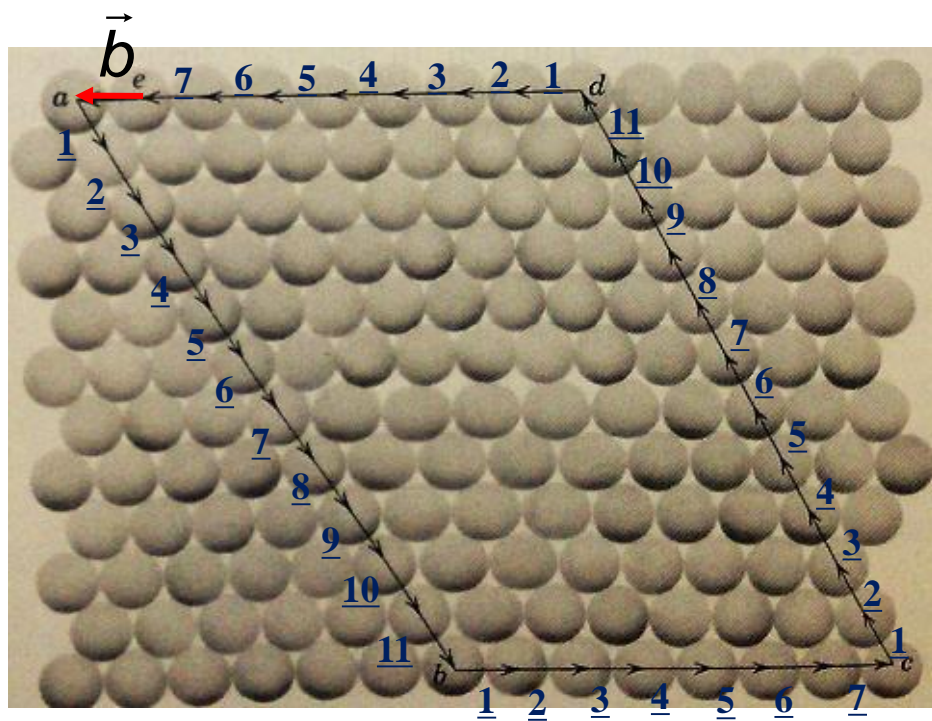
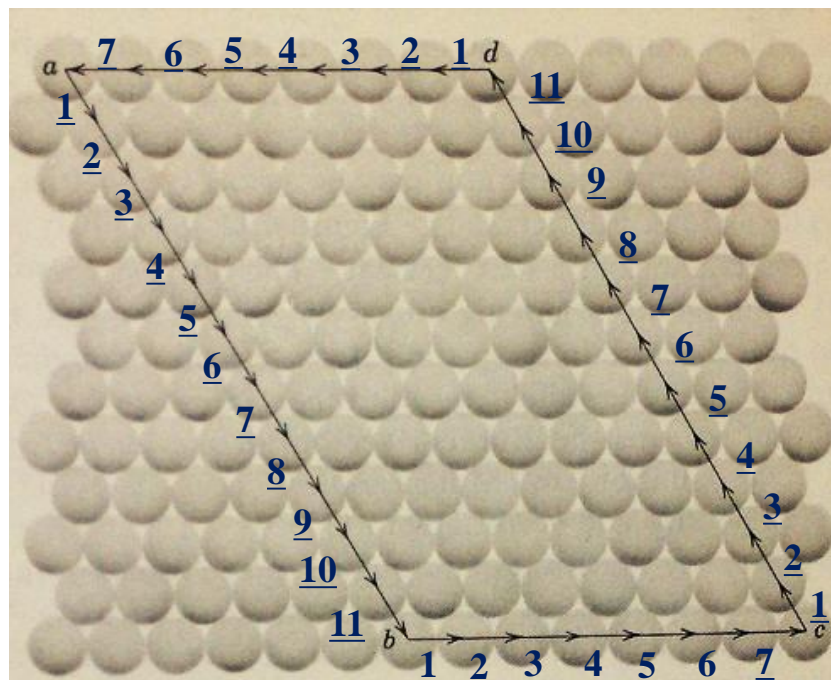


Defeitos de Linha : *Discordância em Cunha (ou Aresta)*



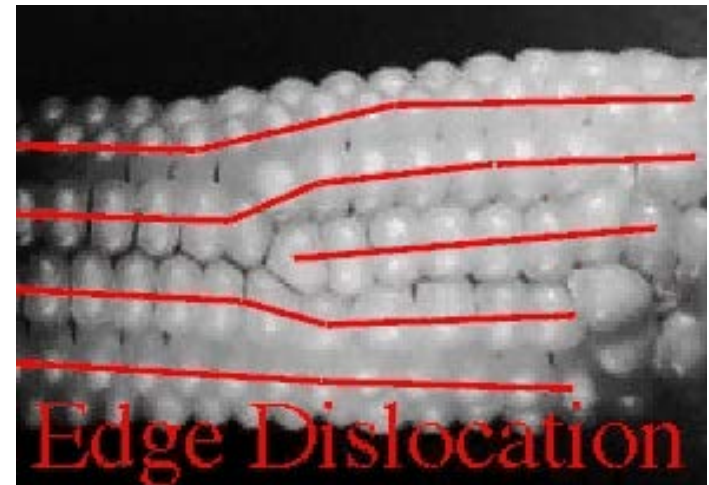
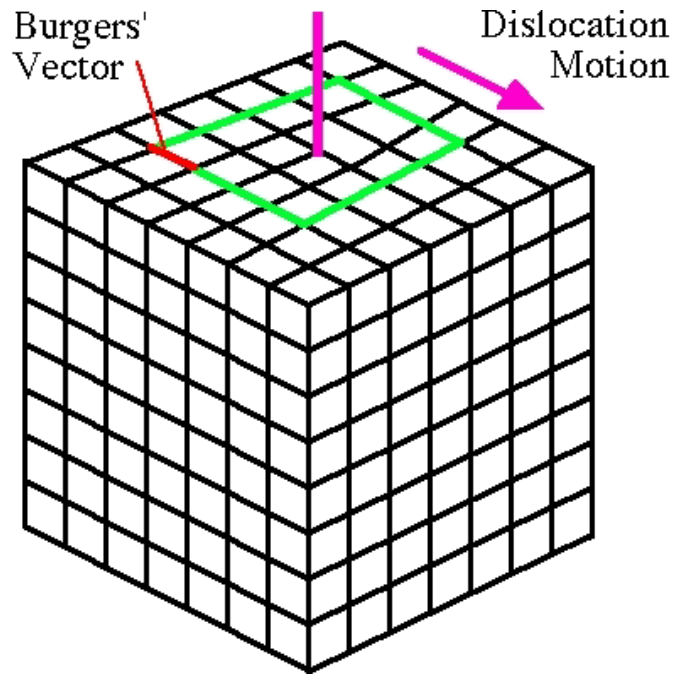
Arranjo dos átomos em torno de uma **DISCORDÂNCIA EM CUNHA** ("edge dislocation").

Circuito de Burgers



➤ Discordância em cunha

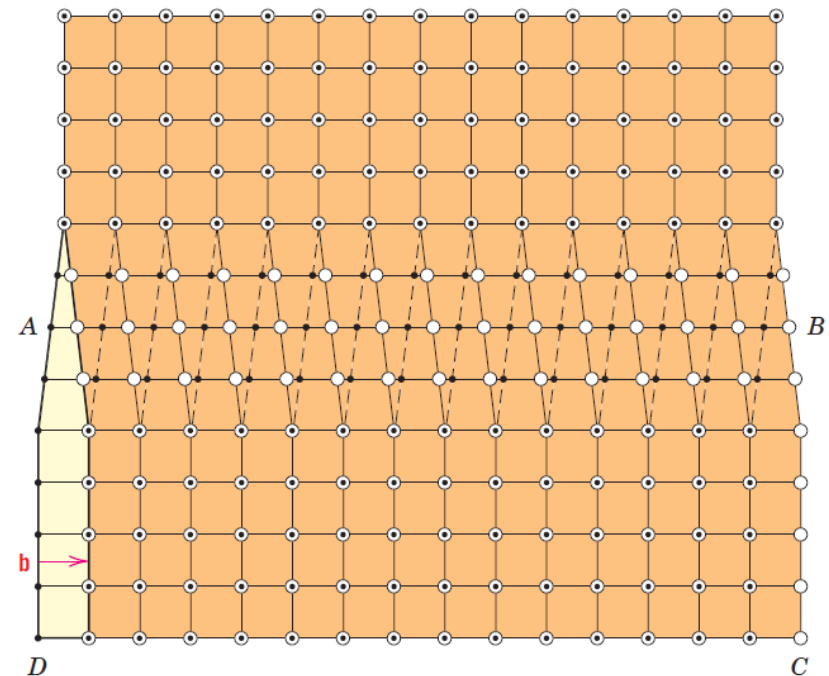
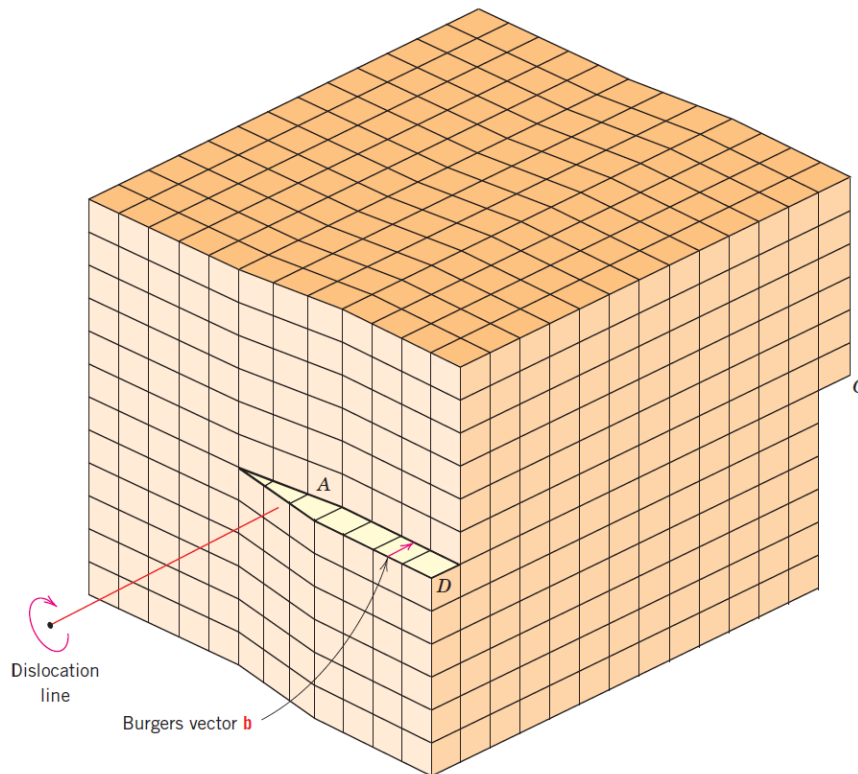
- Envolve um semi-plano extra
- Vetor de Burgers é perpendicular à direção da linha de discordância



Defeitos de Linha : *Discordância em Hélice (ou Espiral)*

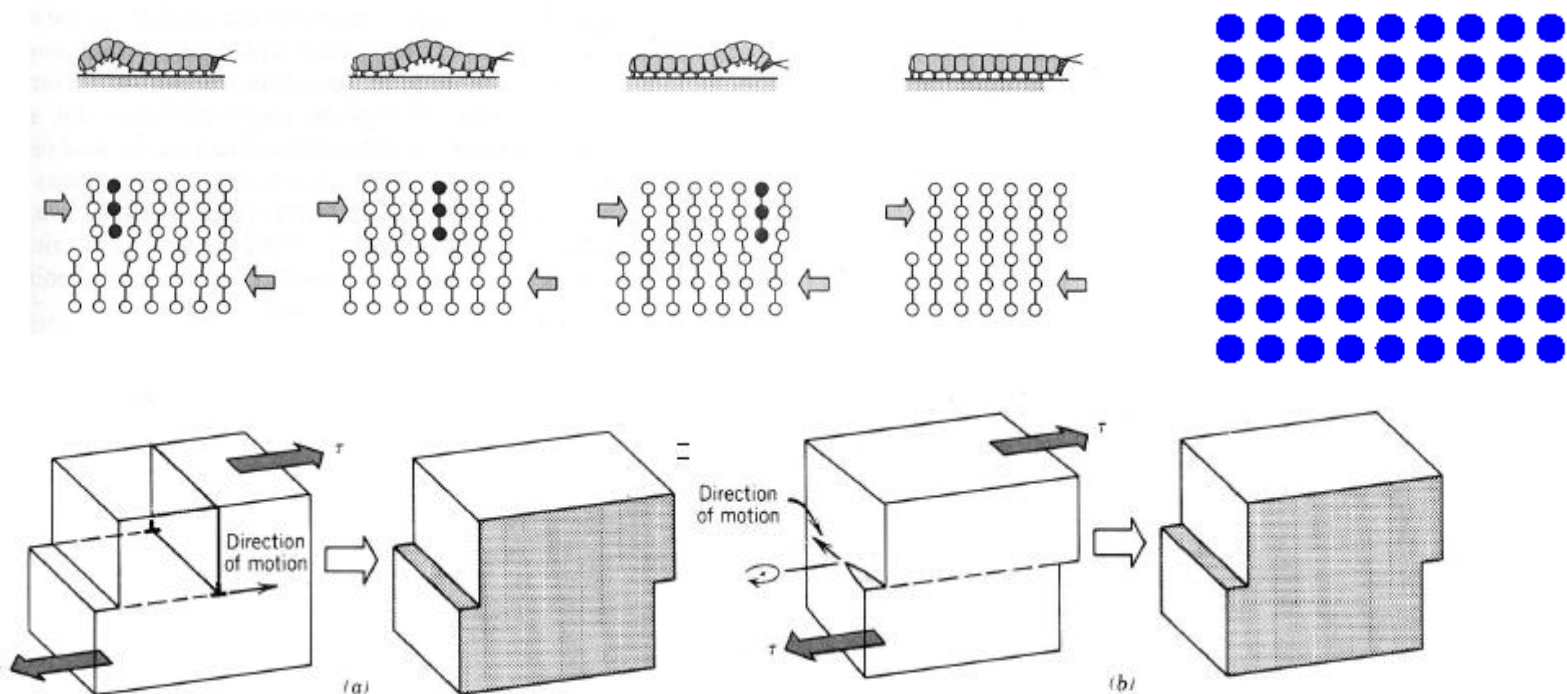
DISCORDÂNCIA EM HÉLICE
("screw dislocation")

Arranjo dos átomos em torno de uma discordância em hélice.



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

➤ Deformação plástica – Movimento de discordâncias



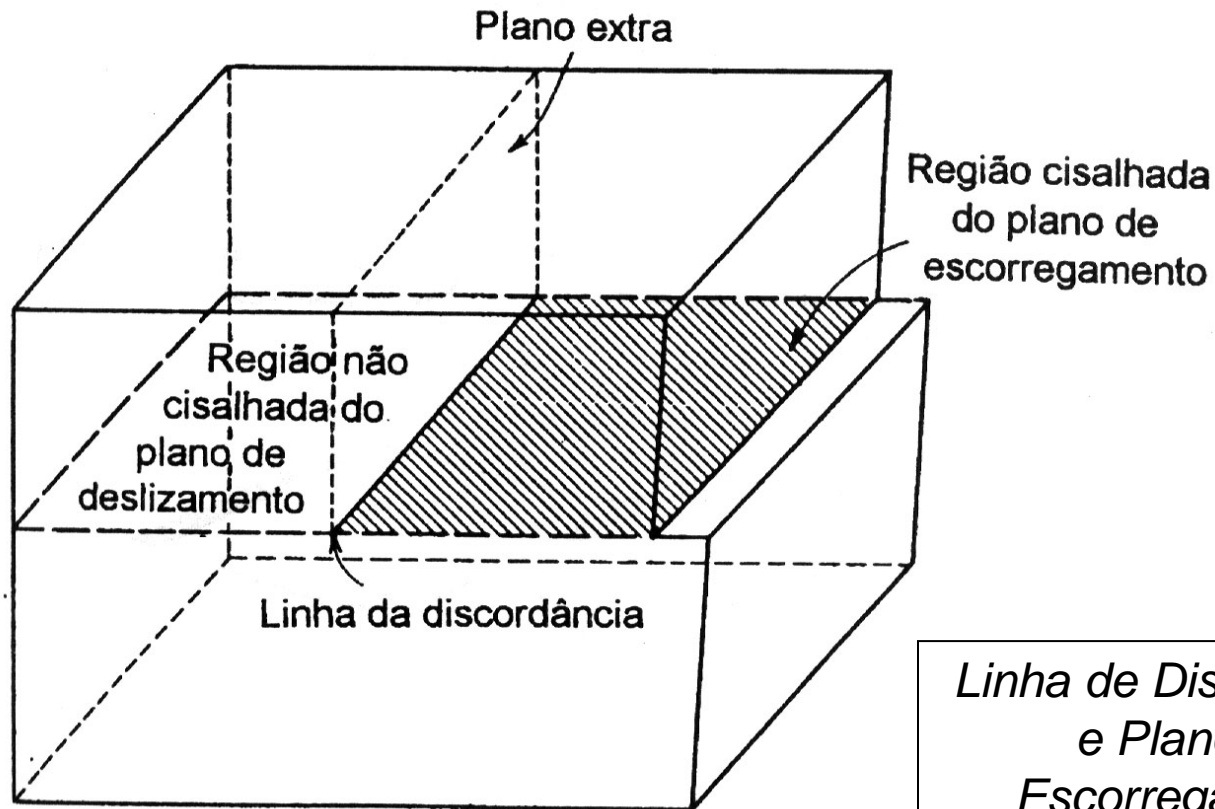
Formação de um degrau na superfície de um metal pela movimentação de (a) uma discordância em cunha e (b) uma discordância em hélice.

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

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

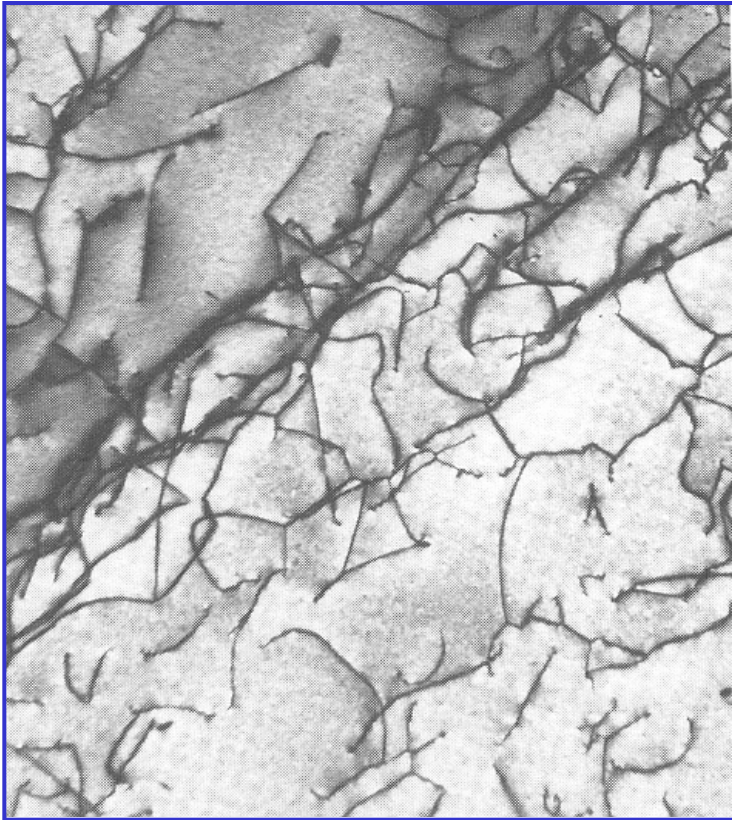
Defeitos de Linha

- A linha de discordância delimita as regiões cisalhada e não-cisalhada.
- Uma discordância não pode terminar no interior de um cristal.

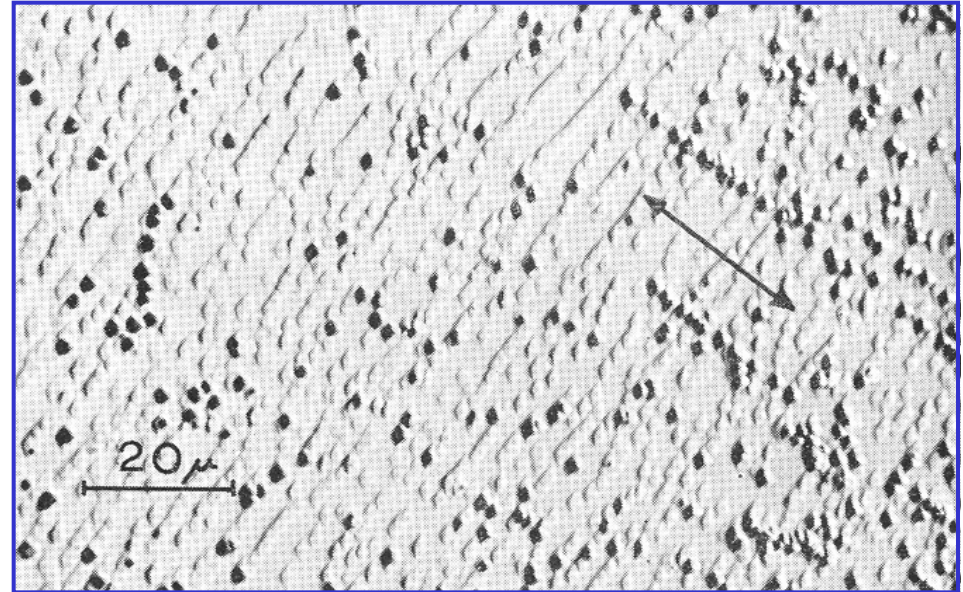


Defeitos de Linha

22



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



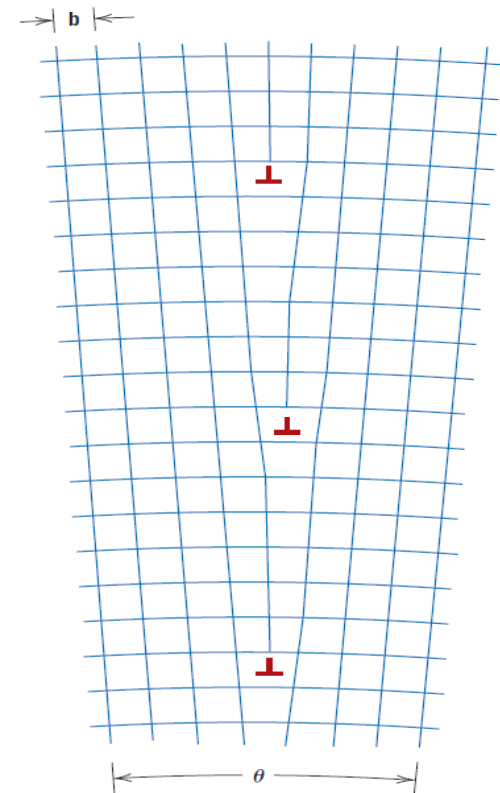
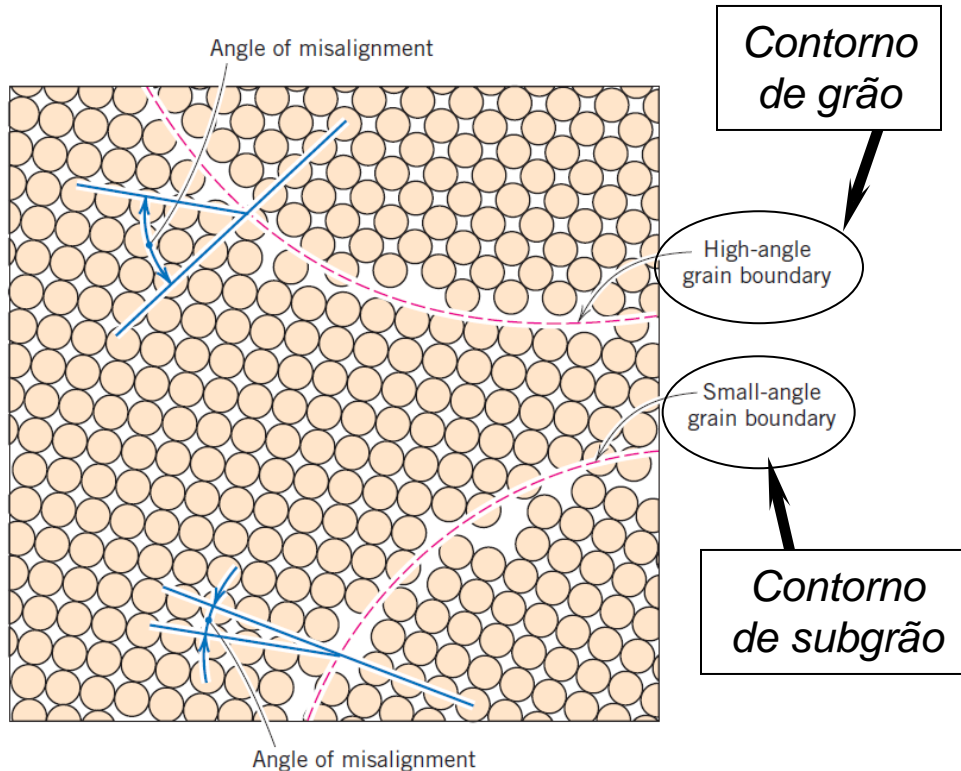
Microscopia óptica de uma liga de cobre. Observam-se pites de corrosão, nos locais onde as discordâncias interceptam a superfície.

Defeitos Bidimensionais

- **INTERFACE:** contorno entre duas fases diferentes.
- **CONTORNOS DE GRÃO:** contornos entre dois cristais sólidos da mesma fase.
- **SUPERFÍCIE EXTERNA:** superfície entre o cristal e o meio que o circunda
- **CONTORNO DE MACLA:** tipo especial de **contorno de grão** que separa duas regiões com uma simetria tipo "espelho".
- **DEFEITOS 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: Contornos de Grão

- Quando o desalinhamento entre os **GRÃOS** vizinhos é grande (maior que $\sim 15^\circ$), o contorno formado é chamado **CONTORNO DE GRÃO** ou **CONTORNO DE ALTO ÂNGULO**.
- Se o desalinhamento é pequeno (em geral, menor que 5°), o contorno é chamado **CONTORNO DE PEQUENO ÂNGULO**, e as regiões que tem essas pequenas diferenças de orientação são chamadas de **SUBGRÃOS**. Os contornos de pequeno ângulo podem ser representados por arranjos convenientes de discordâncias.

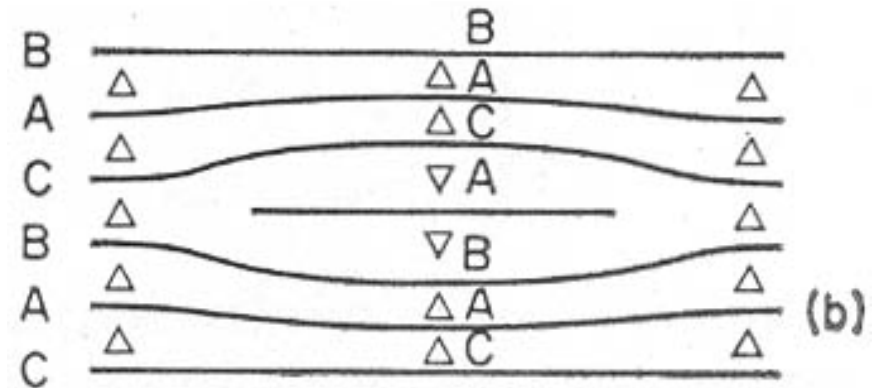
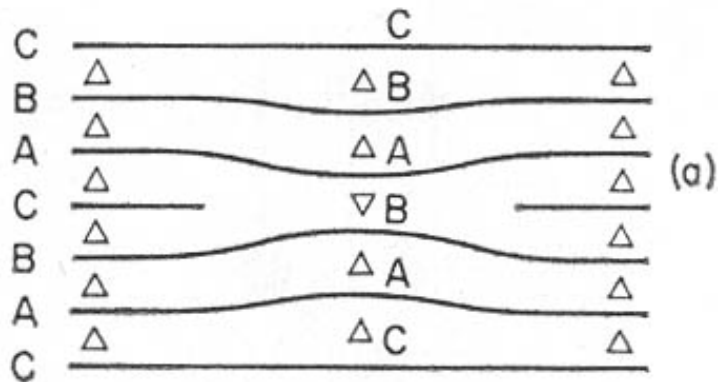


Contorno de pequeno ângulo resultante do alinhamento de discordâncias em cunha

Defeitos de Empilhamento

- São encontrados em metais CFC e HC.

CFC



IMPERFEIÇÕES TRIDIMENSIONAIS –

Defeitos em Volume

26

- Além dos defeitos apresentados nas transparências anteriores, os materiais podem apresentar outros tipos de defeitos, que se apresentam, *usualmente*, 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, ALÉM DOS SÓLIDOS AMORFOS OU REGIÕES AMORFAS DOS SÓLIDOS SEMI-CRISTALINOS.

OBSERVAÇÃO MICROESTRUTURAL

- Observação estrutural: macroestrutura e microestrutura.
- Observação da macroestrutura: a olho nu ou com baixos aumentos (até ~10X).
- Observação da microestrutura: microscopia óptica e microscopia eletrônica.



Macroestrutura de um lingote de chumbo apresentando os diferentes grãos.

Observação Microestrutural (microscopia óptica)

28

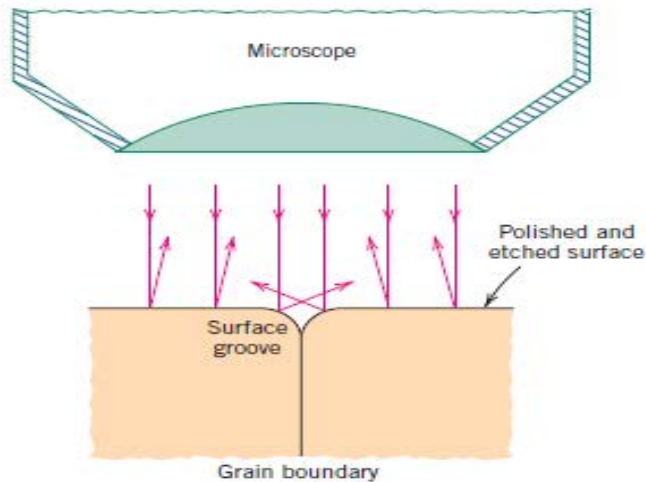
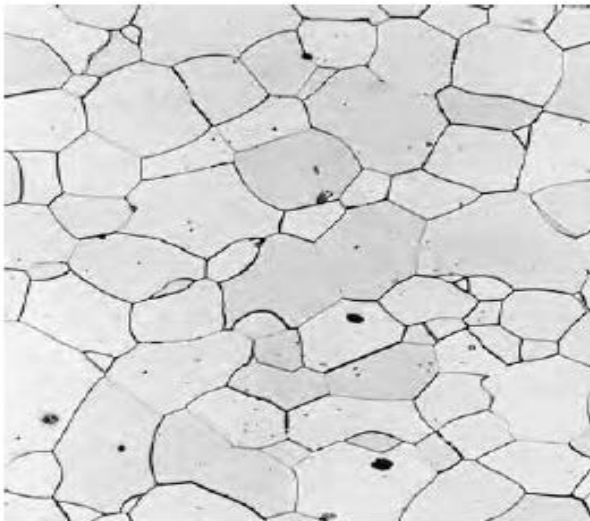


Ilustração do processo de formação da imagem dos contornos de grão em microscopia óptica.



*Micrografia óptica de uma liga Fe-Cr.
Aumento: 100X.*

Capítulos do Callister (7ª Ed., 2008) tratados nesta aula

- Capítulo 4 : completo
- Capítulo 7 : Maclas, item 7.7 .
- Capítulo 12: Defeitos em sólidos iônicos, item 12.5 .

- Outras referências importantes

- Callister – Ciência e Eng. Mat: Uma introdução, 5ª ed. Capítulo 4 completo; Capítulo 7 : Maclas, item 7.7; e Capítulo 13: Defeitos em sólidos iônicos, item 13.5.
- Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6ª ed., 2008. Cap. 4
- Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed.
 - Capítulo 4 : itens 4-1 a 4-9
- Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997.
 - Capítulos 9 e 10.