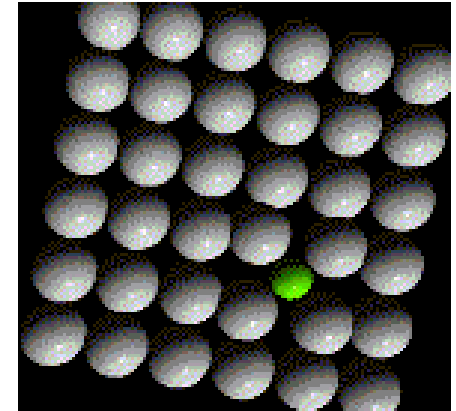


# Aula 5

## **Defeitos cristalinos**

# DEFEITOS

- Defeitos pontuais
- Defeitos de linha (discordâncias)
- Defeitos de interface (grão e maclas)
- Defeitos volumétricos (inclusões, precipitados)



# O QUE É UM DEFEITO?

- ✓ Imperfeição no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal.
- na **posição** dos átomos
- no **tipo** de átomos

O tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio ambiente, e das circunstâncias sob as quais o cristal é processado.

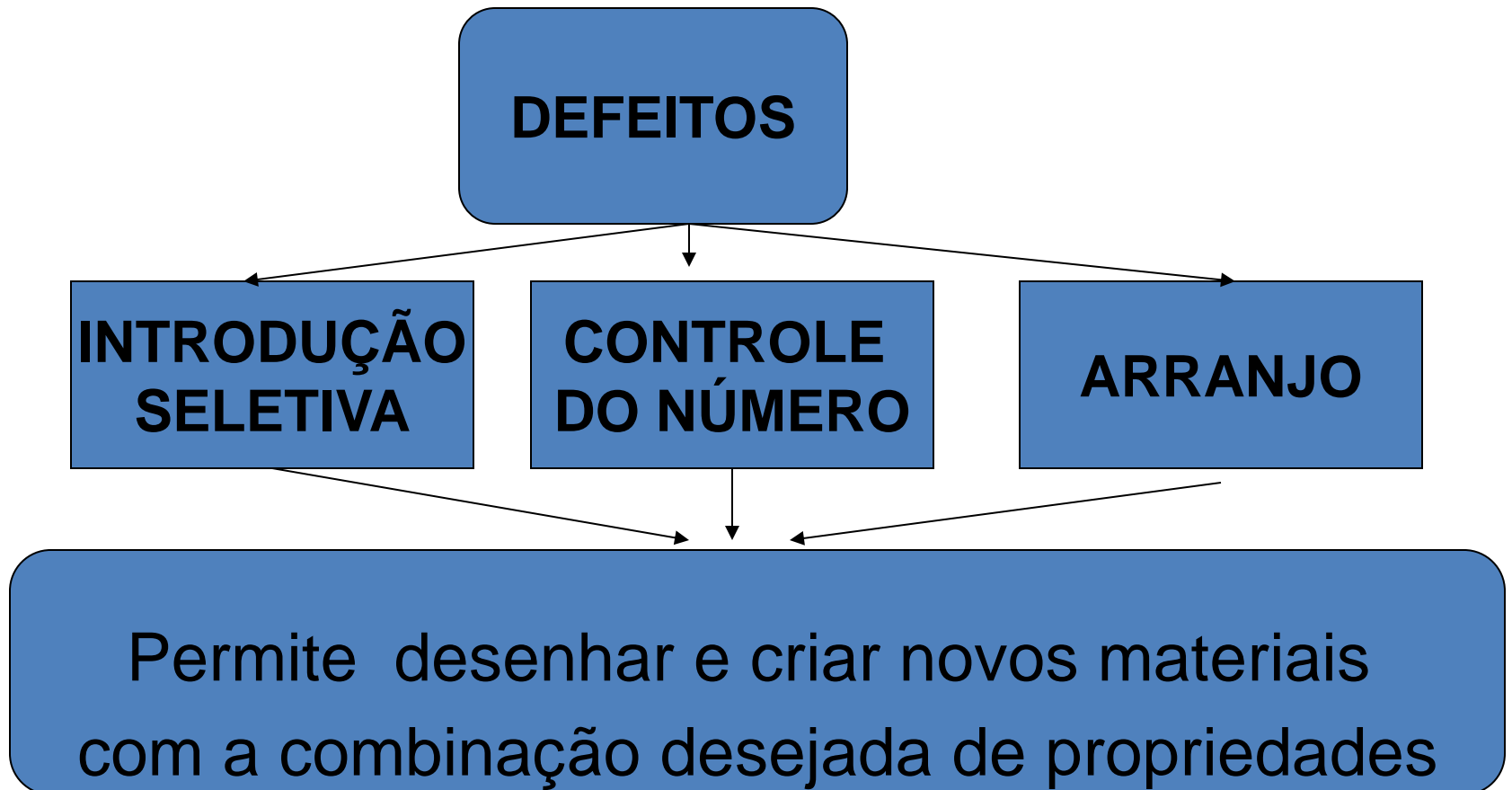
# IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

- Apenas uma pequena fração dos sítios atômicos são imperfeitos

*Menos de 1 em 1 milhão*

- influência grande nas propriedades dos materiais e nem sempre de forma negativa

# IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS - IMPORTÂNCIA-



# Exemplos de efeitos da presença de imperfeições

- O processo de dopagem em semicondutores visa criar imperfeições para mudar o tipo de condutividade em determinadas regiões do material
- A deformação mecânica dos materiais promove a formação de imperfeições que geram um aumento na resistência mecânica (processo conhecido como encruamento)
- Wiskers de ferro (sem imperfeições do tipo discordâncias) apresentam resistência maior que **70GPa**, enquanto o ferro comum rompe-se a aproximadamente **270MPa**.

# IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

- São classificados de acordo com sua geometria ou dimensões

# IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

- **Defeitos Pontuais** → associados c/ 1 ou 2 posições atômicas
- **Defeitos lineares** → uma dimensão
- **Defeitos planos ou interfaciais** → (fronteiras) duas dimensões
- **Defeitos volumétricos** → três dimensões



# 1- DEFEITOS PONTUAIS

- Vacâncias ou vazios
- Átomos Intersticiais

- Schottky

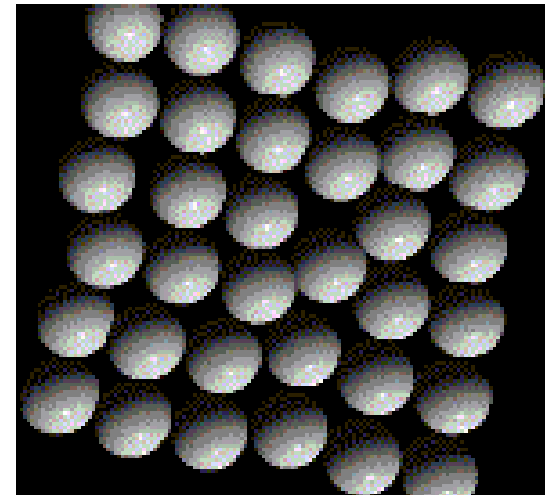
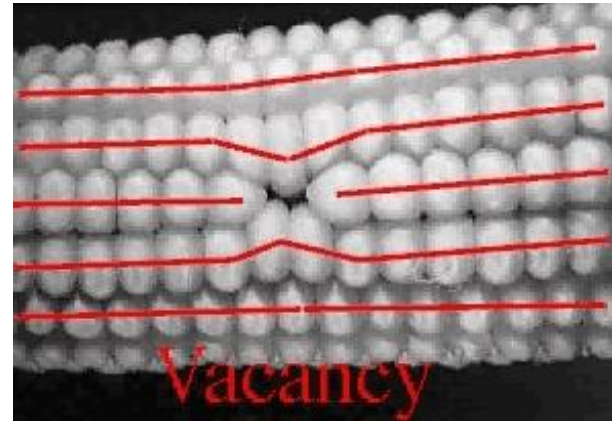
- Frenkel



**Ocorrem em sólidos iônicos**

# VACÂNCIAS OU VAZIOS

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



# VACÂNCIAS OU VAZIOS

- O número de vacâncias aumenta exponencialmente com a temperatura

$$N_v = N \exp(-Q_v/KT)$$

$N_v$  = número de vacâncias

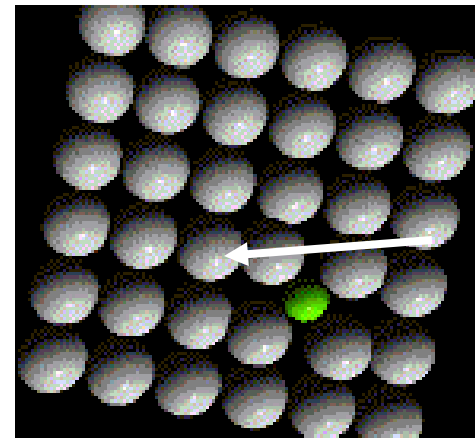
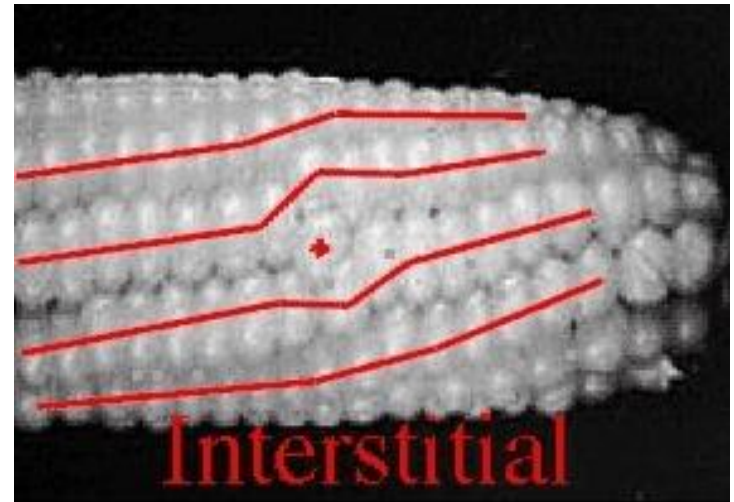
$N$  = número total de sítios atômicos

$Q_v$  = energia requerida para formação de vacâncias

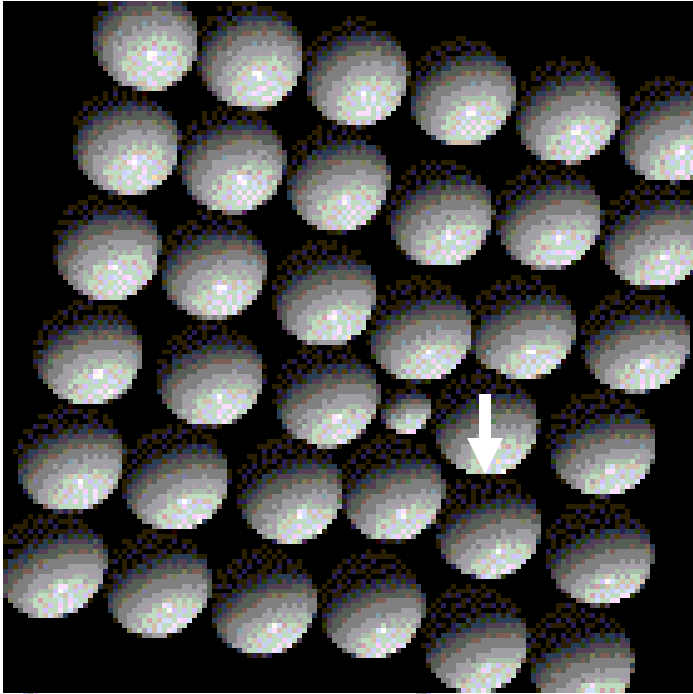
$K$  = constante de Boltzmann =  $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/at.K}$  ou  $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/at.K}$

# INTERSTICIAIS

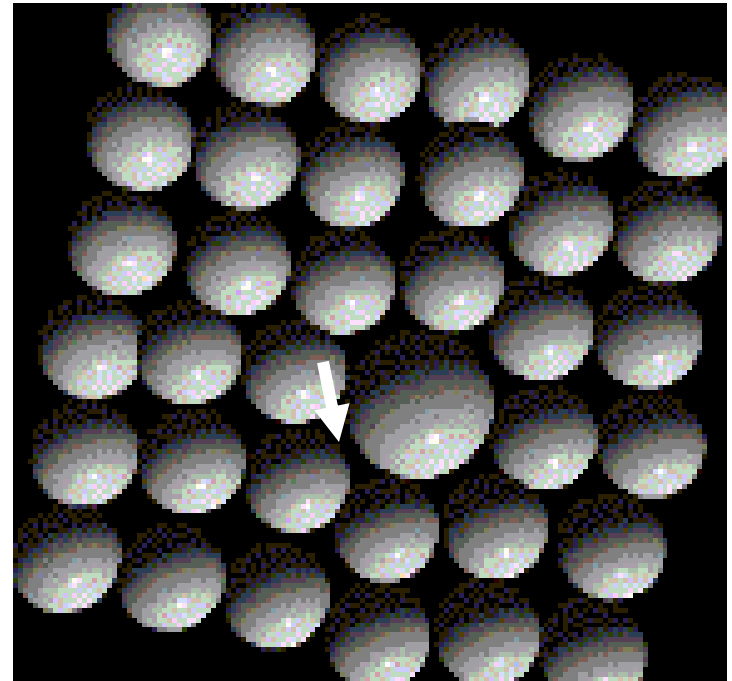
- Envolve um **átomo extra no interstício** (do próprio cristal)
- Produz uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior que o espaço do interstício
- A formação de um defeito intersticial implica na criação de uma vacância, por isso este defeito é menos provável que uma vacância



# INTERSTICIAIS



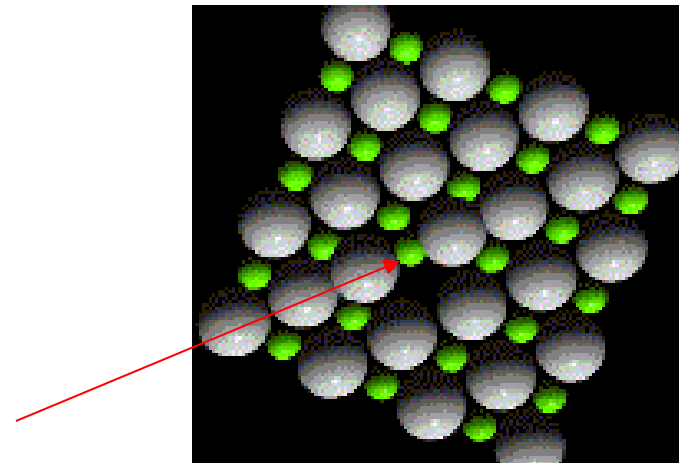
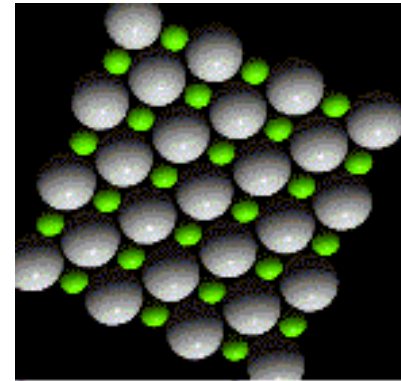
**Átomo intersticial pequeno**



- **Átomo intersticial grande**
- **Gera maior distorção na rede**

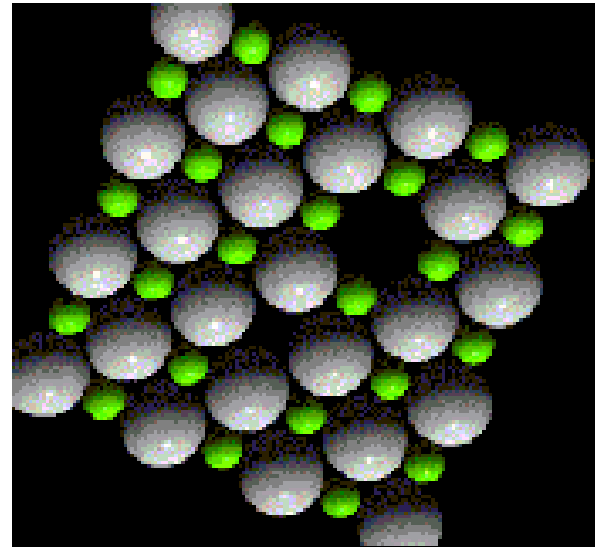
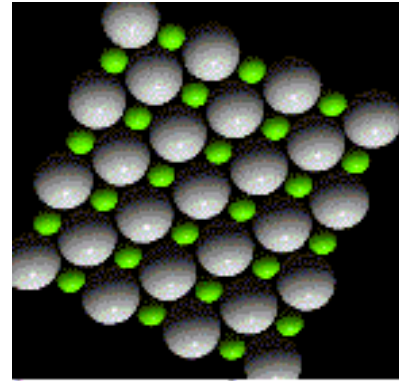
# FRENKEL

- Ocorre em sólidos iônicos
- Ocorre quando um íon sai de sua posição normal e vai para um interstício



# SCHOTTKY

- Presentes em compostos que tem que manter o balanço de cargas
- Envolve a falta de um ânion e/ou um cátion



# CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Vazios e Schottky favorecem a difusão
- Estruturas de empacotamento fechado tem um menor número intersticiais e Frenkel que de vazios e Schottky



Porque é necessária energia adicional para deslocar os átomos para novas posições



# IMPUREZAS NOS SÓLIDOS

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



99,9999% =  $10^{22}$ - $10^{23}$  impurezas por  $\text{cm}^3$



- A presença de impurezas promove a formação de defeitos pontuais

# LIGAS METÁLICAS

- As impurezas (**chamadas elementos de liga**) são adicionadas intencionalmente com a finalidade:

- aumentar a resistência mecânica
- aumentar a resistência à corrosão
- Aumentar a condutividade elétrica
- Etc.

# A ADIÇÃO DE IMPUREZAS PODE FORMAR

- Soluções sólidas  < limite de solubilidade
- Segunda fase  > limite de solubilidade

A solubilidade depende :

- Temperatura
- Tipo de impureza
- Concentração da impureza

# Termos usados

● Elemento de liga ou Impureza

➔ **soluto** (< quantidade)

● Matriz ou  
Hospedeiro



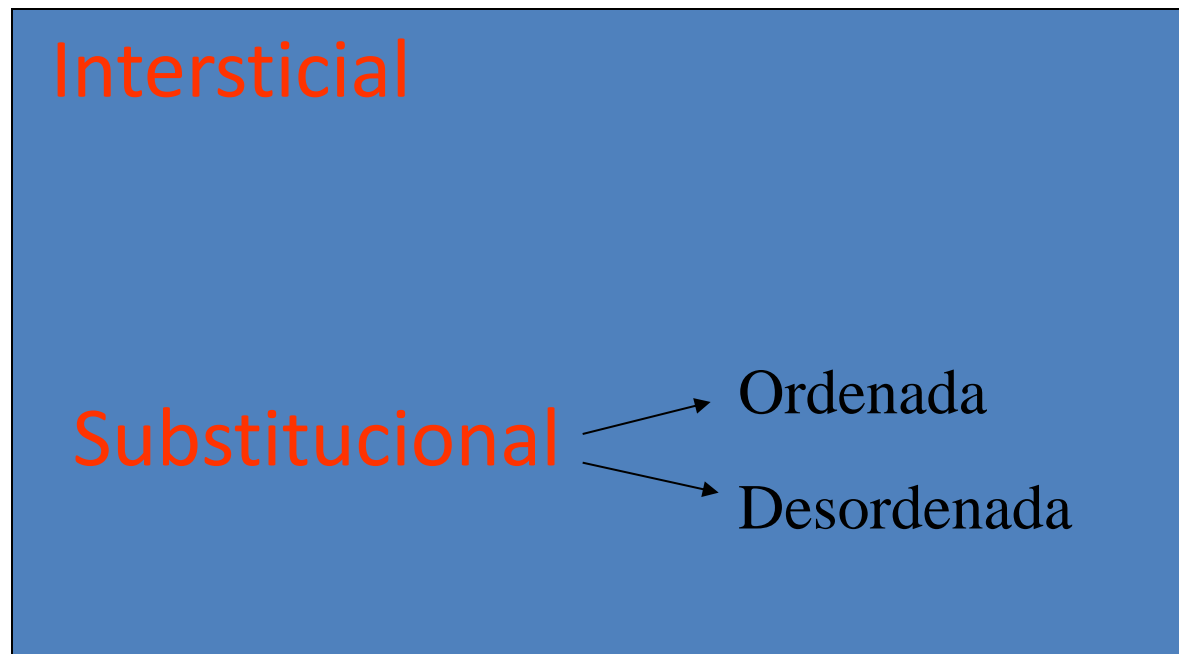
**solvente**  
(>quantidade)

# SOLUÇÕES SÓLIDAS

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

# SOLUÇÕES SÓLIDAS

- Nas soluções sólidas as impurezas podem ser:



# SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS



- Os átomos de impurezas ou os elementos de liga ocupam os espaços dos interstícios
  - Ocorre quando a impureza apresenta **raio atômico bem menor** que o hospedeiro
  - Como os materiais metálicos tem geralmente fator de empacotamento alto as posições intersticiais são relativamente pequenas
- **Geralmente, no máximo 10% de impurezas são incorporadas nos interstícios**

# EXEMPLO DE SOLUÇÃO SÓLIDA INTERSTICIAL

● Fe + C  $\longrightarrow$  solubilidade máxima do C no Fe é 2,1% a 910 C (Fe CFC)

O C tem raio atômico bastante pequeno se comparado com o Fe



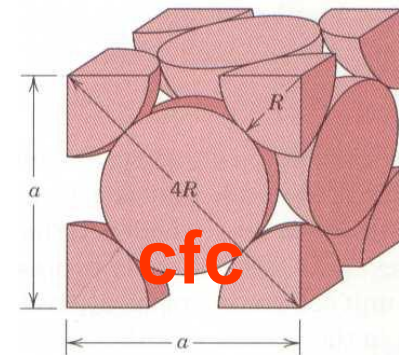
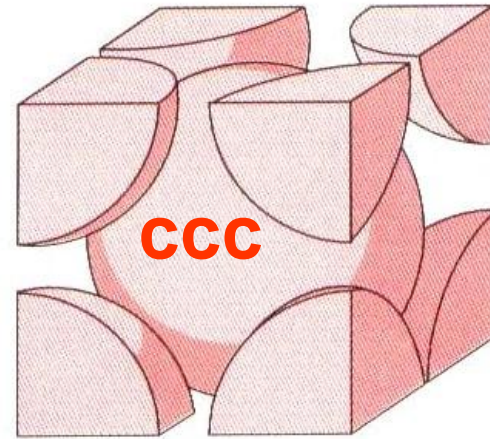
$$r_{\text{C}} = 0,071 \text{ nm} = 0,71 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Fe}} = 0,124 \text{ nm} = 1,24 \text{ \AA}$$



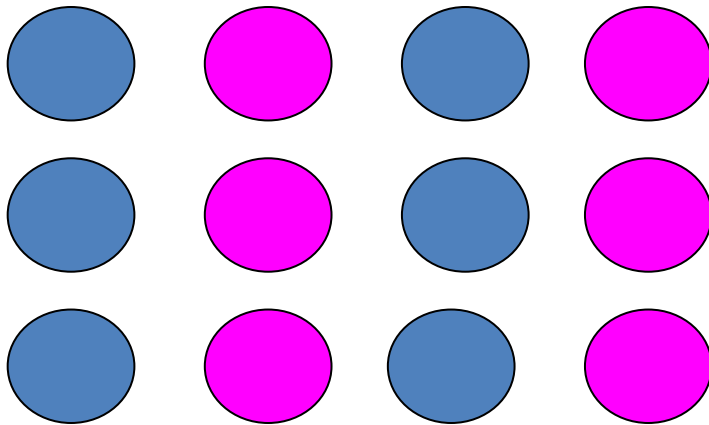
# Solubilidade do Carbono no Ferro

- O carbono é mais solúvel no Ferro CCC ou CFC, considerando a temperatura próxima da transformação alotrópica?

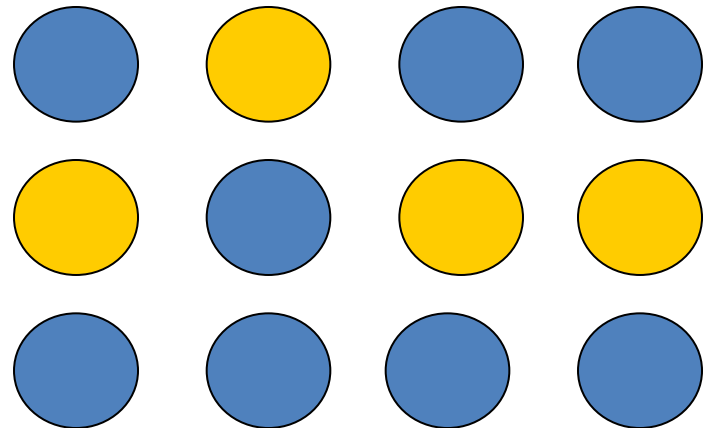


# TIPOS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

## SUBSTITUCIONAL ORDENADA



## SUBSTITUCIONAL DESORDENADA



# FATORES QUE INFLUEM NA FORMAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

## REGRA DE HUME-ROTHERY

- **Raio atômico** → deve ter uma diferença de no máximo 15%, caso contrário pode promover distorções na rede e assim formação de nova fase
- **Estrutura cristalina** → mesma
- **Eletronegatividade** → próximas
- **Valência** → mesma ou maior que a do hospedeiro

# EXEMPLO DE SOLUÇÃO SÓLIDA SUBSTITUCIONAL

- Cu + Ni  são solúveis em todas as proporções

	Cu	Ni
Raio atômico	0,128nm=1,28 A	0,125 nm=1,25A
Estrutura	CFC	CFC
Eletronegatividade	1,9	1,8
Valência	+1 (as vezes +2)	+2

## 2- DEFEITOS LINEARES: DISCORDÂNCIAS

- As discordâncias estão associadas com a cristalização e a deformação (*origem: térmica, mecânica e supersaturação de defeitos pontuais*)
- A presença deste defeito é a responsável pela deformação, falha e ruptura dos materiais

## 2- DEFEITOS LINEARES: DISCORDÂNCIAS

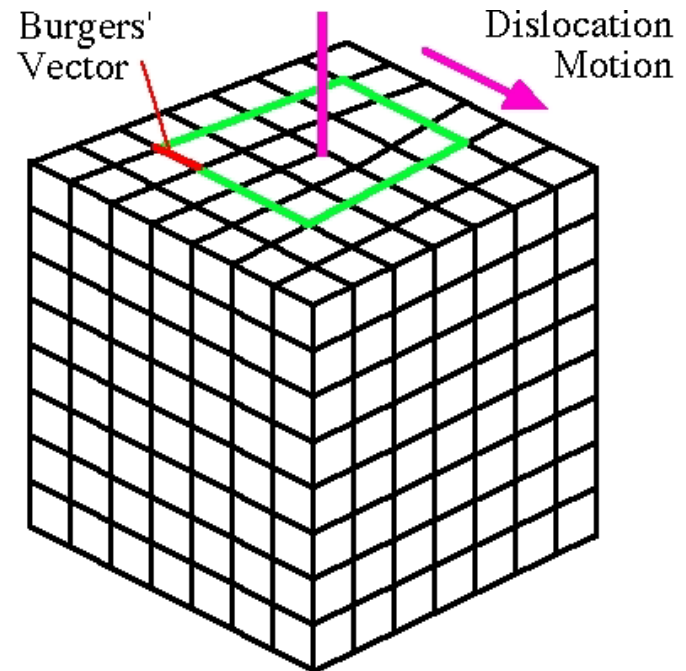
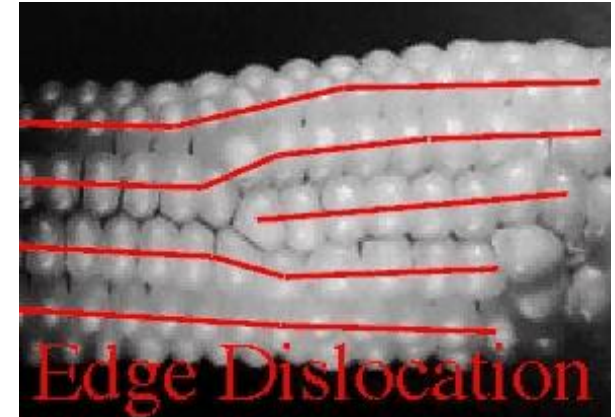
- Podem ser:
  - Cunha
  - Hélice
  - Mista

# VETOR DE BURGER ( $b$ )

- Dá a magnitude e a direção de distorção da rede
- Corresponde à distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância

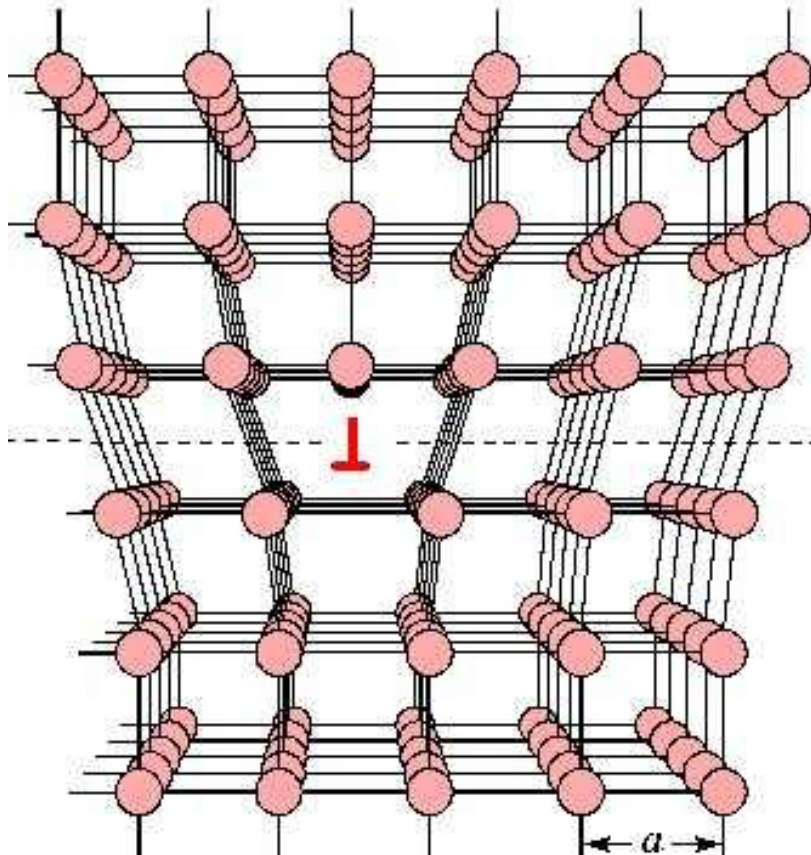
# DISCORDÂNCIA EM CUNHA

- Envolve um **SEMI-plano extra** de átomos
- O vetor de Burger é perpendicular à direção da linha da discordância
- Envolve zonas de tração e compressão

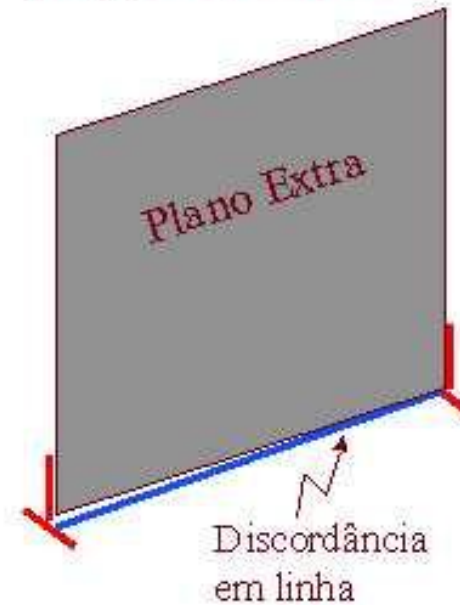




# DISCORDÂNCIAS EM CUNHA



A discordância em linha corresponde a borda (edge) do plano extra.

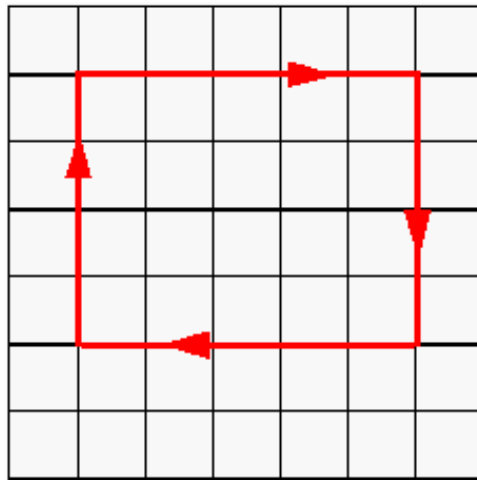


# DISCORDÂNCIAS EM CUNHA

## O circuito e o vetor de Burgers

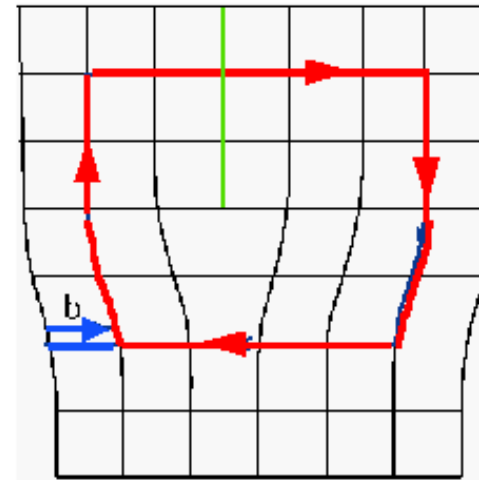
92

Cristal Perfeito



O circuito se fecha.

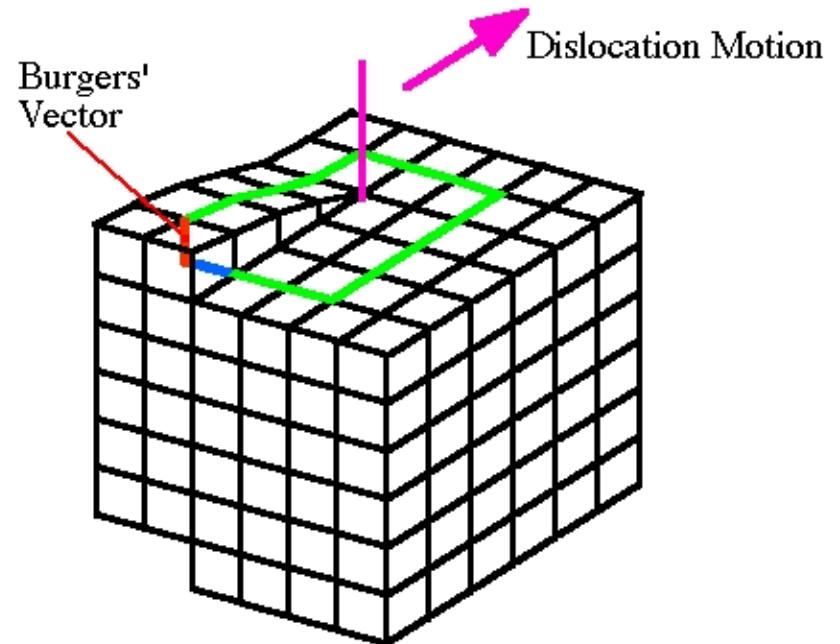
Cristal c/  
discordância em linha



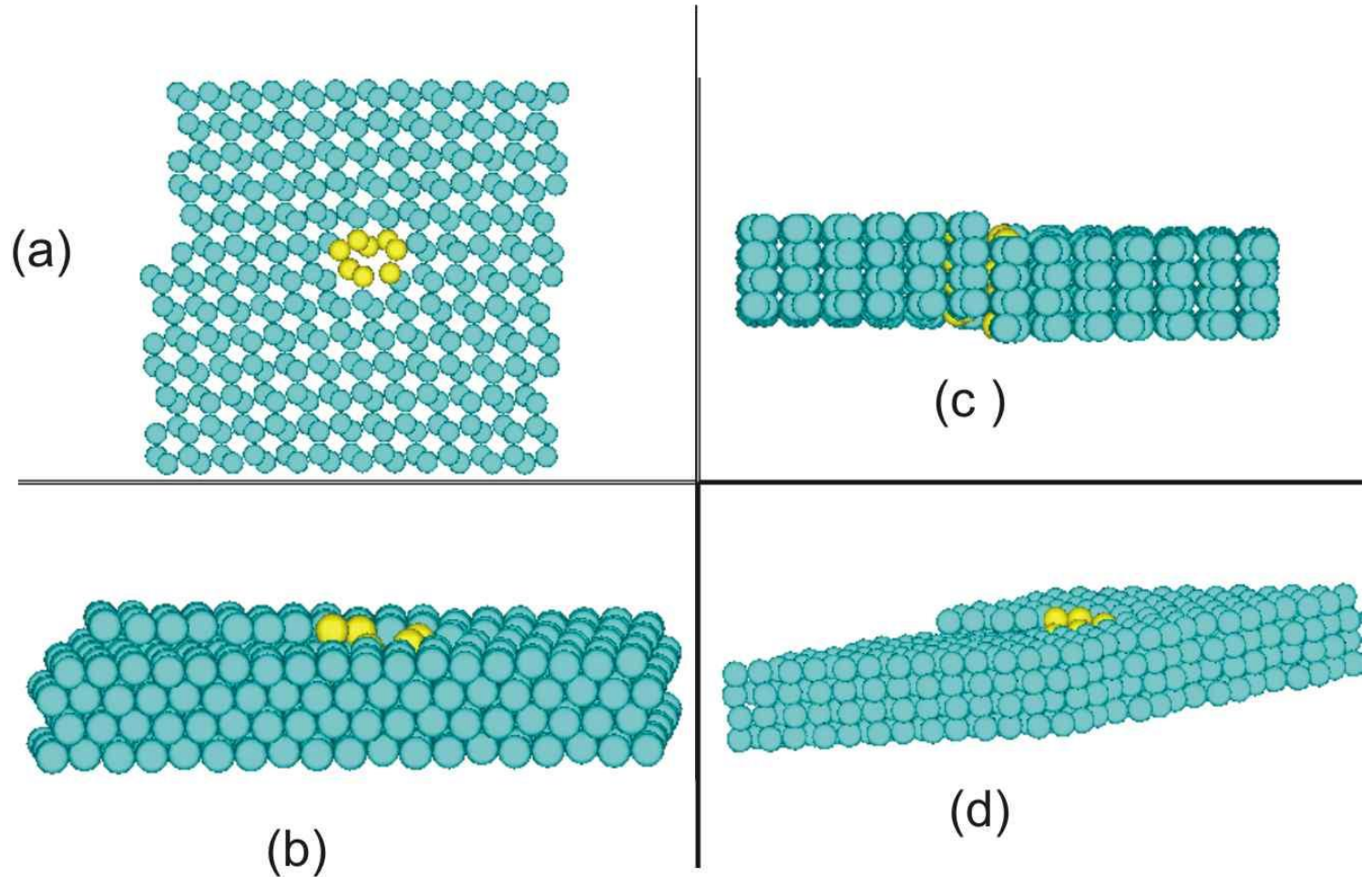
O circuito não se fecha. O vetor necessário para fechar o circuito é o **vetor de Burgers**, **b**, que caracteriza a discordância. Neste caso **b** é *perpendicular* a discordância

# DISCORDÂNCIA EM HÉLICE

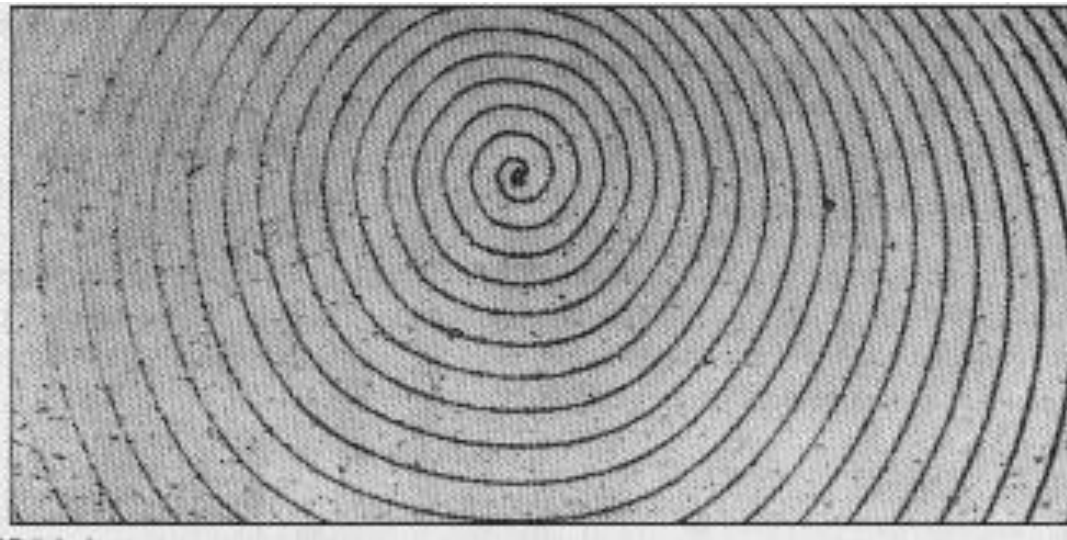
- Produz distorção na rede
- O vetor de Burgers é paralelo à direção da linha de discordância



# DISCORDÂNCIA EM HÉLICE





# DISCORDÂNCIA EM HÉLICE

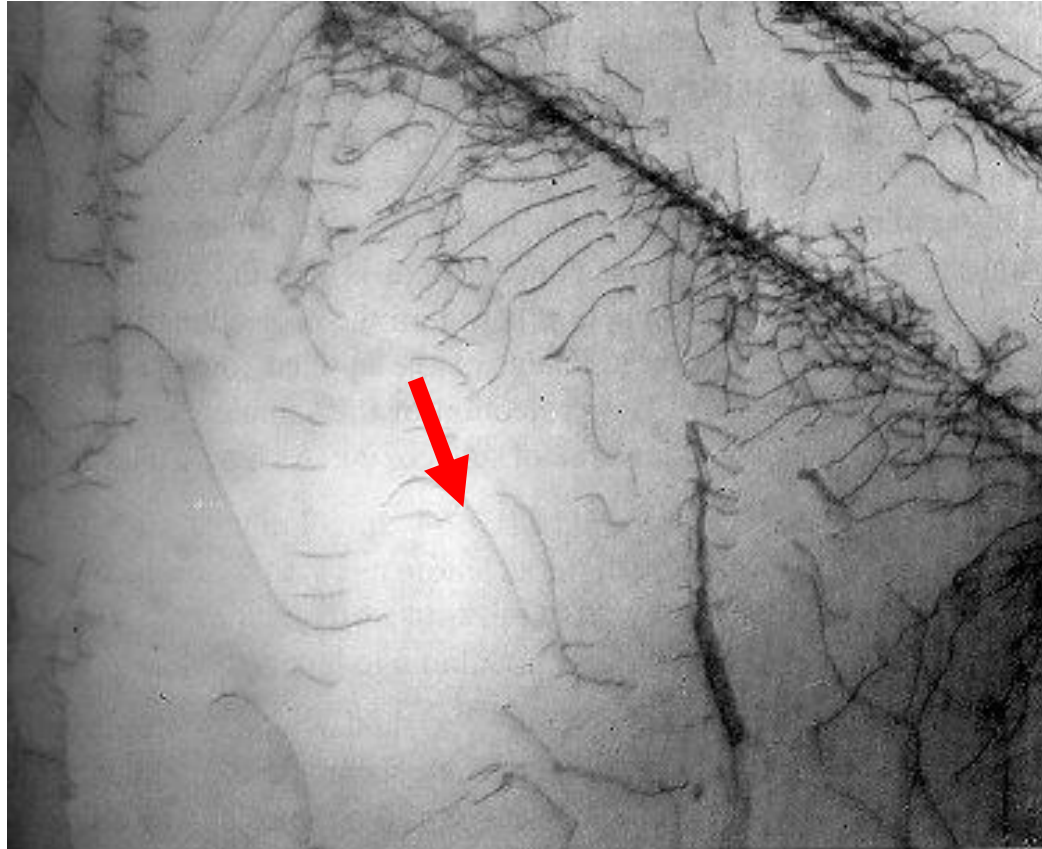


**DISCORDÂNCIA EM HÉLICE NA SUPERFÍCIE DE UM MONOCRISTAL DE SiC. AS LINHAS ESCURAS SÃO DEGRAUS DE ESCORREGAMENT SUPERFICIAIS. (Fig. 5.3-2 in Schaffer et al.).**

# OBSERVAÇÃO DAS DISCORDÂNCIAS

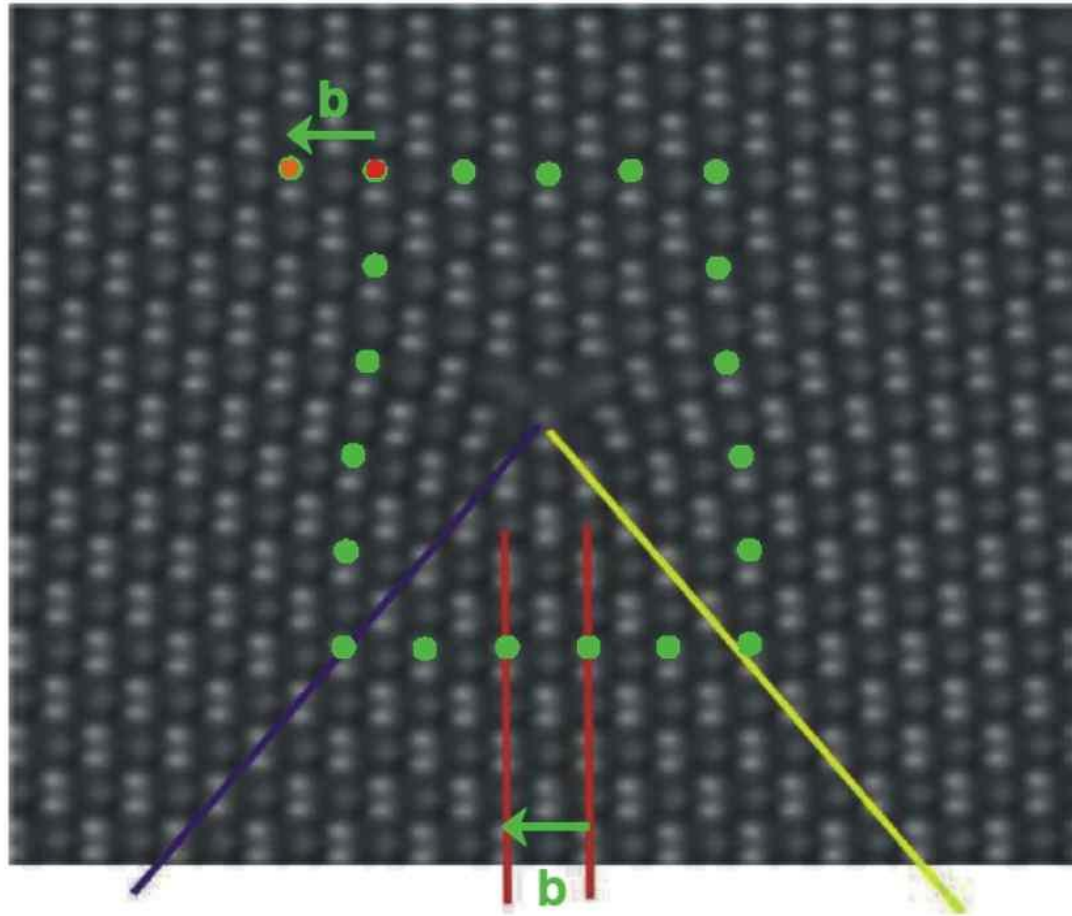
- Diretamente  TEM ou HRTEM
- Indiretamente  SEM e  
microscopia óptica (após ataque  
químico seletivo)

# DISCORDÂNCIAS NO TEM



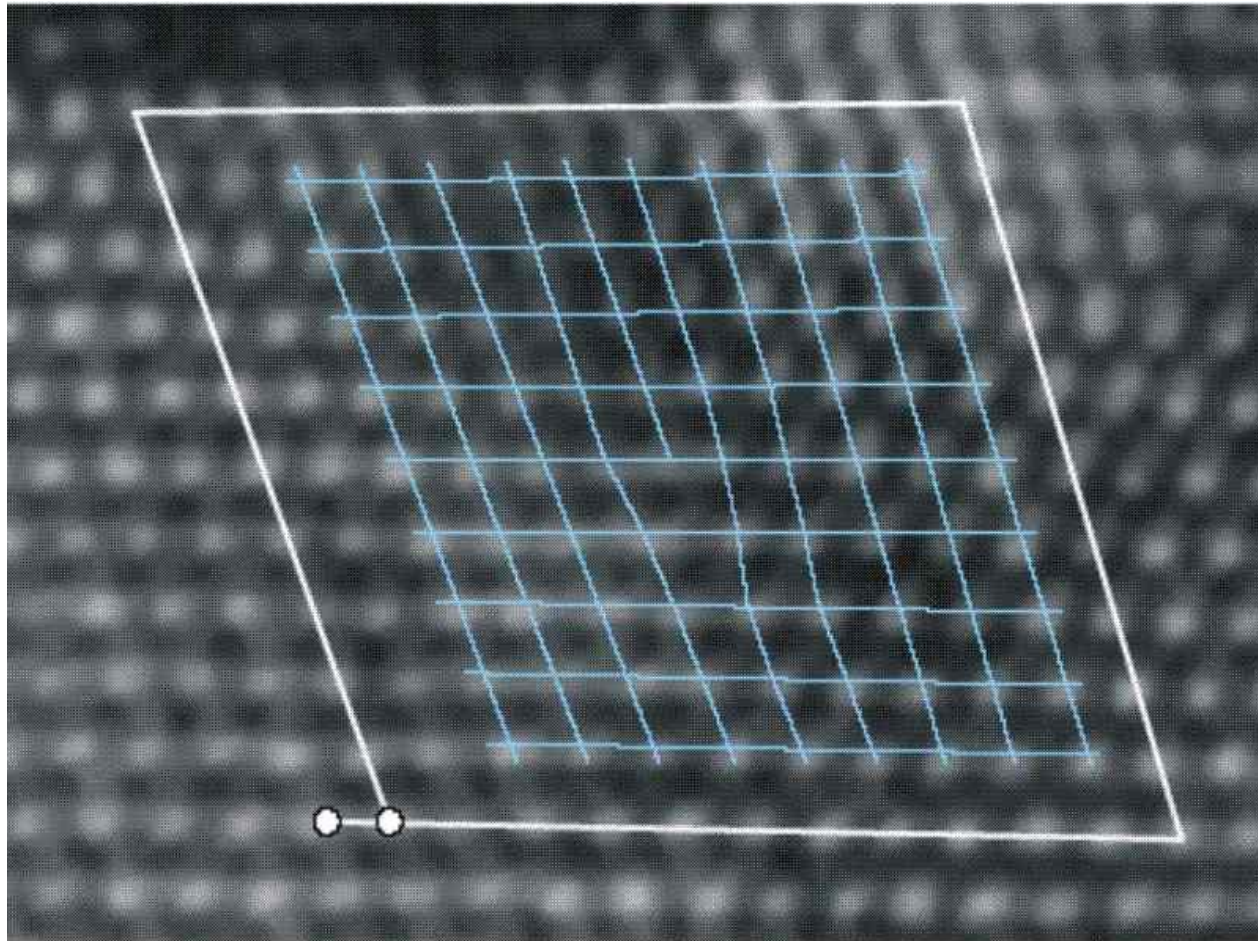


# DISCORDÂNCIAS NO HRTEM

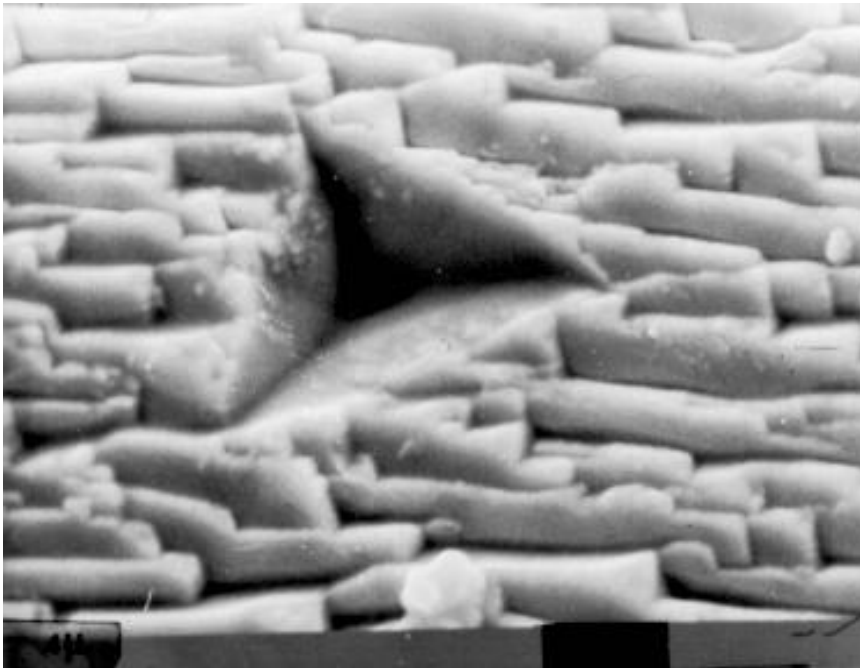




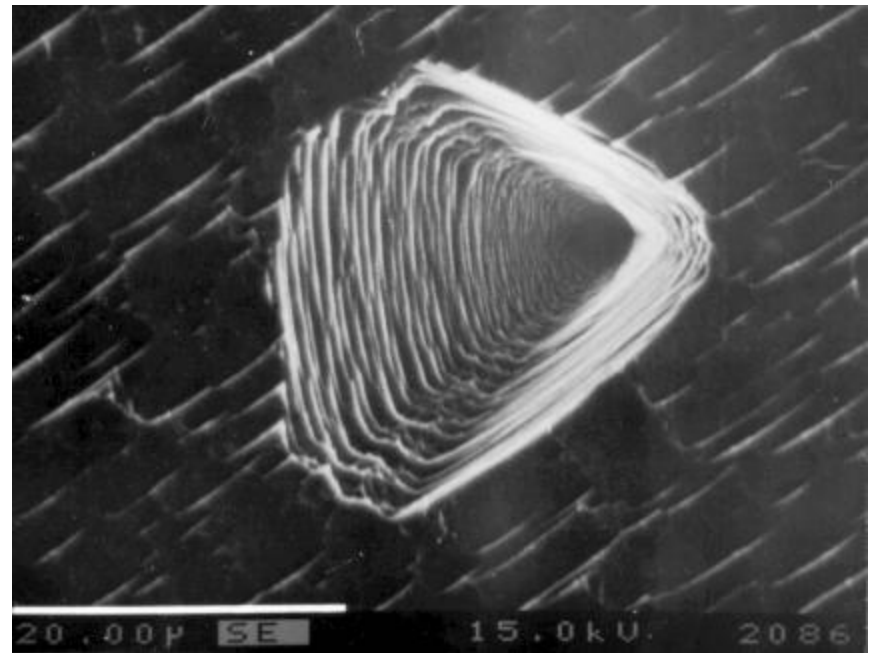
# DISCORDÂNCIAS NO HRTEM



# FIGURA DE ATAQUE PRODUZIDA NA DISCORDÂNCIA VISTA NO SEM



Plano (111) do InSb



Plano (111) do GaSb

# 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 das discordâncias favorecendo o aniquilamento mútuo das mesmas e formação de discordâncias únicas
- Impurezas tendem a difundir-se e concentrar-se em torno das discordâncias formando uma atmosfera de impurezas

# CONSIDERAÇÕES GERAIS

- 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 vacâncias
- As discordâncias influem nos processos de difusão
- As discordâncias contribuem para a deformação plástica

## 3- DEFEITOS PLANOS OU INTERFACIAIS

- Envolve fronteiras (defeitos em duas dimensões) e normalmente separam regiões dos materiais de diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas

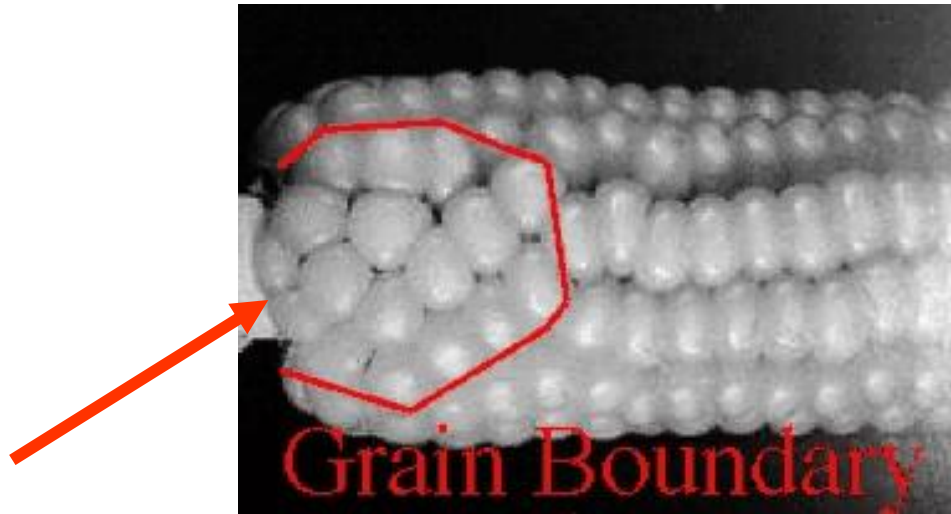
# **3- DEFEITOS PLANOS OU INTERFACIAIS**

- ✓ **Superfície externa**
- ✓ **Contorno de grão**
- ✓ **Fronteiras entre fases**
- ✓ **Maclas ou Twins**
- ✓ **Defeitos de empilhamento**

# DEFEITOS SUPERFICIAIS

- Na superfície os átomos não estão completamente ligados
- Estado energia dos átomos na superfície é maior que no interior do cristal
- Os materiais tendem a minimizar esta energia
- A energia superficial é expressa em  $\text{erg/cm}^2$  ou  $\text{J/m}^2$ )

## 3.2- CONTORNO DE GRÃO



- Corresponde à região que separa dois ou mais cristais de orientação diferente

um cristal = um grão

- *No interior de cada grão todos os átomos estão arranjados segundo um único modelo e única orientação, caracterizada pela célula unitária*



# Monocristal e Policristal

***Monocristal:*** Material com apenas uma orientação cristalina, ou seja, que contém apenas um grão

***Policristal:*** Material com mais de uma orientação cristalina, ou seja, que contém vários grãos

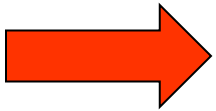
# LINGOTE DE ALUMÍNIO

## POLICRISTALINO



# GRÃO

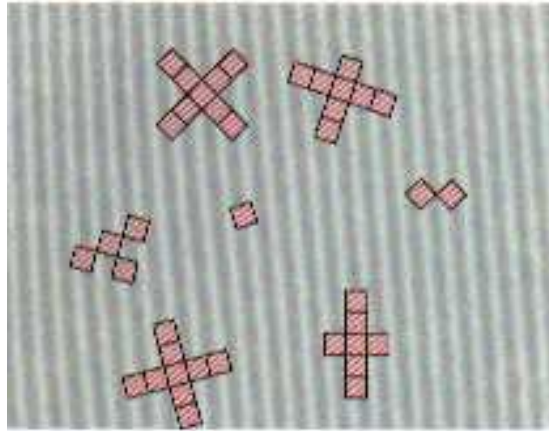
- **A forma do grão é controlada:**
  - pela presença dos grãos circunvizinhos
- **O tamanho de grão é controlado**
  - Composição química
  - Taxa (velocidade) de cristalização ou solidificação



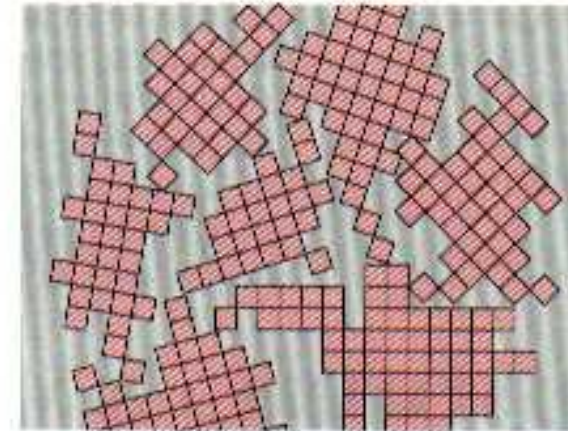
# FORMAÇÃO DOS GRÃOS

## A forma do grão é controlada:

- pela presença dos grãos circunvizinhos



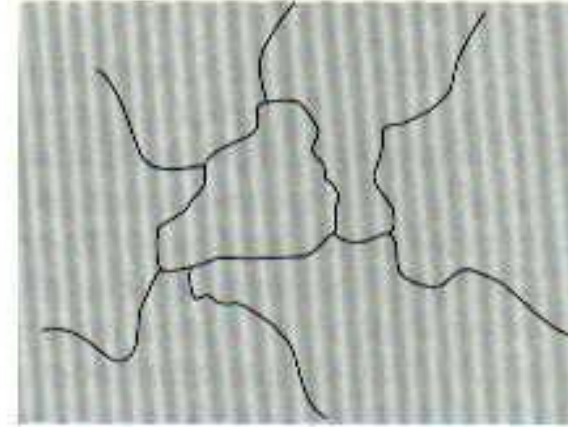
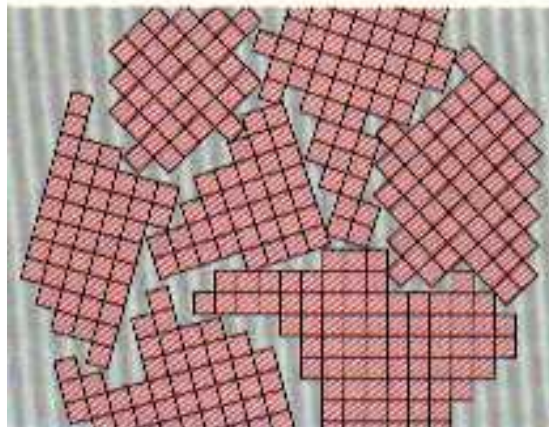
(a)



(b)

## O tamanho de grão é controlado

- Composição
- Taxa de cristalização ou solidificação

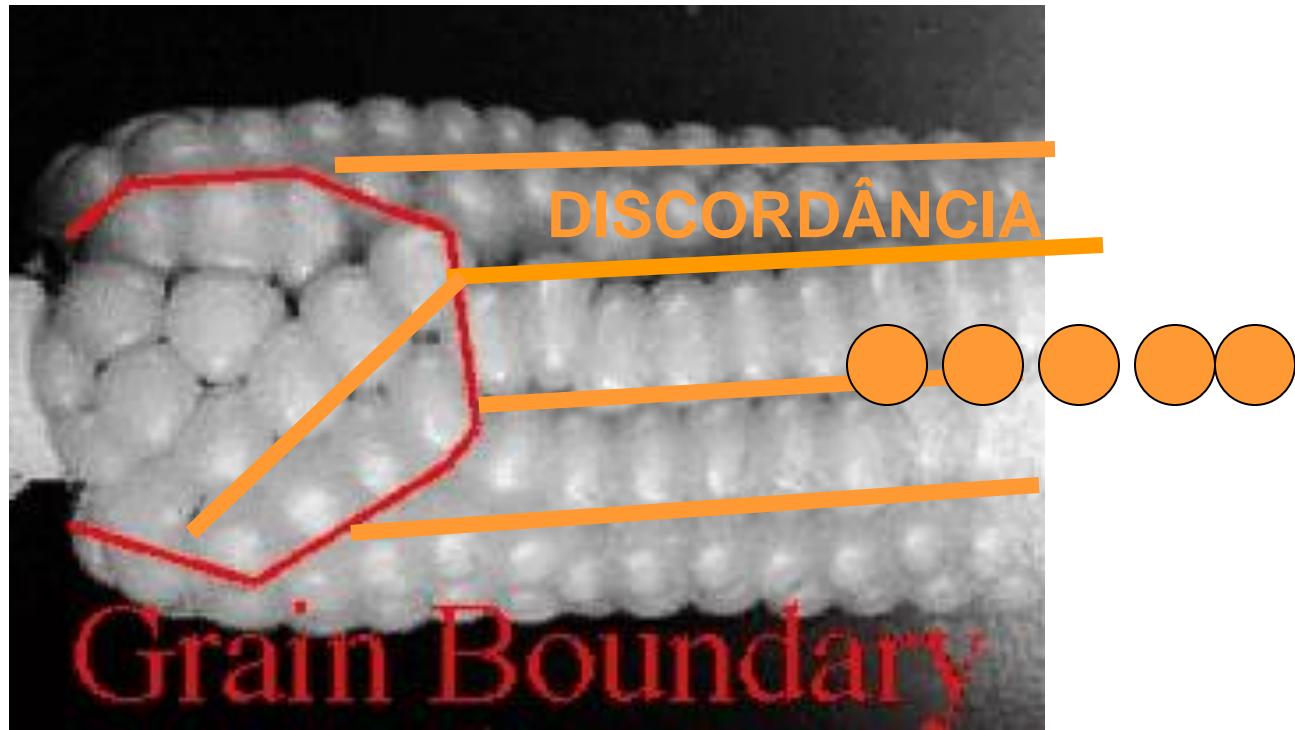


# CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CONTORNO DE GRÃO

- Há um empacotamento ATÔMICO menos eficiente
- Há uma energia mais elevada
- Favorece a nucleação de novas fases (segregação)
- favorece a difusão
- *O contorno de grão ancora o movimento das discordâncias*

# Discordância e Contorno de Grão

*A passagem de uma discordância através do contorno de grão requer energia*

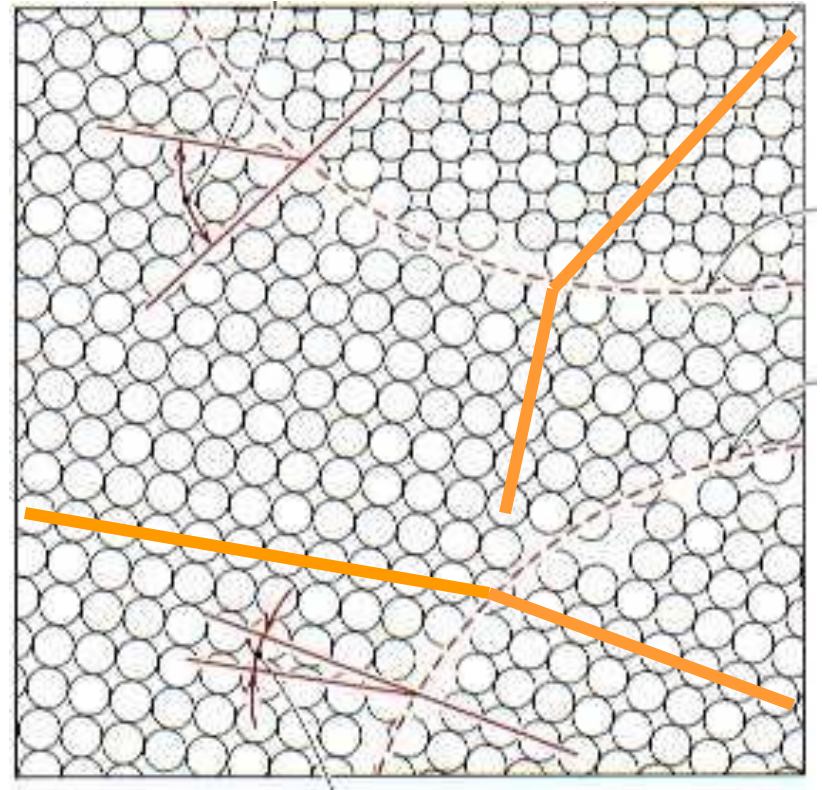


***O contorno de grão ancora o movimento das discordância pois constitui um obstáculo para a passagem da mesma, LOGO QUANTO MENOR O TAMANHO DE GRÃO .....A RESISTÊNCIA DO MATERIAL***



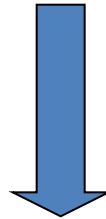
# CONTORNO DE PEQUENO ÂNGULO

- Ocorre quando a desorientação dos cristais é pequena
- É formado pelo alinhamento de discordâncias



# OBSERVAÇÃO DOS GRÃOS E CONTORNOS DE GRÃO

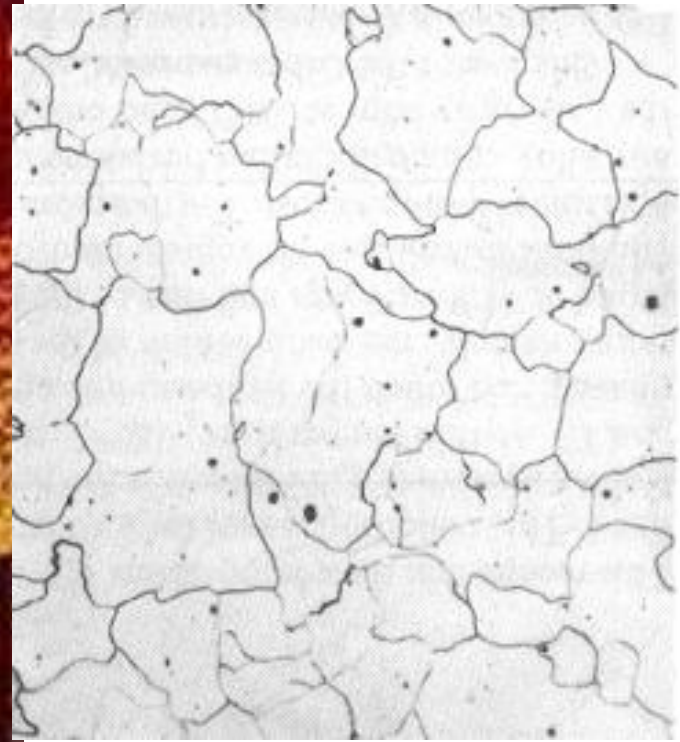
- Por microscopia (ÓTICA OU ELETRÔNICA)
- utiliza ataque químico específico para cada material



***O contorno geralmente é mais reativo***

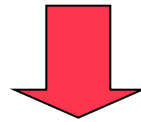


# GRÃOS VISTOS NO MICROSCÓPIO ÓTICO



# TAMANHO DE GRÃO

- O tamanho de grão influi nas propriedades dos materiais
- Para a determinação do tamanho de grão utiliza-se cartas padrões



**ASTM**

**ou**

**ABNT**

# DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO (ASTM)

- Tamanho: 1-10
- Aumento: 100 X



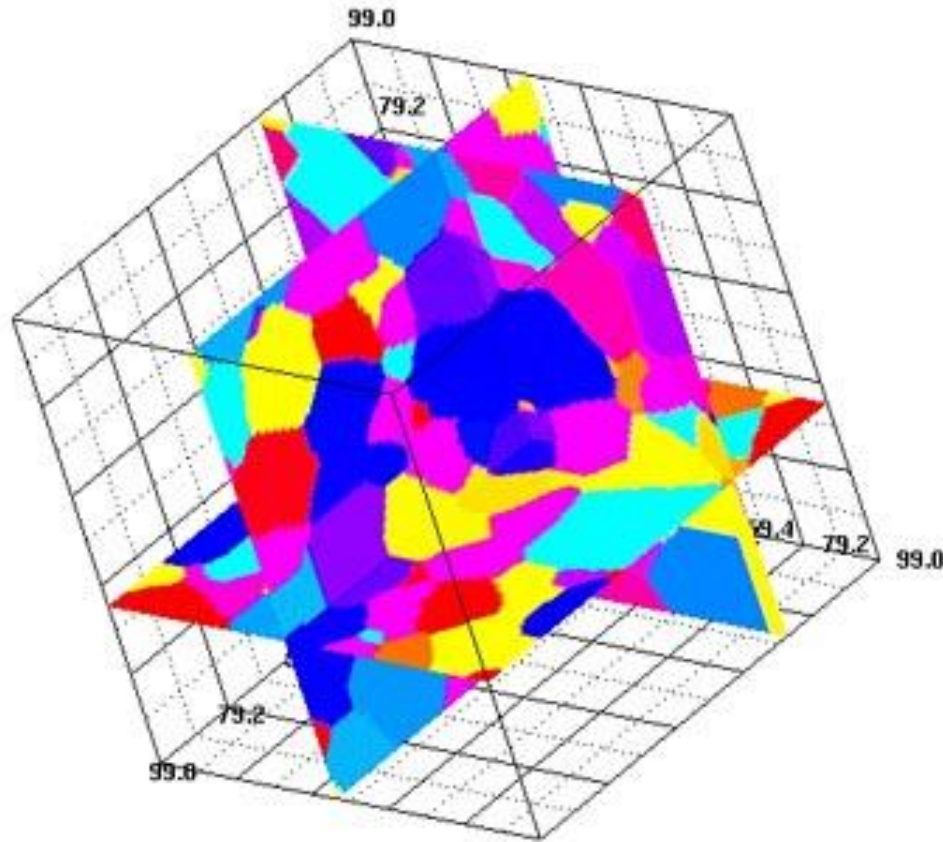
*Quanto maior o número menor o tamanho de grão da amostra*

$$N = 2^{n-1}$$

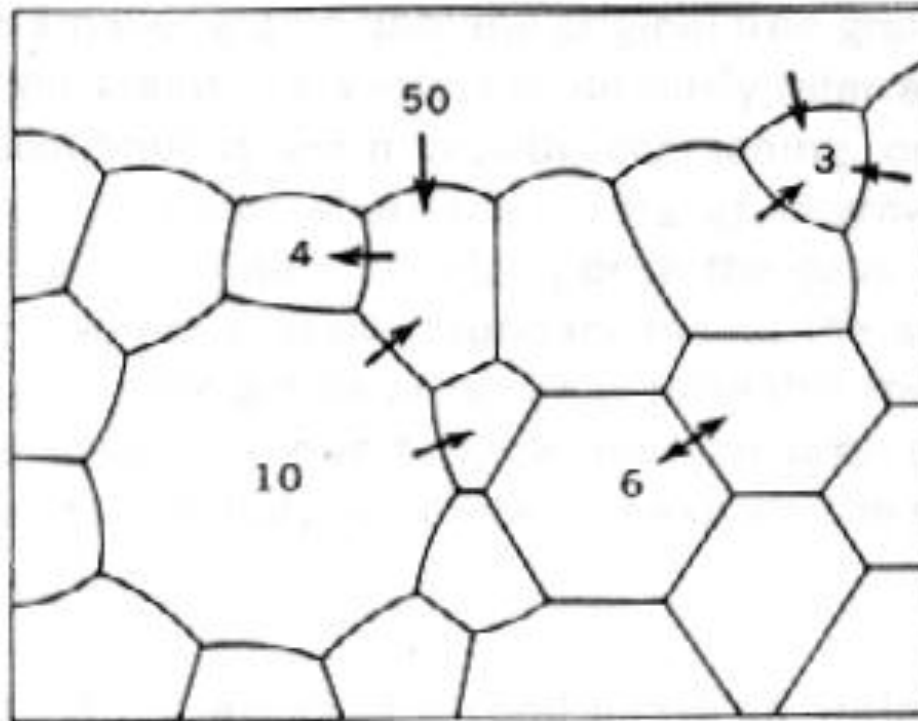
**N**= número médio de grãos por polegada quadrada

**n**= tamanho de grão

Existem vários softwares comerciais de simulação e determinação do tamanho de grão



# CRESCIMENTO DO GRÃO com a temperatura

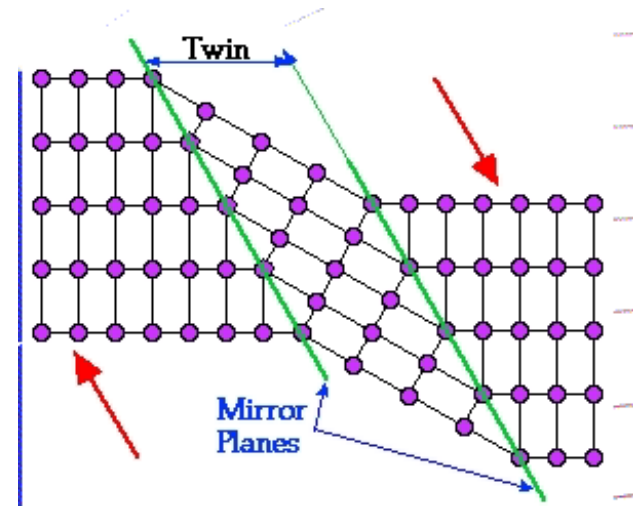


Em geral, por questões termodinâmicas (energia) os grãos maiores crescem em detrimento dos menores

# 3.3- TWINS

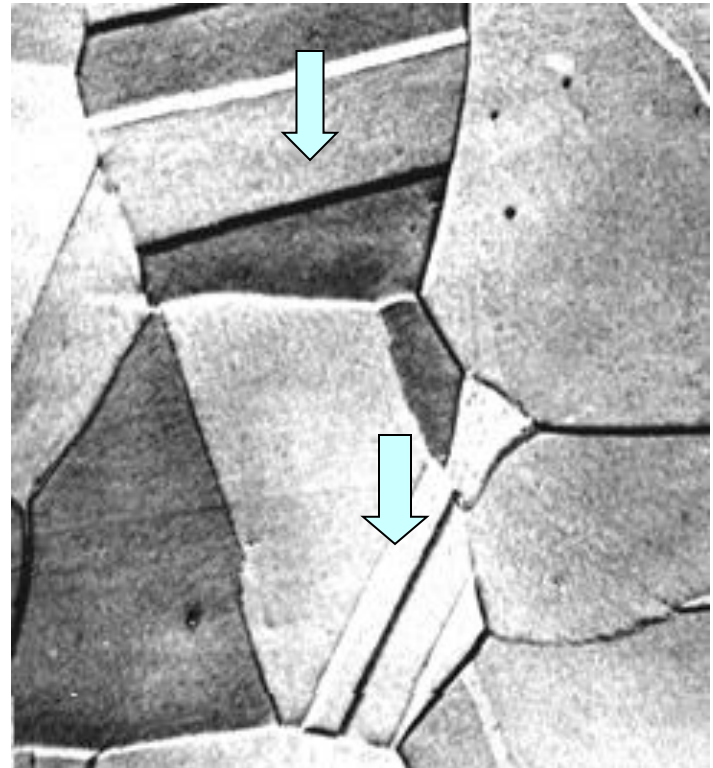
## MACLAS OU CRISTAIS GÊMEOS

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



# ORIGENS DOS TWINS MACLAS OU CRISTAIS GÊMEOS

- **O seu aparecimento está geralmente associado com A PRESENÇA DE:**
  - tensões térmicas e mecânicas
  - impurezas
  - Etc.







# 4- IMPERFEIÇÕES VOLUMÉTRICAS

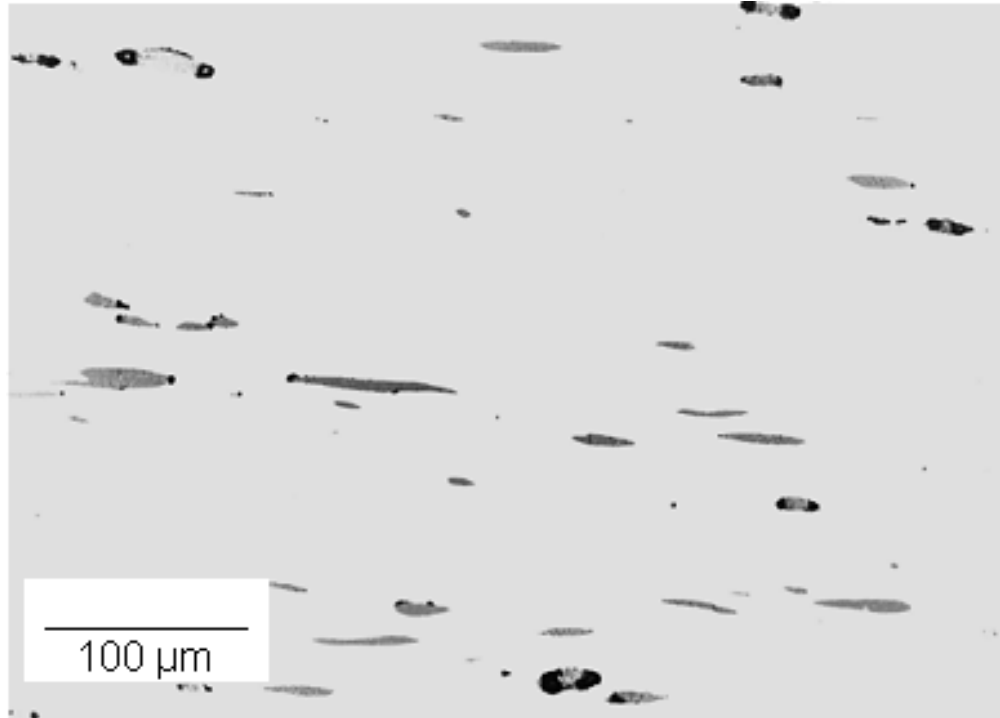
- São introduzidas no processamento do material e/ou na fabricação do componente



# 4- IMPERFEIÇÕES VOLUMÉTRICAS

- **Inclusões**  Impurezas estranhas
- **Precipitados**  são aglomerados de partículas cuja composição difere da matriz
- **Fases**  forma-se devido à presença de impurezas ou elementos de liga (ocorre quando o limite de solubilidade é ultrapassado)
- **Porosidade**  origina-se devido a presença ou formação de gases ou sinterização incompleta

# Inclusões



**INCLUSÕES DE ÓXIDO DE COBRE ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) EM COBRE DE ALTA PUREZA (99,26%)  
LAMINADO A FRIO E RECOZIDO A 800o C.**

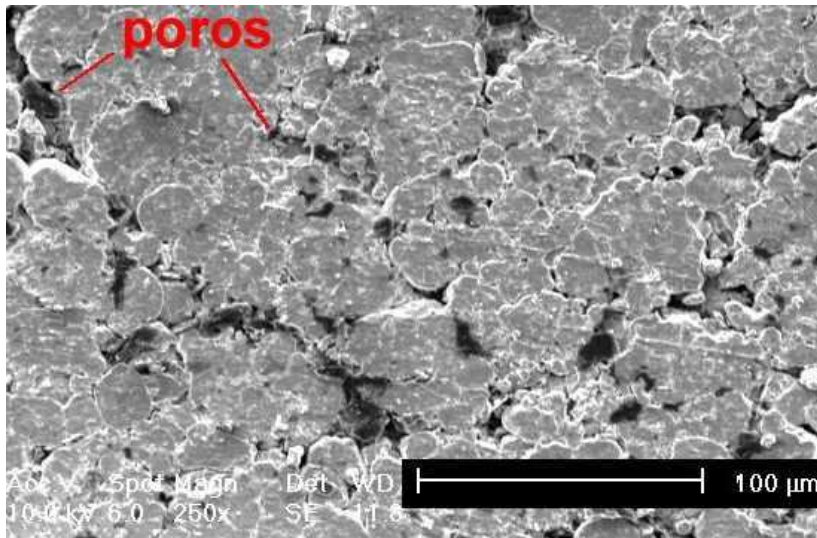
# Inclusões



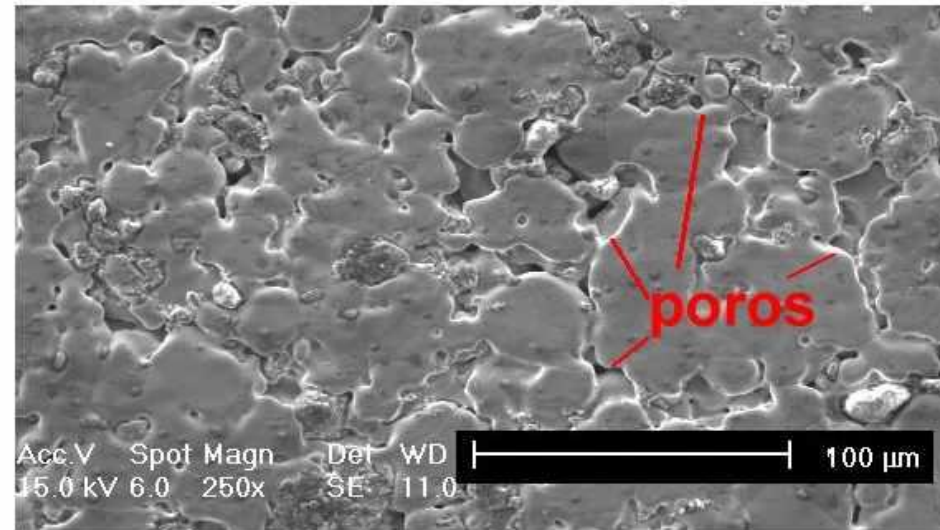
**SULFETOS DE MANGANÊS (MnS) EM AÇO RÁPIDO.**

# Porosidade

Embora a sinterização tenha diminuído a quantidade de poros bem como melhorado sua forma (os poros estão mais arredondados), ainda permanece uma porosidade residual.

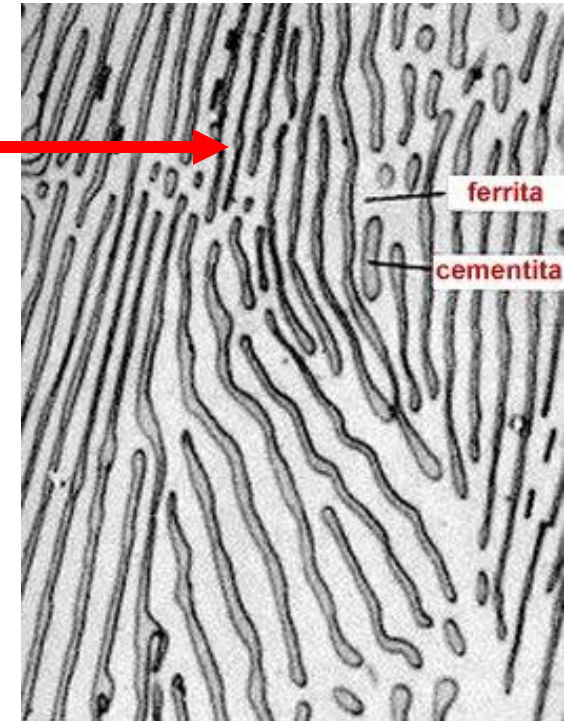
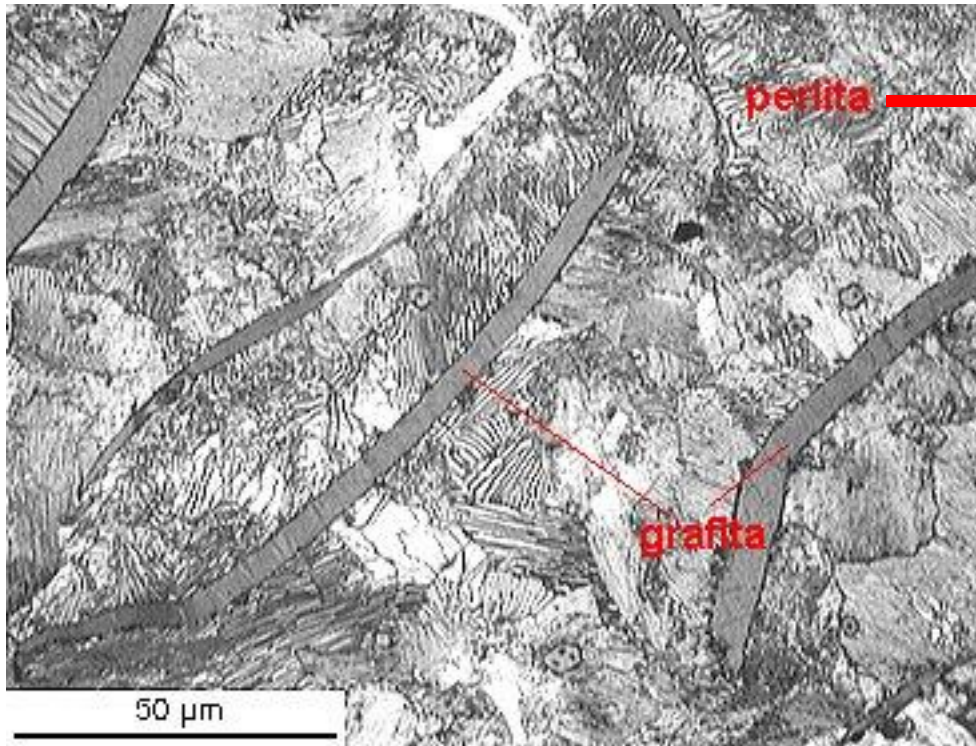


**COMPACTADO DE PÓ DE FERRO, COMPACTAÇÃO UNIAxIAL EM MATRIZ DE DUPLO EFEITO, A 550 MPa**



**COMPACTADO DE PÓ DE FERRO APÓS SINTERIZAÇÃO A 1150oC, POR 120min EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO**

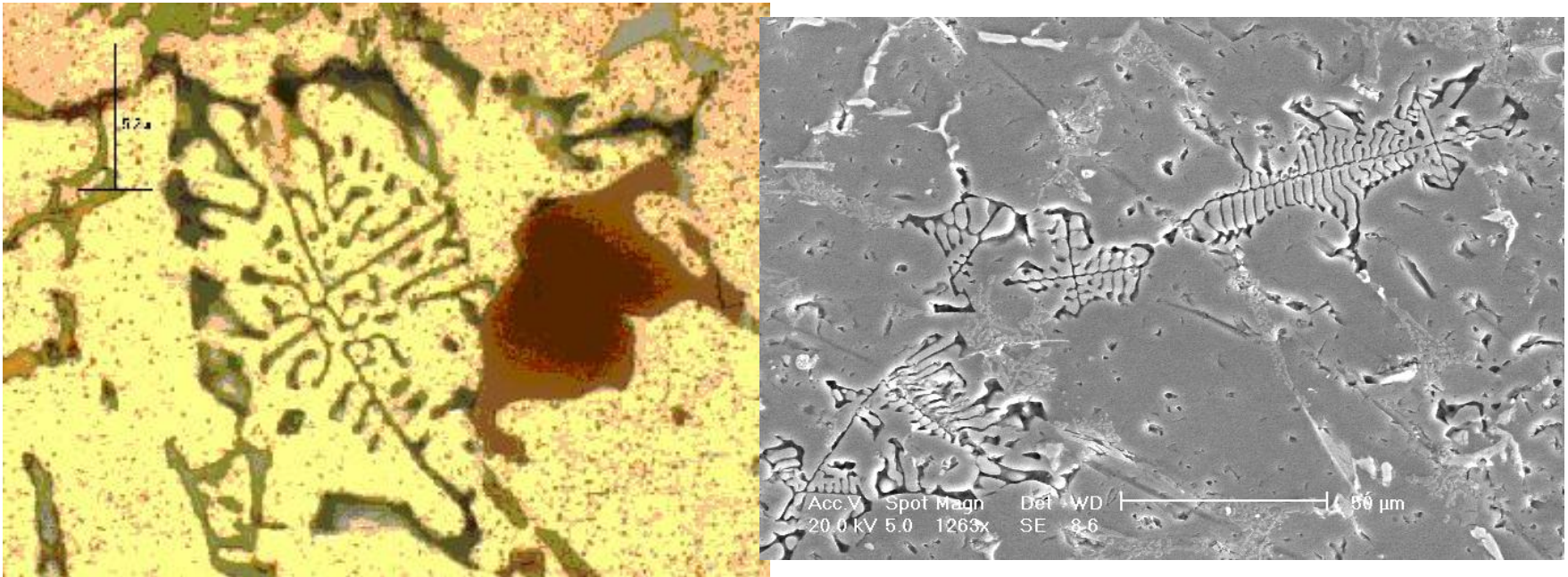
# EXEMPLO DE PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE



**A MICROESTRUTURA É COMPOSTA POR VEIOS DE GRAFITA SOBRE UMA MATRIZ PERLÍTICA. CADA GRÃO DE PERLITA, POR SUA VEZ, É CONSTITUÍDO POR LAMELAS ALTERNADAS DE DUAS FASES: FERRITA (OU FERRO-A) E CEMENTITA (OU CARBONETO DE FERRO).**



# Microestrutura da liga Al-Si-Cu + Mg mostrando diversas fases precipitadas



# Micrografia da Liga Al-3,5%Cu no Estado Bruto de Fusão

