



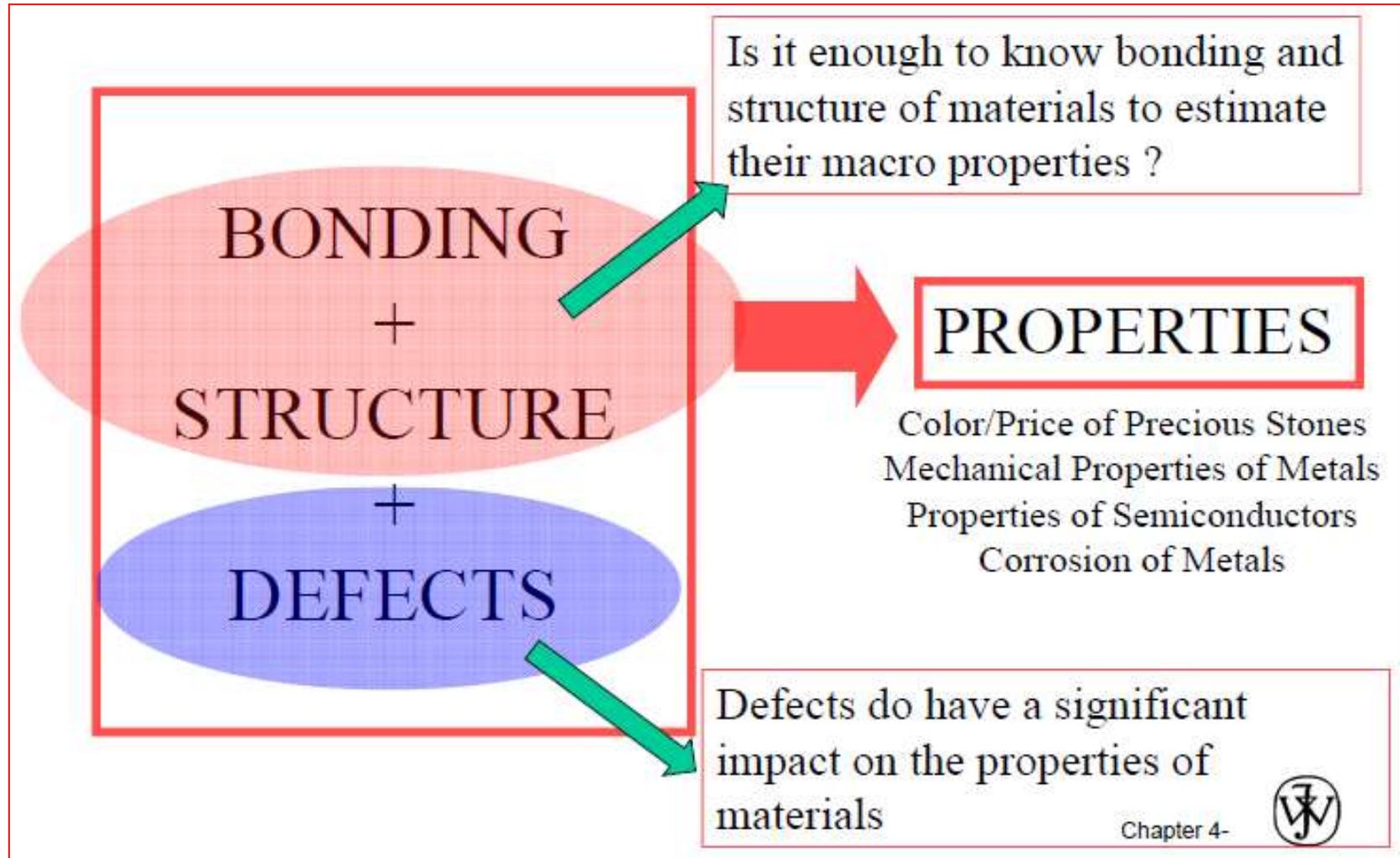
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

UNIDADE 6
DEFEITOS DO SÓLIDO CRISTALINO

Dislocation →

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia
2º semestre de 2017

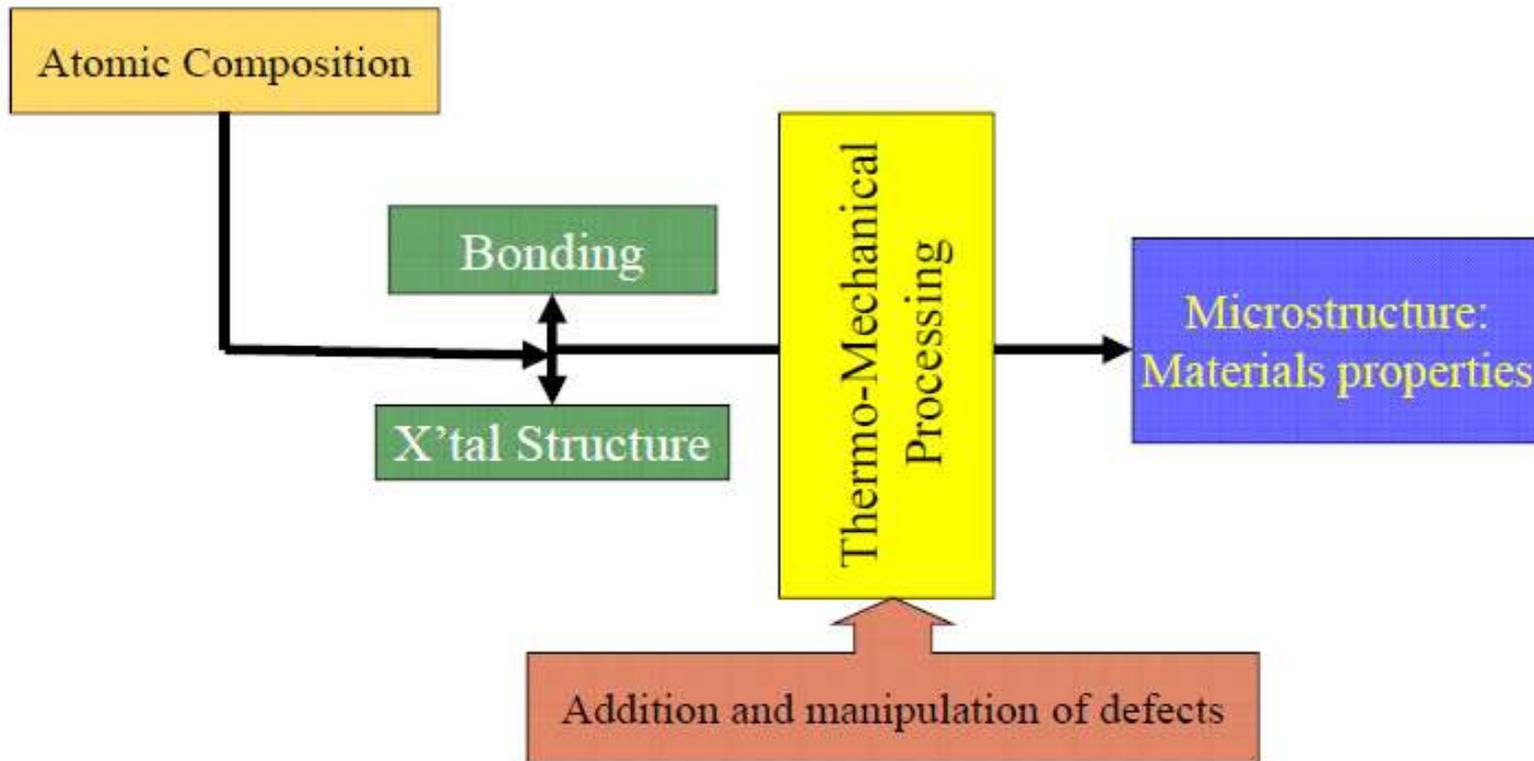
Porque estudar defeitos dos sólidos cristalinos ? ⁽¹⁾



*Não existem cristais perfeitos – eles **SEMPRE** tem defeitos !!*

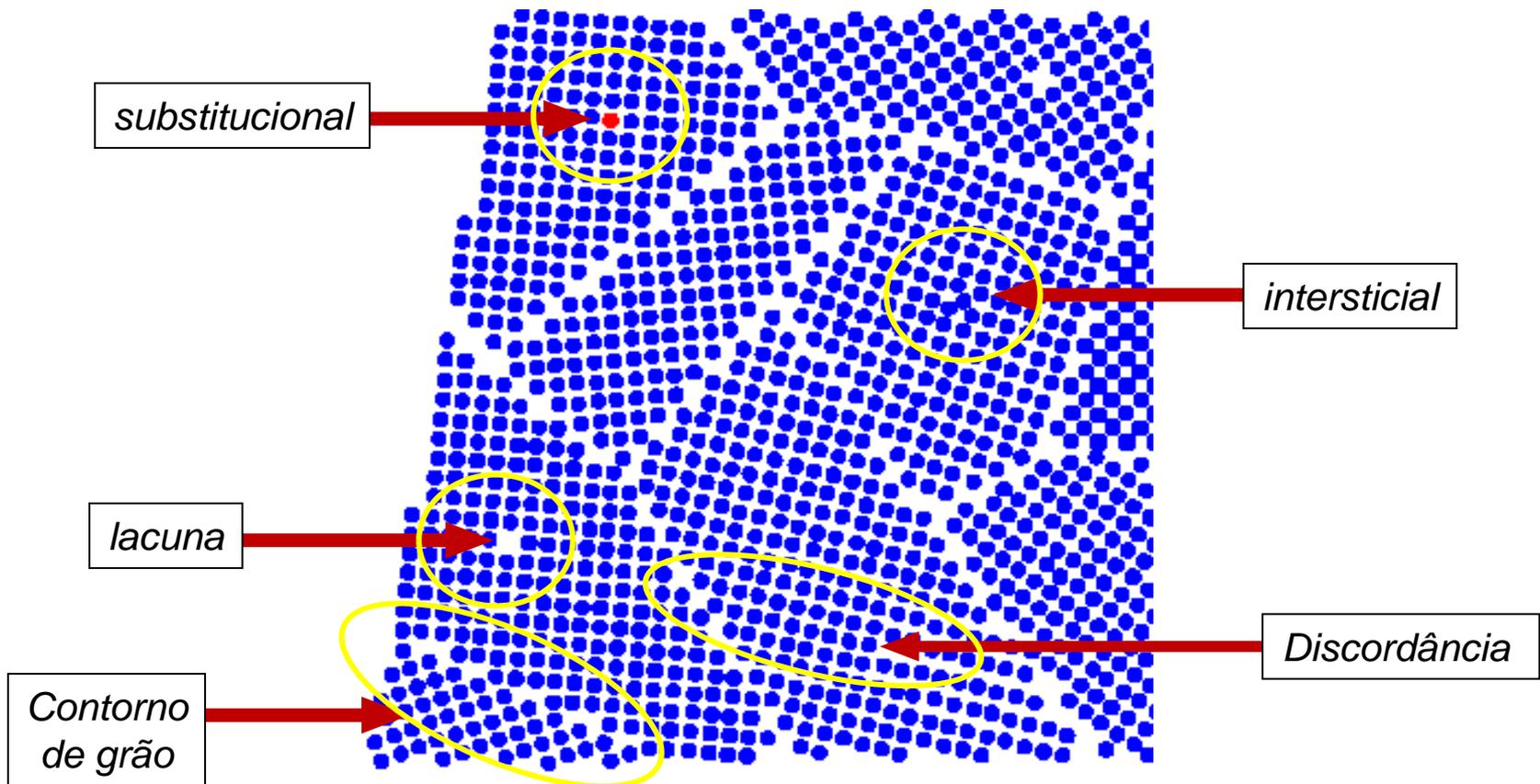
Porque estudar defeitos dos sólidos cristalinos ? (2)

Imperfections in Solids



Defeitos do Sólido Cristalino

- DEFEITO DO CRISTAL: **imperfeição** do reticulado cristalino.



Defeitos do Sólido Cristalino

- Classificação geométrica dos defeitos cristalinos:
 - **DEFEITOS PONTUAIS** (associados com uma ou duas posições atômicas – **0D**): lacunas, átomos intersticiais, e átomos de impureza .
 - **DEFEITOS DE LINHA** (defeitos unidimensionais – **1D**): discordâncias.
 - **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS** (fronteiras entre duas regiões com diferentes estruturas cristalinas ou diferentes orientações cristalográficas – **2D**): contornos de grão, interfaces, superfícies livres, contornos de macla, defeitos de empilhamento.
 - **DEFEITOS VOLUMÉTRICOS** (defeitos tridimensionais – **3D**): poros, trincas e inclusões.

Classificação dos defeitos baseada na dimensionalidade (classificação geométrica)

0D

(Defeitos Pontuais)

Lacuna

Intersticial

Substitucional

Frenkel

Schottky

1D

(Defeitos de Linha)

Discordância
em Cunha

Discordância
em Hélice

2D

(Bidimensionais)
(Superfície/Interface)

Contornos de
Grão

Interfaces

Superfícies
Livres

Contornos de
Macla

Defeitos de
Empilhamento

3D

(Volumétricos)

Precipitados

Poros

Trincas

Inclusões

Classificação dos defeitos baseada na dimensionalidade

TERMOS EM INGLÊS

0D

(Point Defects)

Vacancy

Interstitial

Substitutional

Frenkel

Schottky

1D

(Line Defects)

Edge
Dislocation

Screw
Dislocation

2D

(Bidimensional D.)
(Surface/Interface)

Grain
Boundaries

Interfaces

Surfaces

Twin
Boundaries

Stacking Faults

3D

(Volume Defects)

Precipitates

Voids

Cracks

Inclusions

Defeitos Pontuais: *Lacunas*

- **LACUNA** (*“vacancy”*): ausência de um átomo em um ponto da rede cristalina.
 - ✓ Podem ser formadas durante a deformação plástica ou como resultado de vibrações atômicas.
 - ✓ Existe uma **CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO** de lacunas.

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

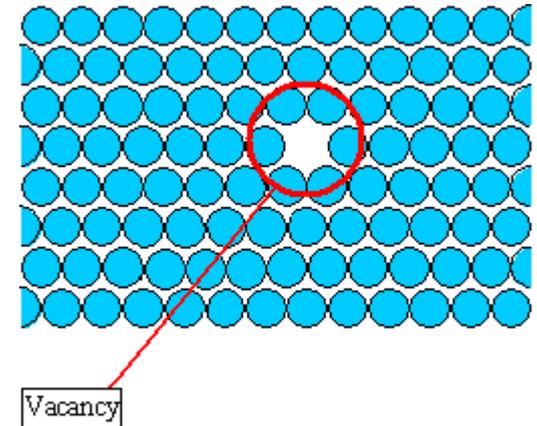
onde: $N \equiv$ número total de posições atômicas

$N_L \equiv$ número de lacunas

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

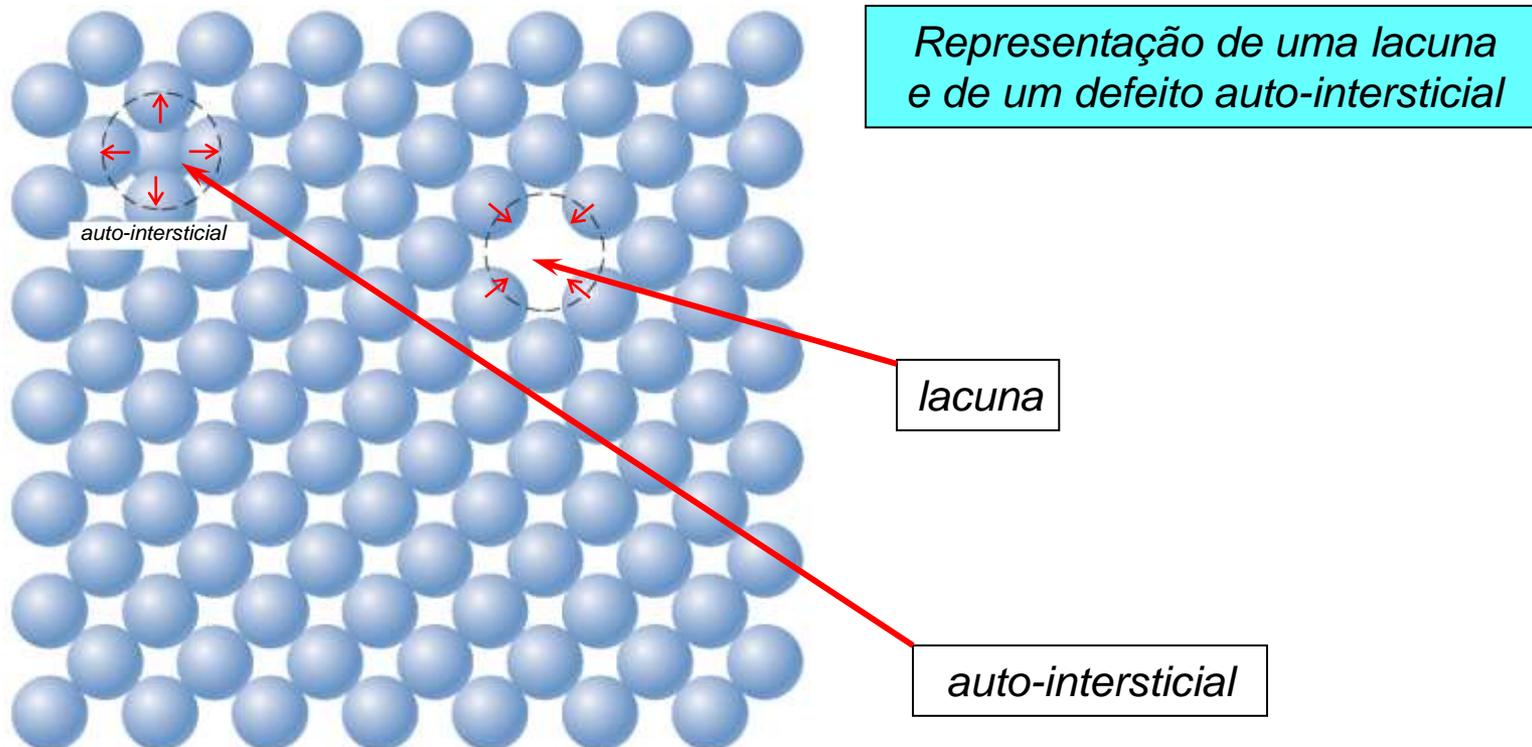
$k \equiv$ constante de Boltzmann ($k = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

$T \equiv$ temperatura absoluta



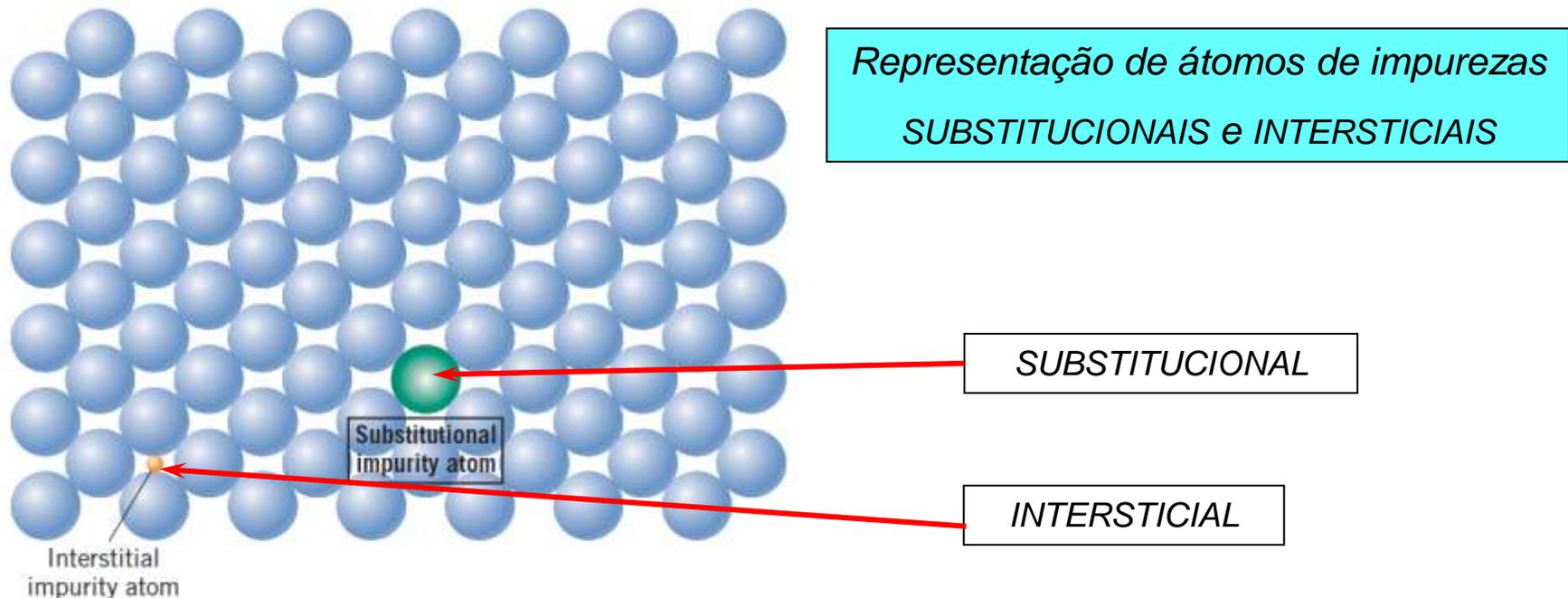
Defeitos Pontuais: *Auto-Intersticiais*

- **AUTO-INTERSTICIAL:** é um átomo da rede 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.



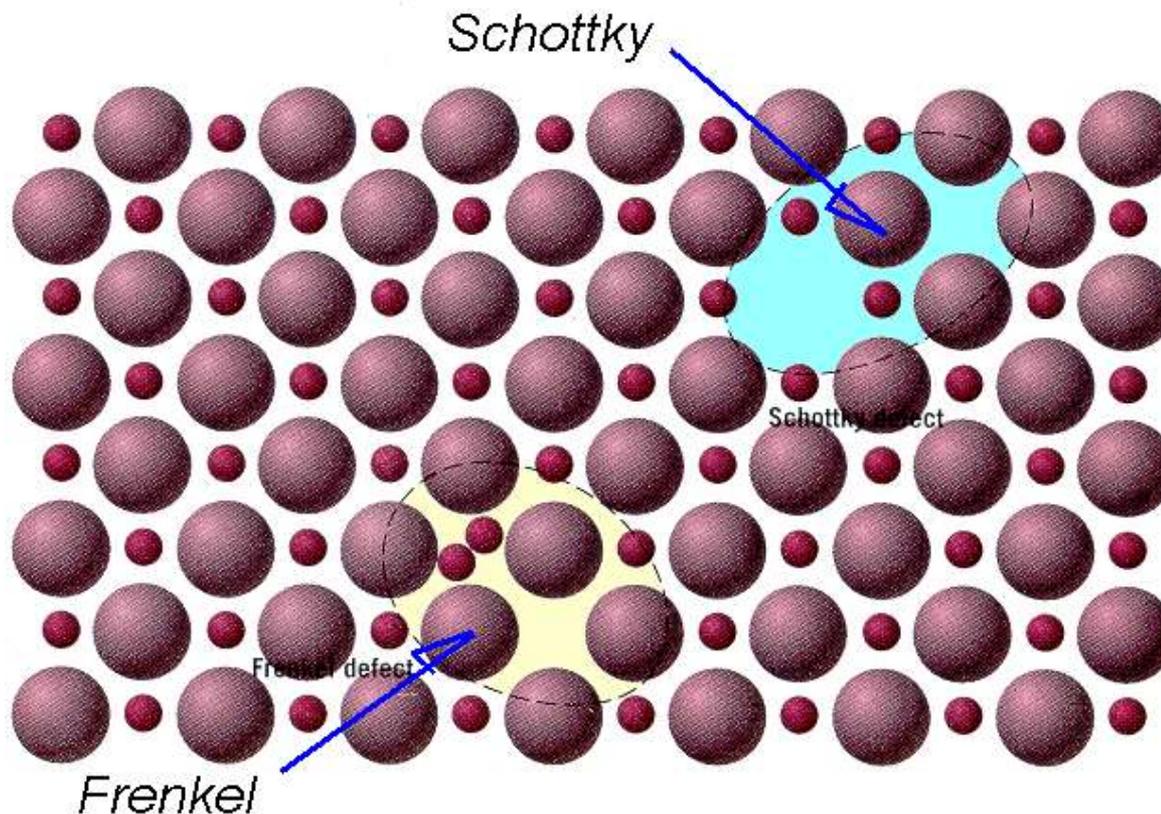
Defeitos Pontuais: *Impurezas*

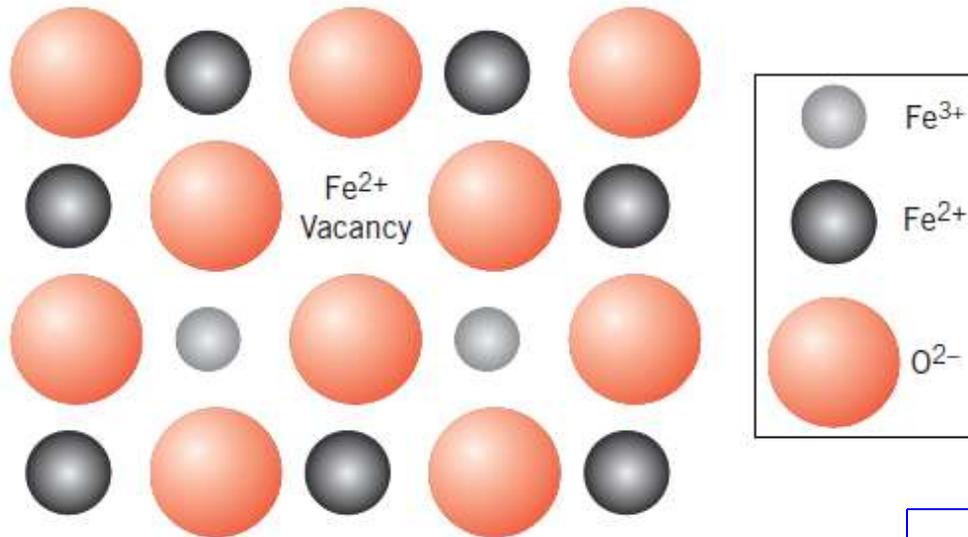
- É impossível existir um metal consistindo de um só tipo de átomo (metal 100% puro).
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999%.



Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos

- *A neutralidade elétrica deve ser respeitada.*
- ✓ **DEFEITO SCHOTTKY:** *lacuna(s) aniônica(s) + lacuna(s) catiônica(s)*
- ✓ **DEFEITO FRENKEL:** *cátion intersticial + lacuna catiônica, ou ânion intersticial + lacuna aniônica*



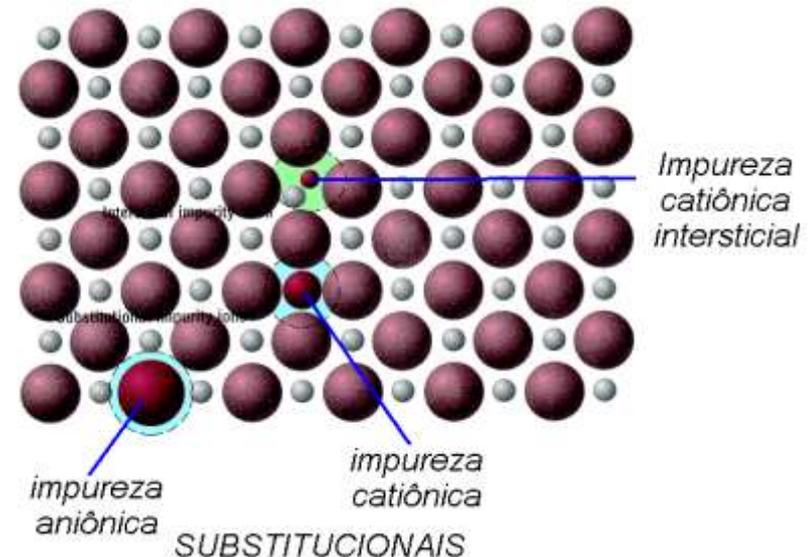


Íons de ferro (Fe) no óxido de ferro podem apresentar dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺. Isso, aliado à necessidade de se manter a neutralidade elétrica do sólido iônico cristalino, leva à não-estequiometria do óxido de ferro.

NÃO-ESTEQUIOMETRIA

- *Exemplos de aplicação:*
 - Resistências de fornos elétricos (condutividade elétrica de cerâmicas em alta temperatura).
 - Sensores de gases.
 - Materiais com propriedades magnéticas interessantes.

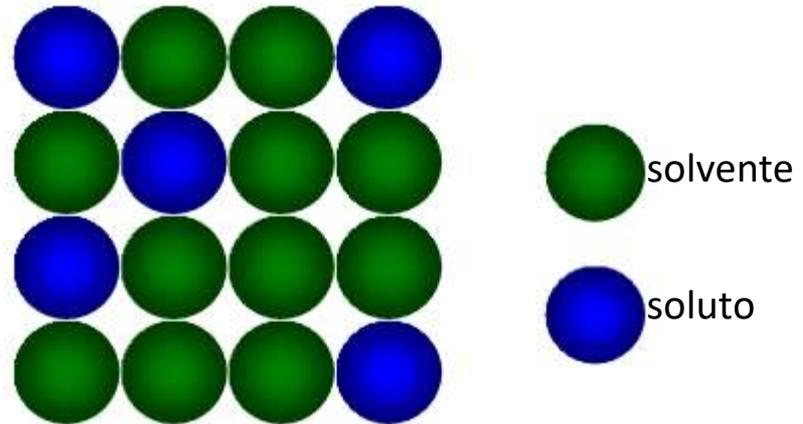
IMPUREZAS



Soluções Sólidas

✓ As **ligas** são obtidas através da adição de átomos diferentes (*elementos de liga*) a um metal-base.

✓ Em uma liga, o elemento presente em **menor** concentração é chamado de **SOLUTO**, e aquele em **maior** concentração é chamado de **SOLVENTE**.

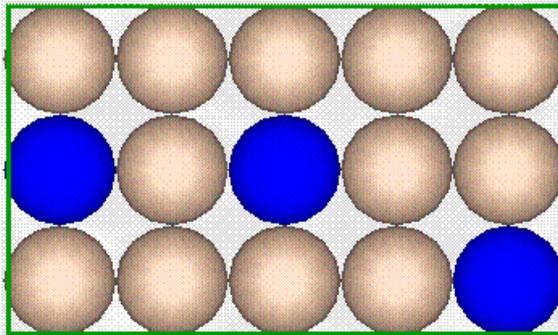


Fonte: <http://www.substech.com>

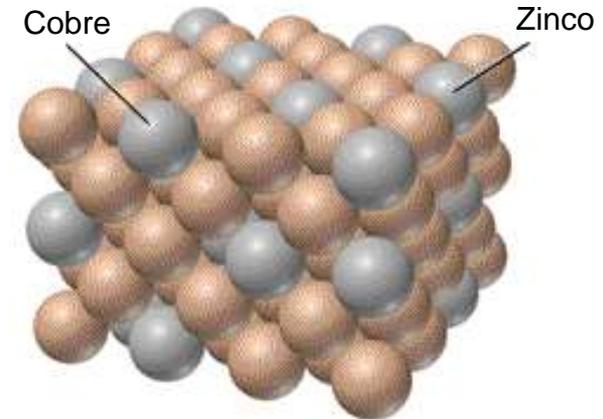
✓ A formação de uma **SOLUÇÃO SÓLIDA** ocorre quando a adição de átomos do soluto não modifica a estrutura cristalina do solvente, nem provoca a formação de novas estruturas.

Soluções Sólidas

- **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).

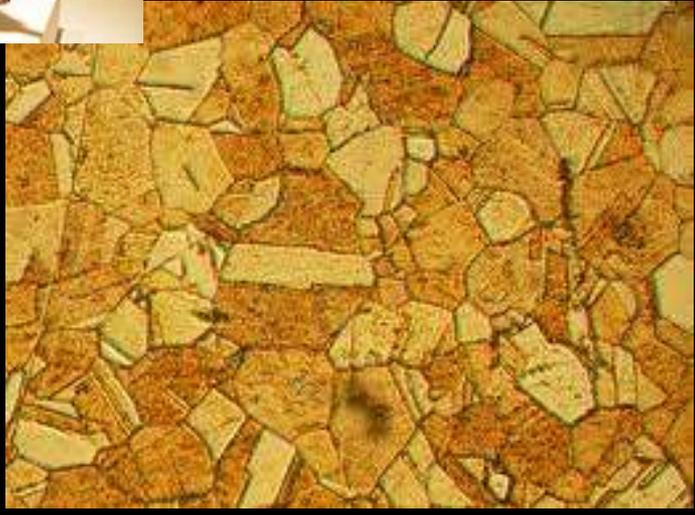


Fonte: <http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/crystal-structure/Solid%20solution.htm>

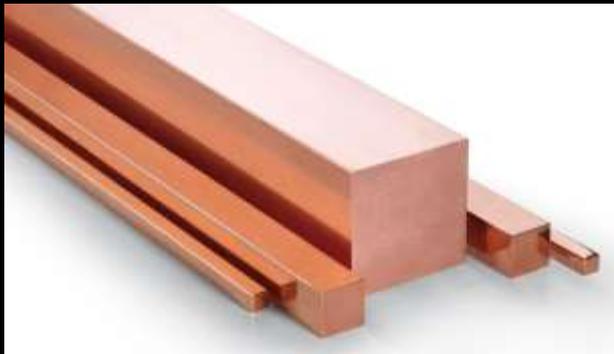


Fonte: http://intranet.micds.org/upper/science/chem_02/chem_text_'02/secondsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html

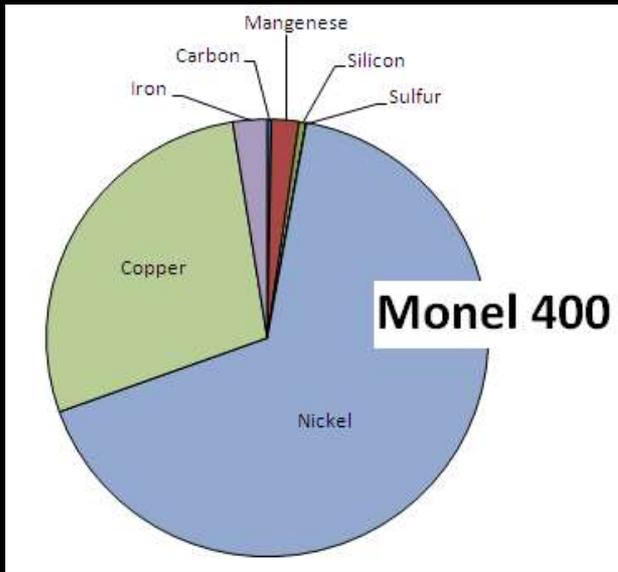
LATÃO (Cu e Zn)

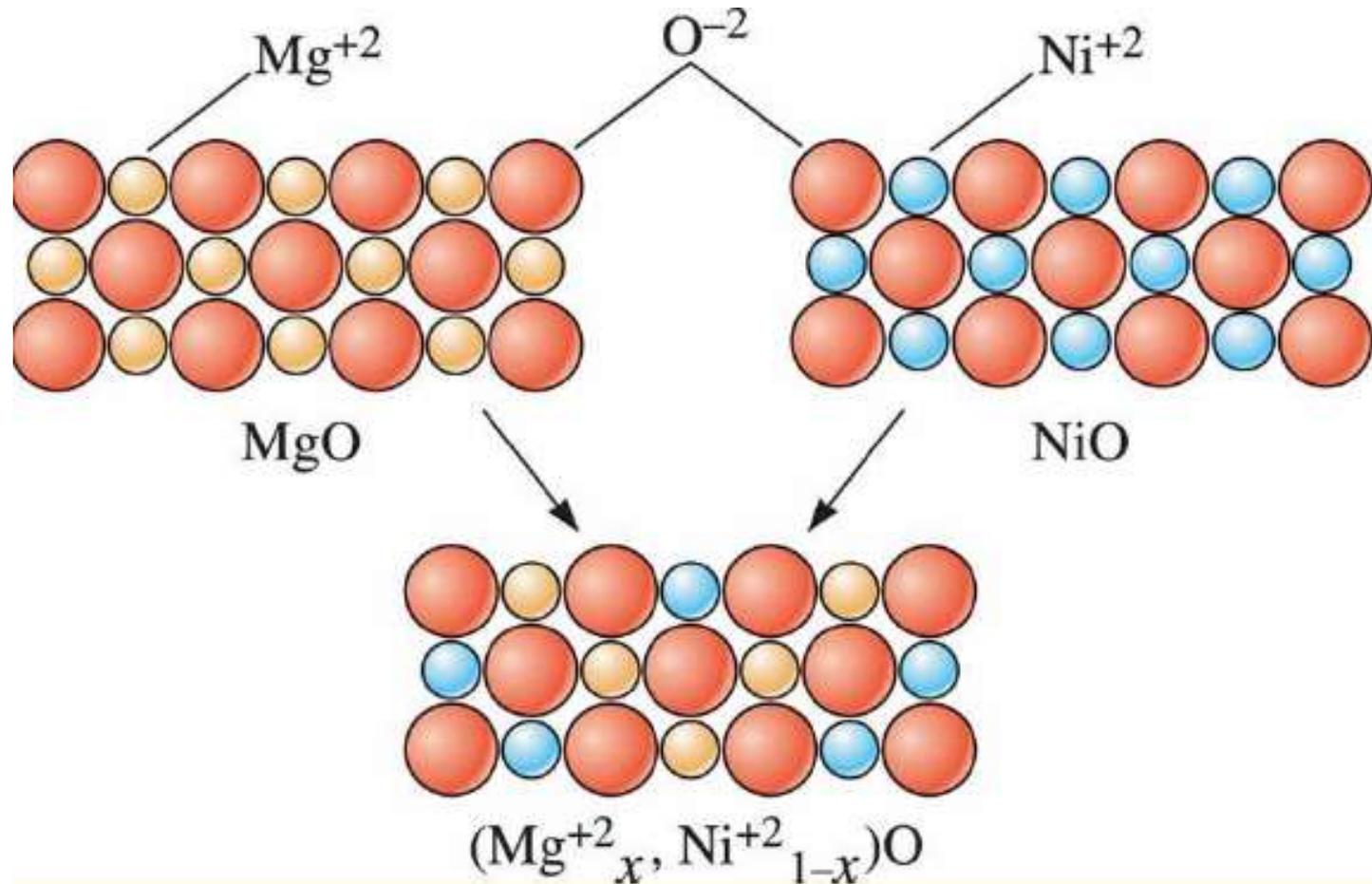


BRONZE (Cu e Sn)



MONEL (Ni e Cu)



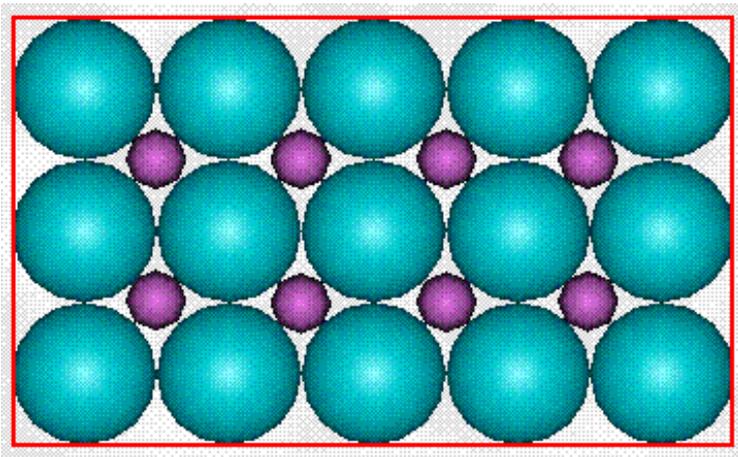


O óxido de magnésio (MgO) e o óxido de níquel (NiO) têm estruturas cristalinas, raios iônicos e valências similares; assim, os dois materiais cerâmicos podem formar uma solução sólida.

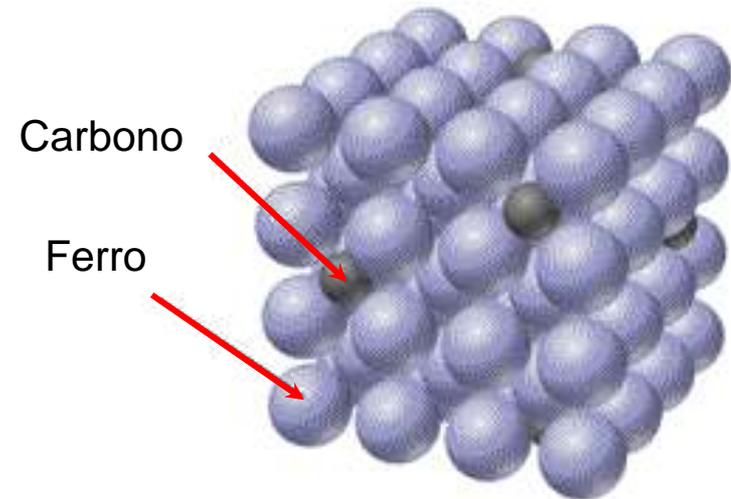
Soluções Sólidas

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

Exemplo: aços (*soluções sólidas intersticiais de 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:** A 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 forem da **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 de Linha (Discordâncias)

- ✓ A existência de discordância é fundamental para a explicação do fato de que os metais deformam plasticamente em tensões muito inferiores às tensões teóricas calculadas a partir das suas energias de ligação.

✓ CONCEITOS QUE VOCÊ AINDA NÃO VIU *(e que serão tratados em detalhe mais tarde neste curso)*

- ✓ **Tensão** : (força) / (área na qual essa força é aplicada)
- ✓ **Deformação** : variação de dimensões que um corpo sofre quando submetido a uma tensão.
- ✓ **Deformação elástica** : deformação não permanente – o corpo recupera suas dimensões iniciais quando a tensão é retirada. Todo corpo deforma elasticamente quando submetido a tensões abaixo do seu **limite de escoamento**.
- ✓ **Limite de escoamento** : tensão acima da qual os corpos sofrem deformação plástica.
- ✓ **Deformação plástica**: deformação permanente – o corpo não recupera suas dimensões iniciais quando a tensão é retirada.

Discordâncias

- ✓ São defeitos de linha que se estendem através de um cristal por certa distância ao longo de uma linha (*chamada de linha de discordância*).

Introdução histórica ao conceito de discordância

A deformação plástica ou permanente de um cristal perfeito (isento de defeitos cristalinos) pode ocorrer pelo deslocamento de planos de átomos em relação aos planos paralelos adjacentes. Em princípio, o deslocamento do plano deve ocorrer por meio do movimento simultâneo e cooperativo de todos os átomos (do plano que está deslizando) de uma posição atômica de equilíbrio para a posição vizinha, conforme ilustra a figura 9.1.

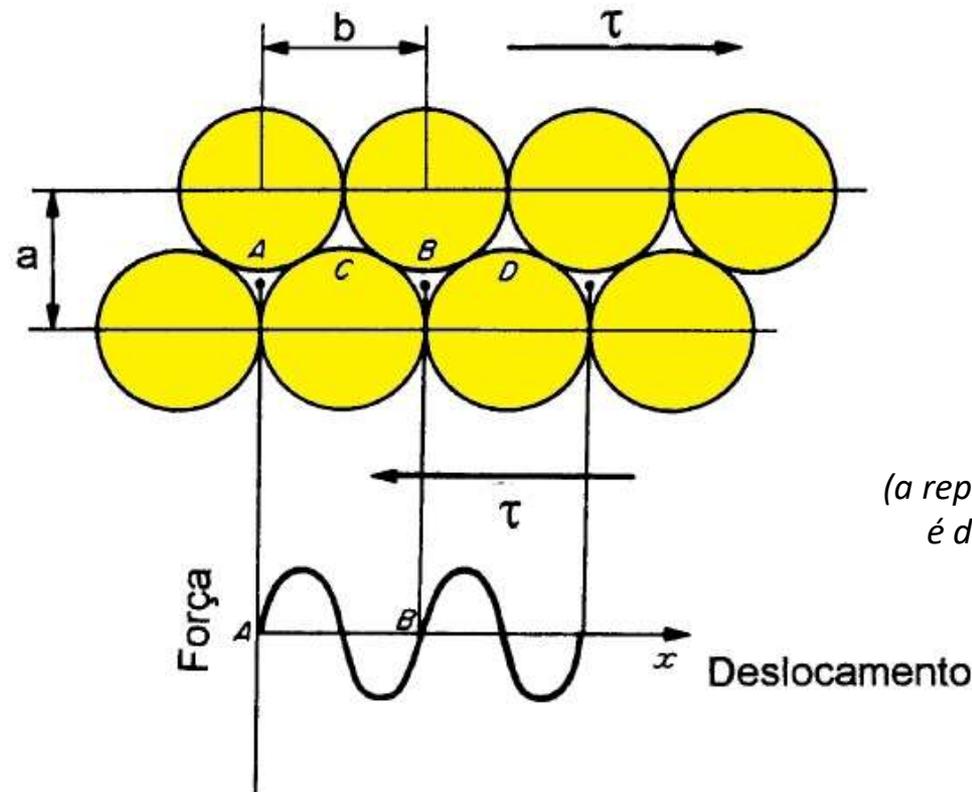


Figura 9.1 — Deformação plástica de um cristal perfeito.

A **tensão de cisalhamento ou cisalhante** necessária para que o processo da figura 9.1 ocorra foi calculada pela primeira vez em 1926 por J. Frenkel. A análise de Frenkel leva à uma tensão teórica cisalhante máxima:

$$\tau_t = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}$$

onde

G é o módulo de cisalhamento e a e b estão definidos na figura.

*...você não precisa se preocupar agora com o conceito de tensão de cisalhamento...
...ele será explicado em detalhe mais adiante no curso!*

...ESTE É O PONTO IMPORTANTE AGORA !!

Supondo-se $b = a$ e assumindo-se o valor de 80650 N/mm^2 para o módulo de cisalhamento do ferro puro, obtém-se um valor de $\tau_t = 12836 \text{ N/mm}^2$ para o referido metal. Embora este cálculo seja aproximado, **o valor medido experimentalmente para a tensão necessária para iniciar a deformação plástica do ferro é várias ordens de grandeza menor.** Por exemplo, os aços de construção civil utilizados hoje em dia, que são aços relativamente simples e baratos, têm limite de escoamento (limite elástico) cerca de $1/20$ do valor calculado acima. O limite de escoamento de cristais de ferro de alta pureza é da ordem de 10 N/mm^2 . **De um modo geral, os cristais reais começam a deformar-se plasticamente em tensões entre $1/1000$ e $1/10000$ da tensão teórica calculada por Frenkel.**

A conclusão inevitável da comparação do valor da tensão calculado por Frenkel com os valores medidos experimentalmente é que o modelo de deformação plástica considerado por Frenkel não reflete o comportamento dos cristais reais. Por exemplo, os cristais reais contêm defeitos que reduzem a sua resistência mecânica. Já em 1921, o inglês A.A. Griffith havia postulado a presença de fissuras microscópicas para justificar a baixa resistência mecânica dos sólidos frágeis (sólidos que pouco se deformam plasticamente, como os vidros). As microfissuras postuladas por Griffith podem ser observadas facilmente nos vidros mas são extremamente raras nos cristais metálicos.

Em 1934, E. Orowan, M. Polanyi e G. I. Taylor propuseram, em trabalhos independentes, a existência de um defeito cristalino linear denominado “Versetzung”, em alemão, por Orowan e Polanyi, e “dislocation”, por Taylor. Este defeito será denominado *discordância* neste texto, embora alguns grupos de pesquisa no Brasil prefiram o termo *deslocação*.

O conceito de discordância, na verdade de *discordância em cunha*, pode justificar a discrepância entre as tensões calculada e medida nos sólidos cristalinos.

Agora podemos afirmar que a deformação plástica ocorre pelo movimento de discordâncias “varrendo” os planos de escorregamento. O movimento das discordâncias envolve o rearranjo de apenas alguns átomos ao seu redor e não mais o movimento simultâneo e cooperativo de todos os átomos de um plano cristalino, conforme supõe o modelo de Frenkel. Os planos de escorregamento, isto é, os planos onde as discordâncias se movimentam, são normalmente aqueles de maior densidade atômica.

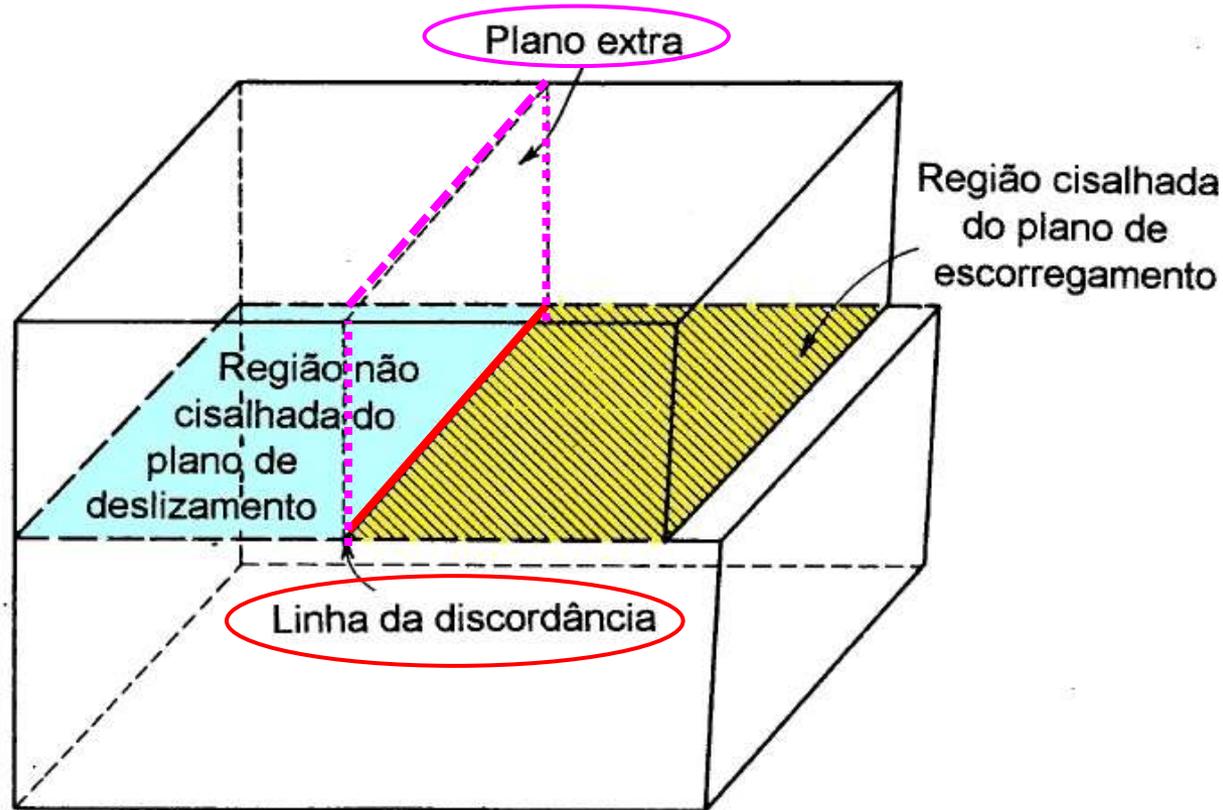
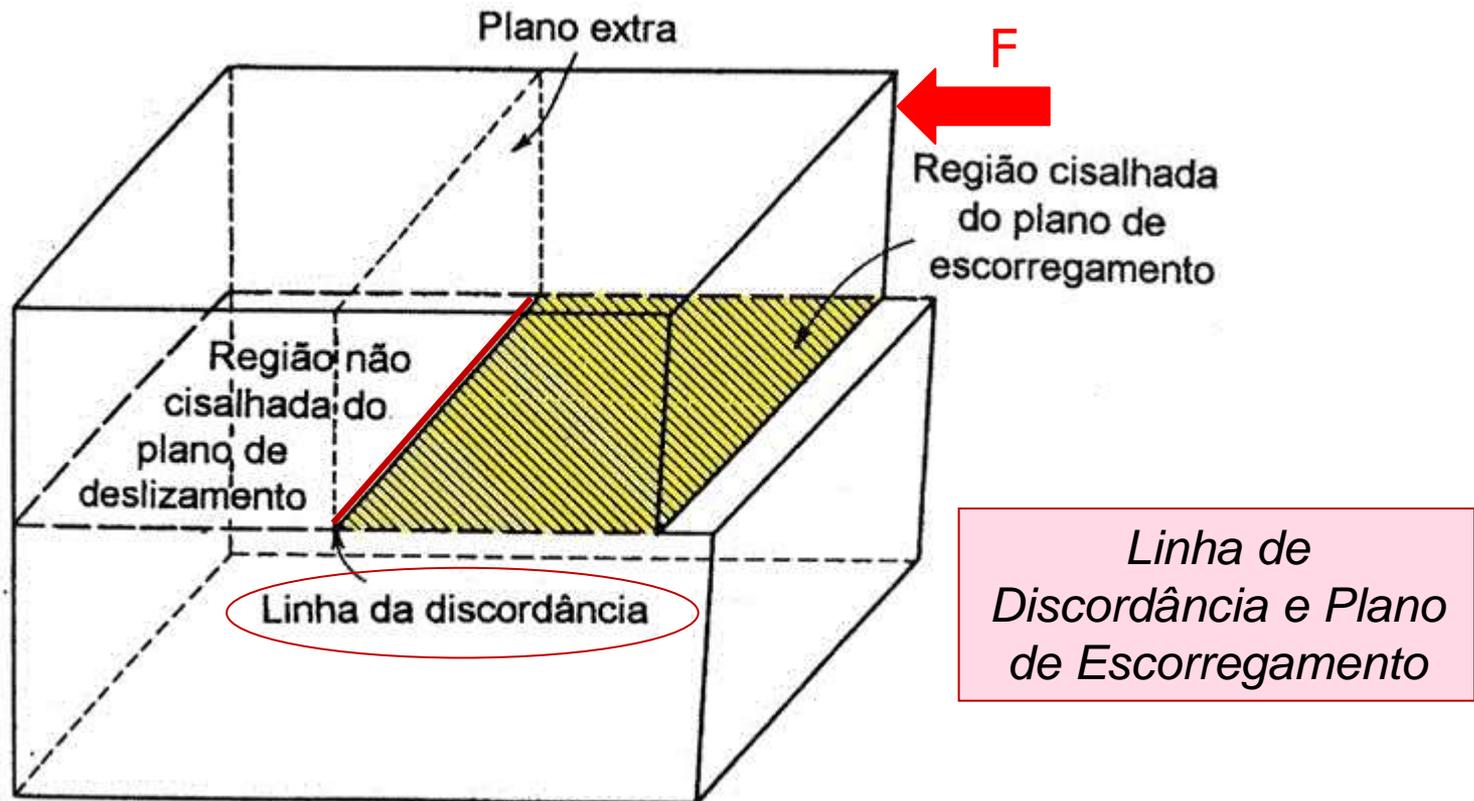
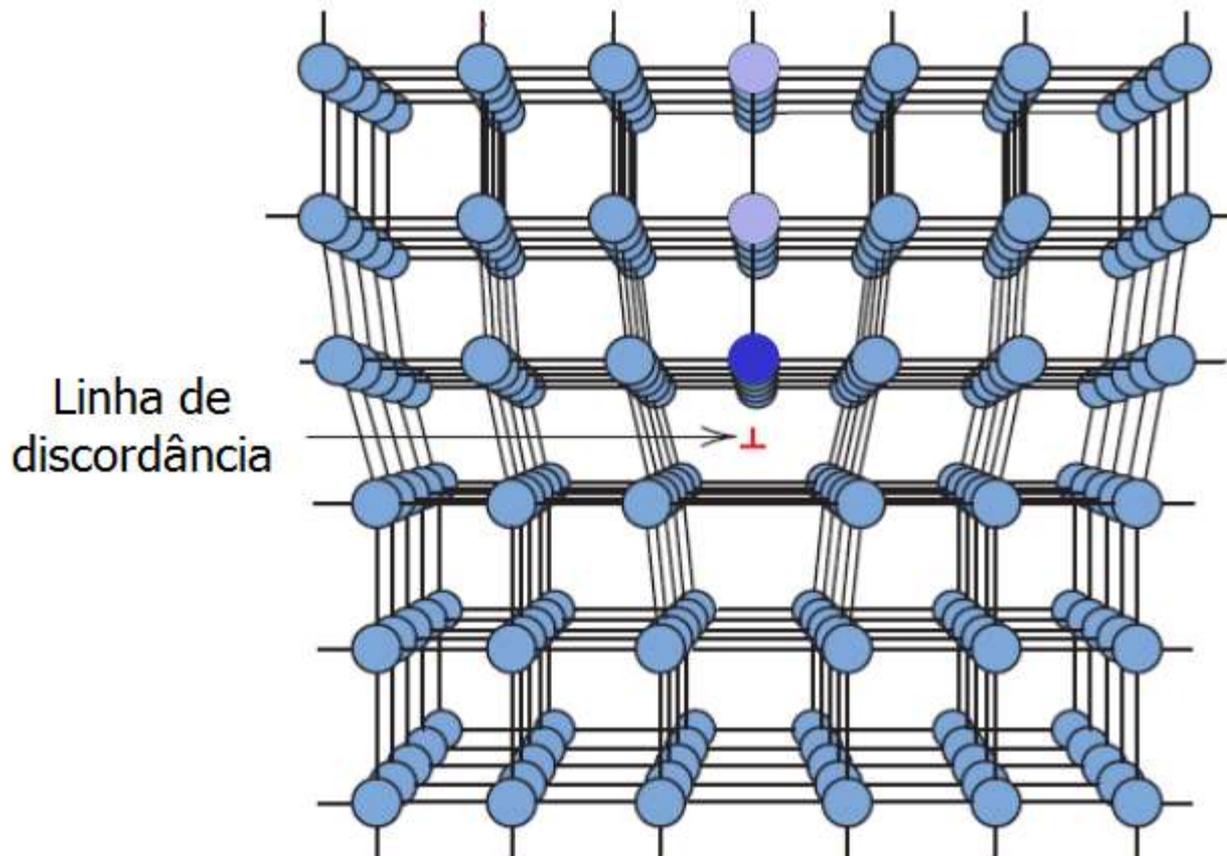


Figura 9.2 — Vista tridimensional de um cristal contendo uma discordância em cunha.

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

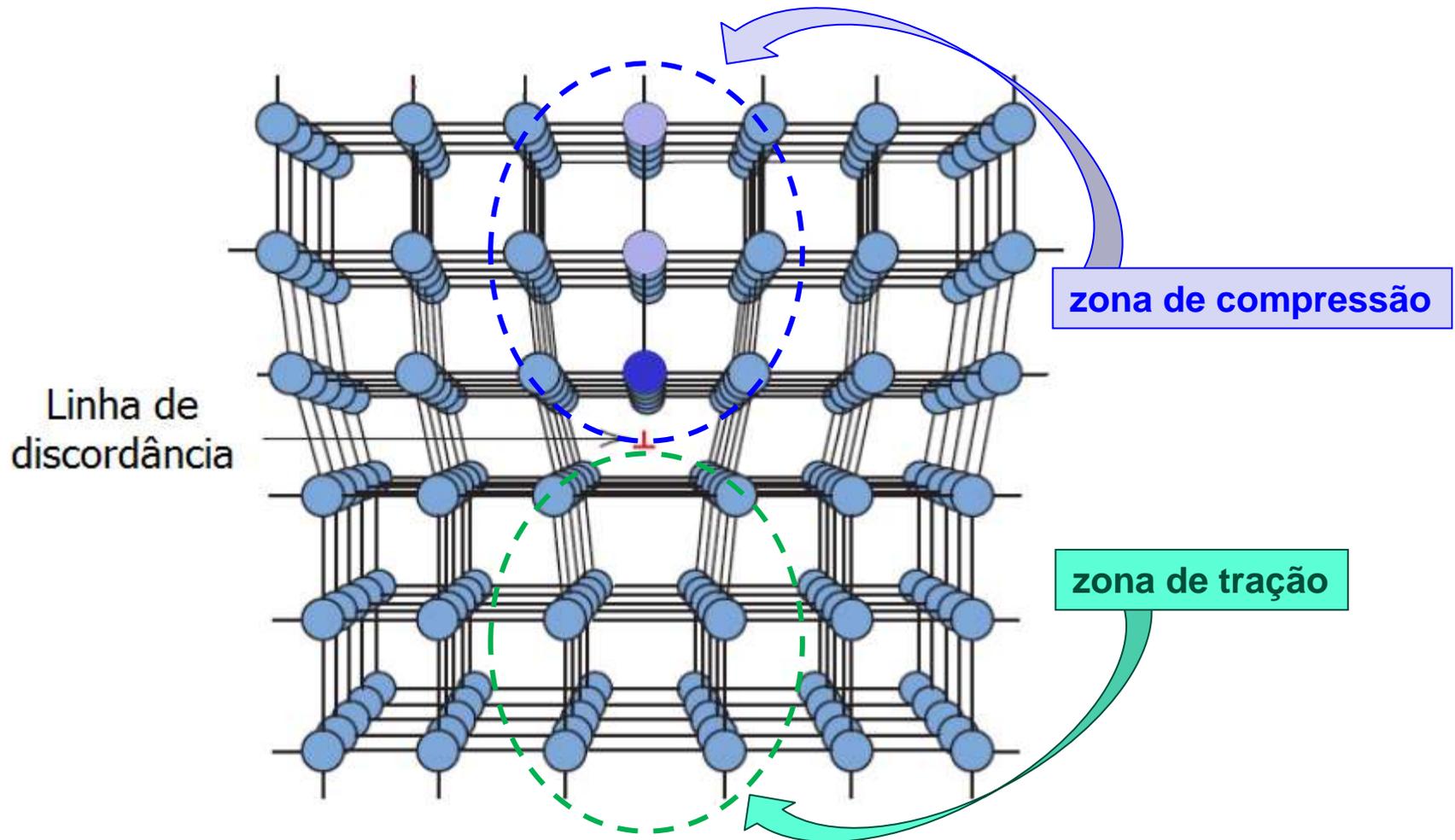


Discordância em Cunha



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

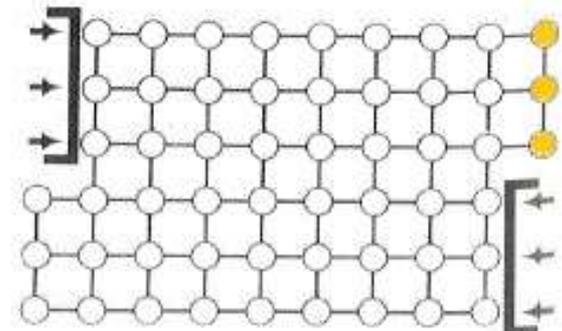
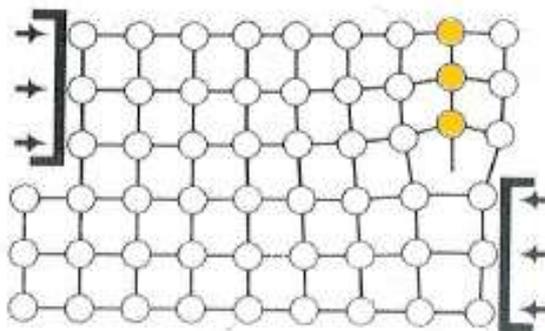
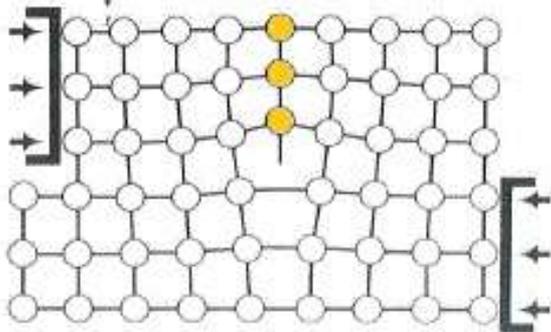
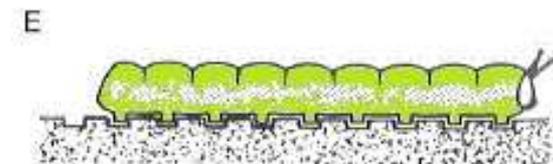
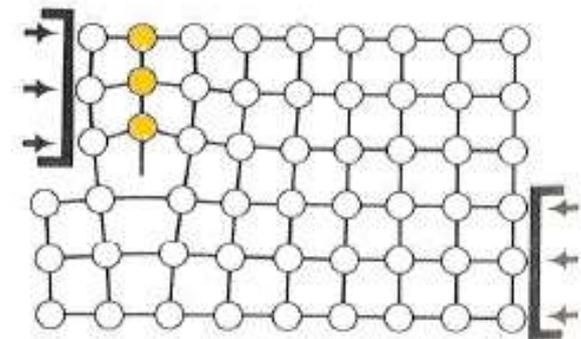
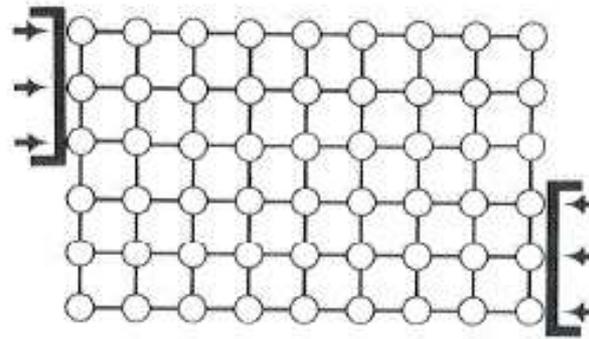
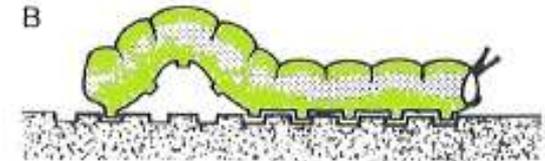
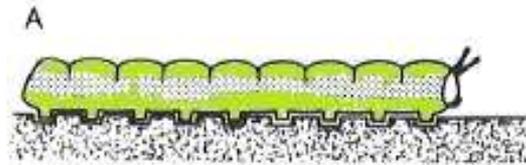
Discordância em Cunha : Zonas de Tensão



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

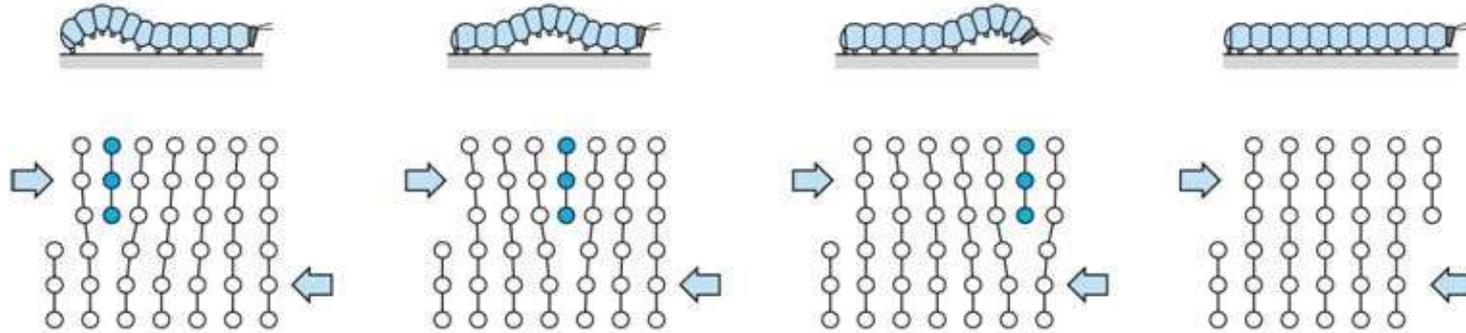
Movimentação de Discordâncias: Analogias

The low stress level required to provoke dislocation motion is a consequence of the fact that the disturbance is spread out over many atomic diameters, the strain being appreciable only at the central region, known as the core. In a sort of reverse tug-of-war, the atoms ahead of the core oppose the motion while those behind promote it. The consecutive movement of the core, from site to site along the slip plane, is analogous to the crawling of a caterpillar, which eases the burden of movement by having only a few legs off the ground at any instant.



Dislocation Motion Analogies

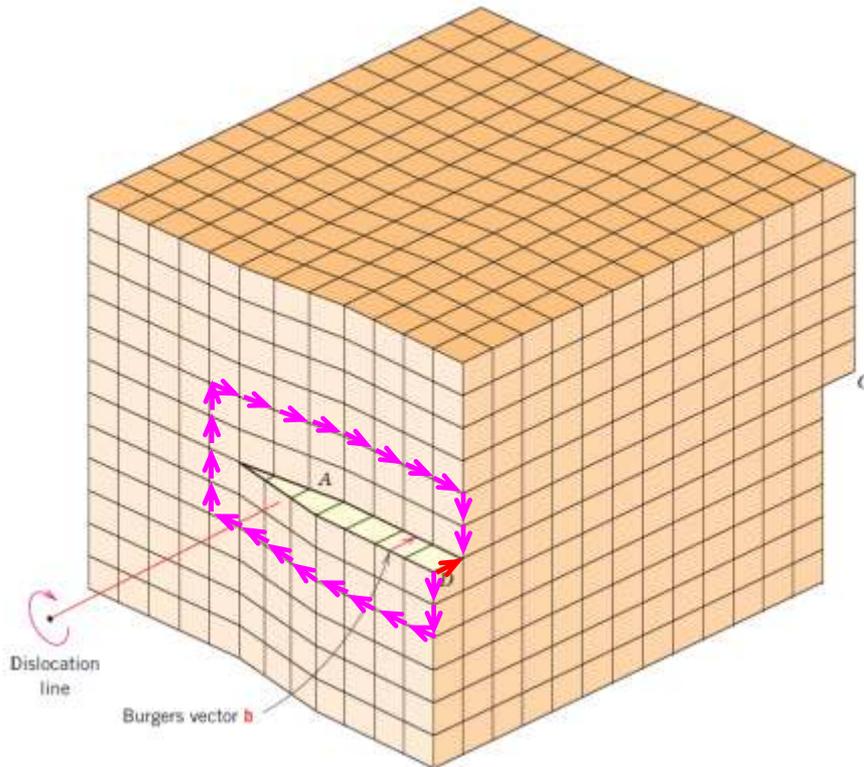
- Caterpillar LoCoMotion



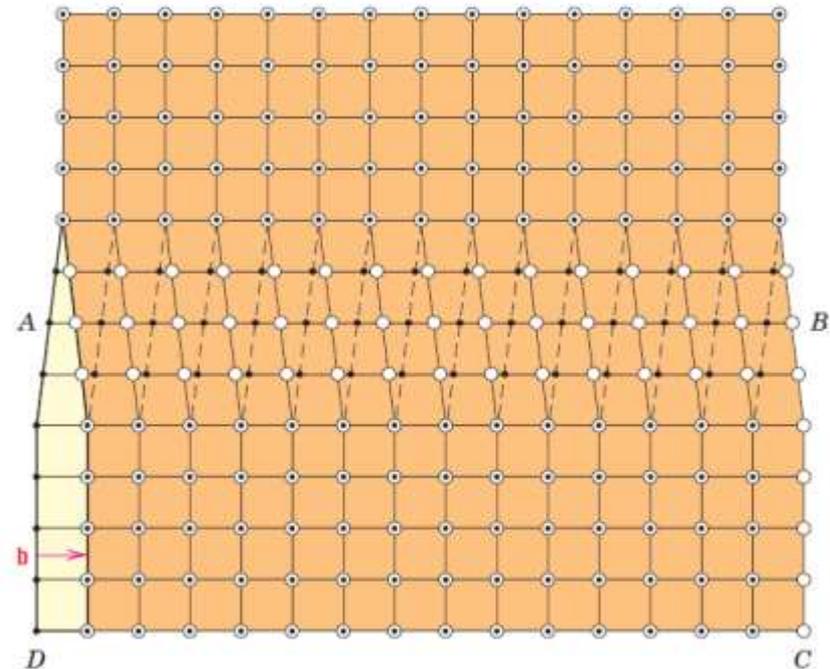
- Carpet-Layer LoCoMotion

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

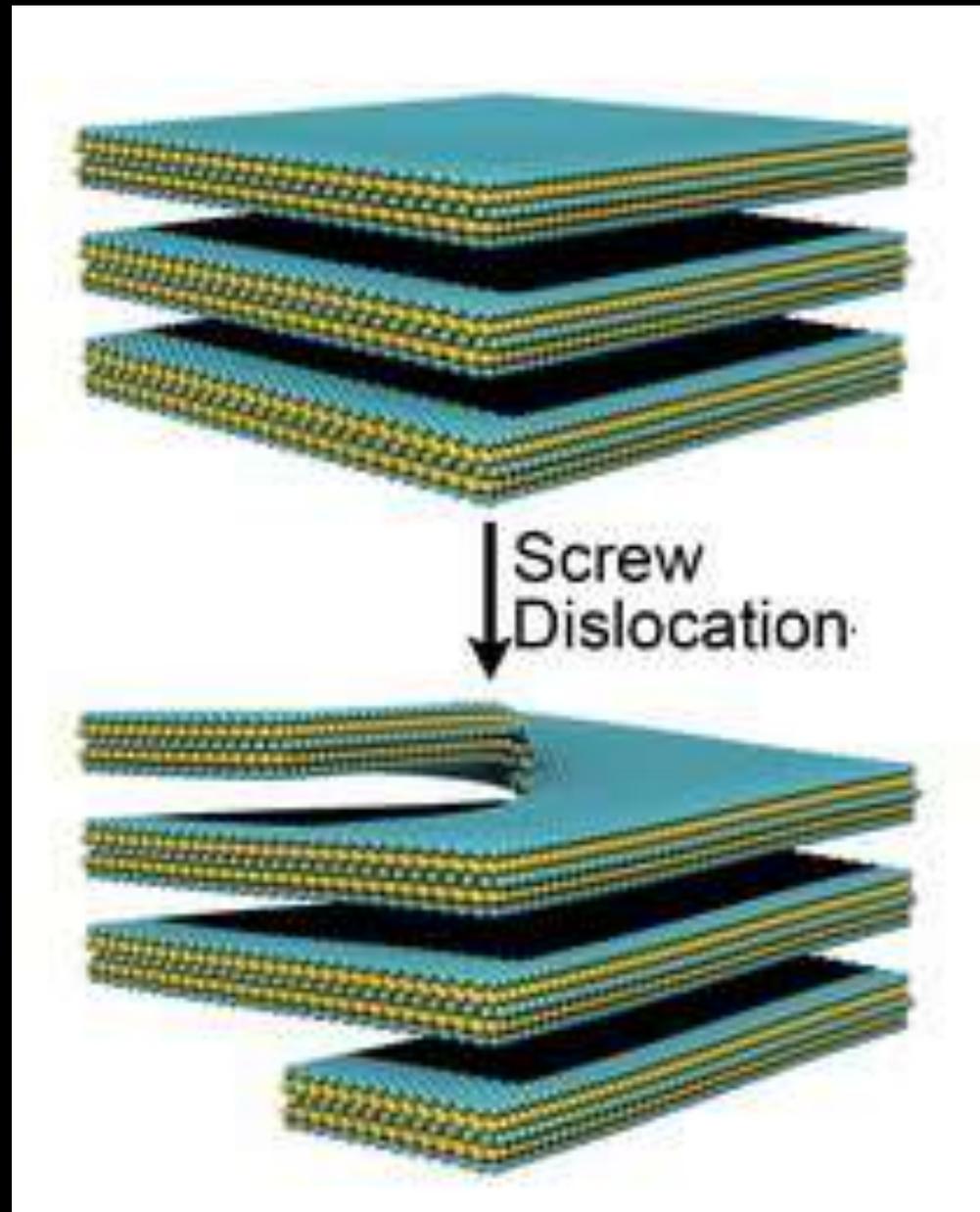
DISCORDÂNCIA EM
HÉLICE ("*screw dislocation*")



Arranjo dos átomos em torno de
uma discordância em hélice.



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



Discordância em Hélice

Figure 4.5

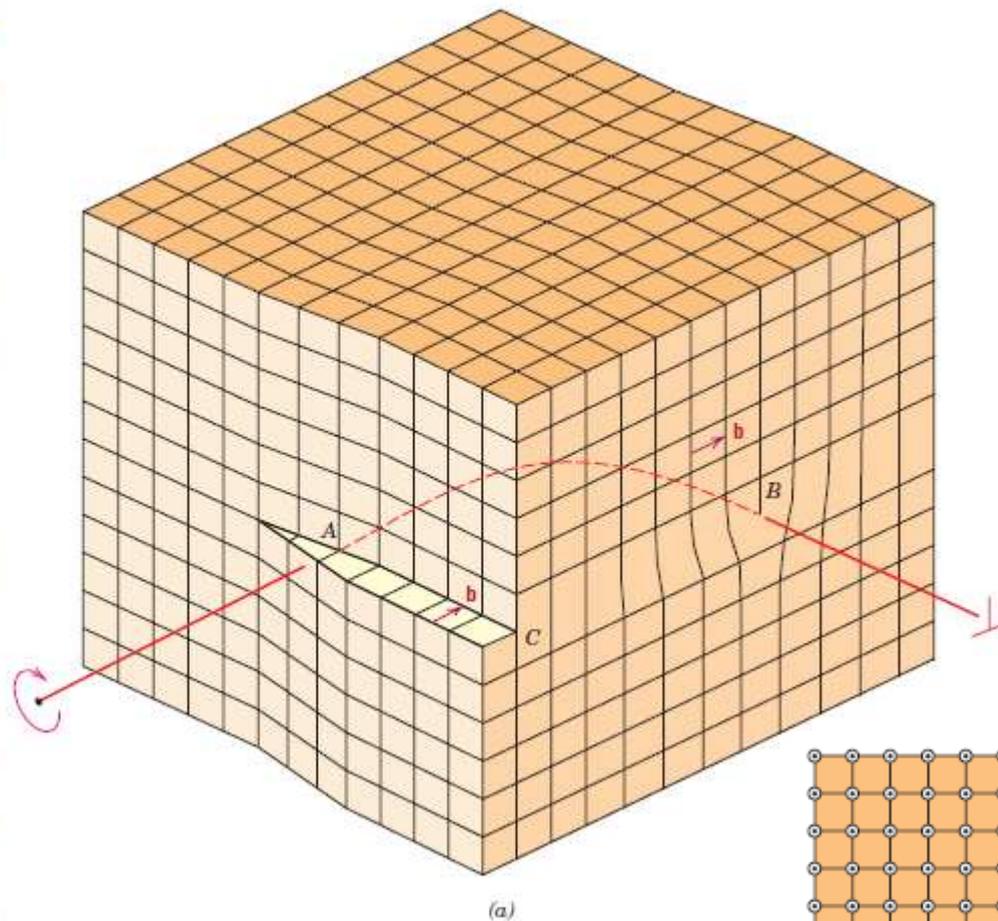
(a) Schematic representation of a dislocation that has edge, screw, and mixed character.

(b) Top view, where open circles denote atom positions above the slip plane. Solid circles, atom positions below.

At point *A*, the dislocation is pure screw, while at point *B*, it is pure edge.

For regions in between where there is curvature in the dislocation line, the character is mixed edge and screw.

[Figure (b) from W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.]



Discordância “Mista”

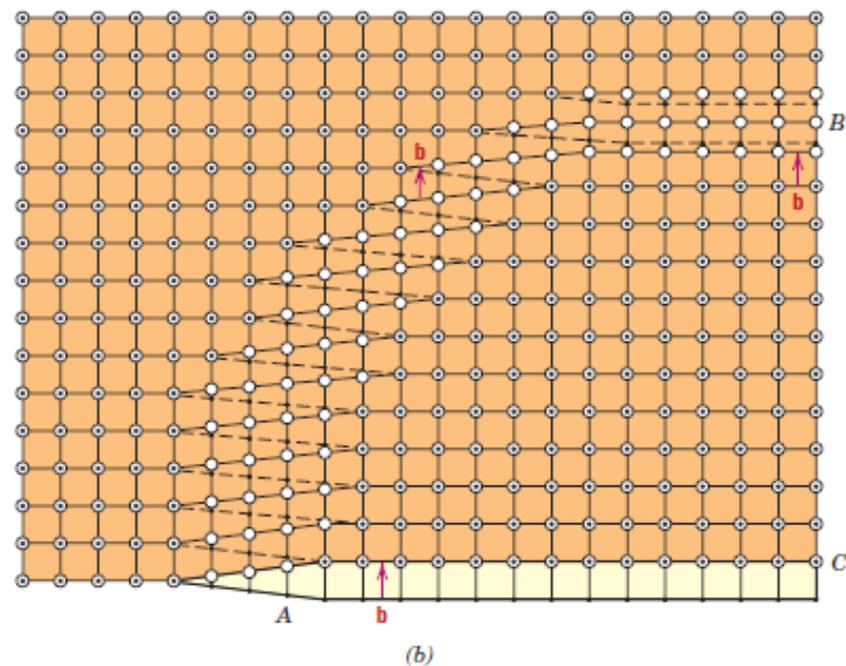


Figure 4.5

(a) Schematic representation of a dislocation that has edge, screw, and mixed character.

(b) Top view, where open circles denote atom positions above the slip plane. Solid circles, atom positions below. At point *A*, the dislocation is pure screw, while at point *B*, it is pure edge. For regions in between where there is curvature in the dislocation line, the character is mixed edge and screw. [Figure (b) from W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.]

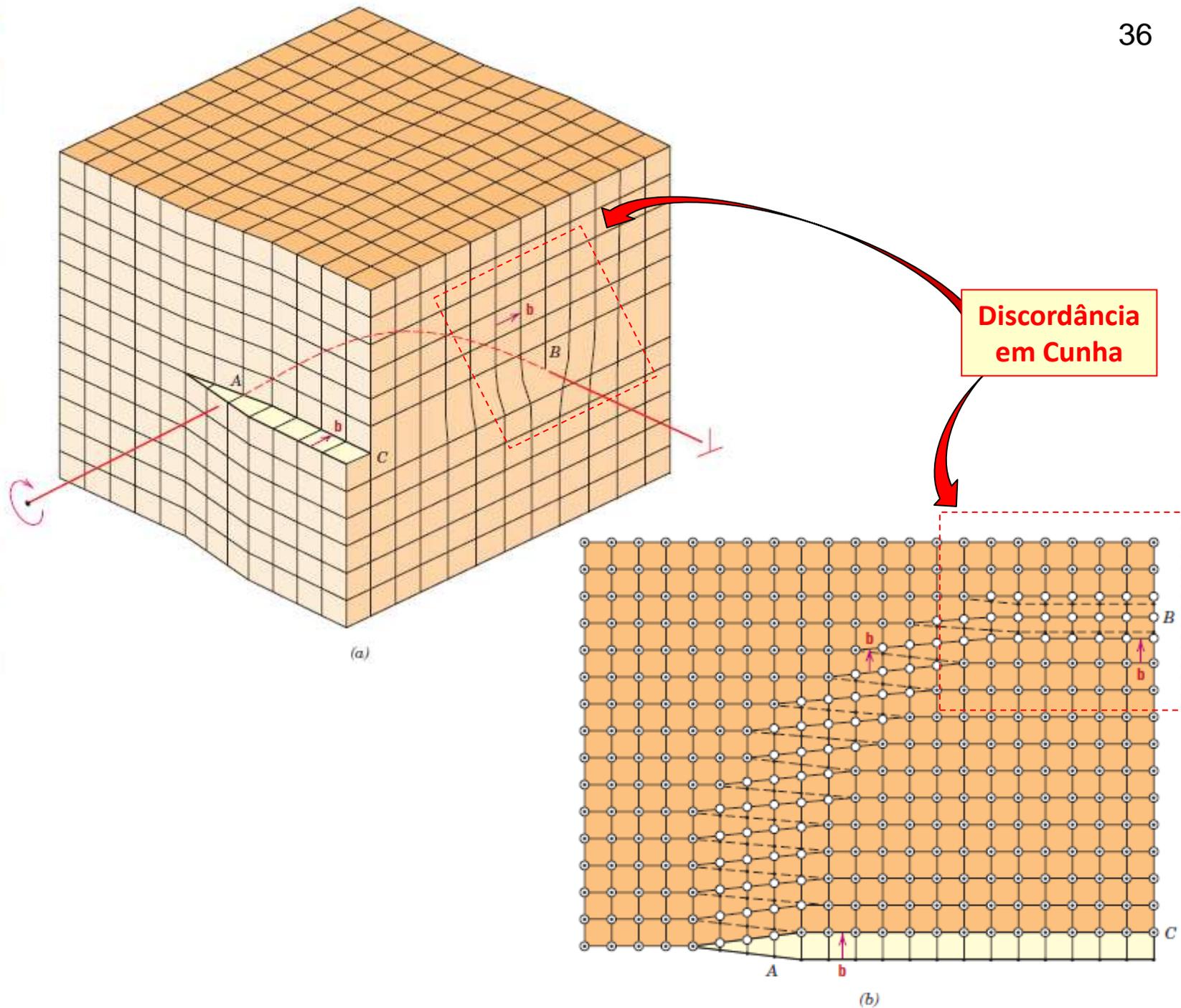


Figure 4.5

(a) Schematic representation of a dislocation that has edge, screw, and mixed character.

(b) Top view, where open circles denote atom positions above the slip plane. Solid circles, atom positions below.

At point *A*, the dislocation is pure screw, while at point *B*, it is pure edge.

For regions in between where there is curvature in the dislocation line, the character is mixed edge and screw.

[Figure (b) from W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.]

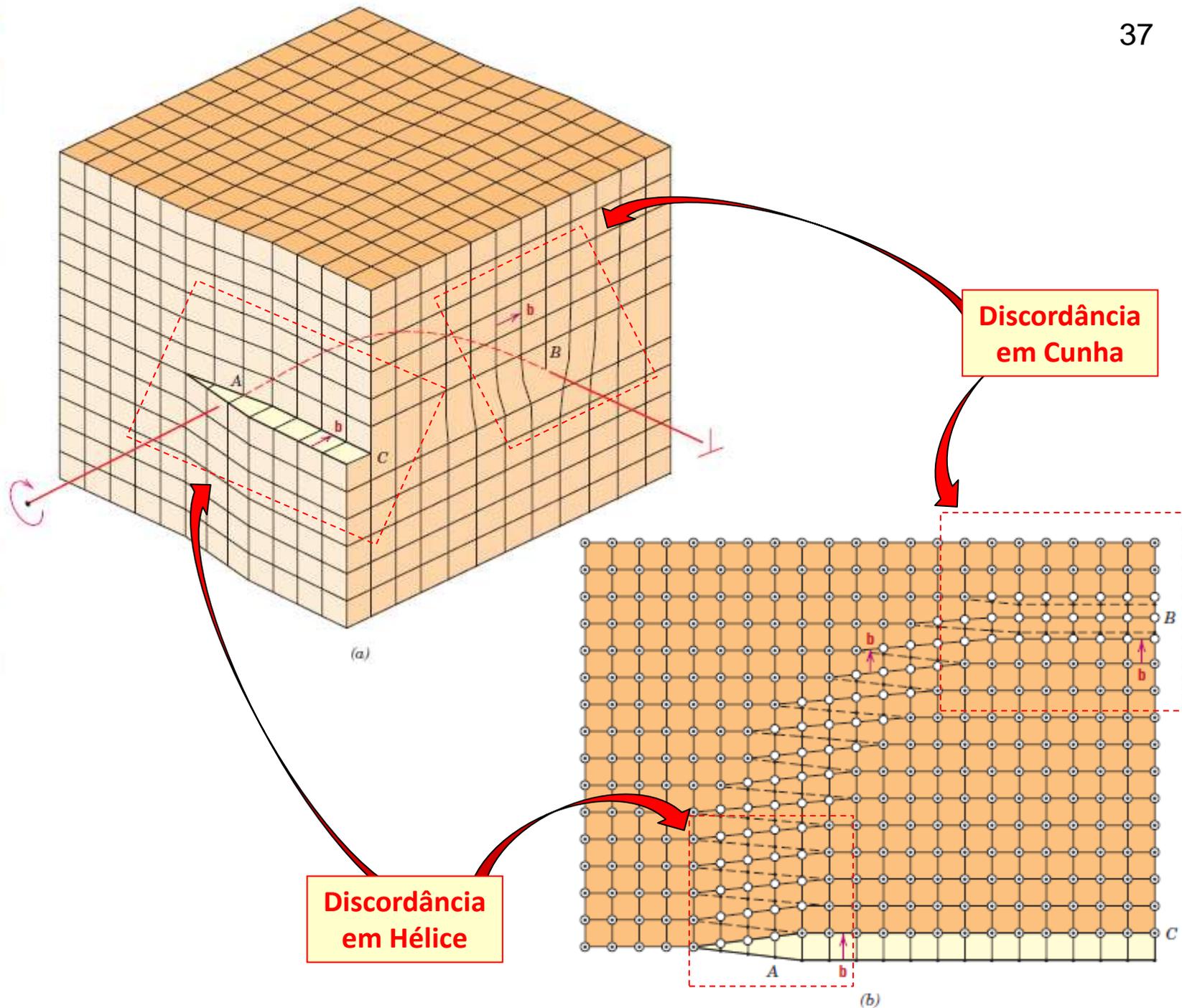
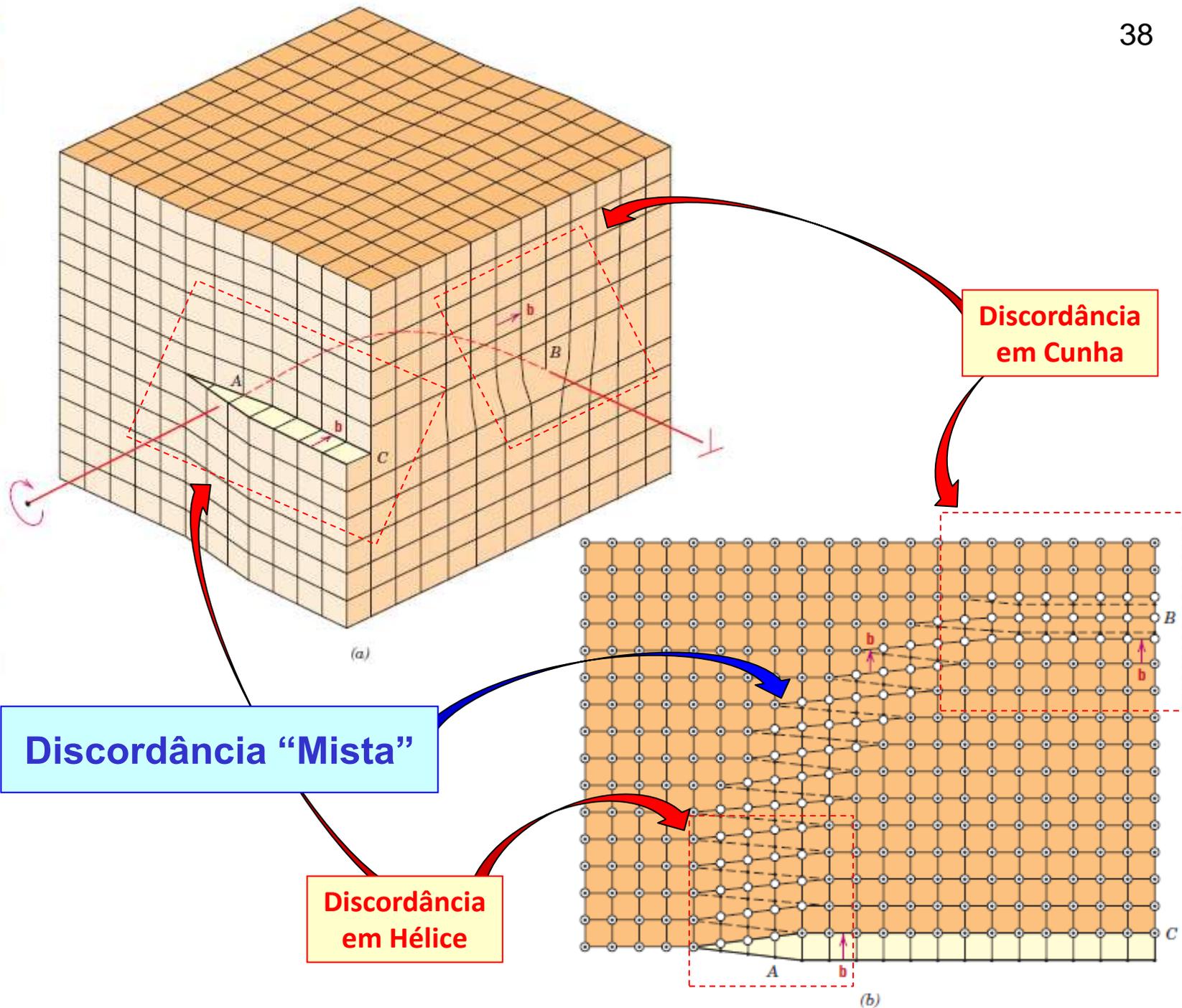


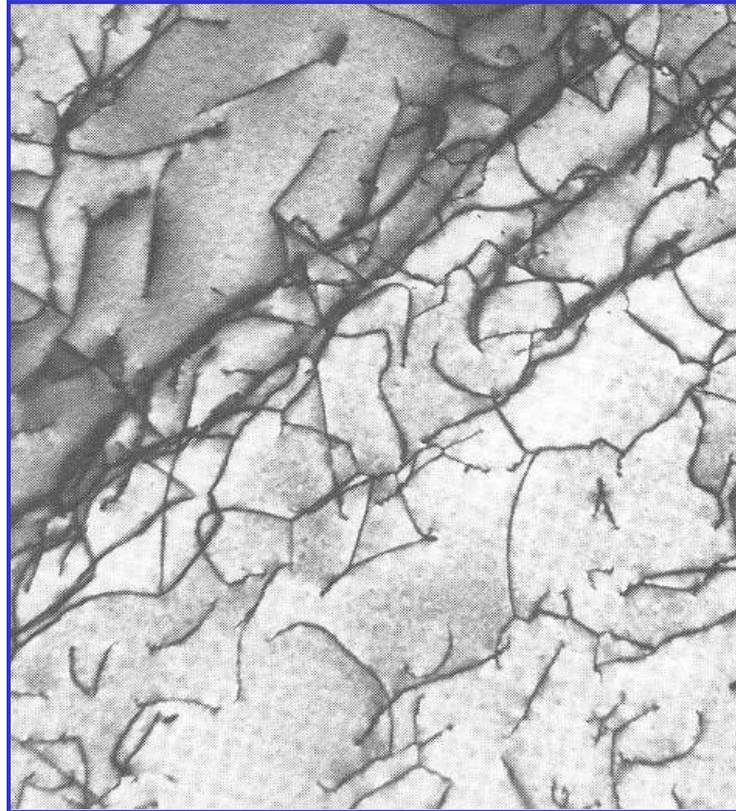
Figure 4.5

(a) Schematic representation of a dislocation that has edge, screw, and mixed character.

(b) Top view, where open circles denote atom positions above the slip plane. Solid circles, atom positions below. At point A, the dislocation is pure screw, while at point B, it is pure edge. For regions in between where there is curvature in the dislocation line, the character is mixed edge and screw. [Figure (b) from W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.]



Discordâncias - Microscopia

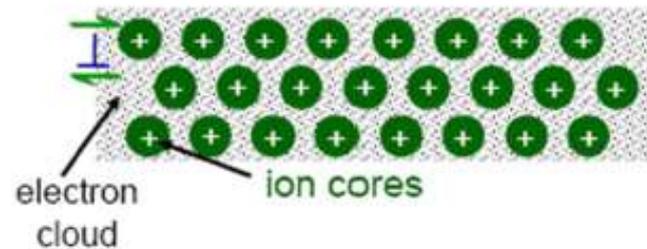


Microscopia eletrônica de transmissão de uma lâmina fina de uma liga metálica contendo discordâncias.

Dislocations and Materials Strength

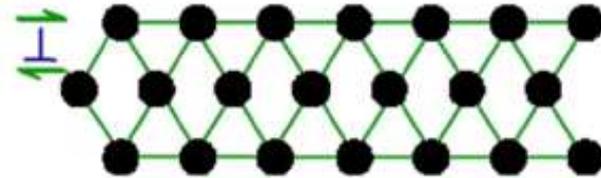
- **Metals:**

Easily form dislocations and allow mobility;
Not limited with coordination numbers



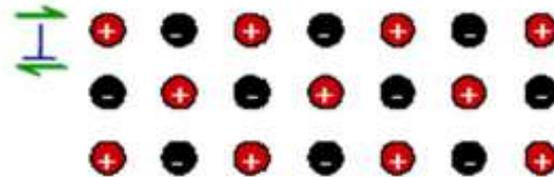
- **Covalent Ceramics (Si, diamond):**

Remember Covalent Bond !
How many bonds to break ?
Finding an equivalent site ?



- **Ionic Ceramics (NaCl):**

Very large Burgers vector size;
Finding an equivalent site and overcoming repulsive forces !

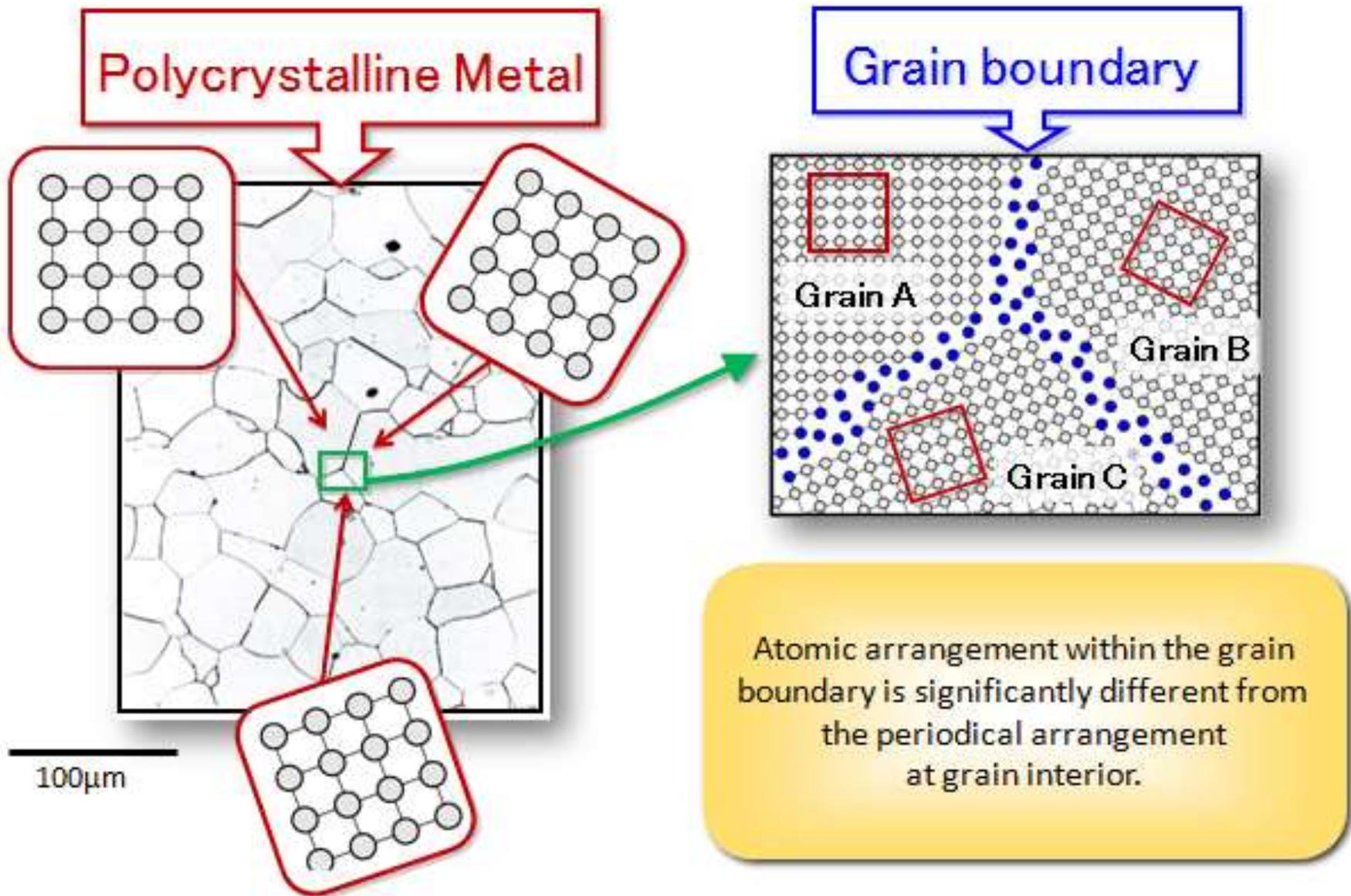


Defeitos Bidimensionais

- **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 sequência de empilhamento, por exemplo na sequência ABCABCABC.... dos planos compactos dos cristais CFC.

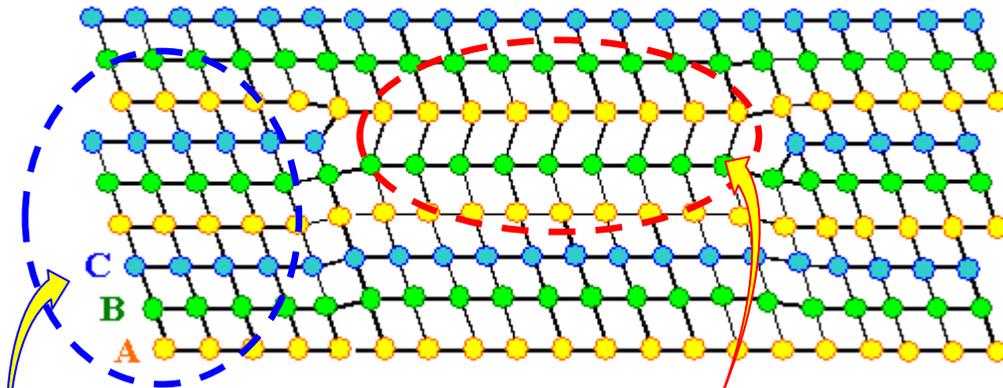
...não será estudado neste curso

Contorno de Grão (*“Grain Boundary”*)

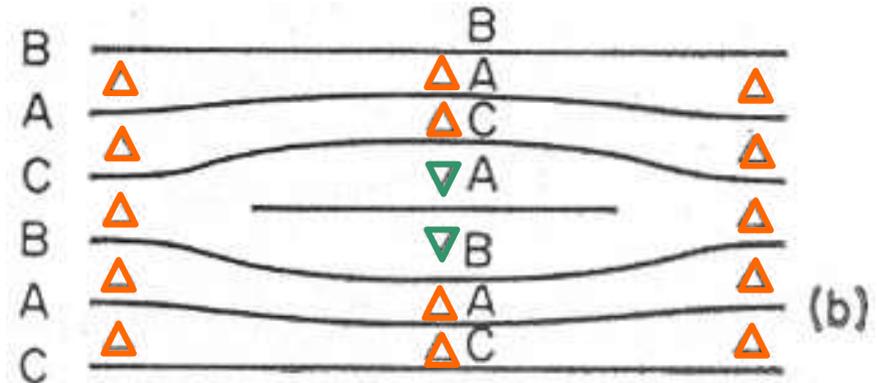
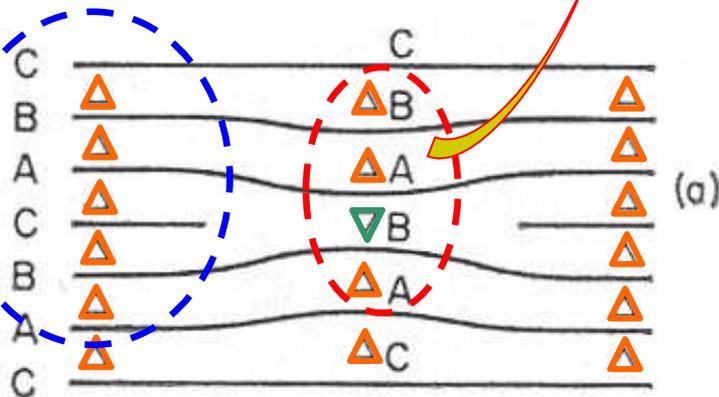


DEFEITOS BIDIMENSIONAIS: Defeitos de Empilhamento

- Exemplo: DEFEITOS DE EMPILHAMENTO encontrados em metais CFC.

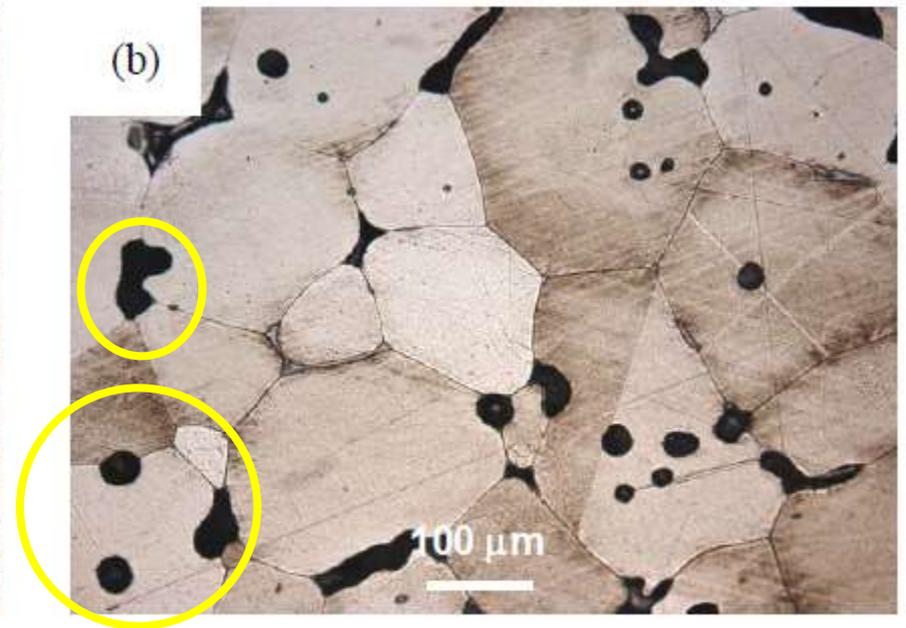
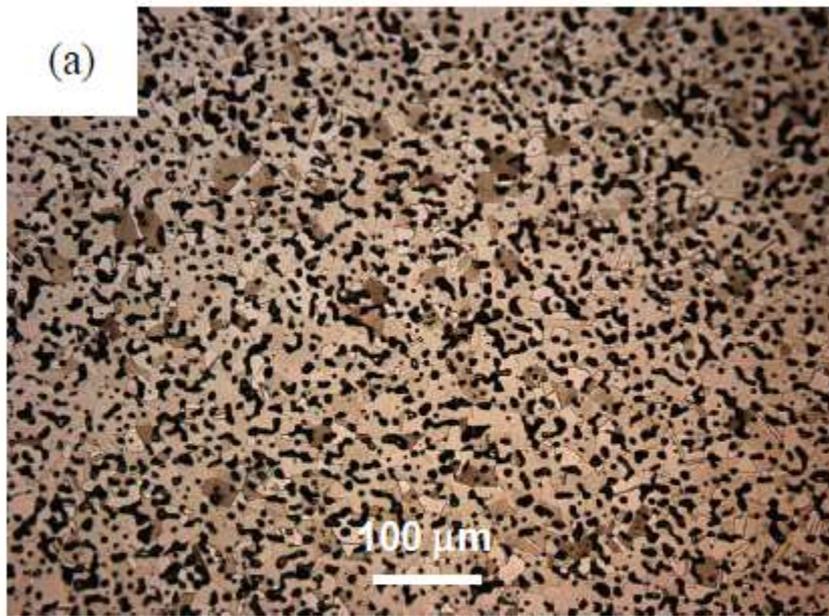


Um defeito de empilhamento corresponde à interrupção da série ABC-ABC de um empilhamento CFC



IMPERFEIÇÕES TRIDIMENSIONAIS : Defeitos em Volume

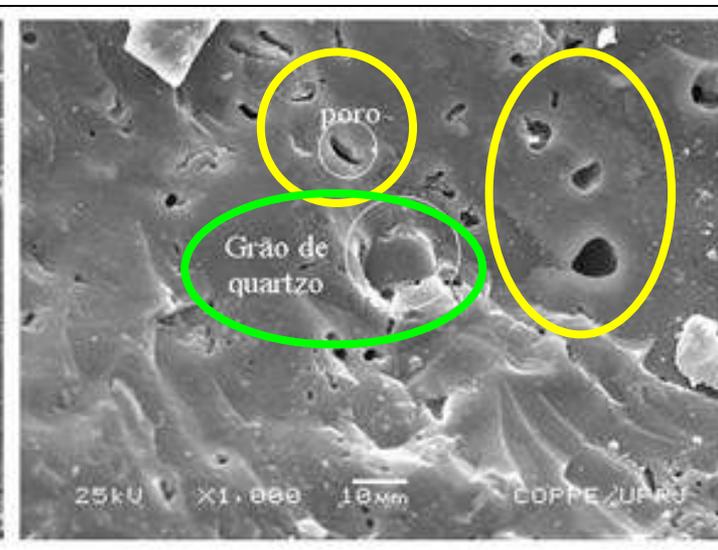
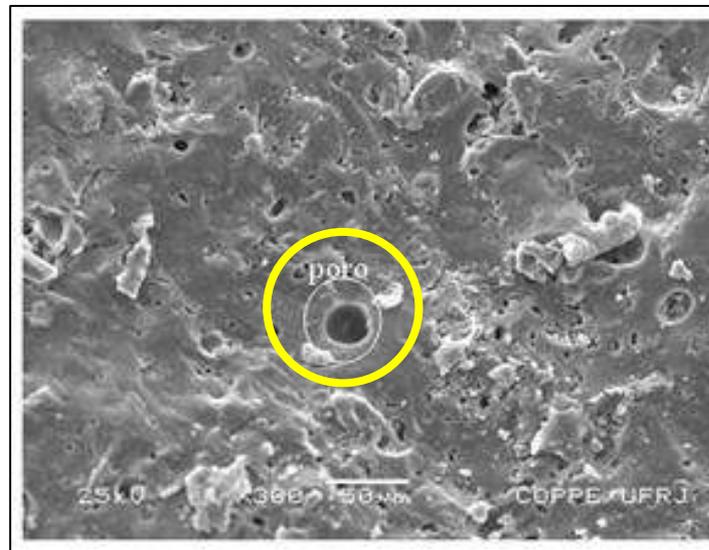
- Além dos defeitos apresentados nas transparências anteriores, os materiais podem apresentar outros tipos de defeitos, que se apresentam, *usualmente*, em escalas muito maiores.
- Esses defeitos normalmente são introduzidos nos processos de fabricação, e podem afetar fortemente as propriedades dos produtos.
- Exemplos: INCLUSÕES, POROS, TRINCAS, PRECIPITADOS, além de SÓLIDOS AMORFOS ou REGIÕES AMORFAS em sólidos semi-cristalinos.



Microestrutura de Ligas de níquel sinterizadas a 1250 °C: (a) Liga com 0,3% m/m de fósforo e (b) Liga com 0,75% m/m de fósforo. (Ataque: Marble, 200X MO).

**Microestruturas
contendo poros**

*Acima: liga metálica
Ao lado: porcelana elétrica*



**Microestrutura
contendo inclusões**

*Ao lado: porcelana elétrica,
contendo grão de quartzo
não reagido*

OBSERVAÇÃO MICROESTRUTURAL

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



Figure 4.12 Cross-section of a cylindrical copper ingot. The small needle-shaped grains may be observed, which extend from the center radially outward.

⁶ A micron (μm), sometimes called a micrometer, is 10^{-6} m.

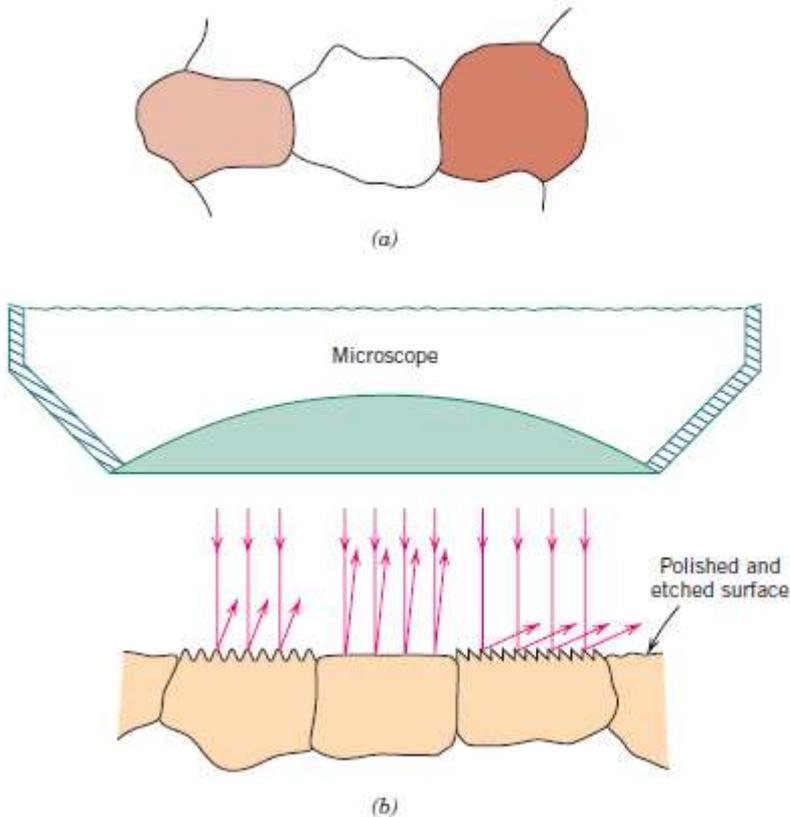
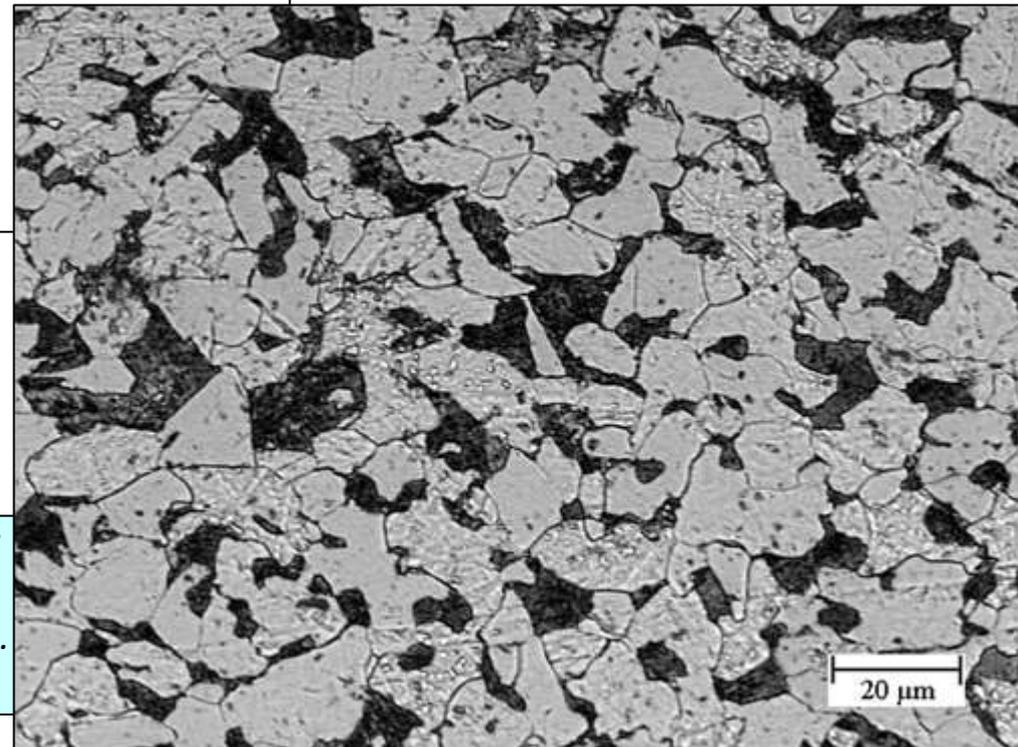


Figure 4.13

(a) Polished and etched grains as they might appear when viewed with an optical microscope. (b) Section taken through these grains showing how the etching characteristics and resulting surface texture vary from grain to grain because of differences in crystallographic orientation.

Observação Microestrutural Microscopia Óptica



*The microstructure of ASTM A36 steel showing ferrite and pearlite.
The mean grain diameter is 26.173 μm.
Etchant is 2% Nital.*

The Royal Mail Ship Titanic: Did a Metallurgical Failure Cause a Night to Remember?

Katherine Tuttle, R.F. Leifer, and A. Zaidoo



INTRODUCTION

A metallurgical analysis of what took place on the night of the Titanic's sinking... The analysis of the steel structure... The mean grain diameter is 26.173 μm. Etchant is 2% Nital.

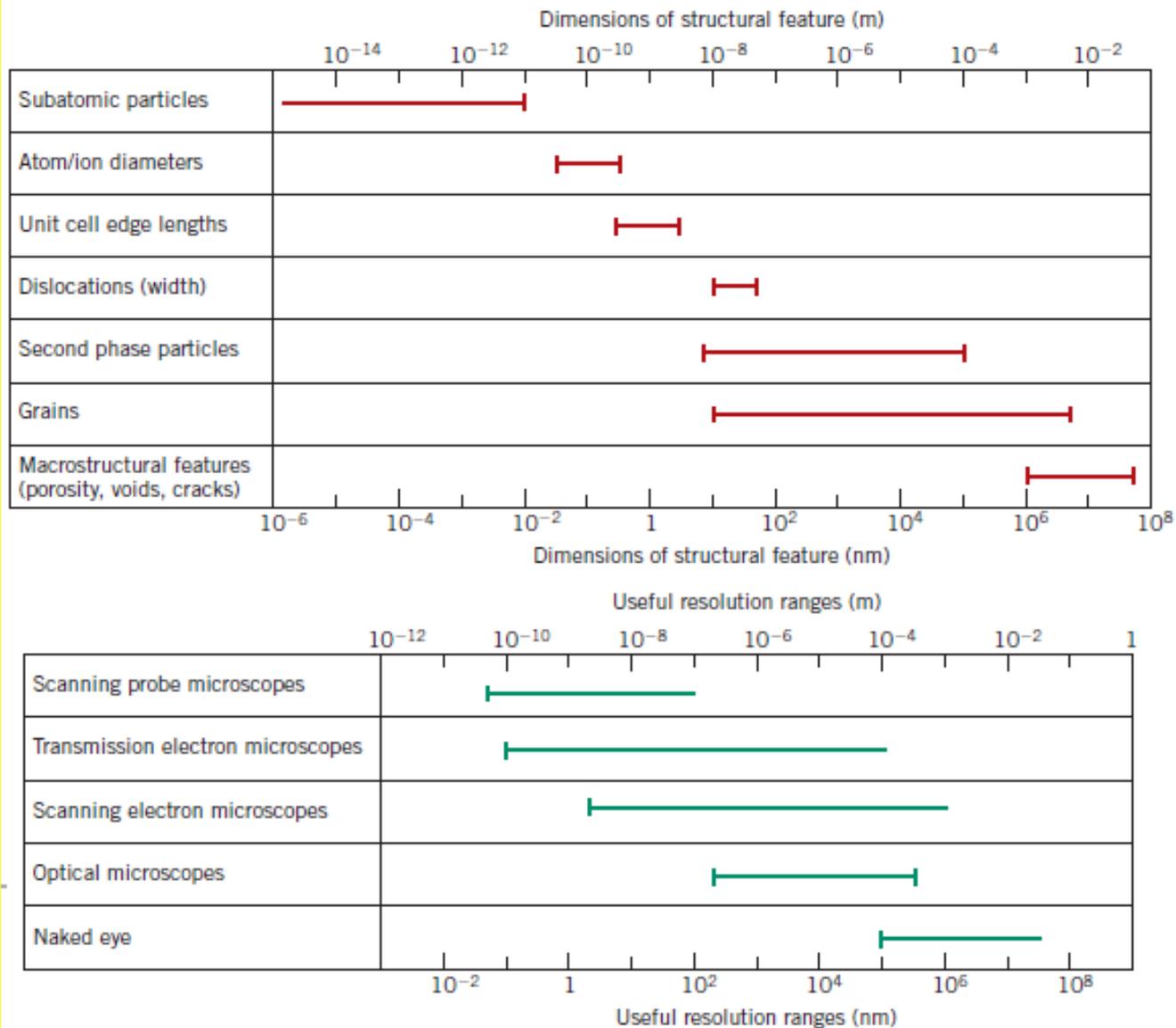
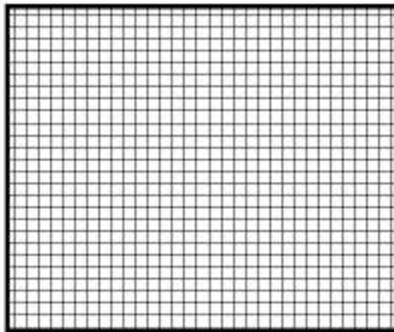


Figure 4.15 (a) Bar-chart showing size ranges for several structural features found in materials. (b) Bar-chart showing the useful resolution ranges for four microscopic techniques discussed in this chapter, in addition to the naked eye. (Courtesy of Prof. Sidnei Paciornik, DCMM PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil, and Prof. Carlos Pérez Bergmann, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.)

Disorder

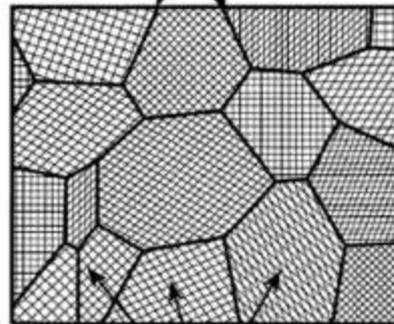


Single Crystal

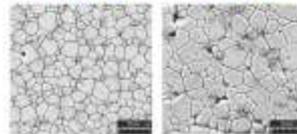
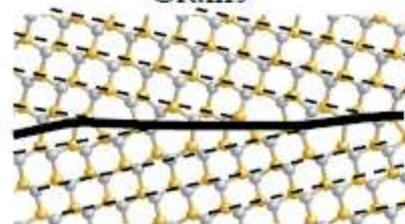


Polycrystalline

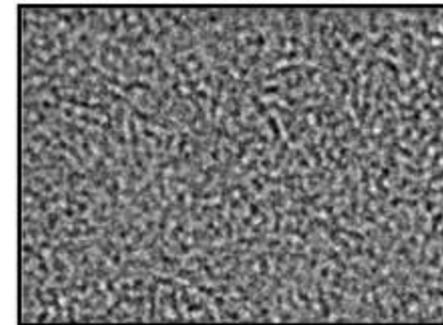
Grain boundaries



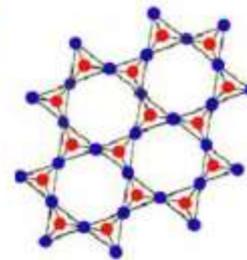
Grains



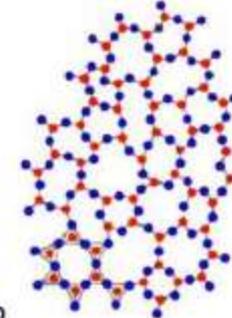
Amorphous



Crystalline SiO₂
(Quartz)



Amorphous SiO₂
(Glass)



• Si • O

...finalizando : Defeitos do Sólido Cristalino

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - descrever a classificação geométrica dos defeitos.
 - descrever os defeitos de dimensão **0 (defeitos pontuais)**: lacuna; defeito auto-intersticial; átomos de impureza intersticiais e substitucionais; Frenkel; Schottky; defeitos de não-estequiometria).
 - calcular o número de lacunas em equilíbrio em um material numa dada temperatura.
 - definir o que são soluções sólidas (ligas) e quais são as condições para a sua formação.
 - expressar concentrações de elementos em uma liga em base molar e mássica.
 - descrever os defeitos de dimensão **1 (defeitos de linha)**: discordâncias em cunha, em hélice e mistas).
 - esquematizar discordâncias em cunha e em hélice.
 - esquematizar movimento das discordâncias em cunha.
 - descrever brevemente o efeito da movimentação das discordâncias na deformação plástica dos materiais
 - descrever os defeitos de dimensão **2 (defeitos de bidimensionais)**: contornos de grão; defeitos de empilhamento; superfícies externas).
 - descrever os defeitos de dimensão **3 (defeitos volumétricos)**: poros; inclusões; trincas; precipitados).

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap.4 .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 4 .
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 4.
- *...referência mais avançada no tema, mas contendo também o conteúdo fundamental:*
 - **Padilha, A.F.** – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps. 9 .