

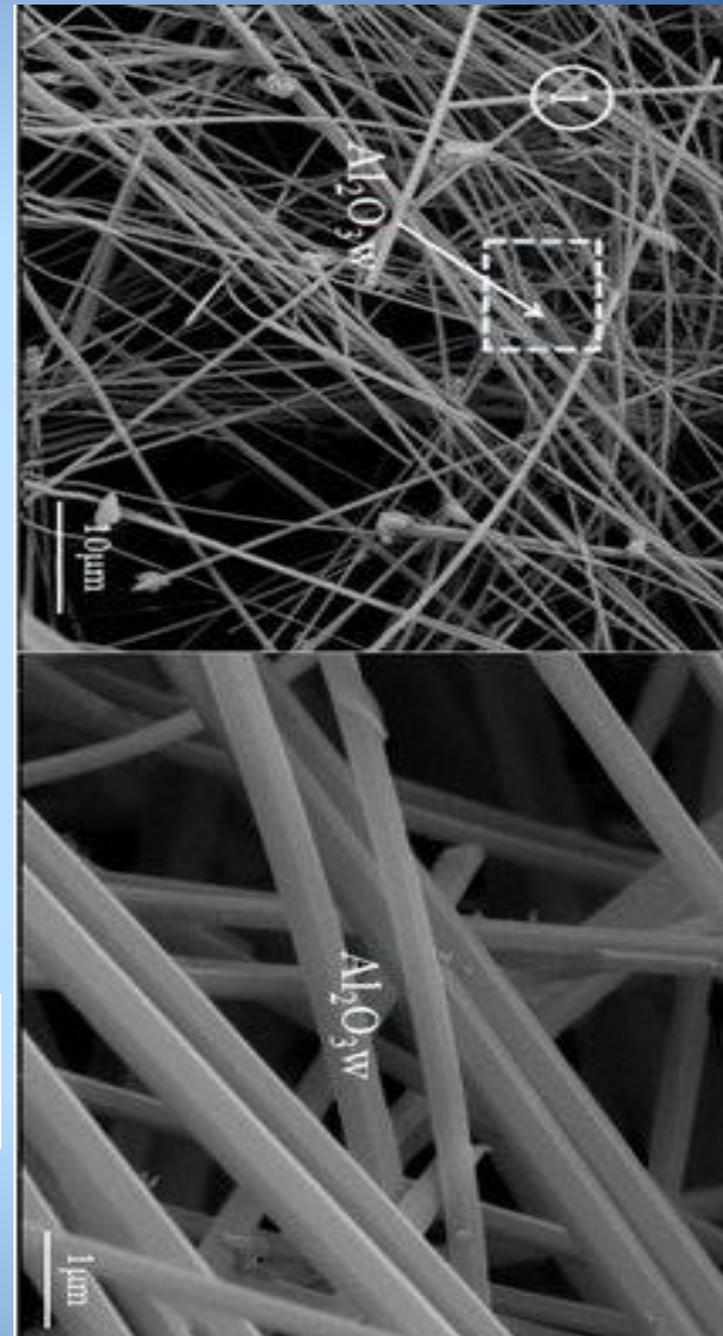
LOM3013

Ciência dos Materiais

Solidificação e imperfeições no sólido

One-dimensional whiskers were formed in the as-synthesized sample, and the whiskers were 50–500 nm in diameter and hundreds of microns in length,

Profa. Maria Ismenia Sodero
maria.ismenia@usp.br

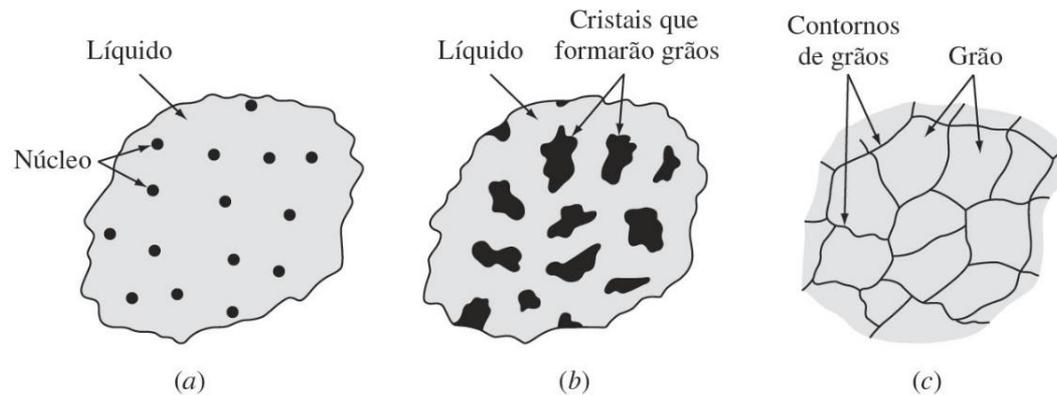


Tópicos abordados

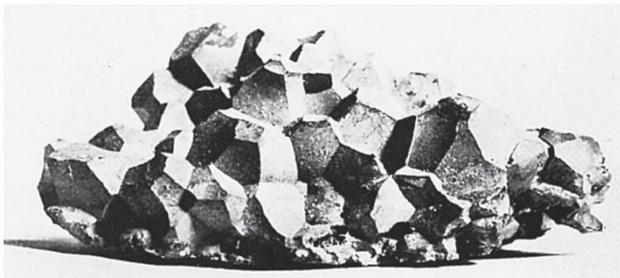
1. Descrição dos processos de solidificação dos metais, mostrando a diferença entre os dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea;
2. Descrição das formas de energias envolvidas no processo de solidificação;
3. Distinguir entre monocristais e policristais;
4. Descrever os tipos de defeitos podem ocorrer nos sólidos?
5. Explicar o papel dos defeitos sobre as propriedades dos materiais cristalinos;

Solidificação dos metais

Depois da formação de núcleos estáveis no metal que está se solidificando, estes núcleos crescem e formam cristais. Em cada cristal, os átomos se arranjam em um modelo essencialmente regular, mas a orientação em cada cristal varia. Quando a solidificação se completa, os cristais, com diferentes orientações, juntam-se uns aos outros e originam contornos nos quais ocorrem variações de orientação com distância de alguns átomos.



Esquema ilustrativo das várias etapas da solidificação de metais: (a) formação de núcleos, (b) crescimento de núcleos formando cristais, (c) união dos cristais para formar grãos e os contornos de grãos. Observe que os grãos são orientados aleatoriamente.



Um conjunto de grãos, retirados a golpe de martelo de um lingote de titânio fundido a arco. O conjunto preservou as reais facetas de ligação entre as estruturas dos grãos da estrutura bruta de solidificação. (Aumento de $1/6 \times$.)

Força motriz para solidificação

Gráfico G x T

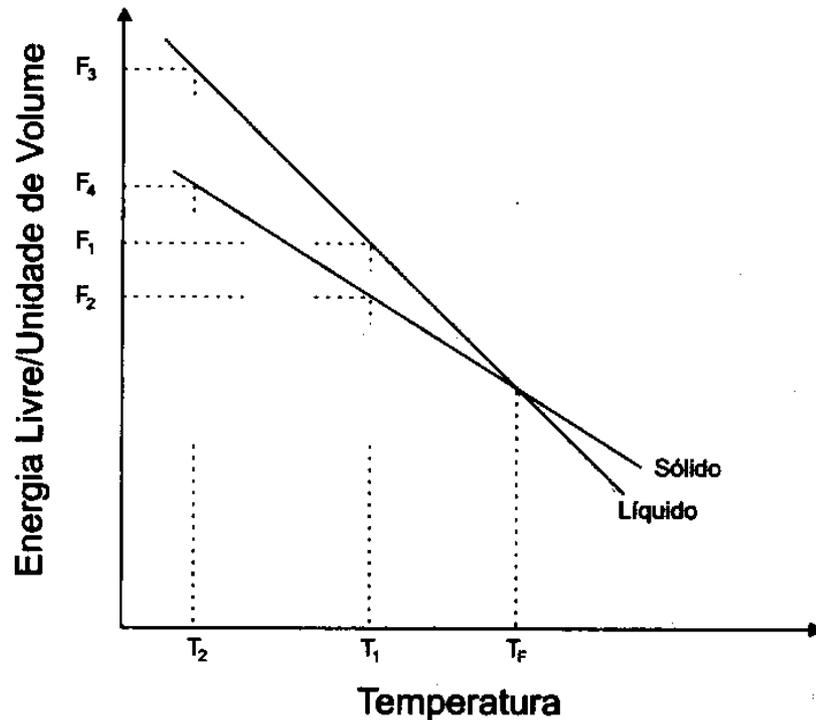


Figura 2.5 — Representação esquemática da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro.

T_f = temperatura de fusão. Substância pura no estado líquido pode coexistir com essa mesma substância no estado sólido.

T_1 = decréscimo de G por conta da transformação de um determinado volume

Quanto maior o ΔT maior a força motriz para a transformação L→S

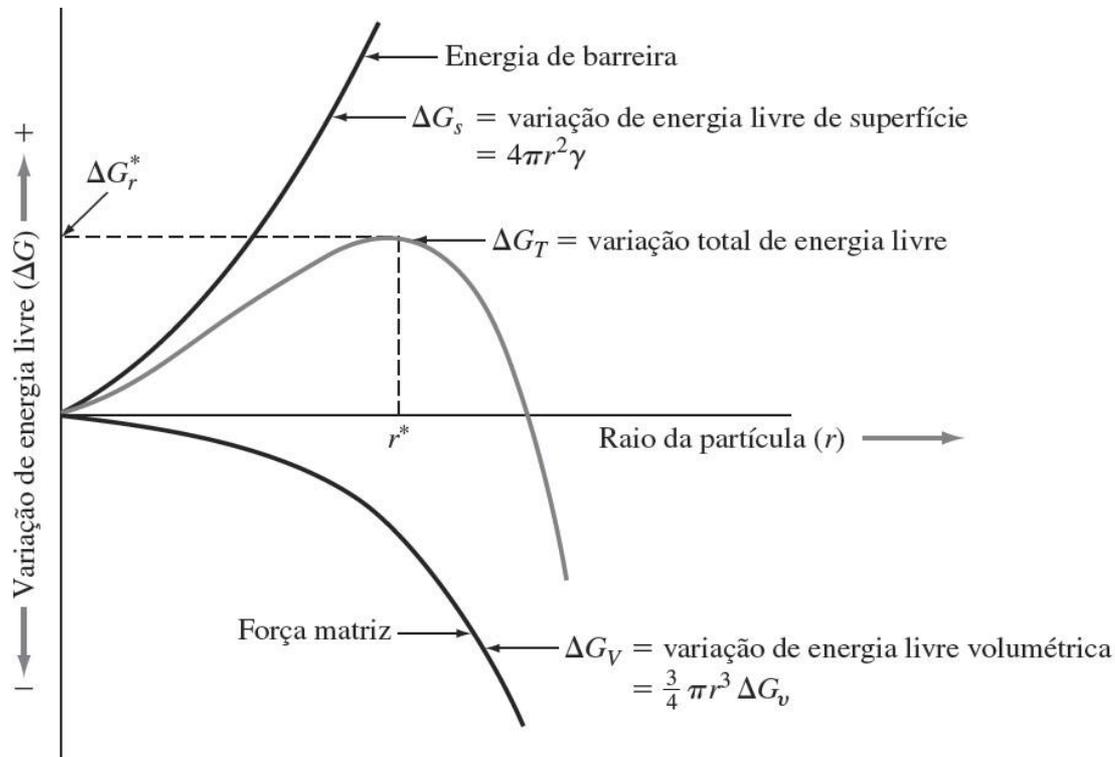
Variação de energia livre

Balanço de energia

$$\Delta G_T = -V_s \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$$

ΔG_V = Energia volumétrica – força motriz

$\Delta G_S = A_{SL} \gamma_{SL}$ – energia de superfície



$$\Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Onde:

ΔG_T = variação total de energia livre;

r = raio do embrião ou núcleo;

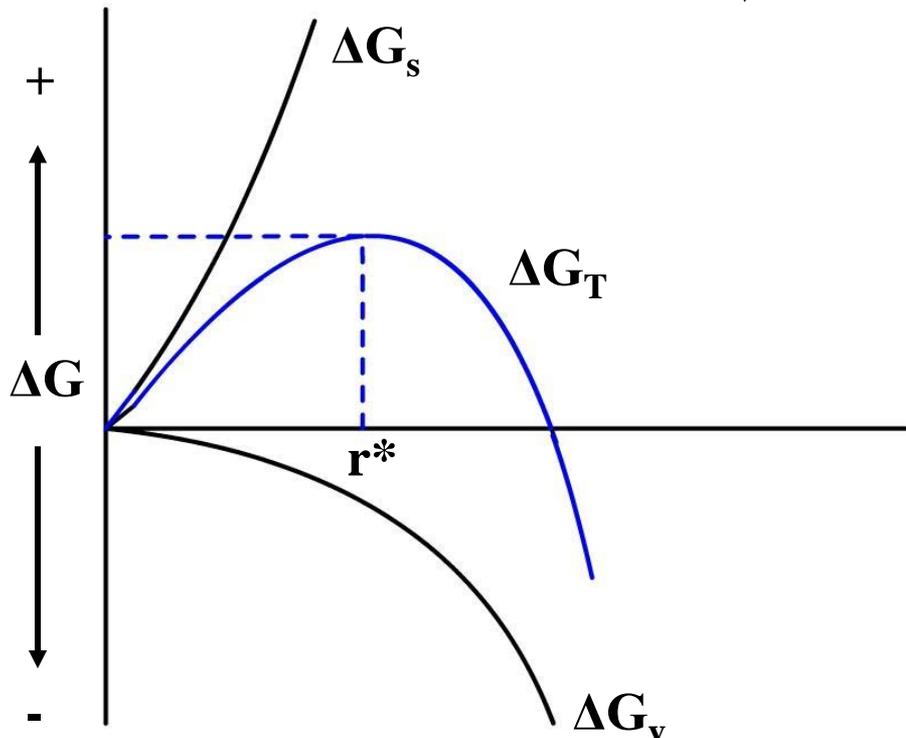
ΔG_v = energia volumétrica;

γ = energia livre específica de superfície

Raio crítico

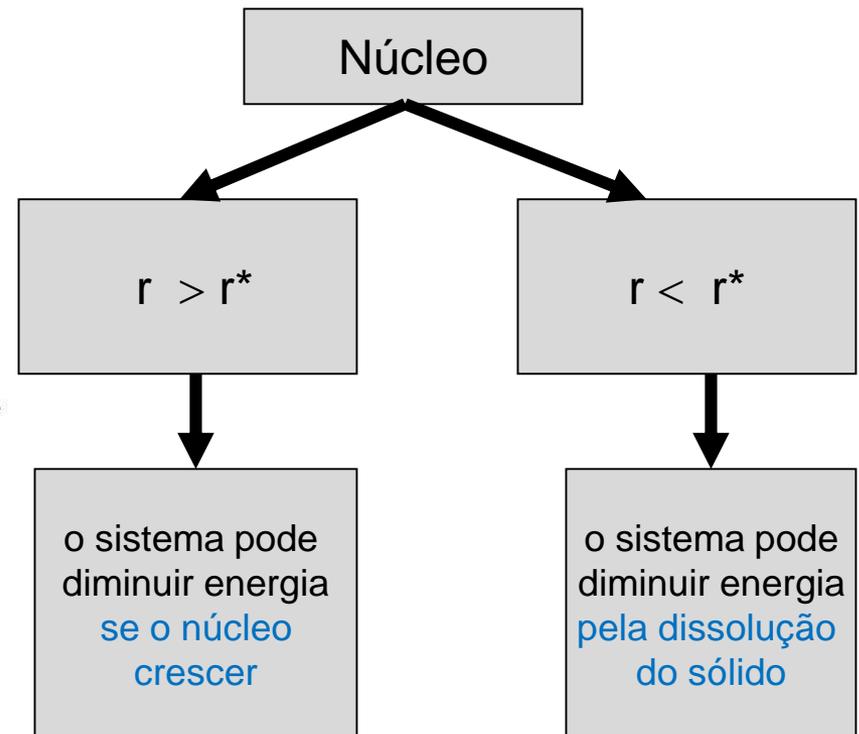
Existe para um dado ΔT , um certo r^* que está associado com um máximo excesso de Energia livre

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$$



$$\Delta G_V^* = \frac{\gamma^3}{\Delta G_V} \frac{16}{3}$$

$r = r^*$ - o núcleo está em equilíbrio com o líquido;



Nucleação heterogênea

É a nucleação que ocorre no líquido sobre as paredes do recipiente (molde), como também sobre impurezas insolúveis ou até mesmo outras matérias estruturais capazes de reduzir a energia livre crítica necessária para formar um núcleo estável.

Nucleação que ocorre em sítios favoráveis, que são catalisadores do processo de nucleação (superfície, contornos de grão, impurezas);

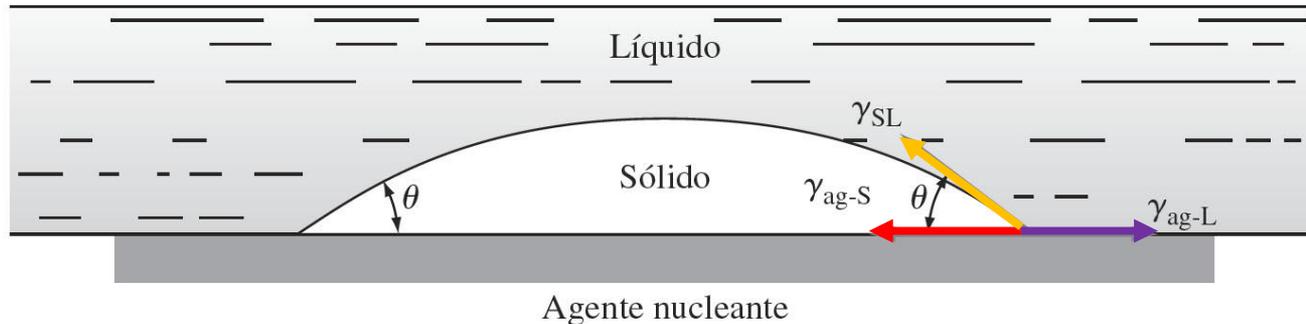
$$\Delta G^* \text{ (heterogênea)} \lll \Delta G^* \text{ (homogênea)}$$

$$\Delta G_v^* = \frac{\gamma^3}{\Delta G_v} \frac{16}{3}$$

$$\gamma_{MS} = \gamma_{ML} - \gamma_{SL} \cdot \cos \theta$$

Agente nucleante (substrato) que é molhado pelo líquido que está em processo de solidificação

θ = ângulo de contato



(J.H. Brophy, R.M. Rose and John Wulff, "Structure and Properties of Materials", vol. 11: "Thermodynamics of Structure", Wiley, 1964, p. 105.)

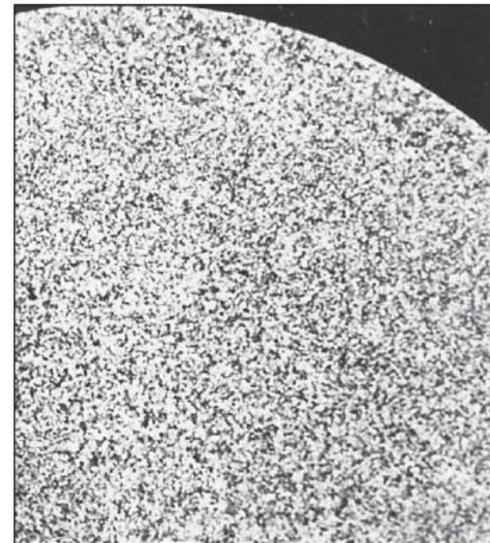
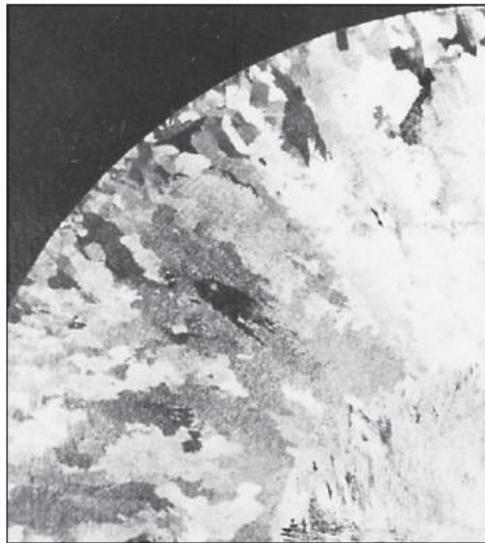
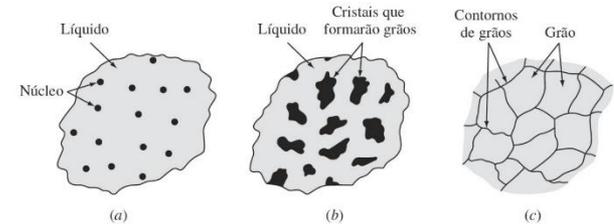
Figura 4.6 Nucleação heterogênea de um sólido sobre um agente nucleante.

Crescimento de cristais no meio líquido

O número de locais de nucleação disponíveis no metal para a solidificação afeta a estrutura de grão do metal sólido obtido.

Numero de locais pequenos – estrutura grosseira ou de grão grosso;

Refinador de grão: adicionado para obter grãos menores. Ex: ligas de alumínio adicionam-se: titânio, boro ou zircônio



Regiões das seções transversais de dois lingotes da liga 6063 (Al–0,7% Mg–0,4% Si) com 15 cm de diâmetro, que foram vazados por um processo semicontínuo de fundição direta em coquilha.

No caso do lingote (a) não foi adicionado qualquer refinador de grão; notar os grãos colunares e as colônias de cristais com a forma de penas, próximo ao centro da seção.

O lingote (b) foi vazado com adição de um refinador e apresenta uma estrutura de grão fina e equiaxial. (Reagente de Tucker; tamanho real.)

Formação de estrutura de grãos

Grãos equiaxiais: o elevado super-resfriamento que se verifica junto às paredes frias do molde origina uma concentração relativamente grande de núcleos – crescimento igual em todas as direções;

Grãos colunares: grosseiros, alongados e estreitos – gradiente de temperatura acentuado – poucos núcleos de solidificação;

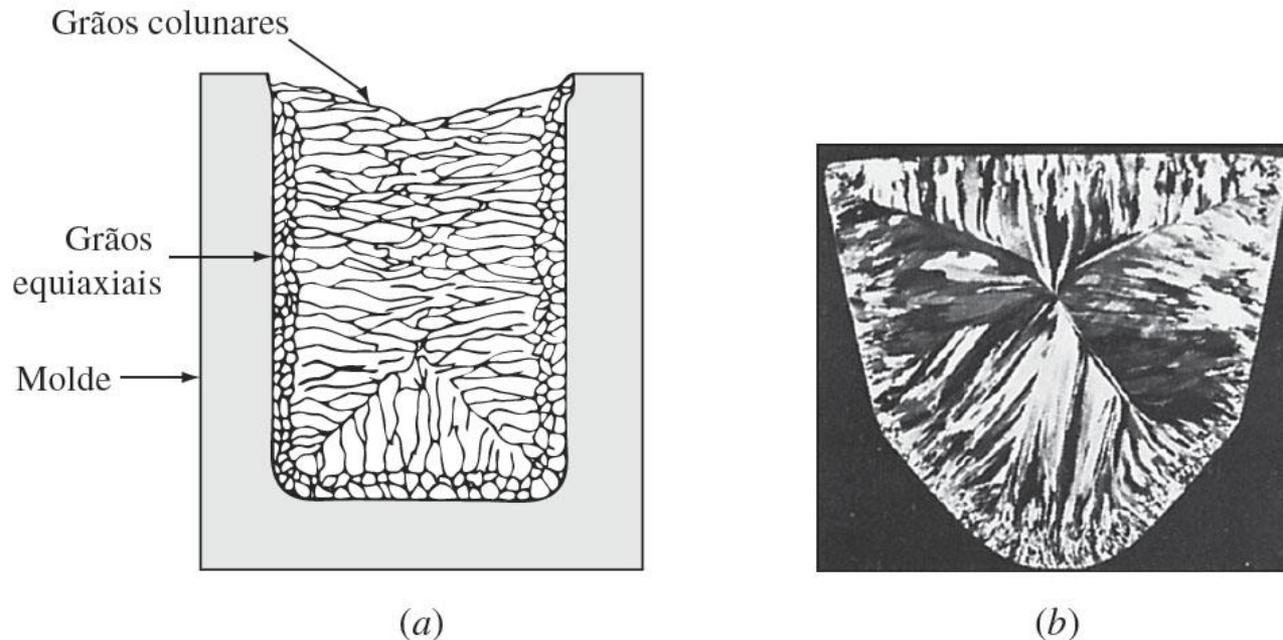


Figura 4.7(a) Esquema da estrutura de grão de um metal solidificado em um molde frio. (b) Seção transversal de um lingote da liga de alumínio 1100 (99,0% Al) fundido pelo processo Properzi (processo de fundição centrífuga). Note-se a consistência com que os grãos colunares cresceram perpendicularmente às paredes do molde.

Imperfeições Cristalinas

Defeitos cristalinos = **imperfeições ou irregularidade** na rede cristalina

Os cristais reais apresentam inúmeros defeitos, que são classificados por sua “dimensionalidade”.

- Defeitos Pontuais (dimensão zero)

Vacâncias

Impurezas intersticiais e substitucionais

- Defeitos Lineares (dimensão um)

Discordâncias (dislocations)

- Defeitos Planares (dimensão dois)

Interfaces e fronteiras de grão, contornos de macla, defeitos de falha de empilhamento,

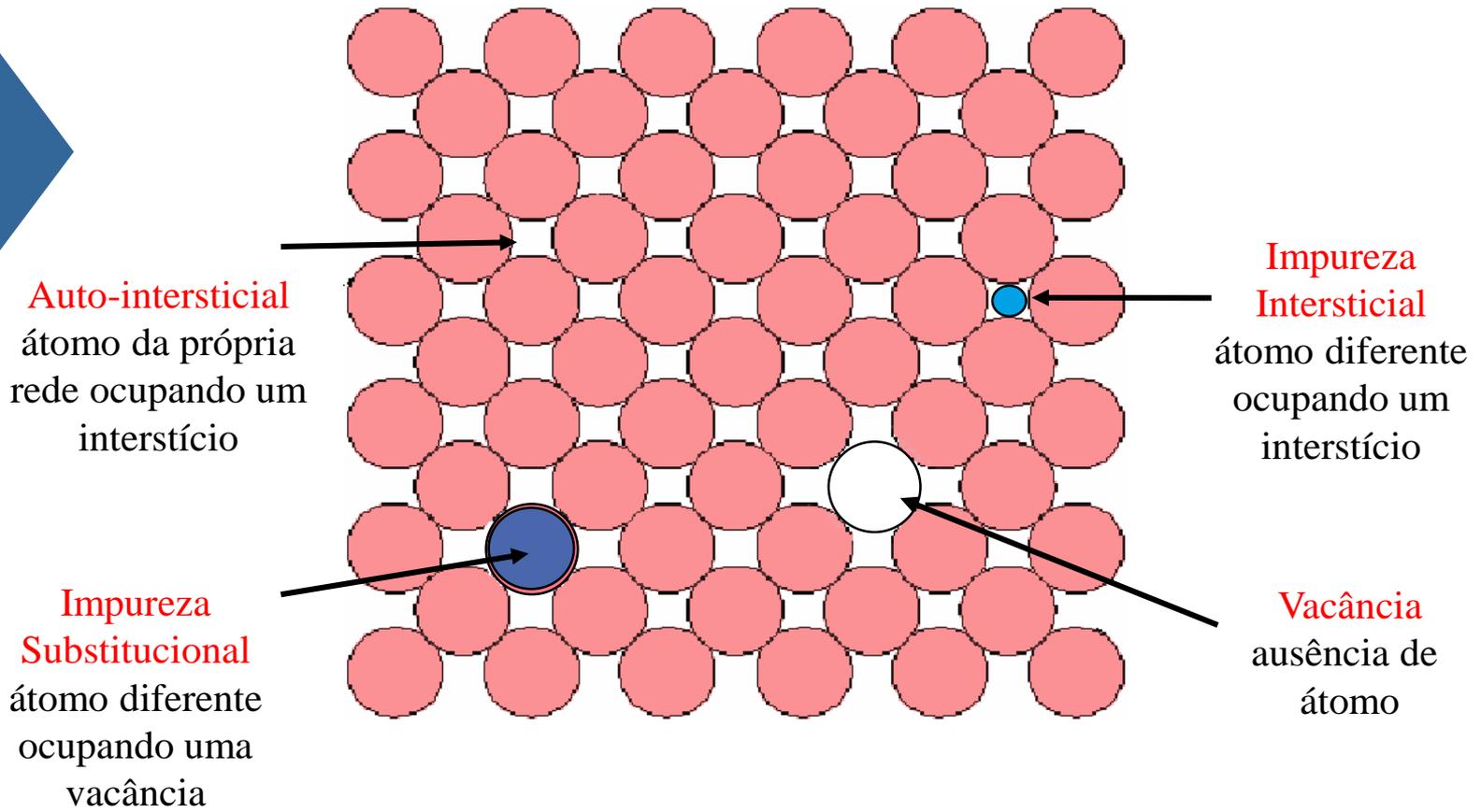
- Defeitos Volumétricos (dimensão três)

Vazios, fraturas, inclusões e outras fases.

Defeitos Pontuais

Os defeitos de ponto são assim chamados apesar de possuírem um volume e de produzirem um campo de tensões no material.

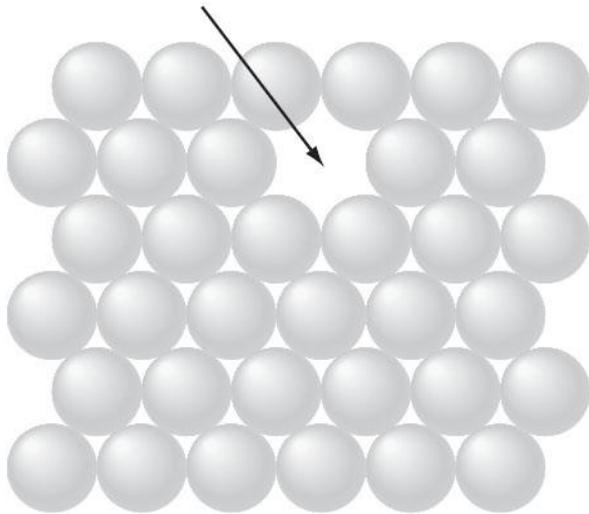
A denominação vem da dimensão desses defeitos = diâmetro da ordem de 10^{-12} (eletrônicos) a 10^{-8} cm (atômicos)



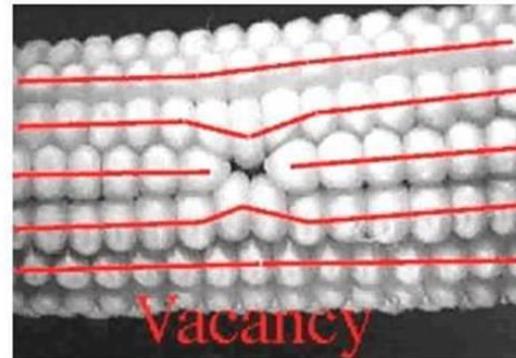
Defeitos Pontuais Vacância ou Lacuna

Podem ser originadas durante a solidificação, como resultado de perturbações locais durante o crescimento dos cristais, ou podem ser criadas pelo rearranjo dos átomos de um cristal, devido à mobilidade atômica.

Vazios ou Lacunas



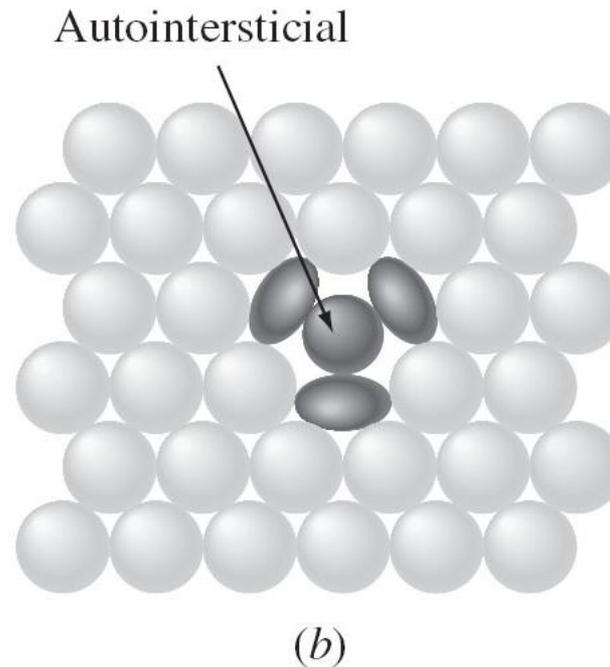
(a)



(a) Defeito pontual de lacuna;

Defeitos Pontuais Autointersticial

Formação deste defeito não é muito provável – introduz distorções relativamente grandes na sua vizinhança – pode ser introduzido por irradiação.



(b) defeito pontual autointersticial ou intersticial na rede compacta de um metal sólido.

Equilíbrio de defeitos de ponto

Uma característica muito importante das lacunas e átomos auto-intersticiais é o fato de eles poderem existir em equilíbrio termodinâmico a temperaturas superiores a 0K.

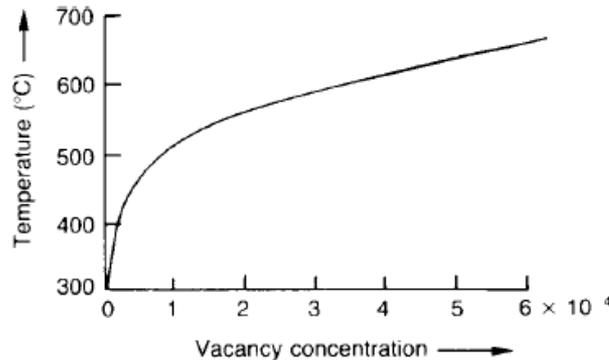
A formação de defeitos de ponto em um metal requer uma certa quantidade de calor. Logo, sendo $dH = \delta q$, a entalpia do sistema aumenta. A ENTROPIA CONFIGURACIONAL também aumenta - certo número de possibilidades de se colocar o defeito no sistema.

$$G = H - TS$$

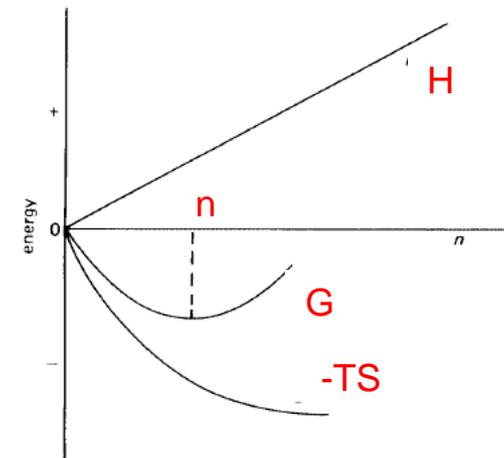
A energia livre de Gibbs alcançará um mínimo para um certo número (n) diferente de zero. A ok, o termo entrópico (TS) é anulado e a concentração de equilíbrio é zero;

$$\frac{n}{N} = e^{\frac{-H_f}{KT}}$$

Onde: n = número de defeitos;
 N = locais atômicos = número de sítios
 H_f = entalpia de formação de defeitos
 K = constante de Boltzman
 T = temperatura



Cocentração de equilíbrio de vacâncias em função da temperatura para o alumínio

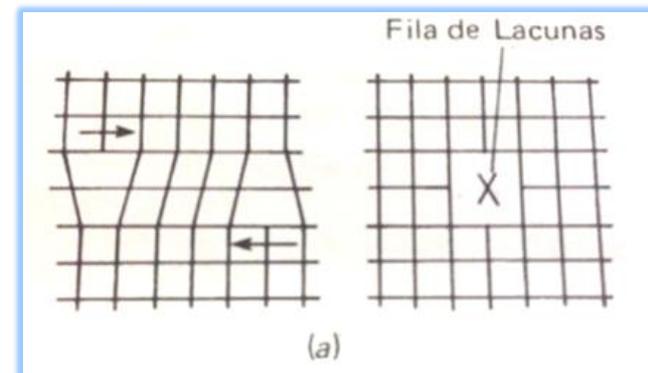
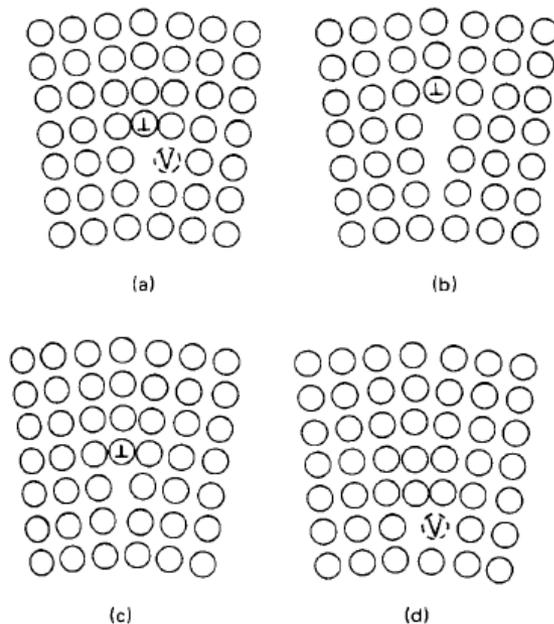


Variação da energia livre de Gibbs com a concentração de defeitos

Produção do defeito de ponto

Os defeitos de ponto intrínsecos de um metal (lacunas e intersticiais) existem em certas concentrações de equilíbrio, porém, pode-se aumentar esta concentração de defeitos por:

- [deformação plástica](#): o movimento das discordâncias pode resultar em defeitos de ponto, como os movimentos não conservativos de jogs e aniquilação de discordâncias paralelas de sinal contrário, produzindo uma fila de lacunas ou intersticiais:



A deformação introduz concentrações muito mais elevadas de lacunas e intersticiais, mas produz alterações subestruturais, pois introduz discordâncias que interagem fortemente com os defeitos de ponto.

Figure 4.4 Climb of a dislocation, (a) and (b) to annihilate, (c) and (d) to create a vacancy.

Produção do defeito de ponto

Irradiação do metal: por partículas com alta energia (nêutrons, elétrons raios γ), gerando átomos deslocados por colisões. Na maior parte dos casos, os átomos “viajam” por algumas distâncias atômicas e se aloja em um interstício.

Conseqüentemente, produz uma lacuna e um auto-intersticial.

Têmpera: concentração de lacunas é da ordem de 10^{-4} perto do ponto de fusão, sendo 10^{-8} a temperaturas iguais a metade da temperatura de fusão. Para manter a concentração elevada, é necessário uma taxa de resfriamento tal que as lacunas não se possam difundir para os “poços” sumidouros, tais como: contornos de grão, discordâncias ou superfície;

- Ouro: teria que ser resfriado de 1330K até T_{amb} com uma taxa de $10^{11}k/s$;
- Resfriamento em água gelada – taxa de $10^5k/s$ – consegue-se taxas de lacunas bem elevadas;

DEFEITOS PONTUAIS IMPUREZAS

Átomos estranhos (impurezas ou elementos de liga) sempre estarão dispersos na estrutura cristalina.

Por técnicas de refino é muito difícil e caro retirar as impureza dos metais.

Os processos metalúrgicos geralmente produzem metais com uma quantidade de impurezas que varia em geral de menos de 0,01% e cerca de 2,0% em peso.

Em metais com pureza superior a 99,9999% estão, ainda, presentes cerca de 10^{22} a 10^{23} impurezas por m^3 de metal.

DEFEITOS PONTUAIS - IMPUREZAS

Nas ligas metálicas, átomos de impurezas são adicionados intencionalmente para conferir características específicas ao material, como aumentar a sua resistência mecânica, sua resistência à corrosão, sua conformabilidade ou outra propriedade específica.

Essas impurezas afetam em maior ou menor grau as propriedades dos metais.

- Se a influência das impurezas é mínima ou nula diz-se que o metal é comercialmente puro, possuindo pureza variável entre 99,0 a 99,99%.
- Alguns metais como o cobre, zinco e chumbo podem, por exemplo, ser produzidos com uma pureza próxima a 99,99%.

Exemplos

Prata 950 ou Prata de lei: é uma liga composta por 92,5% de prata e 7,5% de cobre.

- Em temperatura ambiente, a prata pura não apresenta resistência mecânica elevada.
- A formação de uma liga com o cobre aumenta significativamente a resistência mecânica.

Curiosidade: O termo Prata de Lei foi estabelecido no século XIII pelo rei de Portugal Dom Afonso II ao decretar uma lei que punia quem fabricasse peças de prata com ligas com teor de prata inferior ao da prata 950, sendo que este mantém-se até hoje como padrão internacional na fabricação de jóias de prata.



Ouro 18k (ou 750): é uma liga composta por 75% ouro e 25% de cobre.

- O ouro puro se utilizado em jóias, por exemplo, não resistiria aos esforços mecânicos do dia-a-dia, uma simples pressão de um aperto de mão ao se cumprimentar uma pessoa deformaria uma aliança. Ao ser ligado com cobre, a liga ouro-cobre adquire resistência mecânica.

Exemplos

Latão: é uma liga metálica formada por cobre e zinco, com porcentagens de zinco variando entre 3 e 45% em peso.

- São utilizados na fabricação de objetos de uso doméstico, como tachos e bacias e de instrumentos musicais de sopro, entre outros.



Exemplos

Inconel 718 (mais de 10 elementos)

- O Inconel 718 é uma liga de níquel, cromo, molibdênio projetada para resistir a uma ampla gama de ambientes severamente corrosivos, corrosão por pite e em fresta.
- Exibe rendimento excepcionalmente alto, tração, fluência e ruptura por propriedades em altas temperaturas.
- Esta liga de níquel é usado desde temperaturas criogênicas até serviço a longo prazo em 1200 ° C.

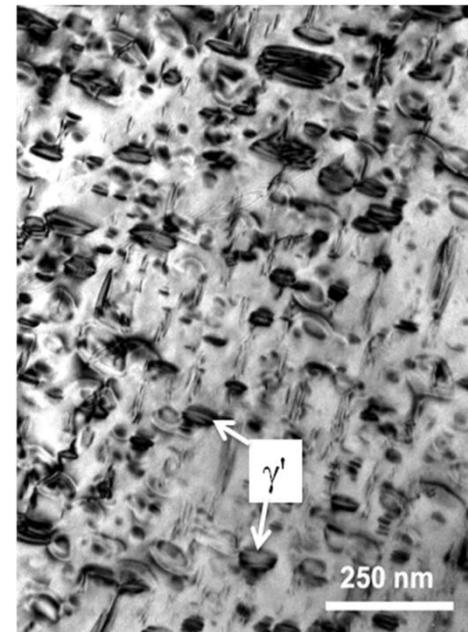


Figura 2 - Micrografia obtida por MET da amostra de Inconel 718 no estado bruto de fusão mostrando a fase γ' (morfologia esférica).

Soluções sólidas metálicas

A adição de átomos de impurezas em um metal irá resultar na formação de uma solução sólida e/ou uma nova fase, dependendo dos tipos de impurezas e de suas concentrações.

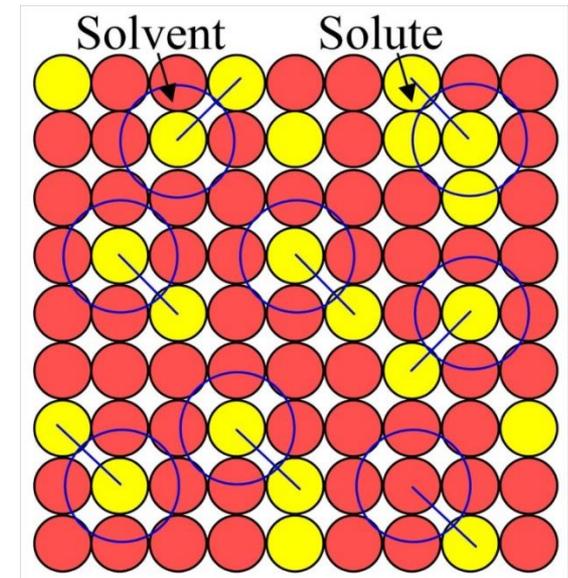
Solução sólida: uma fase cristalina homogênea que contém dois ou mais componentes químicos.

Fase: Porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes.

Solvente- na solução representa o elemento que está presente em maior quantidade;

Solute- na solução representa o elemento que está presente em menor quantidade.

- As soluções sólidas podem ser:
 - Substitucionais
 - Intersticiais



Por que átomos de impureza são adicionados intencionalmente?

- aumentar resistência mecânica,*
- aumentar resistência à corrosão,*
- aumentar condutividade elétrica,*

Adição de átomos de impureza

- solução sólida,*
- segunda fase.*

** Depende do tipo de impureza, concentração, temperatura*

Solução Sólida Substitucional

Nos defeitos substitucionais, os átomos de soluto repõem ou substituem os átomos do solvente.

A solubilidade máxima dos átomos do soluto na rede do solvente depende de:

Fator tamanho atômico;

Estrutura cristalina

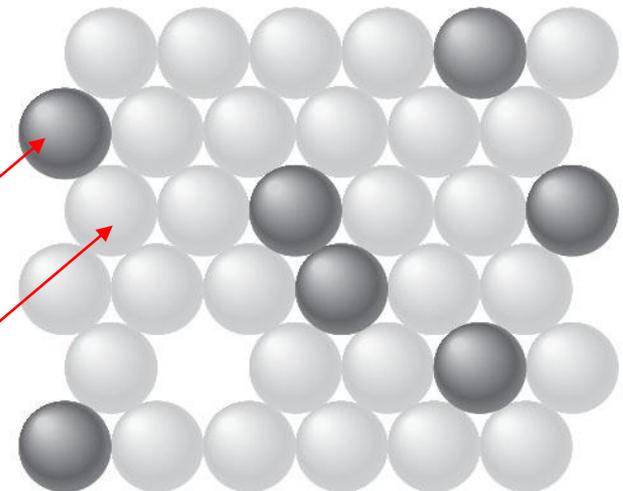
Eletronegatividade

Valência

Solução sólida substitucional. Os círculos escuros representam um tipo de átomos, e, os claros, outro. O plano atômico é o plano (111) de uma rede cristalina CFC.

Átomos de soluto

Átomos de solvente



Ex. substitucional: Cu-Ni, completamente solúveis um no outro

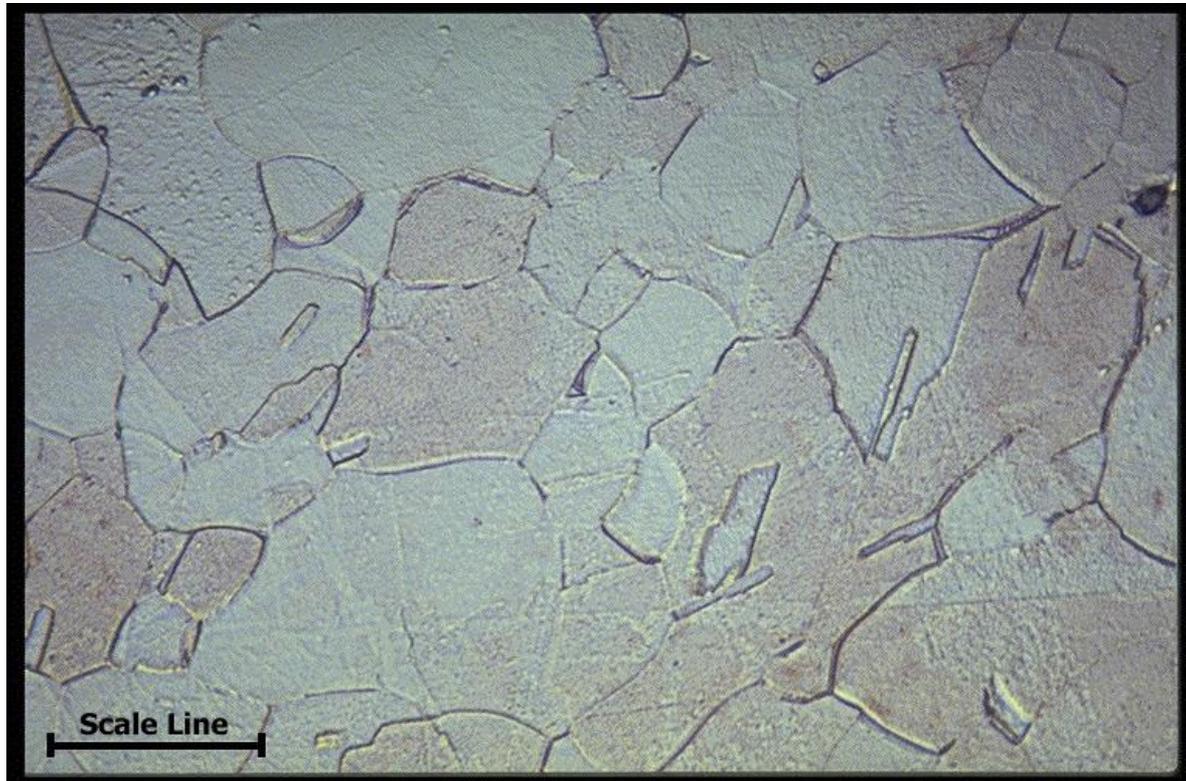
$R_{\text{Cu}} = 0,128\text{nm}$

$R_{\text{Ni}} = 0,125\text{nm}$

Ambos CFC

Eletronegatividades 1,9 e 1,8

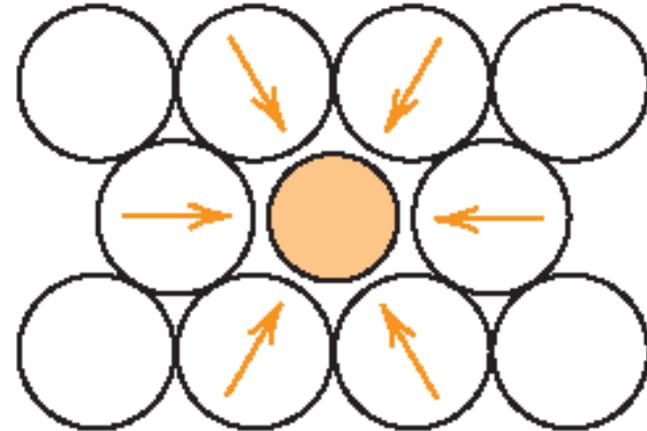
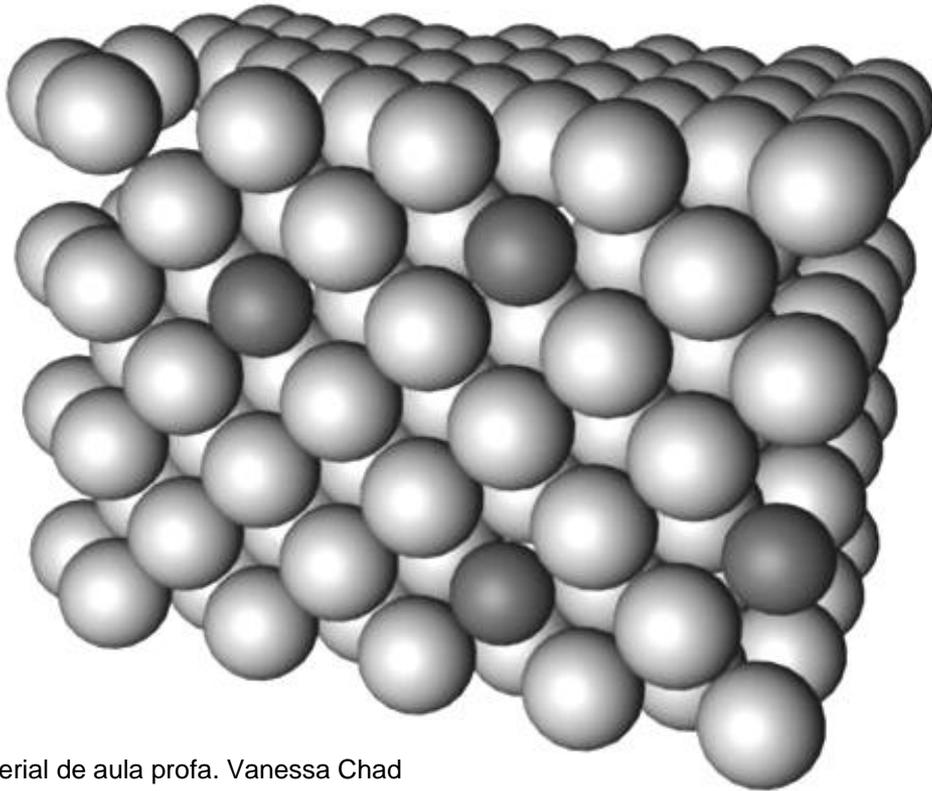
Valências: Cu (mais comum +1, às vezes +2); Ni (+2)



Liga Ni-Cu
Monofásica

SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

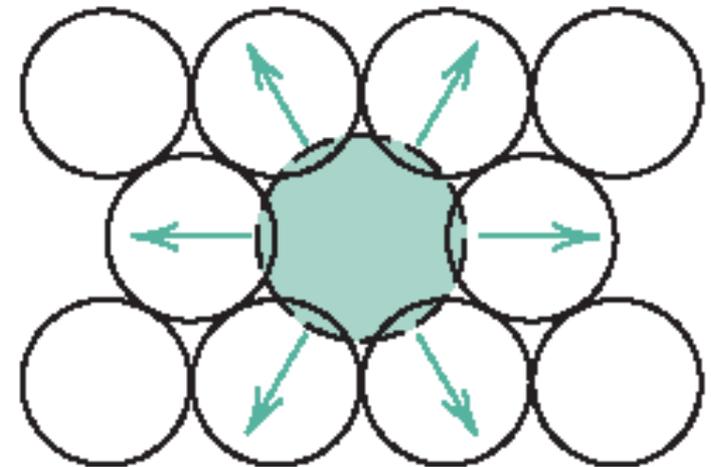
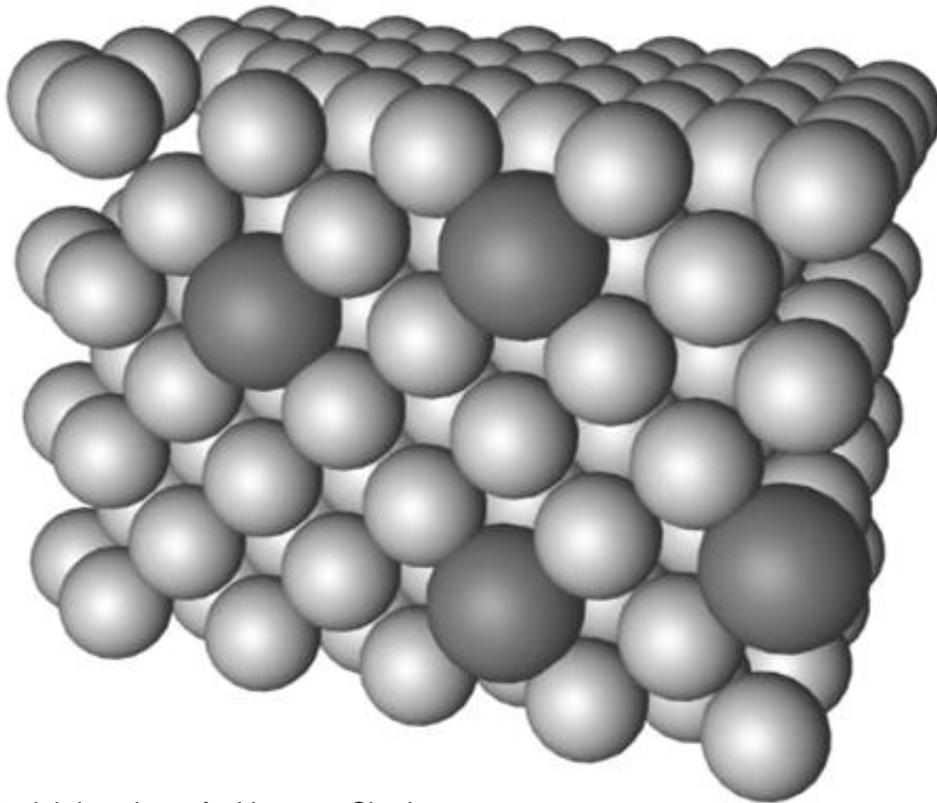
Um **átomo substitucional menor** do que o átomo hospedeiro que ele esteja substituindo **exerce tensão de tração** sobre sua vizinhança.



Tensões de tração

SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

Um **átomo substitucional maior** do que o átomo hospedeiro que ele esteja substituindo **impõe deformações compressivas** sobre a sua vizinhança.



Tensões de
compressão

Solubilidade sólida

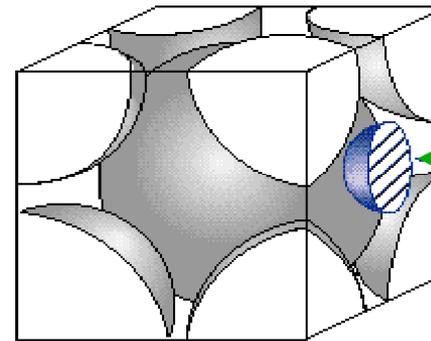
Regras de Hume-Rothery

Em uma solução sólida substitucional, para que haja total miscibilidade entre dois metais, ou seja, para que os átomos do soluto substituam perfeitamente os átomos do solvente, é preciso que eles satisfaçam algumas condições (Regra de Hume-Rothery):

- Os diâmetros atômicos dos elementos não diferir mais do que cerca de 15%;
- Os dois elementos apresentarem estrutura cristalina similar;
- As eletronegatividades dos dois elementos não devem ser consideravelmente diferentes, de modo a não se formarem compostos;
- Os dois elementos devem possuir a mesma valência

Solução sólida intersticial

- Neste caso, átomos intersticiais (soluto) estão posicionados nos interstícios (ou espaços vazios) das células cristalinas do solvente, formando uma solução sólida intersticial.
- **Impureza tipo intersticial:** ocorre quando a diferença de tamanho entre soluto e solvente é grande; **geralmente a impureza (soluto) apresenta raio atômico bem menor que o do solvente.**
- Os átomos do soluto se alocam nos vazios (interstícios) da rede cristalina do solvente. Isso, produz uma distorção no reticulado, já que o átomo intersticial, geralmente, é maior que o espaço do interstício.



Átomo de Carbono ocupando um interstício na estrutura ccc do Ferro

Exemplo: Fe-C

Raio atômico: Fe: 0,140 nm

C: 0,070 nm

Raio atômico do Ferro +15%: 0,161 nm

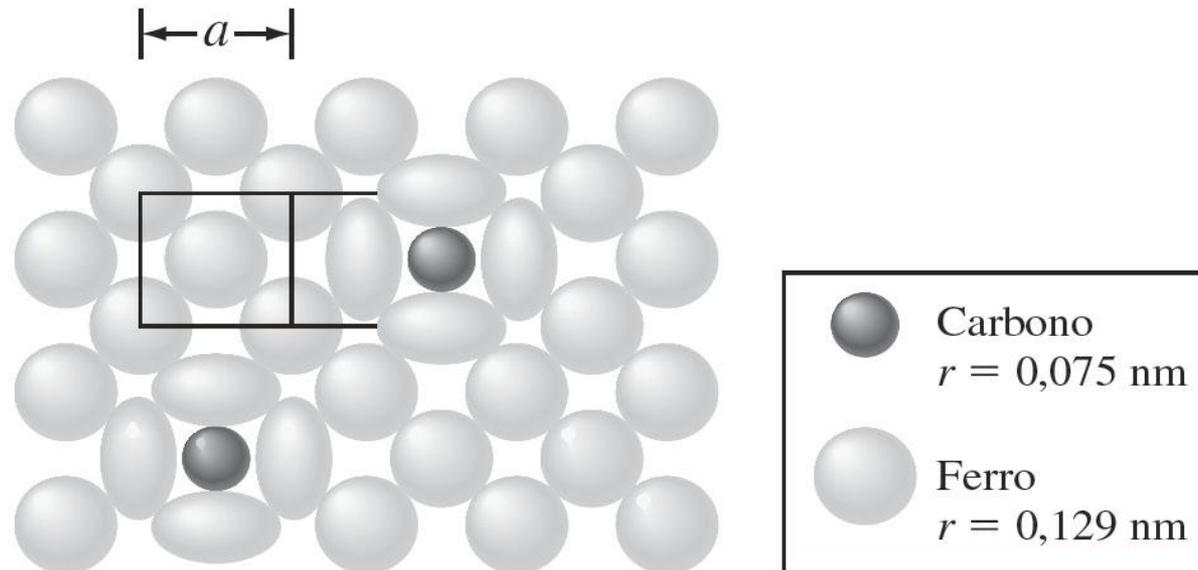
Raio atômico do Ferro -15%: 0,119 nm

Solução Sólida Intersticial

Esquema mostrando uma solução sólida intersticial de carbono em ferro γ CFC em um plano (100) imediatamente acima de 912°C. Note-se a distorção dos átomos de ferro γ (raio = 0,129 nm) em volta dos átomos de carbono (raio = 0,075 nm). Diferença atômica é de 42%.

O raio do maior interstício do CFC é 0,053 nm de raio, e uma vez que o raio atômico do C é 0,075, não é de se surpreender que a solubilidade máxima do carbono no Fe γ seja apenas 2,08%.

No Fe α CCC, o raio do maior interstício é apenas de 0,036nm e, como resultado, imediatamente abaixo de 723°C apenas pode se dissolver intersticialmente 0,025%C.



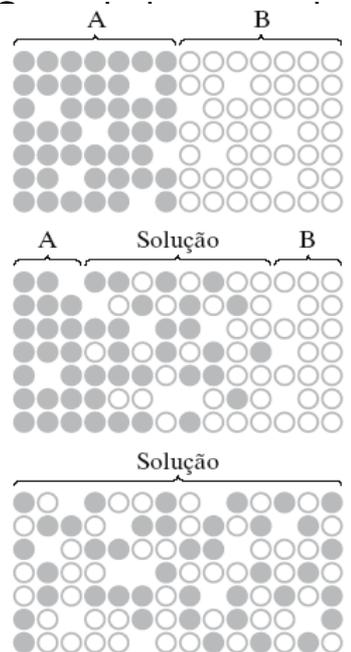
Questão

Sabe-se que o fator de empacotamento atômico (FEA) da estrutura CFC é igual a 0,74, sendo maior do que o FEA da estrutura CCC. Explique porque uma maior quantidade de átomos pode ser acomodada na estrutura CFC, mesmo esta tendo FEA maior do que a estrutura CCC.

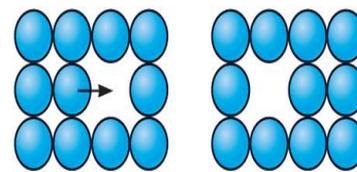
Difusão

A figura mostra como a migração atômica se torna possível sem grande distorção na estrutura cristalina por meio do mecanismo de migração de vacâncias ou mecanismo de difusão intersticial

Embora cada átomo do Cu tenha probabilidade igual de “caminhar” aleatoriamente em qq direção, a concentração inicial m de esse movimento aleatório produza interdifusão.

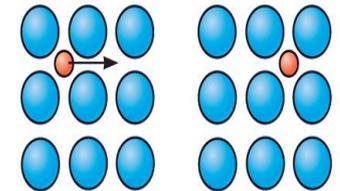


Fluxo de átomos →



← Fluxo de vacâncias

Difusão por lacunas



(b) Difusão intersticial

Figura 5.7 A interdifusão de materiais A e B. Embora qualquer átomo A ou B tenha igual probabilidade de ‘caminhar’ em qualquer direção aleatória (veja a Figura 5.6), os gradientes de concentração dos dois materiais podem resultar em um fluxo líquido de átomos de A para o material B, e vice-versa. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

Referências Bibliográficas

- 1) Askeland, D. R.; Phule, P. P. Ciência e engenharia dos materiais. São Paulo: CENGAGE, 2008;
- 2) Callister Jr., W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006;
- 3) Callister Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008;
- 4) Shackelford, J. E. Ciência dos materiais. São Paulo: Prentice Hall, 2008;
- 5) Smith, W. Hashemi, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais – MacGrawHill