

Aula 02c

imperfeições

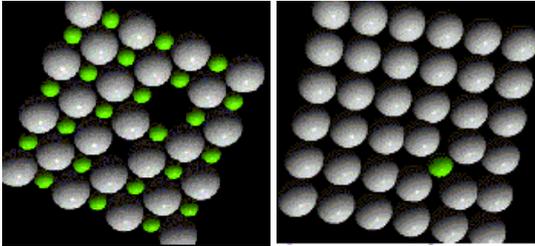


ZEA 1038
Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. João Adriano Rossignolo
Profa. Eliria M.J.A. Pallone

IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

(Defeitos Cristalinos)



O QUE É UM DEFEITO?

- uma imperfeição ou um "erro" no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal.

Podem envolver irregularidades:

na "posição dos átomos"
no "tipo de átomos"

O tipo e o número de defeitos dependem

do material
da "história" de processamento do material
do meio ambiente

3

IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

- Apenas uma pequena fração dos sítios atômicos são imperfeitos
Menos de 1 em 1 milhão
- Mesmo sendo poucos eles influenciam muito nas propriedades dos materiais e nem sempre de forma negativa

4

Imperfeições Estruturais-**IMPORTÂNCIA**

- *Através da introdução de defeitos, controlando o número e o arranjo destes, é possível desenvolver (criar) novos materiais com as características desejadas.*

- *Exemplos*

- Dopagem em semicondutores
- Aumento da resistência por encruamento (*aumento da dureza devido a deformação plástica*)

5

IMPERFEIÇÕES ESTRUTURAIS

- São classificados de acordo com sua geometria ou dimensões

6

Tipos de Defeitos

☞ **Defeitos Pontuais** (dimensão "um"; associados com 1 ou 2 posições atômicas): Vacâncias (Lacunas); Impurezas Intersticiais e Substitucionais

☞ **Defeitos Lineares** (dimensão "um"): Discordâncias (deslocamentos)

☞ **Defeitos Planares ou Interfaciais** (dimensão "dois"): Superfícies Externas, Interfaces, Fronteiras de Grão, Contornos de Macla (*tipo especial de contorno de grão*)

☞ **Defeitos Volumétricos** (dimensão "três"): Vazios; Fraturas; Inclusões e Outras Fases

7

Defeitos Pontuais

- Vacâncias ou vazios
- Átomos Intersticiais
- Schottky
- Frenkel

8

Defeitos Pontuais: *Tipos*



Vacância: ausência de átomo



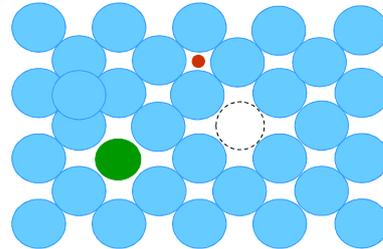
Impureza Intersticial: átomo diferente ocupando um interstício



Impureza Substitucional: átomo diferente ocupando uma vacância



Auto Intersticial: átomo da própria rede ocupando um interstício

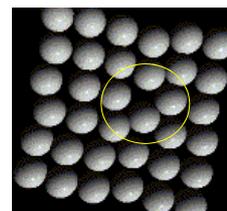
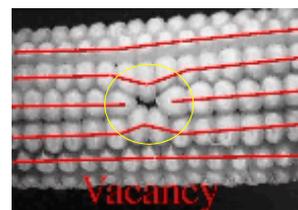


9

Defeitos Pontuais: *Vacâncias ou Lacunas*

São formadas:

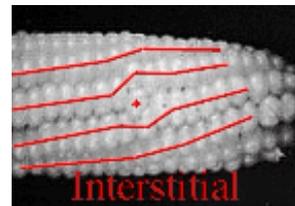
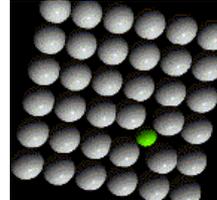
- 🕒 durante a solidificação do cristal
- 🕒 como resultado do deslocamento dos átomos de suas posições normais (vibrações atômicas)
- 👉 Pode-se projetar materiais com propriedades "pré estabelecidas" através da **criação** e/ou **controle** desses defeitos.



10

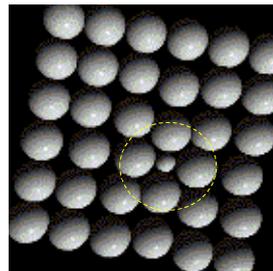
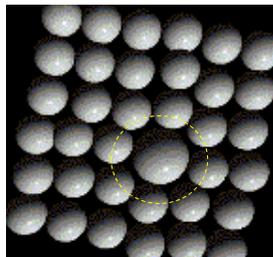
Defeitos Pontuais: *Intersticiais*

- ☞ Ocorre devido a presença de um átomo extra (do próprio cristal) no interstício.
- ☞ Provoca uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior que o espaço do interstício
- ☞ A formação do defeito intersticial implica na criação de uma "vacância", por isso este defeito é menos provável que uma vacância



11

Defeitos Pontuais: *Intersticiais*

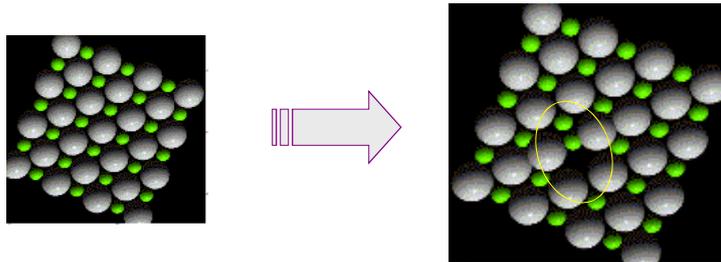
☞ Átomo intersticial pequeno☞ Átomo intersticial grande

☞ Gera distorção na rede cristalina

12

Defeitos Pontuais: *Frenkel*

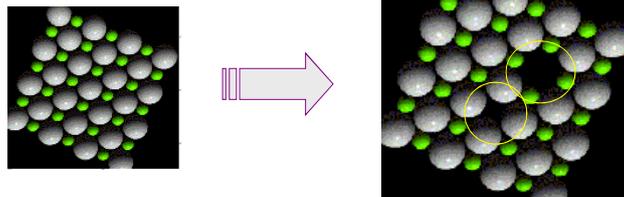
- Ocorre em sólidos "iônicos" (materiais cerâmicos)
- Ocorre quando um íon sai de sua posição normal e vai para um interstício



13

Defeitos Pontuais: *Schottky*

- Presentes principalmente em compostos altamente iônicos (compostos que tem que manter o balanço de cargas)
- Os íons positivo e negativo apresentam tamanho semelhantes
- Elevado número de coordenação (geralmente 6 ou 8): NaCl; CsCl; KCl e KBr
- Consiste em um "par" composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion.



14

Defeitos Pontuais: *Comentários*

Defeitos que favorecem a "Difusão":

- Vacâncias (vazios, lacunas)
- Schottky

☒ Estruturas cristalinas de empacotamento "*fechado*" tem um **menor número** de defeitos *Intersticiais e Frenkel* que de *Vacâncias e Schottky*.



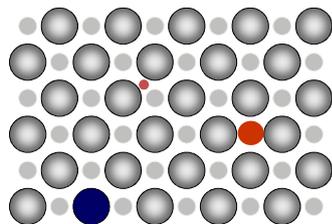
"Porque é necessária energia adicional para forçar os átomos para novas posições"

15

Defeitos Pontuais: *Impurezas em Sólidos*

☒ Impurezas ou átomos estranhos estarão sempre presentes nos materiais de uma forma geral.

☒ É **impossível** obter um **metal puro** constituído por apenas um **tipo de átomo**.



99,9999 %



10^{22} a 10^{23} [átomos de impurezas/m³]

16

Impurezas em Sólidos: *Ligas*

📄 Átomos de impurezas aumentam:

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

Exemplo: Prata de lei composta por **92,5% Ag + 7,5% Cu**

Prata "pura" → alta resistência à corrosão

Prata de lei → aumenta resistência mecânica
diminui pouco a resistência à corrosão

17

Impurezas em Sólidos: *Ligas*

📄 A adição de impurezas num metal, pode formar:

- Soluções Sólidas

- Segunda Fase

📄 Variáveis:

Tipo de impureza
Concentração da impureza
Temperatura

18

Ligas: *Soluções Sólidas*

Impureza → **soluto (menor quantidade)**

Matriz (hospedeiro) → **solvente (maior quantidade)**

- ◆ O soluto é adicionado ao solvente, formando a liga.
- ◆ A estrutura cristalina é mantida e não formam-se novas estruturas.
- ◆ As soluções sólidas formam-se mais facilmente quando a impureza e a matriz tem estruturas e dimensões eletrônicas semelhantes.

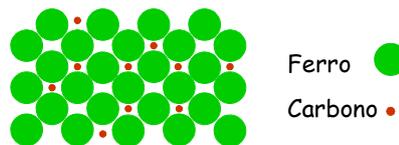
19

Soluções Sólidas: *Impurezas*

→ Tipos de **Impurezas** em soluções sólidas, geradoras de Defeitos Pontuais:

☞ **Intersticiais:**

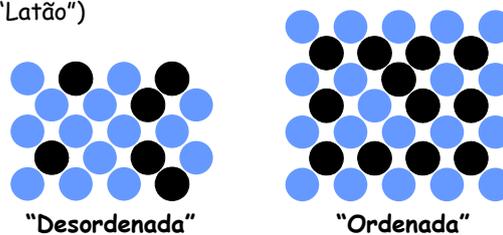
Ex.: Carbono em Ferro CFC



☞ **Substitucionais:** (Ex. "Latão")

● Zinco

● Cobre



20

Soluções Sólidas: *Regras de Hume-Rothery*

Para garantir a "miscibilidade" entre dois metais, deve-se satisfazer as seguintes condições:

- ☞ Os dois metais devem ter **tamanhos semelhantes**, os raios metálicos **não** devem diferir mais do que 14% a 15%.
- ☞ Os dois metais devem ter a **mesma estrutura cristalina**.
- ☞ Tenham **eletronegatividade similares**.
- ☞ Tenham o **mesmo número de elétrons de valência** (ou valência maior que a do **hospedeiro**).

21

Solução Sólida Substitucional: *Exemplos*

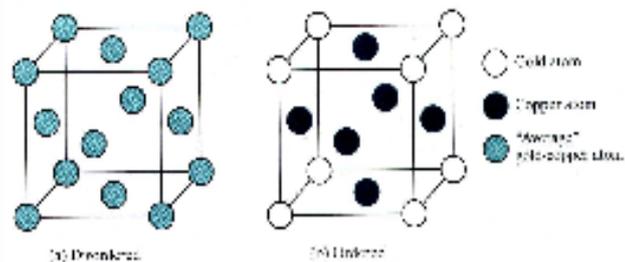


Figure 13 Ordering of the solid solution in the Au-Cu alloy system. (a) At 1000°C, there is a random distribution of the Au and Cu atoms among the lattice sites. (b) At 300°C, the Au atoms preferentially occupy the corner positions in the unit cell, giving a single cubic Bravais lattice. (From B. E. Cullin, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1978.)

22

Solução Sólida: *Intersticiais*

☞ Os átomos de impurezas ocupam os espaços vazios (interstícios) existentes entre os átomos do hospedeiro

☞ Como os materiais metálicos tem geralmente fator de empacotamento elevado, as posições intersticiais são relativamente pequenas



O diâmetro atômico da impureza intersticial deve ser menor do que o diâmetro dos átomos hospedeiros !

☞ Geralmente, a concentração máxima permissível para os átomos de impurezas intersticial é baixa (< 10%)

23

Solução Sólida Intersticiais: *Exemplos*

☞ O carbono forma uma solução sólida intersticial quando adicionado ao ferro (para temperaturas acima de 912 °C)

< 912 °C, o ferro tem estrutura **CCC**

> 912 °C, o ferro tem estrutura **CFC** ⇒ presença de interstício no centro da célula unitária

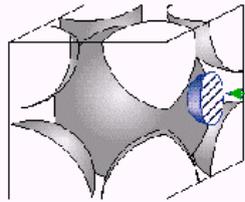
● A solubilidade máxima do C no Fe é de 2,1% para T > 912 °C (Fe CFC)

● Em termos de raio atômico temos: $R_C = 0,071 \text{ nm} = 0,71 \text{ \AA}$
 $R_{Fe} = 0,124 \text{ nm} = 1,24 \text{ \AA}$

24

Solução Sólida Intersticiais: *Exemplo*

☛ Carbono em α -Ferro (aço)



Átomo de Carbono ocupando um interstício na estrutura cc do Ferro

$$R_{\text{int}} = a/2 - R_{\text{Fe}} \quad a = 4R_{\text{Fe}}/\sqrt{3}$$

$$R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm} \quad R_{\text{int}} = 0.0192$$

Mas $R_{\text{C}} = 0.077 \text{ nm} \Rightarrow$

$$R_{\text{C}} / R_{\text{int}} = 4.01$$

Ou seja, o C está altamente comprimido nesta posição, o que implica em baixíssima solubilidade ($< 0.1 \text{ at } \%$)

25

Defeitos Lineares: *Discordâncias*

Discordância é um defeito linear (unidimensional), em torno do qual alguns átomos estão desalinhados, separando a região perfeita da região deformada do material.

26

Defeitos Lineares: *Discordâncias*

- As discordâncias estão associadas com a cristalização do material e a sua deformação (maior ocorrência)
- Origem: térmica, mecânica e supersaturação de defeitos pontuais
- A presença deste defeito é a responsável pela **deformação** (*os metais são cerca de 10 vezes mais "moles" do que deveriam*), **falha e rompimento dos materiais**
- A quantidade e o movimento das discordâncias podem ser controlados pelo grau de deformação (conformação mecânica) e/ou por tratamentos térmicos

27

Discordâncias e o Vetor de "Burgers"

Os tipos de discordâncias existentes são:

- Aresta, Linha ou Cunha.
- Espiral ou Hélice
- Mista

O vetor de "Burgers" (b):

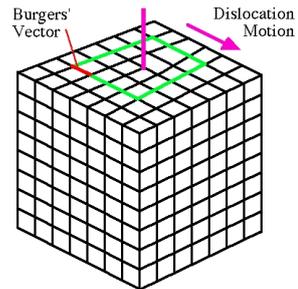
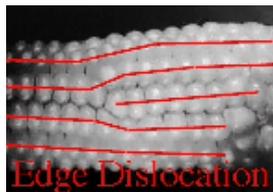
☞ Expressa a "magnitude" e a "direção" da distorção da rede cristalina, associada a uma discordância.

☞ Corresponde à distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância.

28

Tipos de Discordâncias: *Aresta*

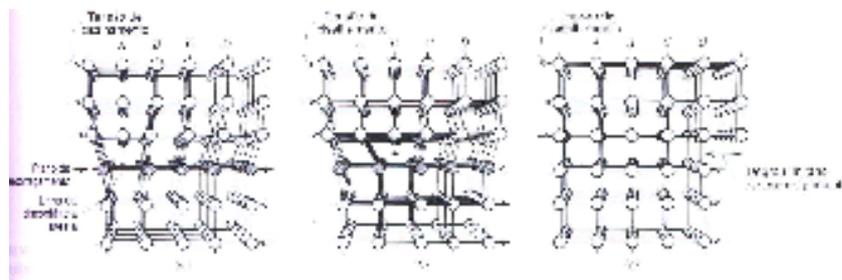
☞ A discordância em **Aresta**, também denominada de discordância em **Linha** ou **Cunha**, tem como características:



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

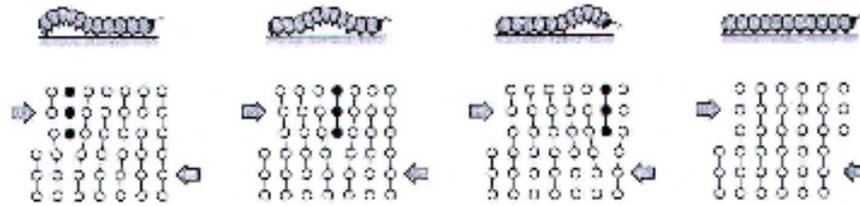
29

Discordâncias: *Aresta*



30

Discordâncias: *Aresta*

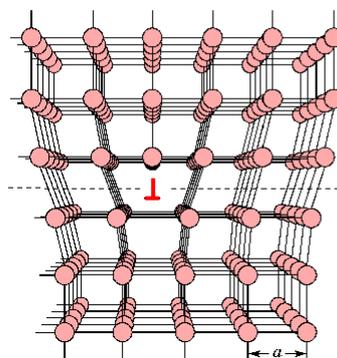
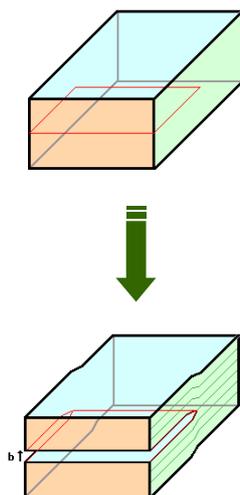


Analogia entre os movimentos de uma lagarta e de uma discordância

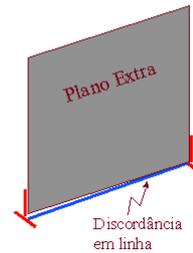
31

Discordâncias: *Aresta*

Discordância em linha



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



91

32

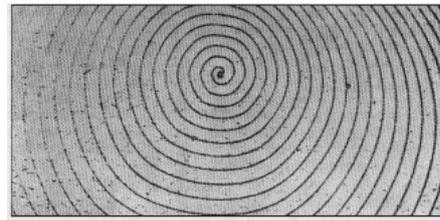
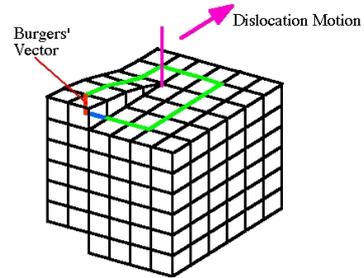
Tipos de Discordâncias: Hélice

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

Obs.: Uma analogia para este efeito é "rasgar a lista telefônica"

Exemplo: monocristal de SiC

As linhas escuras são degraus de escorregamento superficiais.

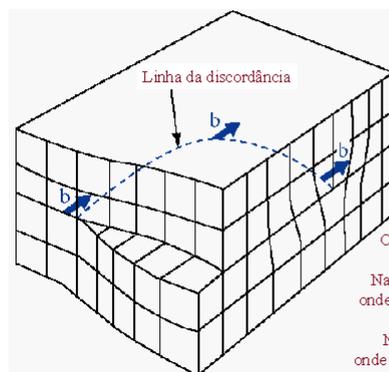


33

Tipos de Discordâncias: Mista

Discordância mista

94



- O vetor de Burgers mantém uma direção fixa no espaço.
- Na extremidade inferior esquerda, onde a discordância é pura hélice, b é paralelo a discordância.
- Na extremidade superior direita, onde a discordância é pura linha, b é perpendicular a discordância.

34

Discordâncias: *Comentários Finais*

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

35

Defeitos Planares

✓ **Definição:** "Defeitos Interfaciais" são contornos que possuem duas dimensões e, normalmente, separam regiões dos materiais de diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas

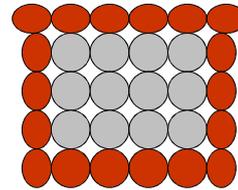
✓ Essas imperfeições incluem:

- Superfície externa
- Contorno de grão
- Fronteiras entre fases
- Contorno de Macla ou Twin
- Defeitos de empilhamento

36

Defeitos Planares: *Superfície Externa*

- É o tipo de "contorno" (defeito planar) mais óbvio, ao longo do qual termina a estrutura do cristal.



- Na superfície os átomos não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, isto implica num estado energético (*dos átomos na superfície*) maior que no interior do cristal.

● Átomo normal

● Átomo com maior energia

- Os materiais tendem a minimizar esta energia

- A energia superficial é expressa em J/m^2 ou erg/cm^2)

37

Defeitos Planares: *Contorno de Grão*

- Materiais Poli-cristalinos são formados por mono-cristais com diferentes orientações.

- A fronteira entre os mono-cristais é uma "parede", que corresponde a um defeito bi-dimensional.

38

Defeitos Planares: *Contorno de Grão*

- contorno que separa dois pequenos grãos (ou cristais), com diferentes orientações cristalográficas, presentes num material poli-cristalino.

• **Grão = Cristal**

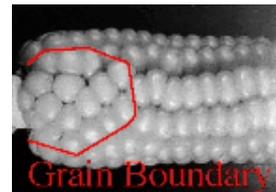
- *No interior do grão todos os átomos estão arranados segundo um "único modelo" e "única orientação", caracterizada pela célula unitária.*

39

Defeitos Planares: *Contorno de Grão*

■ Controle do Grão:

☞ **Forma:** dada pela presença dos grãos circunvizinhos.



☞ **Tamanho:** composição; taxa de cristalização (ou solidificação).

■ Características:

Empacotamento menos eficiente

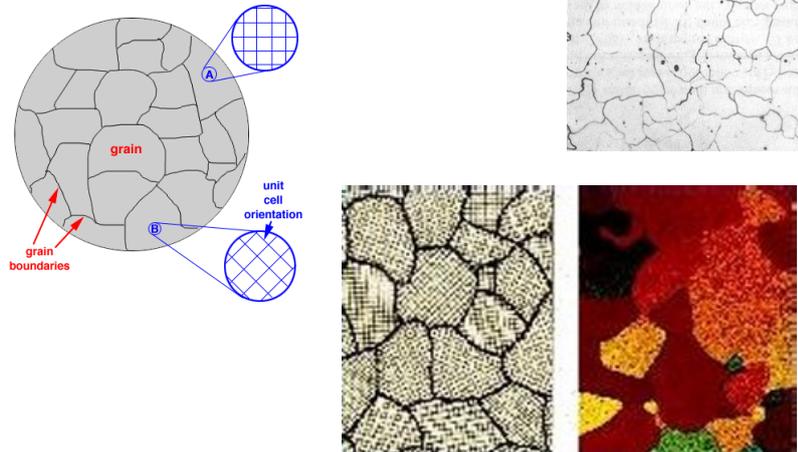
Energia mais elevada

Favorece a nucleação de novas fases (segregação)

Favorece a difusão

40

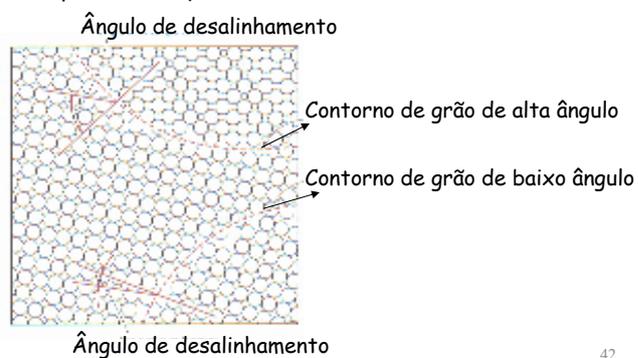
Contorno de Grão: *Exemplos*



41

Contorno de Grão de "Baixo Ângulo"

- Fronteira onde ocorre apenas uma rotação em relação a um eixo contido no plano da interface.
- Desorientação do cristal é pequena (ângulo de rotação $< 15^\circ$)
- Pode ser representado por uma seqüência de discordâncias em linha.



42

Contorno de Grão: *Comentários*

- Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão (Ex.: ângulos de ligação mais longos)

Existe uma "**Energia Interfacial**" que é função do grau de desorientação.

- Contornos de grão são quimicamente mais reativos do que os grãos.

👉 Grãos grandes ↓ ↓ área superficial ↓ ↓ Energia Interfacial total

👉 Grãos Finos ↓ ↑ área superficial ↓ ↑ Energia Interfacial total

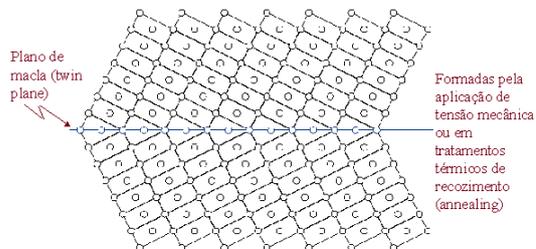
43

Defeitos Planares: *Contorno de Macla*

👉 Este tipo de contorno, também denominado de "**Twins**" (**cristais gêmeos**), é um tipo especial de contorno de grão, onde existe uma simetria em "espelho" da rede cristalina.

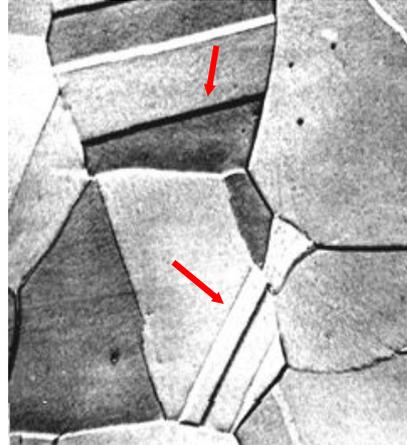
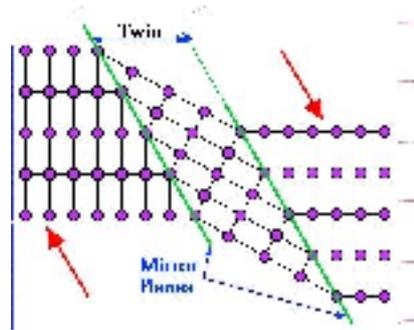
- Os átomos de um lado do contorno são "imagens" dos átomos do outro lado do contorno.

- A Macla ocorre num plano definido e numa direção específica, conforme a estrutura cristalina.



44

Defeitos Planares: *Contorno de Macla*



45

Defeitos Planares: *Contorno de Macla*

■ O aparecimento do contorno de Maclas está, geralmente, associado com:

- ☞ **Tensões Mecânicas** (*Maclas de deformação*): ocorrência de deslocamentos atômicos produzidos por cisalhamento. Observadas em metais com estruturas **CCC** e **HC**
- ☞ **Tratamento Térmico de Recozimento** (*Maclas de Recozimento*): encontradas geralmente em metais com estrutura cristalina **CFC**
- ☞ **Alteração da Estequiometria**
- ☞ **Presença de Impurezas**

46

Defeitos Volumétricos

☞ Defeitos introduzidos durante o processamento do material e/ou fabricação do componente.

47

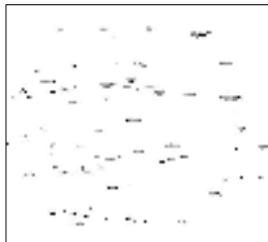
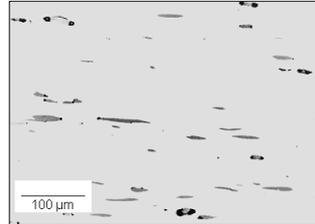
Tipos de defeitos Volumétricos:

- **Inclusões:** presença de impurezas estranhas
- **Precipitados:** aglomerados de partículas com composição diferente da matriz (hospedeiro)
- **Porosidade:** origina-se devido a presença de gases, durante o processamento do material
- **Fases:** devido à presença de impurezas (ocorre quando o limite de solubilidade é ultrapassado)
- **Estrias Segregacionais:** presente principalmente em materiais semicondutores dopados.

48

Defeitos Volumétricos: *Inclusões*

■ **Exemplo 1:** Inclusões de óxido de cobre (Cu_2O) em cobre de alta pureza (99,26%), laminado a frio e recozido a 800 °C.

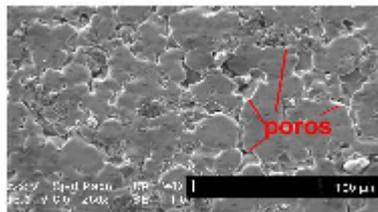
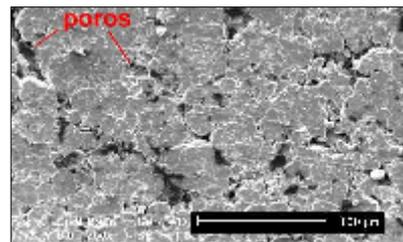


■ **Exemplo 2:** sulfetos de manganês (MnS) em aço rápido.

49

Defeitos Volumétricos: *Porosidade*

■ **Exemplo:** compactado de pó de ferro, compactação uniaxial em matriz de duplo efeito, a 550 MPa



■ **Exemplo:** compactado de pó de ferro após sinterização a 1150 °C, por 120min em atmosfera de hidrogênio

50