

Defeitos Puntiformes e Soluções Sólidas

Os materiais cristalinos foram considerados isentos de defeitos até aqui neste texto. Mesmo os cristais crescidos cuidadosamente em laboratório apresentam defeitos cristalinos. Na realidade, cristais perfeitos não existem, pois como veremos neste capítulo, acima de 0 K sempre existe uma determinada concentração de defeitos puntiformes em equilíbrio termodinâmico dentro dos cristais. Portanto, os materiais cristalinos apresentam uma microestrutura.

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída basicamente de defeitos cristalinos e constituintes microestruturais tais como fases e inclusões. A microestrutura de um material é determinada principalmente pela sua composição química e pelo seu processamento (solidificação, conformação mecânica, tratamentos térmicos e etc.). Algumas vezes a microestrutura do material se modifica durante sua utilização.

Principais tipos de defeitos cristalinos

Os defeitos cristalinos podem ser classificados em puntiformes (lacunas, intersticiais e combinações deles), lineares (discordâncias) e bidimensionais (defeitos de empilhamento, contornos de macla, contornos de sub-grão, contornos de grão, contornos de antifase e interfaces entre fases diferentes). Todos estes defeitos serão discutidos detalhadamente em seguida, neste e nos próximos capítulos. A figura 7.1 dá uma idéia do tamanho dos defeitos cristalinos.

Os defeitos existentes em um material real apresentam tamanhos em uma ampla faixa, além de características diferenciadas. Para seu estudo é

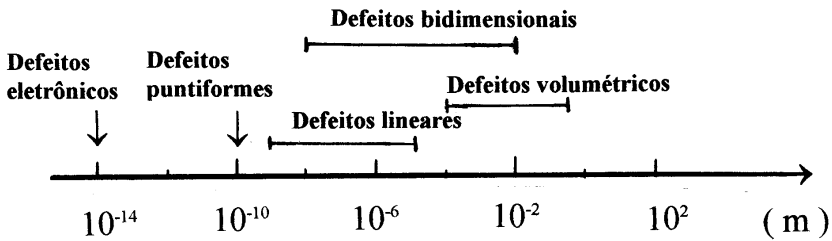


Figura 7.1 — Dimensões aproximadas dos defeitos encontrados nos materiais (segundo M.A. Meyers e K.K. Chawla).

necessário um conjunto de técnicas complementares. Dentre as técnicas utilizadas destaca-se a microscopia. Atualmente, existem vários tipos de microscópio, sendo mais conhecidos o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura, o microscópio eletrônico de transmissão, o microscópio de campo iônico e o microscópio de tunelamento eletrônico. Com auxílio destes diversos tipos de microscopia pode-se observar as características, determinar a quantidade e estudar a distribuição dos defeitos cristalinos. A seguir são apresentadas as faixas de aumento típicas em cada tipo de microscópio:

- microscópio óptico: 50 a 3000 vezes;
- microscópio eletrônico de varredura: 5 a 50000 vezes;
- microscópio eletrônico de transmissão: 5000 a 300000 vezes;
- microscópio de campo iônico: 1000000 vezes;
- microscópio de tunelamento eletrônico: 300000000 vezes.

Além de faixas de aumento diferentes, eles apresentam características diferentes e propiciam a obtenção de informações complementares sobre a microestrutura dos materiais. Os defeitos cristalinos alteram várias propriedades dos materiais e isto torna possível o estudo destes defeitos por meio do estudo da variação destas propriedades. Por exemplo, os defeitos puntiformes podem ser estudados com auxílio de determinações de resistividade elétrica.

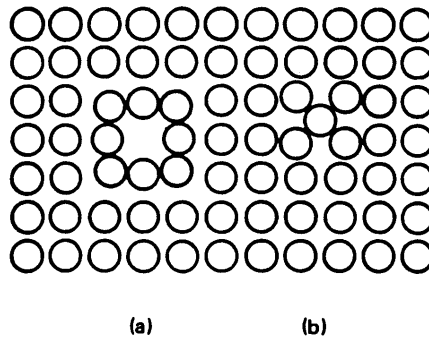


Figura 7.2 — Defeitos puntiformes em um plano (001) da estrutura cúbica simples: (a) lacuna; (b) intersticial.

Principais tipos de defeitos puntiformes em metais

A figura 7.2 apresenta os principais tipos de defeitos puntiformes existentes nos metais e ligas. Ao contrário dos sólidos iônicos, os metais não têm sua neutralidade elétrica alterada pela presença de defeitos cristalinos. Os defeitos puntiformes presentes nos sólidos iônicos serão apresentados no final deste capítulo.

Uma posição desocupada do reticulado é denominada *lacuna*. As lacunas desempenham um papel muito importante na movimentação atômica (difusão). Quando um átomo ocupa uma posição que não é uma posição da rede ele é denominado *intersticial* ou *auto-intersticial*.

Átomos estranhos, de impurezas ou adicionados intencionalmente, também são considerados defeitos puntiformes (vide figura 7.3). Dependendo do seu tamanho, ele pode ocupar uma posição *substitucional* ou *intersticial*. Os

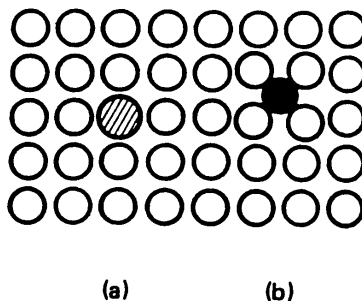


Figura 7.3 — Defeitos puntiformes causados por impurezas: (a) átomos de impureza substitucional; (b) átomos de impureza intersticial.

átomos de soluto dissolvidos no metal desempenham um papel importante na deformação plástica, dificultando-a e causando o chamado endurecimento por solução sólida. Todos os defeitos puntiformes mencionados acima causam distorções na rede cristalina influenciando as propriedades do material.

Lacunas

A presença de defeitos cristalinos dentro de um material causa aumentos da energia interna (U) do mesmo e da sua entropia (S).

A grande maioria dos defeitos cristalinos encontra-se fora de equilíbrio termodinâmico dentro do material. Eles aumentam muito a energia interna e tendem a desaparecer quando o material é recozido.

Nos casos das lacunas e dos intersticiais, o aumento da energia interna ou da entalpia ($H = U + PV$) é compensado pelo aumento da entropia. Portanto, existe uma concentração de equilíbrio de lacunas e de intersticiais (ao contrário dos outros defeitos cristalinos) que é função da temperatura e do material.

Em seguida, calcularemos a concentração em equilíbrio de lacunas. Faremos esta análise à pressão e temperatura constantes. Nestas condições, isto é, à P e T constantes, o equilíbrio termodinâmico é atingido quando a energia livre de Gibbs ($G = H - TS$) é mínima.

Inicialmente, calcularemos G em função do número de lacunas e depois determinaremos o ponto de mínimo desta função. Antes disto, deve-se mencionar que as variações de P e V nas transformações do estado sólido são muito pequenas e $H \approx U$.

Suponha um cristal contendo N posições atômicas e n lacunas. O aumento de energia interna ou de entalpia do cristal pode ser considerado uma função linear do número de lacunas, isto é, $\Delta H = n H_f$, onde H_f é a energia de formação de uma lacuna.

Vamos agora calcular a contribuição entrópica das lacunas. A entropia configuracional é dada pela termodinâmica estatística como sendo $S = k \ln w$, onde k é a constante de Boltzmann e w é o número de arranjos possíveis de n lacunas em N posições atômicas. Portanto,

$$w = \frac{N!}{(N-n)! n!} \text{ e } S = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$

Substituindo-se as expressões de ΔH e S ou a variação de entropia ΔS na expressão $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ obtém-se

$$\Delta G = n H_f - T k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$

Para valores grandes de x vale a seguinte aproximação, denominada aproximação de Stirling: $\ln x! = x \cdot \ln x - x$. Por exemplo, já para $x = 50$, quando $\ln 50! = 148,47$, obtém-se pela aproximação de Stirling: $50 \ln 50 - 50 = 145,60$. Como o número de lacunas dentro de um cristal é várias ordens de grandeza maior que 50, a aproximação de Stirling é neste caso muito boa.

Substituindo-se os logaritmos de fatorial pela aproximação de Stirling na expressão

$$\Delta G = n H_f - T k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! n!} \right]$$

obtém-se:

$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - N - (N-n) \ln (N-n) + (N-n) - n \ln n + n],$$

ou seja,

$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - N - N \ln (N-n) + n \ln (N-n) + N - n - n \ln n + n]$$

isto é,

$$\Delta G = n H_f - k T [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n].$$

Agora vamos determinar o ponto de mínimo da função acima, derivando-a em função de n e igualando a primeira derivada a zero:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = H_f - kT [0 + 1 + \ln (N-n) - 1 - \ln n] = 0, \text{ ou seja,}$$

$$H_f - kT \ln \left[\frac{N-n}{n} \right] = 0, \text{ mas como } N \gg n, \text{ obtém-se}$$

$$n = N \exp \left(\frac{-H_f}{kT} \right).$$

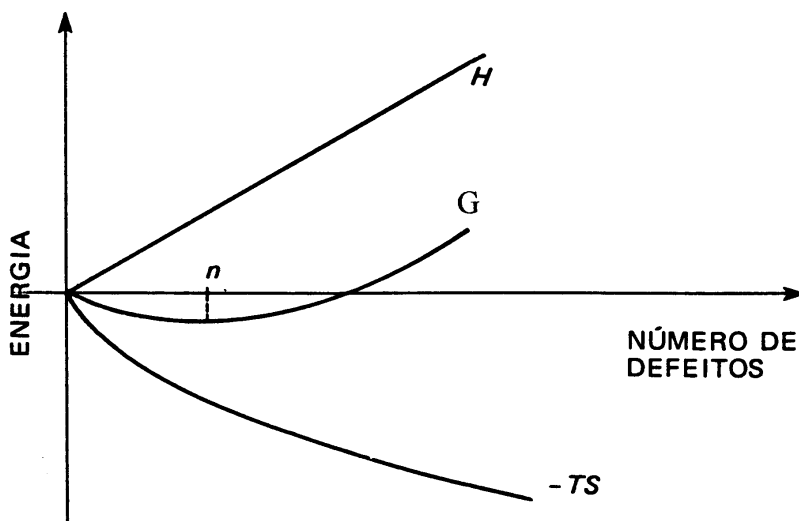


Figura 7.4 — Variação da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia em função do número de lacunas.

Portanto, ficou demonstrado que existe um número de lacunas em equilíbrio dentro do cristal, o qual é função da temperatura e do material. Cada material tem um valor de H_f característico.

A figura 7.4 apresenta as variações de energia livre de Gibbs, entalpia e de entropia em função do número de lacunas.

A energia ou entalpia de formação de lacunas varia de material para material. De um modo geral, pode-se afirmar que quanto mais forte forem as ligações entre os átomos, mais difícil será a formação de lacunas e maior será o valor de H_f . No próximo capítulo veremos que as lacunas estão intimamente ligadas com a movimentação atômica e que também existe uma energia para migração de lacunas (H_m).

A tabela 7.1 apresenta valores de H_f e de H_m em função do ponto de fusão para alguns metais. Devido à imprecisão nas determinações, são apresentadas faixas de valores, ao invés de um único valor.

Tabela 7.1 — Valores de H_f e de H_m em função do ponto de fusão.

Metal	H_f (eV)	H_m (eV)	P.F. (°C)
Al	0,74-0,79	0,50-0,60	660
Au	0,96-1,0	0,55-0,80	1063
Ag	1,02-1,10	0,83-0,88	961
Cu	1,00-1,40	0,70-1,20	1083
Pt	1,20-1,40	1,10-1,50	1769
W	1,20-1,40	1,10-1,50	3410

Lacunas (e átomos da rede em posições intersticiais) podem ser criadas nos materiais por deformação plástica ou por meio de irradiação com partículas de alta energia (nêutrons, elétrons ou íons). Uma alta concentração de lacunas também pode ser retida em um cristal por meio de resfriamento rápido a partir de altas temperaturas (“quenching”). Se o resfriamento não for muito rápido, as lacunas em excesso em relação à quantidade de equilíbrio para cada temperatura migrarão para a superfície externa do cristal ou para outros defeitos cristalinos internos e desaparecerão. Muitas vezes, é energeticamente favorável o agrupamento de lacunas formando dilacunas, trilacunas e assim por diante. Lembre-se que as lacunas podem migrar nos cristais trocando de lugar com átomos vizinhos. Esse mecanismo possibilita também a movimentação dos átomos da rede.

Intersticiais

Os autointersticiais ou simplesmente intersticiais também são defeitos de equilíbrio, isto é, para cada material existe uma concentração de equilíbrio de intersticiais, a qual aumenta com o aumento da temperatura.

A energia de formação de intersticiais de um material é muito maior que a energia de formação de lacunas para o mesmo material. Por exemplo, enquanto a energia de formação de lacunas no cobre é cerca de 1,2 eV, a energia de formação de intersticiais é 4 eV para o mesmo metal. Por isto, a concentração de equilíbrio de intersticiais numa dada temperatura para um dado material é muito menor que a concentração de lacunas. Lembre-se que a

energia de formação é expoente da função exponencial. Os intersticiais desempenham um papel muito menos importante que as lacunas.

Os intersticiais também podem ser criados por deformação plástica, irradiação ou resfriamento rápido.

O agrupamento de intersticiais formando segmentos de planos de átomos é muitas vezes favorável energeticamente. A recombinação de lacunas com intersticiais, eliminando os dois defeitos, também é possível.

A experiência de Simmons e Balluffi

A presença de defeitos puntiformes causa variação de volume nos sólidos. A presença de lacunas causa aumento de volume, enquanto os intersticiais causam diminuição. Em 1960, os pesquisadores americanos R. Simmons

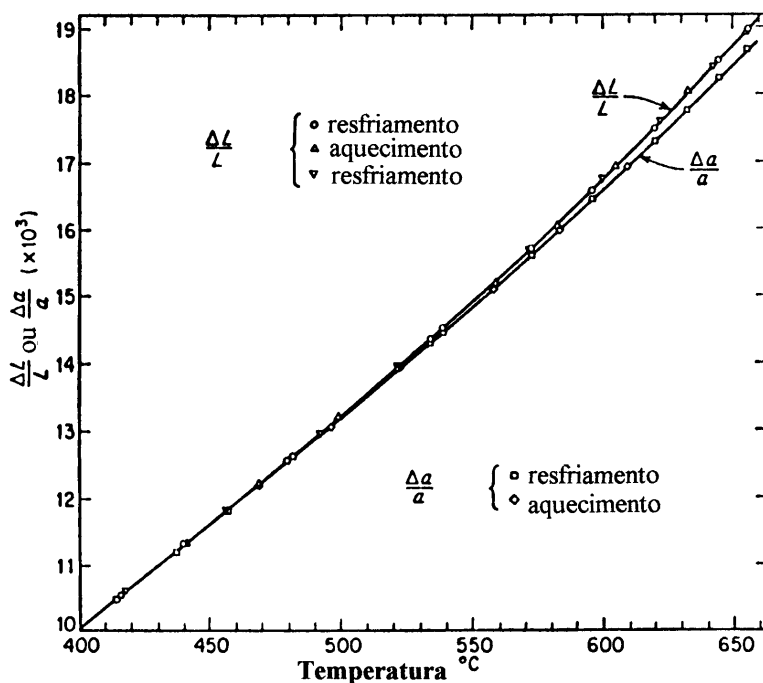


Figura 7.5 — Variações de comprimento ($\Delta L/L$) e de parâmetro de rede ($\Delta a/a$) do alumínio em função da temperatura (segundo R. Simmons & R. Balluffi, Phys. Rev., 117, 1960, 52).

e R. Balluffi conseguiram comprovar este fato experimentalmente. Eles aqueceram um corpo de prova de alumínio até próximo do seu ponto de fusão e durante o aquecimento (ou resfriamento) mediram a variação de comprimento $\Delta L/L$ (com auxílio de um dilatômetro de precisão) e a variação do parâmetro de reticulado $\Delta a/a$ (com auxílio de difração de raios x). Estes resultados estão apresentados na figura 7.5.

A figura 7.5 mostra que, para altas temperaturas, a variação de comprimento é maior que a variação de parâmetro de rede. Esta diferença é devida às lacunas. Quando um pedaço de metal é aquecido seu comprimento aumenta. Esta expansão é devida ao afastamento dos planos atômicos do cristal e também à criação de lacunas. Enquanto a difração de raios x mede apenas o afastamento dos planos atômicos, o dilatômetro mede a variação total de comprimento.

É interessante mencionar que, se o número de intersticiais criados durante o aquecimento fosse maior que o número de lacunas criadas, o valor de $\Delta a/a$ seria superior ao valor de $\Delta L/L$ para cada temperatura.

Soluções sólidas

Existem basicamente três tipos de *soluções sólidas*: *substitucionais*, *intersticiais* e *ordenadas*. Quando os átomos de soluto têm tamanho aproximadamente igual ao tamanho do solvente e não têm preferência acentuada por determinadas posições da rede, eles formam soluções sólidas substitucionais. Exemplos típicos são Si, Mn, Cr, Mo e Ni no Fe. Quando os átomos de soluto são muito menores que o solvente, eles geralmente ocupam posições intersticiais. Algumas soluções sólidas com composição próxima de proporções estequiométricas, tais como AB, A₂B ou A₃B, podem se rearranjar e formar uma solução sólida ordenada. Isto, geralmente só é possível abaixo de uma certa temperatura, denominada temperatura crítica.

Dados dois elementos químicos, existem determinadas regras (*regras de Hume-Rothery*) que prevêm a propensão deles formarem soluções sólidas substitucionais:

- Tamanho atômico. Os raios atômicos dos dois elementos não devem diferir entre si de mais de 15%.
- Estrutura cristalina. O tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo.
- Valência química. As valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade.

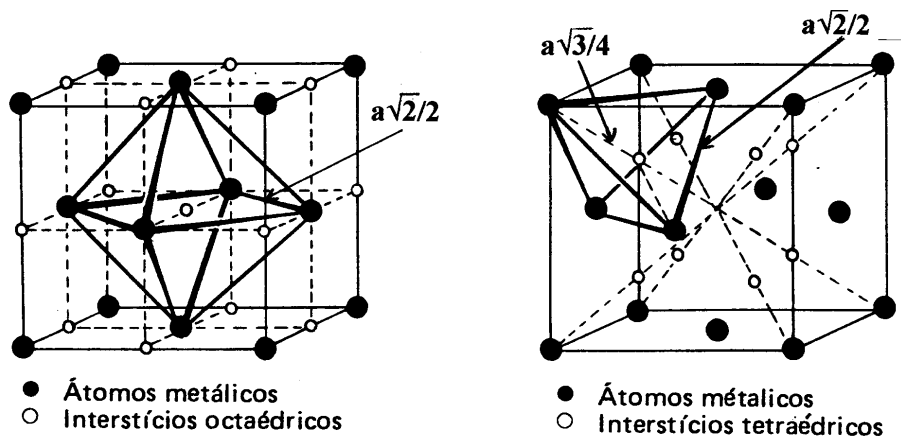


Figura 7.6 — Interstícios na estrutura CFC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

- **Eletronegatividade.** As eletronegatividades devem ser quase iguais. Em caso contrário, poderá formar-se um composto, em consequência da diferença de afinidade por elétrons.

Alguns pares de elementos satisfazem muito bem as regras de Hume-Rothery e são completamente solúveis ou miscíveis no estado sólido. Exemplos típicos de sistemas binários com solubilidade total no estado sólido são cobre-níquel e nióbio-tântalo. Compostos também podem ser completamente miscíveis entre si no estado sólido. Por exemplo, os carbonetos NbC e TiC são completamente miscíveis entre si, assim como os óxidos UO_2 e ThO_2 .

Em seguida analisaremos as soluções sólidas intersticiais.

A estrutura CFC apresenta dois tipos de interstícios: octaédricos (maiores) e tetraédricos (menores), conforme mostra a figura 7.6.

Na estrutura CFC, a razão entre o raio do interstício octaédrico (r) e o raio do átomo da rede (R) é:

$$\frac{r}{R} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 0,4142.$$

Para o ferro, cujo raio atômico é $1,26 \text{ \AA}$, a maior esfera que cabe no interstício octaédrico tem raio $0,52 \text{ \AA}$.

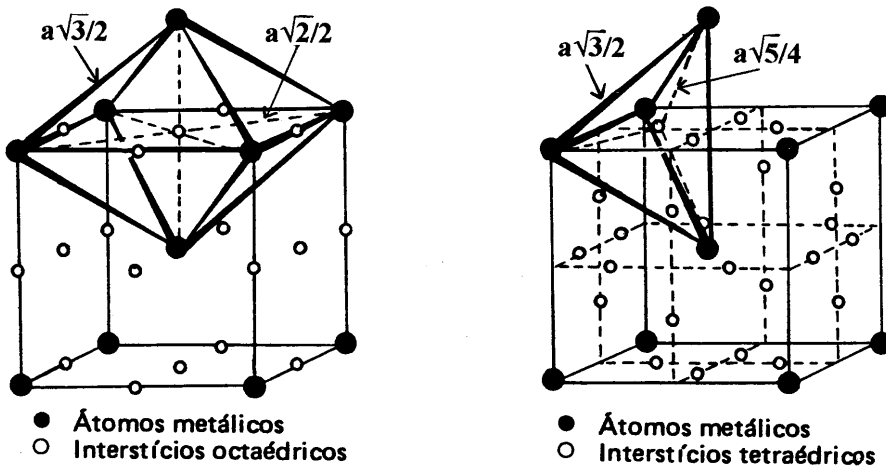


Figura 7.7 — Interstícios na estrutura CCC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

Para os interstícios tetraédricos da estrutura CFC vale a relação: $r/R = 0,223$. Neste caso a maior esfera que cabe nestes interstícios tetraédricos tem raio $0,28 \text{ \AA}$.

A estrutura CCC também apresenta dois tipos de interstícios, conforme ilustra a figura 7.7. Neste caso, os tetraédricos são maiores que os octaédricos.

Na estrutura CCC, a razão entre o raio do interstício tetraédrico (r) e o raio do átomo da rede (R) é $r/R = 0,286$. No caso do ferro, a maior esfera que cabe neste tipo de interstício tem raio $0,36 \text{ \AA}$.

Para os interstícios octaédricos da rede CCC vale a relação $r/R = 0,15$. No caso do ferro, a maior esfera que cabe neste tipo de interstício tem raio $0,19 \text{ \AA}$.

Comparando-se as estruturas CFC e CCC, pode-se notar que embora a estrutura CFC seja mais compacta (maior fator de empacotamento), os seus interstícios são maiores.

A estrutura HC também apresenta interstícios octaédricos e tetraédricos, conforme ilustra a figura 7.8. Como vimos em capítulos anteriores, as estruturas CFC e HC são muito parecidas. Na estrutura HC, à exemplo da estrutura CFC, os interstícios octaédricos são maiores que os tetraédricos.

Os átomos intersticiais causam grande distorção na rede cristalina. Eles causam acentuada expansão no parâmetro de rede. O seu efeito nas propriedades mecânicas é também muito maior que o efeito dos átomos substitucionais, para a mesma concentração.

As soluções sólidas intersticiais são em geral mais diluídas que as soluções sólidas substitucionais. Raramente são encontradas soluções sólidas com mais de 10% (em átomos) de soluto intersticial.

A tabela 7.2 apresenta os principais elementos de liga do ferro. As diferentes solubilidades apresentadas podem ser entendidas com o auxílio das regras de Hume-Rothery.

Tabela 7.2 — Principais elementos de liga do aço (ferro).
As concentrações são dadas em % em peso.

Elemento	Raio atômico (Å)	Estrutura	Peso atômico (g)	Solubilidade máxima (%)		Tipo de Solução Sólida
				em Fe α (CCC)	em Fe γ (CFC)	
Fe	1,26	CCC/CFC	55,85	—	—	Intersticial
C	0,77	C. Diam.	12,01	0,02	2,06	Intersticial
N	0,75	Complexa	14,01	0,1	2,8	Substitucional
Mn	1,26	CFC	54,94	3,5	100	Substitucional
Si	1,11	C. Diam.	28,09	14,5	2,15	Substitucional
Cr	1,27	CCC	52,00	100	12,5	Substitucional
Ni	1,24	CFC	58,71	8,0	100	Substitucional
Mo	1,39	CCC	95,94	37,5	1,6	Substitucional
W	1,39	CCC	183,85	33	3,2	Substitucional
Nb	1,46	CCC	92,91	1,8	1,4	Substitucional
Ti	1,47	HC/CCC	47,90	7,0	0,65	Substitucional
Cu	1,28	CFC	63,54	2,1	8,5	Substitucional

As soluções sólidas e compostos ordenados são relativamente frequentes nas ligas metálicas. Neste caso, os átomos ocupam posições preferenciais no reticulado cristalino. Um exemplo típico é a liga 50% Cu-50% Zn. Esta liga forma uma fase com estrutura CCC, denominada β' , em que os átomos de cobre ocupam a posição central da célula (1/2, 1/2, 1/2) e os átomos de zinco ocupam as posições dos vértices da célula. Outro exemplo é o do composto intermetálico Cu_3Au . Neste caso, a estrutura é CFC. Os átomos de cobre ocupam as posições do centro da face e os átomos de ouro ocupam as posições dos vértices da célula. Conforme já foi mencionado, em geral, as

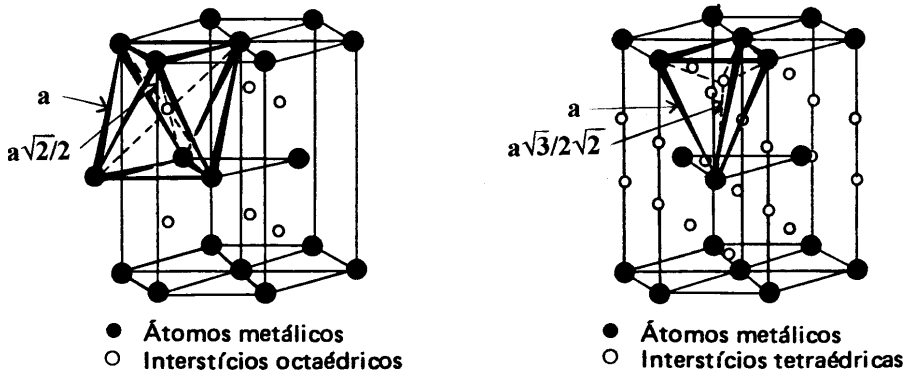


Figura 7.8 — Interstícios na estrutura HC: (a) interstício octaédrico e (b) interstício tetraédrico (segundo C. Barret e T.B. Massalski).

fases ordenadas são estáveis abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica. Acima da temperatura crítica elas se tornam desordenadas, mantendo a cristalinidade.

Defeitos puntiformes em sólidos iônicos

Os compostos iônicos (materiais cerâmicos) podem ser classificados em duas classes: compostos estequiométricos e compostos não estequiométricos ou com estruturas defeituosas. Um exemplo típico de composto estequiométrico é o NaCl. Por outro lado, grande parte dos óxidos não apresenta estequiometria definida. Os tipos de defeitos puntiformes nas duas classes de compostos são ligeiramente diferentes.

Os principais tipos de defeitos puntiformes nos compostos estequiométricos são: lacuna catiônica, lacuna aniônica e cátion em posição intersticial. Estes três tipos de defeito são mostrados na figura 7.9.

No caso de sólidos iônicos, as posições atômicas são ocupadas por íons e a neutralidade elétrica do composto deve ser mantida. Observe como isto ocorre nos chamados *defeitos de Schottky* e *de Frenkel*, na figura 7.10.

Repare que a formação de um defeito de Schottky ou de Frenkel não altera a relação cátion/ânion. Em outras palavras, o material ou composto é

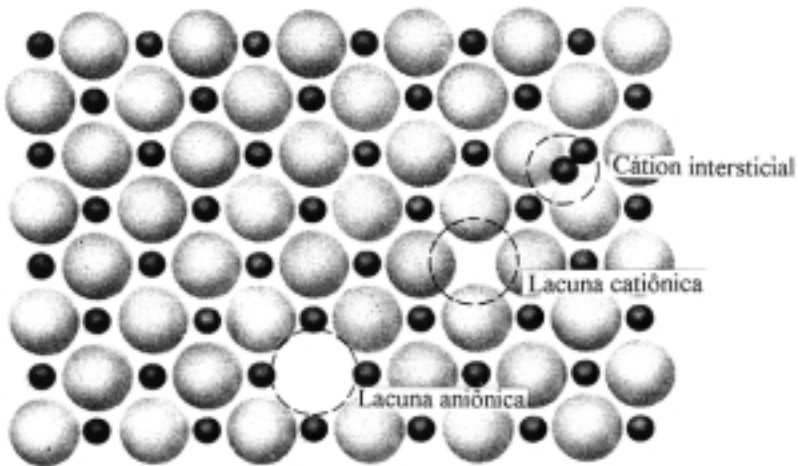


Figura 7.9 — Representação esquemática de lacuna catiônica, lacuna aniônica e cátion em posição intersticial (segundo W.D. Callister, Jr.).

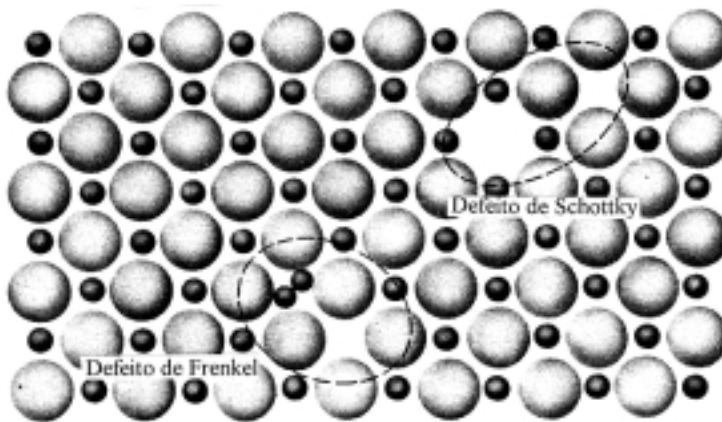


Figura 7.10 — Representação esquemática dos defeitos de Schottky e de Frenkel em um sólido iônico (segundo W.D. Callister, Jr.).

dito ser *estequiométrico*. Em geral, é mais provável que se formem mais defeitos de Schottky do que de Frenkel, pois são poucas as estruturas que apresentam interstícios suficientemente grandes para dissolver cátions sem distorcer consideravelmente a rede.

Os compostos *não estequiométricos* ocorrem em certos materiais cerâmicos que apresentam dois estados de valência. Um exemplo típico é o óxido de ferro denominado wustita ($Fe_{<1}O$). A wustita tem estrutura CFC do tipo NaCl, com os cátions de ferro ocupando as posições do sódio e os ânions de oxigênio ocupando as posições do cloro. Na wustita existe um certo número de íons férricos de acordo com o equilíbrio representado pela reação $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$. A neutralidade elétrica é mantida pela presença de vazios catiônicos (\square). Para cada dois íons Fe^{3+} deve existir um vazio catiônico: $3Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + \square$, conforme mostra a figura 7.11.

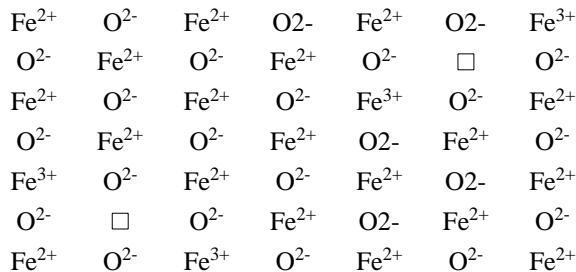


Figura 7.11 — Representação esquemática mostrando a presença de lacunas catiônicas e a manutenção da neutralidade elétrica.

A presença de defeitos (e impurezas) altera muitas propriedades e características do material. No caso wustita são alteradas também as características que dependem da mobilidade atômica (iônica) tais como sinterabilidade, cinética de redução do óxido e outras propriedades, como mostra a tabela 7.3.

Tabela 7.3 — Influência da estequiometria no parâmetro de rede e na densidade da wustita.

Composição	Parâmetro de rede (Å)	Densidade (g/cm ³)
Fe _{0,91} O	4,282	5,613
Fe _{0,92} O	4,285	5,624
Fe _{0,93} O	4,292	5,658
Fe _{0,945} O	4,301	5,728

As impurezas nos sólidos cristalinos iônicos podem formar tanto soluções sólidas intersticiais como soluções sólidas substitucionais, conforme ilustra a figura 7.12. Para que tenha solubilidade apreciável, o átomo estranho, de impureza ou adicionado intencionalmente, deve ser similar em tamanho e em valência ao átomo que está sendo substituído.

Os defeitos e as impurezas modificam bastante as propriedades ópticas dos sólidos iônicos e em particular a cor. Isto será discutido no capítulo referente à propriedades ópticas dos materiais.

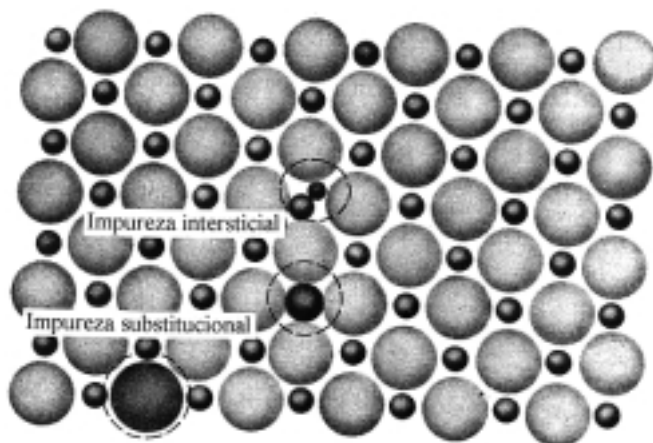


Figura 7.12 — Representação esquemática de impurezas intersticiais e substitucional em sólido iônico (segundo W.D. Callister, Jr.).

Exercícios

1. Calcule a concentração de lacunas (em % de posições da rede) para o alumínio ($H_f = 0,76$ eV) a 600°C , 200°C e 25°C . O valor da constante de Boltzmann é $k = 8,614 \cdot 10^{-5}$ eV/K.
2. Qual a relação entre a concentração de lacunas no alumínio ($H_f = 0,76$ eV) e no cobre ($H_f = 1,2$ eV) a 600°C .
3. Apresente uma curva de ponto de fusão versus energia de formação de lacunas para os metais. Valores recentes de energia de formação de lacunas podem ser obtidos no livro *Diffusion in solids*, Paul G. Shewmon, Second edition, TMS, Warrendale, 1989.
4. Calcule a relação entre o número de lacunas ($H_f = 1,2$ eV) e o número de intersticiais ($H_f = 4$ eV) para o cobre a 1000°C .
5. A estrutura CCC, com fator de empacotamento 0,68, é menos compacta que a estrutura CFC, que tem fator de empacotamento 0,74. No entanto, o carbono tem maior solubilidade na austenita (ferro γ ; CFC) do que na ferrita (ferro α ; CCC). Justifique.
6. O nitrogênio tem maior solubilidade que o carbono na austenita e na ferrita. Justifique.
7. Deduza a razão r/R entre o raio máximo possível dos intersticiais (r) e o raio dos átomos da rede (R) para os interstícios tetraédricos e octaédricos das estruturas CFC, CCC e HC.
8. O Cr, Nb, Mo e W têm maior solubilidade na ferrita do que na austenita. Justifique.
9. A solubilidade do Cr na ferrita é maior que as solubilidades do Nb, Mo ou W na mesma. Justifique.
10. O Mn, Ni e Cu têm maior solubilidade na austenita do que na ferrita. Justifique.
11. As solubilidades do Mn e do Ni são maiores que a solubilidade do Cu na austenita. Justifique.
12. Como você espera que varie a solubilidade com a temperatura no estado sólido?
13. Os seguintes sistemas binários apresentam solubilidade completa (100%): Ag-Au; Ag-Pd; Ag-Pt; Au-Cu; Au-Ni; Au-Pd; Au-Pt; Cu-Ni; Cu-Pd; Cu-Pt; Ni-Pd; Ni-Pt e Pd-Pt. Os seguintes sistemas binários apresentam solubilidade limitada (<100%): Ag-Al; Ag-Cu; Ag-Ni; Ag-Pb; Au-Th; Cu-Pb; Ni-Pb; Pb-

Pd e Pb-Pt. Todos os elementos mencionados têm estrutura CFC. Justifique os comportamentos de solubilidade nos diversos sistemas com auxílio das regras de Hume-Rothery. Retire de uma boa tabela periódica os dados que necessitar.

14. Como você justifica que fases ordenadas em temperaturas baixas se tornem desordenadas em temperaturas mais altas?

15. Justifique a influência da estequiometria no parâmetro de rede e na densidade da wustita (tabela 7.3).

Bibliografia consultada

MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica*, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1982.

CHARLES BARRET & T. B. MASSALSKI; *Structure of metals*, 3rd revised edition, Pergamon Press, Oxford, 1993.

WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering*, Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1994.

Difusão no Estado Sólido

Processos termicamente ativados

Numerosos fenômenos em ciência dos materiais ocorrem mais rapidamente quando a temperatura é aumentada. Em muitos casos, a dependência da velocidade de reação ou transformação (V) segue uma equação do tipo Arrhenius (1859-1927):

$$V = c \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

onde:

V é a velocidade da reação ou transformação;

c é uma constante;

Q é a energia de ativação;

R é a constante dos gases e

T é a temperatura absoluta.

A equação de Arrhenius é uma equação empírica, que descreve a velocidade de uma reação ou transformação em função da temperatura e da barreira de energia que se opõe à reação. A energia de ativação é a altura da barreira de energia que se opõe à ocorrência da reação ou transformação e deve ser vencida (nos processos termicamente ativados) por excitação térmica. A figura 8.1 (a) representa esquematicamente um processo termicamente ativado. Note que o estado 2 é mais estável que o estado 1, ou seja, o estado 2 tem energia mais baixa. Todavia, a passagem do estado 1 para o estado 2 exige que a barreira energética Q seja superada. A figura 8.1 (b) apresenta uma representação gráfica típica da equação de Arrhenius. Por meio da deter-

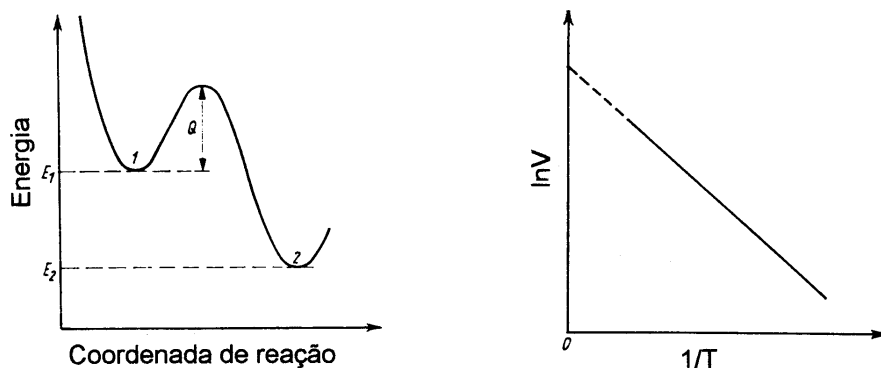


Figura 8.1 — (a) Representação esquemática de um processo termicamente ativado. (b) Apresentação da equação de Arrhenius em escalas convenientes.

minuição da declividade da reta pode-se determinar a energia de ativação do processo.

Quando uma reação ou transformação compreende uma sucessão de etapas, a etapa controladora é a etapa mais lenta.

A difusão no estado sólido, tema deste capítulo, é um exemplo típico de fenômeno termicamente ativado.

Mecanismos de difusão em metais puros e soluções sólidas

Os átomos de um metal puro não estão em repouso. Conforme destaca Corrêa da Silva (Engenheiro Metalurgista, Ex-Professor da EPUSP e um dos principais nomes na área de difusão): “À primeira vista poderia parecer que a mudança de posição de um átomo no reticulado cristalino de um metal sólido devesse ser um fenômeno relativamente pouco freqüente, uma vez que a um corpo sólido se associa geralmente a idéia de rigidez e de ausência de movimento das partículas elementares de que é composto”. A realidade é entretanto bastante diferente. Acima de 0 K, os átomos vibram em torno das suas posições de equilíbrio no reticulado e, além disto, trocam freqüentemente de posição entre si. Este último fenômeno é denominado autodifusão.

Os metais com estruturas cristalinas CFC e HC, próximos dos seus pontos de fusão, vibram com uma frequência, denominada *frequência de Debye*, da ordem de 10^{13} a 10^{14} s⁻¹. Por outro lado, cada átomo muda de posição 100 milhões de vezes em um segundo. Portanto, mesmo próximo do ponto de fusão, os átomos passam a maior parte do tempo oscilando ao redor de suas posições de equilíbrio no cristal.

A figura 8.2 apresenta vários mecanismos possíveis de autodifusão. Um primeiro mecanismo seria a troca de lugar com o átomo vizinho. Uma segunda possibilidade é o mecanismo do anel. Estes dois mecanismos exigem movimento coordenado de átomos e são bastante improváveis de acontecer. Uma terceira possibilidade seria o átomo da rede tentar “passar” entre os átomos da rede, numa espécie de difusão intersticial. Isto também é bastante improvável. O mecanismo mais provável de autodifusão é a troca de lugar com lacunas.

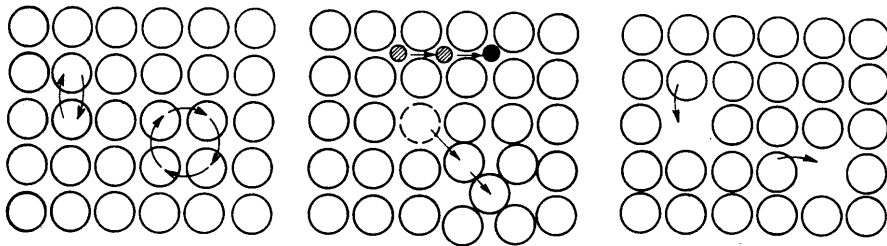


Figura 8.2 — Mecanismos de difusão em um metal.

O mecanismo de troca de lugar com lacunas também parece ser o mais provável para explicar a movimentação atômica nas soluções sólidas substitucionais, conforme ilustra a figura 8.3.

No caso das soluções sólidas intersticiais, a passagem do átomo intersticial entre os átomos da rede é muito mais provável do que nos casos anteriores. Nós veremos posteriormente que a difusão de átomos intersticiais é muito mais rápida que a difusão de átomos substitucionais, para o mesmo metal base. O mecanismo de difusão intersticial é apresentado na figura 8.4.

Além dos mecanismos descritos, existe a possibilidade de difusão ao longo dos defeitos cristalinos tais como: superfície externa do cristal, contornos de grãos e defeitos lineares. A contribuição destes defeitos para o proces-

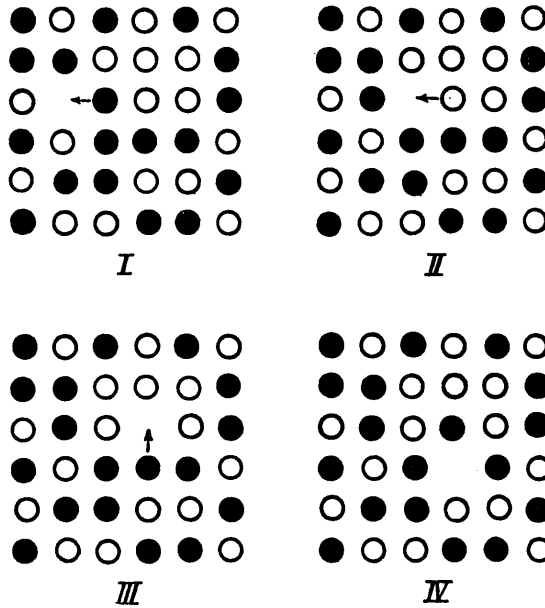


Figura 8.3 — Mecanismo de difusão em uma solução sólida por troca de lugar com lacunas.

so global só é importante em algumas situações, uma vez que eles ocupam um volume relativamente pequeno do cristal. A figura 8.5 representa esquematicamente a difusão na superfície externa, ao longo dos contornos de grãos e no volume (no interior dos grãos).

As equações de difusão

Em 1855, o austríaco Adolf Fick tratou matematicamente a difusão de maneira praticamente definitiva. Este tratamento pode ser resumido na forma de duas *leis de Fick*.

O fluxo (J , em $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) de matéria (M , em kg) que se difunde através de uma unidade de área (A , em m^2) na unidade de tempo (t , em s) é definido como:

$$J = \frac{M}{At}; \text{ ou na forma diferencial como } J = \frac{1}{A} \left(\frac{dM}{dt} \right).$$

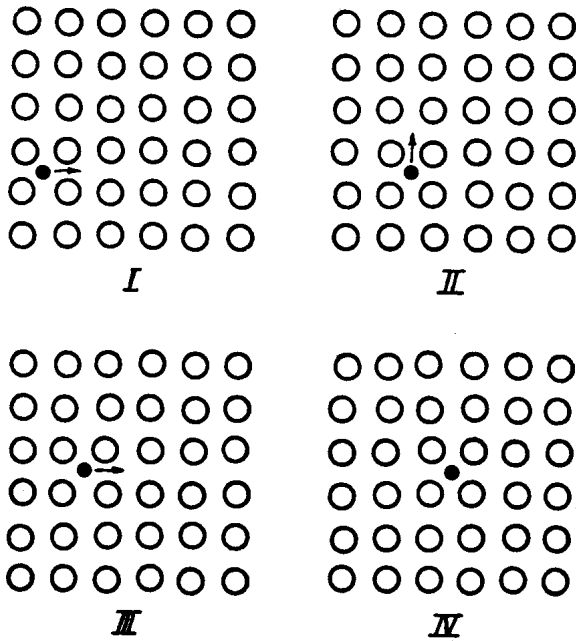


Figura 8.4 — Mecanismo de difusão intersticial.

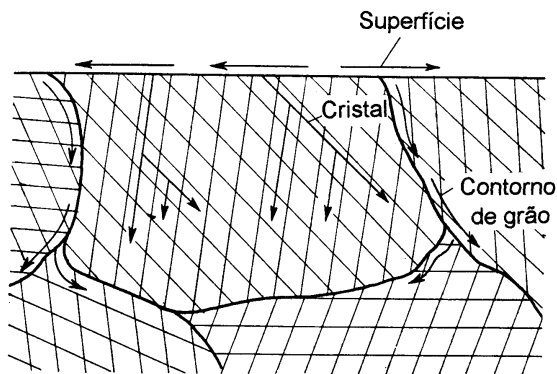


Figura 8.5 — Representação esquemática da difusão no reticulado e ao longo de defeitos.

Esta equação vale para condições estacionárias. Isto é, ela vale para condições em que o gradiente de concentração dentro da placa de área A não se altera com o tempo.

Na figura 8.6 é apresentada uma placa metálica que está sendo atravessada por um gás. Isto pode realmente acontecer. Por exemplo, a purificação do hidrogênio é feita por meio da difusão do mesmo através de uma lâmina de paládio. O paládio (Pd) tem estrutura CFC, raio atômico $1,376 \text{ \AA}$ e é um metal muito caro (4000 US\$/kg). O hidrogênio é um átomo muito pequeno (raio atômico $0,46 \text{ \AA}$) e se difunde relativamente rápido nos metais.

A *primeira lei de Fick* define o fluxo J_x através da placa como sendo:

$$J_x = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

O gradiente de concentração dC/dx é neste caso igual a

$$\frac{C_A - C_B}{X_A - X_B}$$

A constante de proporcionalidade D é denominada *coeficiente de difusão* e sua unidade é m^2/s .

Na maioria dos casos, a difusão não ocorre em condições estacionárias mas sim em condições transitórias. Em outras palavras, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo, conforme ilustra a figura 8.7.

Para as condições da figura 8.7, vale a seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Se considerarmos o coeficiente de difusão D independente da composição, a expressão acima se transforma em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

A equação acima é conhecida como *segunda lei de Fick*.

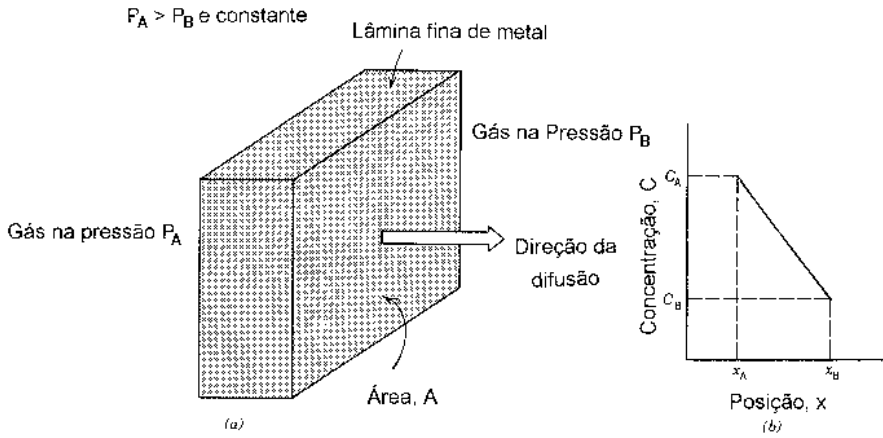


Figura 8.6 — (a) Difusão em estado estacionário através de uma placa. (b) Perfil linear de concentração na placa.

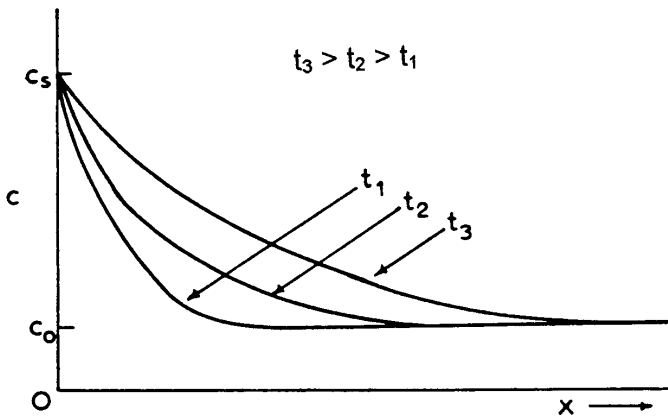


Figura 8.7 — Perfis de concentração para condições transitórias.

Algumas soluções da segunda lei de Fick

Obter soluções para a equação diferencial da segunda lei de Fick significa obter funções que relacionem a composição em função da distância e do tempo para uma dada temperatura. Estas soluções são obtidas a partir da fixação de condições de contorno e do conhecimento do significado físico das condições de contorno fixadas.

Em seguida, discutiremos uma solução importante da segunda lei de Fick: o caso de *difusão em um sólido semi-infinito*. Neste caso, uma segunda espécie se difundirá em um sólido e a concentração desta segunda espécie na interface (C_s) será mantida constante. Este é o caso, por exemplo, de cementação (aumento do teor de carbono) de uma camada superficial de uma peça de aço (por exemplo, uma engrenagem) para torná-la mais dura e resistente ao desgaste. Uma maneira de manter a concentração da espécie que vai se difundir (carbono, no caso da cementação) aproximadamente constante na interface é manter a pressão parcial do gás cementante constante. As seguintes condições de contorno ou hipóteses devem ser assumidas neste caso:

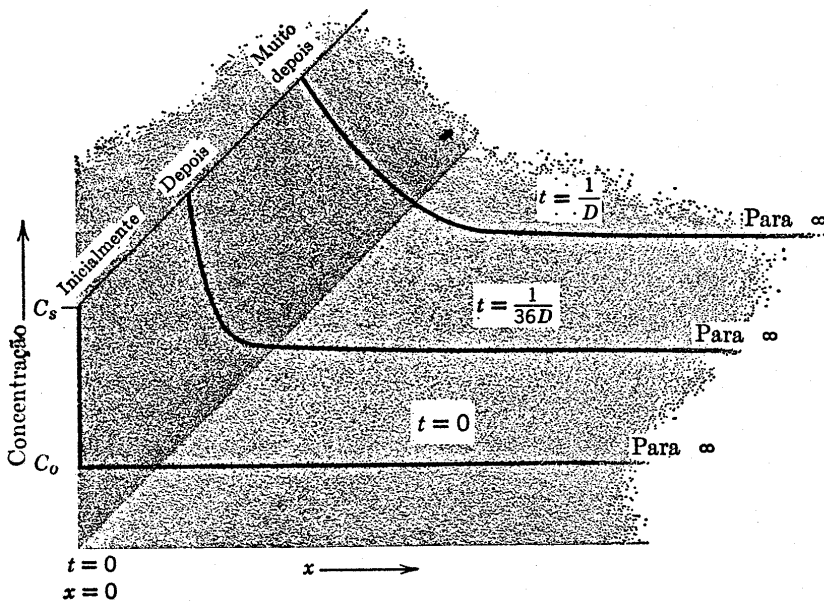


Figura 8.8 — Condições de contorno para difusão em um sólido semi-infinito (segundo J.H. Brophy, R.M. Rose e J. Wulf).

1. Para $t = 0$, $C = C_0$ para $\infty \geq x \geq 0$;
2. Para $t > 0$, $C = C_S$ na posição $x = 0$ e $C = C_0$ para $x = \diamond$.

Estas condições de contorno estão representadas na figura 8.8.

A aplicação das condições de contornos mencionadas leva à seguinte solução:

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

onde $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ é a *integral normalizada de probabilidade* ou *função de erro de Gauss*.

A função de erro de Gauss é definida como:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

onde $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ é a variável z .

Quando C_0 e C_S são conhecidos e além disto o coeficiente de difusão D , que é função da temperatura, também é conhecido, C_x deve ser uma função de $x\sqrt{Dt}$. Por exemplo, se desejarmos dobrar a espessura da camada cementada, o tempo deve ser 4 vezes maior.

Os valores da função de erro de Gauss são tabelados e podem ser facilmente encontrados (vide tabela 8.1).

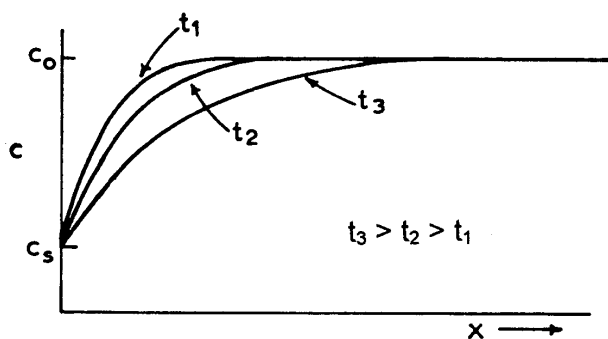
Uma situação freqüente e muito importante em ciência dos materiais é aquela em que uma liga metálica tem sua região superficial empobrecida em um elemento de liga durante o recozimento em altas temperaturas. Um exemplo clássico é a descarbonetação da superfície de peças de aço. Outro exemplo é a dezincificação (perda de zinco) dos latões. Nestes casos, a solução da segunda lei de Fick é muito parecida com a solução discutida acima. A figura 8.9 apresenta os perfis de concentração correspondentes.

Repare que, também neste caso a concentração na interface é mantida constante. A solução é dada abaixo:

$$(C_x - C_S) = (C_0 - C_S) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Tabela 8.1 — Tabulação da função de erro de Gauss.

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0	0	0,85	0,7707
0,025	0,0282	0,90	0,7969
0,05	0,0564	0,95	0,8209
0,10	0,1125	1,0	0,8427
0,15	0,1680	1,1	0,8802
0,20	0,2227	1,2	0,9103
0,25	0,2763	1,3	0,9340
0,30	0,3286	1,4	0,9523
0,35	0,3794	1,5	0,9661
0,40	0,4284	1,6	0,9763
0,45	0,4755	1,7	0,9838
0,50	0,5205	1,8	0,9891
0,55	0,5633	1,9	0,9928
0,60	0,6039	2,0	0,9953
0,65	0,6420	2,2	0,9981
0,70	0,6778	2,4	0,9993
0,75	0,7112	2,6	0,9998
0,80	0,7421	2,8	0,9999

**Figura 8.9** — Variação da concentração com a distância na descarbonetação.

Uma terceira solução para a segunda lei de Fick é a chamada *solução para um filme fino*. Suponha uma barra longa de um metal puro e que na sua secção reta foi depositado um filme fino de espessura b . Este filme contém uma concentração C_0 do soluto que vai se difundir na barra. O produto bC_0 pode ser substituído pela quantidade total de átomos do soluto que vai se difundir. Agora, imagine que uma outra barra do mesmo metal puro e com a mesma secção é unida à barra que contém o filme na sua extremidade. Desta maneira, fizemos um “sanduíche” com o filme. O soluto vai se difundir nas duas barras. Esta experiência está esquematizada na figura 8.10.

Suponha que a origem seja fixada no filme. A concentração de soluto em função da posição x e do tempo t é dada pela fórmula:

$$C(x,t) = \frac{bC_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

No exemplo acima, o filme poderia ser do mesmo metal das barras. Neste caso, o filme poderia ser de um isótopo do metal da barra. Desta maneira, ele poderia ser detectado pela sua radioatividade. Este tipo de experimento é muito utilizado para se determinar coeficientes de difusão e é

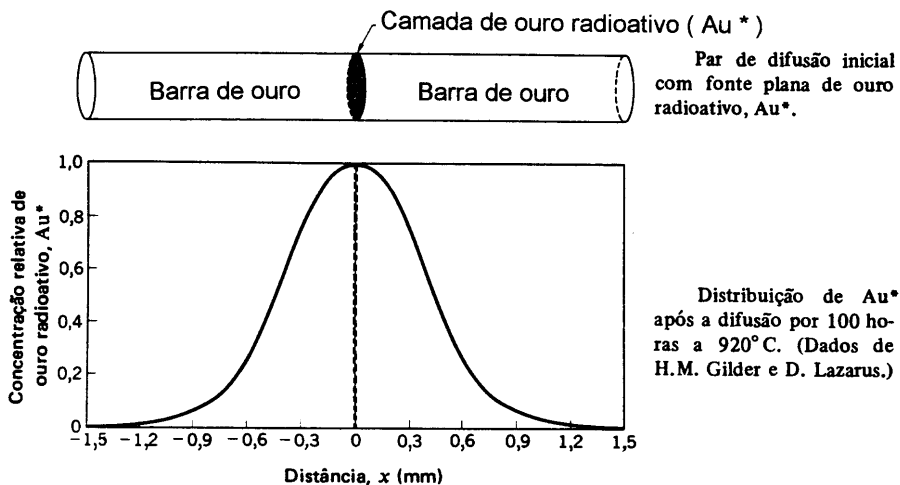


Figura 8.10 — Ilustração esquemática do princípio de difusão de traçadores radioativos (segundo A.G. Guy).

denominado *método do traçador radioativo*. Além disto, a solução anterior tem bastante aplicação em metalurgia. Por exemplo, após solidificação, as ligas metálicas apresentam heterogeneidades de composição, denominadas segregação. Estas segregações são indesejáveis e devem ser diminuídas por difusão em um tratamento térmico denominado de homogeneização. Os tempos e temperaturas necessários podem ser estimados com o auxílio da solução do filme fino.

O coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão ou difusividade D da maioria dos materiais obedece a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

onde

D_0 é o fator pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s);

Q é a energia de ativação para difusão (J/mol ; cal/mol ou eV/átomo);

R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol K}$; $1,987 \text{ cal/mol K}$ ou $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$) e

T é a temperatura absoluta (K).

Próximo do ponto de fusão, a maioria dos metais com estrutura CFC ou HC apresenta coeficiente de autodifusão por volta de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. A tabela 8.2 apresenta coeficientes de autodifusão para alguns metais. De uma maneira geral, a difusão nas estruturas mais compactas como a CFC e a HC é mais lenta que a difusão nas estruturas menos compactas como a CCC. Além disto, a difusão de átomos intersticiais é muito mais rápida do que a difusão de átomos substitucionais.

É interessante observar que em alguns metais não cúbicos, o coeficiente de difusão perpendicular ao eixo c (D_{\perp}) é diferente do coeficiente de difusão paralelo ao eixo c ($D_{//}$). Em outras palavras, em metais não cúbicos a difusividade não é isotrópica, conforme ilustra a tabela 8.3.

Tabela 8.2 — Coeficientes de difusão de alguns sistemas.

Elemento que se difunde	Reticulado base	D_0 cm ² /s	Q kJ/mol	$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$	
				20 °C cm ² /s	800 °C cm ² /s
H	α -Fe	0,002	12,14	10^{-5}	10^{-3}
H	γ -Fe	0,0067		10^{-10}	10^{-4}
C	α -Fe	0,0079	75,78	10^{-17}	10^{-5}
C	γ -Fe	0,21	141,52	10^{-27}	10^{-8}
Fe	α -Fe	5,8	250,0	10^{-46}	10^{-12}
Fe	γ -Fe	0,58	284,30	10^{-53}	10^{-14}
Ni	Cu	0,001	148,64	—	—
Cu	Ni	$65 \cdot 10^{-6}$	124,77	—	—
W	W		594,55		

Tabela 8.3 — Anisotropia da difusividade em metais não cúbicos (vide texto)

Metal	Estrut.	$D_{0\parallel}$ cm ² /s	$D_{0\perp}$ cm ² /s	Q_{\parallel} kJ/mol	Q_{\perp} kJ/mol	D_{\perp}/D_{\parallel} $T = 0,8 T_m$
Be	hc	0,52	0,68	157	171	0,31
Cd	hc	0,18	0,12	82,0	78,1	1,8
α -Hf	hc	0,28	0,86	349	370	0,87
Mg	hc	1,5	1,0	136	135	0,78
Ti	hc	0,4	0,4	95,5	95,8	0,92
Sb	hex.	0,1	56	149	201	0,098
Sn	tcc	10,7	7,7	105	107	0,40
Zn	hc	0,18	0,13	96,4	91,6	2,05

O coeficiente de difusão no reticulado, também denominado coeficiente de difusão no volume, é menor que o coeficiente de difusão ao longo de contornos de grãos, que por sua vez, é menor que o coeficiente de difusão na superfície externa do cristal. Este comportamento é apresentado na figura 8.11, para a difusão do tório no tungstênio. O fato da difusividade ao longo de defeitos cristalinos ser maior que a difusividade na rede é explicada em termos da maior disponibilidade de espaço para a movimentação atômica nas vizinhanças dos defeitos. As energias de ativação para difusão no volume, nos contornos de grãos e na superfície externa estão geralmente na proporção 4:3:2 ou na proporção 4:2:1. Normalmente, a difusão ao longo de defeitos cristalinos só é significativa em situações em que a difusão no volume é muito lenta. Isto pode ocorrer em temperaturas mais baixas, quando a difusão no volume é desprezível.

O coeficiente de difusão depende também da composição da liga. Por exemplo, suponha uma liga cobre-níquel (os dois elementos formam soluções sólidas para qualquer concentração). O coeficiente de difusão do cobre na liga ou do níquel na liga depende da composição da liga.

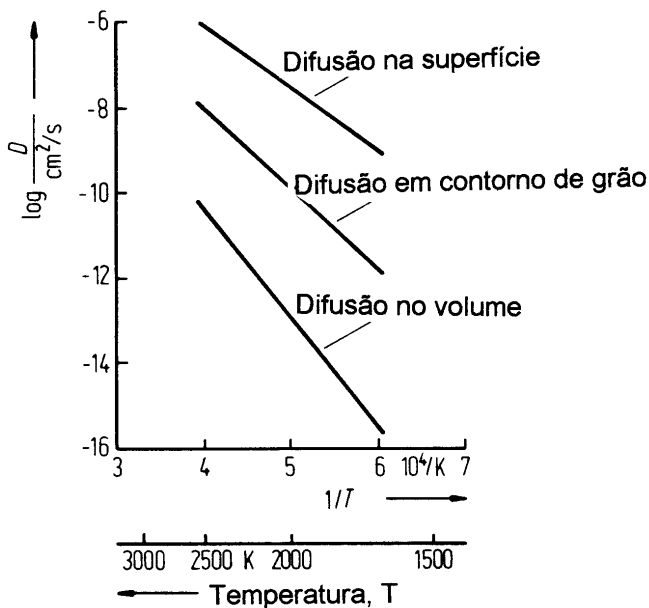


Figura 8.11 — Coeficientes de difusão do tório no tungstênio.

O efeito Kirkendall

Em 1947, nos EUA, os pesquisadores A. D. Smigelskas e E. O. Kirkendall realizaram uma experiência muito interessante. Eles prepararam um *par de difusão* conforme ilustra a figura 8.12.

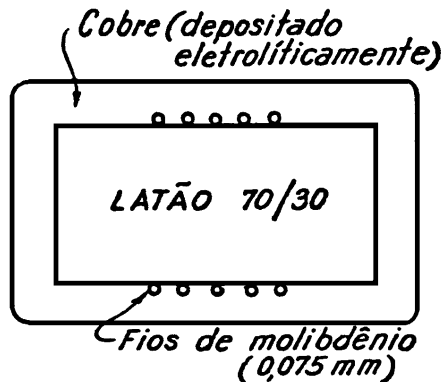


Figura 8.12 — Seção do par de difusão usado por Smigelskas e Kirkendall.

Sobre uma barra de latão, eles depositaram cobre eletrolítico (cobre puro). Para marcar a posição inicial da interface latão/cobre eles utilizaram fios (inertes) muito finos de molibdênio. Em seguida, eles colocaram o par de difusão em um forno a 834°C , permitindo que a difusão ocorresse por dezenas de horas. Ao retirar o par do forno e medir, com auxílio de um microscópio óptico, a distância entre os marcadores da face superior e os da face inferior, eles constataram que as duas haviam se aproximado! Esta aproximação era tanto maior, quanto mais longo era o tempo que o par permanecia no forno. A explicação para isto, é que os átomos de zinco se difundem (por troca de lugar com lacunas) no cobre muito mais rapidamente que os átomos de cobre. Em outras palavras, os átomos de zinco do latão estão deixando a barra de latão mais rápido e em maior quantidade do que átomos de cobre da camada externa estão penetrando no latão. Por esta razão, o latão se “encolhe”. Este experimento, além de provar que o mecanismo de difusão predominante é o de troca de lugar com lacunas, revolucionou as idéias que se tinha na época sobre difusão e mostrou que o fenômeno era mais complexo do que se imaginava, conforme palavras de Corrêa da Silva, que viveu e

participou ativamente das pesquisas sobre difusão nesta época. (Leia mais sobre o efeito Kirkendall no *Transactions A.I.M.E.*, vol. 171, p. 130, 1947).

Vamos detalhar um pouco mais este assunto utilizando um par de difusão ouro/níquel, conforme ilustra a figura 8.13.

Após recozimento a 900°C, o níquel se difunde no ouro e o ouro se difunde no níquel, estabelecendo o perfil de concentração mostrado na figura. O ouro se difunde no níquel mais rapidamente que o níquel no ouro. Isto causa um deslocamento relativo dos marcadores. A interface dos marcadores é chamada interface de Kirkendall. Uma outra interface é a de Matano, em homenagem ao pesquisador japonês C. Matano (*Proceedings of the Physical and Mathematical Society of Japan*, vol. 15, p. 405, 1933). A interface de Matano é definida no diagrama concentração versus distância e ela se localiza na posição em que as áreas A_1 e A_2 são iguais. Do exposto pode-se concluir que existe um coeficiente de difusão do níquel no ouro (D_{Ni}) e um coeficiente de difusão do ouro no níquel (D_{Au}). É possível definir um coeficiente de difusão clássico ou da liga ou ainda coeficiente de interdifusão (D) em função dos coeficientes de difusão intrínsecos como sendo:

$$D = X_{Au} D_{Ni} + X_{Ni} D_{Au}$$

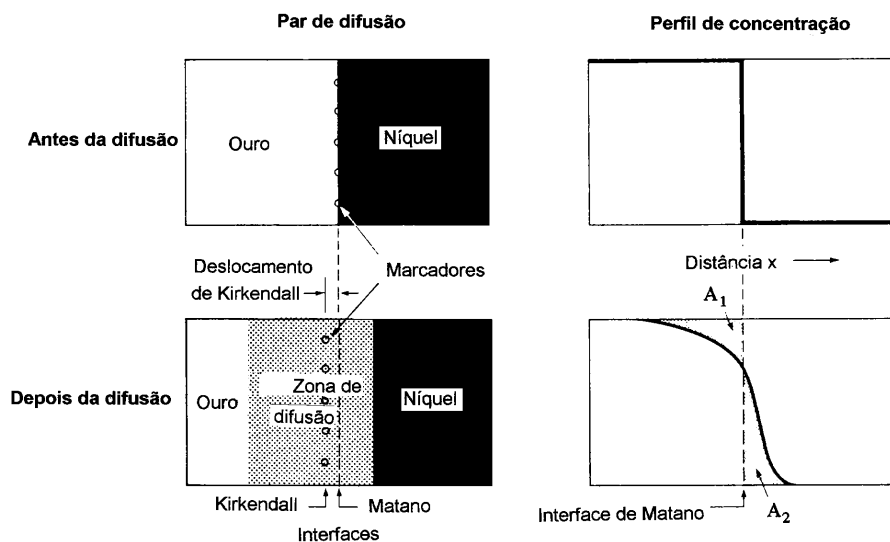


Figura 8.13 — Ilustração do efeito Kirkendall para um par de difusão Au/Ni (segundo W.D. Callister, Jr.).

onde

X_{Ni} é a fração molar de níquel e

X_{Au} é a fração molar de ouro.

A equação anterior é conhecida como equação de Darken, em homenagem ao pesquisador americano L. Darken, que a propôs em 1948.

Finalmente, é interessante mencionar que quando um dos coeficientes de difusão é muito maior que o outro, aparecem vazios (devido ao acúmulo de lacunas) em um dos lados do par de difusão. Estes pequenos vazios são denominados *porosidade de Kirkendall*.

Difusão em não metais

A difusão em sólidos cerâmicos também ocorre. Por exemplo, a permeação de vidros pelo gás hélio é bastante conhecida.

A difusão nos compostos estequiométricos, como o NaCl, apresenta algumas complicações adicionais, em comparação com os metais e ligas. Por exemplo, se a difusão ocorre pela troca de posição entre um cátion de sódio e um ânion de cloro, os dois íons ficarão circundados por íons de mesmo sinal. Isto aumenta consideravelmente a energia eletrostática local e este tipo de difusão na realidade não ocorre. Para que a difusão ocorra em um sólido iônico estequiométrico e a neutralidade elétrica seja mantida, dois tipos de defeitos de sinais opostos devem ser criados. Por exemplo, se uma lacuna aniônica e uma lacuna catiônica são criadas simultaneamente, a neutralidade elétrica é preservada e a difusão é facilitada.

Nos compostos iônicos não estequiométricos tais como óxidos semicondutores (exemplos CoO, NiO, TiO₂, Nb₂O₅, FeO e Fe₃O₄), a concentração de defeitos está relacionada com estequiometria e com a difusividade. A tabela 8.4 apresenta coeficientes de difusão (ou difusividades) para alguns cristais não metálicos.

A difusão em polímeros pode ser dividida em duas grandes classes. A primeira envolve somente moléculas da cadeia longa ou macromolécula. Esta classe de difusão é que é responsável pelas transformações estruturais que ocorrem durante a cristalização, o recozimento e a trefilação de fibras. A segunda classe de difusão é a difusão de uma pequena molécula em um polímero. Esta classe é denominada *difusão penetrante*. Este é, por exemplo, o caso da permeação de um polímero por um penetrante gasoso. Neste caso,

Tabela 8.4 — Difusividades em alguns cristais não metálicos.

Íon que se difunde	Cristal em que a difusão ocorre	D_0 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Q J mol^{-1}
Ag^+	$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	38×10^{-9}	19.100
Cu^+	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	12×10^{-9}	13.300
Ag^+	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Te}$	$2,4 \times 10^{-4}$	87.300
Cu^+	$\alpha\text{-AgI}$	16×10^{-9}	9.420
Li^+	$\alpha\text{-AgI}$	50×10^{-9}	19.100
Se^{--}	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	17×10^{-9}	83.850
Pb^{++}	PbCl_2	$7,8 \times 10^{-4}$	150.000
Pb^{++}	PbI_2	$10,6 \times 10^{-4}$	126.000
O^{--}	Fe_2O_3	1×10^{-7}	611.000
Fe^{+++}	Fe_2O_3	4×10^{-1}	469.000
Co^{++}	CoO	$2,15 \times 10^{-7}$	144.000
Ni^{++}	NiO	$1,83 \times 10^{-7}$	192.000
O^{--}	NiO	$1,0 \times 10^{-9}$	226.000
Cr^{+++}	Cr_2O_3	$1,37 \times 10^{-5}$	256.000

a estrutura do polímero praticamente não é afetada e as moléculas do gás se difundem de acordo com as leis de Fick e com um valor constante de coeficiente de difusão.

Difusão em líquidos

A disponibilidade de dados experimentais sobre difusão no estado líquido é muito pequena. Existem pelo menos duas razões para isto: a falta de conhecimento da estrutura dos líquidos e a ocorrência de convecção natural dificulta a determinação dos coeficientes de difusão. Por outro lado, é esperado que a difusão no estado líquido seja algumas ordens de grandeza mais rápida que no estado sólido.

Os coeficientes de difusão nos líquidos também são habitualmente apresentados na forma de uma equação de Arrhenius. A despeito das diferen-

ças entre os vários líquidos metálicos, seus coeficientes de difusão (D) apresentam valores numa faixa relativamente estreita: de 10^{-8} até 10^{-9} m^2/s . As energias de ativação para difusão (Q) apresentam valores na faixa de 4 até 16 kJ/mol . Em solventes aquosos e orgânicos apresentam coeficiente de difusão da ordem de 10^{-9} m^2/s .

Difusão em gases

A difusão nos gases é ainda mais rápida que a difusão nos líquidos. Os coeficientes de difusão nos gases estão geralmente na faixa entre 10^{-5} e 10^{-3} m^2/s .

Com base na teoria cinética dos gases é possível deduzir expressões para o coeficiente de difusão. Por exemplo, para a autodifusão de átomos esféricos em um gás A puro pode-se deduzir a expressão:

$$D_{AA} = \frac{2}{3} \left[\frac{k^3}{\pi^3 m_A} \right]^{1/2} \left[\frac{T^{3/2}}{P d^2} \right]$$

onde:

k é a constante de Boltzmann;

d é o diâmetro molecular;

m_A é a massa molecular de A;

P é a pressão e

T é a temperatura.

Expressão similar pode ser deduzida com auxílio da teoria cinética dos gases para a interdifusão de espécies esféricas A e B, com tamanhos diferentes.

Exercícios

1. Uma barra de cobre foi endurecida por deformação a frio (encruamento). O tempo necessário (em segundos) para se amaciar de 50% o cobre deformado (com o grau de encruamento empregado) é dado por:

$$t = 10^{-12} \exp\left(\frac{30000}{RT}\right); R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Pergunta-se:

- Quanto tempo o cobre levará para se amaciar de 50% a 1000°C?
- Se o cobre for deixado na temperatura ambiente, quanto tempo será necessário para ele amolecer de 50%?

2. O tempo que decorre antes que se obtenha qualquer evidência da reação $A \rightarrow B$ foi determinado em função da temperatura:

Tempo	Temperatura (°C)
77 minutos e 50 segundos	327
13,8 segundos	427
0,316 segundo	527
1 milissegundo	727

Pergunta-se:

- Qual é a energia de ativação desta reação?
- Em que temperatura a reação começa após 1 minuto?

3. A purificação do hidrogênio é feita por meio da difusão através de uma lâmina de paládio. Considere uma lâmina de 5 mm de espessura com área de 0,2 m² a 500°C. Considere o coeficiente de difusão do hidrogênio no paládio a 500°C como sendo 10⁻⁸ m²/s. As concentrações de hidrogênio nos dois lados da lâmina são respectivamente: 2,4 e 0,6 kg/m³. Considere que o estado estacionário foi atingido e calcule a quantidade de hidrogênio que passa pela placa em 1 hora.

4. Os coeficientes de difusão do cobre no alumínio a 500 e a 600°C são 4,8 10⁻¹⁴ e 5,3 10⁻¹³ m²/s, respectivamente. Determine o tempo aproximado que produza a 500°C o mesmo resultado de difusão (em termos de concentra-

ção de cobre em algum ponto dentro do alumínio) que um tratamento térmico de 10 horas a 600°C.

5. Determine o tempo necessário para que um aço contendo 0,2% em peso de carbono tenha, numa posição 2 mm abaixo da superfície, um teor de carbono de 0,45%. Durante o tratamento de cementação realizado a 1000°C, o teor de carbono na superfície foi mantido em 1,3%. O coeficiente de difusão do carbono na austenita deste aço é dado pela expressão:

$$D = 10^{-5} \exp\left(\frac{-32400}{RT}\right) ; \text{ (m}^2/\text{s) ; } R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

6. Se um aço contendo 0,9% em peso de carbono for mantido 10 horas a 950°C em uma atmosfera descarbonetante que mantém a concentração de carbono da superfície no valor 0,1%, a que profundidade o teor de carbono será 0,8%? Use o coeficiente de difusão do carbono do problema anterior.

7. Considere um par de difusão constituído de cobre puro e de uma liga cobre-níquel. O par é aquecido a 1000°C por 30 dias. A concentração de níquel no cobre em uma posição distante 0,50 mm da interface inicial com a liga é 10,0% em peso. Determine a composição original da liga. O coeficiente de difusão do níquel no cobre em m²/s é dado pela expressão:

$$D = 2,7 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-236000}{RT}\right) ; R = 8,31 \text{ J/mol K}$$

8. Um par de difusão é preparado utilizando-se dois metais puros *A* e *B*. O par é aquecido a 800°C por 20 horas. A concentração de *B* em *A* em uma posição distante 5,0 mm da interface dentro do metal *A* é 2,5% em peso. Se outro par de difusão idêntico for aquecido a 1000°C por 20 horas, calcule a posição que a composição será 2,5% em peso de *B*. O coeficiente de difusão de *B* em *A* é dado pela expressão abaixo:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-125000}{RT}\right) ; \text{ (m}^2/\text{s) ; } R = 8,31 \text{ J/mol K}$$

9. Os coeficientes de difusão do carbono na ferrita (α) e na austenita (γ) são dados por:

$$D_{\alpha} = 0,0079 \exp\left(\frac{-18100}{RT}\right) ; (\text{cm}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

$$D_{\gamma} = 0,21 \exp\left(\frac{-33800}{RT}\right) ; (\text{cm}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Compare a difusão do carbono na ferrita a 700°C com a difusão do carbono na austenita a 750°C . Justifique os valores obtidos.

10. São dados os coeficientes de autodifusão do:

Ferro alfa: $D = 2 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-57500}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$

Ferro gama: $D = 5 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-67900}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$

Cobre: $D = 7,8 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-50400}{RT}\right) ; (\text{m}^2/\text{s}) ; R = 1,987 \text{ cal/mol K}$

Calcule, responda e justifique fisicamente:

- a) a difusividade dos átomos de ferro é maior a 850 ou a 950°C ?
- b) a difusividade dos átomos de cobre é maior a 850 ou a 950°C ?
- c) a difusividade a 950°C é maior no cobre ou no ferro?

(Lembre-se que a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do ferro é 910°C).

Bibliografia consultada

- PAUL G. SHEWMON; *Diffusion in solids*, second edition, TMS, Warrendale, USA, 1989.
- D. R. POIRIER & G. H. GEIGER; *Transport phenomena in materials processing*, TMS, Warrendale, USA, 1994.
- LUIZ COELHO CORRÊA DA SILVA; *Princípios básicos de metalurgia*, Ponto 20: Difusão, ABM, 1966.
- LUIZ COELHO CORRÊA DA SILVA; *Generalidades sobre o fenômeno de difusão*, Boletim da Associação Brasileira de Metais (ABM), N^o 28, vol. 8, p. 235-250, 1952.
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; *Materials science and engineering (Chapter 5: Diffusion)*, Third edition, John Wiley, New York, 1994.
- A. G. GUY; *Ciência dos materiais* (Tradução: José Roberto Gonçalves da Silva), LTC/EDUSP, São Paulo, 1980.
- JERE H. BROPHY; ROBERT M. ROSE & JOHN WULFF; *Ciência dos materiais 2: propriedades termodinâmicas* (tradução: Juarez Távora Veado), Capítulo 4 (Velocidades das reações) e Capítulo 5 (Difusão), Livros técnicos e científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 1972.

Defeitos de Linha (Discordâncias)

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.

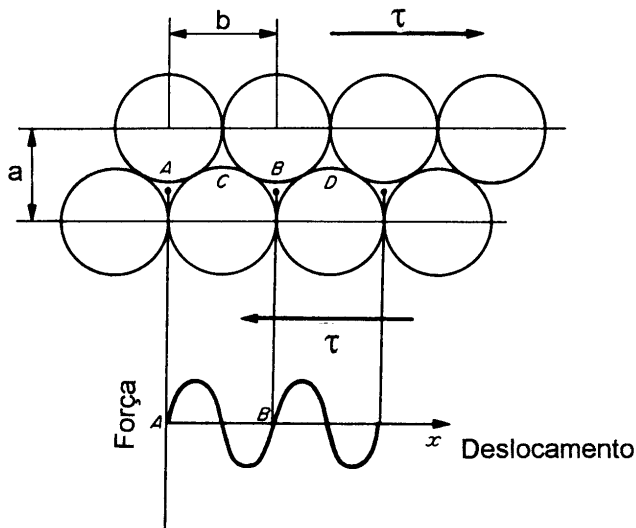


Figura 9.1 — Deformação plástica de um cristal perfeito.

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.

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 contém 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.

O conceito de *discordância em hélice*, que será apresentado no próximo item, foi introduzido por J. M. Burgers somente em 1939, junto com os conceitos de vetor e circuito, hoje conhecidos como vetor de Burgers e circuito de Burgers.

A discordância é a fronteira entre a parte do cristal que deslizou ou escorregou e a parte que ainda não escorregou, conforme ilustra a figura 9.2. Ela não pode terminar no interior do cristal.

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. A movimentação atômica ao redor de uma discordância em cunha em movimento é mostrada na figura 9.3.

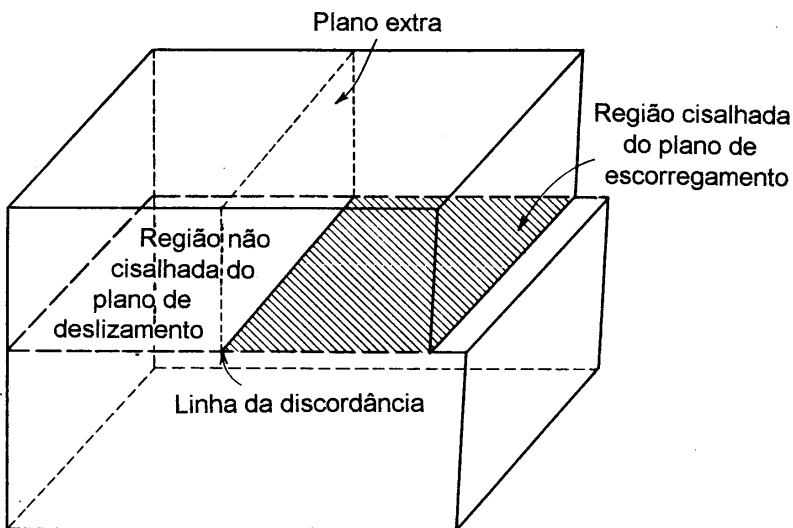


Figura 9.2 — Vista tridimensional de um cristal contendo uma discordância em cunha.

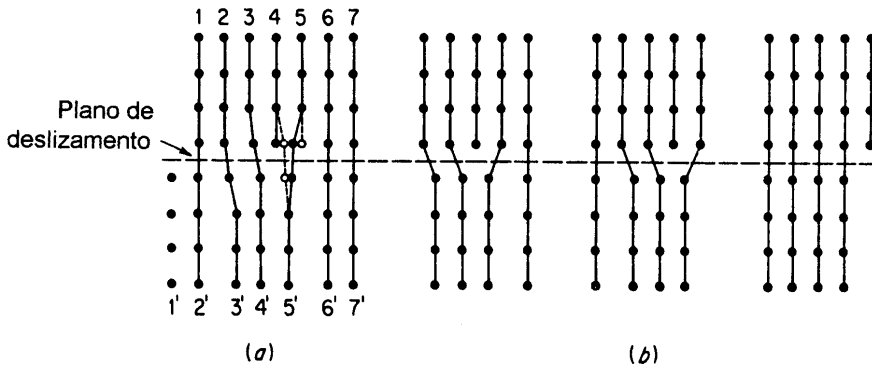


Figura 9.3 — (a) Movimentos atômicos perto da discordância em cunha, durante a deformação. (b) Movimentação da discordância.

Intuitivamente, é evidente que a deformação plástica causada pela movimentação de uma discordância exige uma tensão muito menor que a necessária para movimentar um plano de átomos como um todo. É muito freqüente fazer-se a analogia do tapete ou da lagarta (vide figura 9.4) para justificar o movimento facilitado pela presença de discordâncias.

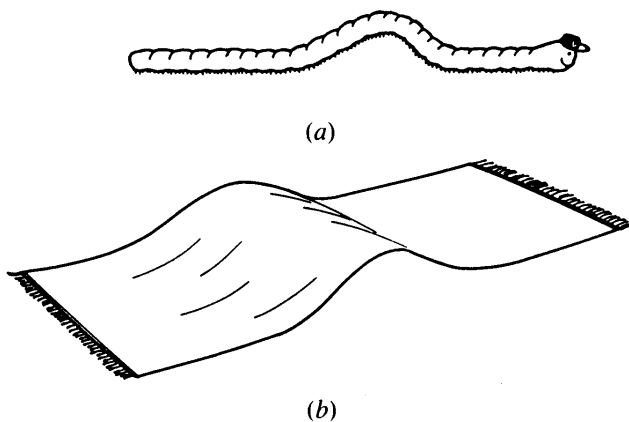


Figura 9.4 — Analogia do movimento de discordâncias com o movimento de (a) uma lagarta e (b) um tapete.

O cálculo da tensão necessária para movimentar uma discordância foi feito, pela primeira vez, por R. E. Peierls em 1940 e seus cálculos foram corrigidos e refinados por F. R. N. Nabarro, em 1947. A chamada força (tensão) de Peierls-Nabarro é dada pela fórmula:

$$\tau_{PN} = \frac{2G}{1 - \nu} \exp \left[-\frac{2\pi a}{b(1 - \nu)} \right]$$

onde

ν é uma constante elástica do material, denominada módulo ou razão de Poisson.

Tomando-se o valor de $\nu = 0,291$ e supondo-se $a = b$, obtém-se para o ferro puro, com auxílio da expressão acima, $\tau_{PN} = 32,2 \text{ N/mm}^2$. Este valor está bem mais próximo do valor medido (10 N/mm^2) que o valor obtido utilizando-se a expressão de Frenkel (12836 N/mm^2).

Nas décadas de 1930, 1940 e 1950, a teoria de discordâncias foi desenvolvida de uma maneira quase completa. Deve-se mencionar que praticamente toda teoria de discordâncias foi desenvolvida sem que os cientistas pudessem observá-las diretamente. Isto só foi possível com o advento da microscopia eletrônica de transmissão. Em 1949, R. D. Heidenreich observou pela primeira vez, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, discordâncias e arranjos de discordâncias (contornos de subgrãos) em lâminas finas de alumínio. Nas décadas de 1950 e 1960, as principais previsões da teoria de discordâncias foram confirmadas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão.

Se a deformação plástica é enormemente facilitada por meio da movimentação de discordâncias, duas possibilidades decorrem imediatamente para aumentar a resistência mecânica de um material:

- reduzir drasticamente a densidade de discordâncias do material, se possível eliminando-as e
- dificultar o movimento das discordâncias.

As duas possibilidades foram concretizadas experimentalmente. A primeira alternativa foi concretizada pela obtenção de cristais filamentosos, denominados “whiskers”. O número de discordâncias nestes cristais é muito baixo, sendo que, em alguns casos, elas estão praticamente ausentes. Em 1952, Herring e Galt, pesquisadores do Bell Telephone Laboratories dos EUA, determinaram a resistência mecânica de whiskers de estanho. O valor

medido era muito próximo do valor previsto pela teoria de Frenkel. Estes cristais têm, conforme esperado, resistência mecânica muito alta. Por exemplo, já foram obtidos whiskers de ferro com orientação [111] e com limite de escoamento por volta de 12000 N/mm^2 . Para ter resistência mecânica muito maior que os materiais convencionais, estes whiskers devem ter diâmetro menor que $10 \mu\text{m}$. O comprimento máximo dos whiskers também é bastante limitado. Estas restrições dificultam extraordinariamente a utilização dos whiskers como material estrutural.

Para concretizar a segunda alternativa e dificultar o movimento das discordâncias, vários tipos de obstáculos podem ser utilizados, muitas vezes simultaneamente. Esta área da ciência dos materiais é denominada mecanismos de aumento de resistência mecânica ou simplesmente *mecanismos de endurecimento*. Os seguintes obstáculos ou mecanismos de endurecimento são mais utilizados:

- outras discordâncias (endurecimento por deformação ou encruamento);
- átomos de soluto (endurecimento por solução sólida);
- precipitados coerentes com a matriz (endurecimento por precipitação);
- partículas incoerentes com a matriz (endurecimento por dispersão) e
- contornos de grão e de subgrão (endurecimento por refino de grão).

Estes mecanismos serão discutidos detalhadamente em capítulo posterior.

A segunda alternativa de se obter materiais de altíssima resistência é o projeto de ligas (“alloy design”) e de tratamentos termomecânicos combinando de maneira otimizada os diversos mecanismos de endurecimento mencionados. Por este caminho foram desenvolvidas ligas à base de ferro, por exemplo os aços “maraging”, com limite de escoamento acima de 3 GPa (vide figura 9.5).

Em seguida, neste capítulo, serão apresentados os principais aspectos da teoria de discordâncias.

Descrição de discordâncias

As discordâncias dentro de um cristal raramente são ou estão retas, embora esta seja a configuração de menor energia. Apesar disto, vamos supor inicialmente que as discordâncias sejam retas. A figura 9.6 apresenta a for-

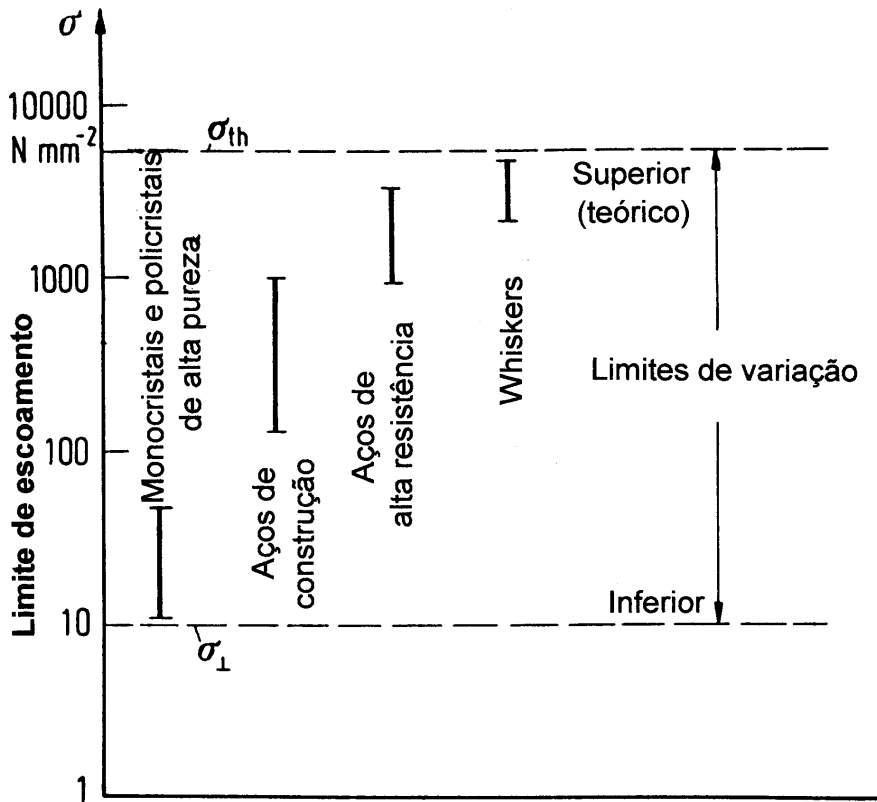


Figura 9.5 — Limite de escoamento de vários materiais à base de ferro (segundo E. Hornbogen).

mação de dois tipos característicos de discordâncias a partir de um cristal perfeito.

Em seguida vamos estudar um pouco melhor estes dois tipos de discordâncias. As figuras 9.7 e 9.8 apresentam os arranjos atômicos ao redor de uma discordância em cunha e de uma discordância em hélice, respectivamente. A movimentação da discordância, conforme vimos no item anterior, causa escorregamento ou deslizamento de planos cristalinos, ou seja deformação plástica. A direção do escorregamento é dada por um vetor, denominado vetor de Burgers. O vetor de Burgers é sempre o mesmo, independente da posição da linha de discordância. Existem duas convenções para se definir o sentido do vetor de Burgers utilizando o chamado circuito de Burgers:

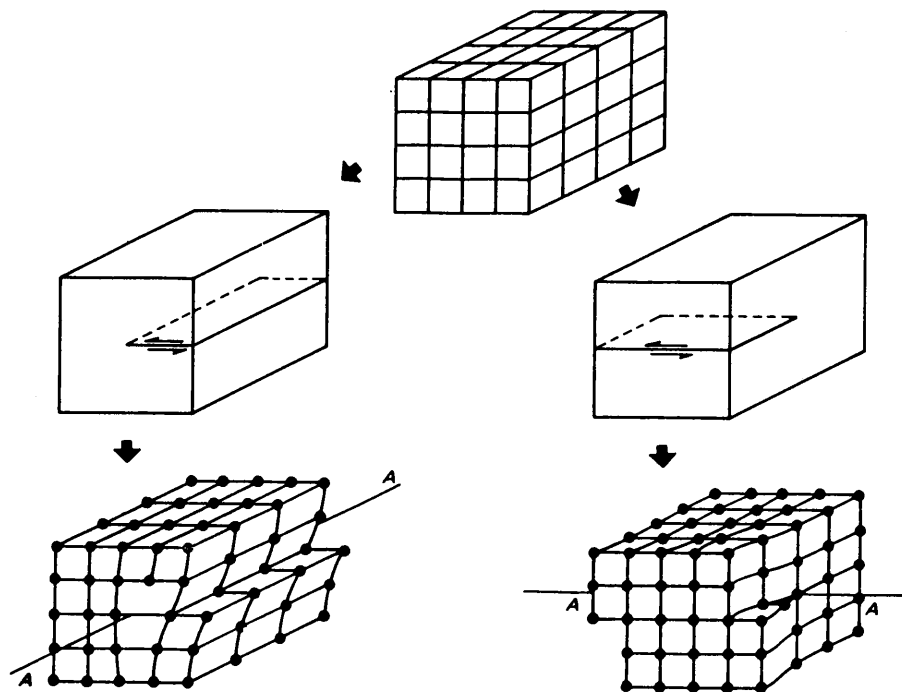


Figura 9.6 — Obtenção de uma discordância em cunha (lado esquerdo) e de uma discordância em hélice (lado direito) a partir de um cristal perfeito.

FS/RH (Finish-Start/Right-Hand) e SF/RH (Start-Finish/Right-Hand). Na figura 9.7 é utilizada a convenção FS/RH, ou seja fim-começo/sentido horário. De uma maneira geral, esta será a convenção adotada neste texto. Se o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância (figura 9.7), diz-se que a discordância é do tipo cunha (\perp); se ele for paralelo (figura 9.8), diz-se que a discordância é do tipo hélice (\nearrow). O caso mais geral é a linha de discordância e o vetor de Burgers formarem um ângulo qualquer entre si. Neste caso diz-se que a discordância é mista, pois ela pode ser decomposta (geometricamente) em um componente cunha e outro hélice. O plano de deslizamento é determinado geometricamente pela linha de discordância e pelo seu vetor de Burgers. Evidentemente a linha de discordância está contida no plano de deslizamento.

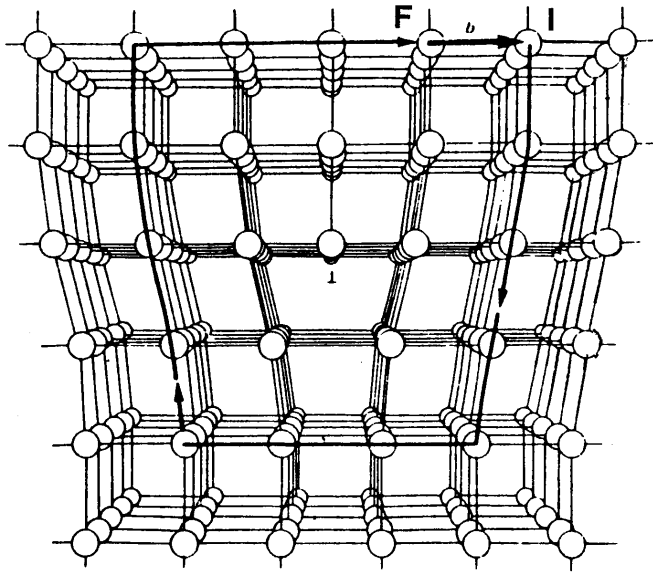


Figura 9.7 — Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em cunha.

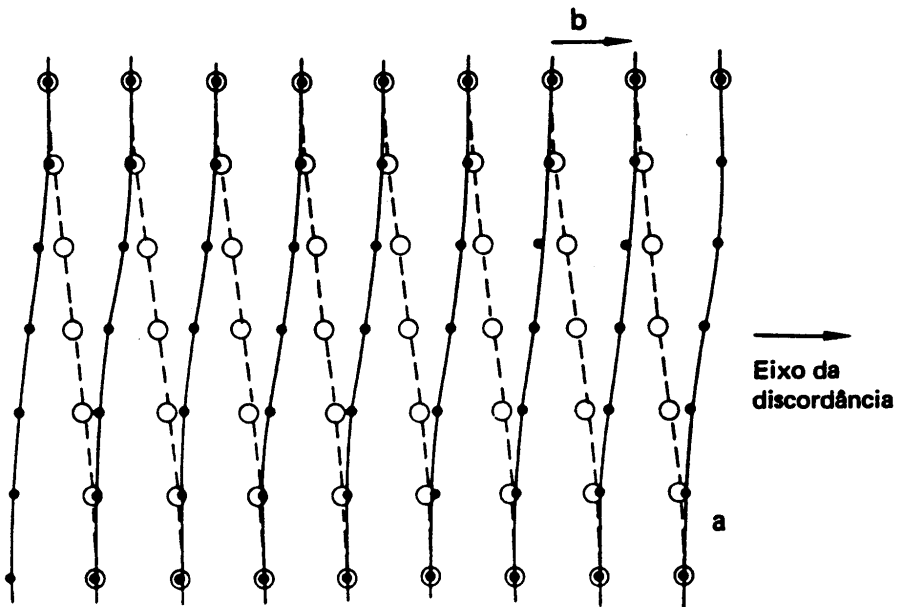


Figura 9.8 — Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em hélice.

Movimento de discordâncias

O movimento das discordâncias pode ser conservativo ou não conservativo. Quando a discordância se movimenta no plano de deslizamento, que são normalmente os planos de maior densidade atômica (e a direção de deslizamento também é geralmente a de maior densidade atômica), diz-se que o movimento é conservativo. Se o movimento da discordância se der fora do plano de deslizamento, perpendicularmente ao vetor de Burgers, diz-se que ele é não conservativo ou de *escalada*.

Ao movimentar-se em um plano de escorregamento ou de deslizamento, a discordância passa sucessivamente por posições de máximo (equilíbrio instável) e de mínimo (equilíbrio estável). Pode-se deduzir uma espécie de “força de atrito” entre a discordância e o plano de deslizamento. Esta força, já mencionada anteriormente, é denominada *força de Peierls-Nabarro*. Este tipo de movimento conservativo também é ativado termicamente, isto é, a movimentação de discordâncias é tanto mais fácil quanto maior for a temperatura.

Vimos no item anterior que o plano de deslizamento é determinado pelo vetor de Burgers e pela linha de discordância. No caso de uma discordância em cunha, este plano é único. Por outro lado, no caso de uma discordância em hélice, inúmeros planos atômicos podem conter a linha de discordância e o vetor de Burgers. Imagine que uma discordância em hélice está se movimentando no plano (111) de um cristal CFC. Suponha que seu vetor de Burgers tenha a direção do vetor $[\bar{1}01]$. Se esta discordância se deparar com um obstáculo intransponível, uma das maneiras para ela continuar seu movimento (conservativo) seria ela mudar de plano de deslizamento. Uma possibilidade seria o plano $(1\bar{1}1)$, também de máxima densidade atômica e que contém o vetor de Burgers. Esta maneira que a discordância em hélice tem de evitar ou de “desviar” dos obstáculos realmente ocorre e é denominada *escorregamento com desvio*.

No caso de uma discordância em cunha não existe a possibilidade da discordância mudar de plano de deslizamento conservativamente. Por outro lado, a discordância em cunha pode movimentar-se perpendicularmente ao seu vetor de Burgers. Para que isto ocorra é necessária a interação da discordância com defeitos puntiformes, conforme ilustra a figura 9.9. Como este tipo de movimento envolve movimentação de lacunas e de átomos, diz-se que ele é não conservativo. A ocorrência de escalada é fortemente dependente da temperatura, na medida em que a concentração de defeitos puntiformes e a mobilidade atômica aumentam exponencialmente com o aumento da temperatura.

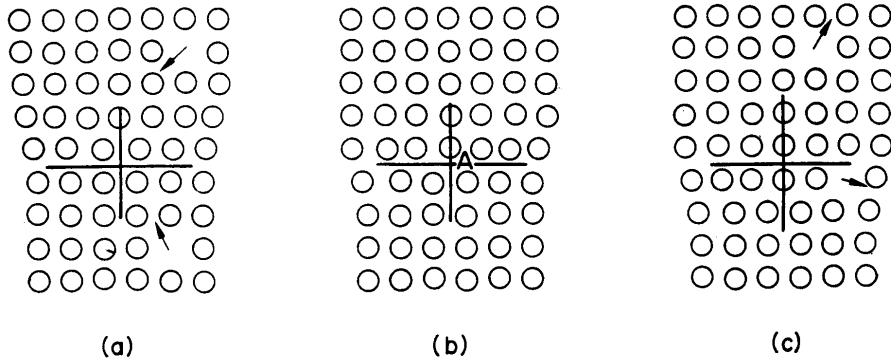


Figura 9.9 — Escalada, positiva (lado esquerdo) e negativa (lado direito) de uma discordância em cunha.

Regra da mão direita

Dada uma discordância, existem quatro direções importantes associadas à ela:

- direção e sentido da linha de discordância;
- vetor de Burgers, que dá o módulo e a direção do escorregamento;
- direção do movimento da linha e
- direção do fluxo ou movimento do material. Esta direção é sempre paralela à direção do vetor de Burgers, mas não tem necessariamente o mesmo sentido dele.

As direções mencionadas acima não são independentes e estão “amarradas” na chamada *regra da mão direita*.

Segundo a regra da mão (aberta) direita:

- o dedo *indicador* deve apontar na direção da linha de discordância;
- o *polegar* deve estar voltado para o lado em que o fluxo ou movimento do material ocorre no mesmo sentido do vetor de Burgers e
- o dedo *médio*, o qual deve fazer um ângulo reto com o indicador, indica então a direção do movimento da linha de discordância.

Vamos aplicar a regra da mão direita na discordância em hélice da figura 9.10.

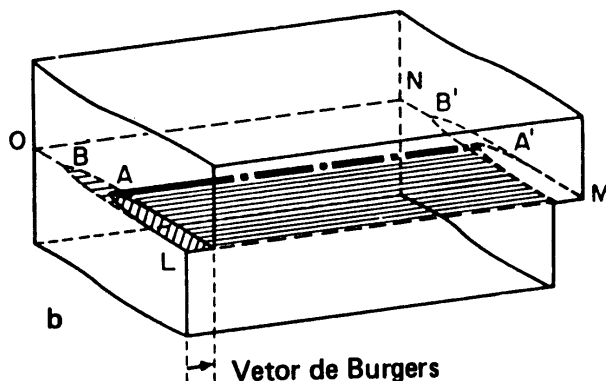


Figura 9.10 — Discordância em hélice em movimento da posição AA' para BB'.

Se assumirmos que a linha da discordância da figura 9.10 está orientada de A para A', o dedo indicador terá esta direção e sentido. O polegar deverá estar voltado para cima, pois a parte de cima ou superior do cristal está deslocando da esquerda para a direita, isto é, no mesmo sentido do vetor de Burgers. Conseqüentemente, o dedo médio indica a direção e o sentido da linha de discordância, isto é, perpendicular à AA' e no sentido de AA' para BB'. Note que, se o sentido da linha de discordância for invertido, o sentido do movimento da linha também o será. De uma maneira geral, o sentido da linha de discordância não é indicado nos livros textos, mas na maioria dos casos ele pode ser rapidamente determinado com auxílio da regra da mão direita. Procure determinar como exercício, o sentido das discordâncias nos textos que você utilizar.

Campo de tensões em torno de discordâncias

Ao observar atentamente as figuras 9.7 e 9.8 pode-se constatar que os átomos ao redor da discordância estão fora das suas posições de equilíbrio, ou seja, o reticulado cristalino está distorcido. Pode-se notar também que as distorções são diferentes e dependem do tipo de discordância. À estas distorções (deformações) pode-se associar campos elásticos de tensão.

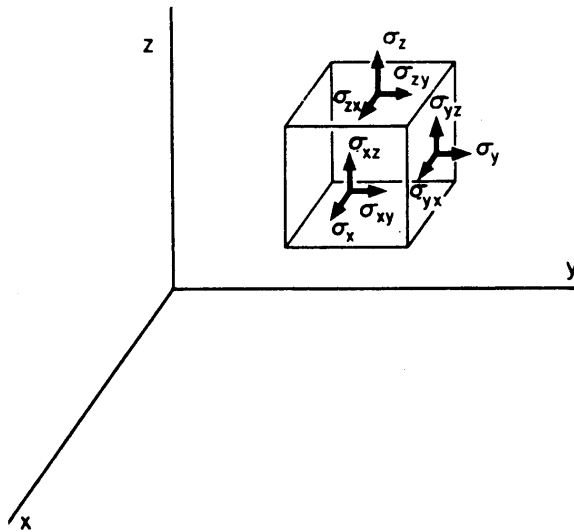


Figura 9.11 — Cubo unitário sob ação de tensões normais e cisalhantes.

Antes de analisar os campos elásticos de tensão ao redor das discordâncias, deve-se definir uma notação para as tensões normais e cisalhantes. Para isto é conveniente considerar um cubo unitário (uma unidade de volume), que está em equilíbrio sob ação de um estado tridimensional de tensões. A figura 9.11 apresenta um cubo unitário submetido ao estado de tensões mencionado.

A figura 9.12 apresenta as deformações do cristal ao redor de uma discordância em hélice.

Com auxílio da teoria da elasticidade, abordada nos cursos de resistência dos materiais, pode-se deduzir o seguinte estado de tensões ao redor da discordância em hélice:

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{y}{x^2 + y^2} \right)$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = -\frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{x}{x^2 + y^2} \right)$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$$

Note que o material foi considerado isotrópico e quando x e y tendem a zero as tensões tendem a infinito. Como a teoria da elasticidade é baseada na hipótese que as tensões e as deformações são pequenas, é claro que a região do núcleo da discordância deve ser excluída.

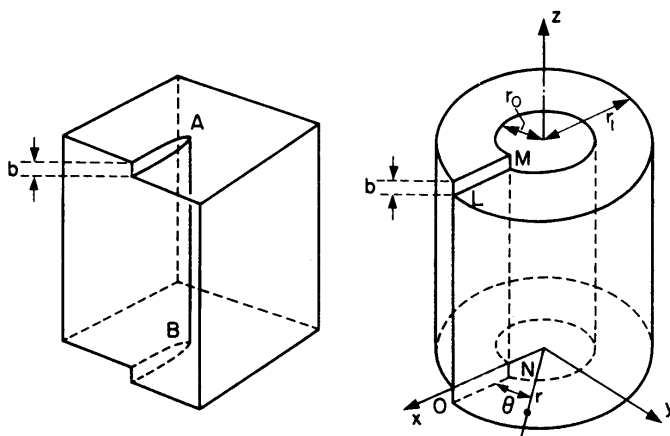


Figura 9.12 — Distorções do cristal ao redor de uma discordância em hélice.

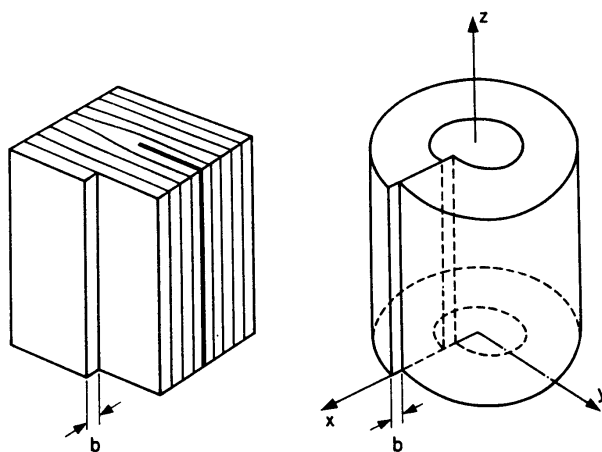


Figura 9.13 — Distorções do cristal ao redor de uma discordância em cunha.

A figura 9.13 apresenta as deformações ao redor de uma discordância em cunha.

O estado de tensões neste caso é dado pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= - \left[\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] y \left[\frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_y &= - \left[\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] y \left[\frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= - \left[\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \right] x \left[\frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ \sigma_z &= \nu (\sigma_x + \sigma_y) \\ \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0\end{aligned}$$

Energia da discordância

A presença de uma discordância no reticulado cristalino causa um aumento da energia interna. Esta energia tem duas parcelas: a energia do núcleo da discordância e a energia elástica. Pode-se notar nas figuras 9.12 e 9.13 a presença de um raio r_0 , o qual delimita o núcleo da discordância. Dentro do núcleo, as deformações do reticulado são muito grandes, impossibilitando o uso da teoria da elasticidade, pois as deformações elásticas nos sólidos cristalinos são em geral bem menores que 1%. Fora do núcleo, isto é, fora de r_0 pode-se calcular a energia da discordância com auxílio da teoria da elasticidade. Dentro do núcleo, o cálculo da energia é extremamente complexo. Por outro lado, pode-se confirmar experimentalmente que a energia do núcleo da discordância representa menos de 5% do valor total.

A energia elástica por unidade de comprimento de linha para uma discordância em hélice é dada pela expressão:

$$E_h = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)$$

A energia elástica por unidade de comprimento de linha para uma discordância em cunha é dada pela expressão:

$$E_c = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

Para a maioria dos metais e ligas vale a relação:

$$\frac{1}{1-\nu} \approx \frac{3}{2}$$

Portanto, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$E_c \approx \frac{3}{2} E_h$$

De uma maneira genérica, pode-se afirmar que a energia elástica de uma discordância é aproximadamente igual a:

$$E = \alpha G b^2$$

O valor da constante α depende da natureza da discordância e varia entre 0,5 e 1,0.

Reações entre discordâncias

Em seguida, neste e nos próximos itens, trataremos de vários tipos de interação entre discordâncias. Um tipo muito freqüente é a reação entre discordâncias. Por exemplo, duas discordâncias podem reagir entre si e formar uma única discordância ou uma única discordância pode se decompor em duas outras. Para que uma reação ocorra duas condições devem ser satisfeitas:

- a reação deve estar vetorialmente correta e
- e ela deve ser energeticamente favorável.

Considere, por exemplo, a reação entre duas discordâncias do tipo $a/2 \langle 111 \rangle$ que se movimentam em planos de deslizamentos não paralelos, mas ambos do tipo $\{110\}$, de um cristal CCC:

$$b_1 + b_2 \rightarrow b_3$$

$$\frac{a}{2} [1 \bar{1} \bar{1}] + \frac{a}{2} [111] \rightarrow a [100]$$

Você pode verificar que a reação, representada pela soma vetorial dos seus vetores de Burgers, está vetorialmente correta. Resta saber se ela é energeticamente favorável. Vimos no item anterior que a energia de uma discordância é proporcional ao quadrado do seu vetor de Burgers. Portanto, a segunda condição para que a reação ocorra é:

$$(b_1)^2 + (b_2)^2 > (b_3)^2$$

$$a^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) + a^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) > a^2 (1 + 0 + 0)$$

Como se vê, a reação leva à uma diminuição de energia e realmente tende a ocorrer.

Numerosas reações entre discordâncias são possíveis e algumas delas serão discutidas em itens posteriores deste capítulo.

Forças entre discordâncias

De uma maneira, geral pode-se afirmar que discordâncias de sinais opostos se atraem e discordâncias de mesmo sinal se repelem.

Considere duas discordâncias em cunha, paralelas e contidas no mesmo plano de deslizamento, conforme mostra a figura 9.14 (a). Quando as duas discordâncias estão muito distantes, a energia elástica total das duas vale aproximadamente:

$$2 \left[\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \right] \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)$$

Quando as duas discordâncias estão muito próximas, pode-se, de maneira simplificada, considerá-las como sendo uma única, porém com vetor de Burgers $2b$. Neste caso a energia desta discordância seria:

$$\left[\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \right] \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)$$

Portanto, pode-se concluir que quando elas se aproximam a energia aumenta e por isso elas se repelem. Analisando-se os sinais dos campos de tensão ao redor das discordâncias pode-se chegar às mesmas conclusões. Por exemplo, as duas discordâncias da figura 9.14 (b) se atraem para minimizar

seus campos elásticos de tensão. O mesmo ocorre para as duas da figura 9.14 (c) e o resultado final está ilustrado na figura 9.14 (d).

As forças entre discordâncias paralelas em hélice são mais simples do que aquelas entre discordâncias em cunha, pois o campo de tensão ao redor de uma discordância em hélice tem simetria radial. A força será neste caso:

$$F_r = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

A força mencionada será de atração se as discordâncias tiverem sinais opostos e de repulsão se elas forem de mesmo sinal.

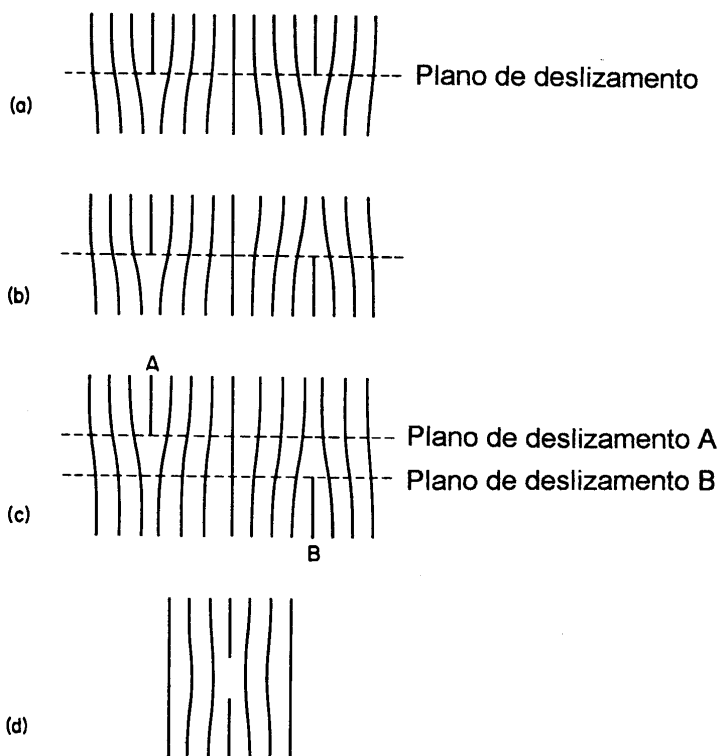


Figura 9.14 — Arranjos de discordâncias em cunha com vetor de Burgers paralelos: (a) de mesmo sinal e contidas no mesmo plano; (b) de sinais opostos e contidas no mesmo plano; (c) de sinais opostos e contidas em planos paralelos e (d) combinação das duas discordâncias de (c) deixando uma fileira de lacunas.

Tensão de linha

Uma discordância tem uma *tensão de linha*, a qual é análoga à tensão superficial de uma bolha de sabão. Esta tensão existe porque a energia de uma discordância é proporcional ao seu comprimento, ou seja, qualquer aumento de comprimento de uma discordância causa aumento de sua energia. A tensão de linha é definida como a energia da linha por unidade de comprimento aumentado. Suponha que a discordância é uma mola helicoidal. Para que a discordância (ou a mola) seja mantida encurvada é necessário aplicar uma força sobre ela. Retirando-se esta força, a tendência é que ela minimize seu comprimento e energia tornando-se reta.

A figura 9.15 apresenta um segmento de discordância dS que é mantido encurvado pela ação de uma força F . Sob ele atua uma tensão de linha T . Esta tensão, que é sempre tangencial à linha, procura tornar o segmento de discordância retilíneo.

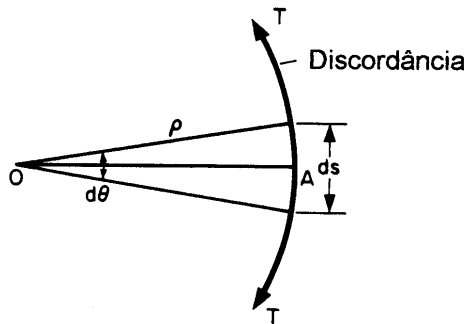


Figura 9.15 — Tensão de linha de uma discordância.

Se a linha está em equilíbrio então:

$$F = 2T \operatorname{sen} \left(\frac{d\theta}{2} \right)$$

mas $\operatorname{sen} \left(\frac{d\theta}{2} \right) = \frac{dS}{2R}$

Portanto $F = T \frac{dS}{R}$

A fórmula anterior mostra que quanto menor o raio R , maior será a força necessária para manter a discordância encurvada.

Influência de forças externas

Do exposto nos tópicos anteriores, pode-se concluir que a deformação plástica dos cristais ocorre quando o material é submetido à forças externas e as discordâncias se movimentam. Portanto, pode-se supor que ao submeter o cristal a um estado de tensões externas, estas tensões ocasionam o aparecimento de forças nas discordâncias fazendo-as se movimentarem. Alguns textos chegam a deduzir expressões para a força (F) supondo estados muito simples de tensões. Por exemplo, se uma tensão cisalhante σ , paralela ao vetor de Burgers b , atua sobre uma discordância em cunha, o valor da força é:

$$F = \sigma b$$

Para situações mais gerais e complexas, a força que atua na discordância pode ser calculada com auxílio de uma expressão deduzida em 1950 (*M. Peach & J. S. Koehler, Phys. Rev., vol. 80, pag. 436, 1950*) e denominada *expressão de Peach-Koehler*.

Suponha uma discordância qualquer com vetor de Burgers de componentes b_x , b_y e b_z e com vetor de linha de componentes t_x , t_y e t_z submetida a um estado de tensões completamente geral contendo as componentes σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yx} , σ_{yz} , σ_{zx} e σ_{zy} . Neste caso a força F será dada por:

$$F = (t_z G_y - t_y G_z)i + (t_x G_z - t_z G_x)j + (t_y G_x - t_x G_y)k$$

onde

$$G_x = \sigma_{xx} b_x + \sigma_{xy} b_y + \sigma_{xz} b_z ;$$

$$G_y = \sigma_{yx} b_x + \sigma_{yy} b_y + \sigma_{yz} b_z \text{ e}$$

$$G_z = \sigma_{zx} b_x + \sigma_{zy} b_y + \sigma_{zz} b_z.$$

A força F pode também ser obtida pela expressão abaixo:

$$F = \begin{vmatrix} i & j & k \\ G_x & G_y & G_z \\ t_x & t_y & t_z \end{vmatrix} = G \times t$$

A força F é sempre perpendicular à linha de discordância, devido ao produto vetorial.

Intersecção de discordâncias

Considere uma discordância movimentando-se em um plano de deslizamento de um cristal e que o plano de deslizamento em questão seja interceptado ou “furado” por discordâncias perpendiculares a este plano. Estas discordâncias realmente existem e são denominadas *discordâncias floresta* (“forest dislocations”). Neste item será discutida a intersecção destas discordâncias.

A figura 9.16 ilustra a intersecção de duas discordâncias em cunha movimentando-se em planos ortogonais. O vetor de Burgers (b_2) da discordância AB é paralelo à discordância XY, enquanto o vetor de Burgers (b_1) da discordância XY é perpendicular à discordância AB. Como resultado da intersecção, a discordância AB adquire um degrau (“jog”) PP’ paralelo ao vetor de Burgers b_1 . Repare que o plano de deslizamento do degrau PP’ é diferente do plano de deslizamento da discordância AB, mas não impede o movimento da mesma. De uma maneira geral, a presença de degraus em discordâncias em cunha puras não afeta o posterior movimento deste tipo de discordância. O mesmo não ocorre com as discordâncias em hélice.

A figura 9.17 apresenta uma discordância em hélice contendo um degrau com caráter de cunha. O plano de deslizamento do degrau é PRR’P’. Se a discordância em hélice se deslocar no plano P’Q’B’R’, o movimento do degrau no plano PQQ’P’ não será conservativo e requer a ocorrência de escalada. Portanto, conforme já foi mencionado, a mobilidade de discordâncias em hélice contendo degraus é restringida. Pode-se imaginar que durante a deformação plástica as discordâncias vão adquirindo degraus e a sua mobilidade vai se tornando cada vez mais dificultada. Esta explicação foi proposta por P. B. Hirsch e N. F. Mott, no início da década de 1960, para explicar o aumento da resistência de uma material a medida que ele vai sendo deformado (*encruamento*).

O movimento de discordâncias em hélice contendo degraus é um dos mecanismos responsáveis pela geração de lacunas (e de intersticiais) durante a deformação plástica, conforme ilustra a figura 9.18. No capítulo anterior, onde foram discutidos os defeitos puntiformes, vimos que pode-se criar e reter em baixa temperatura este tipo de defeito por meio de resfriamento

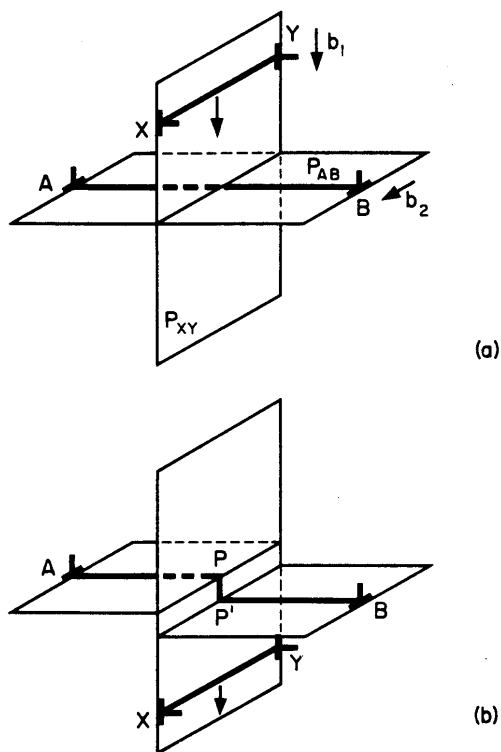


Figura 9.16 — Interseção de discordâncias e formação de degraus.

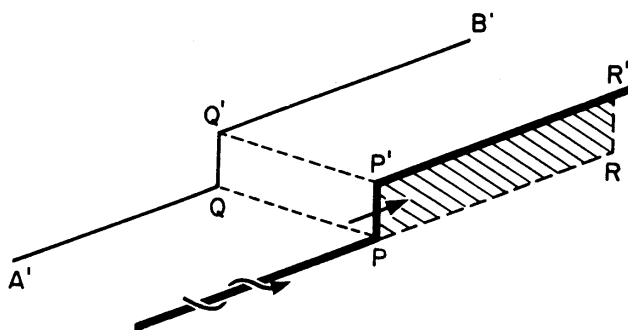


Figura 9.17 — Discordância em hélice contendo um degrau com caráter de cunha.

rápido a partir de altas temperaturas. Duas outras possibilidades são: irradiar o cristal com partículas de alta energia (por exemplo nêutrons, elétrons e íons) ou deformá-lo plasticamente.

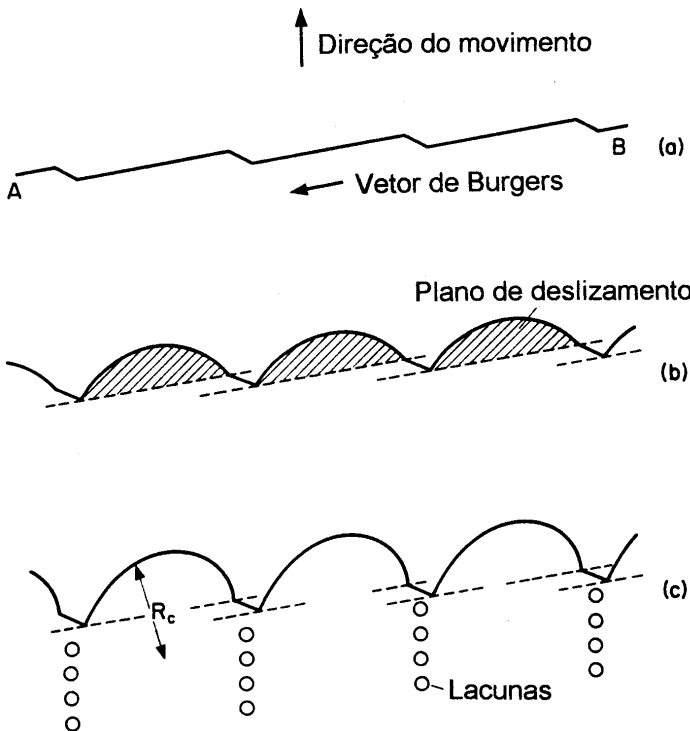


Figura 9.18 — Movimento de uma discordância em hélice contendo degraus. (a) Discordância retilínea na ausência de tensão aplicada. (b) Discordância se curva sob ação da tensão de cisalhamento aplicada. (c) Movimento da discordância e emissão de lacunas pelos degraus (segundo D. Hull e D.J. Bacon).

Multiplicação de discordâncias

Antes de discutirmos os mecanismos de multiplicação de discordâncias, vamos demonstrar com um cálculo relativamente simples a necessidade de sua ocorrência durante a deformação plástica.

Suponha um cristal recozido de cobre (estrutura cristalina CFC, com parâmetro de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$) com geometria cúbica e volume de 1 cm^3 .

Este cristal recozido deve conter cerca de 10^6 cm/cm³ de discordâncias. Considere que estas discordâncias são retilíneas e estão contidas em planos paralelos do tipo (111). Como o espaçamento entre estes planos é $a/\sqrt{3}$, ou seja, 2,08 Å, existem cerca de $4,8 \cdot 10^7$ planos (111) paralelos em um cristal CFC de 1 cm³. Portanto, podemos imaginar uma única discordância em cada plano e ainda sobram muitos planos sem discordância. Imagine agora que estas discordâncias se movimentam, deixando o cristal e causando deformação plástica, conforme mostra a figura 9.19. A deformação total γ é dada pela tangente do ângulo, ou seja $Nb/1$, onde N é o número de discordâncias e b é o vetor de Burgers. O vetor de Burgers neste caso é o módulo do vetor $a/2$ [110], ou seja $2,55 \cdot 10^{-8}$ cm, conforme será tratado no próximo item. O produto da densidade de discordâncias pelo vetor de Burgers dividido pela aresta do cristal leva a um valor de $\gamma = 0,025$, ou seja, apenas 2,5%. Os cristais metálicos recozidos, em particular os de cobre, podem ser deformados plasticamente mais de 10 vezes que o valor que acabamos de calcular. Portanto, durante a deformação plástica, além das discordâncias abandonarem o cristal, elas se multiplicam. Isto pode ser confirmado medindo-se a densidade de discordâncias após a deformação. A densidade de discordâncias dos cristais deformados plasticamente é várias ordens de grandeza maior que a densidade inicial no cristal recozido. Estes cálculos e considerações mostram a necessidade da ocorrência de multiplicação de discordâncias durante a deformação plástica, caso contrário não conseguimos, por exemplo, justificar a alta plasticidade dos metais.

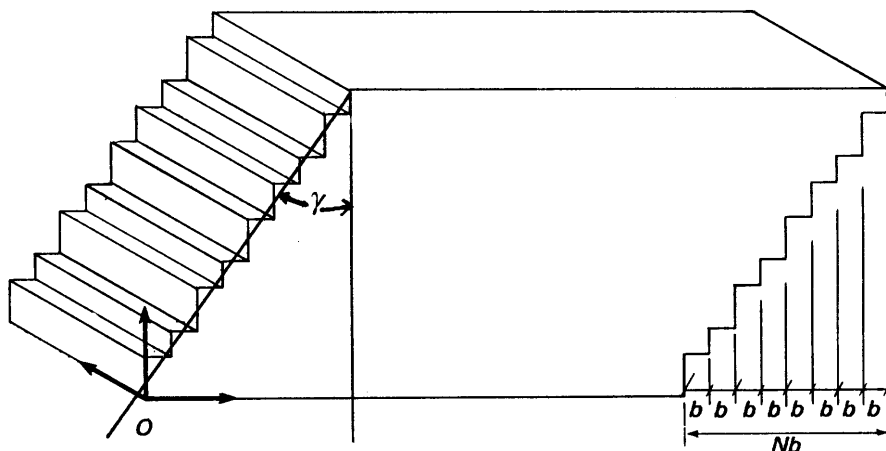


Figura 9.19 — Deformação cisalhante causada pela passagem de N discordâncias com vetor de Burgers b .

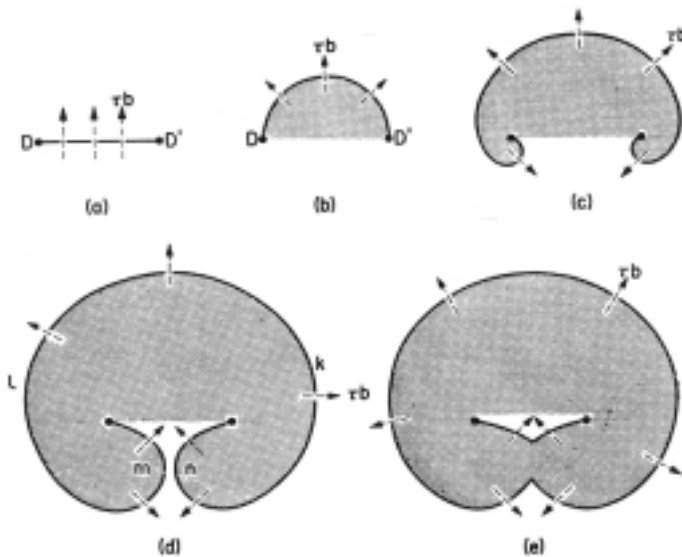


Figura 9.20 — Fonte de Frank-Read.

Em 1950, em uma conferência em Pittsburgh, nos EUA, F. C. Frank e W.T. Read propuseram independentemente um mecanismo de multiplicação de discordâncias. Este mecanismo, que ficou conhecido com a denominação de *fonte de Frank-Read*, é apresentado na figura 9.20. Embora existam vários outros mecanismos propostos para justificar a multiplicação de discordâncias, a fonte de Frank-Read é provavelmente o mais conhecido e aceito.

Discordâncias na estrutura CFC

Um cristal CFC pode ser “obtido” por meio do empilhamento de planos de máxima densidade atômica do tipo $\{111\}$, sendo que a seqüência de empilhamento é do tipo ABCABCABC.....

A passagem de uma discordância por um plano deste tipo causa deformação plástica e não deve causar alteração da estrutura original do cristal. Este tipo de discordância é denominada *discordância unitária* ou perfeita. Quando a estrutura original não é mantida, a discordância é denominada *discordância parcial* ou imperfeita. O processo de deformação plástica de um cristal CFC está representado na figura 9.21.

A figura 9.21 mostra que a passagem de uma discordância unitária com vetor de Burgers $b_1 = \frac{a}{2} [110]$ não altera a seqüência de empilhamento. No

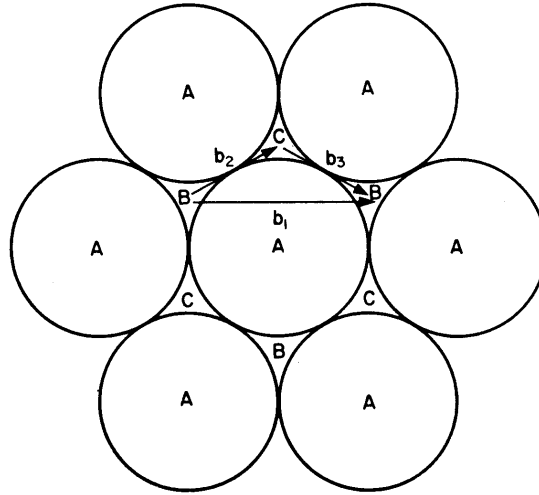


Figura 9.21 — Deformação plástica de um cristal CFC.

entanto, o mesmo resultado final pode ser obtido de maneira mais fácil, desde que o movimento seja feito em duas etapas, em ziguezague. Neste caso, o deslocamento é representado por duas discordâncias parciais, denominadas *parciais de Shockley*, com vetor de Burgers $b_2 = \frac{a}{6} [211]$ e $b_3 = \frac{a}{6} [12\bar{1}]$, respectivamente. O processo todo pode ser representado pela seguinte reação de discordâncias:

$$b_1 \rightarrow b_2 + b_3 \text{ ou seja } \frac{a}{2} [110] \rightarrow \frac{a}{6} [211] + \frac{a}{6} [12\bar{1}]$$

A decomposição de uma discordância unitária em parciais de Shockley é representada na figura 9.22.

As parciais de Shockley se repelem com uma força

$$F = G \frac{b_2 \cdot b_3}{2\pi d}$$

onde

$b_2 \cdot b_3$ é o produto escalar e
 d é a distância entre as parciais.

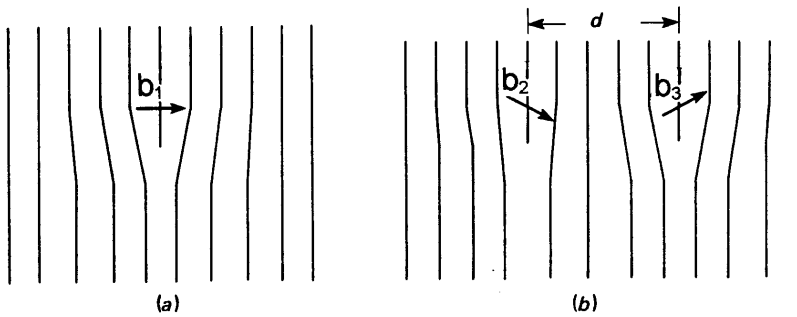


Figura 9.22 — Decomposição de uma discordância unitária em duas parciais.

Se as parciais mantiverem-se separadas (dissociadas), a sequência de empilhamento na região externa às parciais será ABCABCABC.... e numa faixa, dentro das parciais, a sequência de empilhamento será alterada para ABCACABC.... Esta região é denominada *defeito de empilhamento*. O defeito de empilhamento é um defeito bidimensional e será discutido no próximo capítulo.

Outro tipo de discordância parcial são as chamadas *parciais de Frank*. As discordâncias parciais de Frank podem ser criadas pela remoção ou pela inserção de um plano de átomos do tipo {111}, conforme ilustra a figura 9.23. A sequência de empilhamento será alterada nos dois casos.

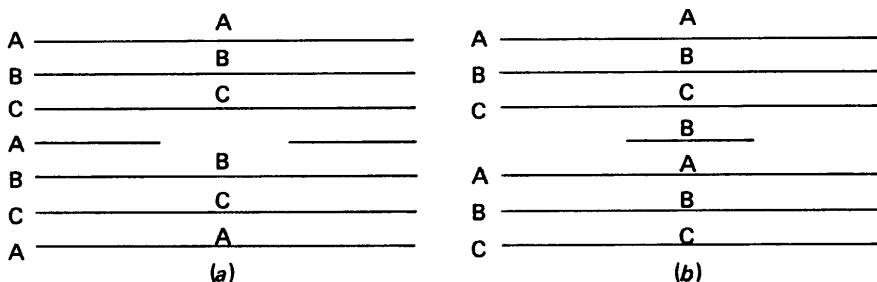


Figura 9.23 — Discordâncias parciais de Frank: (a) intrínseca ou simples; (b) extrínseca ou dupla.

O defeito de empilhamento é delimitado pela discordância parcial. O vetor de Burgers deste tipo de discordância é normal ao plano $\{111\}$ e tem módulo igual ao espaçamento entre estes planos, ou seja $\frac{1}{\sqrt{3}}$, isto é, o vetor de Burgers destas discordâncias é do tipo $\frac{1}{3}[111]$. Como o vetor de Burgers não está no plano de deslizamento, estas discordâncias são imóveis.

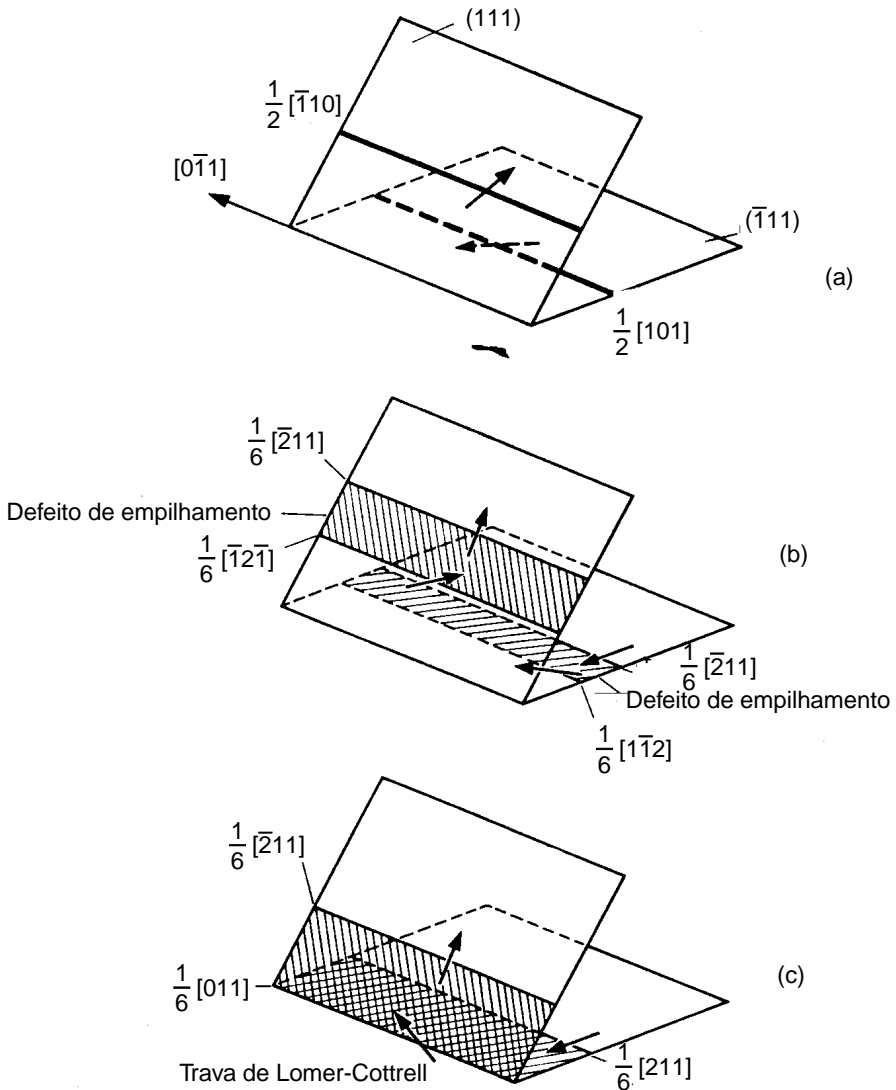


Figura 9.24 — Formação de uma barreira de Lomer-Cottrell.

Um tipo de reação entre discordâncias muito importante é o que leva à formação das *barreiras ou travas de Lomer-Cottrell*. Considere duas discordâncias unitárias contidas em planos do tipo $\{111\}$ e paralelas à linha de intersecção entre os dois planos, conforme ilustra a figura 9.24 (a).

Estas duas discordâncias unitárias podem dissociar-se em parciais, as quais delimitam defeitos de empilhamento, conforme ilustra a figura 9.24 (b). Se duas destas parciais reagirem, conforme ilustra a figura 9.24 (c), a discordância parcial formada é do tipo cunha, situa-se na intersecção dos planos, tem vetor de Burgers fora dos dois planos e não pode movimentar-se neles. Esta discordância é uma barreira (ou trava) ao movimento das outras discordâncias. O encruamento dos metais e ligas com estrutura CFC também pode ser atribuído à formação de barreiras de Lomer-Cottrell durante a deformação plástica.

As discordâncias do sistema CFC e suas reações podem ser mais facilmente representadas e estudadas com o auxílio de um tetraedro proposto por N. Thompson, em 1953. Neste tetraedro regular de vértices A (0,1,1), B (1,0,1), C (1,1,0) e D (0,0,0), todas as faces são planos do tipo $\{111\}$ e as arestas são direções do tipo $\langle 110 \rangle$. Os centros das faces opostas recebem as letras α (oposta ao vértice A), β (oposta ao vértice B), γ (oposta ao vértice C) e δ (oposta ao vértice D), conforme mostra a figura 9.25.

Por exemplo, no tetraedro de Thompson, a discordância unitária $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$ corresponde a AB. Ela pode ser decomposta em parciais conforme a reação:

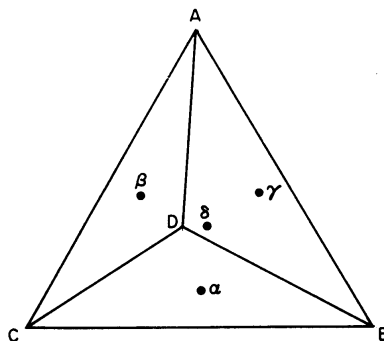
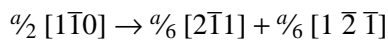
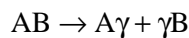
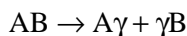


Figura 9.25 — Tetraedro de Thompson (vide texto).

Outra alternativa para a decomposição da discordância unitária AB é:



De maneira similar, podemos decompor as unitárias BC, AC, AD, BD e CD em parciais de Shockley.

No tetraedro de Thompson, as discordâncias parciais de Frank são representadas por $A\alpha$, $B\beta$, $C\gamma$ e $D\delta$.

A seqüência de eventos que leva à formação da barreira de Lomer-Cottrell (vide figura 9.24) também pode ser descrita com auxílio do tetraedro de Thompson. As discordâncias unitárias DA e BD dissociam-se nos planos β e α , respectivamente:



Duas destas parciais de Shockley reagem para formar a parcial de Lomer-Cottrell segundo a reação:



Discordâncias no sistema HC

Nos metais HC, tais como magnésio, zinco e cádmio, os planos de máxima densidade atômica são do tipo $\{0001\}$, denominado plano basal, e as direções mais compactas são do tipo $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A deformação plástica ocorre principalmente pela movimentação de discordâncias de vetor de Burgers $\frac{a}{3} [11\bar{2}0]$ nos planos basais. Este modo de deformação tem sido observado em todos os metais com estrutura HC.

Outros sistemas de escorregamento (sistema de escorregamento = plano de escorregamento + direção de escorregamento) são ativados quando o escorregamento no plano basal é dificultado ou em outras situações especiais. Nestas situações, o escorregamento também pode ocorrer em planos piramidais, $(10\bar{1}1) [\bar{1}2\bar{1}0]$, e em planos prismáticos, $(10\bar{1}0) [\bar{1}2\bar{1}0]$.

Discordâncias no sistema CCC

Os metais CCC, tais como ferro, molibdênio, tungstênio, cromo, vanádio, nióbio, tântalo, sódio e potássio, não dispõem de planos de máxima densidade atômica como os planos {111} dos metais CFC e os planos {0001} dos metais HC. O escorregamento nos metais CCC ocorre nas direções de máxima densidade atômica do tipo $\langle 111 \rangle$. O vetor de Burgers é do tipo $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$.

Vários planos de deslizamento têm sido observados: {110}; {112} e {123}. Estes planos contêm a direção de deslizamento. É interessante destacar que três planos do tipo {110}, três do tipo {112} e seis do tipo {123} se interceptam ao longo de uma mesma direção $\langle 111 \rangle$. Isto facilita a ocorrência de escorregamento com desvio.

Discordâncias em materiais não metálicos

Os materiais cristalinos não metálicos, tenham eles caráter iônico ou covalente predominante, apresentam em geral plasticidade muito baixa. Em geral, eles rompem de maneira frágil, por clivagem, na temperatura ambiente. Nestas condições, a densidade de discordâncias nestes materiais é muito baixa. Em temperaturas altas e principalmente se a velocidade de deformação for baixa, vários materiais cerâmicos apresentam considerável plasticidade. Este é o caso, por exemplo, do óxido de magnésio. Nestas condições, a densidade de discordâncias é quase tão alta como em um metal deformado. As fases intermetálicas apresentam comportamento mecânico mais parecido com os materiais cerâmicos do que com os materiais metálicos. Os cristais orgânicos poliméricos também apresentam baixa plasticidade, embora discordâncias possam ser encontradas no seu interior.

Técnicas experimentais utilizadas para observar discordâncias

As discordâncias, além de serem as principais responsáveis pela deformação plástica dos cristais, têm efeito marcante nas suas propriedades. Desta maneira, a densidade de discordâncias (e até a sua distribuição) está relacio-

nada e pode ser estimada por meio da variação de numerosas propriedades tais como limite de escoamento, limite de resistência, dureza, resistividade elétrica e várias outras.

Materiais cristalinos bem recozidos, isto é, contendo relativamente poucos defeitos cristalinos, podem ter suas densidades de discordâncias determinadas pela técnica de cavidades de corrosão (“etch pits”). Neste caso, faz-se a contagem da quantidade de locais onde as discordâncias “furam” a superfície do cristal. Estes locais são regiões de alta energia, que são corroídos preferencialmente por determinados reagentes químicos. A figura 9.26 ilustra esta técnica.

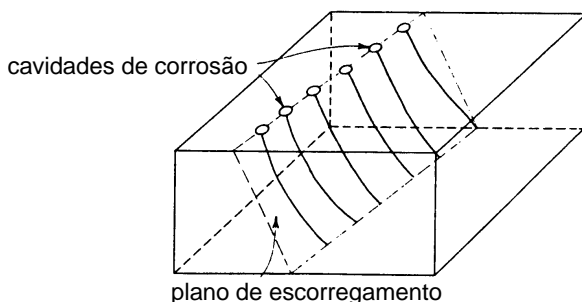


Figura 9.26 — Revelação de discordâncias pela técnica de cavidades de corrosão.

A principal técnica utilizada para observar discordâncias é a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de 10^{-5} mm de Hg. A figura 9.27 mostra a secção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 100 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe de elétrons.

Um microscópio de transmissão moderno possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra.

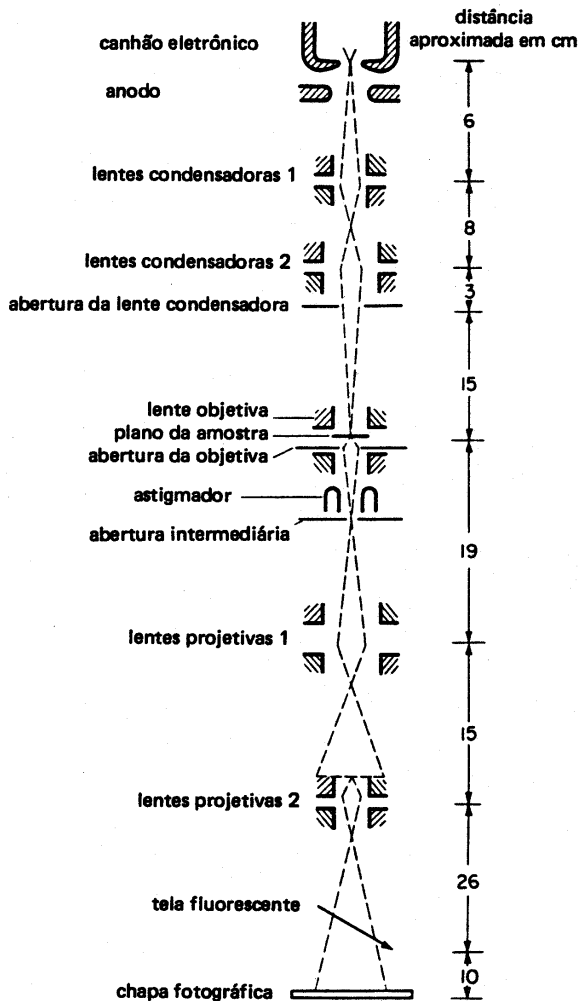


Figura 9.27 — Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.

As amostras utilizadas em MET devem ter uma espessura de 500 a 5000 Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada) e superfície polida e limpa dos dois lados. Existem várias técnicas de afinamento de amostras para MET.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidades e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos da amostra. Em seguida, a

lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para observação na tela ou na chapa fotográfica.

Deve-se destacar que, embora existam em operação no mundo alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais dispõe de tensão máxima de aceleração na faixa de 100 a 200 kV.

A figura 9.28 apresenta esquematicamente uma lâmina fina contendo discordâncias e sua imagem projetada. Quando uma linha-teste de comprimento L é colocada sobre a imagem projetada, é equivalente a amostrar a estrutura tridimensional com um plano-teste de dimensões $L \times t$, onde t é a espessura da lâmina. A densidade de discordâncias (comprimento total de linhas de discordâncias por unidade de volume da amostra) de um material pode ser determinada com auxílio de relações da estereologia quantitativa (também conhecida como metalografia quantitativa) contando-se o número de discordâncias interceptadas pela linha-teste e conhecendo-se a espessura da amostra.

Finalmente, deve-se mencionar que a resolução de um microscópio eletrônico de transmissão está por volta de 3 \AA e permite observar a maioria dos defeitos cristalinos.

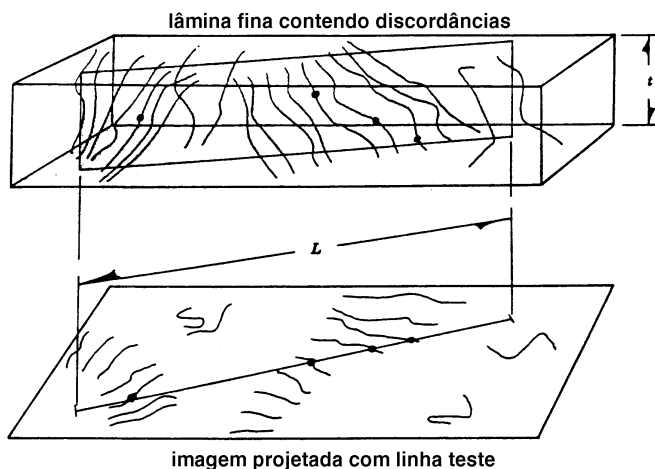


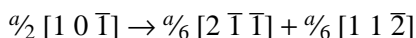
Figura 9.28 — Equivalência entre uma linha-teste na imagem projetada em MET e um plano de teste na lâmina fina.

Exercícios

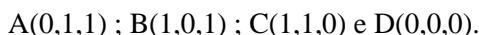
1. Existe uma concentração (“densidade”) de discordâncias de equilíbrio para cada temperatura como no caso das lacunas? Justifique.
2. Como você explica que um lingote de aço com dimensões de metros seja transformado por deformação plástica em chapas com espessura de milímetros sem perder sua estrutura cristalina?
3. Determine os índices de Miller de uma discordância em cunha que tem vetor de Burgers $\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$ e está contida no plano (111).
4. O que é escorregamento com desvio (“cross-slip”) de discordâncias?
5. Considere uma discordância em hélice com vetor de Burgers $\frac{1}{2} [\bar{1}01]$ contida no plano (111) de um cristal CFC.
 - a) Pode esta discordância sofrer escorregamento com desvio? Justifique.
 - b) Em caso positivo, indique um plano da família {111} no qual o escorregamento com desvio pode ocorrer.
6. O que é escalada (“climb”) de discordâncias ?
7. Considere uma discordância em cunha com vetor de Burgers $\frac{1}{2} [110]$ contida no plano ($\bar{1}11$) de um cristal CFC.
 - a) Pode esta discordância sofrer escalada? Justifique.
 - b) Em caso positivo, indique o plano no qual a escalada pode ocorrer.
8. Qual a origem da energia das discordâncias?
9. O que é força de Peierls-Nabarro?
10. Como varia a velocidade média das discordâncias com a tensão externa aplicada e com a temperatura de deformação?
11. Apresente e explique a expressão geral de Peach-Koehler para forças externas agindo sobre discordâncias.
12. O que é tensão de linha de uma discordância?
13. Justifique a necessidade da ocorrência de multiplicação de discordâncias durante a deformação plástica de um metal.
14. Explique, com auxílio da regra da mão direita, o funcionamento de uma fonte de Frank-Read.
15. Qual a origem dos degraus (“jogs”) nas discordâncias?
16. Como a presença de degraus nas discordâncias afeta o seu movimento?
17. Apresente um mecanismo que justifique a formação de lacunas durante a deformação plástica.

18. Quando a reação entre discordâncias é possível?

19. Verifique se a reação de dissociação de uma discordância unitária em parciais em um cristal CFC apresentada abaixo está vetorialmente correta e se ela é energeticamente favorável.



20. Represente a reação do exercício anterior no tetraedro de Thompson de vértices:



21. O que é uma barreira ou trava de Lomer-Cottrell?

22. Em metais e ligas com estrutura CFC e baixa energia de defeito de empilhamento, tais como prata, ouro e latão alfa, as discordâncias têm maior dificuldade de sofrer escorregamento com desvio e escalada. Justifique.

23. Considere três cristais de cobre puro: i) um praticamente livre de discordâncias (“whisker”); ii) um cristal recozido contendo 10^5 cm/cm³ de discordâncias e iii) um cristal deformado a frio contendo 10^{11} cm/cm³ de discordâncias.

a) qual dos cristais apresentará maior resistência ao início da deformação plástica?

b) qual dos cristais apresentará menor resistência ao início da deformação plástica?

24. Como você determinaria a densidade de discordâncias dos cristais do exercício anterior?

Bibliografia consultada

D. HULL & D. J. BACON; *Introduction to dislocations*, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1984.

JOHANNES WEERTMAN & JULIA R. WEERTMAN; *Elementary dislocation theory*, Oxford University Press, New York, 1992.

W. T. READ, Jr.; *Dislocations in crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

MARC A. MEYERS & KRISHAN K. CHAWLA; *Princípios de metalurgia mecânica, Capítulo 6: Defeitos de linha*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.