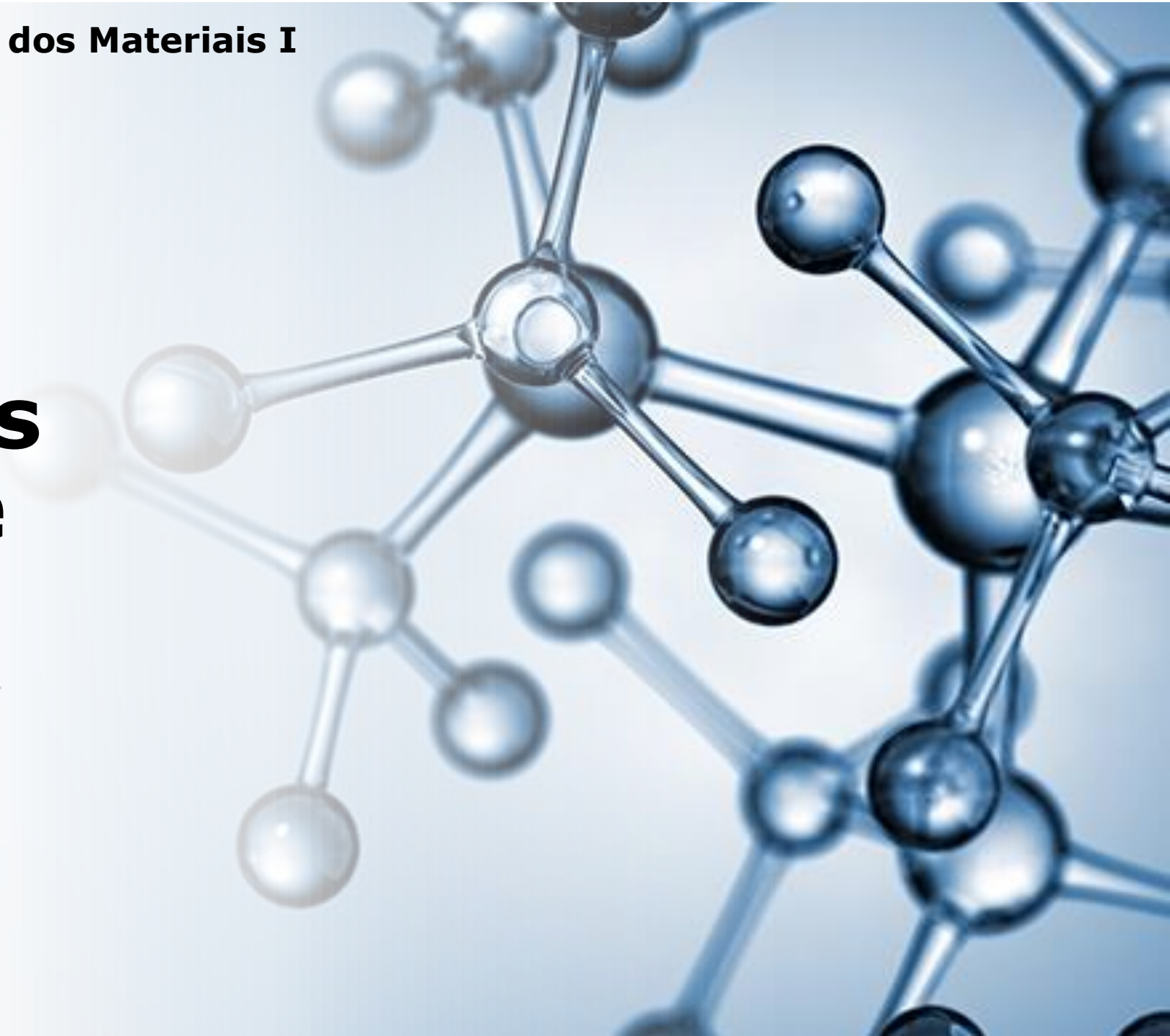


Aula 3: Imperfeições em sólidos e Difusão

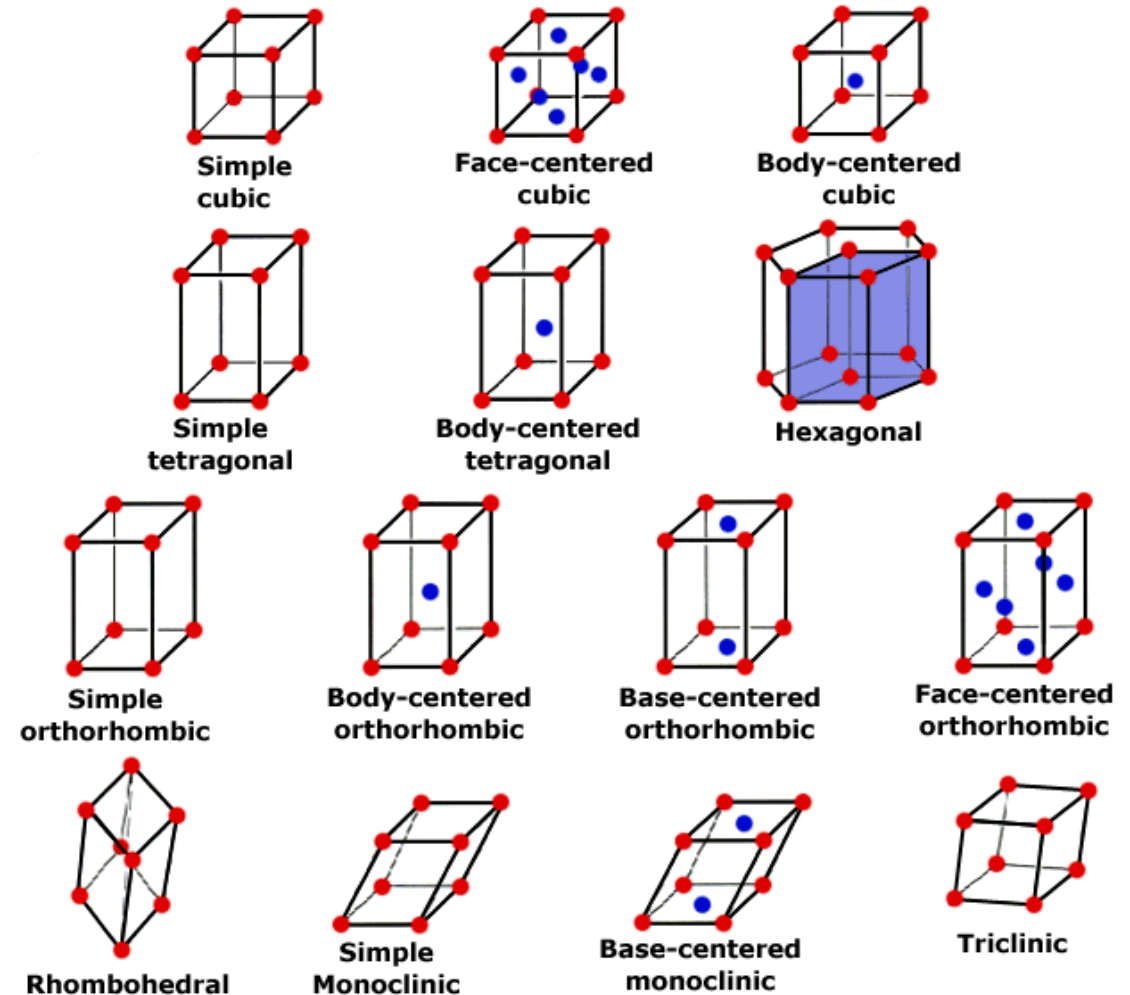
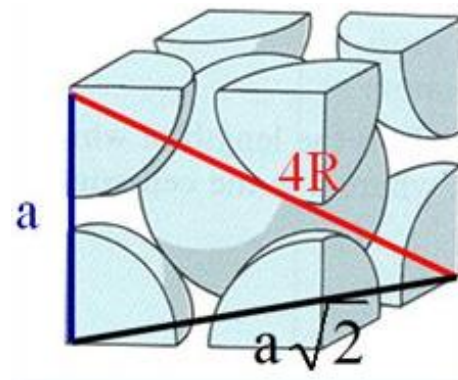
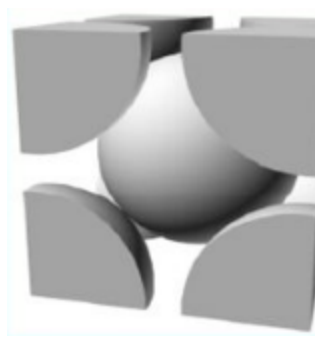
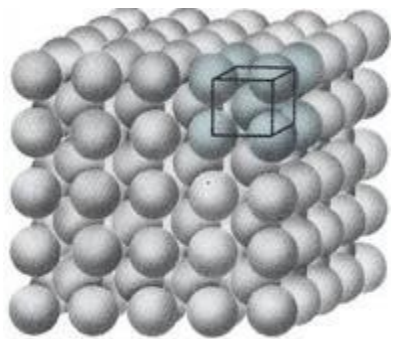
Prof. Fernando Sabino

Email: fpsabino@usp.br



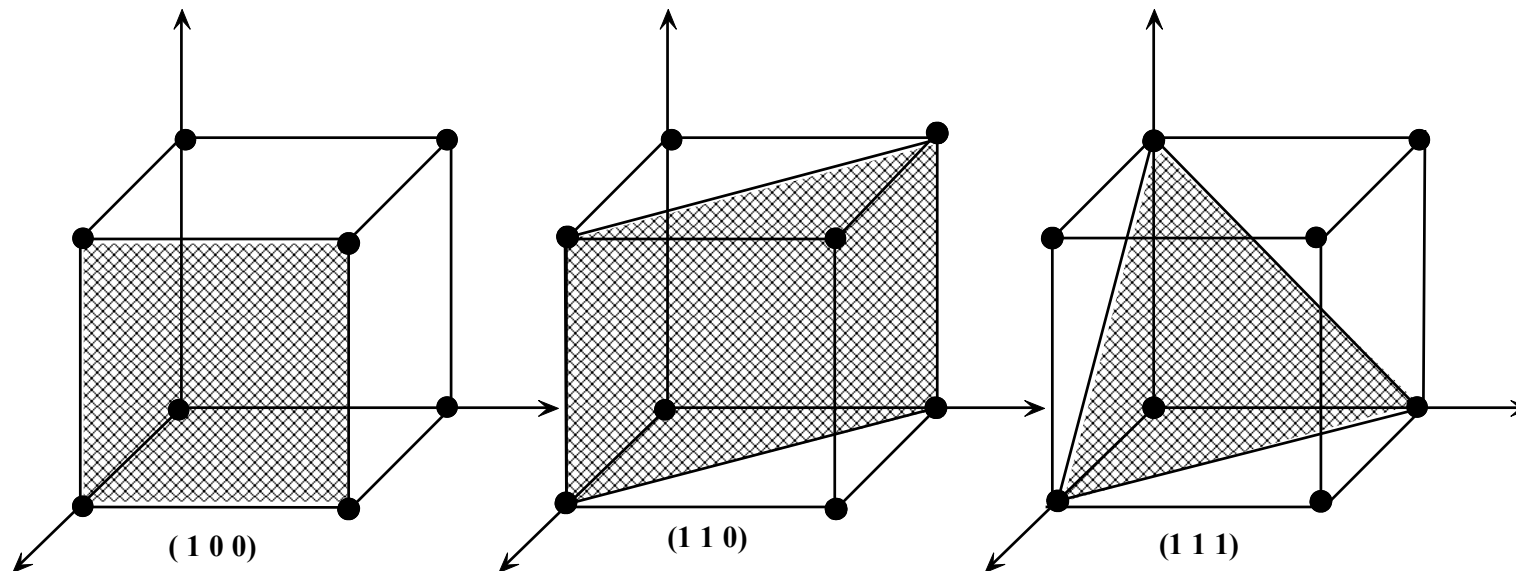
Última aula...

- Cristal: rede + base (usar veta)
 - Número de coordenação
 - Fator de empacotamento (FEA)
 - Densidade



Última aula...

- Cristal: rede + base (usar vista)
 - Número de coordenação
 - Fator de empacotamento (FEA)
 - Densidade
- Identificação de planos cristalinos



Última aula...

- Cristal: rede + base (usar vesta)
 - Número de coordenação
 - Fator de empacotamento (FEA)
 - Densidade
- Identificação de planos cristalinos
- Raio-X e identificação de estruturas cristalinas

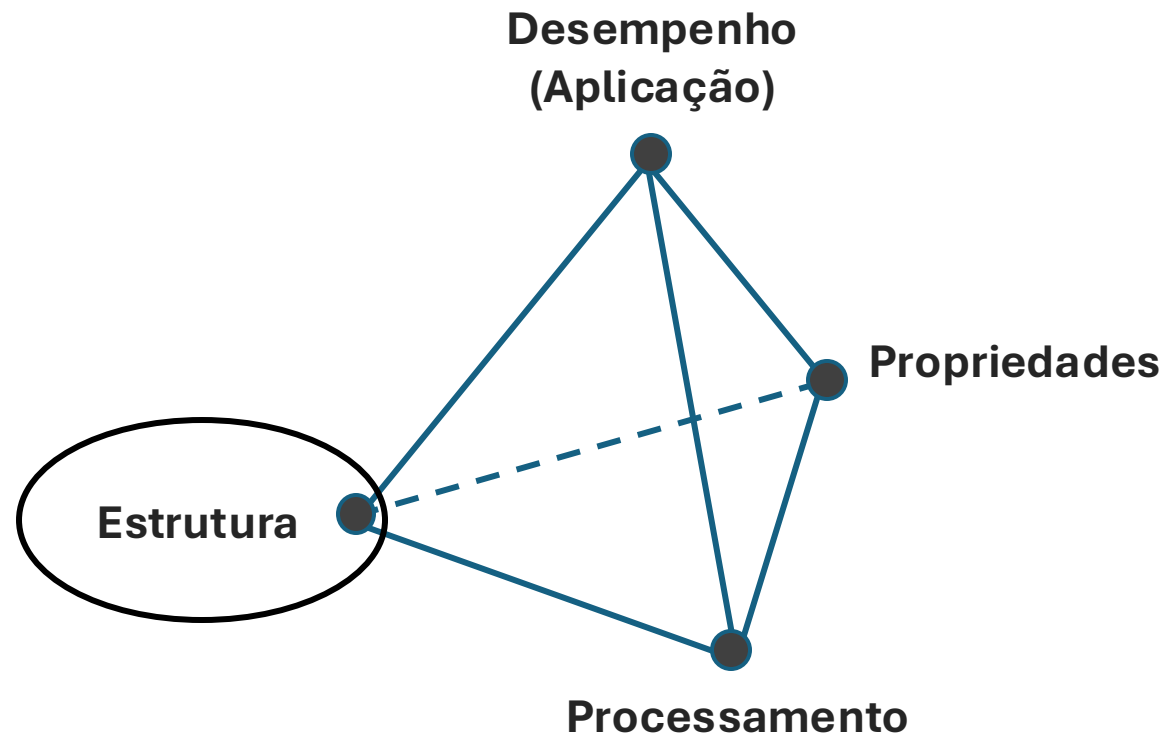
Interferência construtiva

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

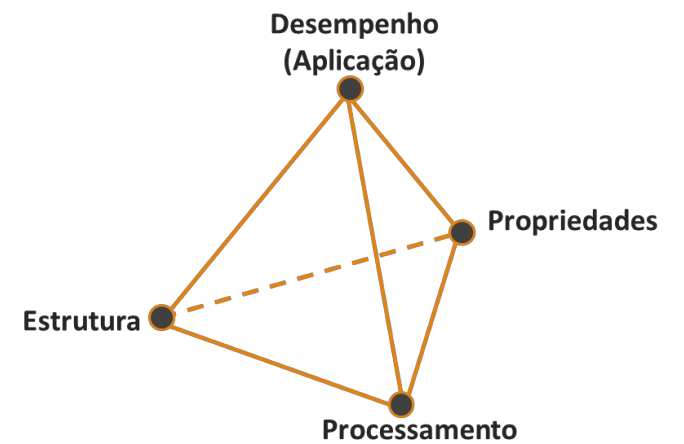
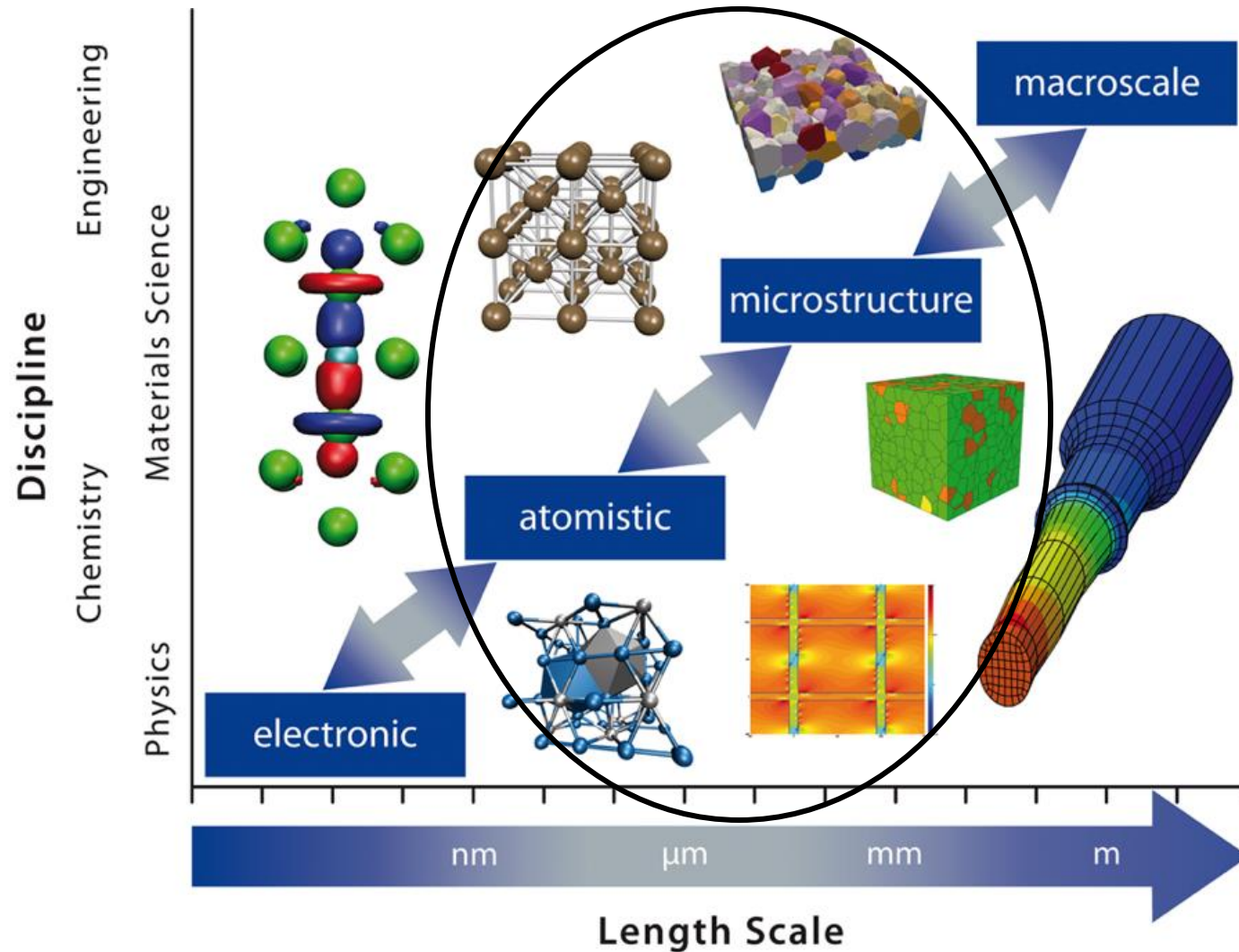
Sistema cúbico

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Ciência dos materiais

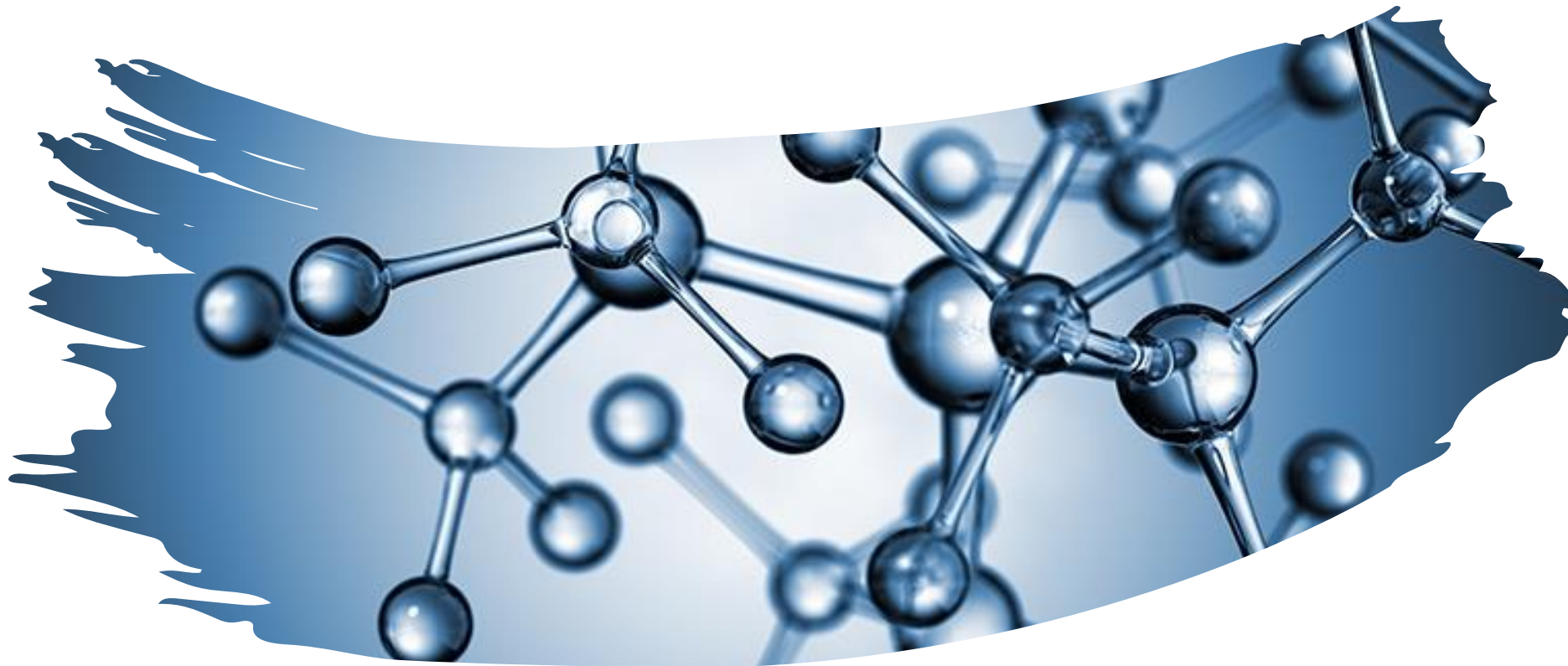


Escalas em um Material



Aula de hoje

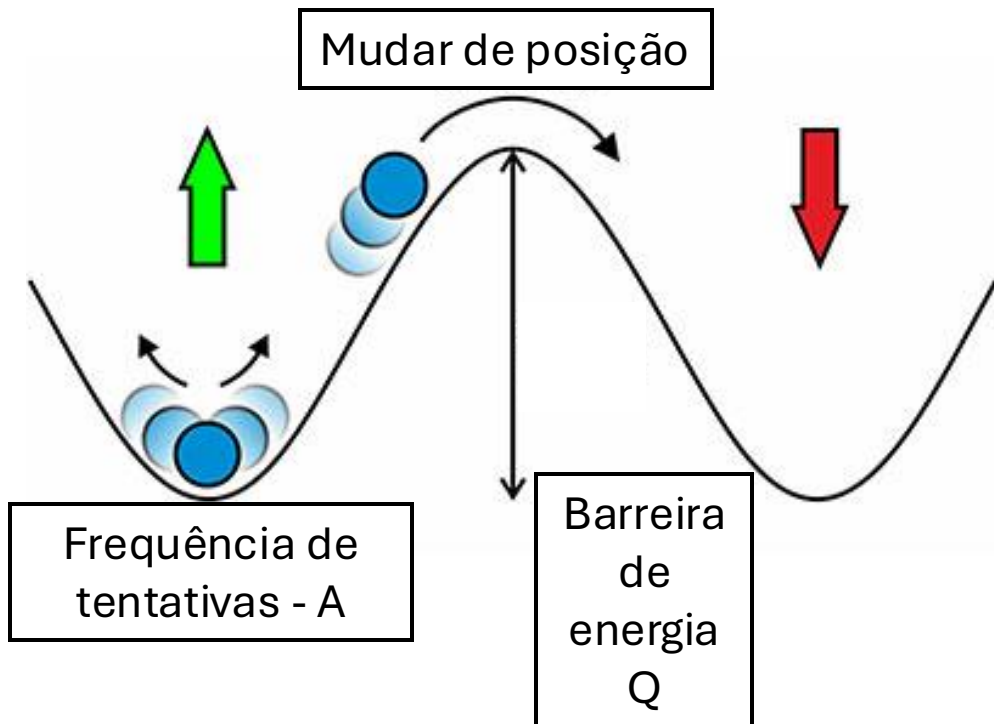
- 1. Defeitos pontuais**
- 2. Ligas**
- 3. Difusão**
- 4. Defeitos lineares**
- 5. Defeitos interfaciais**
- 6. Defeitos de volume**
- 7. Observação microestrutural**



1. Defeitos pontuais

A Equação de Arrhenius

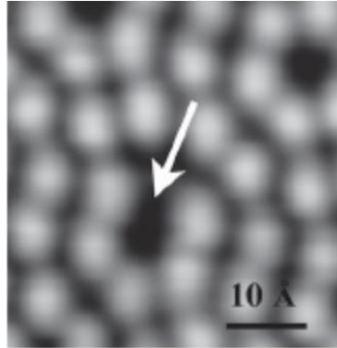
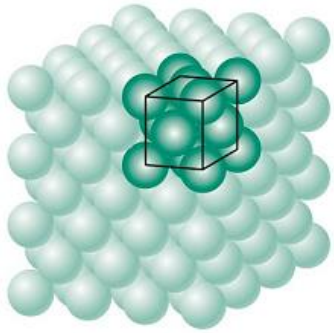
- Umas das equações mais usadas na Termodinâmica e Ciência dos Materiais
- Nos dá a probabilidade de um evento acontecer quando **energia térmica** é fornecida a um material
 - Nos dá sempre a dependência de algo com a temperatura



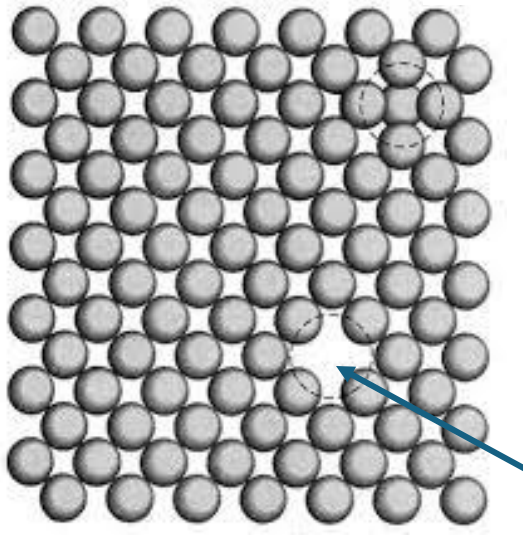
$$Probabilidade = A \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

k = constante de Boltzman
($8,62 \times 10^{-5}$ eV/K)

Defeito: Lacuna ou Vacância



Micrografia de varredura por



Vacância

- **Vacâncias** (Lacunas): ausência de um átomo em um ponto do reticulado cristalino.
- Todos sólidos cristalinos contêm vacâncias.
 - Da termodinâmica - Estado de equilíbrio prevê vacâncias
- Para uma dada temperatura existe uma concentração de equilíbrio de vacância (N_v):

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

Onde: N = número total de sítios atômicos,

Q_v = energia exigida para formação de uma lacuna

k = constante de Boltzman ($8,62 \times 10^{-5}$ eV/K)

T = temperatura absoluta (K)

Exemplo

- Número de lacunas por metro cúbico de Cu à temperatura de 1000 °C. Dados: $Q_v = 0,9$ eV/átomo, $k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K, $\rho = 8,4$ g/cm³, $A_{Cu} = 63,5$ g/mol.

$$N_v = N \exp \left(-\frac{Q_v}{kT} \right)$$

Exemplo

- Número de lacunas por metro cúbico de Cu à temperatura de 1000 °C. Dados: $Q_v = 0,9$ eV/átomo, $k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo-K, $\rho = 8,4$ g/cm³, $A_{Cu} = 63,5$ g/mol.

$$N_v = N \exp \left(-\frac{Q_v}{kT} \right)$$

- 1) Determinar o número de sítios atômicos

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}} = \frac{(6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) \times (8,4 \text{ g/cm}^3) \times (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63,5 \text{ g/mol}}$$

$$N = 8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$$

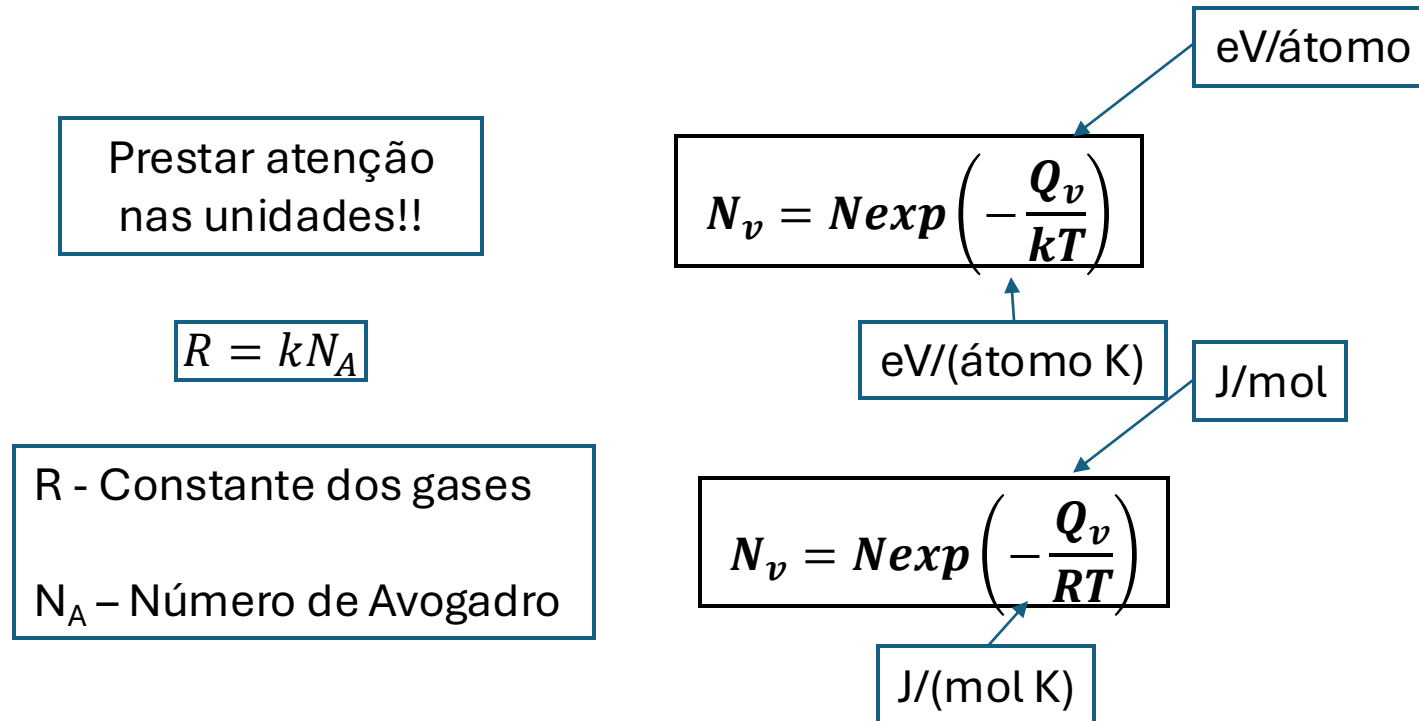
- 2) Calcular N_v :

$$N_v = N \exp \left(-\frac{Q_v}{kT} \right) = (8,0 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3) \exp \left[\frac{-(0,9 \text{ eV})}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(1273 \text{ K})} \right]$$

$$N_v = 2,2 \times 10^{25} \text{ vacâncias/m}^3$$

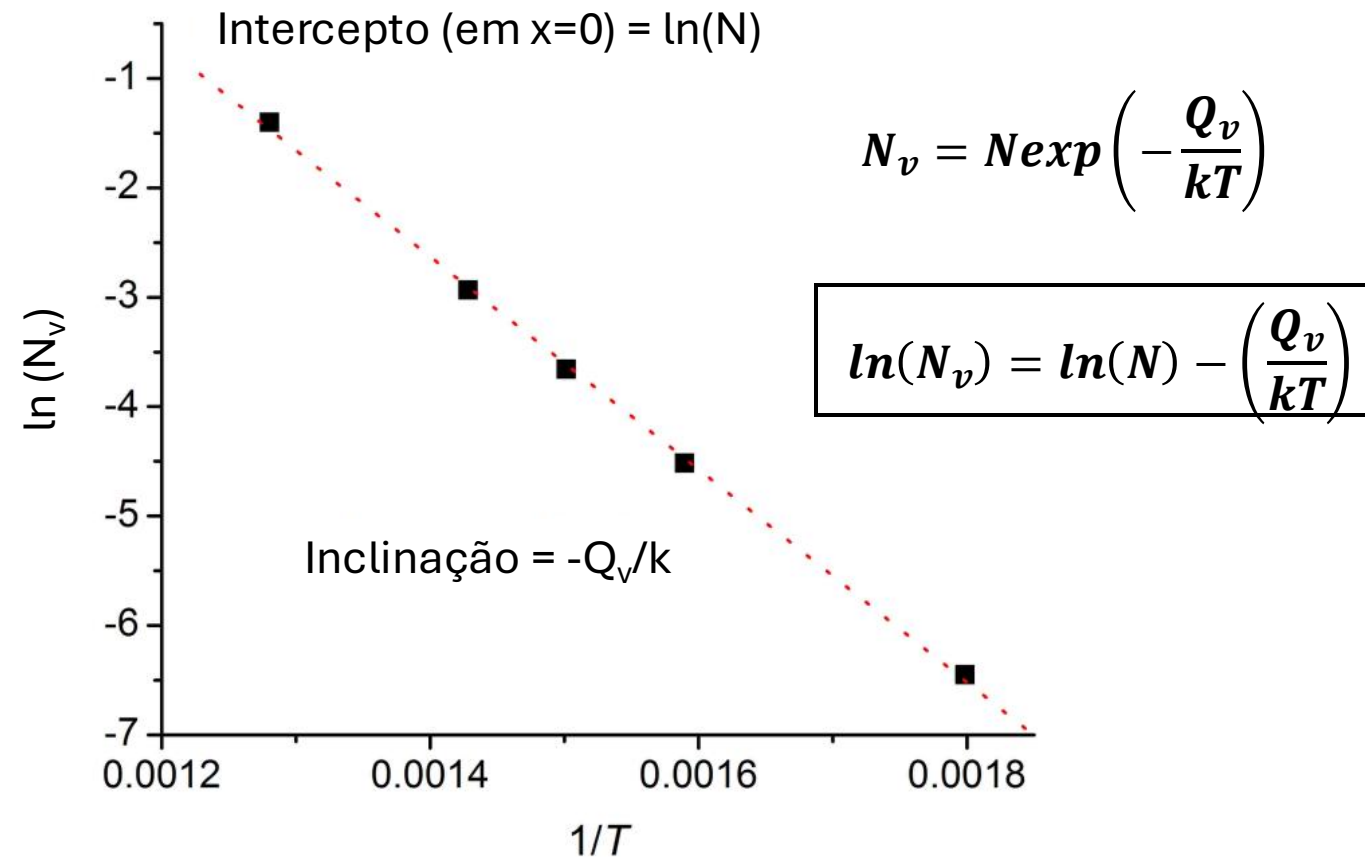
Exemplo 2

- Número de lacunas por metro cúbico de Cu à temperatura de 1000 °C. Dados: $Q_i = 385$ kJ/mol.

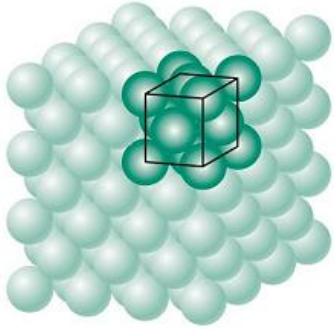


Plotando N(T)

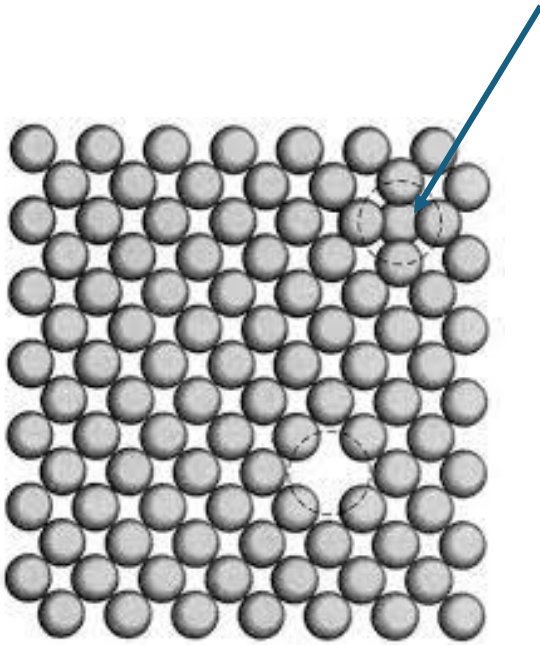
Este tipo de gráfico é sempre usado para equação de Arrhenius!!



Defeito: Auto-intersticial (intersticial)



Auto-intersticial



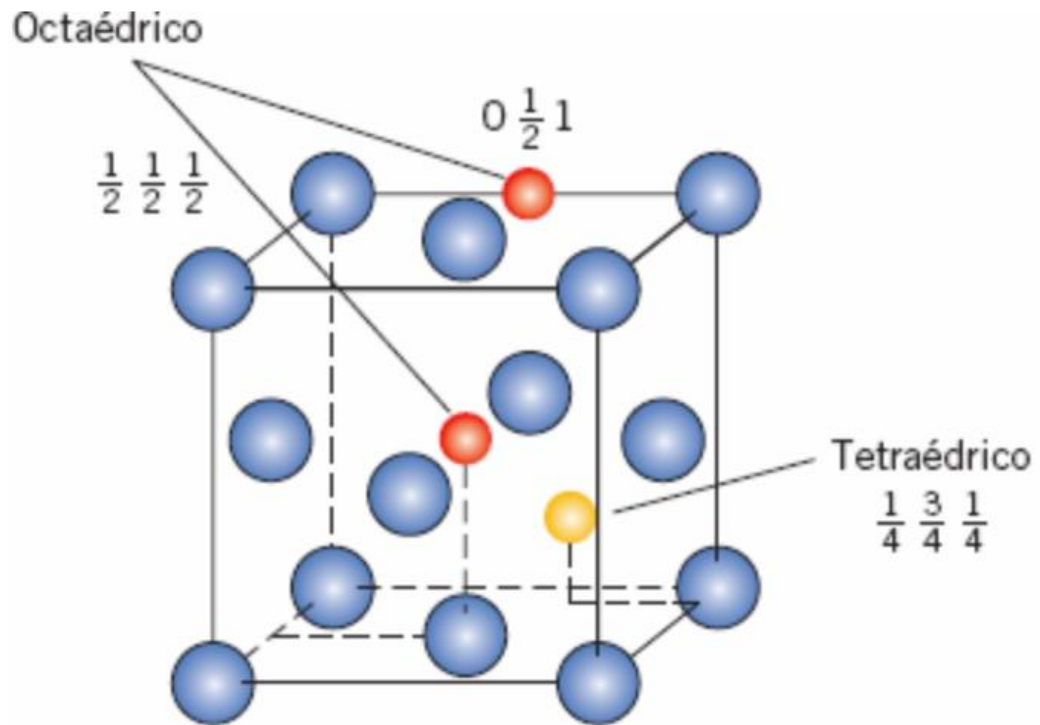
- **Auto-intersticial:** átomo do cristal que se encontra comprimido no interior de um sítio intersticial.
 - Também existem no equilíbrio
- Causam grande distorções no retículo cristalino a sua volta.
- Existem em concentrações muito reduzidas (metais), que são significativamente menores do que aquelas exibidas pelas lacunas.

$$N_i = N \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right)$$

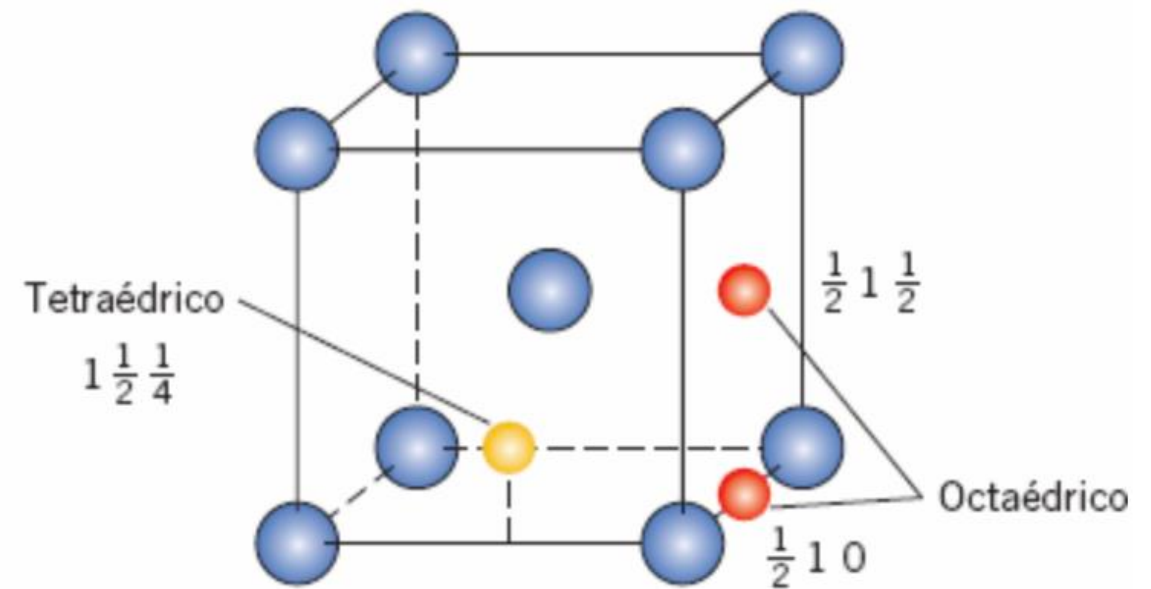
Mesma equação!
 $Q_i \gg Q_v$

Sítios intersticiais

Cúbica de face centrada

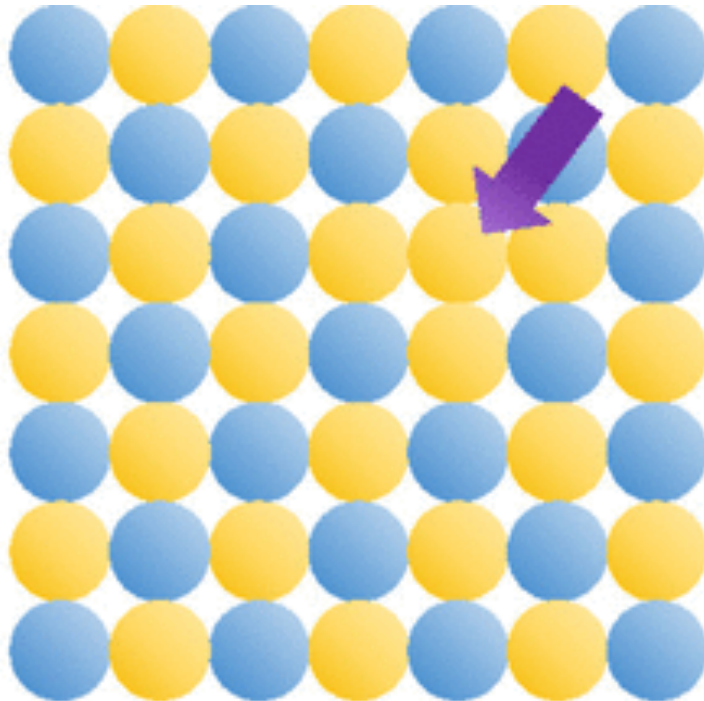


Cúbica de corpo centrada



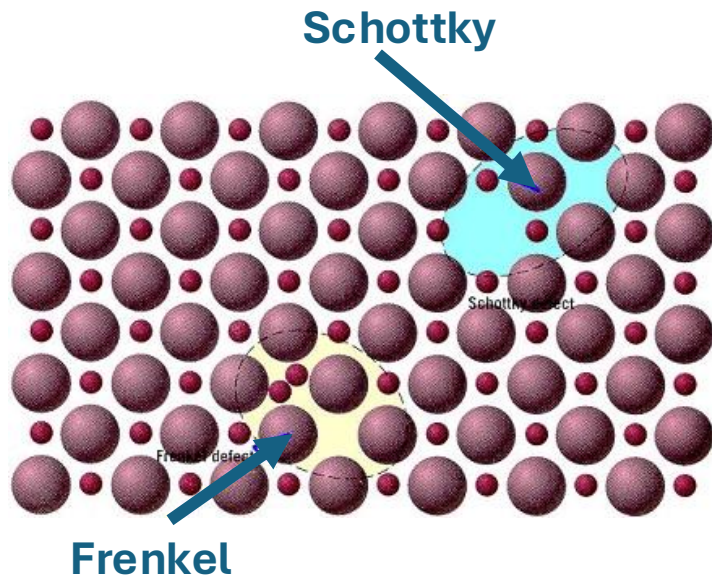
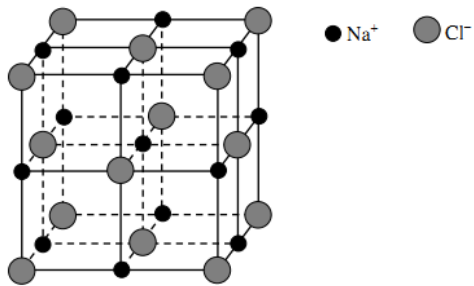
Defeito: Anti-sítio

- Ocorre em materiais com mais de uma espécie química.



$$N_A = N \exp \left(-\frac{Q_A}{kT} \right)$$

Defeitos complexos



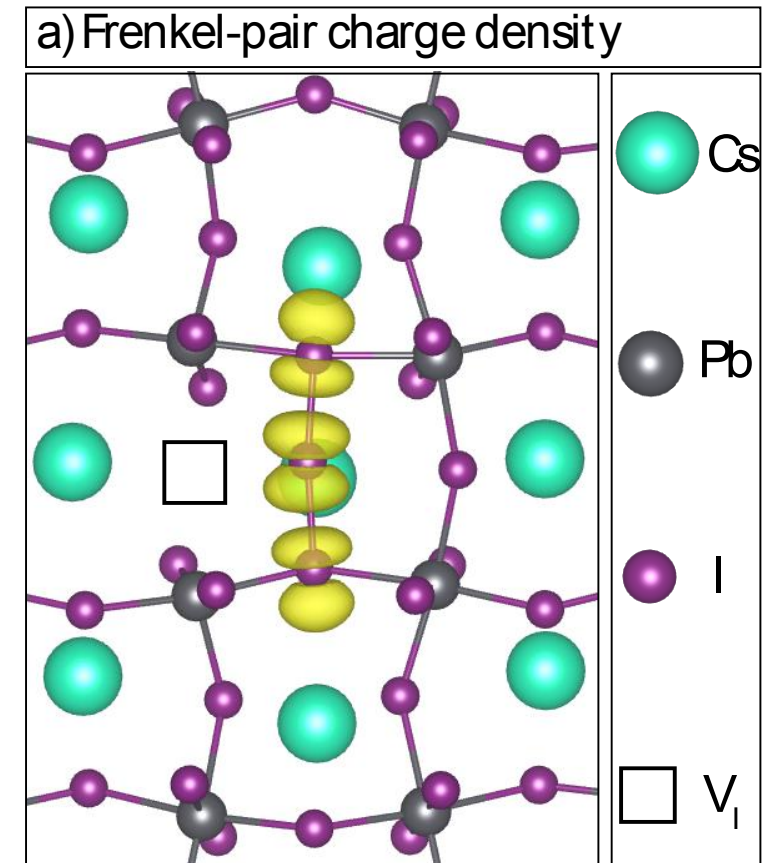
A neutralidade de carga (total) deve ser mantida.

Defeito de Schottky:

**Vacância aniônica +
Vacância catiônica**

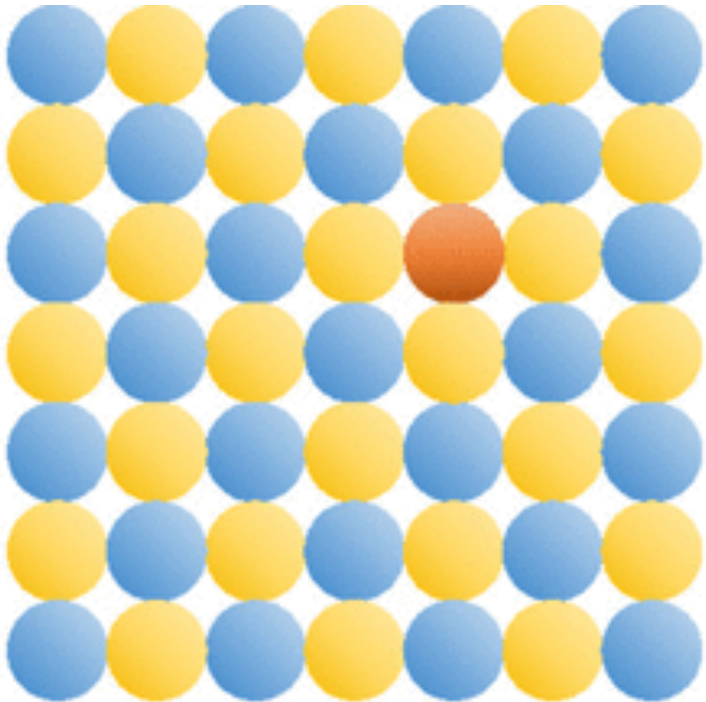
Defeito de Frenkel:

**Cátion (Aniôn)
intersticial + Lacuna
catiônica (Aniônica)**



Defeitos extrínsecos: Impurezas

- Incorporação de outro element químico no cristal

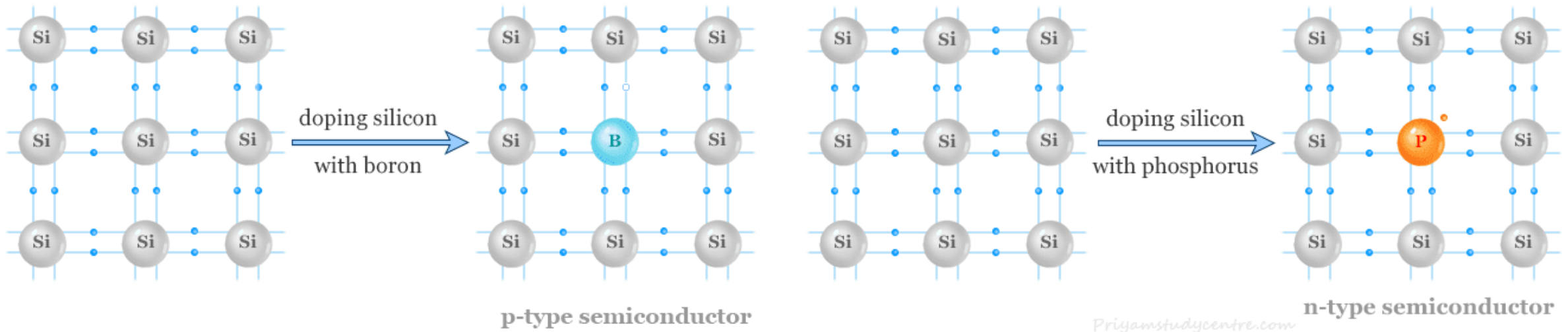


$$N_s = N \exp \left(-\frac{Q_s}{kT} \right)$$

Aplicação: defeitos pontuais

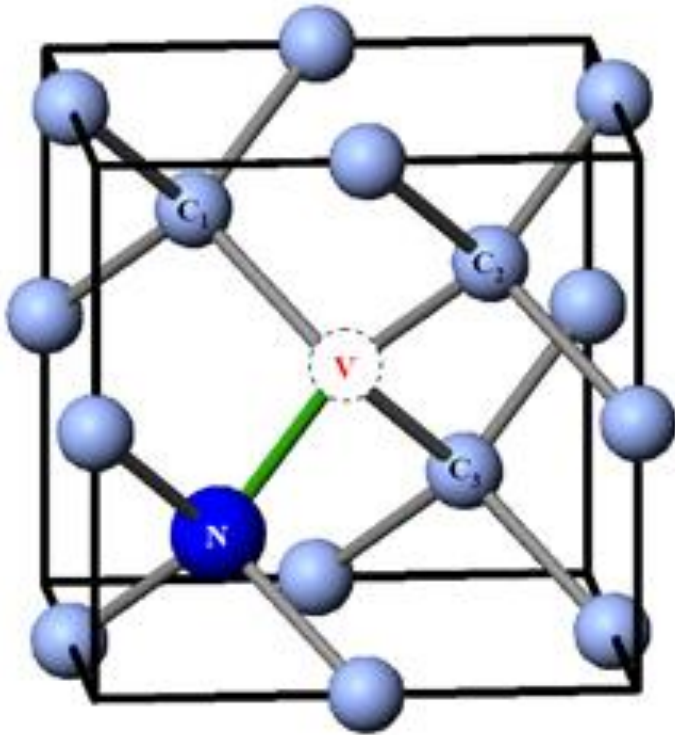
- Dopagem de semicondutores

1 impureza por 1.000.000.000 átomos de Si.

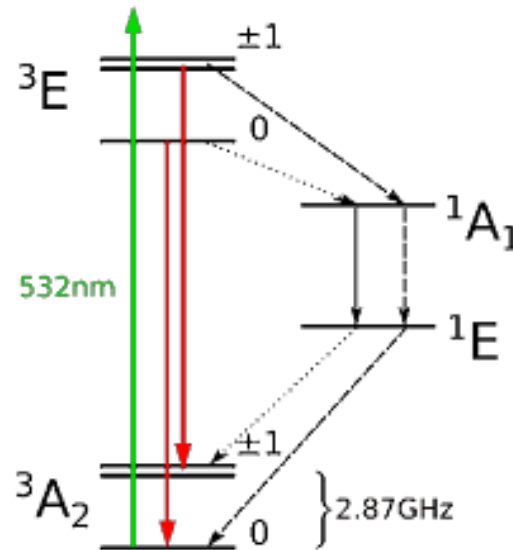


Aplicação: defeitos pontuais

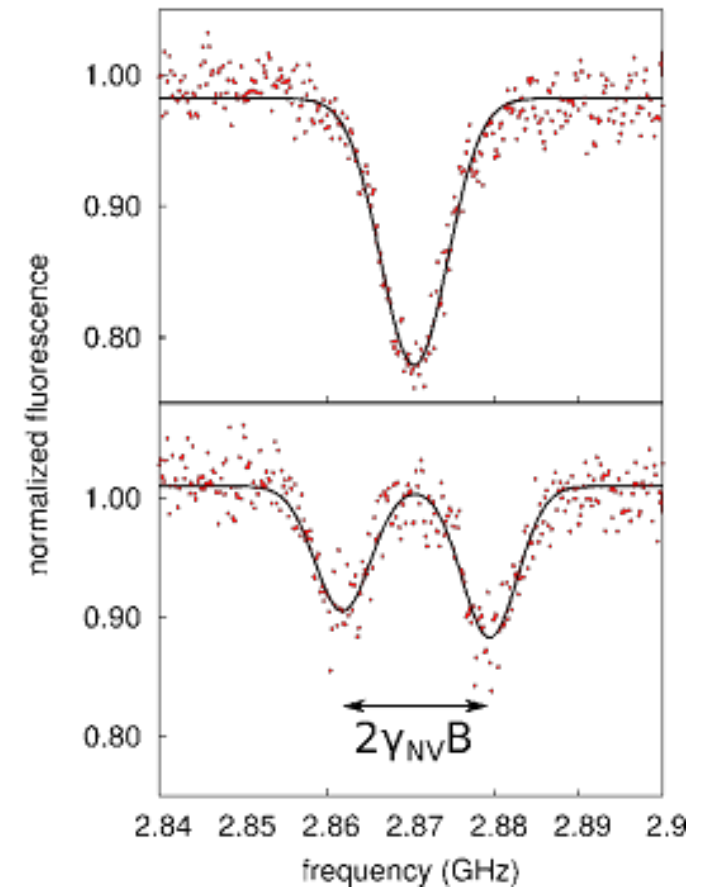
- Geração de Qbits
 - Diamante com 1 vacância (C) e dopado com N

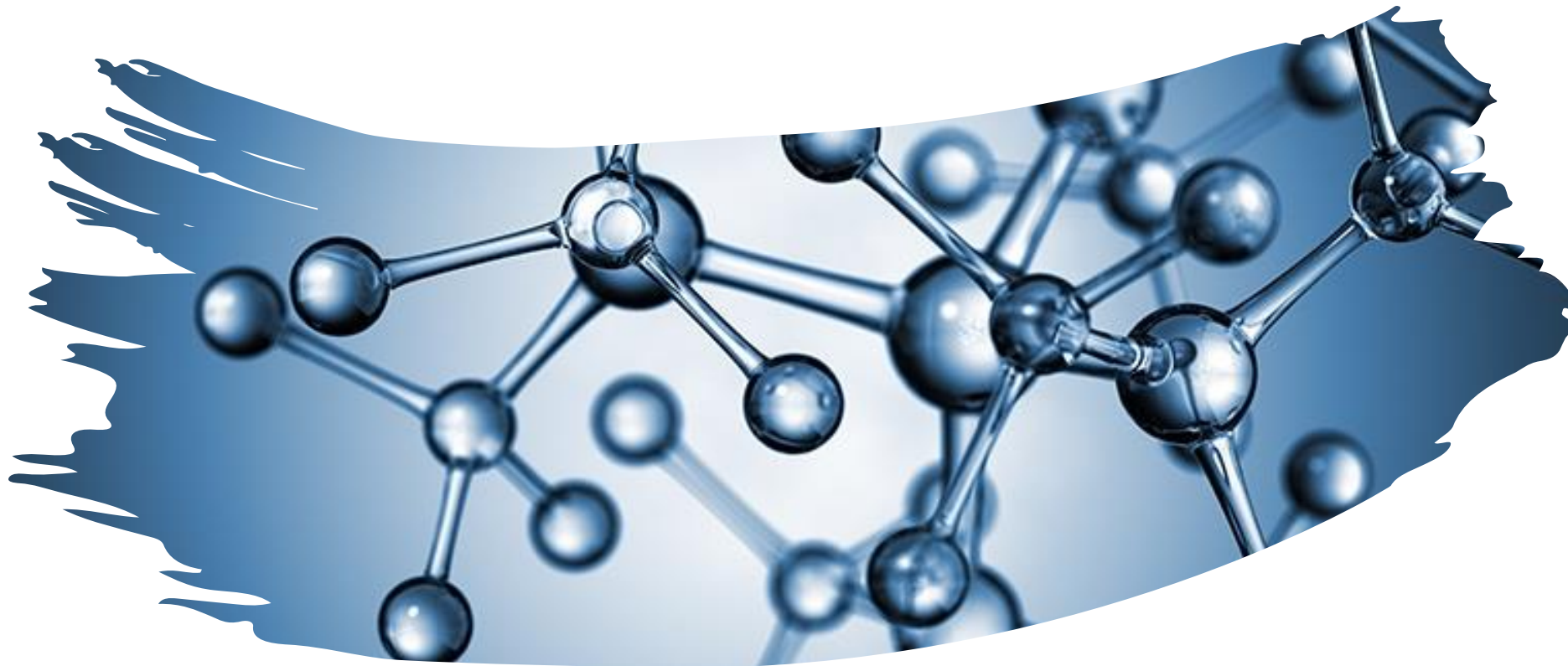


a)



b)



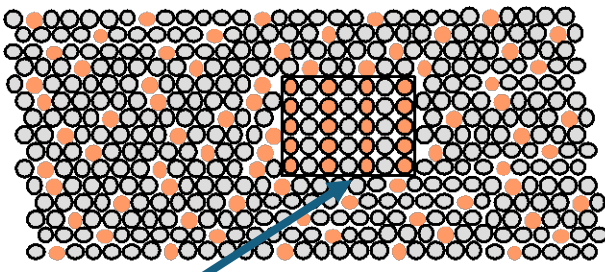
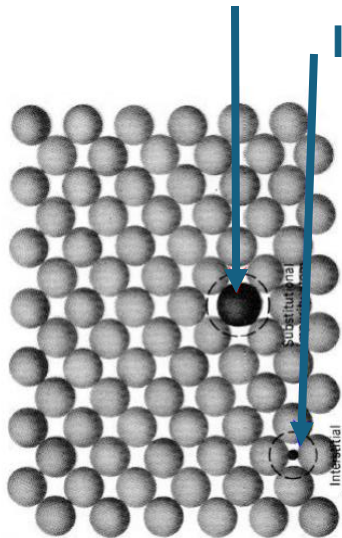


2. Ligas

Solutos ou “Impurezas”

Substitucional

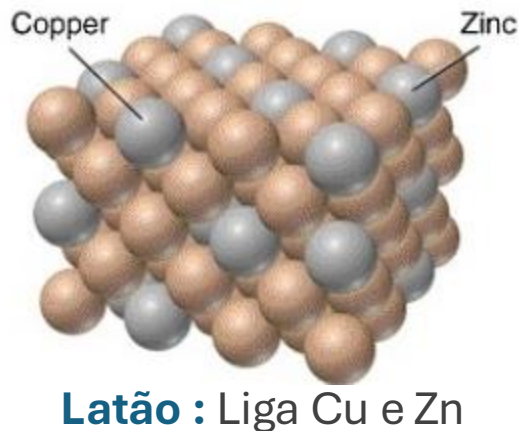
Intersticial



Segunda fase: composição diferente e/ou estrutura diferente

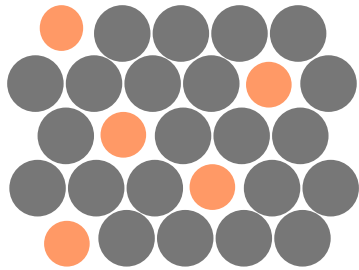
- É impossível existir um metal constituído de só um tipo de átomo (metal puro).
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999 %
- A adição de impurezas (ou elementos de liga) a um metal irá resultar na formação de uma **solução sólida** e/ou de uma nova *segunda fase*.
- **Solução sólida** = *Solvente* (maior quantidade) + *Soluto* (menor quantidade)

Solução Sólida Substitucional



- Na **solução sólida substitucional** os átomos do **soluto** são adicionados no **solvente** (átomos hospedeiros) ocupando parte das posições da rede cristalina (não há alteração da estrutura cristalina).
- Formação de ligas
- Uma solução sólida (liga) é homogênea em termos de composição.
- Os átomos do soluto estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do sólido.

Critérios Solução Sólida Substitucional



Cu e Ni são completamente solúveis

- **R_{Cu}** = 0,128 nm e **R_{Ni}** = 0,125 nm
- Ambos **CFC**
- **Eletronegatividade:** Cu = 1,9 e Ni = 1,8
- **Valência:** Cu = +1 e Ni = +2.

Existem características dos solutos e solventes que determinam o grau de solubilidade (substitucional) no segundo:

1. **Fator de tamanho atômico:** diferença entre raios atômicos menor possível (15% no máximo).
2. **Estrutura Cristalina:** Para que a solubilidade dos sólidos seja apreciável, ambos os metais devem ter a mesma estrutura cristalina.
3. **Eletronegatividade:** Quanto menor a diferença na eletronegatividade maior a tendência de se formar solução sólida
4. **Valência:** Um metal terá maior tendência de se dissolver num metal de valência similar ou maior do que em outro de menor valência.

Soluções Sólidas

Solutos são muitas vezes desejáveis!

Aços



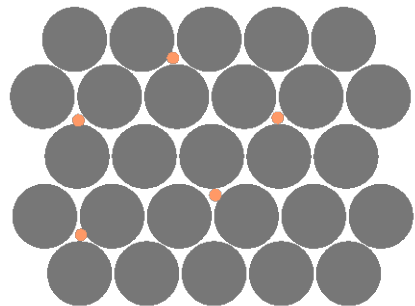
Ligas do sistema Fe-C (até 2,2 %p.)

Aço inoxidável

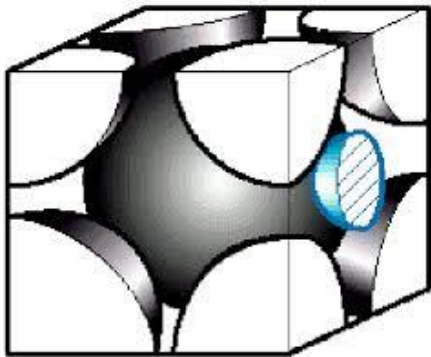


Ligas a base de Fe com teor de Cr acima de 11,5%p.

Solução Sólida Intersticial



C em Fe



- Os átomos do soluto preenchem os espaços vazios (ou **interstícios**) que existem entre o solvente
- Materiais metálicos com alto fator de empacotamento atômico
 - As posições intersticiais são relativamente pequenas.
- Tamanho do soluto intersticial
 - Consideravelmente menor que do hospedeiro
- A solubilidade máxima é baixa ($< 10\%$)
 - Mesmo os solutos mais pequenos são maiores do que os sítios intersticiais - deformações na rede cristalina!

Especificação da Composição

- Concentração em massa (porcentagem em peso, %p.)

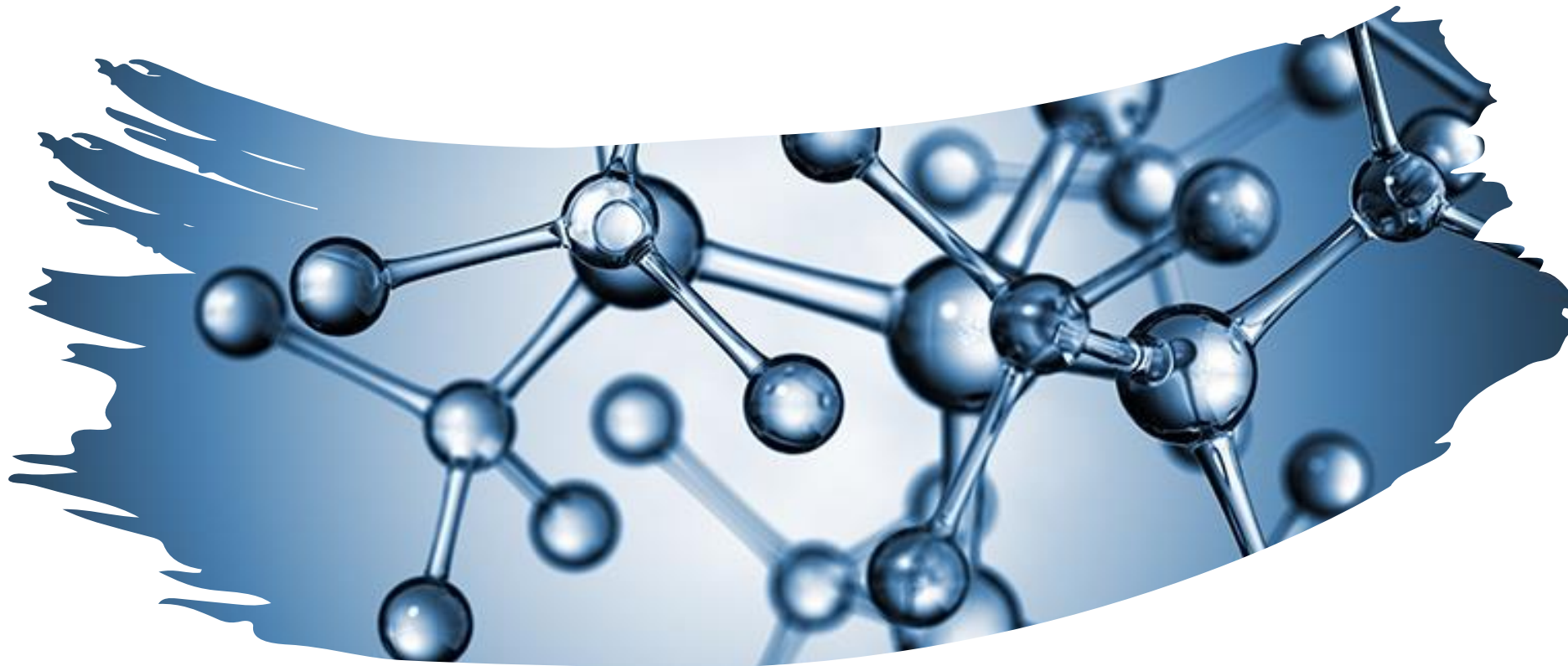
$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

Onde m é a massa dos elementos

- Concentração atômica (porcentagem atômica, %at.)

$$C_A^{at} = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

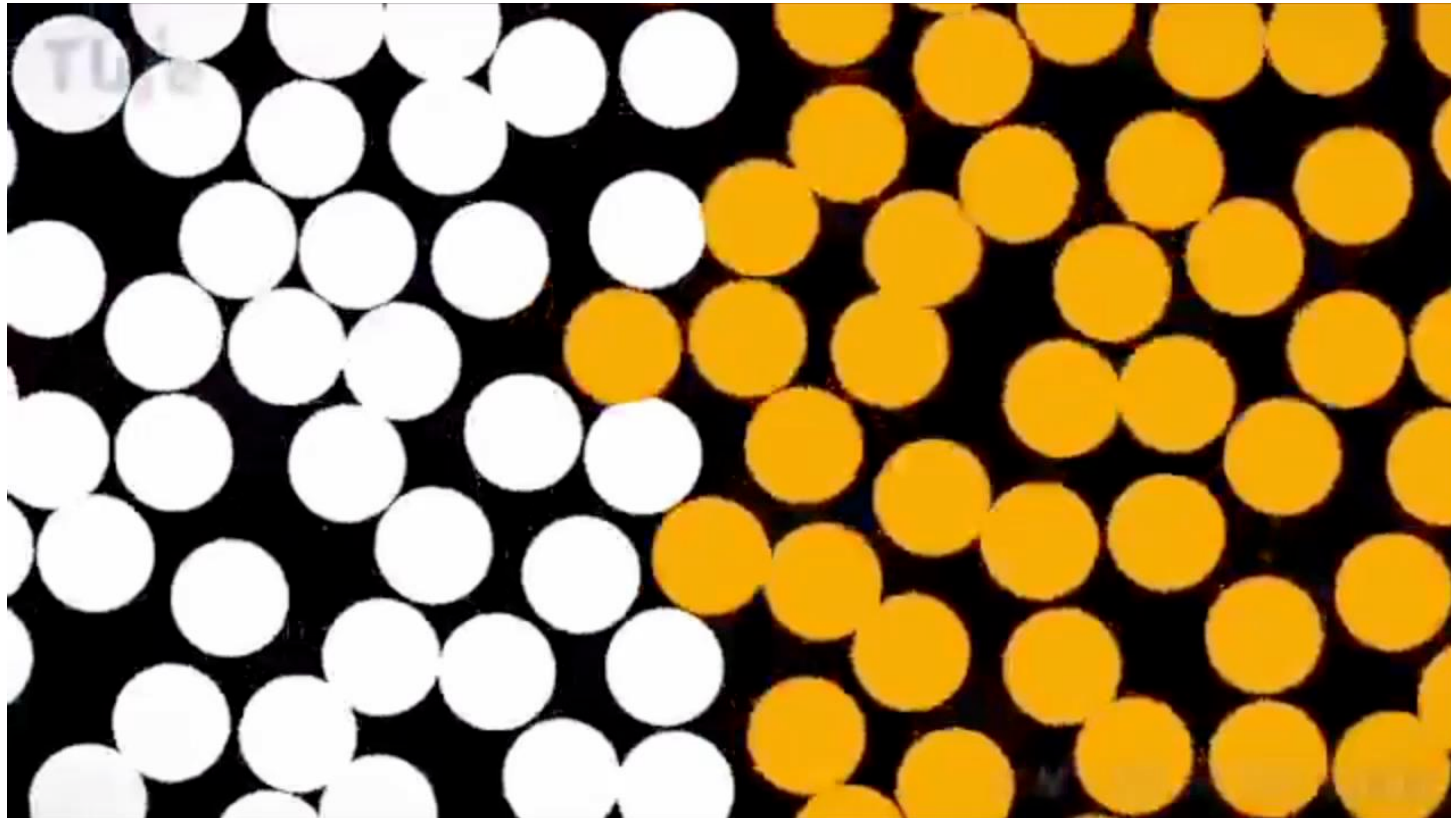
Onde N_A e N_B são os números de mols dos elementos A e B.



3. Difusão

Difusão

- Principal mecanismo de transporte no estado sólido



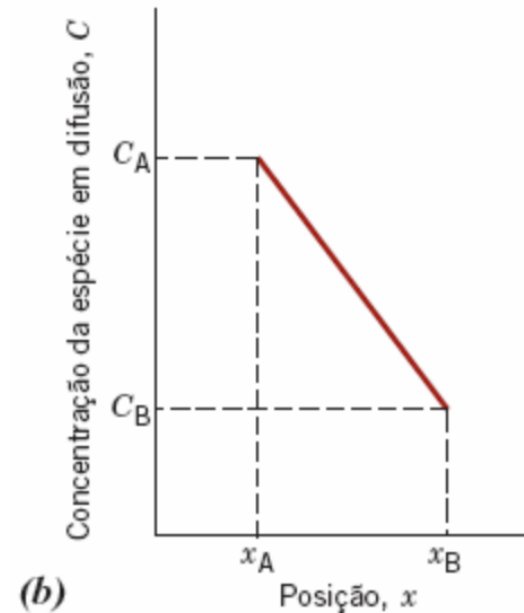
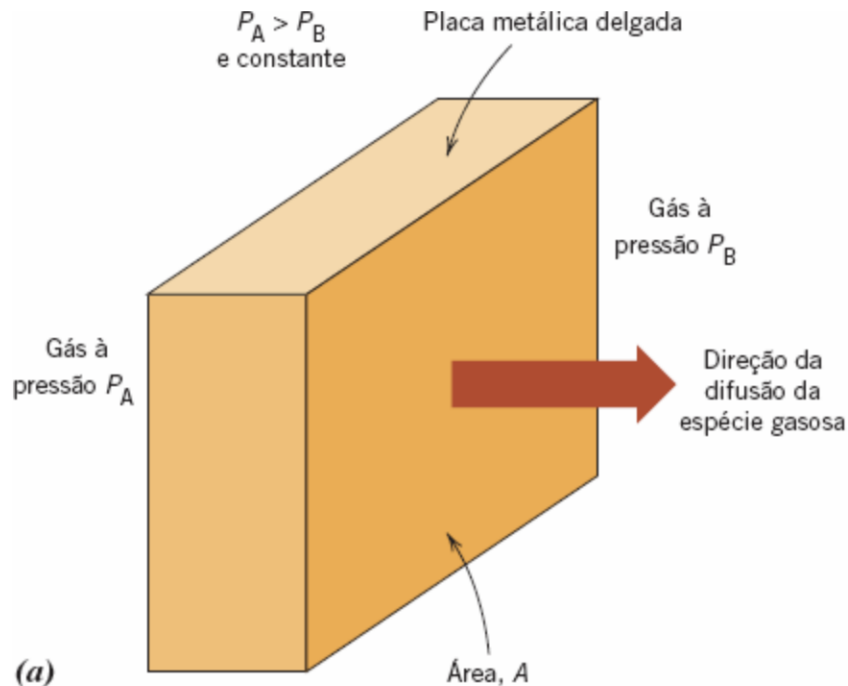
As Leis de Fick – Controlam a Difusão

- 1ª Lei de Fick – Estado estacionário – Não depende do tempo

Cálculo do fluxo de matéria
 J (mol/(m²s))

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

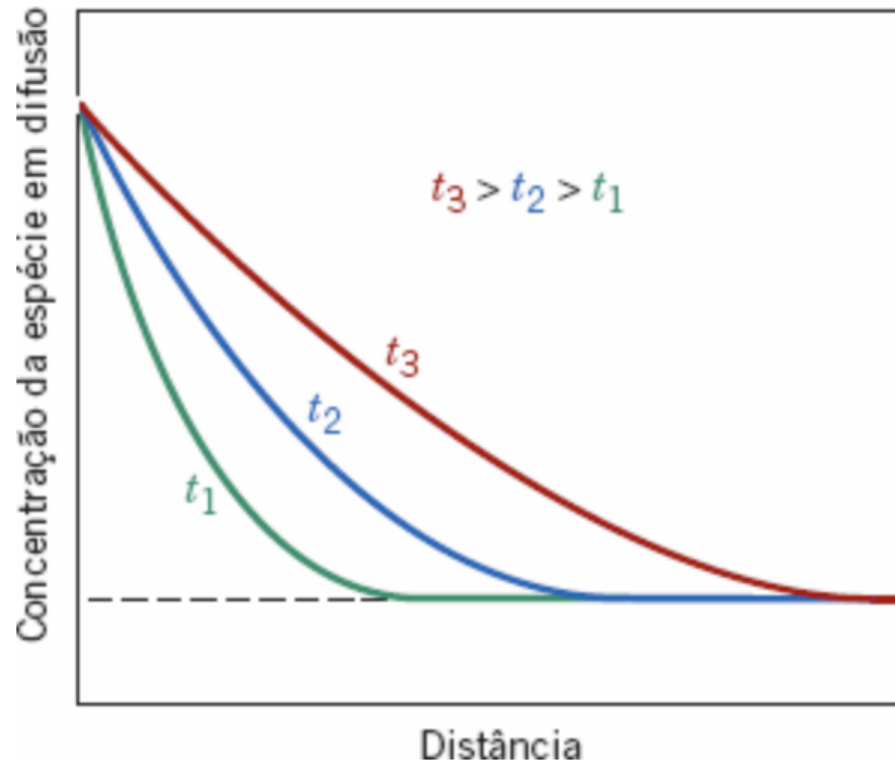
D – Difusividade (m²/s)
dC/dx – Gradiente de
composição (mol/m³.1/m)



As Leis de Fick – Controlam a Difusão

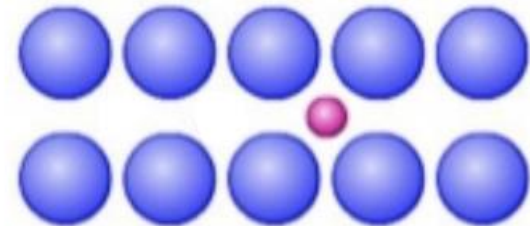
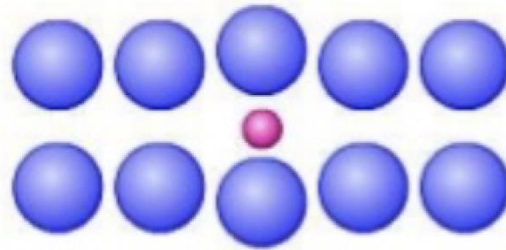
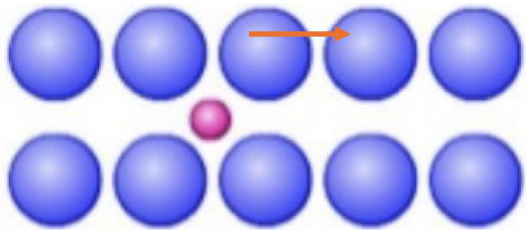
- 2ª lei de Fick – Regime transitório – Depende do tempo

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$



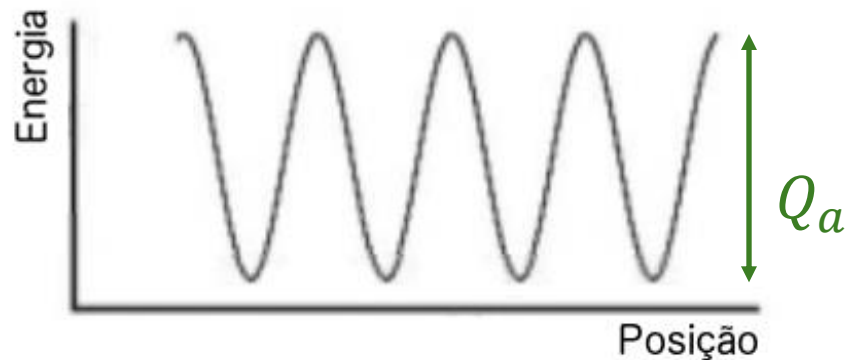
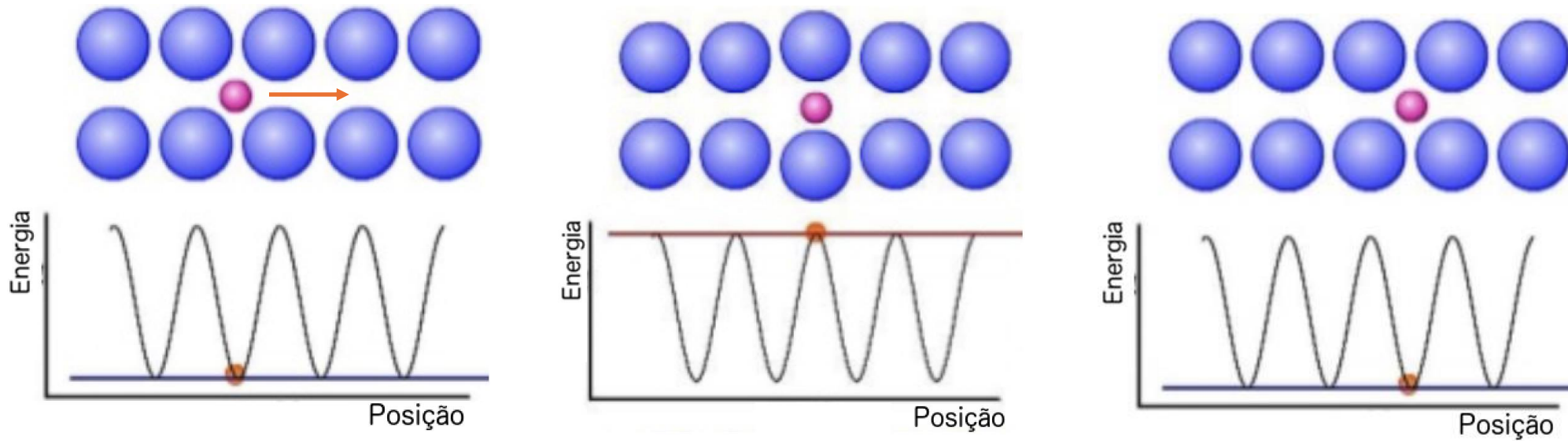
Difusividade

- Salto atômico é um processo termicamente ativado!



Difusão de Intersticiais

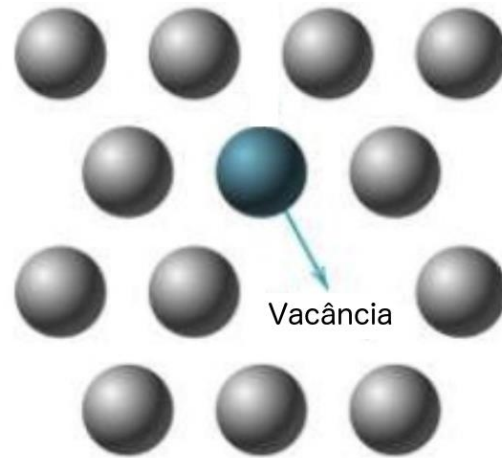
- Salto atômico é um processo termicamente ativado!



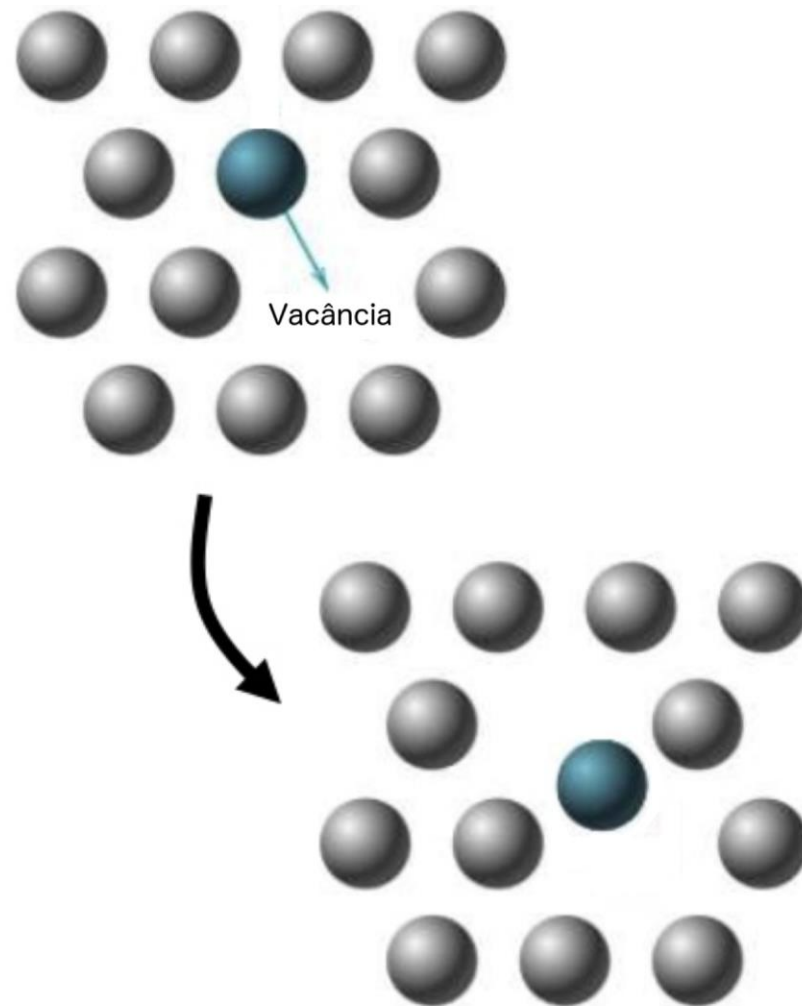
Probabilidade de energia térmica fornecer Q_a
Equação de Arrhenius

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q_a}{kT} \right)$$

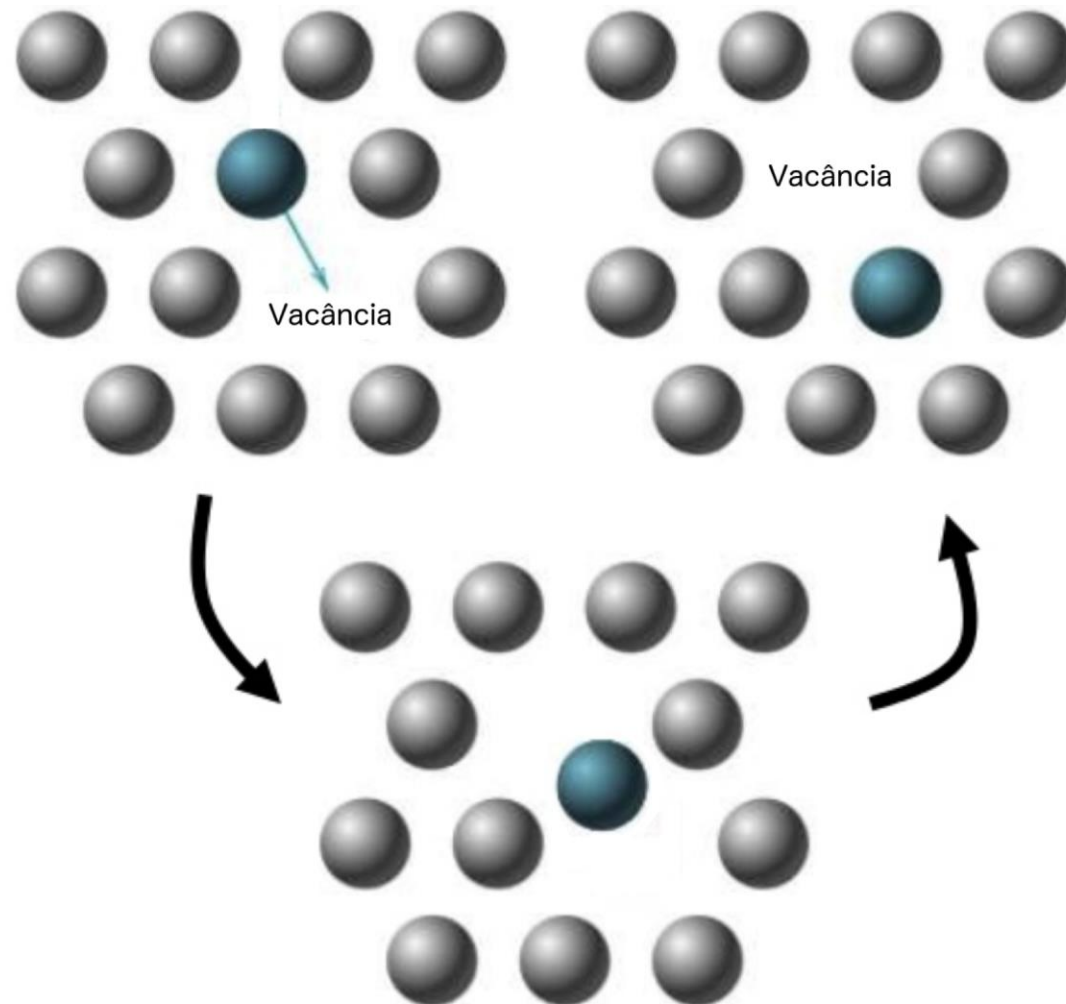
Mecanismo de Difusão de Substitucionais



Mecanismo de Difusão de Substitucionais



Mecanismo de Difusão de Substitucionais



Fatores que influenciam na difusão

- Espécie química em difusão.
 - Sítios: vacâncias ou interstício
- Temperatura.

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

<i>Espécie em Difusão</i>	<i>Metal Hospedeiro</i>	<i>D₀(m²/s)</i>	<i>Q_d(J/mol)</i>
Difusão Intersticial			
C ^b	Fe (α ou CCC) ^a	1,1 × 10 ⁻⁶	87.400
C ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	2,3 × 10 ⁻⁵	148.000
N ^b	Fe (α ou CCC) ^a	5,0 × 10 ⁻⁷	77.000
N ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	9,1 × 10 ⁻⁵	168.000

Fatores que influenciam na difusão

- Espécie química em difusão.
 - Sítios: vacâncias ou interstício
- Temperatura.

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

Autodifusão

Fe ^c	Fe (α ou CCC) ^a	$2,8 \times 10^{-4}$	251.000
Fe ^c	Fe (γ ou CFC) ^a	$5,0 \times 10^{-5}$	284.000
Cu ^d	Cu (CFC)	$2,5 \times 10^{-5}$	200.000
Al ^c	Al (CFC)	$2,3 \times 10^{-4}$	144.000
Mg ^c	Mg (HC)	$1,5 \times 10^{-4}$	136.000
Zn ^c	Zn (HC)	$1,5 \times 10^{-5}$	94.000

Fatores que influenciam na difusão

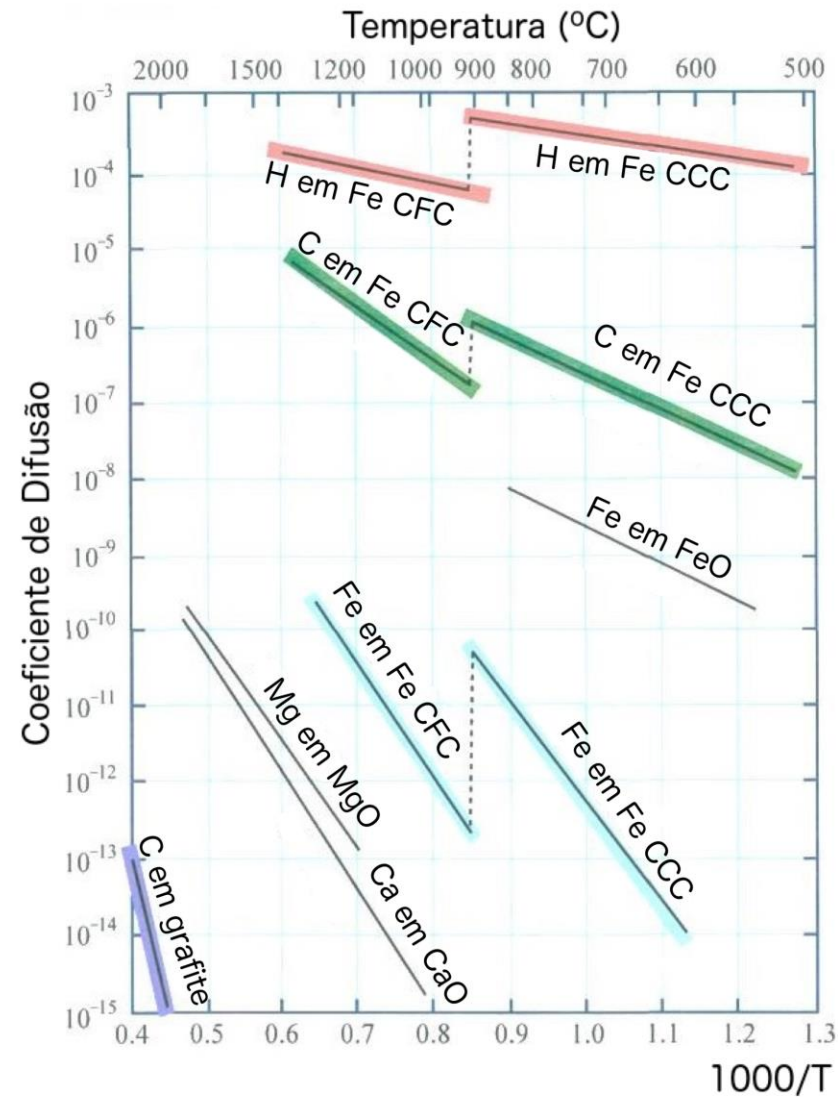
- Espécie química em difusão.
 - Sítios: vacâncias ou interstício
- Temperatura.

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

Interdifusão (Lacuna)

Zn ^c	Cu (CFC)	$2,4 \times 10^{-5}$	189.000
Cu ^c	Zn (HC)	$2,1 \times 10^{-4}$	124.000
Cu ^c	Al (CFC)	$6,5 \times 10^{-5}$	136.000
Mg ^c	Al (CFC)	$1,2 \times 10^{-4}$	130.000
Cu ^c	Ni (CFC)	$2,7 \times 10^{-5}$	256.000
Ni ^d	Cu (CFC)	$1,9 \times 10^{-4}$	230.000

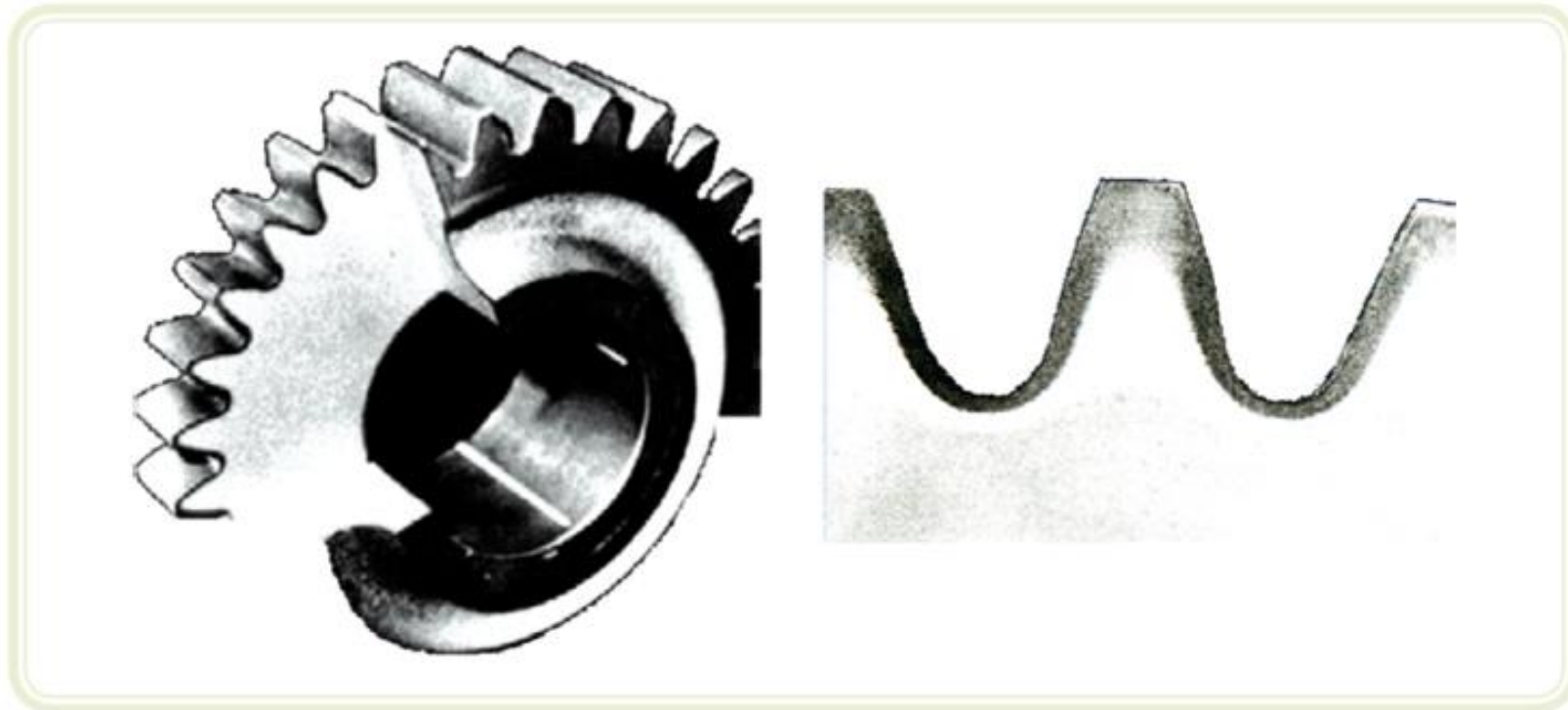
Energia de Ativação da Difusão de Substitucionais



Difusão – Aplicações Tecnológicas

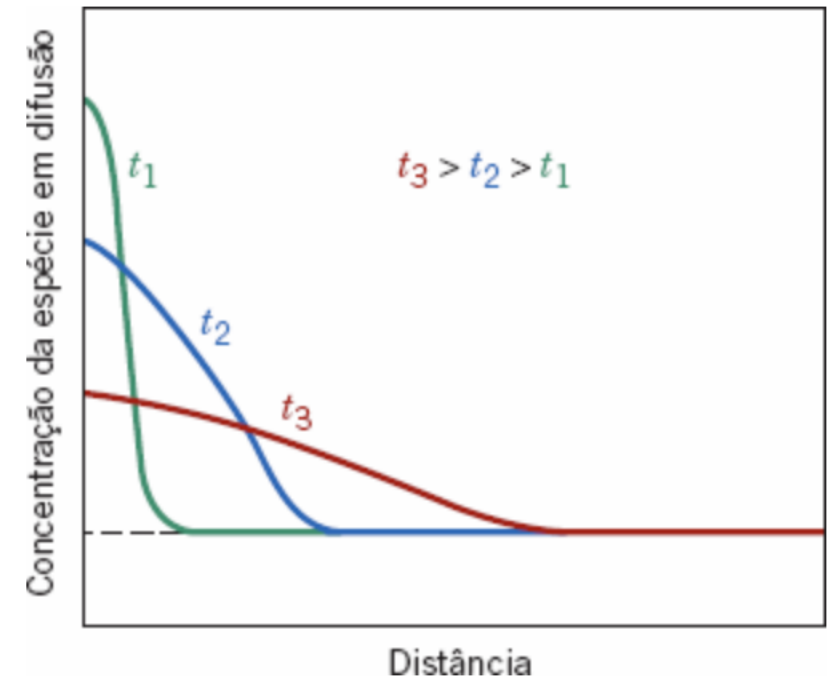
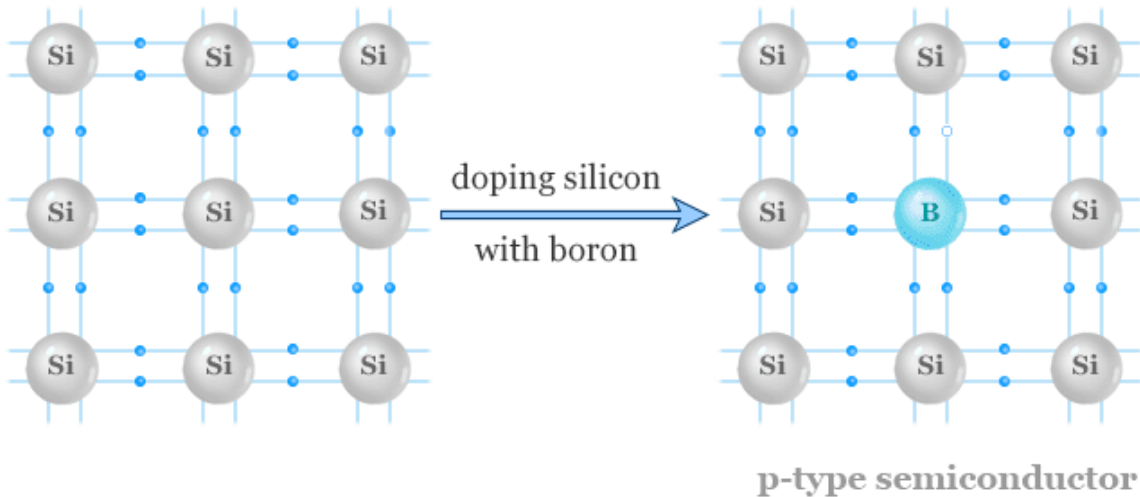
- Controlam o perfil de composições nos materiais

Cementação - aumentar teor de C na superfície – resistência mecânica e ao desgaste



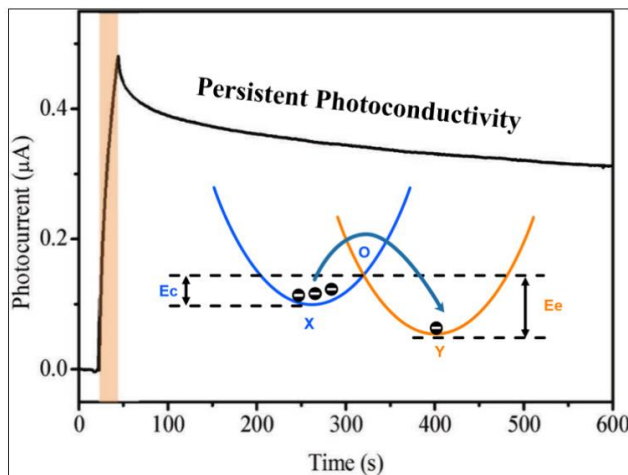
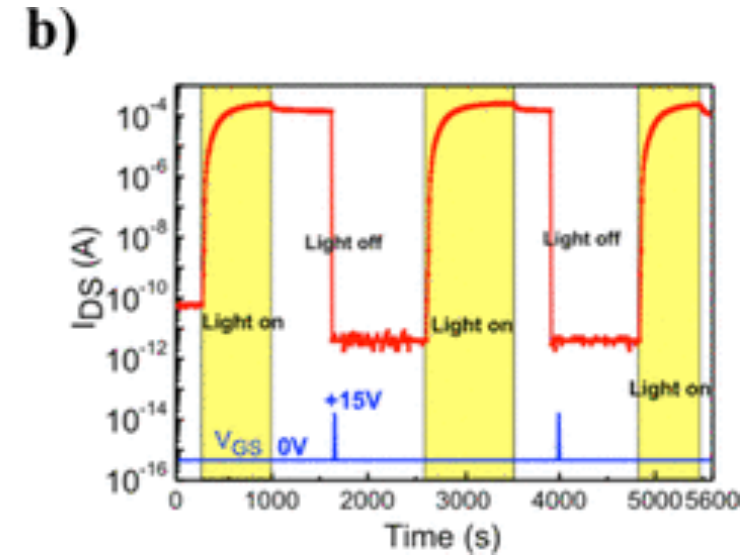
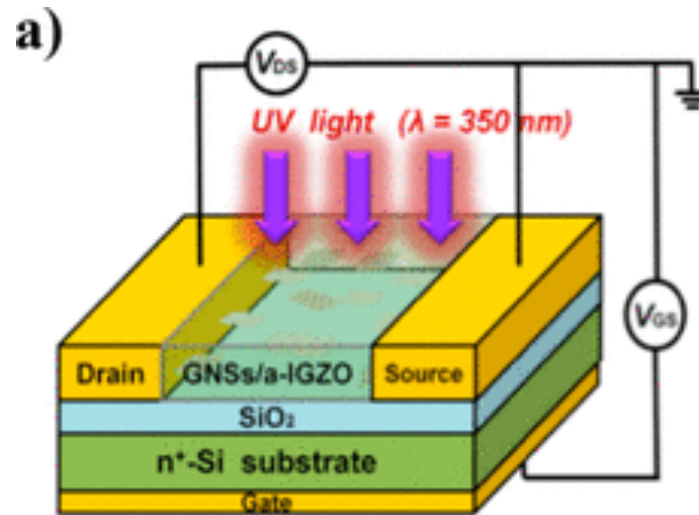
Difusão – Aplicações Tecnológicas

- Semicondutores

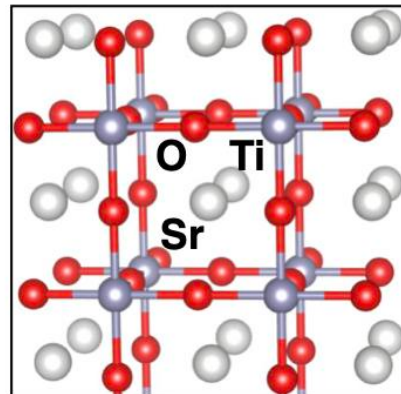


Difusão – Aplicações Tecnológicas

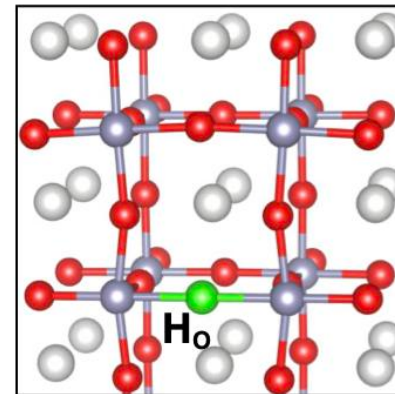
- Fotocorrente



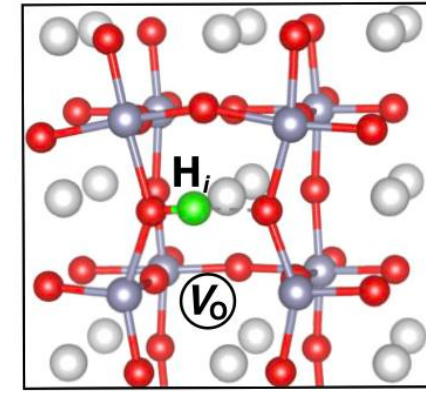
(a) SrTiO_3



(b) $\text{SrTiO}_3:\text{H}_0$

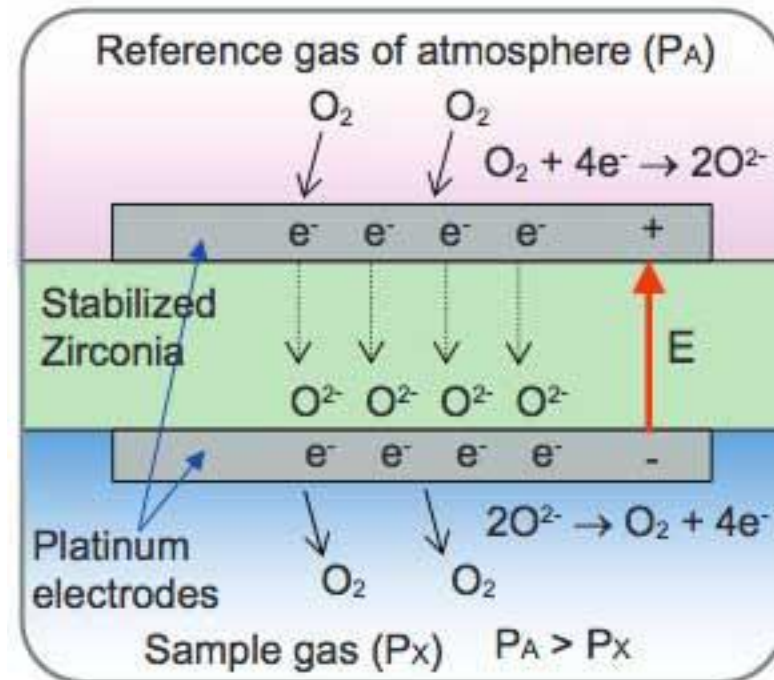
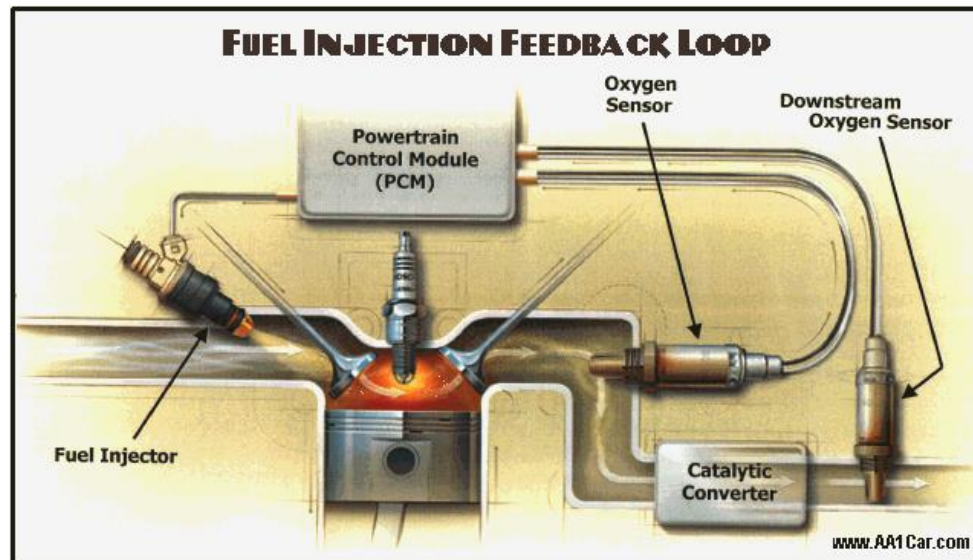


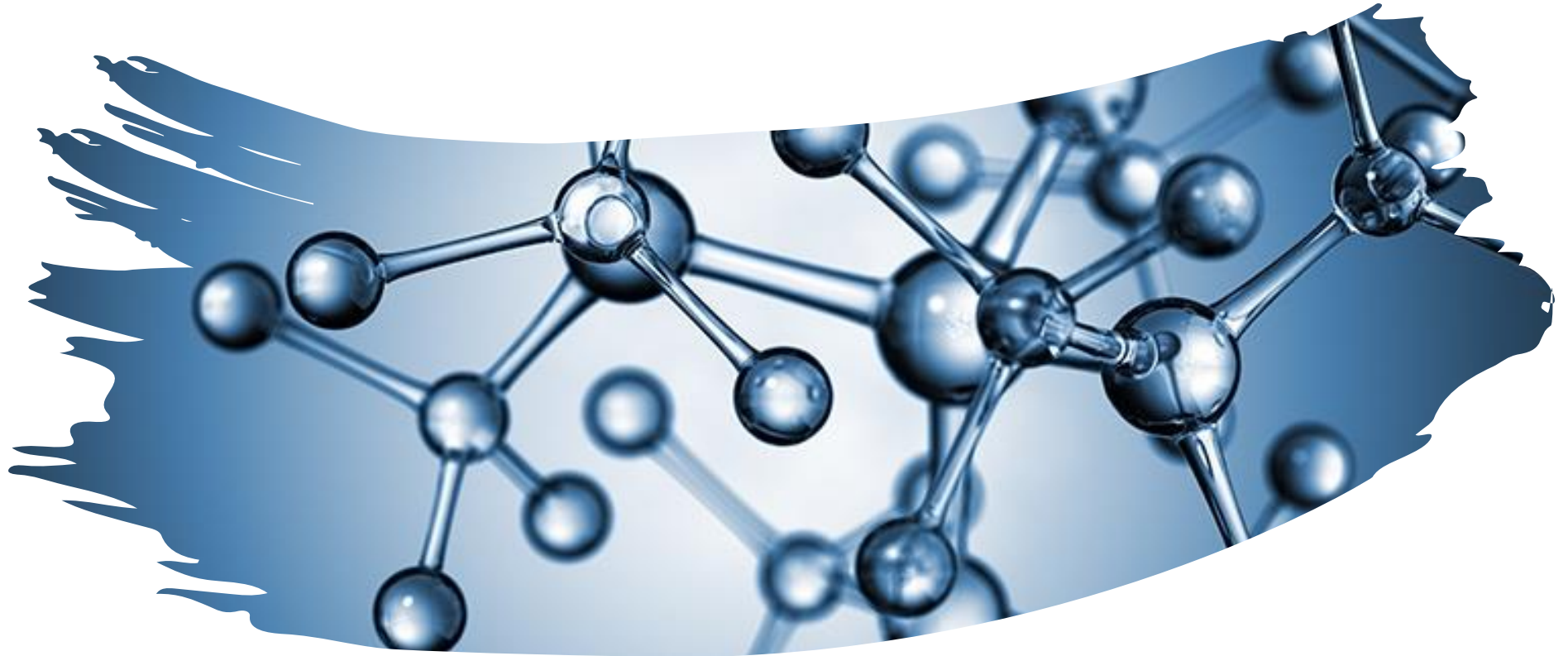
(c) $\text{SrTiO}_3:\text{H}_i - \text{V}_0$



Difusão – Aplicações Tecnológicas

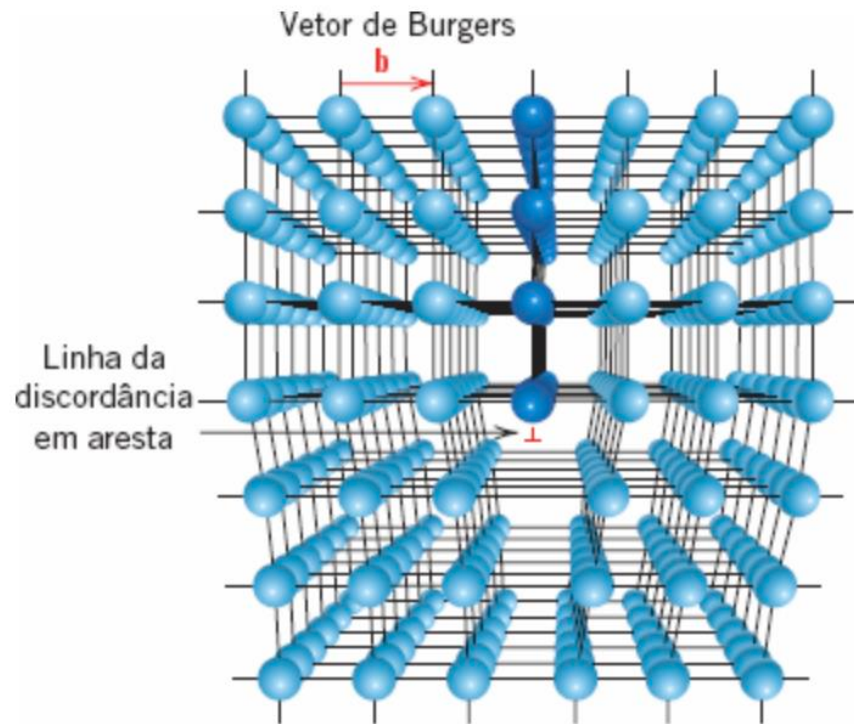
- Sensores de oxigênio
- Em cerâmicas – elementos tem cargas
 - Difusão gera corrente elétrica!





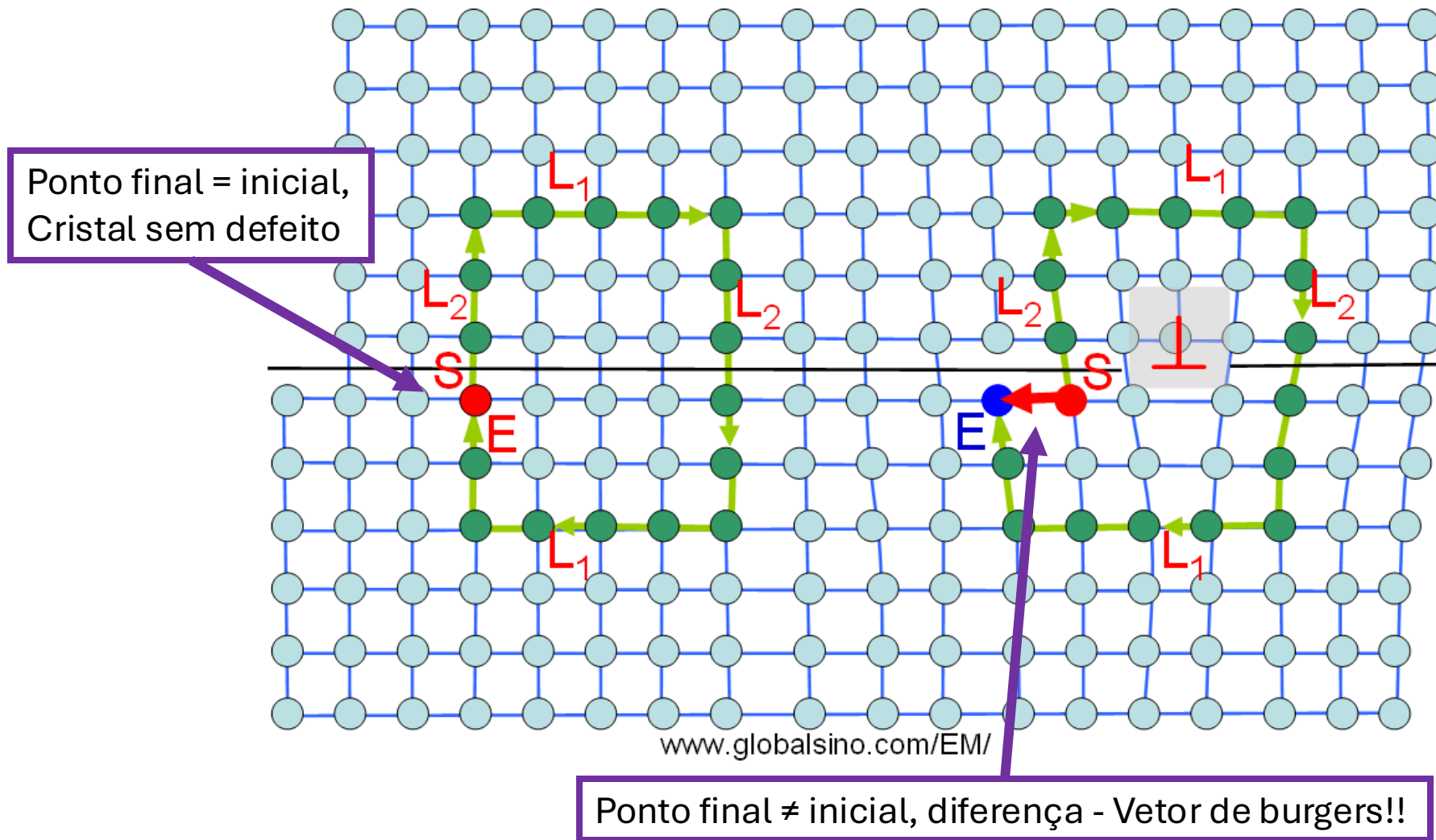
4. Defeitos lineares

Defeitos Lineares - Discordâncias

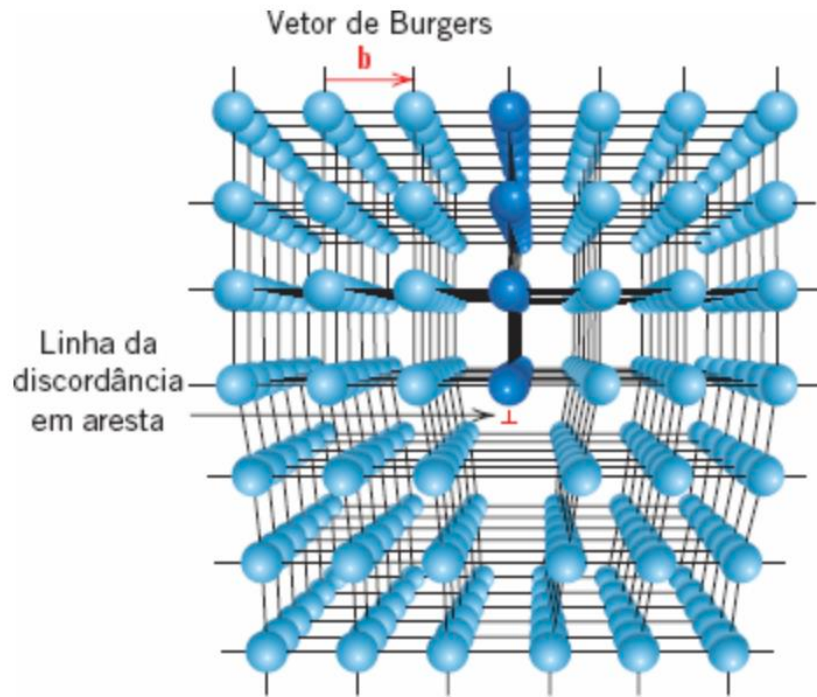


- **Discordância** é um defeito linear (unidimensional) em torno do qual alguns átomos da rede cristalina estão desalinhados.
- **Linha de discordância:** linha definida ao longo do semipleno de átomos adicional.
- **Vetor de Burgers ($\mathbf{b}$):** expressa a magnitude e a direção da distorção da rede associada a uma discordância.

Circuito de Burgers



Discordâncias em cunhas



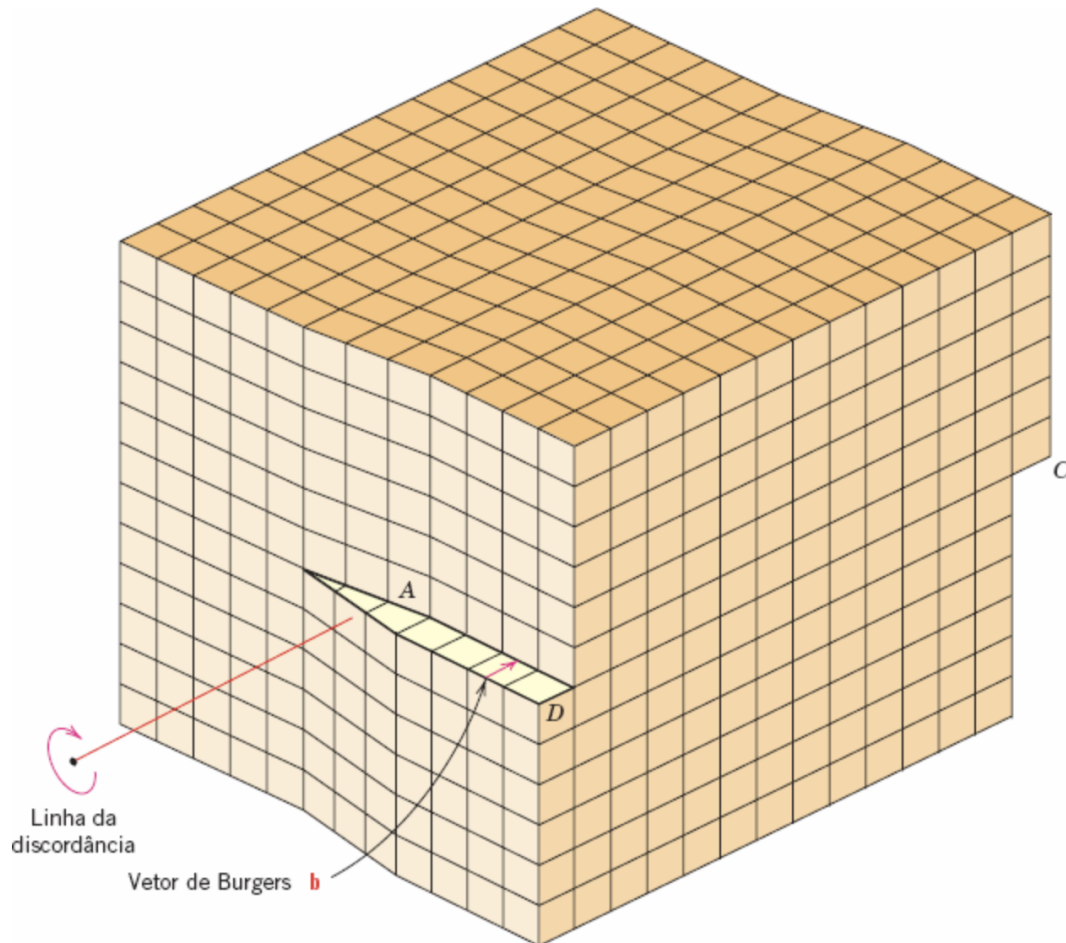
- **Discordância em cunha (ou aresta):**
 - Semiplano adicional no cristal, cuja aresta termina no interior do cristal.
- **Distorção da rede ao redor da linha de discordância**
 - Átomos acima da linha são pressionados um contra os outros e átomos abaixo da linha são puxados uns para longe dos outros

b é perpendicular a a $\perp$

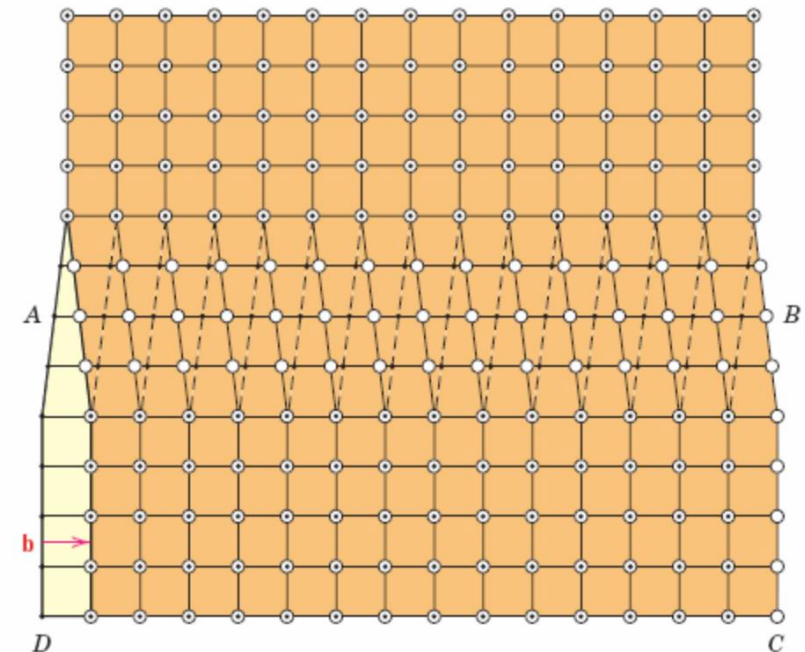
Característica de todas as discordâncias em cunha!!

Discordância em Hélice

- **Discordância em hélice** (ou espiral): Consequência de um cisalhamento. Região superior do cristal é deslocada uma distância atômica em relação à porção inferior.

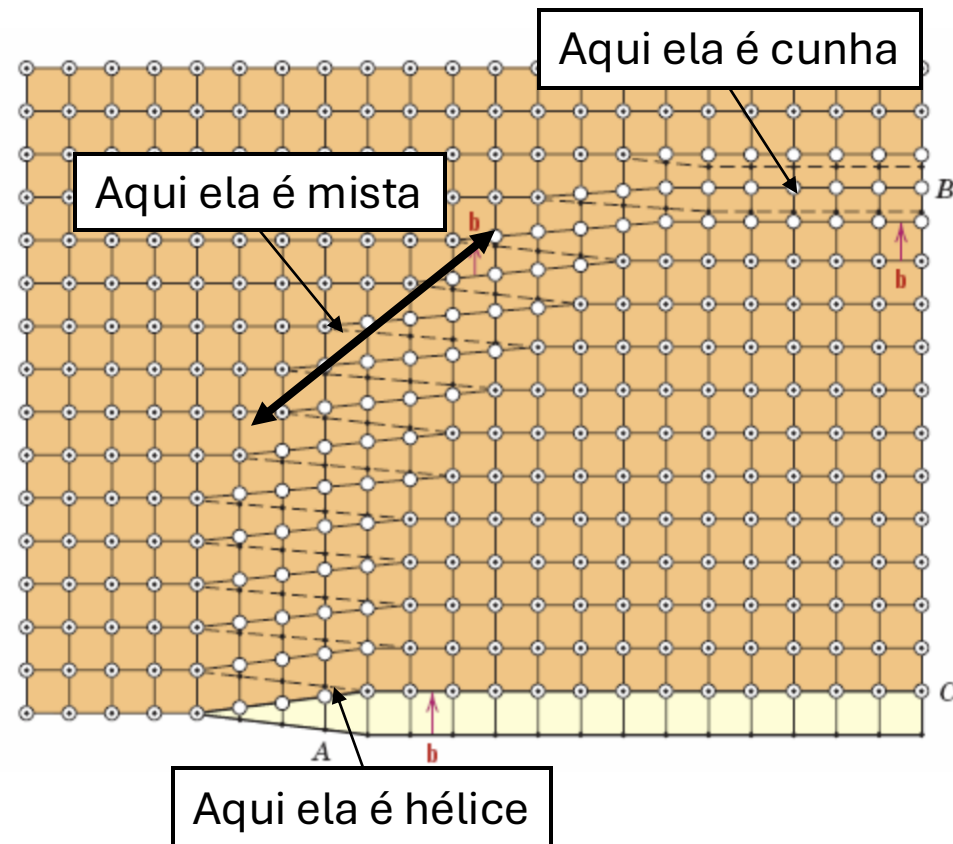
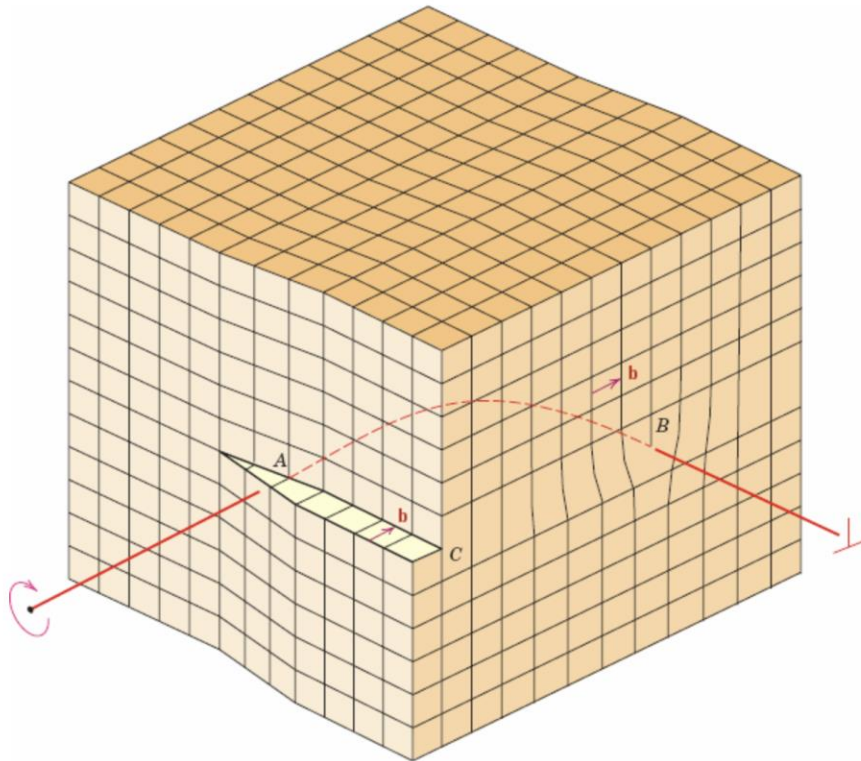


Visão de topo (átomos em planos diferentes em cores diferentes)

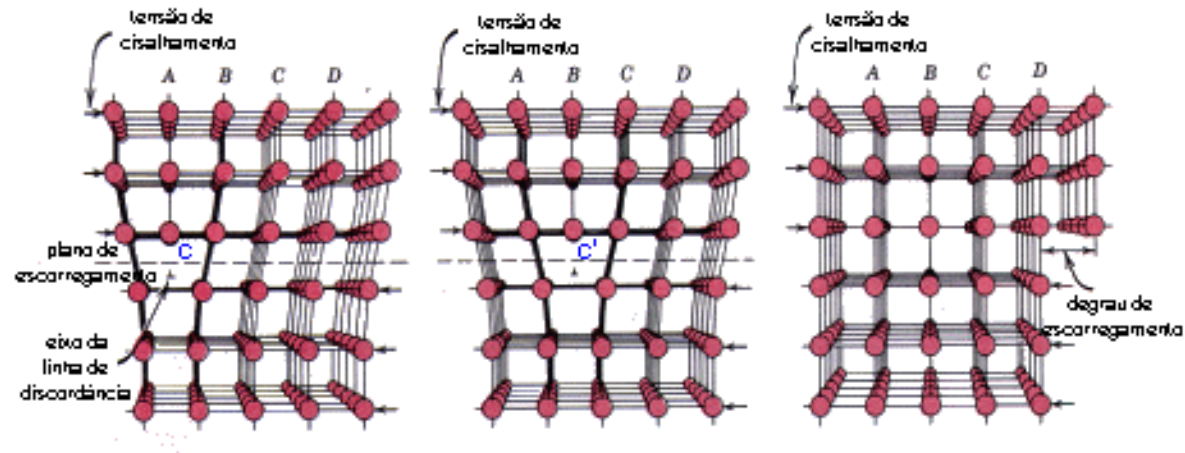


Discordância Mista

- Uma discordância tem sempre o mesmo b
- Mista - b não é nem paralelo nem perpendicular a $\perp$

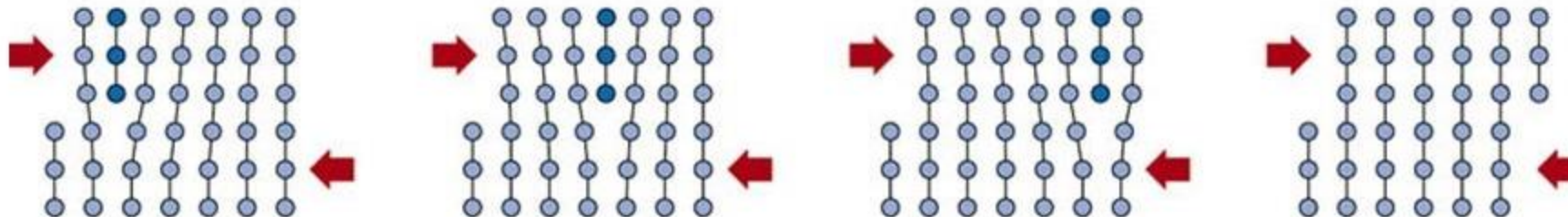


Escorregamento de discordâncias



- Discordâncias têm papel fundamental no comportamento plástico de metais e cerâmicas
- Escorregamento de discordâncias em planos compactos das estruturas cristalinas (**planos de escorregamento**)

Apliquei uma tensão τ

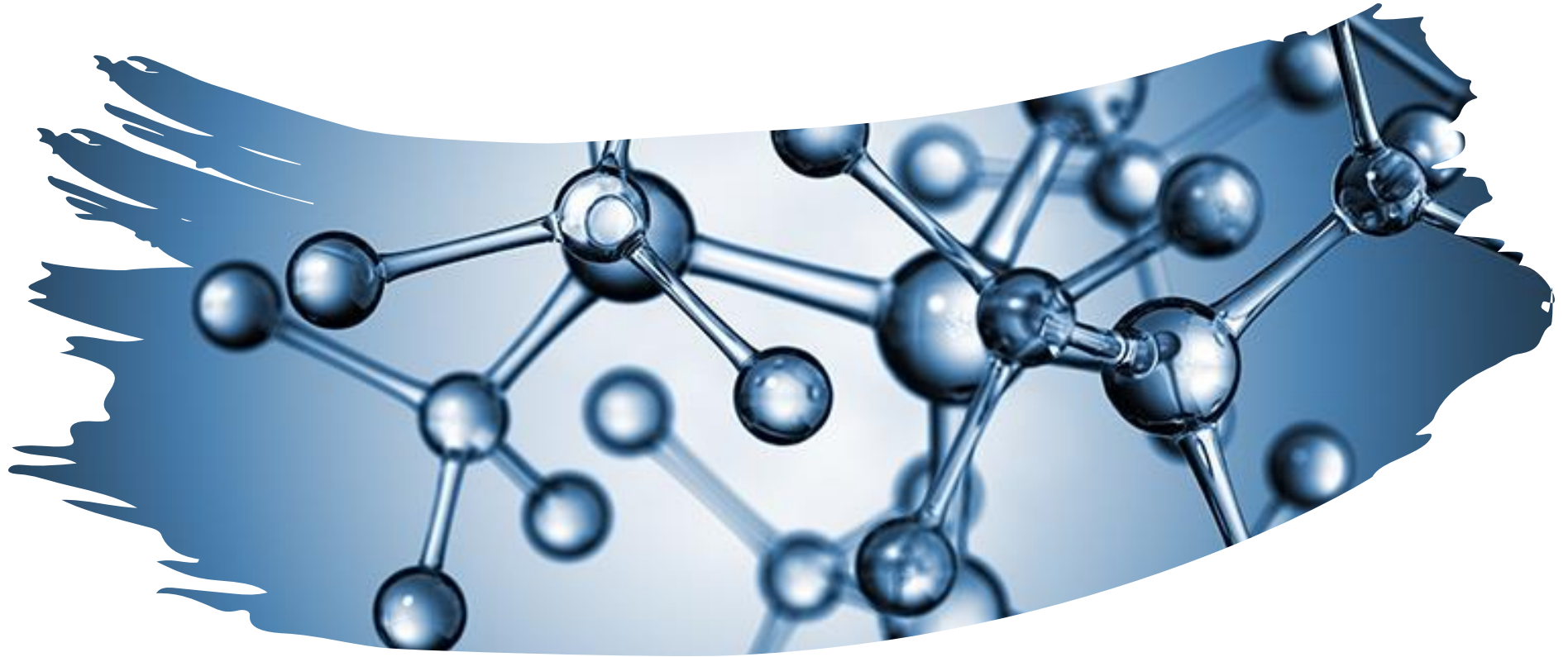


Por que se Importar com Discordâncias?

- Controlam a plasticidade de metais e cerâmicas!
 - Tensão para mover uma discordância em metais $\ll$ cerâmicas
 - Metais deformam
 - Cerâmicas geralmente não
- Tipo de discordância importa pro comportamento mecânico!
 - Deformação de alguns metais é dominado por um tipo de discordância
 - Deformação de metais CFC é muito diferente de metais CCC e HCP!

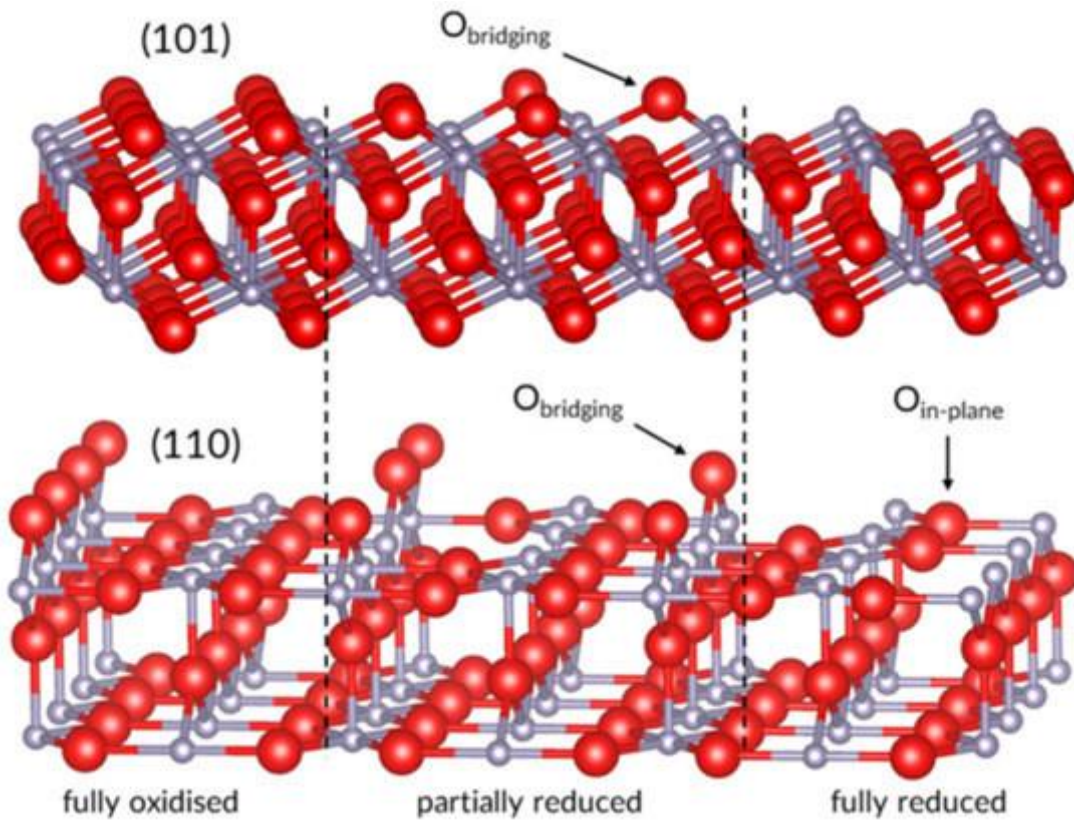


Fragilidade em baixas temperaturas:
- Só ocorre em metais CCC
- Discordâncias em hélice precisam de tensões muito altas para se mover em baixas T



5. Defeitos interfaciais

Defeitos Interfaciais - Superfícies externas



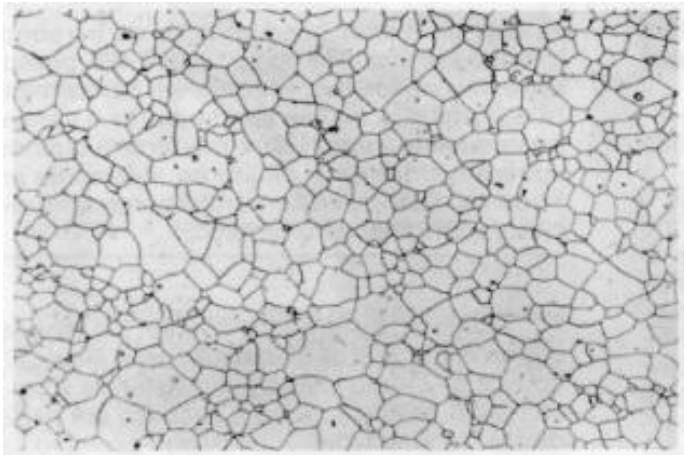
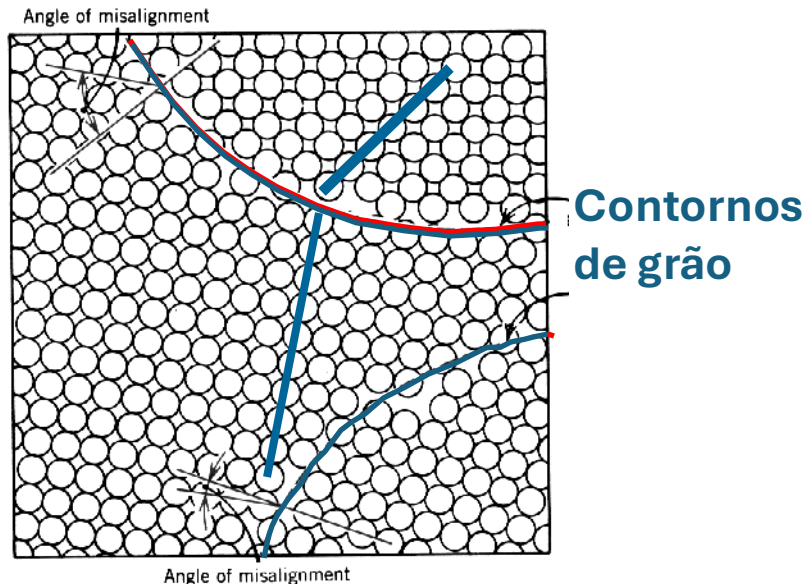
- **Superfície externa** é o termino da estrutura cristalina.
- Os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e, portanto, estão em um maior estado de energia (**energia de superfície**)
- Para reduzir a energia superficial, os materiais tendem a minimizar a área total da sua superfície.
 - Isso não é mais difícil no caso de sólidos

Defeitos Interfaciais - Superfícies externas



- **Superfície externa** é o termino da estrutura cristalina.
- Os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos e, portanto, estão em um maior estado de energia (**energia de superfície**)
- Para reduzir a energia superficial, os materiais tendem a minimizar a área total da sua superfície.
 - Isso não é mais difícil no caso de sólidos

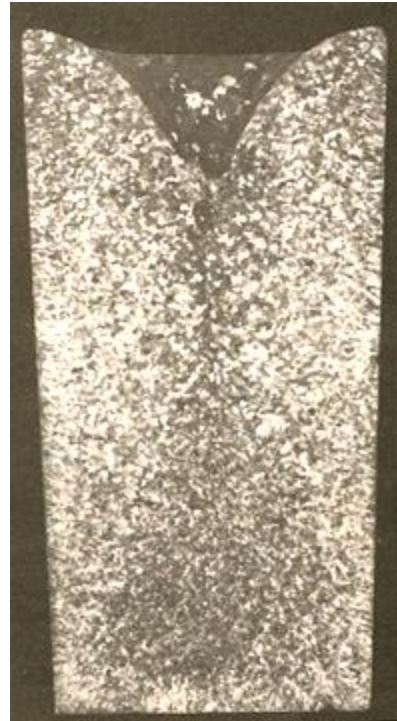
Defeitos Interfaciais - Contornos de grão



- **Contornos de grão** - contornos que separam **grãos**
 - Região com orientação cristalográficas uniforme
 - Só estão presentes em **policristais**.
- Os átomos estão ligados de uma maneira menos regular ao longo de um contorno de grão
 - Existe uma energia interfacial associada a eles
- A energia interfacial total é maior nos materiais com grãos maiores.
 - Os grãos crescem a temperaturas elevadas para reduzir a energia total dos contornos.

Contornos de grão

Inoculação para refino de grão

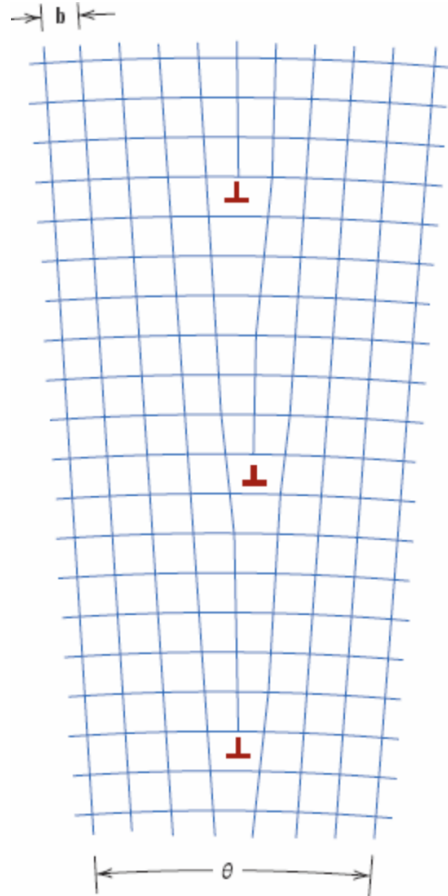


Veremos mais a frente:
Grãos mais finos

Maior resistência mecânica!

Ex.: Inoculação de boro-titânio em alumínio

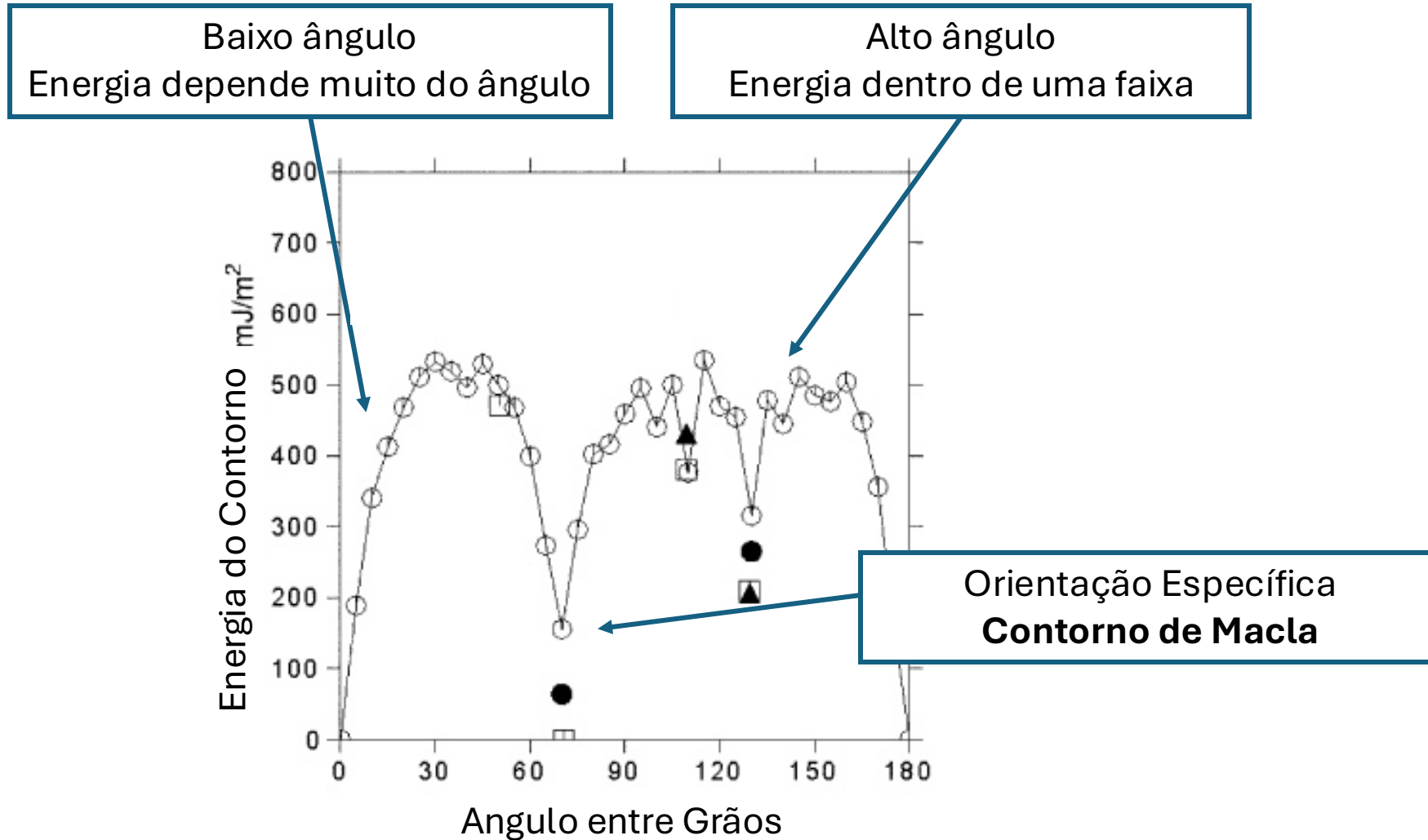
Contornos de Alto e Baixo Ângulo



Contorno de baixo ângulo
resultante do alinhamento de
discordância em aresta

- Quando o desalinhamento entre grãos adjacentes é grande (maior do que 15°) - **contorno de alto ângulo**.
- Se o desalinhamento é pequeno (em geral menor do que 5°) - **contorno de baixo ângulo**.
 - Podem ser descritos através de um **arranjo de discordâncias**.
 - Por exemplo, pelo alinhamento de discordâncias em aresta.
 - Regiões que possuem contornos de baixo ângulo são chamados de **subgrãos**.

Energia de um Contorno de Grão



Contornos de Macla

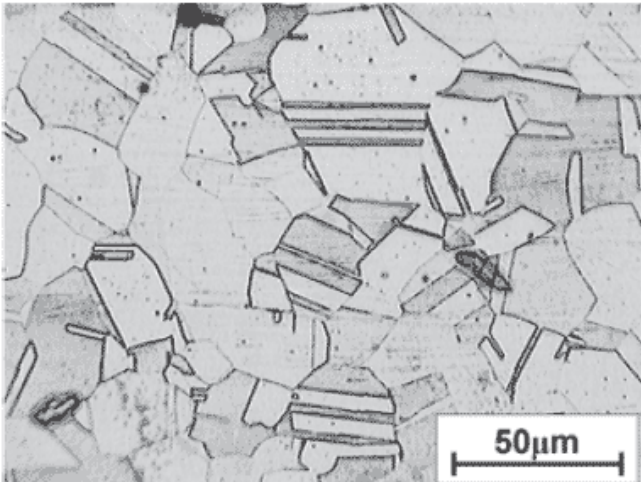
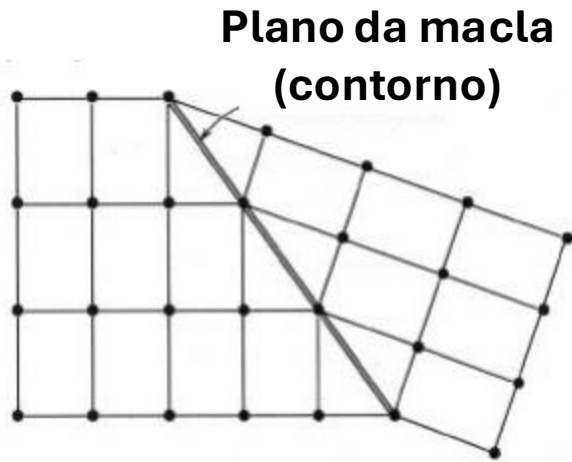
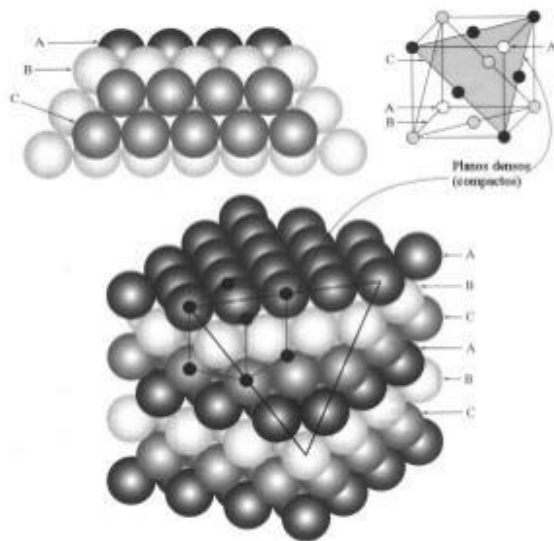


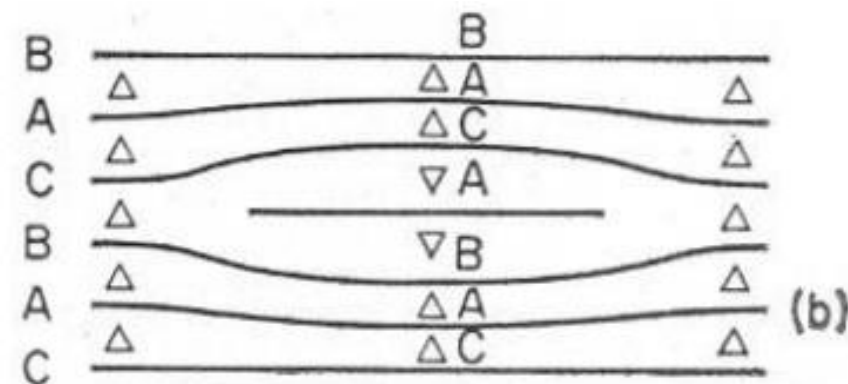
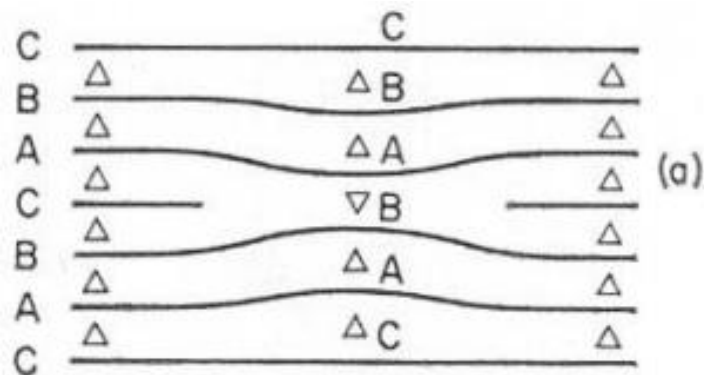
Figura 2 - Micrografia ótica do aço inoxidável austenítico como recebido: grãos austeníticos maclados. Ataque: glicerégia.

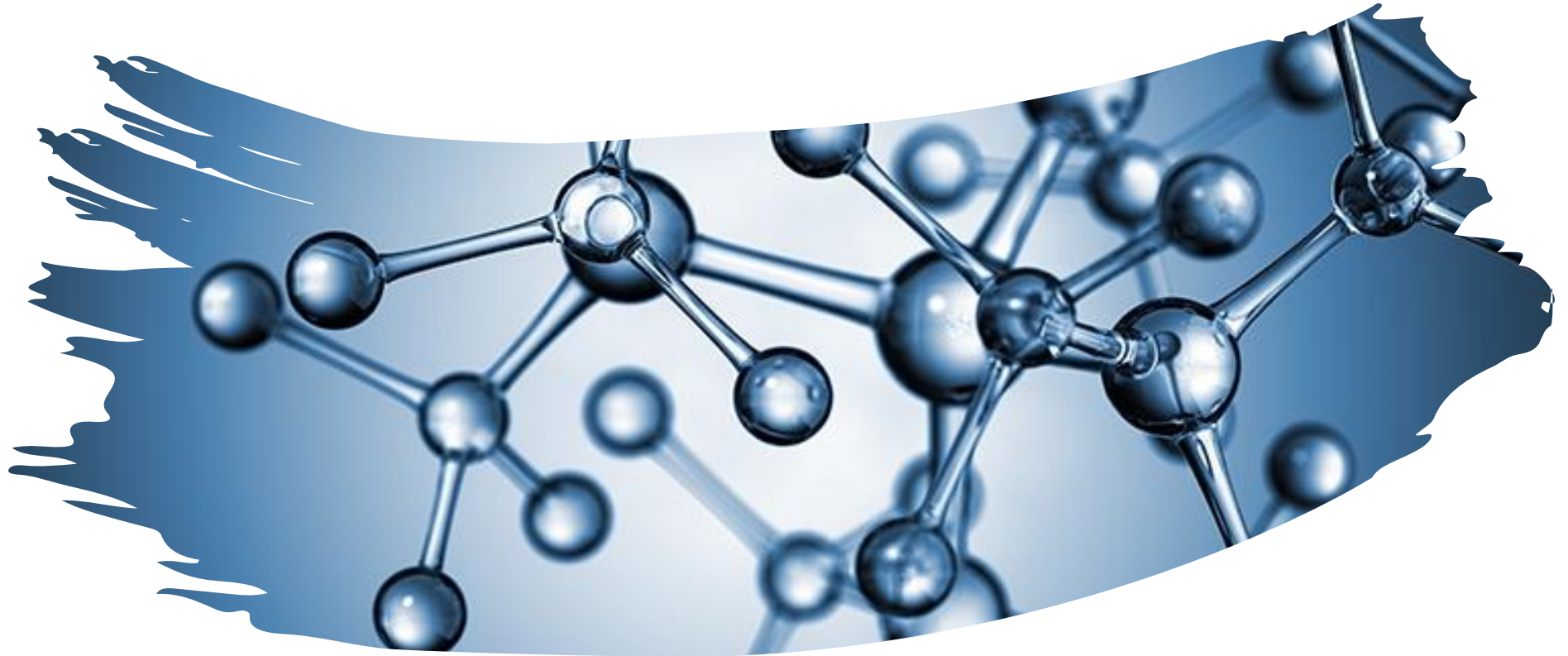
- **Contorno de macla** é um tipo específico de contorno de grão.
- Todos os átomos pertencem às redes cristalinas de ambos os cristais!
 - Energia é baixa!
- Podem surgir durante a deformação (**maclas de deformação**) ou durante tratamentos térmicos (**maclas de recozimento**).
 - Maclagem ocorre em um plano cristalográfico específico
 - Dependem da estrutura cristalina
- Maclas de deformação
 - Diversos metais de altíssima tenacidade
 - Alguns dos materiais mais resistentes ao impacto formam estas maclas

Falhas de empilhamento



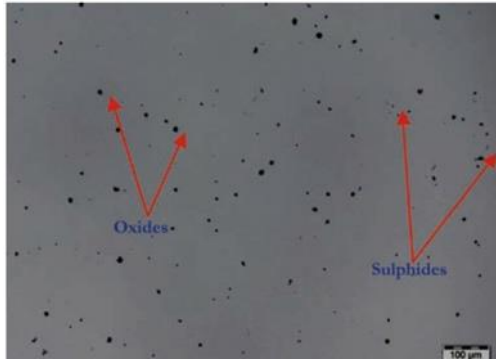
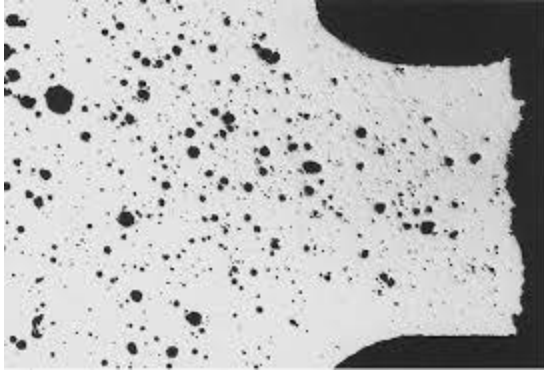
- **Falhas de empilhamento** são encontrados nos metais com estrutura cristalina **CFC** quando existe uma **interrupção da sequência de empilhamento ABCABCABC...** dos planos compactos dos átomos.



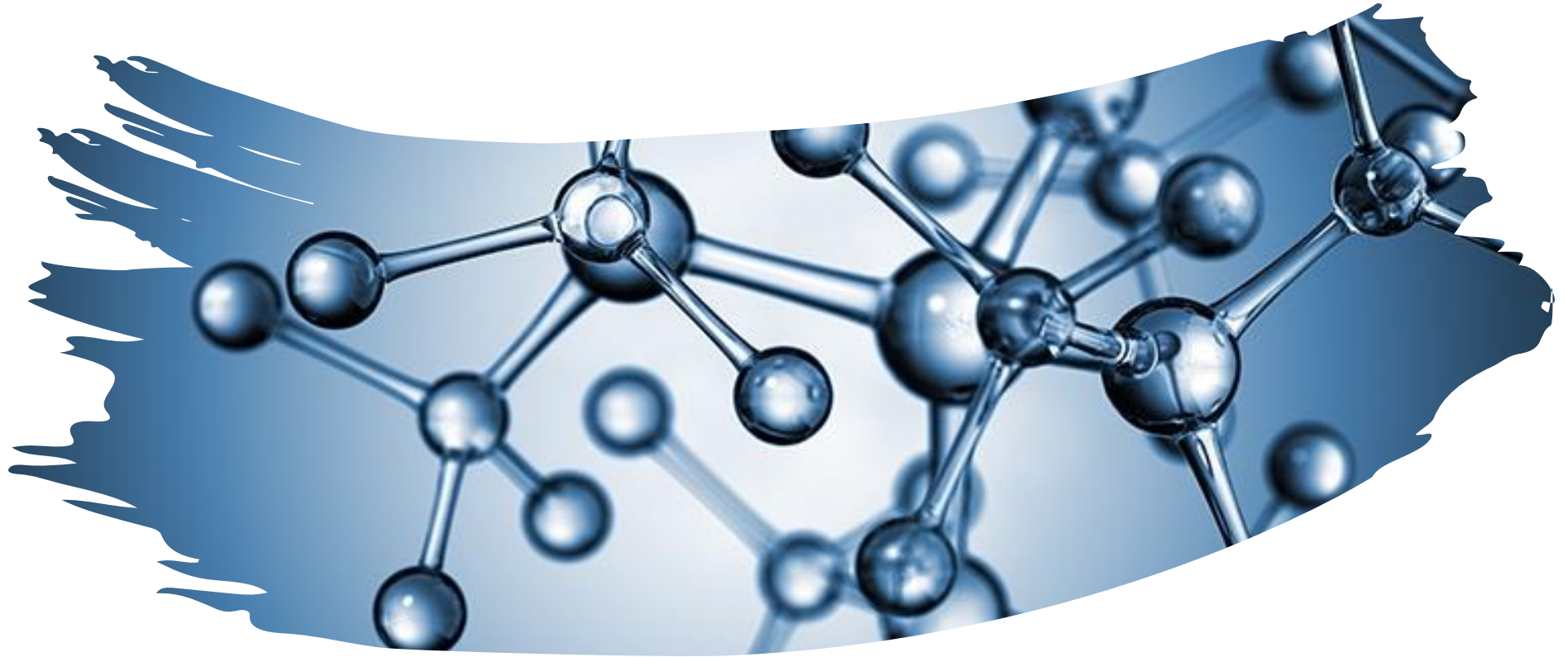


6. Defeitos de volume

Defeitos de Volume

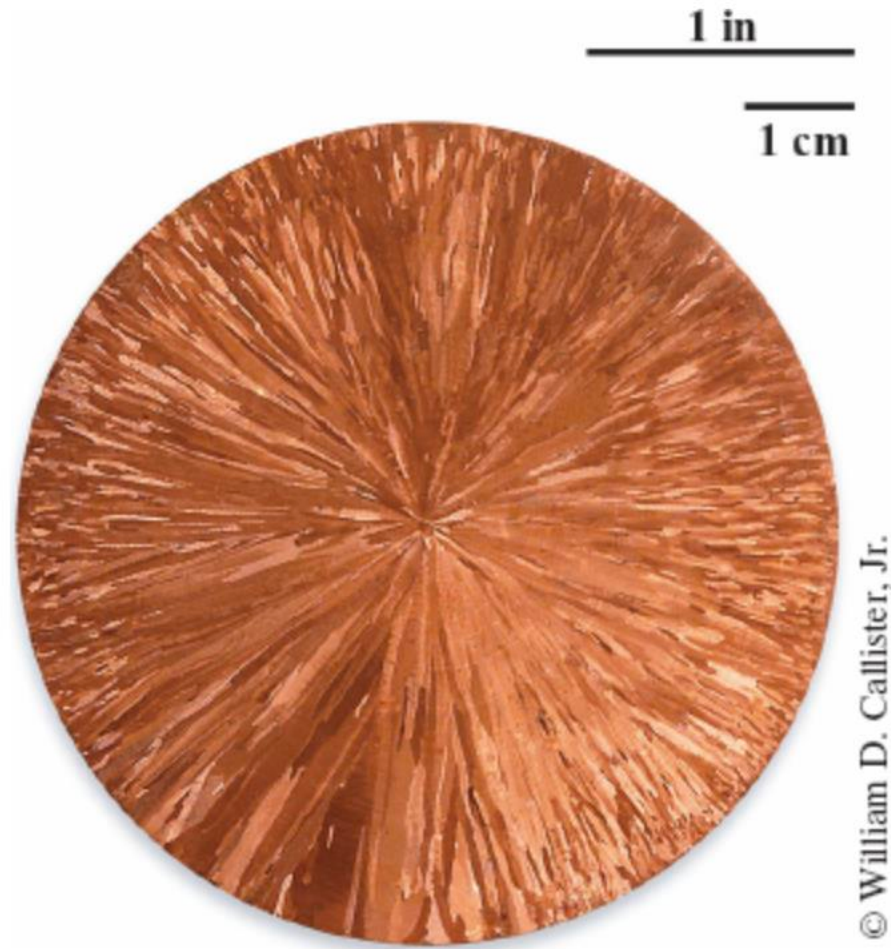


- **Defeitos de volumes** apresentam-se em escalas muito maiores dos que apresentados até aqui.
- Podem ser microscópicos ou macroscópicos.
- Esses incluem:
 - **Poros**
 - **Trincas**
 - **Inclusões**

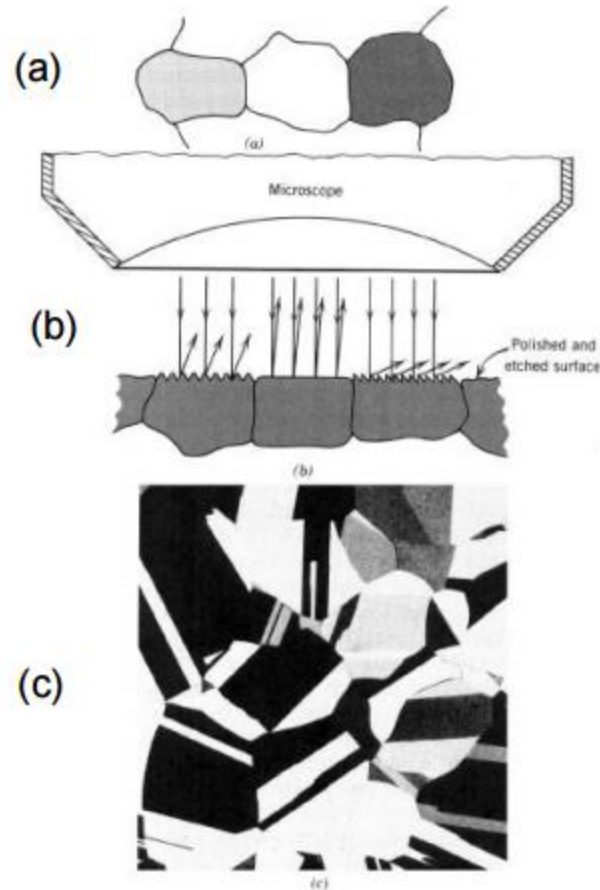


7. Microscopia óptica

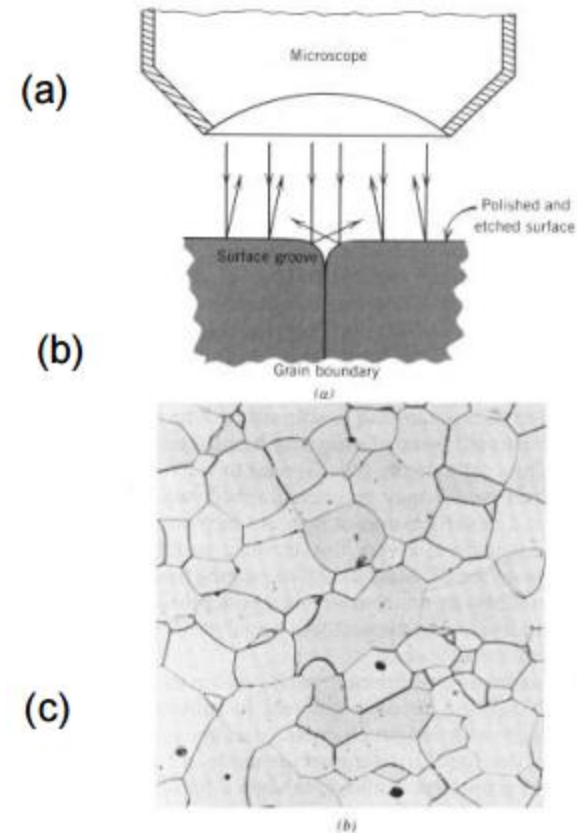
Microscopia ótica



Microscopia ótica

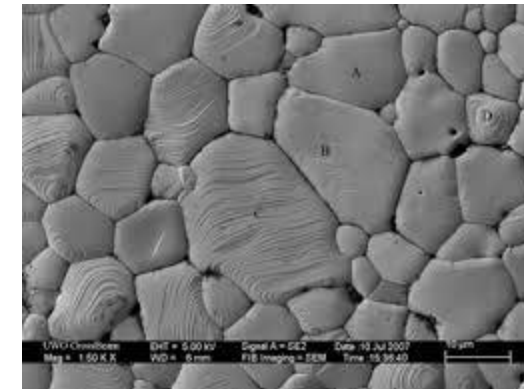
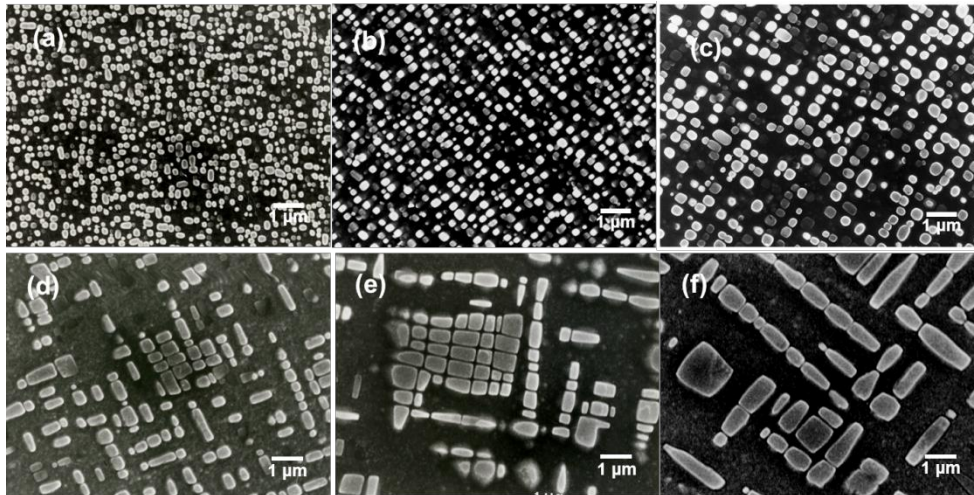
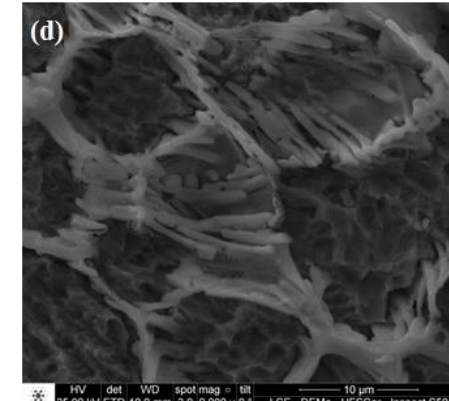
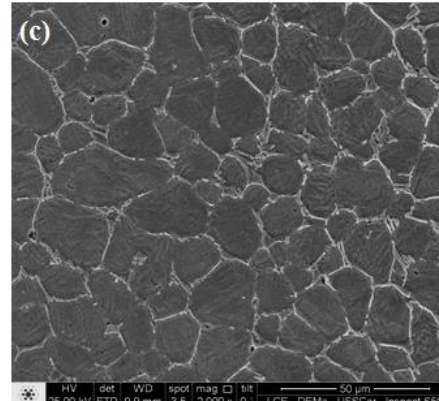


(a) e (b) Formação do contraste entre grãos.
(c) Micrografia óptica de um latão (Cu-Zn) policristalino. Aumento: 60X.



(a) e (b) Formação da imagem dos contornos de grão.
(c) Micrografia óptica de uma liga Fe-Cr. Aumento: 100X.

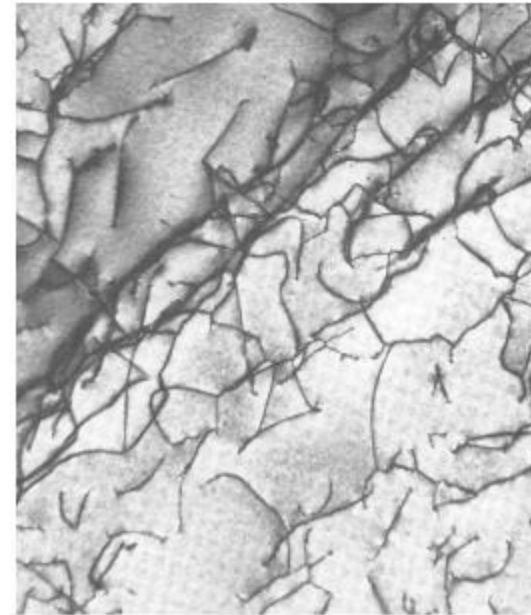
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



1 - Contraste Químico – regiões mais clara possuem elementos químicos mais pesados

2 - Contraste Morfológico: Contraste segue topografia

Observação microestrutural: Microscopia eletrônica de transmissão (MET)



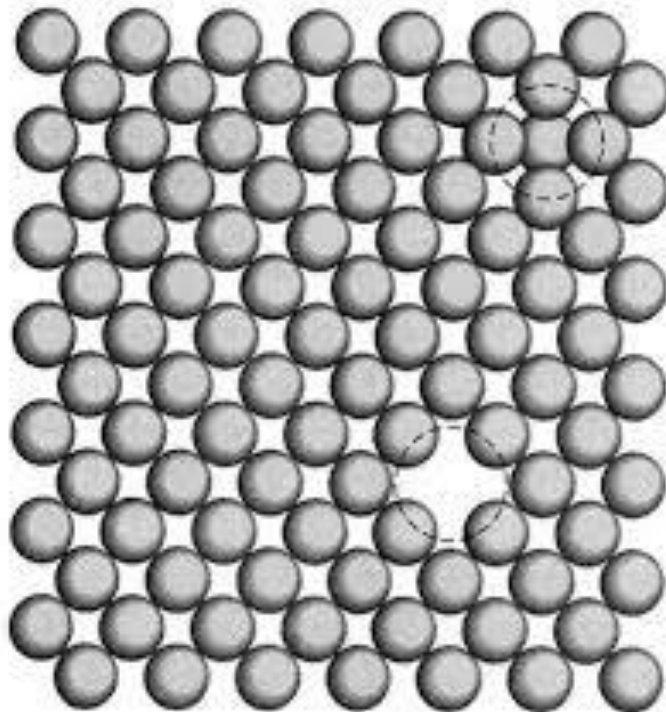
*Microscopia eletrônica de transmissão
de uma lâmina fina de uma liga
metálica contendo discordâncias*

Possui também contraste de difração – contraste depende da orientação cristalina do material

Take-home message...

1. Defeitos pontuais

1. Vacâncias, interstícios, anti-sítions, substitucional, Frenkel...
2. Calcular a concentração de defeitos.
3. Raio de impurezas nas células cristalinas.



Take-home message...

1. Defeitos pontuais

1. Vacâncias, interstícios, anti-sítions, substitucional, Frenkel...
2. Calcular a concentração de defeitos.
3. Raio de impurezas nas células cristalinas.

2. Difusão e leis de Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Take-home message...

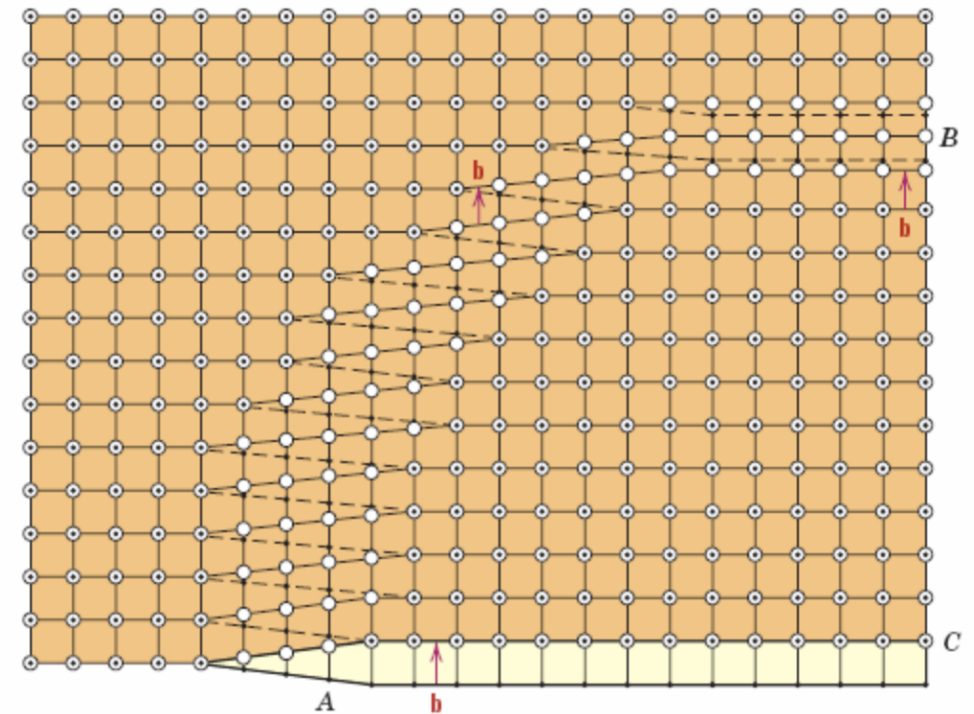
1. Defeitos pontuais

1. Vacâncias, interstícios, anti-sítions, substitucional, Frenkel...
2. Calcular a concentração de defeitos.
3. Raio de impurezas nas células cristalinas.

2. Difusão e leis de Fick

3. Defeitos lineares

1. Discordância em aresta e hélice.



Take-home message...

1. Defeitos pontuais

1. Vacâncias, interstícios, anti-sítions, substitucional, Frenkel...
2. Calcular a concentração de defeitos.
3. Raio de impurezas nas células cristalinas.

2. Difusão e leis de Fick

3. Defeitos lineares

1. Discordância em aresta e hélice.

4. Contorno de grão

