

ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I

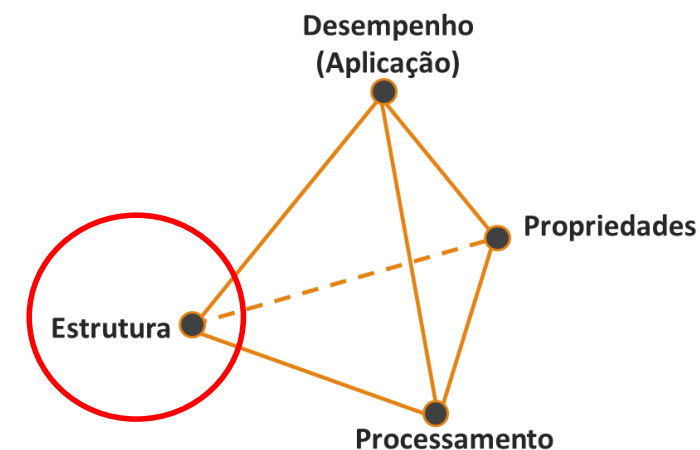
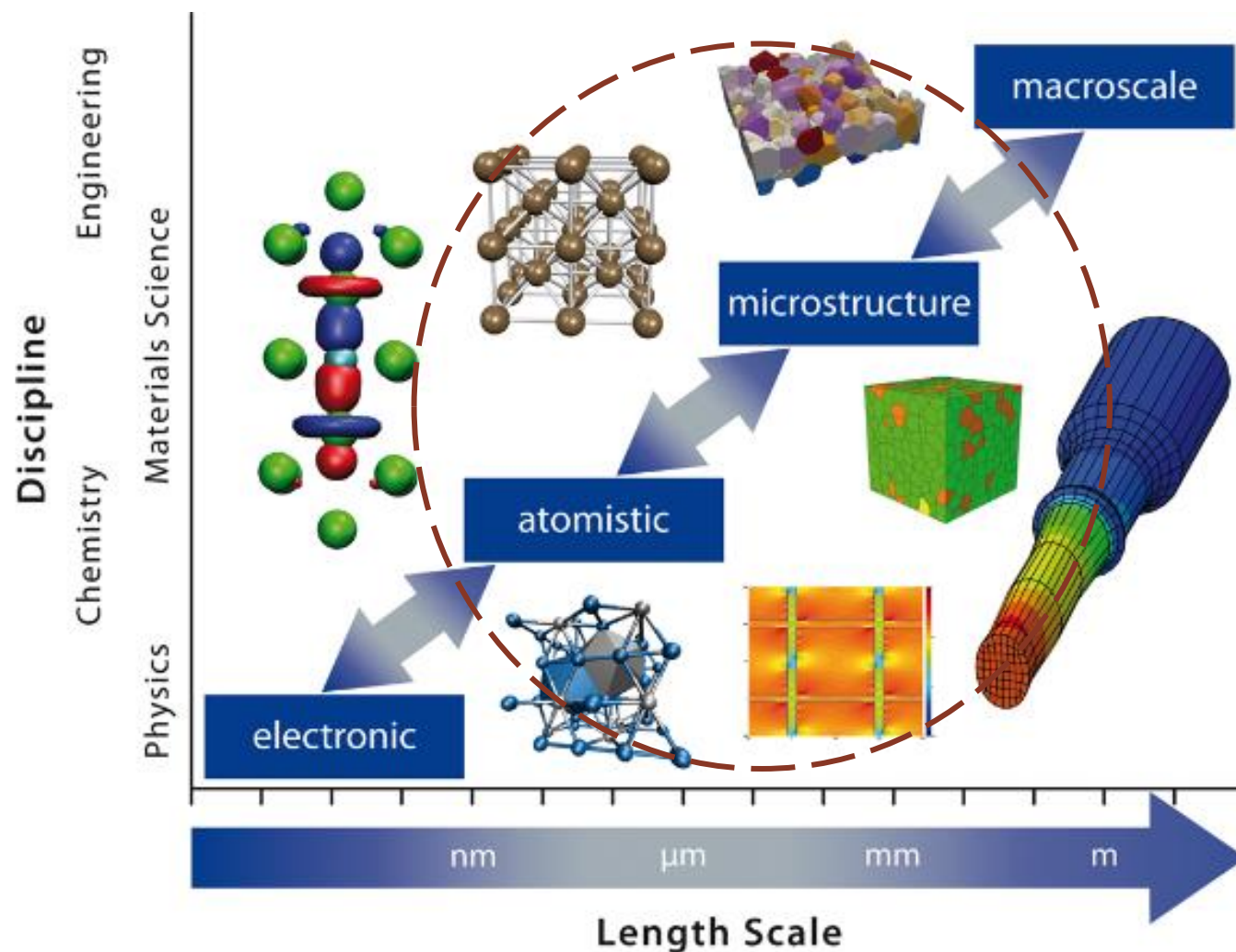
Aula 3

Conteúdo: Imperfeições nos Sólidos Cristalinos e Difusão

Objetivos Educacionais

- Descrever os principais tipos de defeitos pontuais, lineares, interfaciais e volumétricos.
- Calcular o número de lacunas em equilíbrio em um cristal em uma dada temperatura.
- Calcular porcentagem atômicas de ligas dadas porcentagens em peso.
- Entender diferenças de difusão intersticial e substitucional.
- Calcular o coeficiente de difusão de um elemento.
- Usar a solução da segunda lei de Fick para modelar o processo de difusão do carbono no aço.

Imperfeições nos sólidos (Cap 4)



Imperfeições nos sólidos

- **Defeitos pontuais:**

- Lacunas
- Auto-intersticiais
- Soluções sólidas

- **Defeitos lineares:**

- Discordâncias

- **Defeitos interfaciais:**

- Superfícies
- Contornos de grão
- Contornos de macla
- Falha de empilhamento

- **Defeitos de volume:**

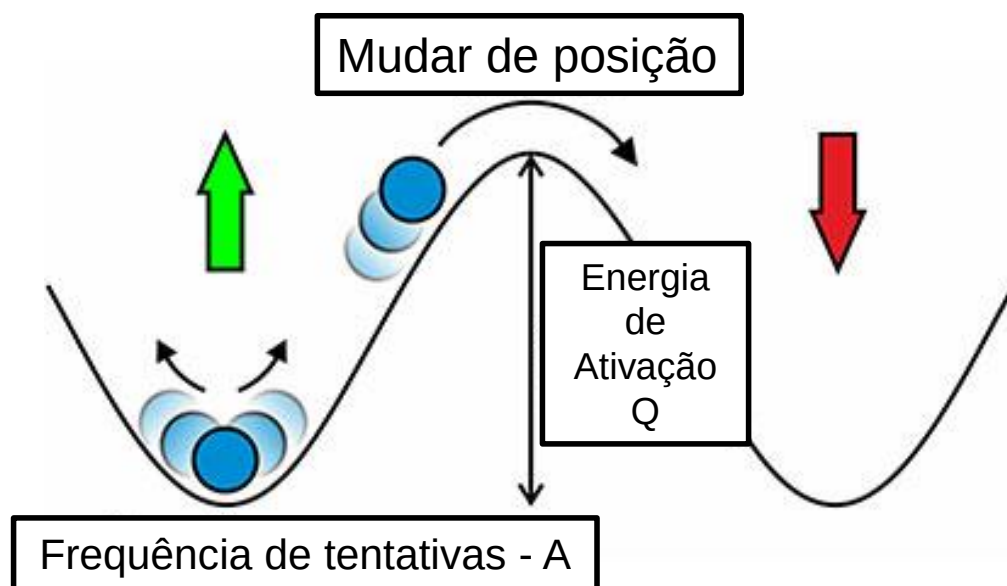
- Poros
- Trincas
- Inclusões

- **Observação microestrutural**

- Microscopia óptica
- Microscopia eletrônica

A Equação de Arrhenius

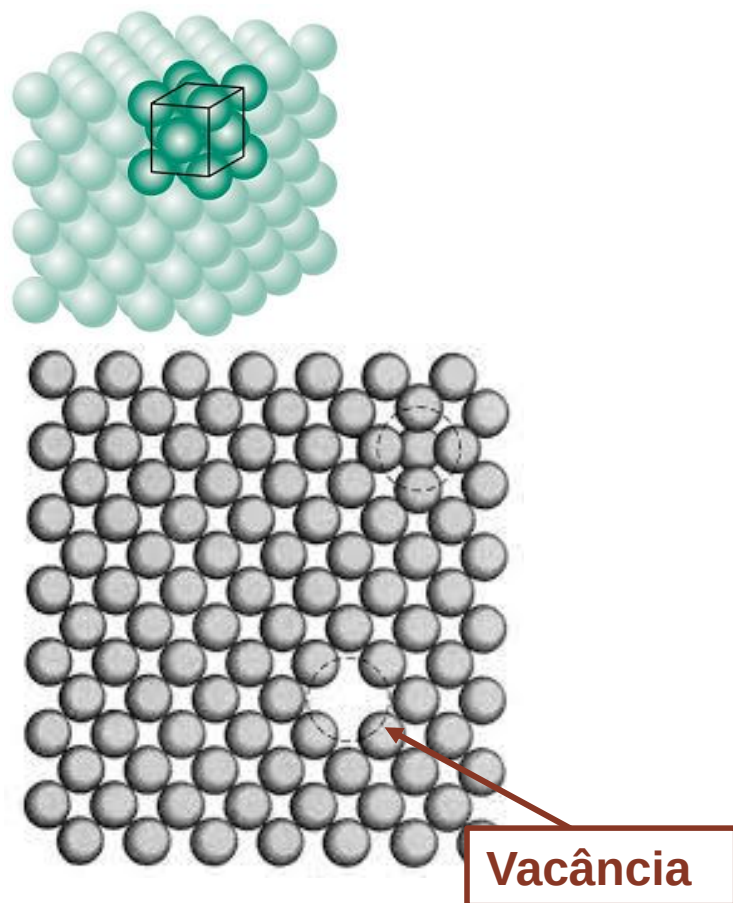
- Uma das equações mais usadas na Termodinâmica e Ciência dos Materiais
- Nos dá a probabilidade de um evento acontecer quando **energia térmica** é fornecida a um material
 - Nos dá sempre a dependência de algo com a temperatura



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

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

Defeitos Pontuais: Lacunas ou Vacâncias



- **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

T = temperatura absoluta (K)

Exemplo

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

- 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 :

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

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

OBSERVAÇÃO

Prestar atenção
nas unidades!!

$$R = kN_A$$

R - Constante dos gases
NA – Número de Avogadro

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

eV/átomo

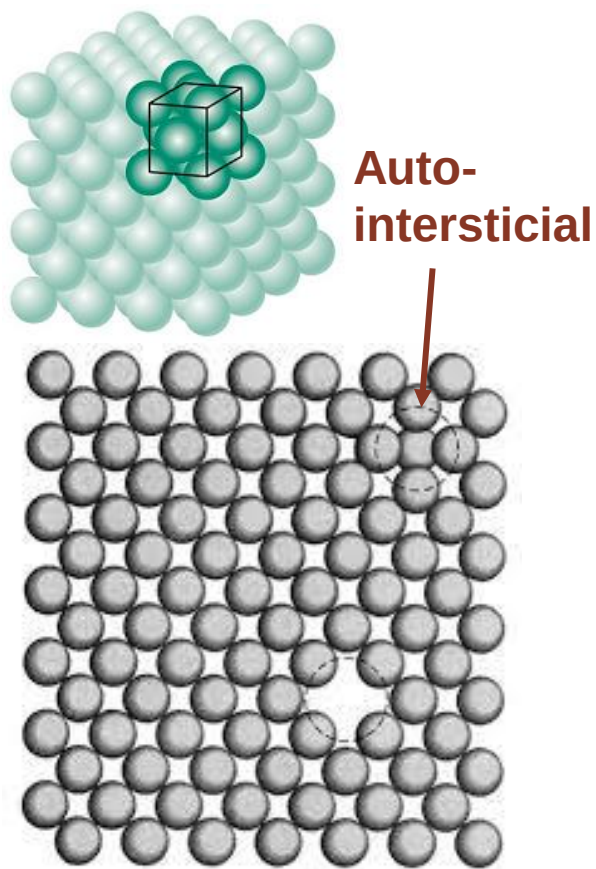
eV/(átomo K)

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

J/mol

J/(mol K)

Defeitos Pontuais: 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, que são significativamente menores do que aquelas exibidas pelas lacunas.

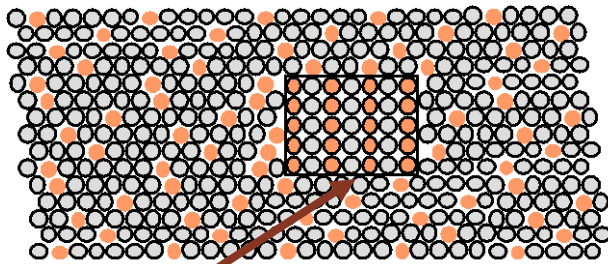
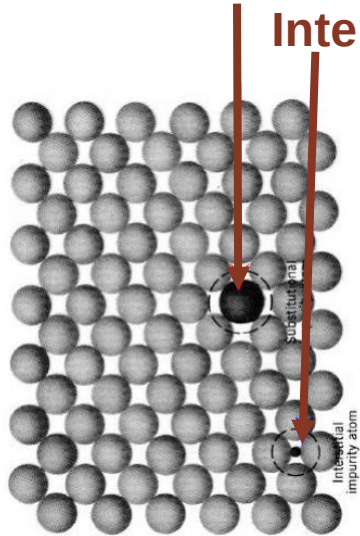
$$N_i = N \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right)$$

Mesma equação!
 $Q_i \gg Q_l$

Solutos ou “Impurezas”

Substitucional

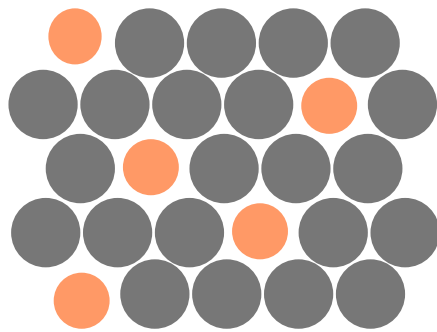
Intersticial



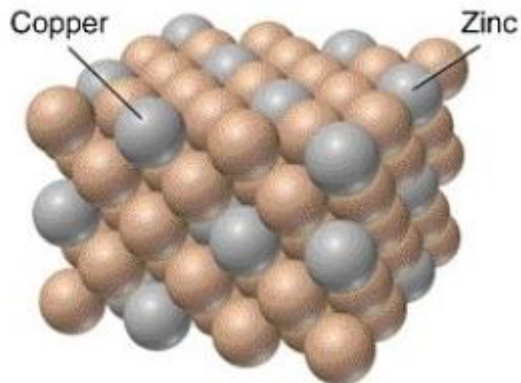
Segunda fase: composição diferente e/ou estrutura diferente

- 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



Cu em Ni



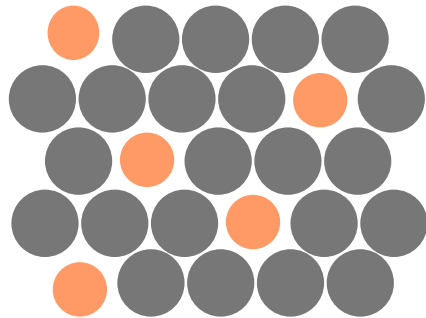
Liga Cu e Zn

Latão

- 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)
- Uma solução sólida é homogênea em termos de composição.
- Os átomos do soluto estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do sólido.

São considerados defeitos pois interrompem a periodicidade do cristal!

Critérios Solução Sólida Substitucional



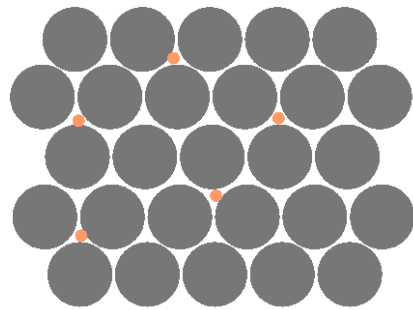
Cu e Ni são completamente solúveis

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

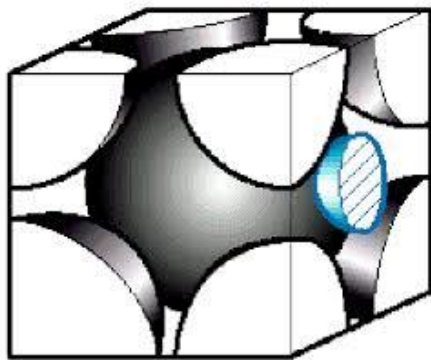
Existem características dos solutos e solventes que determinam o grau de solubilidade (substitucional) no segundo:

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.

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 muito pequenos são maiores do que os sítios intersticiais - deformações na rede cristalina!

Soluções Sólidas

Aços ao Carbono



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.

Solutos são muitas vezes desejáveis!

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.

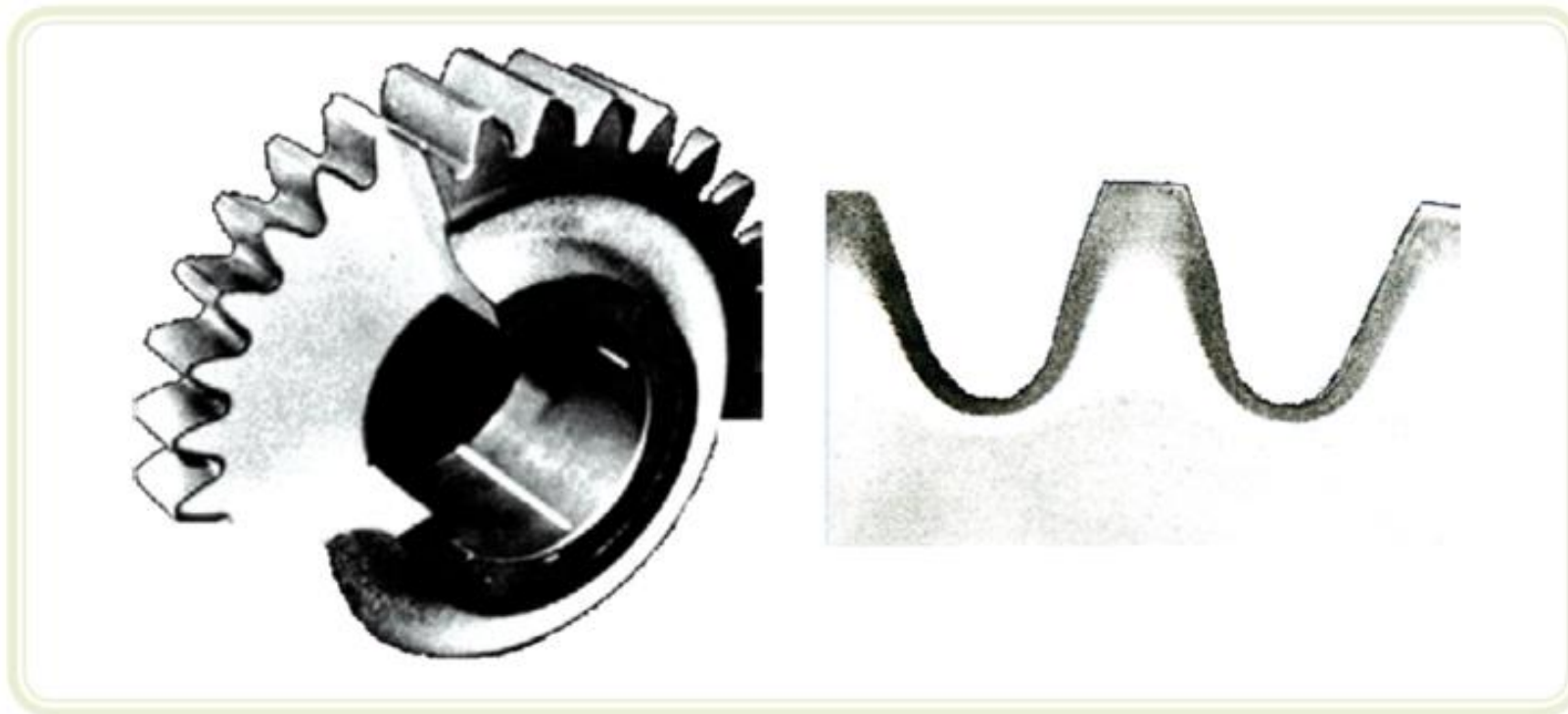
Difusão

- É o principal mecanismo de transporte de átomos no estado sólido.

Difusão – Aplicações Tecnológicas

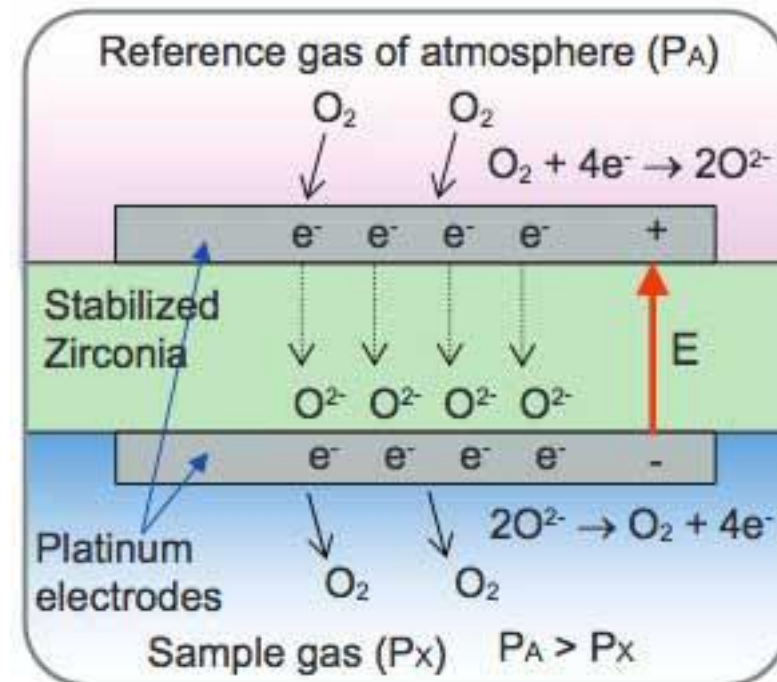
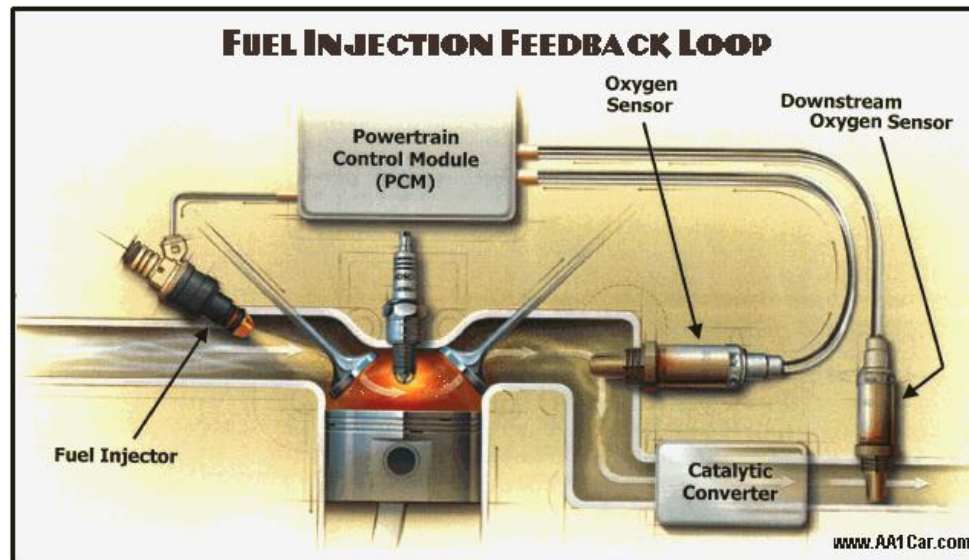
- Controlam o perfil de composições nos materiais

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



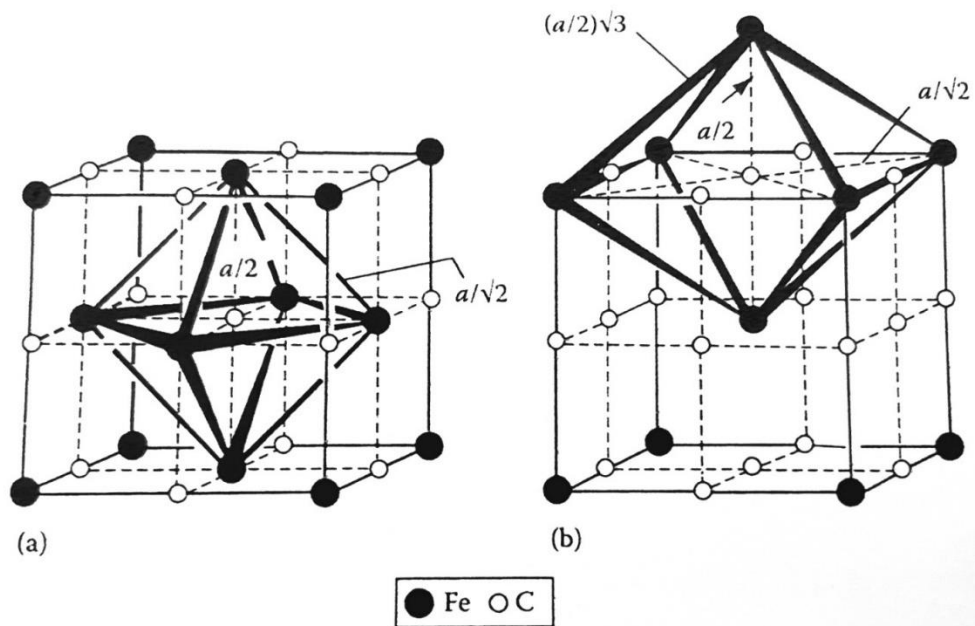
Difusão – Aplicações Tecnológicas

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

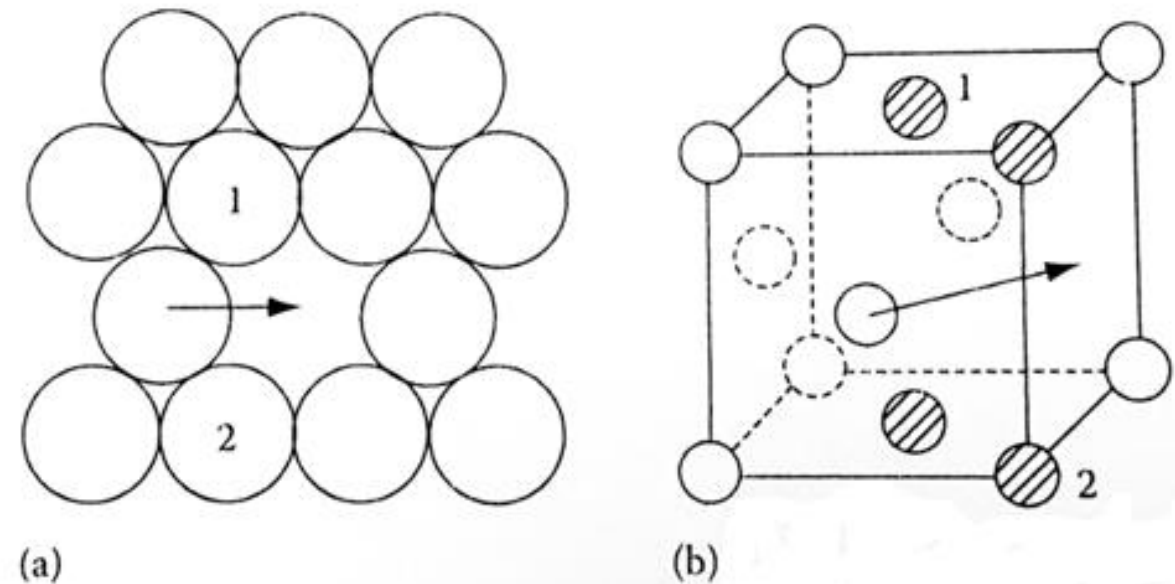


Difusão Intersticial e Substitucional

Intersticial

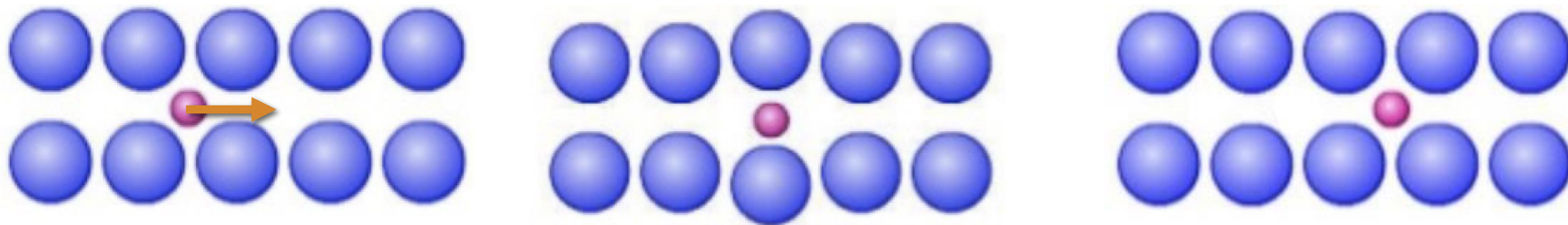


Substitucional



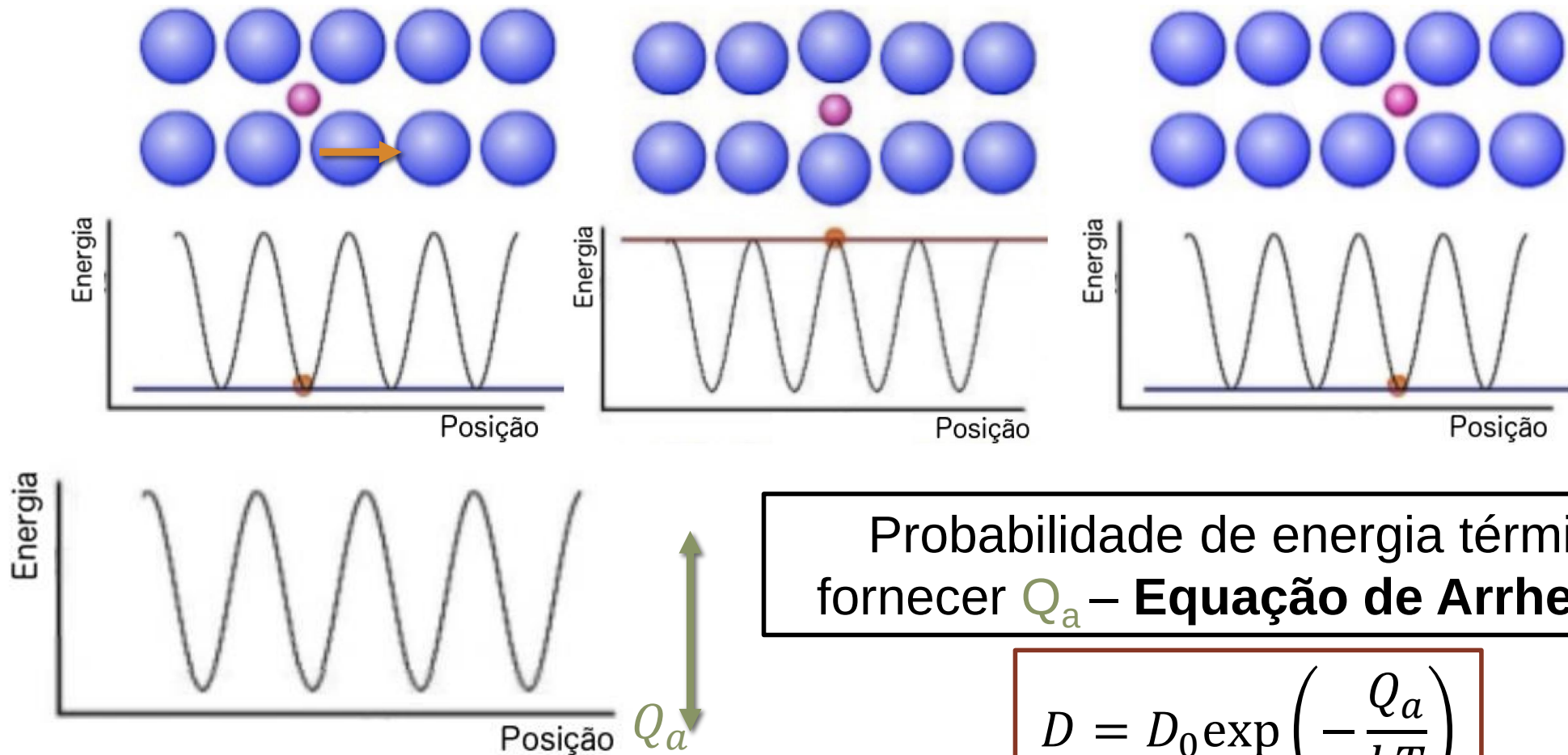
Difusividade

- Salto atômico é um processo termicamente ativado!



Difusão de Intersticiais

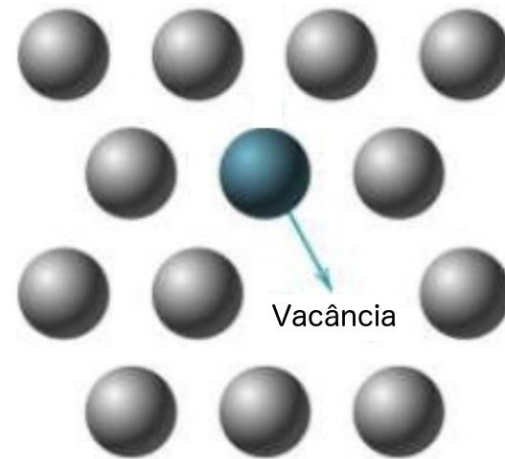
- Salto atômico é um processo termicamente ativado!



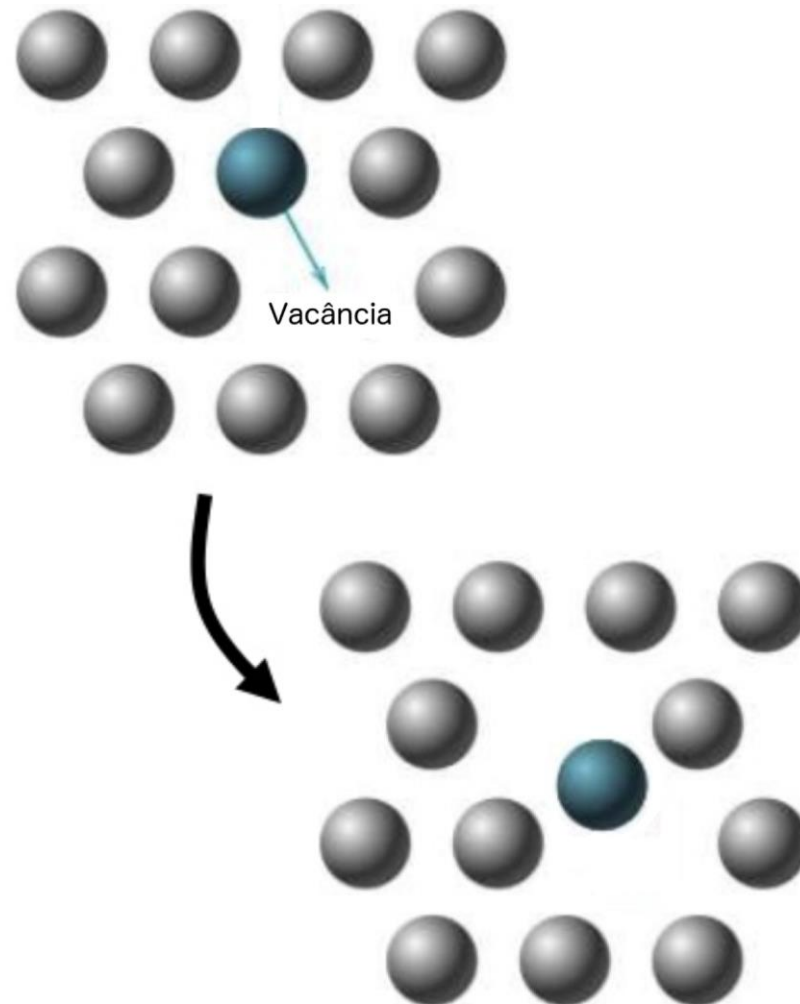
Probabilidade de energia térmica
fornecer Q_a – **Equação de Arrhenius**

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

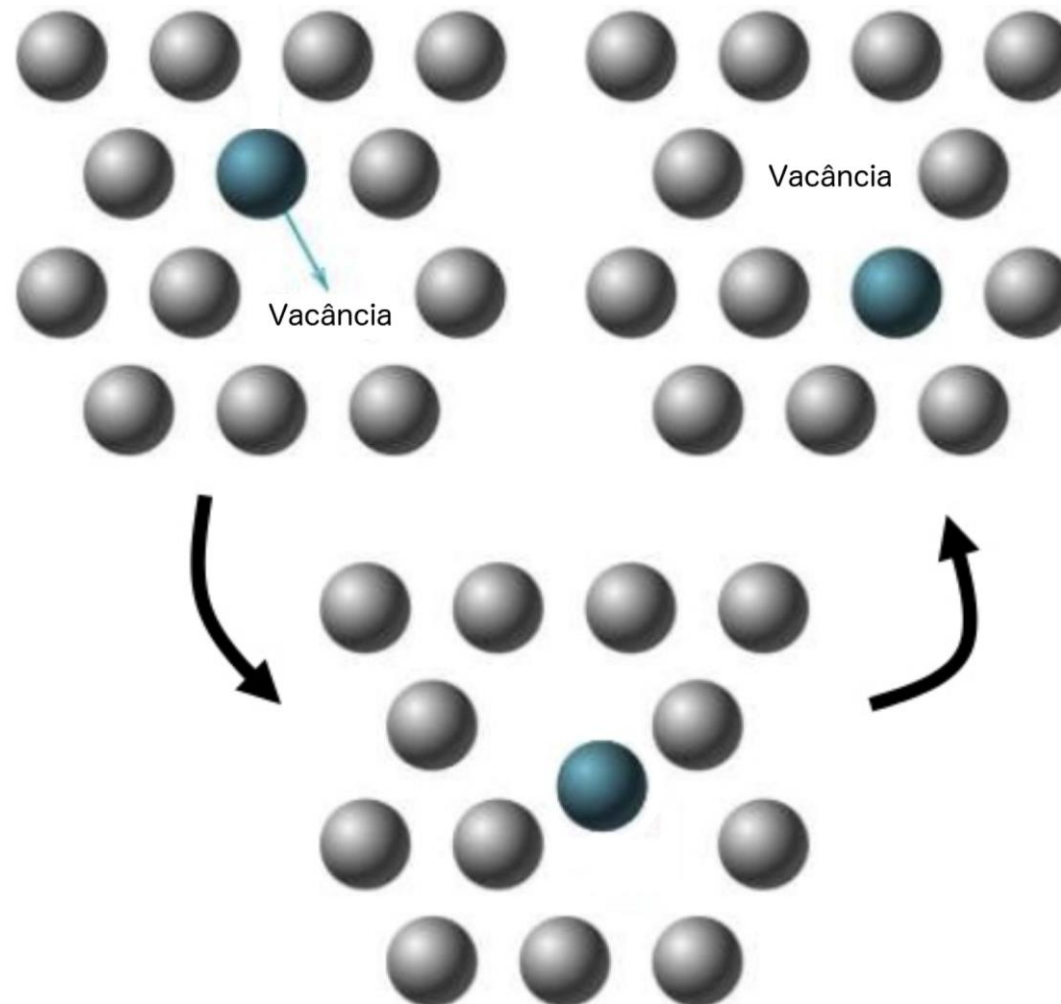
Mecanismo de Difusão de Substitucionais



Mecanismo de Difusão de Substitucionais

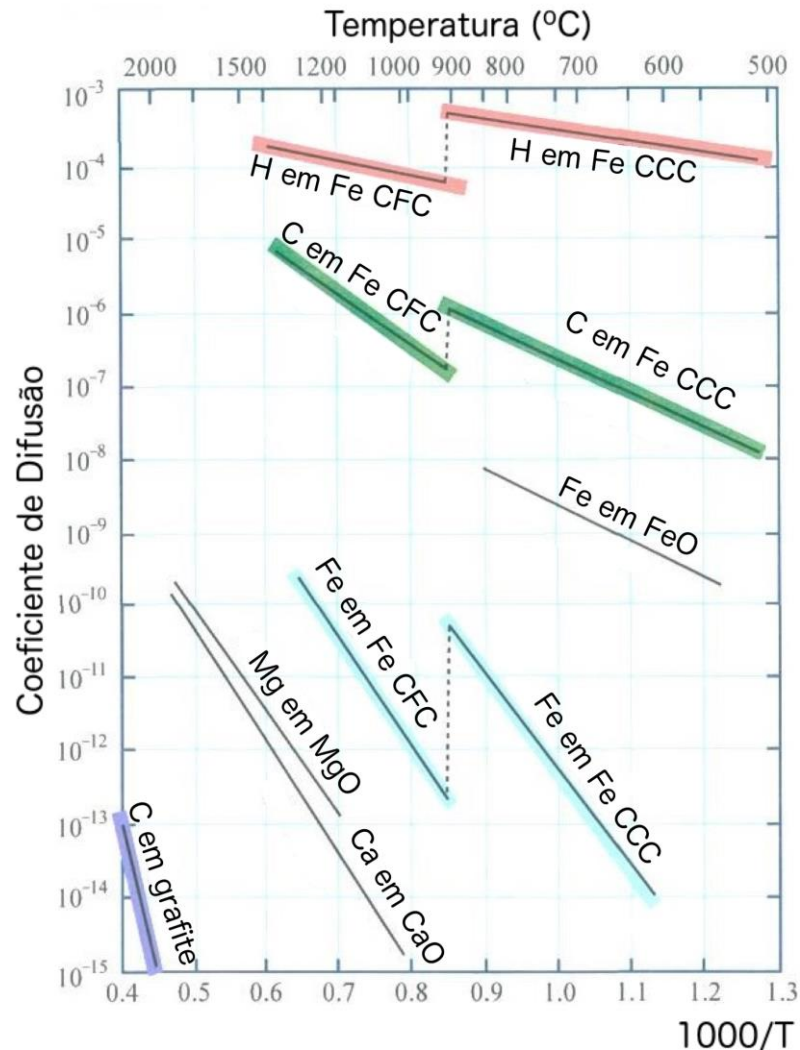


Mecanismo de Difusão de Substitucionais



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

Energia de Ativação da Difusão



$$D = D_0 \exp \left(- \frac{(Q_a + Q_{fv})}{RT} \right)$$

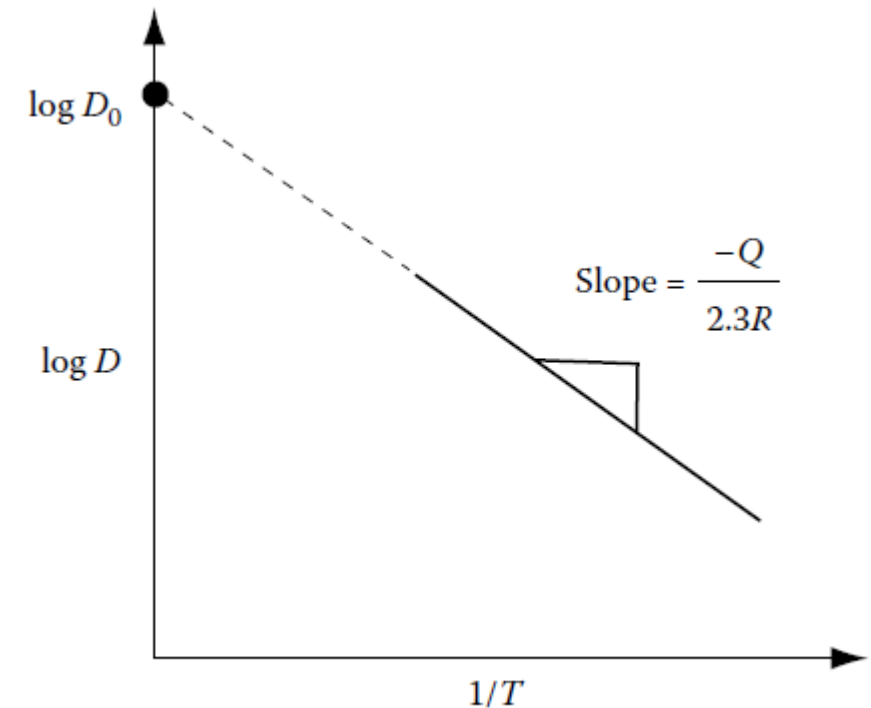
Q_{fv} - Energia de formação de uma vacância (só presente para substitucionais)

$$Q_{\text{intersticial}} < Q_{\text{substitucional}}$$
$$D_{\text{intersticial}} \lll D_{\text{substitucional}}$$

↑
Exponencial!

Difusão Intersticial – Efeito da Temperatura

- Podemos obter uma representação gráfica conveniente de D em função da temperatura, como na figura ao lado.
- $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$
- $\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2,3R} \left(\frac{1}{T}\right)$
- Se plotarmos $\log D$ vs. $1/T$, uma reta será obtida com a inclinação dada por $-Q/2,3R$ e o intercepto em y será $\log D_0$.



As Leis de Fick – Controlam a Difusão

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

Cálculo do fluxo de matéria
 $\mathbf{J}$ (mol/(m²s))

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

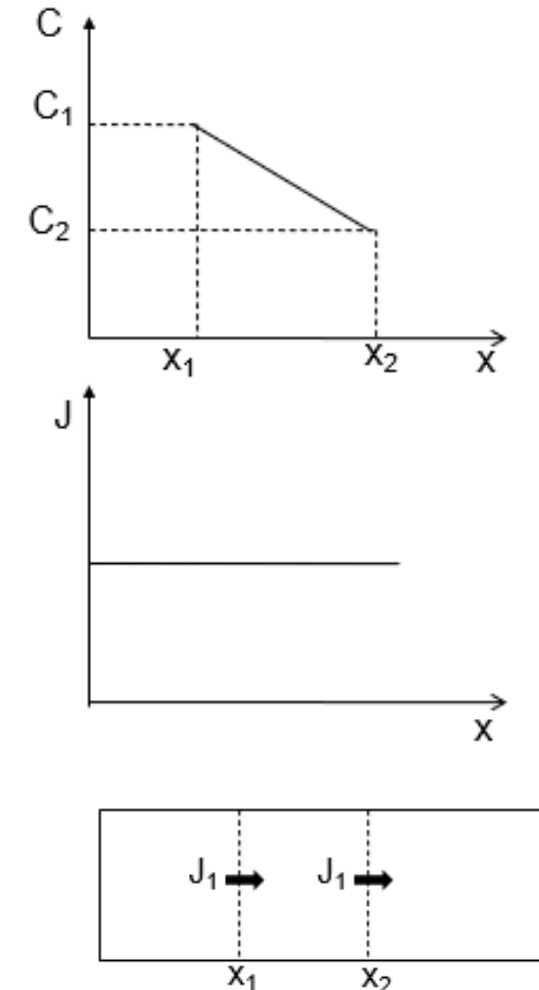
$\mathbf{D}$ – Difusividade (m²/s)
 $\mathbf{dC/dx}$ – Gradiente de
composição
(mol/m³.1/m)

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

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

Difusão – Estado Estacionário

- É o caso mais simples, onde a concentração em cada ponto não muda com o tempo, apenas com a distância.
- Nesse caso o fluxo de átomos é constante.
- Um caso que pode ser considerado um exemplo de estado estacionário:
- Uma chapa de aço com parede fina em um vaso de pressão com gás hidrogênio.
- Podemos usar a primeira lei de Fick.

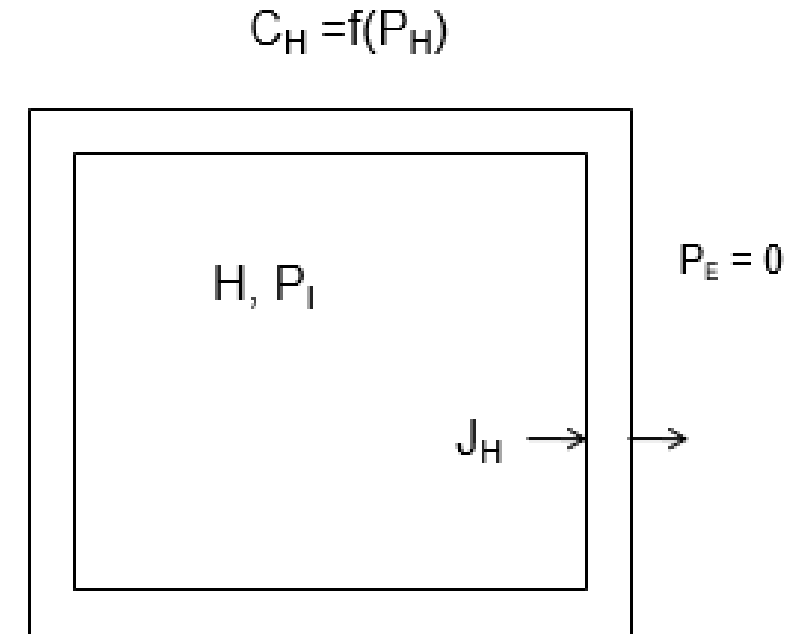


Difusão Intersticial – Estado Estacionário

- A concentração de H na superfície interna será mantida em C_H e depende da pressão interna do vaso.
- Se supormos que a concentração de hidrogênio é zero no lado de fora da chapa, um estado estacionário vai ser atingido eventualmente, e nesse caso o perfil de concentração de H e o fluxo através da chapa serão:

- $\frac{\partial C_H}{\partial x} = \frac{C_H - 0}{l}$ onde l é a espessura da chapa

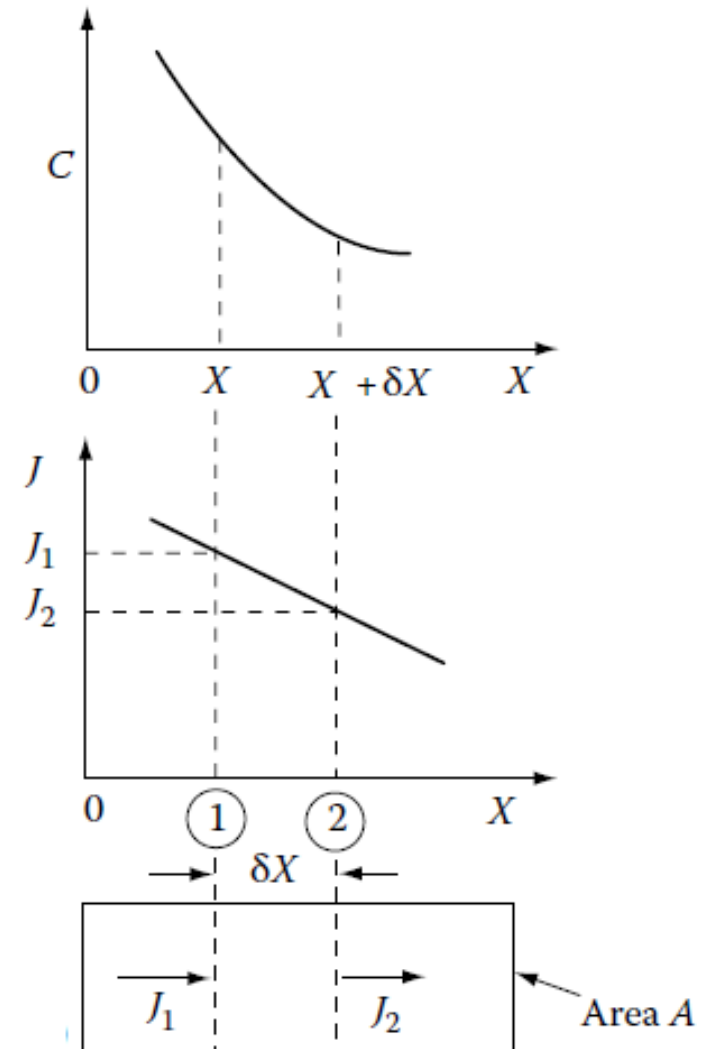
- $J_H = -D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \rightarrow J_H = \frac{-D_H C_H}{l}$



Difusão - Estado Não Estacionário

- Na maioria dos casos, o estado estacionário não é estabelecido e com isso a concentração varia com a distância e com o tempo e a primeira lei de Fick não pode ser usada.
- Nesse caso, precisamos usar soluções da segunda lei de Fick.

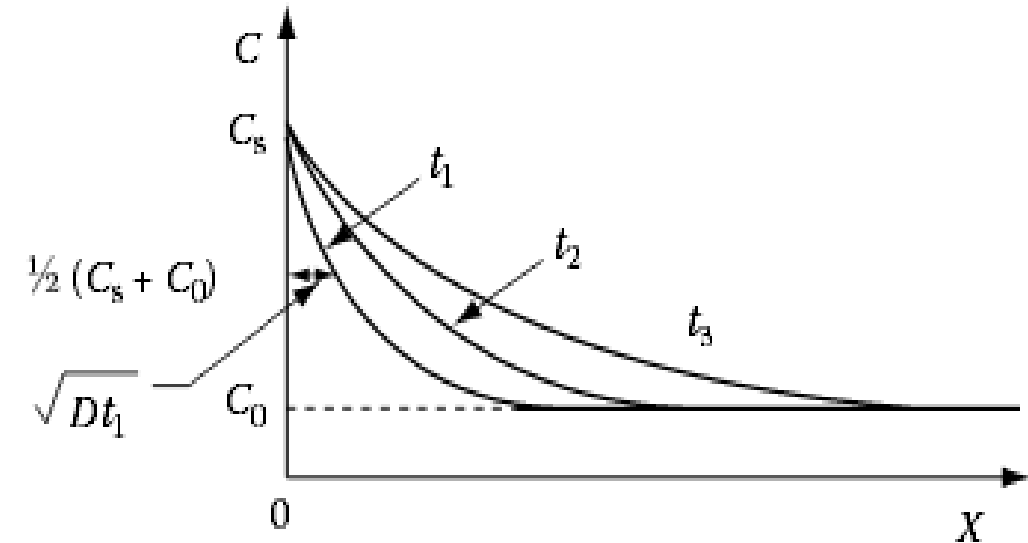
$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$



Soluções para a equação de difusão (2ª Lei de Fick) – Difusão Intersticial

Cementação

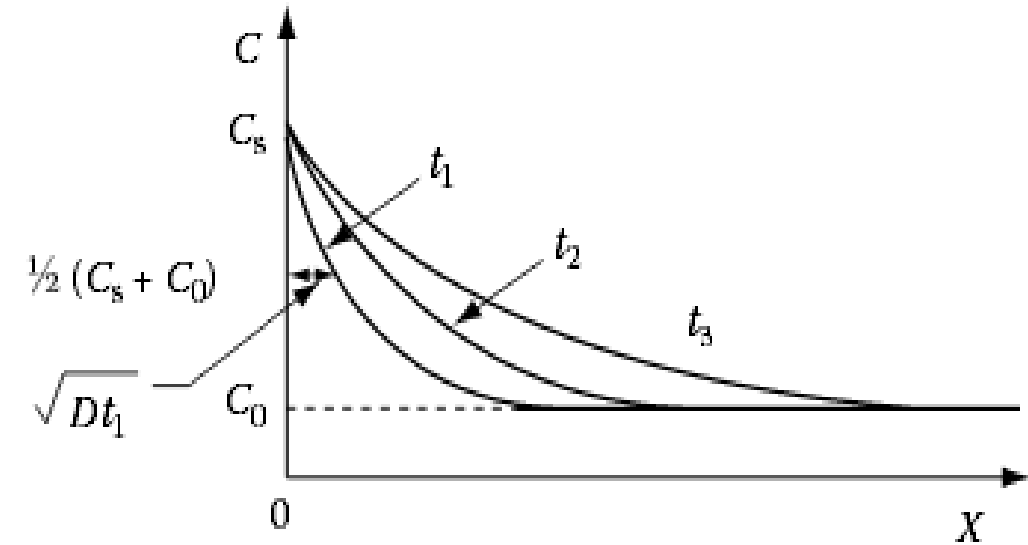
- O objetivo da cementação é aumentar a concentração de carbono na superfície de aços, buscando-se aumentar a dureza e a resistência ao desgaste da superfície.
- Isso pode ser feito, colocando-se o aço em contato com um gás rico em C, em uma temperatura onde o Fe se encontre na fase austenítica (CFC).
- Nesse processo, mantém-se a concentração de carbono constante na superfície, C_s , que se difunde para dentro da peça.



Soluções para a equação de difusão (2ª Lei de Fick) – Difusão Intersticial

Cementação

- O perfil de concentração obtido após diferentes tempos está mostrado na figura ao lado. Uma expressão analítica para esses perfis que é uma solução da 2ª lei de Fick, pode ser obtida considerando as seguintes condições de contorno:
- $C_B(x=0) = C_s$
- $C_B(x=\infty) = C_0$ (concentração de carbono inicial do aço)
- O material é considerado infinito (ie, muito grande em relação as distâncias de difusão).
- Apesar do coeficiente de difusão do carbono na austenita aumentar com a concentração, vamos fazer uma aproximação, utilizando um valor constante, médio, “D”.



Soluções para a equação de difusão (2ª Lei de Fick) – Difusão Intersticial

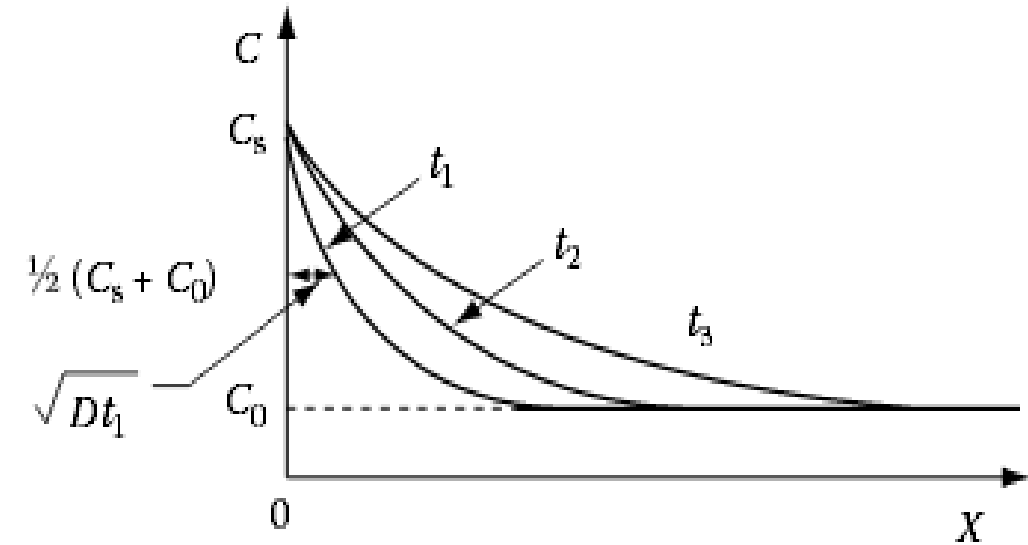
Cementação

- As condições anteriores geram uma solução para a equação:

- $C = C_S - (C_S - C_0)\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

- Ou $\frac{C_S - C}{(C_S - C_0)} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

- Ou ainda $\frac{C - C_0}{(C_S - C_0)} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

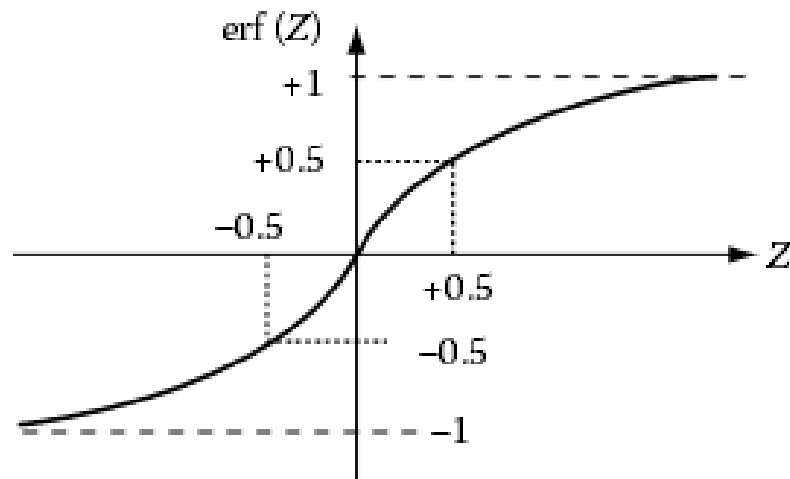


Soluções para a equação de difusão (2ª Lei de Fick) – Difusão Intersticial

Cementação

- Função erro:

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

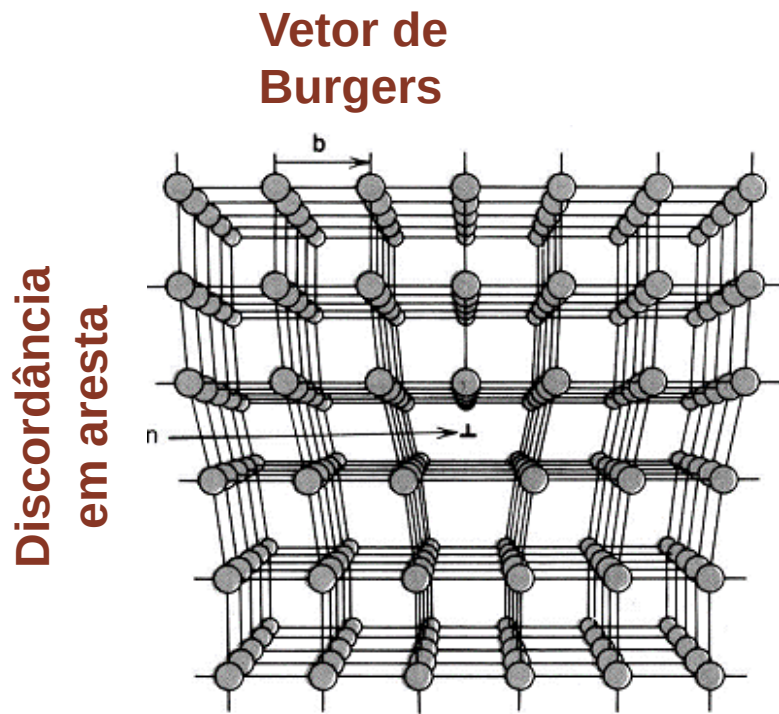


(a)

Error Function

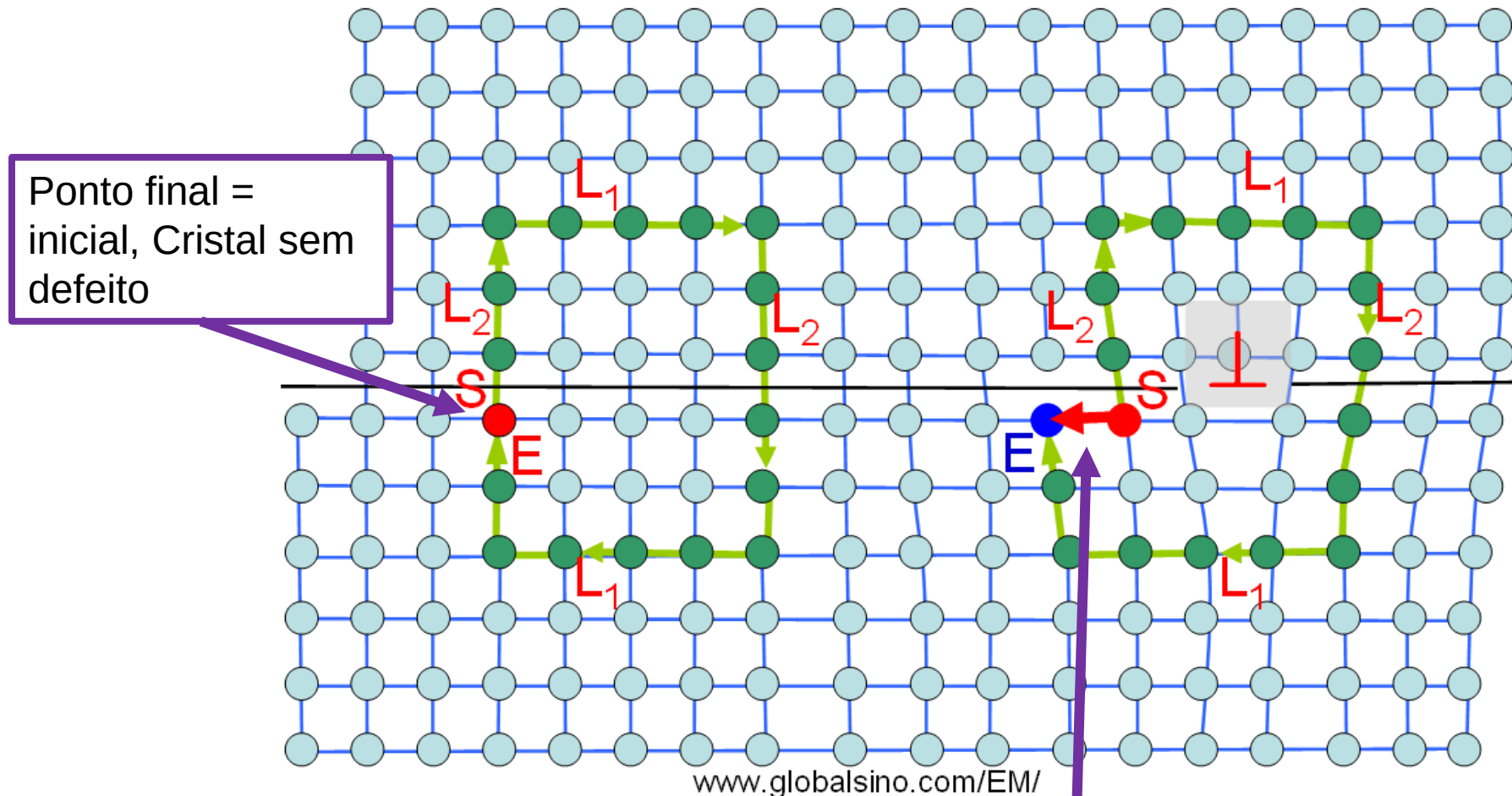
z	erf(z)	z	erf(z)
0	0	0.85	0.7707
0.025	0.0282	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.0	0.8427
0.15	0.1680	1.1	0.8802
0.20	0.2227	1.2	0.9103
0.25	0.2763	1.3	0.9340
0.30	0.3286	1.4	0.9523
0.35	0.3794	1.5	0.9661
0.40	0.4284	1.6	0.9763
0.45	0.4755	1.7	0.9838
0.50	0.5205	1.8	0.9891
0.55	0.5633	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

Defeitos Lineares – Discordâncias

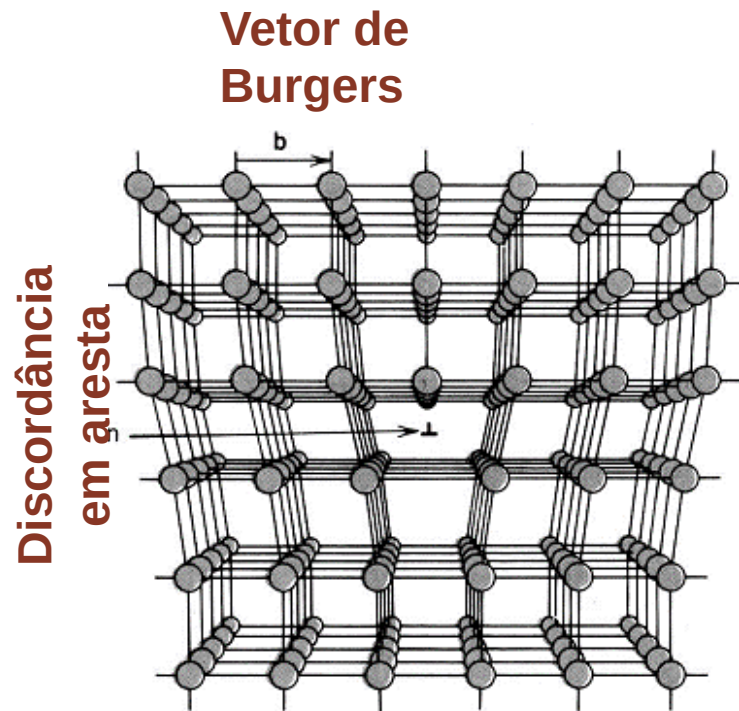


- **Discordância** é um defeito linear (unidimensional) em torno do qual alguns átomos da rede cristalina estão desalinhados.
- **Linha de discordância:** linha definida ao longo do semiplano de átomos adicional.
- **Vetor de Burgers (b):** expressa a magnitude e a direção da distorção da rede associada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

Circuito de Burgers



Discordâncias em cunha



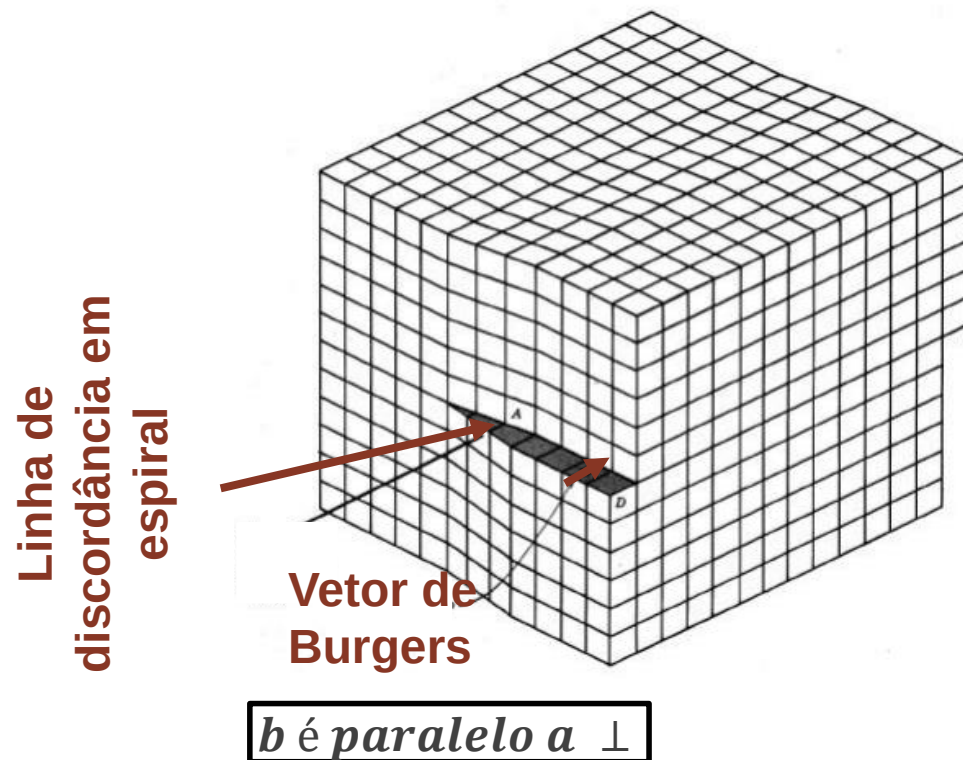
b é perpendicular a a $\perp$

Característica de todas as discordâncias em cunha!!

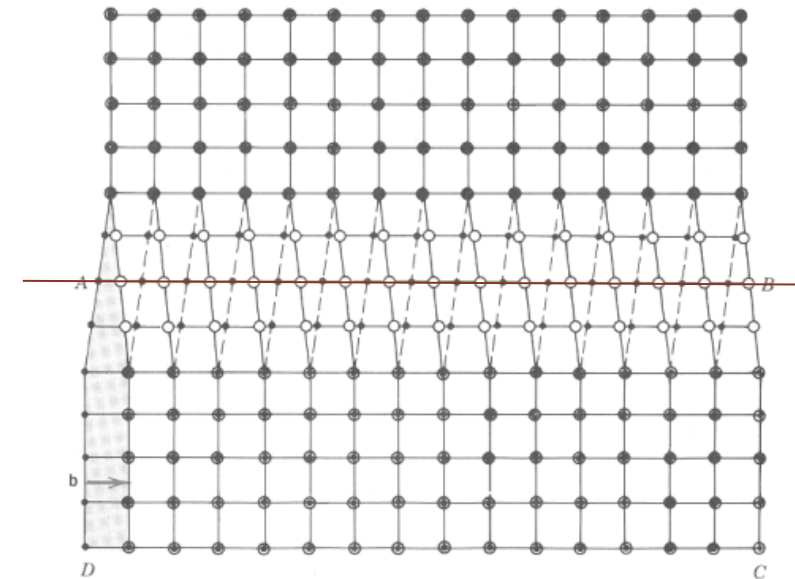
- **Discordância em cunha (ou aresta):**
 - Semiplano adicional no cristal, cuja aresta termina no interior do cristal.
- **Distorção da rede ao redor da linha de discordância**
 - Átomos acima da linha são pressionados um contra os outros e átomos abaixo da linha são puxados uns para longe dos outros

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.

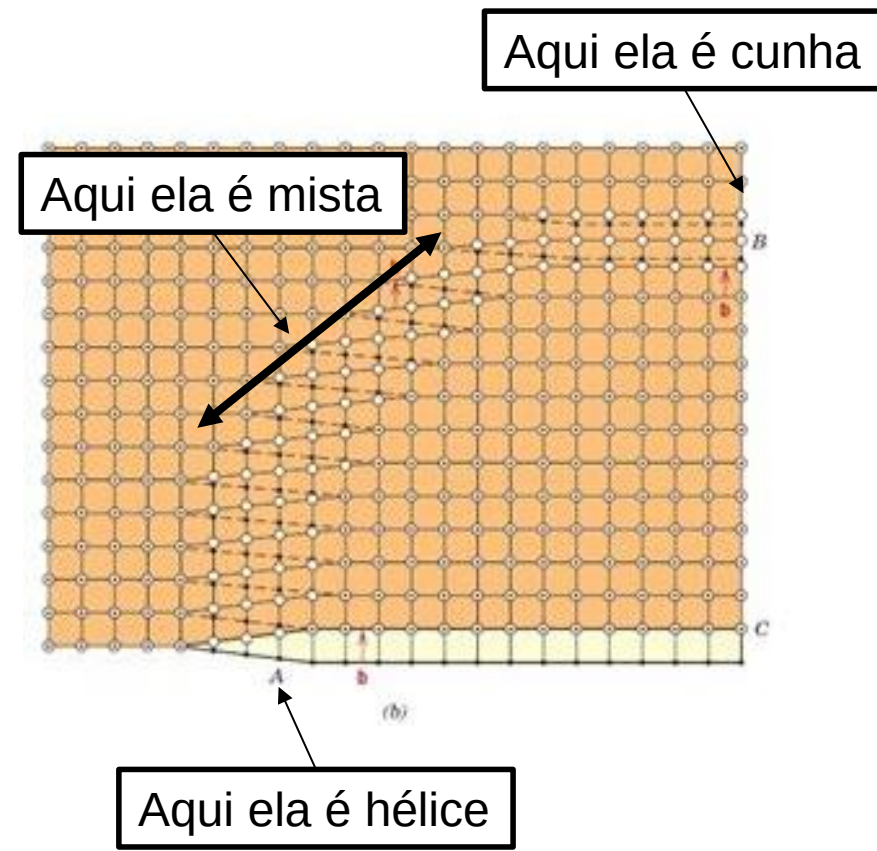
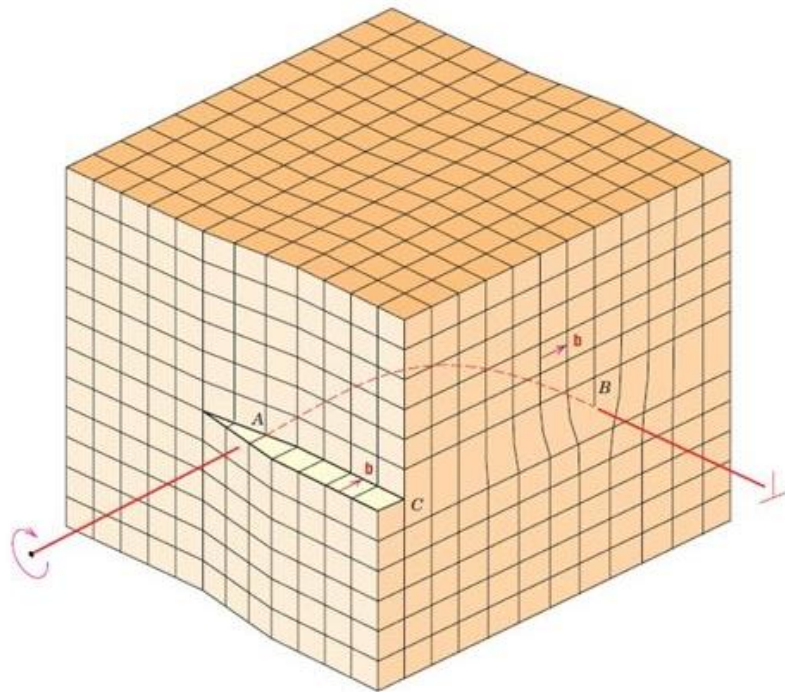


Visão de topo (átomos em planos diferentes em cores diferentes)

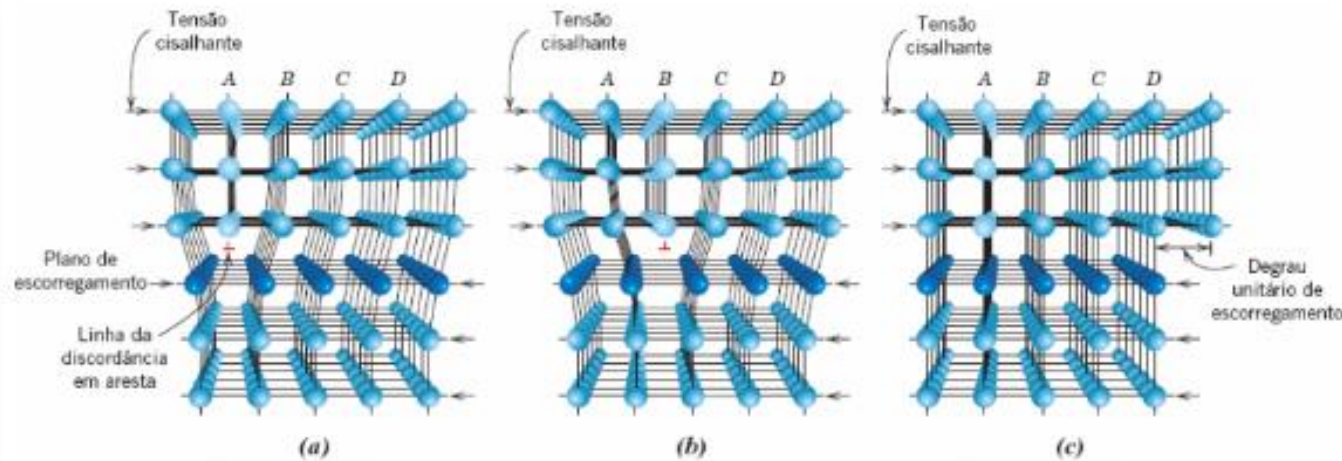


Discordância Mista

- Mista o vetor b não é nem paralelo nem perpendicular a discordância

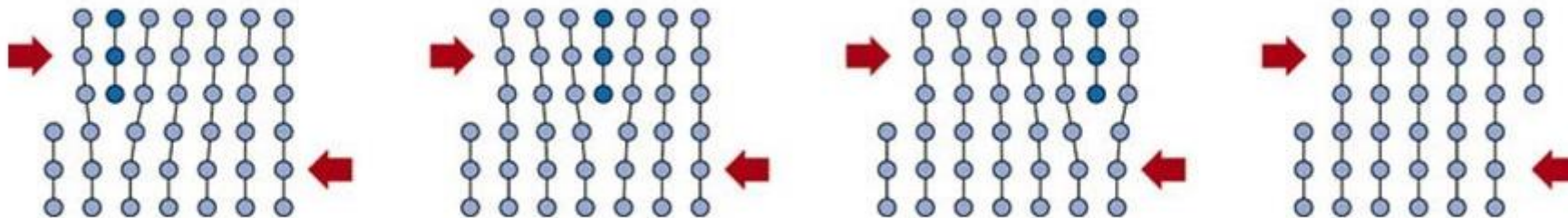


Escorregamento de discordâncias



- 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 para o 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!



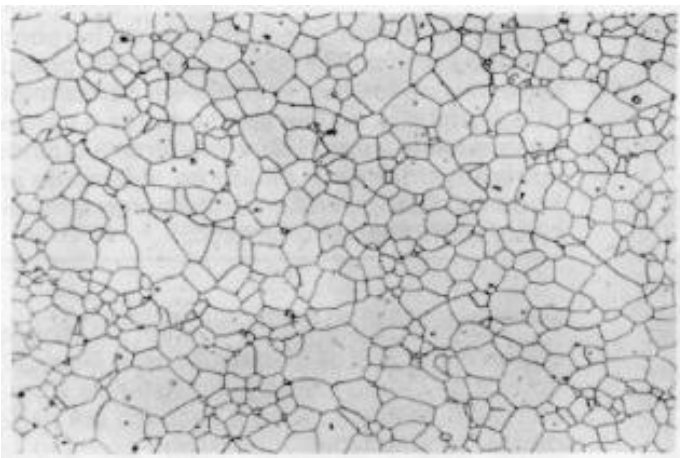
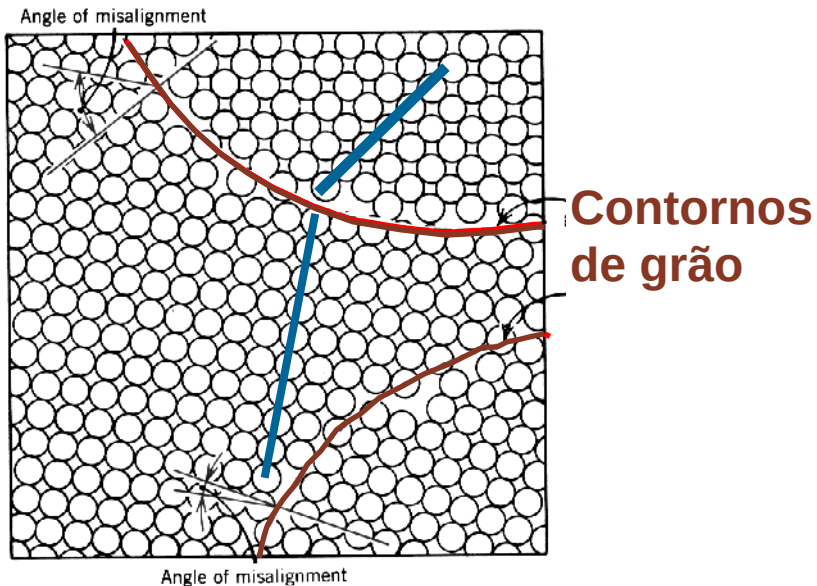
Fragilidade em baixas temperaturas:
- Só ocorre em metais CCC
- Discordâncias em hélice precisam de tensões muito altas para se mover em baixas T

Defeitos Interfaciais - Superfícies externas



- **Superfície externa** é o término 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.

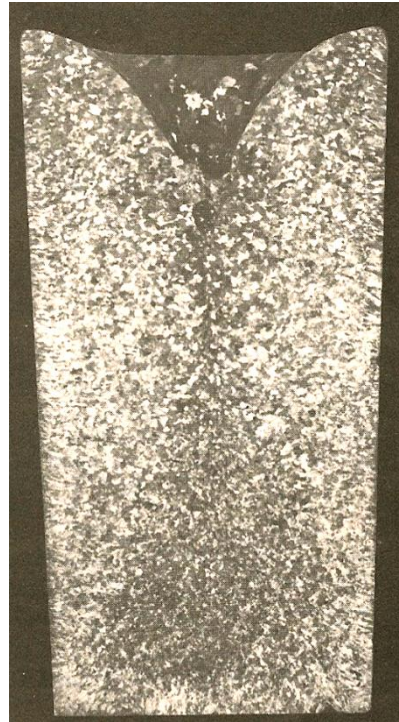
Defeitos Interfaciais - Contornos de grão



- **Contornos de grão** - contornos que separam **grãos**
 - 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 menores.
 - Os grãos crescem a temperaturas elevadas para reduzir a energia total dos contornos.

Contornos de grão

Inoculação para refino de grão

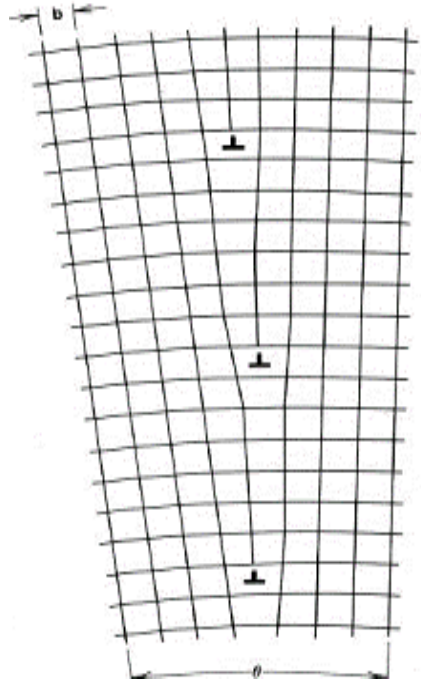


Veremos mais a frente:
Grãos mais finos

Maior resistência mecânica!

Ex.: Inoculação de boro-titânio em alumínio

Contornos de Alto e Baixo Ângulo



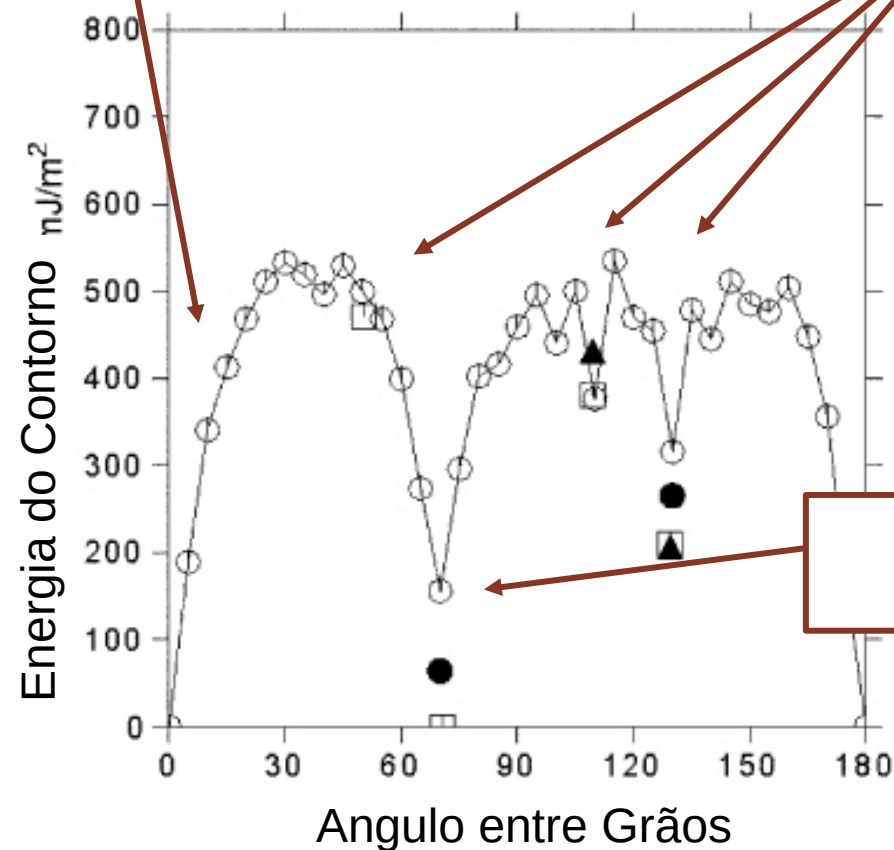
**Contorno de baixo ângulo
resultante do alinhamento de
discordâncias em aresta**

- 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 (figura ao lado).
 - Regiões que possuem contornos de baixo ângulo são chamados de **subgrãos**.

Energia de um Contorno de Grão

Baixo ângulo
Energia depende muito do ângulo

Alto ângulo
Energia dentro de uma faixa



Orientação Específica
Contorno de Macla

Contornos de Macla

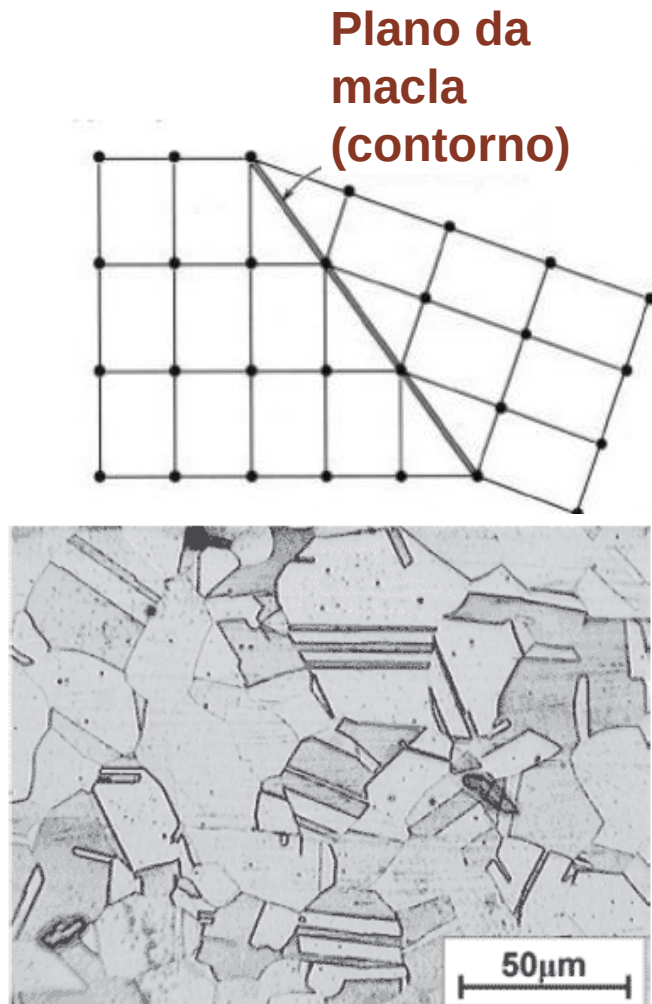
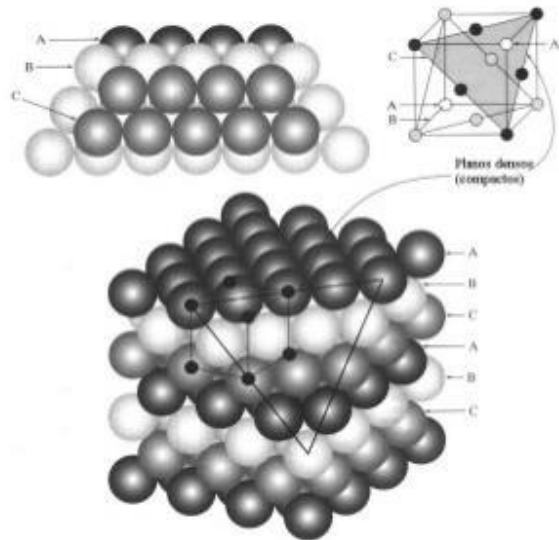


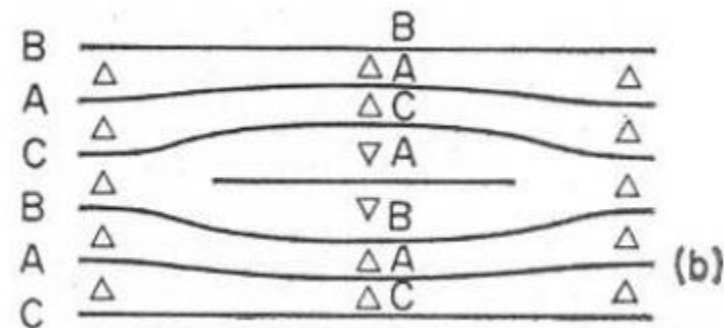
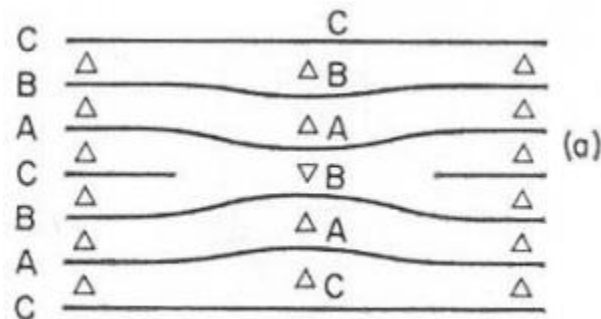
Figura 2 - Micrografia ótica do aço inoxidável austenítico como recebido: grãos austeníticos maclados. Ataque: glicerégia.

- **Contorno de macia** 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**
 - Ocorem em metais de altíssima tenacidade
 - Alguns dos materiais mais resistentes ao impacto formam estas maclas quando deformados.

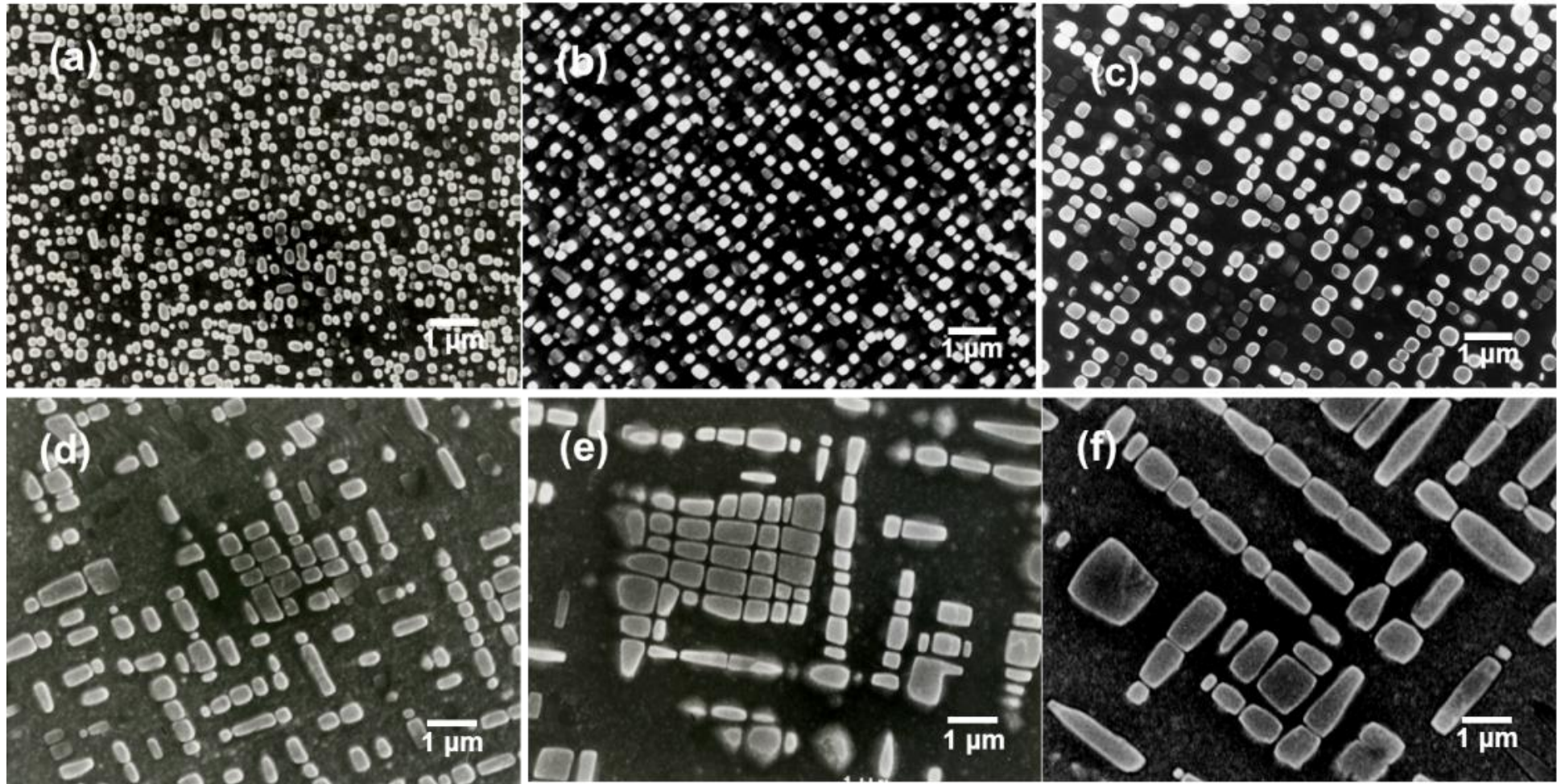
Outros defeitos Interfaciais: Falhas de empilhamento



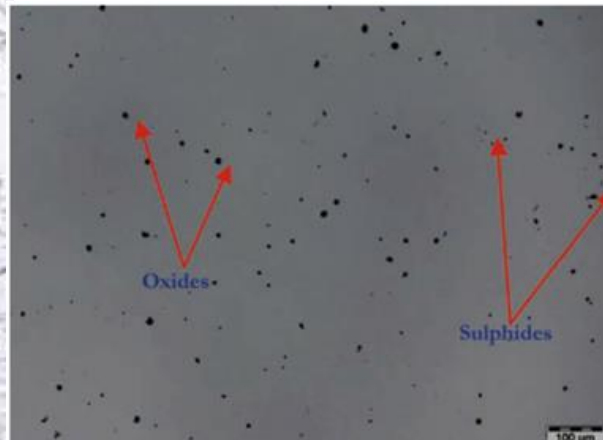
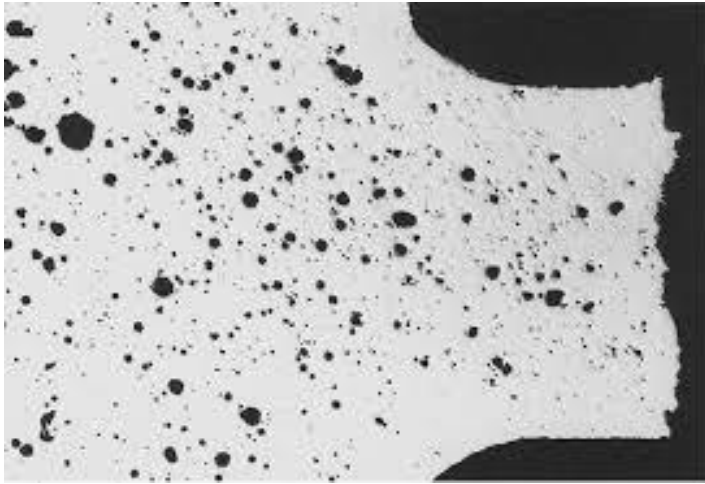
- **Falhas de empilhamento** são encontrados nos metais com estrutura cristalina **CFC** quando existe uma **interrupção da sequência de empilhamento ABCABCABC...** dos planos compactos dos átomos.



Outros defeitos Interfaciais: Contorno de Fase

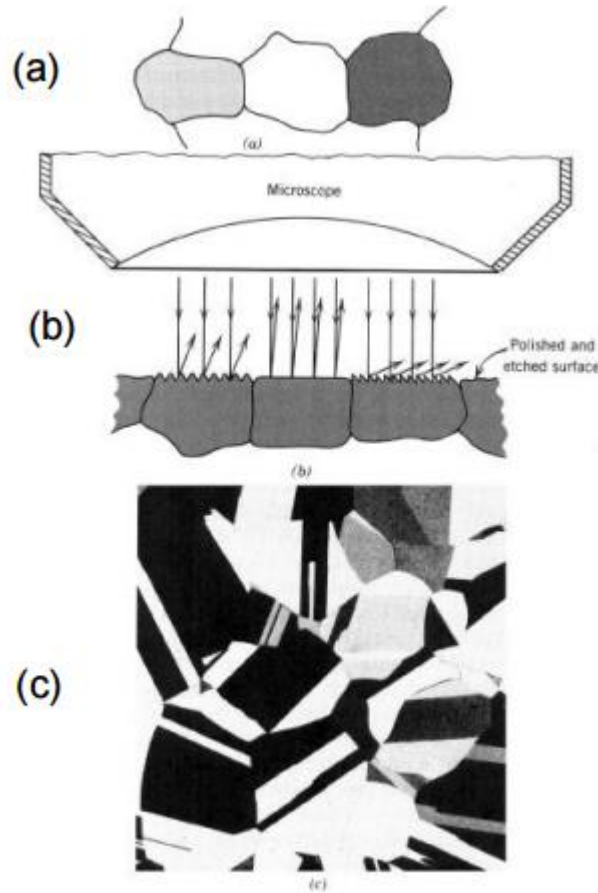


Defeitos de Volume

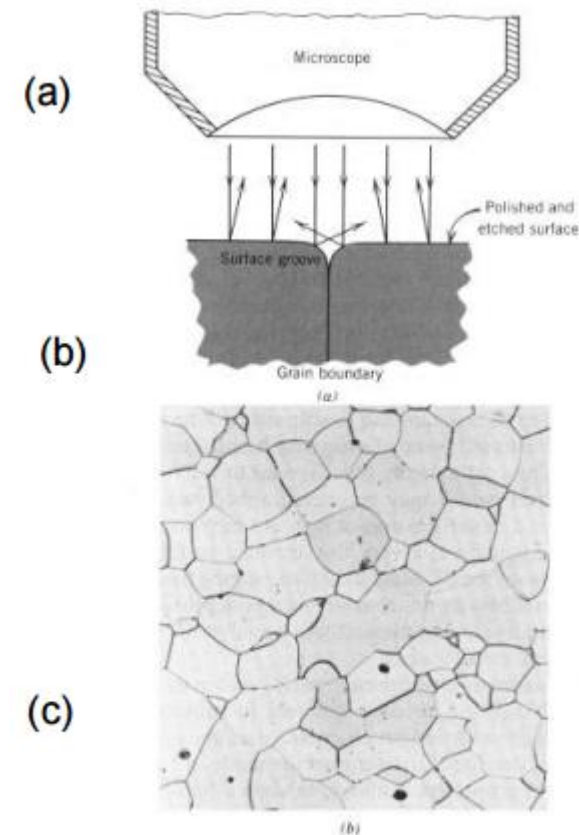


- **Defeitos de volumes** apresentam-se em escalas muito maiores dos que apresentados até aqui.
- Podem ser microscópicos ou macroscópicos.
- Esses incluem:
 - **Poros**
 - **Trincas**
 - **Inclusões**

Observação microestrutural: Microscopia óptica



(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.