

LOM3036
Metalurgia Física

Aula 3
Fundamentos da Metalurgia Física
Parte 2

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

NOVOS MATERIAIS COM
COMBINAÇÃO DESEJADA DE
PROPRIEDADES

**PRESENÇA DE
DEFEITOS**

Introdução
intencional e
seletiva

Controle de
Densidade

Controle da
configuração

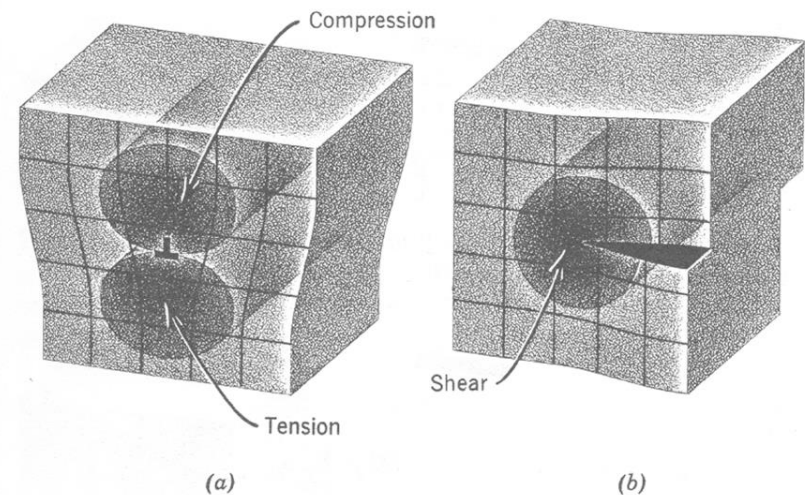
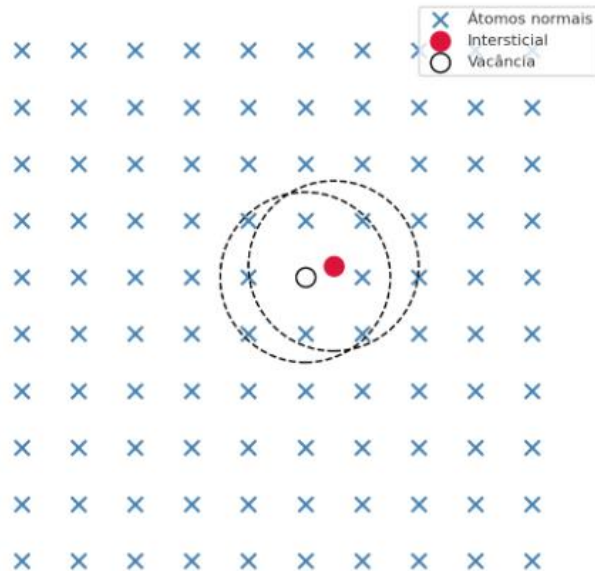


DEFEITOS = **distorções locais**

**energia interna
do sistema**

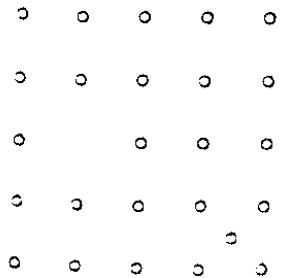
**tensões locais
no reticulado**

Rede com Defeitos e Tensões Locais

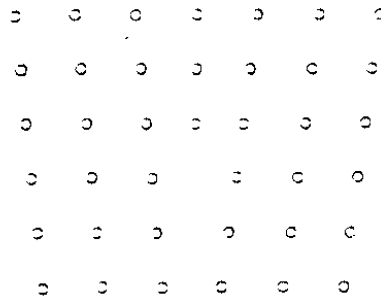


DEFEITOS NA REDE

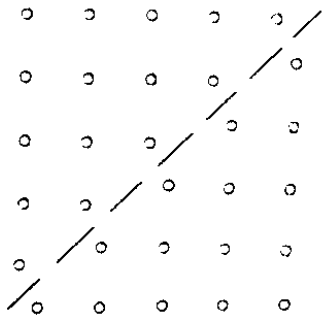
Os sólidos reais contêm descontinuidades estruturais e regiões localizadas de desordem. Essa heterogeneidade pode existir tanto em escala microscópica quanto macroscópica, com defeitos ou imperfeições que variam em tamanho, desde átomos ausentes ou mal posicionados até características que são visíveis a olho nu.



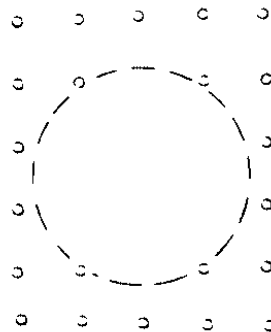
(a)



(b)



(c)



(d)

- ✓ Defeitos pontuais, como locais atômicos vagos, átomos intersticiais onde um átomo fica em um interstício em vez de um local normal da rede;
- ✓ Defeitos lineares, como discordâncias ou falhas de empilhamento e macla
- ✓ Defeitos de volume, como vazios, bolhas de gás e cavidades.

Defeitos pontuais

A fração de lacunas em equilíbrio a uma dada temperatura é fornecida, aproximadamente, pela equação:

$$\frac{n}{N} = e^{-E_s/kT} \quad (4.1)$$

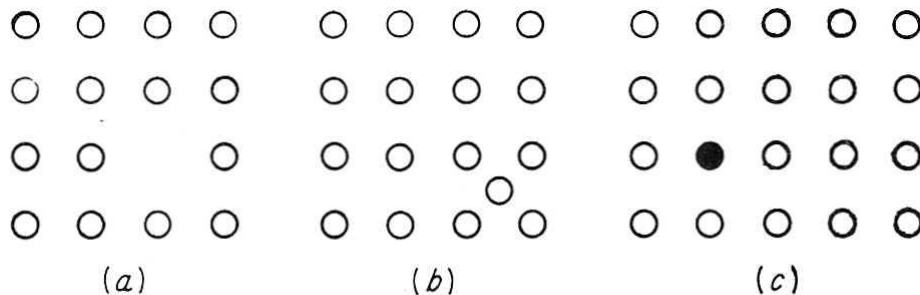


Fig. 4.5 Defeitos pontuais. (a) Lacuna; (b) intersticial; (c) átomo de impureza.

A presença de um *átomo de impureza* numa posição da rede (Fig. 4.5c) ou numa posição intersticial acarreta um distúrbio localizado da periodicidade da rede, da mesma forma que ocorre para as lacunas e os átomos intersticiais.

Tabela 4.3 Lacunas em equilíbrio no metal

Temperatura, °C	Fração aproximada de lugares vazios
500	1×10^{-10}
1.000	1×10^{-5}
1.500	5×10^{-4}
2.000	3×10^{-3}

$E_s \approx 1 \text{ eV}$

Equilíbrio de Defeitos de Ponto

Uma característica muito importante das lacunas e átomos auto intersticiais, em contraste com defeitos de linha e superfície, é o fato de eles poderem existir em equilíbrio termodinâmico a temperaturas superiores a 0K.

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

$$G = H - TS$$

A energia livre de Gibbs alcançará um mínimo para um certo número (n) diferente de zero.

A 0K, o termo entrópico (TS) é anulado e a concentração de equilíbrio é zero;

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

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

Variação da energia livre de Gibbs com a concentração de defeitos

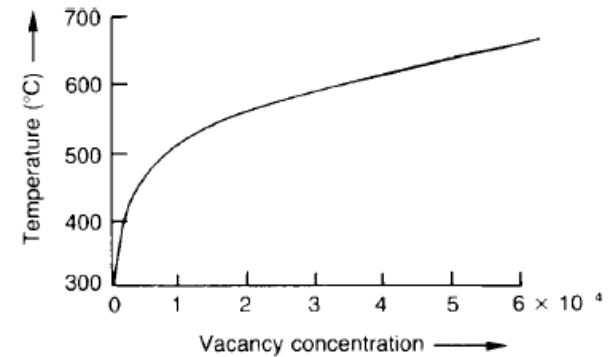
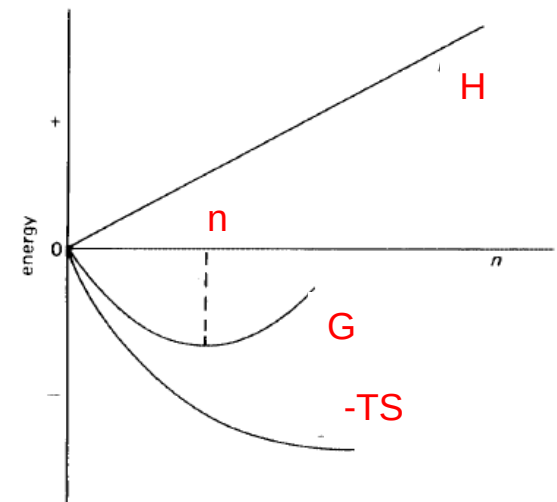
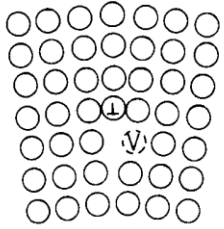


Figure 4.2 Equilibrium concentration of vacancies as a function of temperature for aluminium (after Bradshaw and Pearson, 1957).

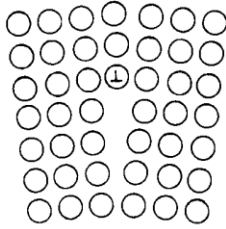
Cocentração de equilíbrio de vacâncias em função da temperatura para o alumínio



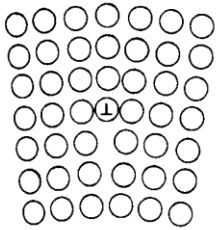
Produção dos Defeitos pontuais



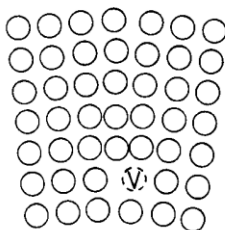
(a)



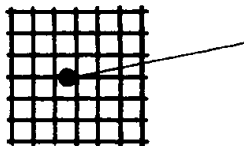
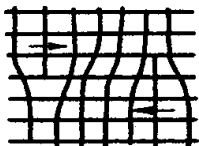
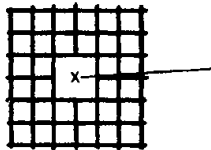
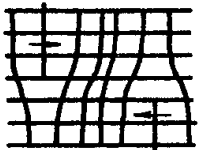
(b)



(c)



(d)



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

- Deformação plástica;
- Irradiação do metal
- Têmpera: concentração de lacunas é da ordem de 10^{-4} perto do ponto de fusão, sendo 10^{-8} a temperaturas iguais a metade da temperatura de fusão. Para manter a concentração elevada, é necessário uma taxa de resfriamento tal que as lacunas não se possam difundir para os “poços” sumidouros, tais como: contornos de grão, discordâncias ou superfície;
- Ouro: teria que ser resfriado de 1330K até T_{amb} com uma taxa de $10^{11}K/s$;
- Resfriamento em água gelada – taxa de $10^5K/s$ – consegue-se taxas de lacunas bem elevadas

Formação de defeitos pontuais pela aniquilação de discordâncias.

(a) Fileira de vacâncias. (b) Fileira de intersticiais..

Soluções sólidas metálicas

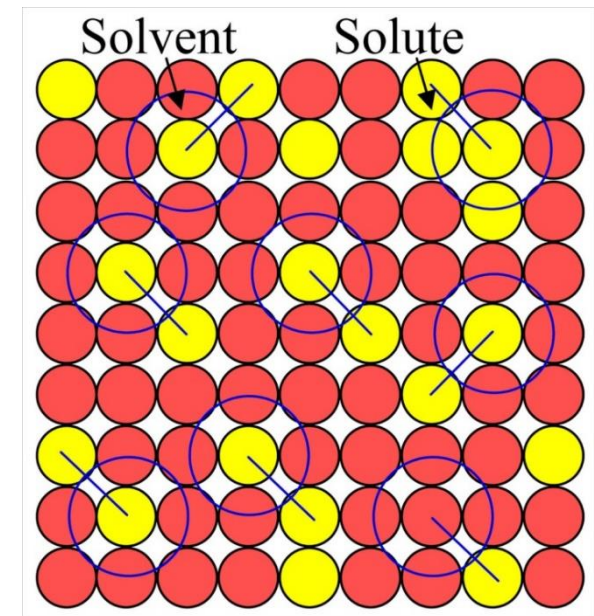
Solução sólida: é o tipo mais simples de liga. Constituído por dois ou mais elementos disperses atômicamente em uma única fase.

Solução Sólida Substitucional

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

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

Soluto- representa o elemento que está presente em menor quantidade



Solubilidade sólida

Regras de Hume-Rothery

A solubilidade dos sólidos é maior se:

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

Sistema	Diferença do raio atômico	Diferença na eletronegatividade	Solubilidade sólida
Cu-Zn	3.9%	0.1	38.3%
Cu-Pb	36.7%	0.2	0.17%
Cu-Ni	2.3%	0	100%

Exemplo substitucional:

Cu-Ni, completamente solúveis um no outro

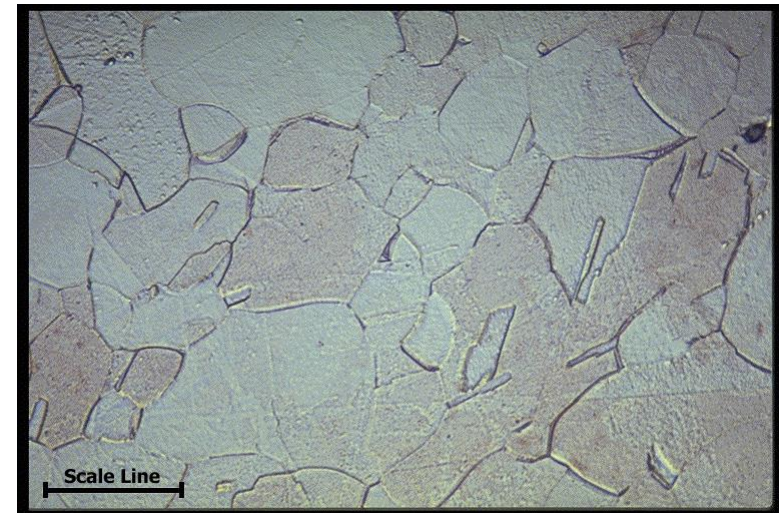
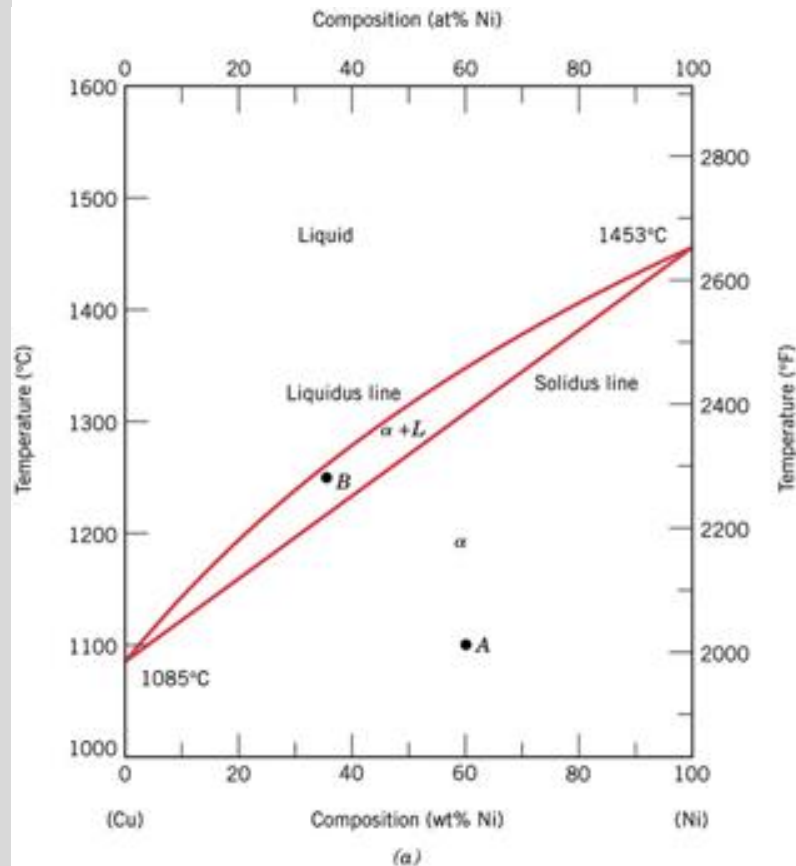
$R_{\text{Cu}} = 0,128\text{nm}$

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

Ambos CFC

Eletronegatividades 1,9 e 1,8

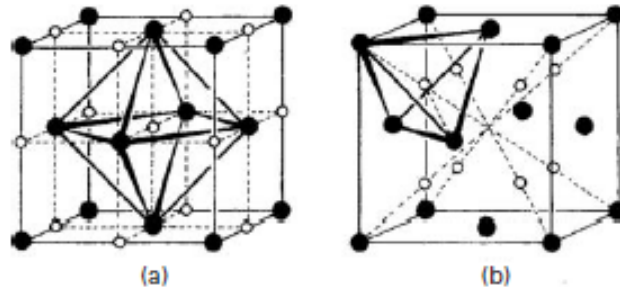
Valências: Cu (mais comum +1, às vezes +2); Ni (+2)



Liga Ni-Cu
Monofásica

Interstícios - Soluções sólidas metálicas

Fig. 4.5 Interstices in FCC structure. (a) Octahedral void. (b) Tetrahedral void.



● Regular site atoms

Fig. 4.6 Interstices in the BCC structure. (a) Octahedral void. (b) Tetrahedral void.

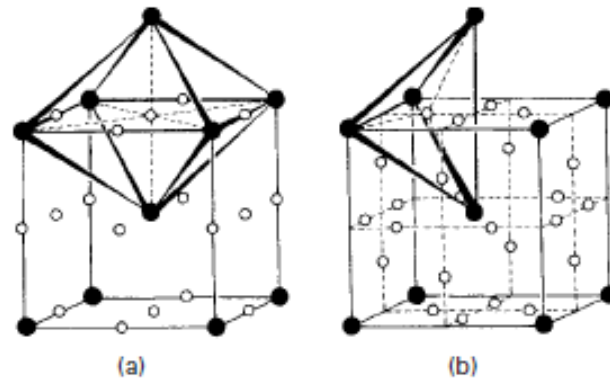
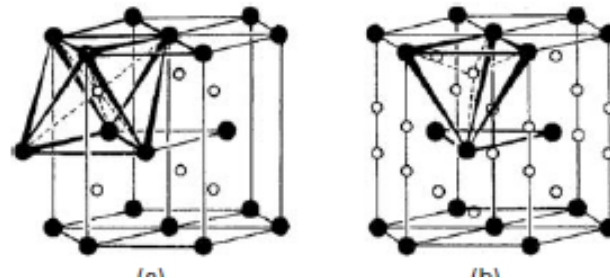


Fig. 4.7 Interstices in the HCP structure. (a) Octahedral void. (b) Tetrahedral void.

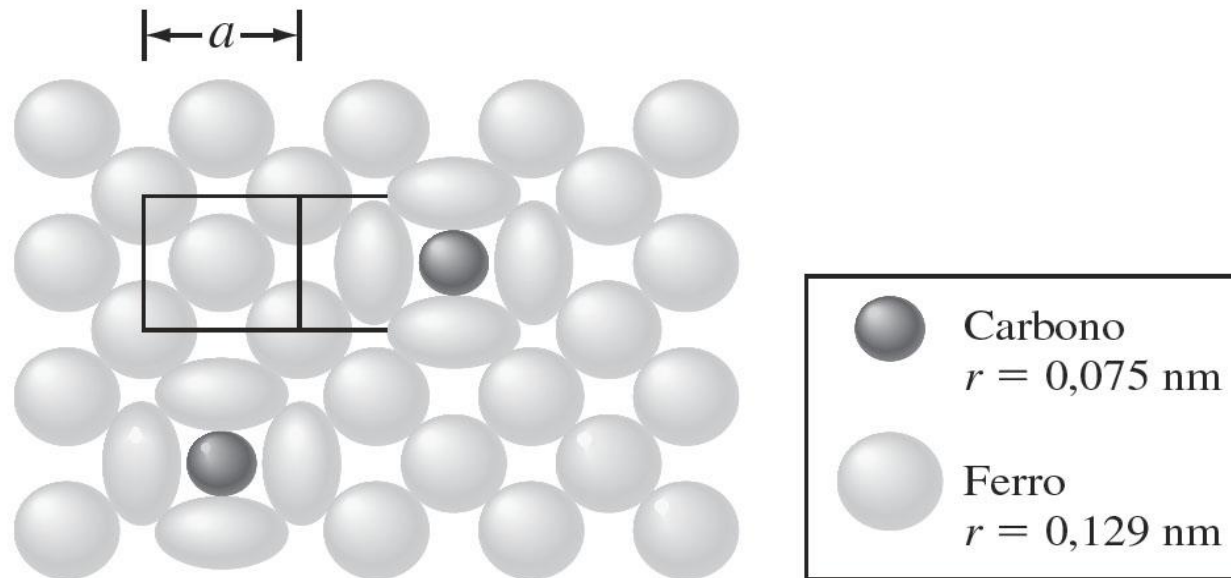


Solução Sólida Intersticial

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

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

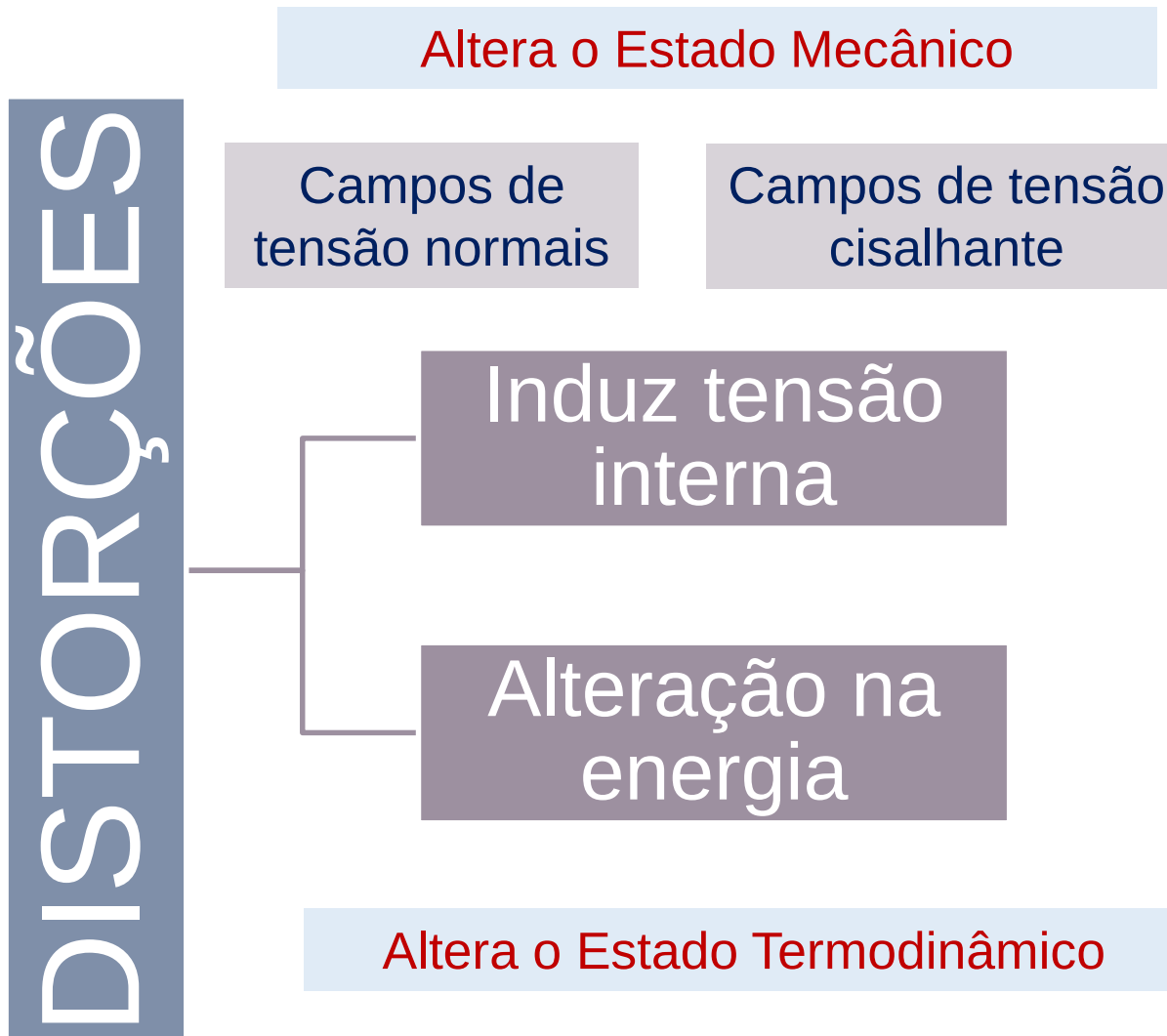
No Fe α CCC, o raio do maior interstício é apenas de 0,036nm e, como resultado, imediatamente abaixo de 723°C apenas pode se dissolver intersticialmente 0,025%C.



Efeito dos Defeitos de Ponto nas Propriedades mecânicas

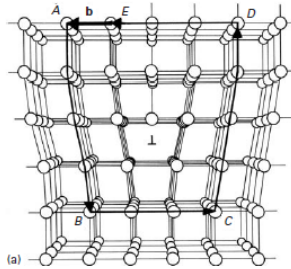
- **Resistência mecânica (endurecimento por solução sólida);**
 - Átomos intersticiais (ex.: C no ferro → aço) ou substitucionais (ex.: Ni no Cu) distorcem a rede cristalina.
 - Essa distorção cria campos de tensão locais que dificultam o movimento das discordâncias.
 - Resultado: aumento da resistência mecânica e da dureza.
- **Ductilidade**
 - A presença de muitos defeitos pode reduzir a mobilidade das discordâncias.
 - Isso tende a diminuir a ductilidade, pois o material deforma menos plasticamente antes da fratura
- **Difusão atômica:**
 - Defeitos de ponto facilitam a difusão, especialmente as **vacâncias**.
 - A difusão é essencial em fenômenos como fluência (creep), oxidação, recristalização e sinterização.
 - Em altas temperaturas, maior número de vacâncias pode acelerar a deformação por fluência.

Defeitos de Linha

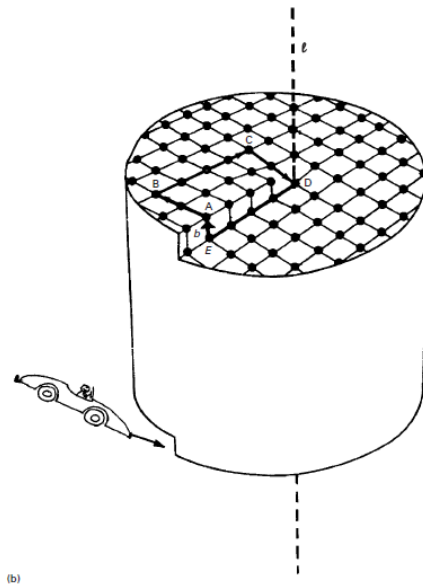


Defeito de Linha - Discordâncias

Fig. 4.17 (a) Arrangement of atoms in an edge dislocation and the Burgers vector b that produces closure of circuit $ABCDE$. (b) Arrangement of atoms in screw dislocation with "parking garage" setup. (Notice car entering garage.)

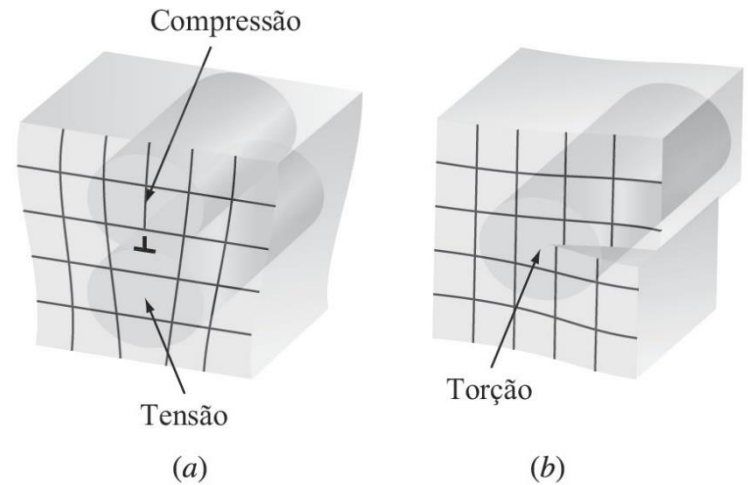
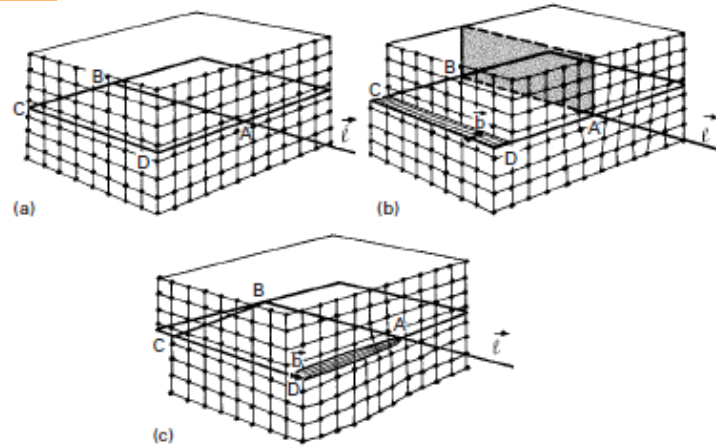


ARESTA



HELICE - PARAFUSO

Fig. 4.18 Geometrical production of dislocations. (a) Perfect crystal. (b) Edge dislocation. (c) Screw dislocation.



Vetor de Burgers

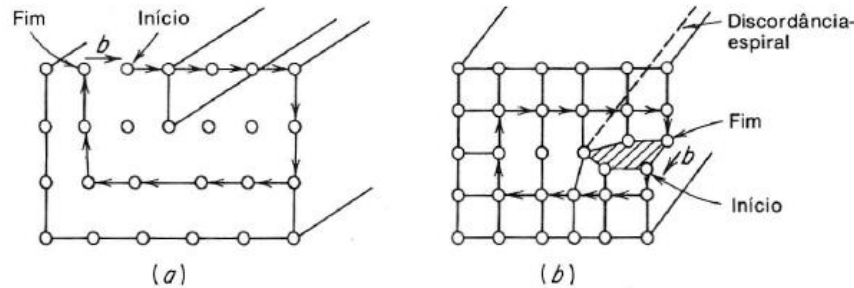
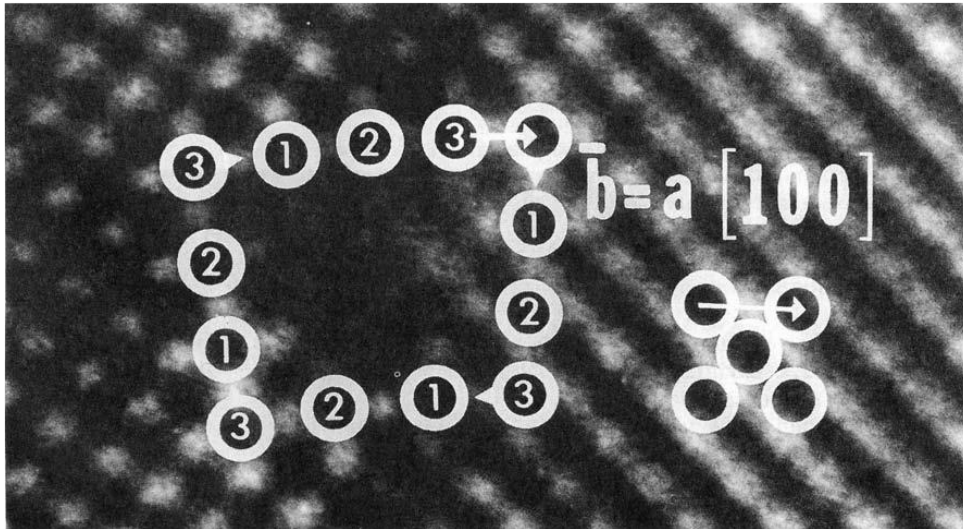


Fig. 5.5 Circuito de Burgers. (a) Em torno de uma discordância-aresta positiva; (b) em torno de uma discordância-espiral direita.

O vetor de Burgers b é o vetor que define a magnitude e a direção do deslizamento,

Metalurgia Mecânica - Dieter



Atomic resolution transmission electron micrograph of dislocation in molybdenum with a Burgers circuit around it. (Courtesy of R. Gronsky.)

Discordâncias Imóveis - Séssil

Discordância séssil ou Frank

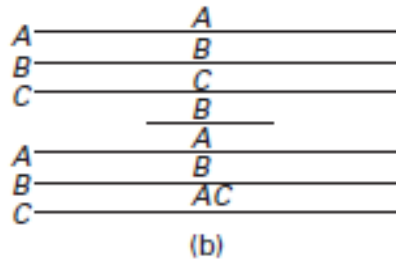
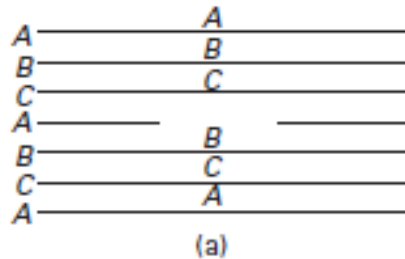
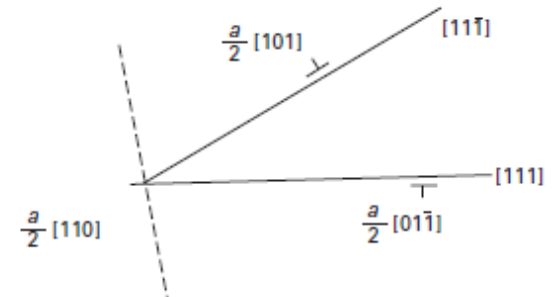


Fig. 4.39 Frank or Sessile dislocations. (a) Intrinsic. (b) Extrinsic.

a sequência de empilhamento foi alterada para ABCBCA e ABCBABC

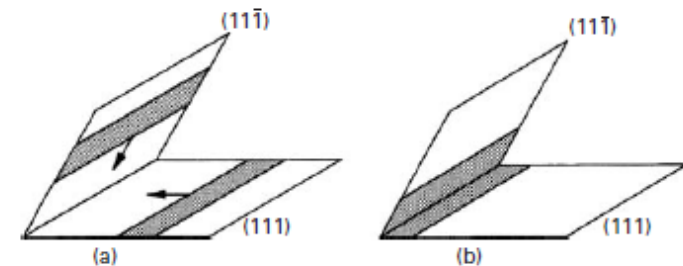
Fig. 4.40 Cottrell-Lomer lock.

A discordância não é móvel nem no plano (111) nem no plano $(11\bar{1})$;



Bloqueio de Lomer-Cottrell.

Fig. 4.41 Stairway dislocation.



Discordâncias em materiais cerâmicos

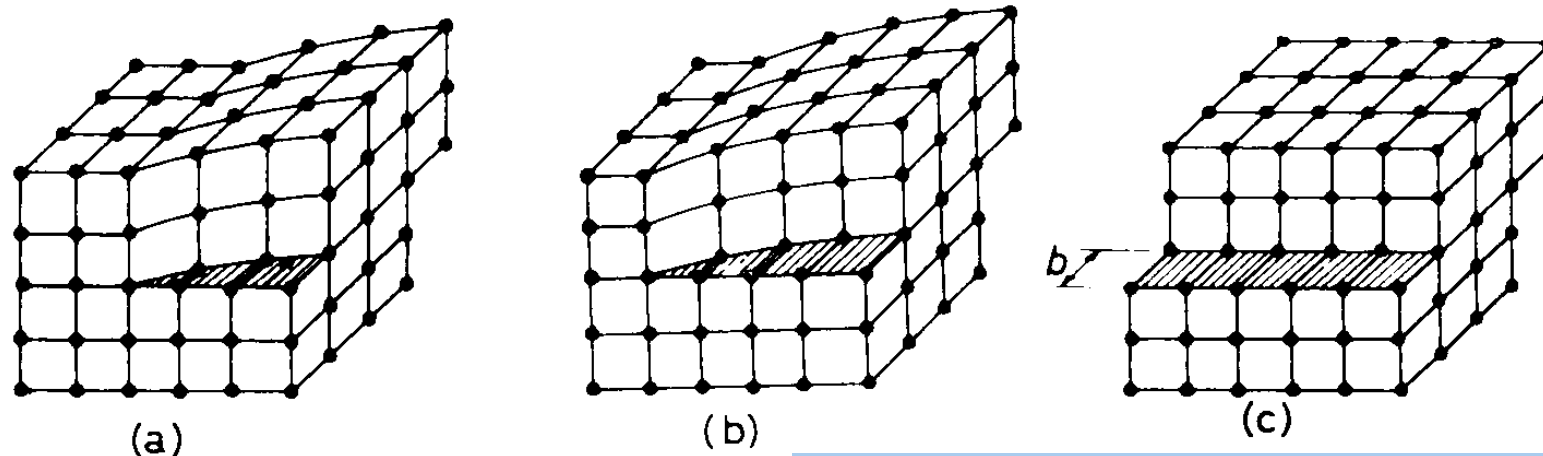
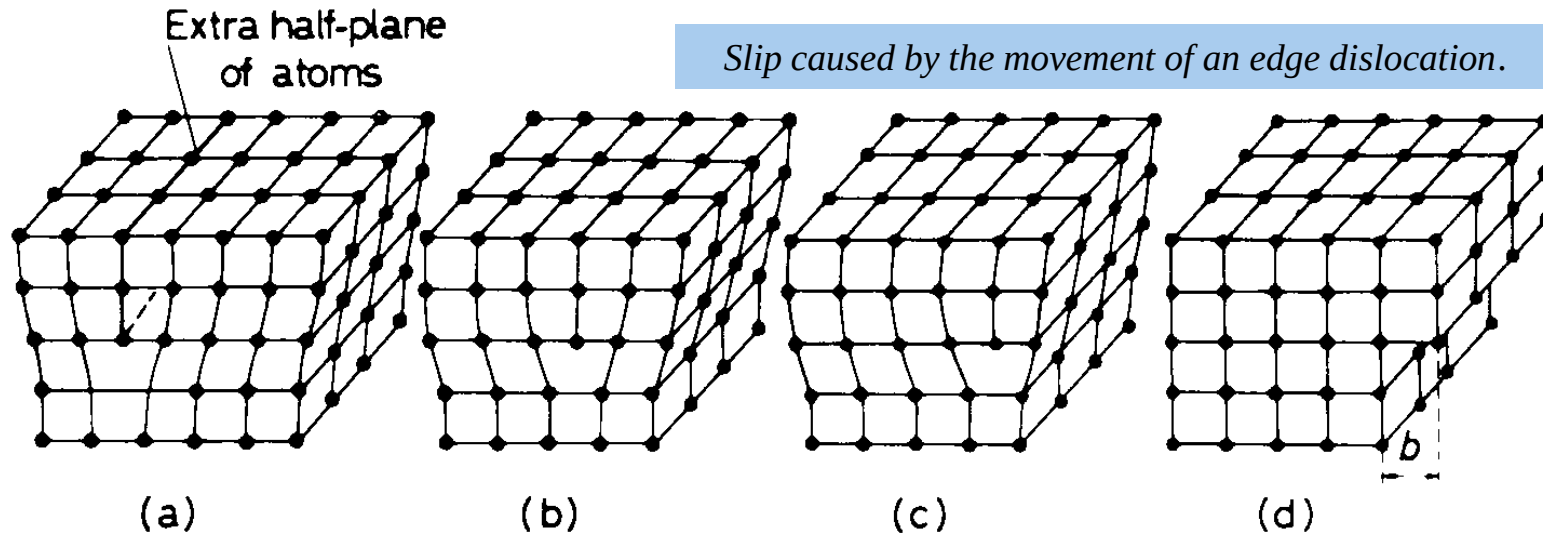
As discordâncias também estão presentes na cerâmica, embora sejam menos móveis. Elas podem ser produzidas por deformação plástica em altas temperaturas, por tensões térmicas durante o resfriamento ou pela aplicação de tensões muito altas, possibilitadas, por exemplo, por impactos a várias centenas de metros por segundo.

A Figura 4.23 mostra discordâncias observadas na alumina.



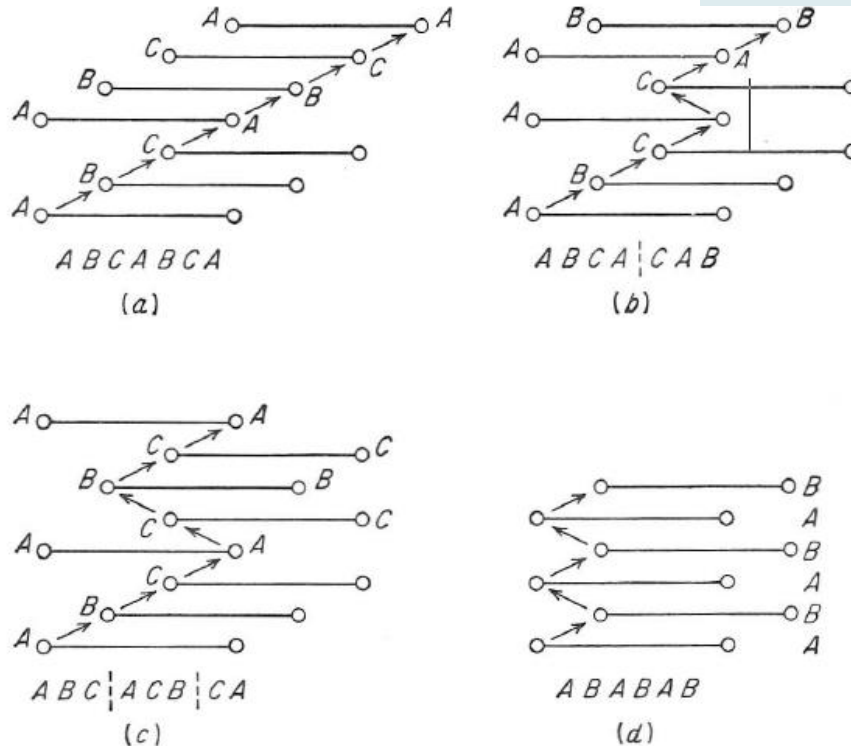
Fig. 4.3: Discordâncias em (a) Al_2O_3 and (b) TiC . (

Deformação por deslizamento



Falha de Empilhamento

a formação de uma falha de empilhamento num metal c.f.c. é equivalente à formação de uma pequena região h.c. no seu interior.



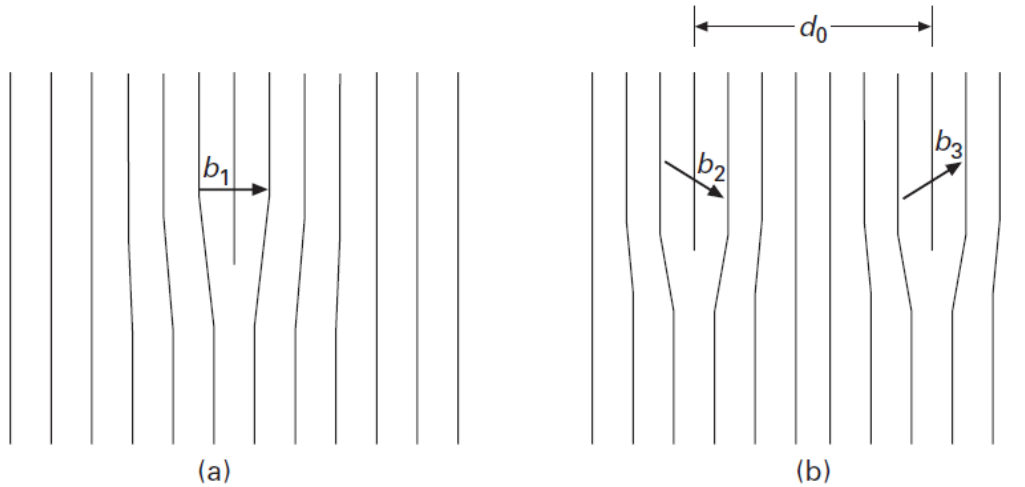
falha de empilhamento
extrínseca ou de macla

ACB constituem a macla.

Fig. 4.29 Estruturas falhadas. (a) Empilhamento c.f.c.; (b) falha de deformação em c.f.c.; (c) falha de macla em c.f.c.; (d) empilhamento h.c.

4.29d: Como resultado, quatro camadas de átomos *BACB* estarão na ordem de empilhamento em linha reta de uma estrutura c.Lc., o que significa que a falha de empilhamento num metal h.c. é equivalente à formação de uma pequena região c.f.c.

Falha de Empilhamento



Decomposição de uma discordância b_1 em duas parciais b_2 and b_3 , separadas por uma distância d_0 .

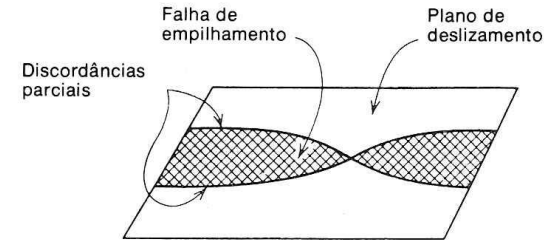


Fig. 4.30 Modelo esquemático de uma falha de empilhamento.

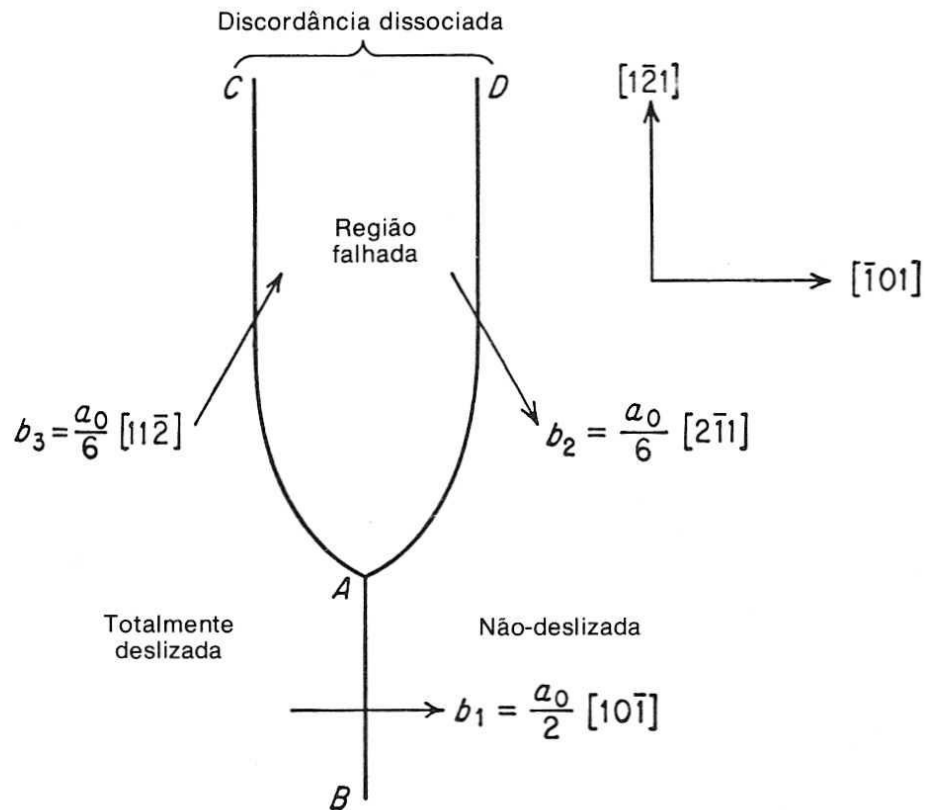
$$\gamma_{SF} = \frac{G b^2}{2\pi d}$$

Table 4.2 | Stacking Fault Free Energies and Separation between Shockley Partial Dislocations for Metals ($\theta = 30^\circ$)^a

Metal	γ (mJ/m ²)	a_0 (nm)	b (nm)	G (GPa)	d (nm)
Aluminum	166	0.41	0.286	26.1	1
Copper	78	0.367	0.255	48.3	3.2
Gold	45	0.408	0.288	27.0	
Nickel	128	0.352	0.249	76.0	2.9
Silver	22	0.409	0.289	30.3	9

^a Adapted from L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys* (Reading, MA: Addison-Wesley, 1975).

Falha de Empilhamento



A discordância perfeita com vetor de Burgers total, b_1 é representada por AB, que se dissocia em discordâncias parciais com vetores de Burgers b_2 e b_3 .

A combinação das duas parciais AC e AD é conhecida como *discordância estendida*.

Falha de empilhamento que representa uma parte do cristal que experimentou um deslizamento intermediário entre o deslizamento total e o deslizamento nulo.

Fig. 5.10 Dissociação de uma discordância em duas parciais.

γ = Energia necessária para dissociar uma linha de discordância em um par de discordâncias

$$\gamma_{SF} = \frac{G b^2}{2\pi d}$$

Alumínio $\gamma=200 \text{ m.Jm}^2$
 $d_0 = b$

Alta EDE

$d \downarrow \gamma \uparrow$

Cobre $\gamma=40 \text{ m.Jm}^2$
 $d_0 = 12b$

Baixa EDE

$d \uparrow \gamma \downarrow$

Falha de empilhamento e Defeito de Ponto

A Figura 4.30 mostra a redução de γ para cobre com adição de solutos como Zn, Al, Sn e Ge, e é consistente com a observação de que maclas de recozimento ocorrem com mais frequência em latão, ou Cu–Sn do que em cobre puro.

A formação de ligas reduz γ significativamente, e discordâncias largas são produzidas, como as encontradas em latões, bronzes e aços inoxidáveis austeníticos.

No entanto, não importa quão estreitas ou largas as discordâncias parciais estejam separadas, as duas meias discordâncias são unidas pela falha de empilhamento e, conseqüentemente, devem se mover juntas como uma unidade através do plano de deslizamento.

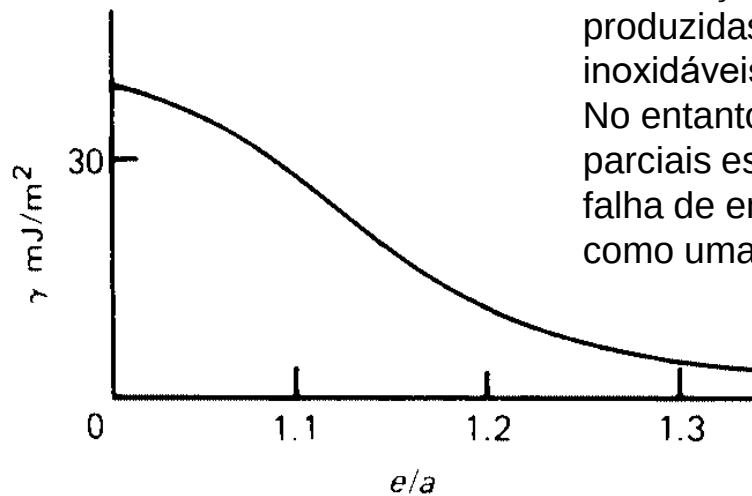
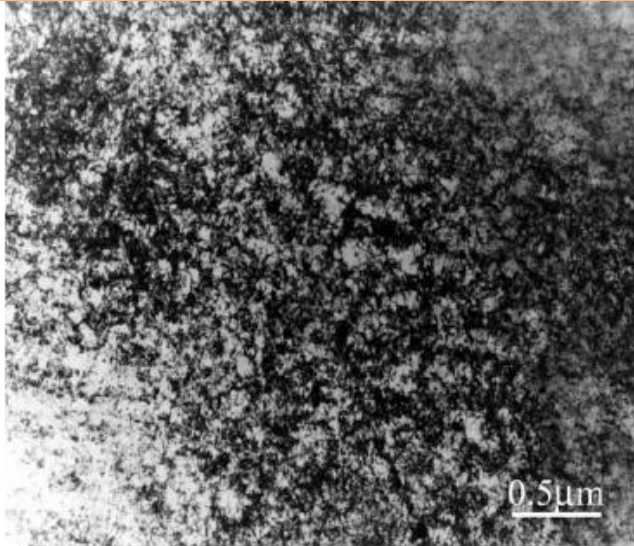


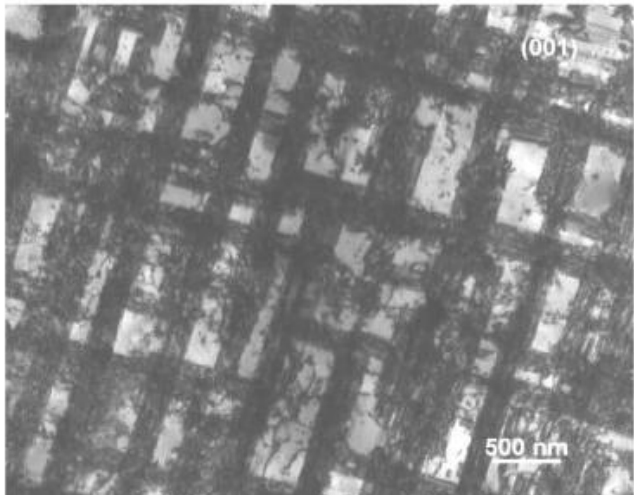
Figure 4.30 Decrease in stacking-fault energy for copper with alloying addition (e/a).

Alta SFE -
Emaranhados ou células de
Discordâncias



(a)

Fig. 4.38 Effect of stacking-fault energy on dislocation substructure. (a) High-stacking-fault-energy material (pure copper); (b) lower-stacking-fault-energy material (copper–2 wt% aluminium). Both materials were laser-shock compressed with an initial pressure of 40 GPa and pulse duration of 3 ns. (Courtesy of M. S. Schneider.)



Baixa SFE -
subestrutura de deformação - arranjos
lineares em faixas de discordâncias

Efeito da energia de falha de empilhamento na subestrutura das discordâncias

- (a) Material **com alta energia** de falha de empilhamento (cobre puro);
- (b) Material **com menor energia** de falha de empilhamento (cobre–2% em peso de Al).

Ambos os materiais foram comprimidos por choque laser com uma pressão inicial de 40 GPa e duração de pulso de 3 ns.

Contorno de Macla

Fig. 5.13 Schematic of twinning in FCC metals.

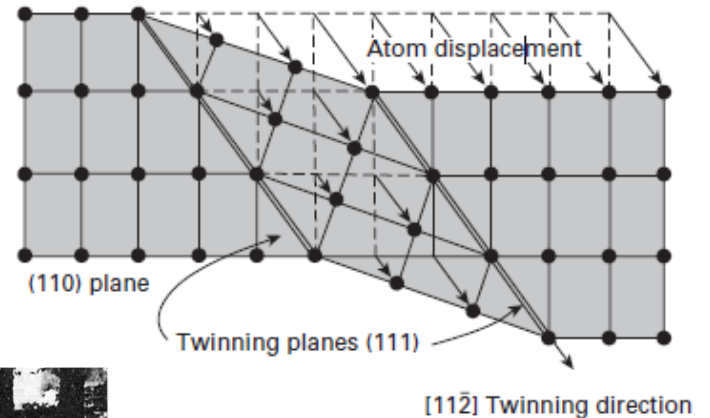
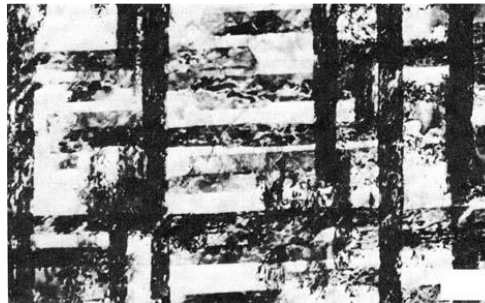
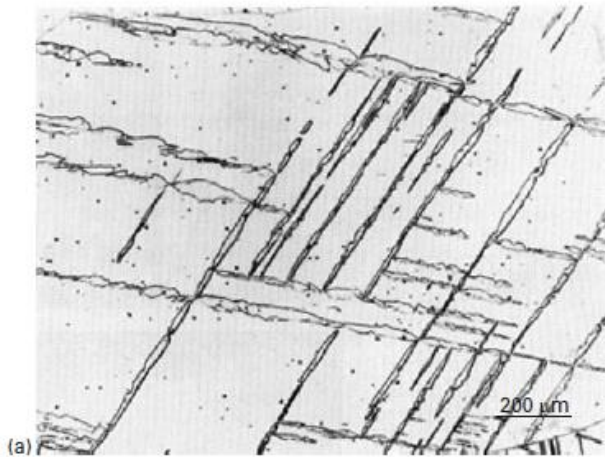
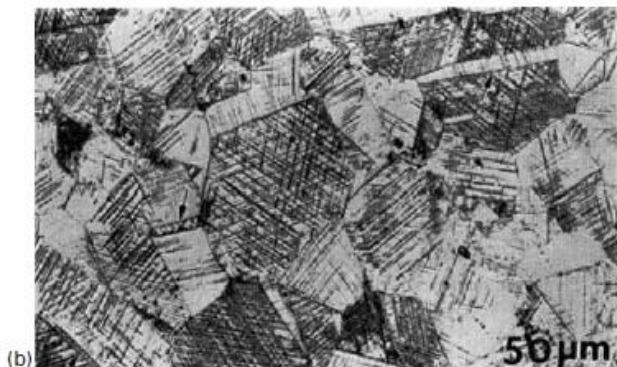


Fig. 5.14 Deformation twins in (a) iron-silicon (courtesy of O. Vöhringer) and (b) tungsten.



Deformation twins in shock-loaded nickel (45 GPa peak pressure; 2 μ s pulse duration). Plane of foil (100); twinning planes (111) making 90

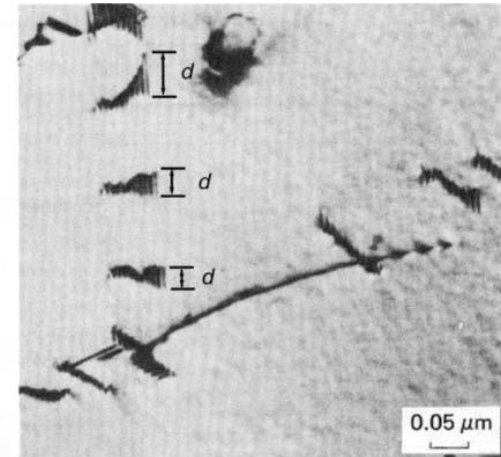
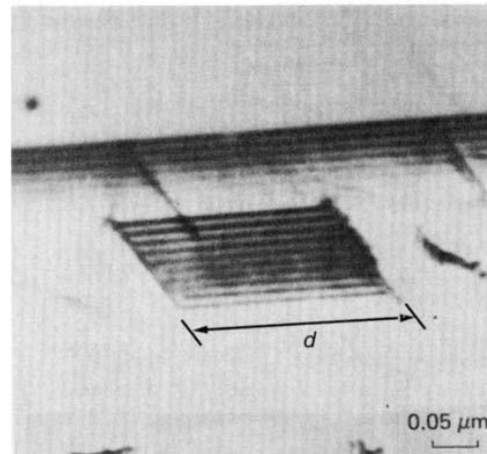


a região maclada de um grão é uma imagem espelhada da rede original, enquanto a região deslizada tem a mesma orientação que a do grão original, não deslizado.

Macla e Falha de Empilhamento

Segmento curto de falha de empilhamento em aço inoxidável AISI 304 sobrepondo-se a uma macla coerente.

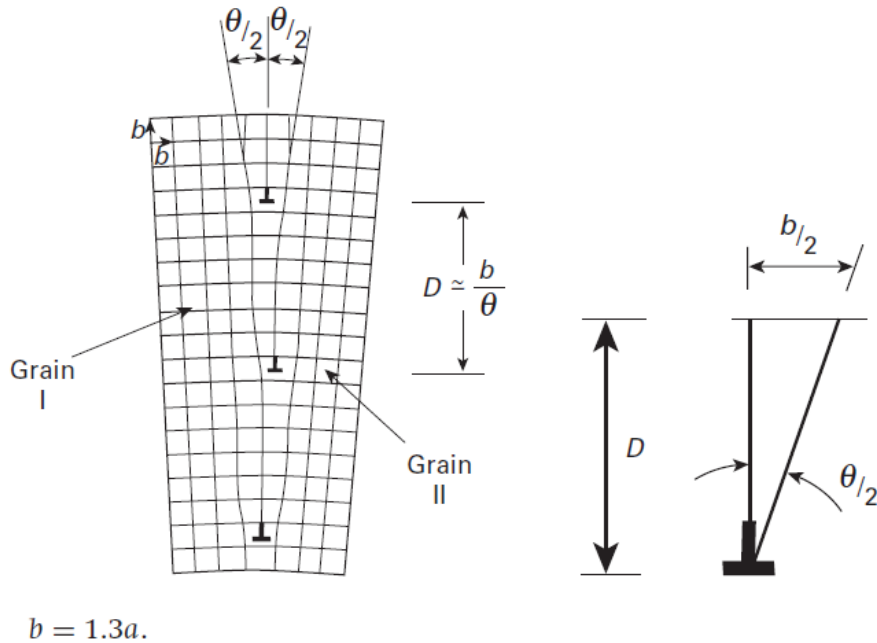
- (a) As diferenças na natureza desses defeitos são ilustradas pelas diferenças de contraste nas franjas.
- (b) Discordâncias no aço inoxidável AISI 304 dividindo-se em partes delimitadas por uma pequena região de falha de empilhamento. Espaçamento das partes marcado como d . (Cortesia de L. E. Murr.)



Na Figura 4.37(a), a falha de empilhamento fica paralela a uma macla coerente, que é muito mais longa do que a falha de empilhamento. A falha pode ser distinguida da macla, pois enquanto todas as franjas da falha de empilhamento são escuras, as da macla são escuras na parte superior e tornam-se sucessivamente mais claras.

A Figura 4.37(b) mostra várias discordâncias (provavelmente emitidas da mesma fonte) cujos segmentos estão presos no plano (foil). Esses segmentos se decompuseram em partes, e é possível distinguir claramente as regiões de falha de empilhamento pelo contraste característico das franjas.

Contorno de baixo angulo



$$D = \frac{b/2}{\sin(\theta/2)} \cong \frac{b}{\theta} \quad (\text{for very small } \theta),$$

Fig. 5.4 Low-angle tilt boundary.

A Figura 5.4 mostra alguns planos atômicos verticais terminando em um contorno, e cada terminação é representada por uma discordância aresta. A desorientação na fronteira está relacionada ao espaçamento entre discordâncias.

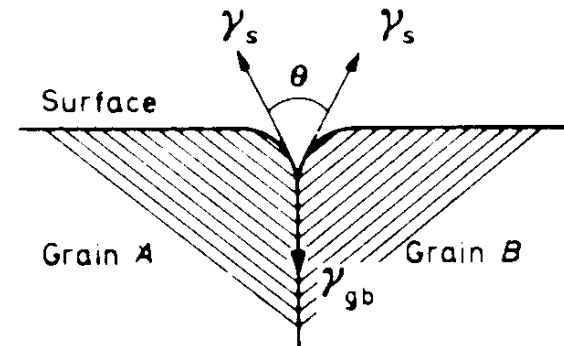
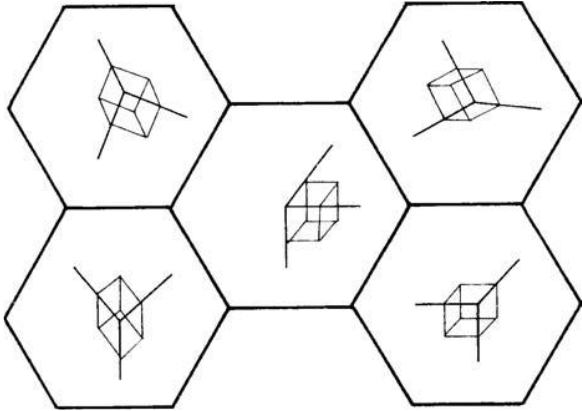
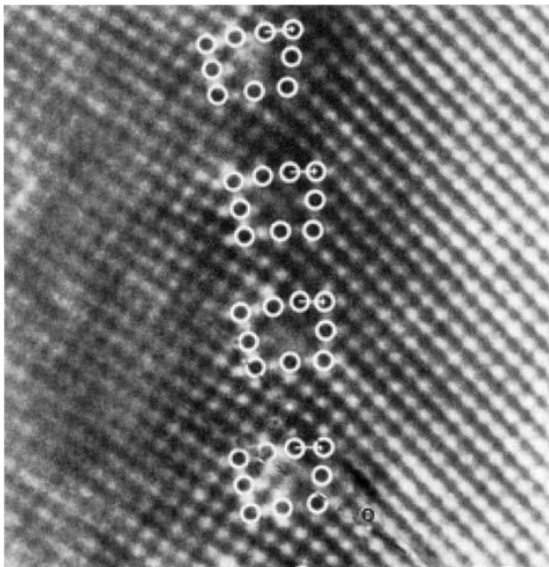


Figure 4.27 Grain boundary/surface triple junction.

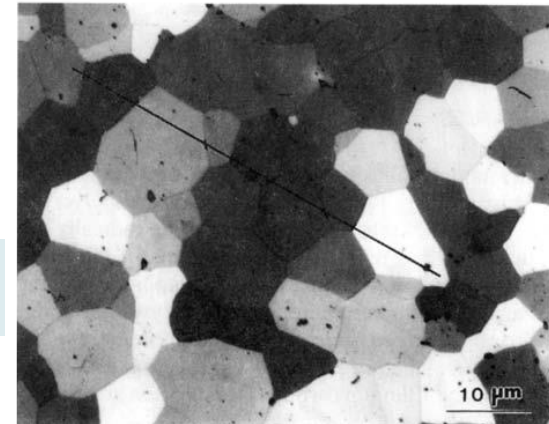
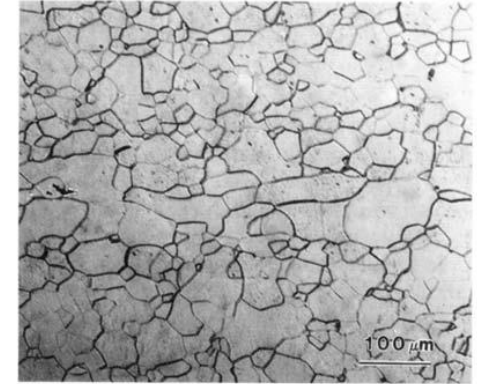
Contorno de Grão



Grãos em um metal ou cerâmica; o cubo representado em cada grão indica a orientação cristalográfica do grão.

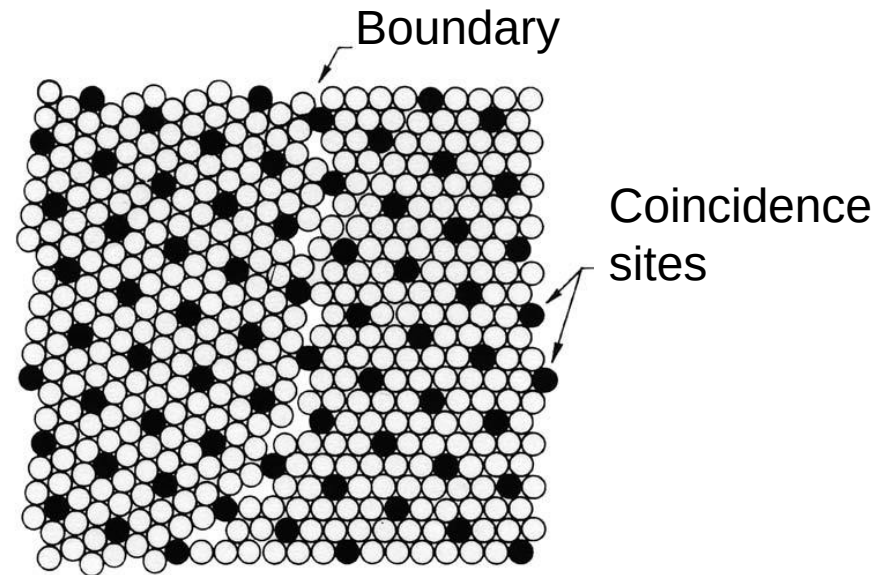
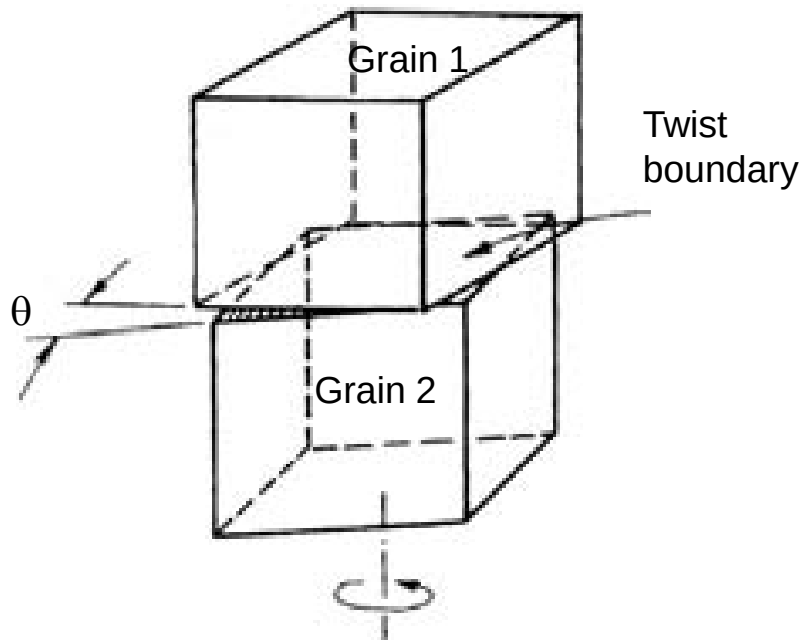


Micrographs showing polycrystalline (a) tantalum and (b) TiC.



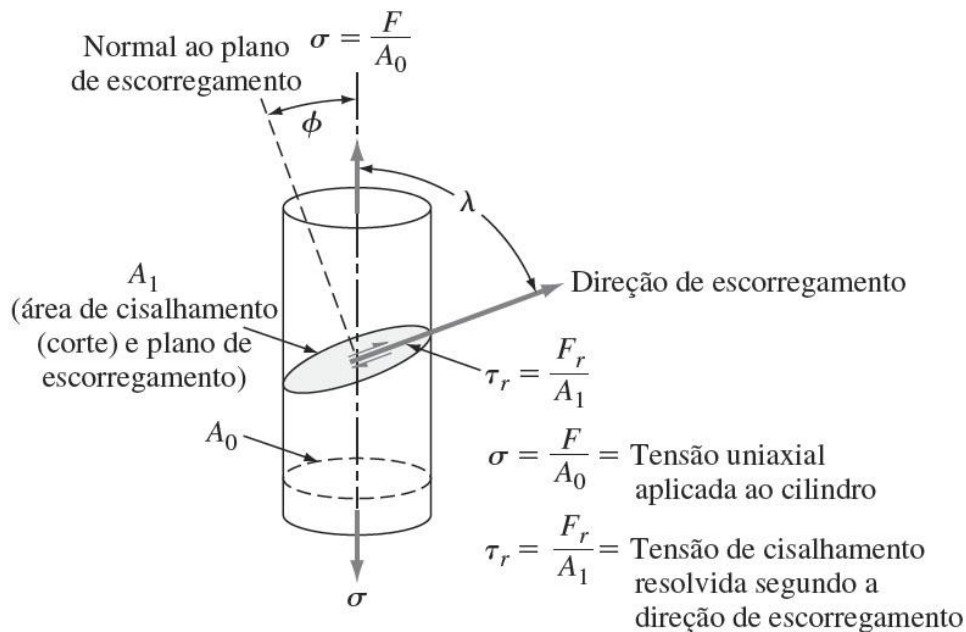
Contorno de grão de baixo ângulo observado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As posições das discordâncias individuais são marcadas por circuitos de Burgers. (Cortesia de R. Gonsky.)

Contorno de Grão

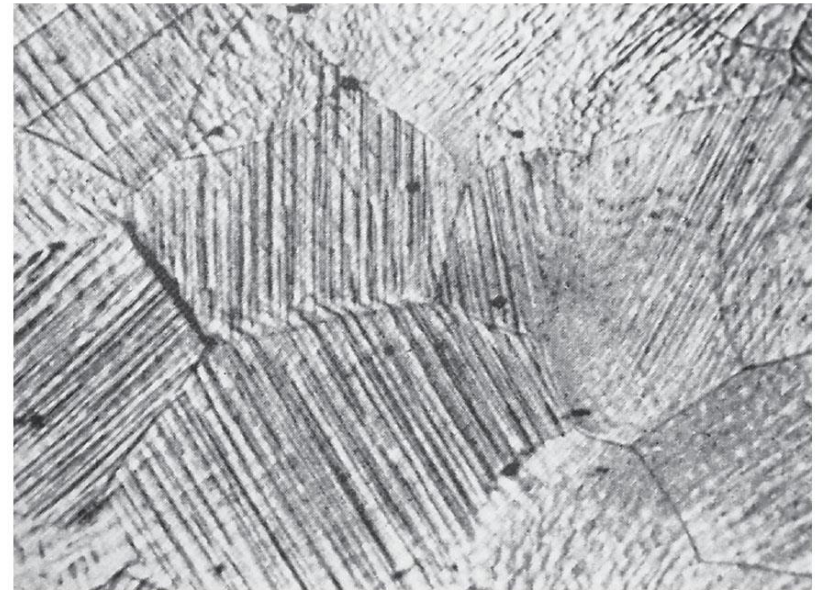


Rede de coincidência formada por cada sétimo átomo nos dois grãos, desorientados 22° por uma rotação em torno do eixo $\langle 111 \rangle$. (Adaptado de M. L. Kronberg e H. F. Wilson, Trans. AIME, 85 (1949), 501.)

EFEITO NA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA



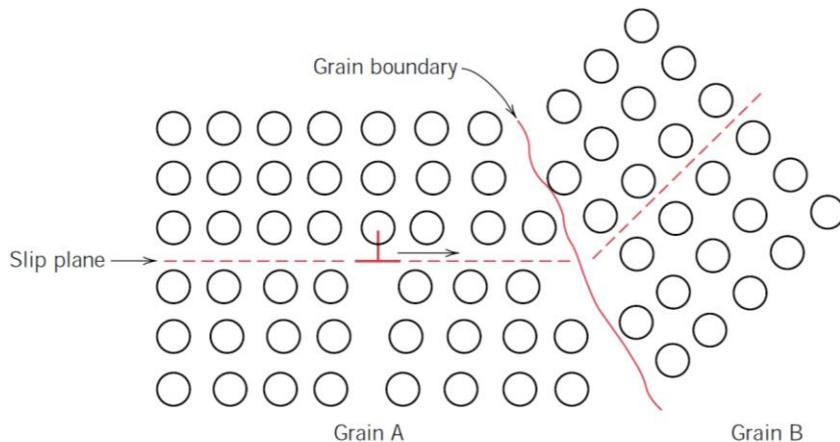
$$\tau_R = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \Phi$$



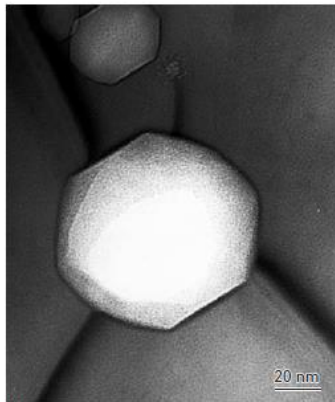
Alumínio policristalino deformado plasticamente. Note-se que as bandas de escorregamento são paralelas no interior do grão, mas que há descontinuidade nos contornos. (Ampliação 60 × .)

Efeitos do contorno de grão

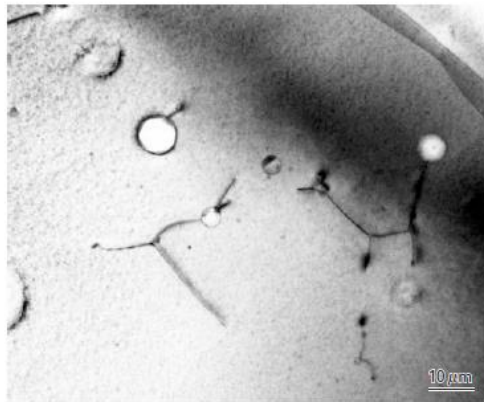
- ✓ Região de alta energia – alta concentração de soluto;
- ✓ Facilita precipitação de partículas finas;
- ✓ Difusão atômica;
- ✓ Colabora para o bloqueio das discordâncias;
- ✓ Temperaturas altas – migração de defeitos



Microcavidades - Void



(a)



(b)

Fig. 5.35 (a) Transmission electron micrograph illustrating faceted grain-interior voids within alumina and (b) voids in titanium carbide; dislocations are pinned by voids.

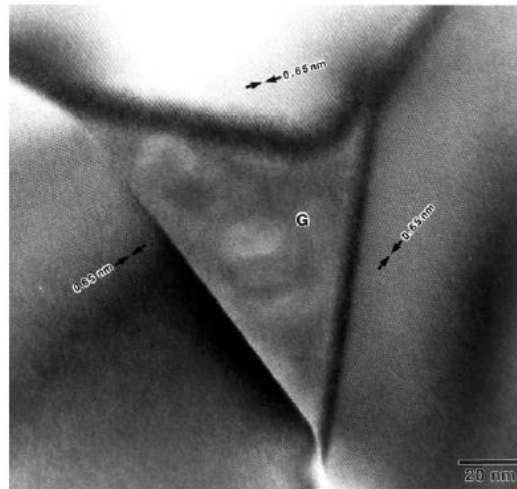


Fig. 5.36 Glassy phase at triple point in silicon nitride; notice the individual crystallographic planes in Si_3N_4 . (Courtesy of K. S. Vecchio.)

Se o movimento relativo entre os grãos for muito grande, pode gerar microcavidades – defeito de volume – DANO ESTRUTURAL

Obs: empilhamento de discordâncias também pode causar Voids

Exercício

1-Descreva e ilustre as seguintes imperfeições cristalinas. Expresse como a imperfeição pode ser formada ou produzida e qual a sua importância nas propriedades de um material.

- Defeitos de ponto (vacâncias e solução sólida)
- Discordância,
- Energia de Falha de Empilhamento;
- Macla
- Contorno de Grão

2- Descreva sobre a correlação entre estrutura cristalina, EDE e deformação plástica de um metal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Princípios da Metalurgia Mecânica - Meyers e Chawla;
- ✓ Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Smallman and Bishop
- ✓ Dieter, G.E. Metalurgia Mecânica, Ed. Guanabara Dois, 1981