



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DEFEITOS DO SÓLIDO CRISTALINO

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia

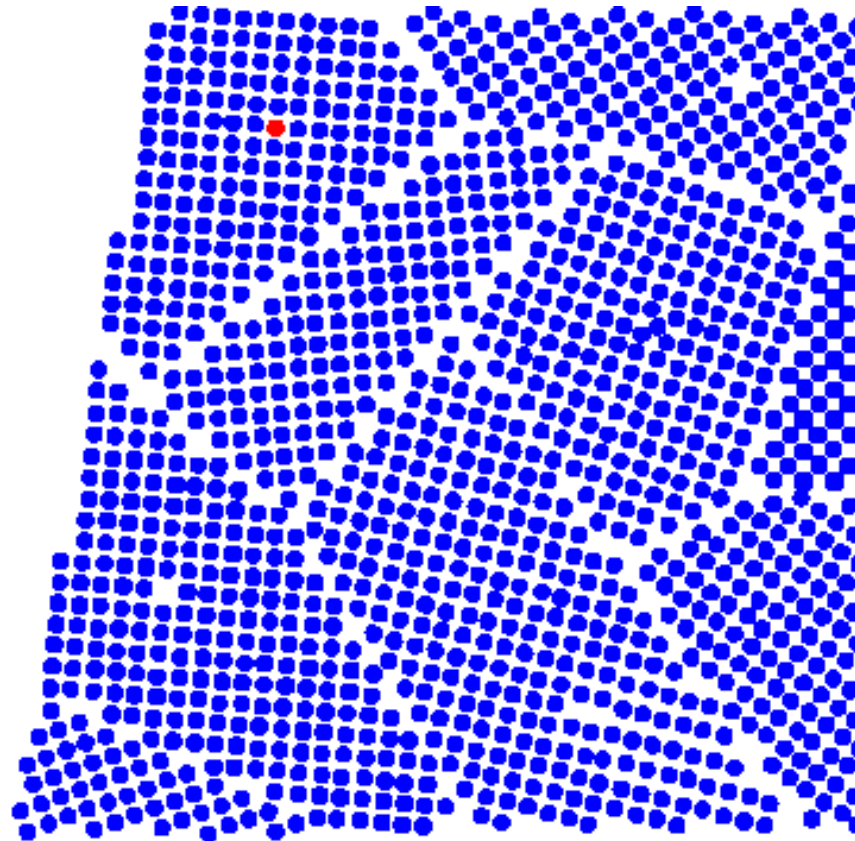
Defeitos do Sólido Cristalino

ROTEIRO

- **Defeitos puntiformes**
- **Impurezas**
- **Soluções sólidas**
- **Defeitos de linha**
- **Defeitos bidimensionais**
- **Observação da Microestrutura**

Defeitos do Sólido Cristalino

- **DEFEITO DO CRISTAL: imperfeição do reticulado cristalino.**



Defeitos do Sólido Cristalino

- **DEFEITO DO CRISTAL**: imperfeição do reticulado cristalino.
- *Classificação geométrica dos defeitos cristalinos:*
 - **DEFEITOS PUNTIFORMES** (associados com uma ou duas posições atômicas): lacunas e átomos intersticiais.
 - **DEFEITOS DE LINHA** (defeitos unidimensionais): discordâncias
 - **DEFEITOS BIDIMENSIONAIS** (fronteiras entre duas regiões com diferentes estruturas cristalinas ou diferentes orientações cristalográficas): contornos de grão, interfaces, superfícies livres, contornos de macla, defeitos de empilhamento.
 - **DEFEITOS VOLUMÉTRICOS** (defeitos tridimensionais): poros, trincas e inclusões.

Defeitos Cristalinos

- *Classificação termodinâmica dos defeitos cristalinos:*

Os defeitos cristalinos também podem ser classificados em:

- **DEFEITOS DE EQUILÍBRIO**. Exemplos: defeitos puntiformes, tais como lacunas e autointersticiais.
- **DEFEITOS DE NÃO-EQUILÍBRIO**. Exemplos: discordâncias, contornos de grãos, interfaces e superfícies.

No caso dos defeitos de equilíbrio, o aumento de energia interna ou de entalpia envolvido na criação do defeito é compensado pelo aumento de entropia e, neste caso, para cada material e temperatura existe uma concentração de equilíbrio do defeito. No caso do defeito de não equilíbrio, esta compensação não é possível.

Defeitos Puntiformes: *Lacunas*

- **LACUNA** ("vacancy"): ausência de um átomo em um ponto do reticulado cristalino.
- Podem ser formadas durante a deformação plástica ou como resultado de vibrações atômicas.
- Existe uma **CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO** de lacunas.

$$N_L = N \exp\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)$$

onde: N \equiv número total de posições atômicas

N_L \equiv número de lacunas

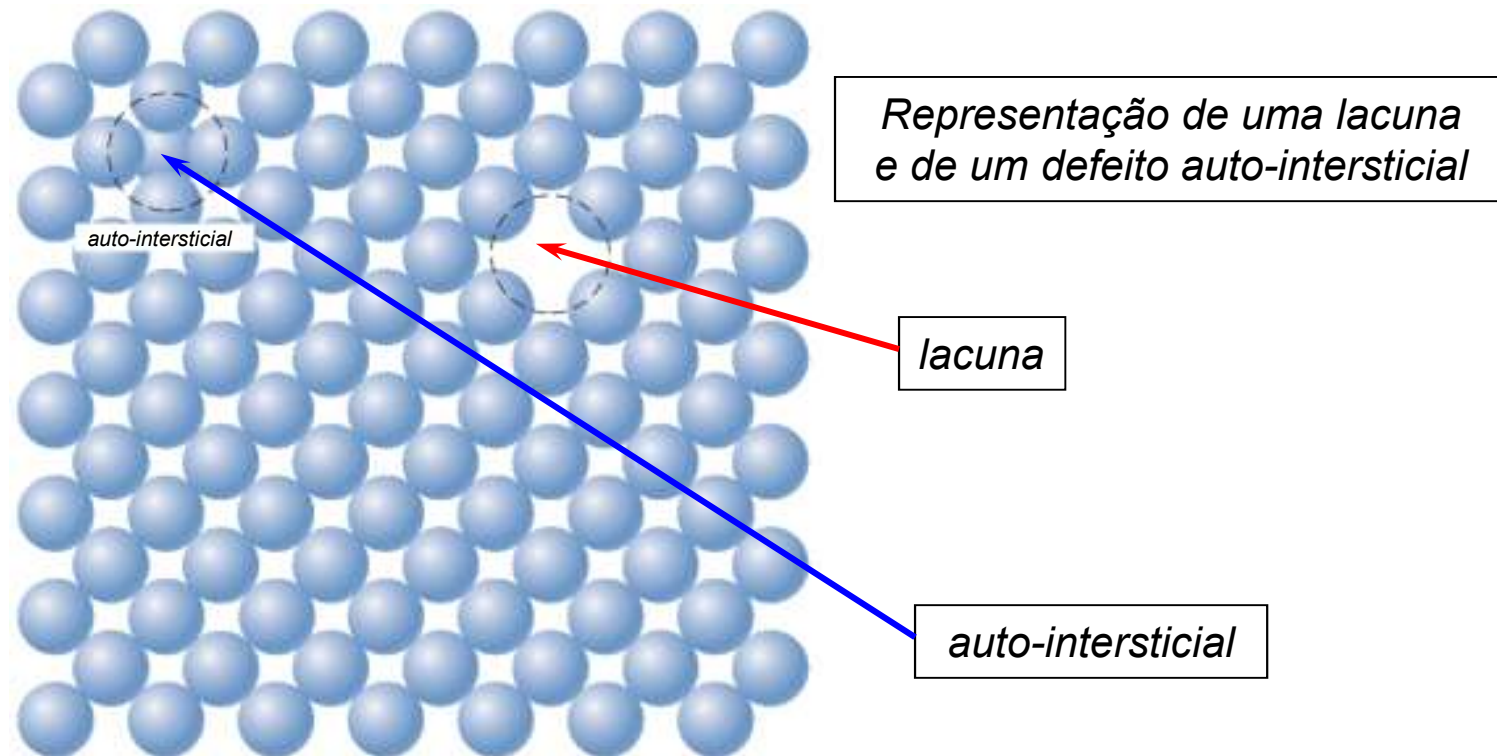
Q_L \equiv energia de ativação para formação de uma lacuna

k \equiv constante de Boltzmann ($k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T \equiv temperatura absoluta

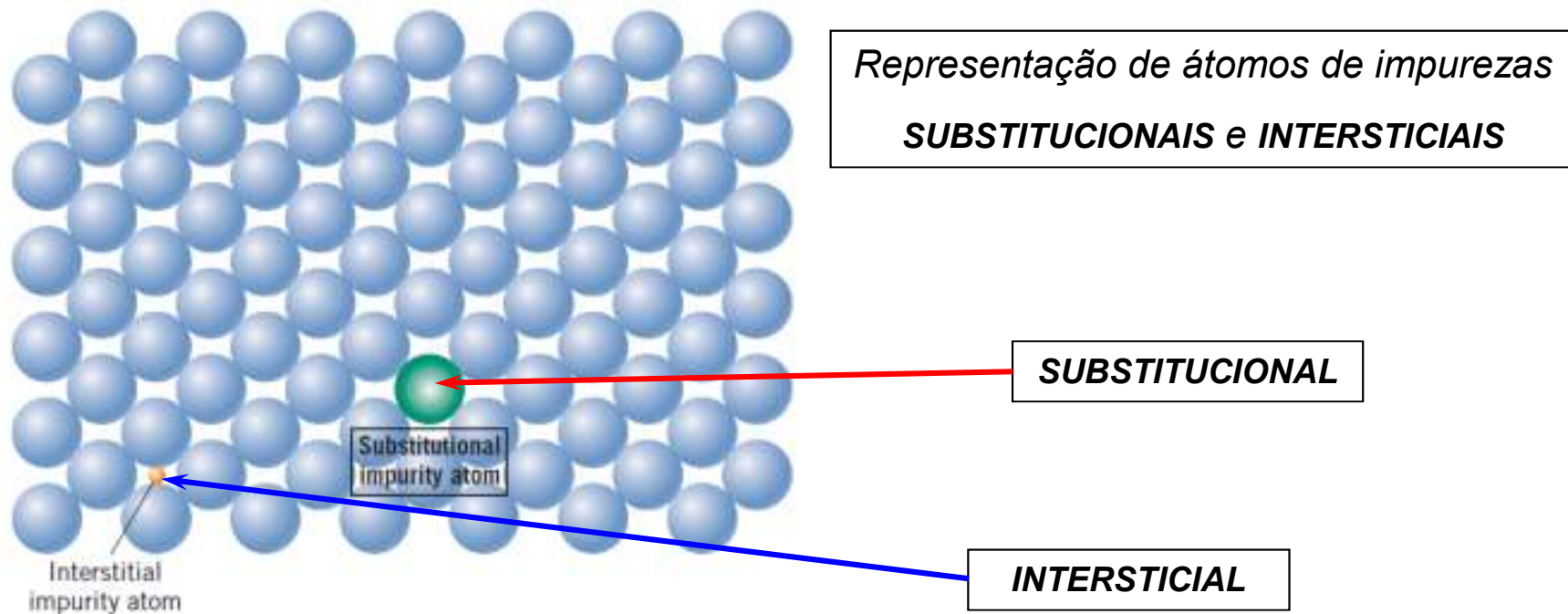
Defeitos Puntiformes: *Auto-Intersticiais*

- **AUTO-INTERSTICIAL:** é um átomo da rede (substitucional) que ocupa uma posição que não é uma posição típica da rede.
- Os defeitos auto-intersticiais causam uma grande distorção do reticulado cristalino a sua volta.



Impurezas

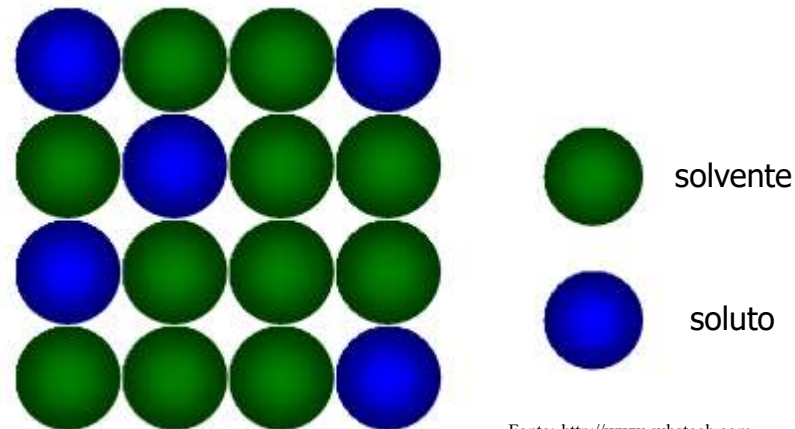
- É impossível existir um metal consistindo de um só tipo de átomo (metal puro).
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999%.



Soluções Sólidas

9

- As ligas são obtidas através da adição de *elementos de liga* (átomos diferentes do metal-base). Esses átomos adicionados intencionalmente podem ficar em ***solução sólida*** e/ou fazer parte de uma ***segunda fase***.
- Em uma liga, o elemento presente em menor concentração denomina-se **SOLUTO** e aquele em maior quantidade, **SOLVENTE**.

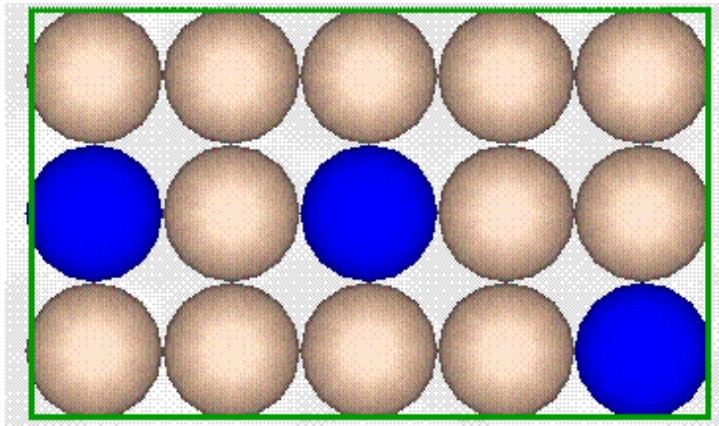


Fonte: <http://www.substech.com>

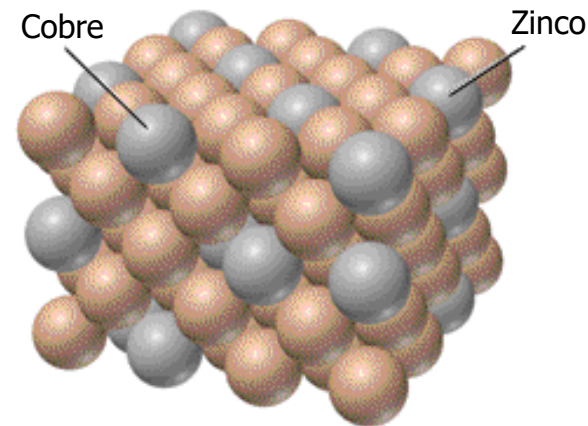
Soluções Sólidas

10

- **SOLUÇÃO SÓLIDA:** ocorre quando a adição de átomos do soluto não modifica a estrutura cristalina do solvente, nem provoca a formação de novas estruturas.
- **SOLUÇÃO SÓLIDA SUBSTITUCIONAL :** os átomos de soluto substituem uma parte dos átomos de solvente no reticulado. Exemplos: latão (Cu e Zn), bronze (Cu e Sn), monel (Cu e Ni).



Fonte:
<http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/crystal-structure/Solid%20solution.htm>

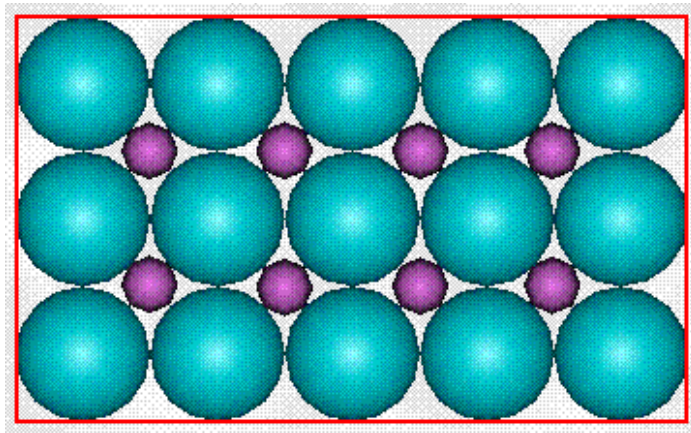


Fonte:
http://intranet.mieds.org/upper/science/chem_02/chem_text_'02/secondsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html

Soluções Sólidas

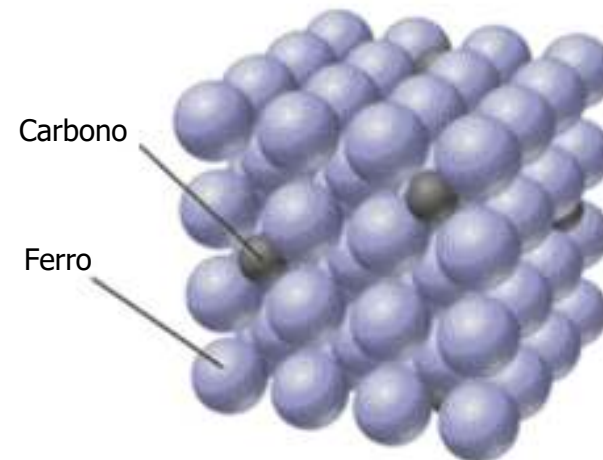
11

- **SOLUÇÃO SÓLIDA:** ocorre quando a adição de átomos do soluto não modifica a estrutura cristalina nem provoca a formação de novas estruturas.
- **SOLUÇÃO SÓLIDA INTERSTICIAL:** os átomos de soluto ocupam os interstícios existentes no reticulado.



Fonte:
<http://www.rmutphysics.com/charud/scibook/crystal-structure/Solid%20solution.htm>

Exemplo: carbono em ferro.



Fonte:
http://intranet.micds.org/upper/science/chem_02/chem_text_02/secondsemester/newchaps/solutionscolligativeprops/files/ch11text.html

Composição de uma Liga

12

- **CONCENTRAÇÃO EM MASSA** (ou peso) - porcentagem em massa (ou peso):

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \times 100\%$$

onde m é a massa (ou peso) dos elementos.

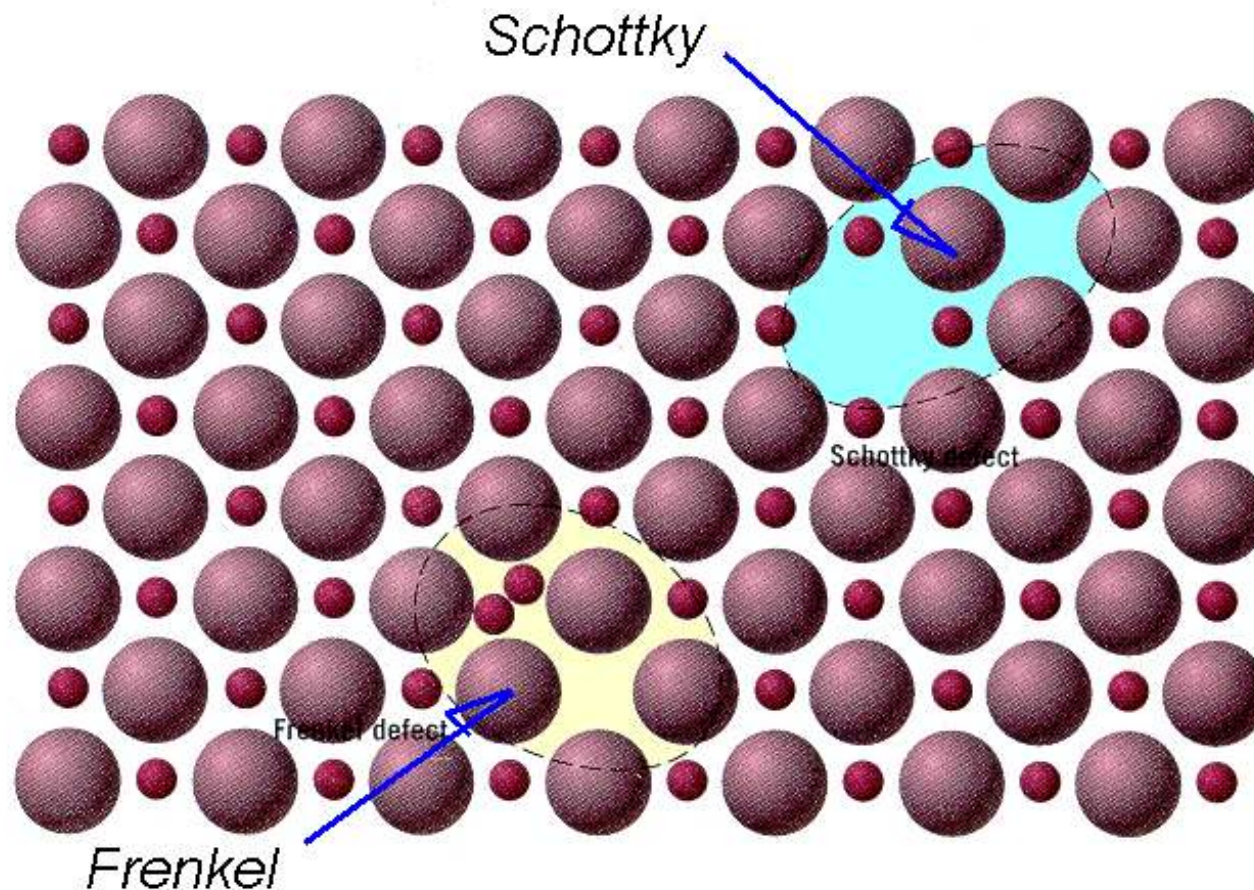
- **CONCENTRAÇÃO ATÔMICA** - porcentagem atômica (%-at.):

$$C_A^{\text{at}} = \frac{N_A}{N_A + N_B} \times 100\%$$

onde N_A e N_B são os números de moles dos elementos A e B.

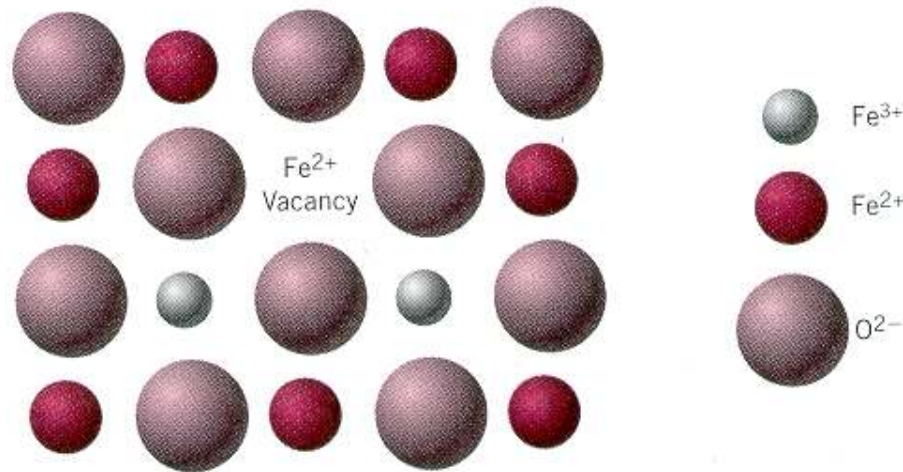
Defeitos Puntiformes em Sólidos Iônicos

- A *neutralidade elétrica* tende a ser respeitada.
- DEFEITO SCHOTTKY: *lacuna aniônica* + *lacuna catiônica*
- DEFEITO FRENKEL: *cátion intersticial* + *lacuna catiônica*



Defeitos Puntiformes em Sólidos Iônicos

14

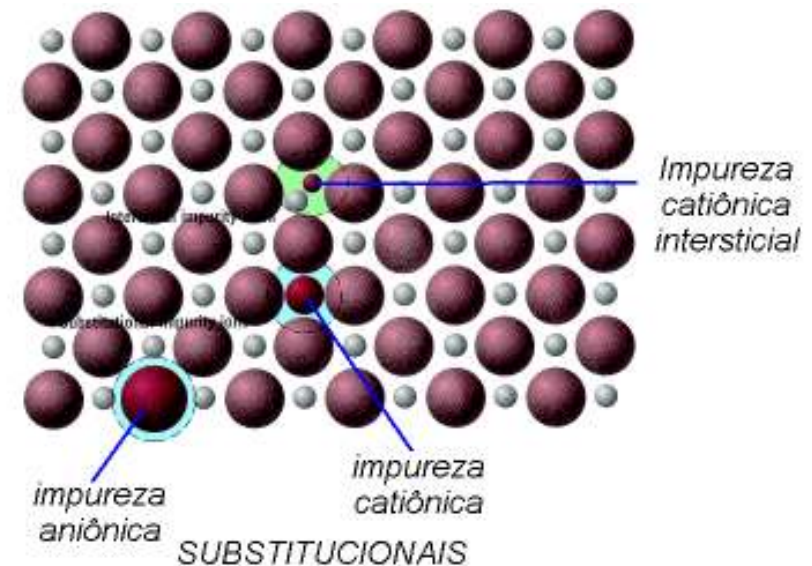


Íons de ferro (Fe) no óxido de ferro podem apresentar dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺. Isso, aliado à necessidade de se manter a neutralidade elétrica do sólido iônico cristalino, leva à não-estequiometria do óxido de ferro.

NÃO-ESTEQUIOMETRIA

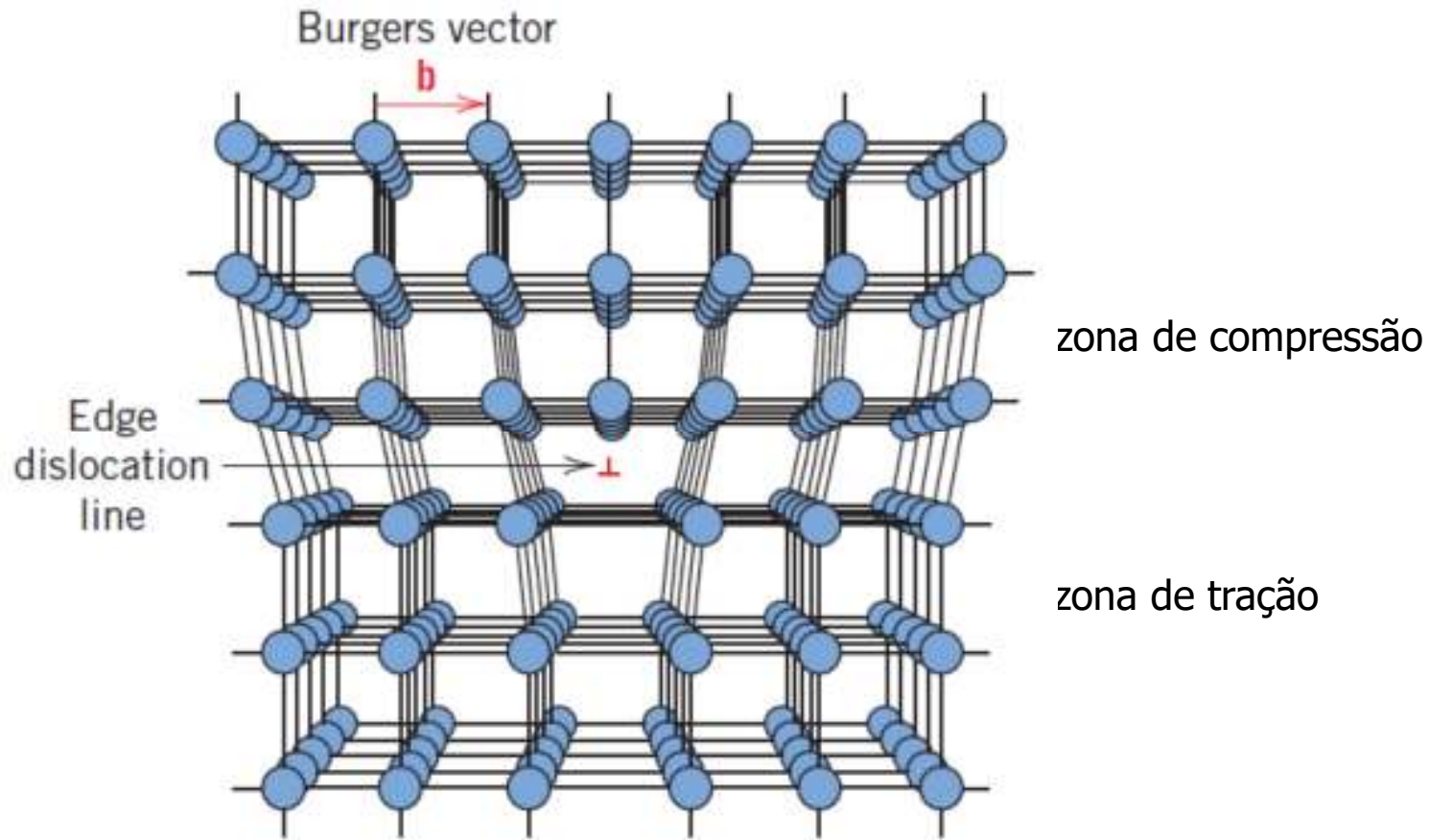
- *Exemplos de aplicação:*
 - Resistências de fornos elétricos (condutividade elétrica de cerâmicas em alta temperatura).
 - Sensores de gases.
 - Materiais com propriedades magnéticas interessantes.

IMPUREZAS



Defeitos de Linha : *Discordância em Cunha (ou Aresta)*

15

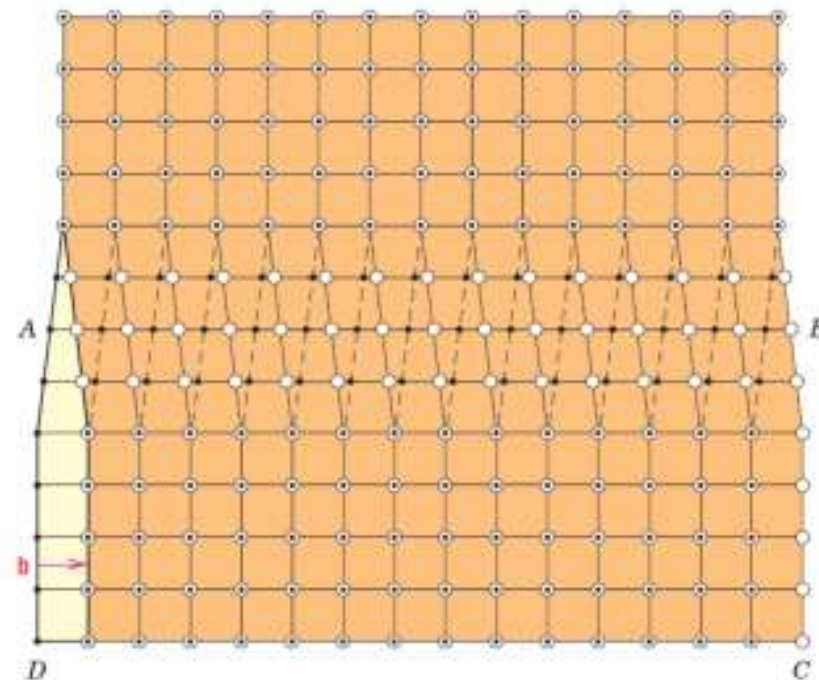
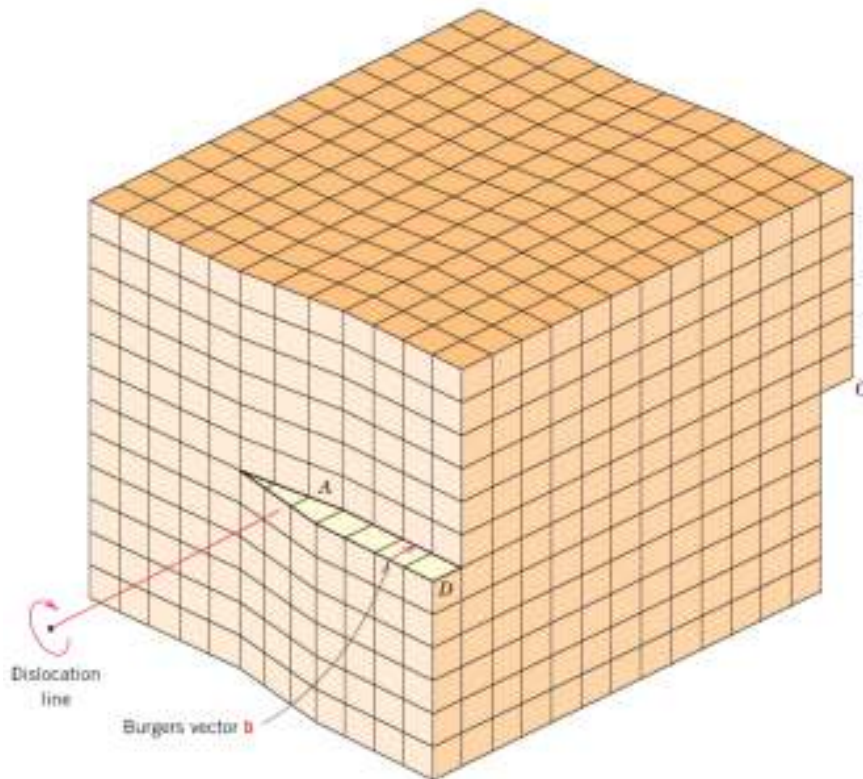


Arranjo dos átomos em torno de uma **DISCORDÂNCIA EM CUNHA** ("edge dislocation").

Defeitos de Linha : *Discordância em Hélice (ou Espiral)*

DISCORDÂNCIA EM HÉLICE
("screw dislocation")

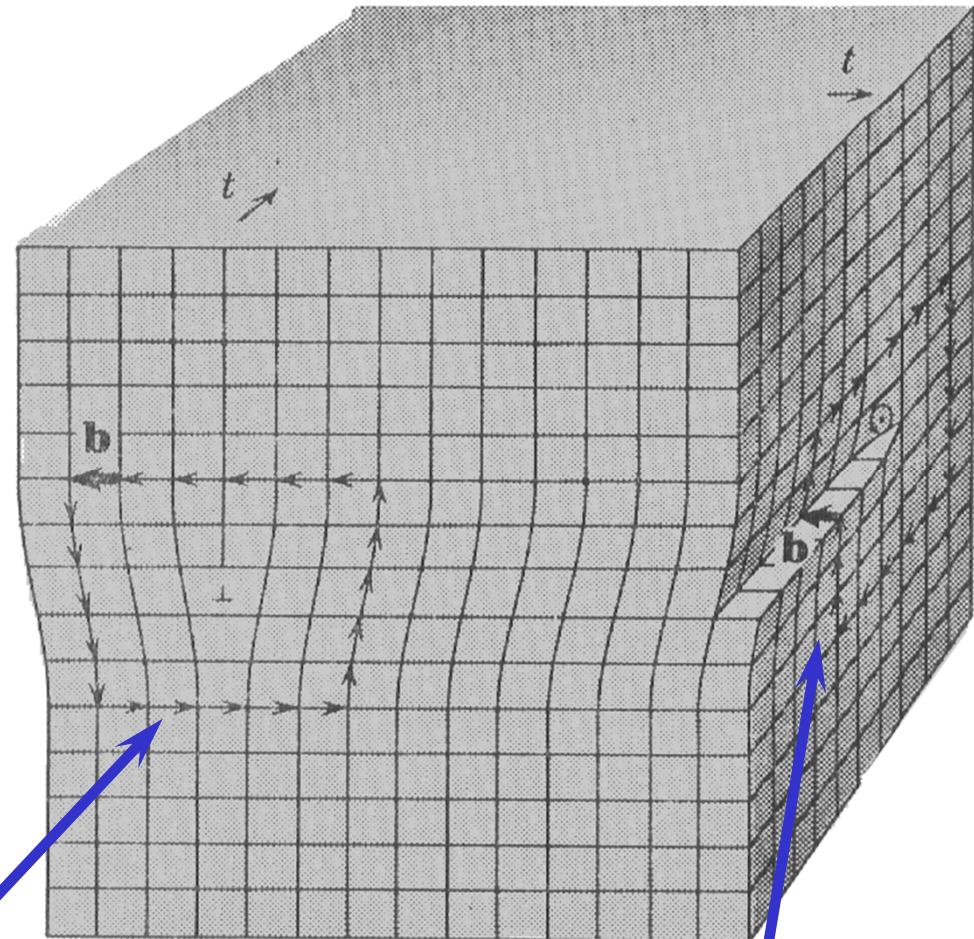
Arranjo dos átomos em torno de uma discordância em hélice.



Tensões de cisalhamento estão associadas aos átomos adjacentes à linha da discordância em hélice.

Defeitos de Linha

- A magnitude e a direção da distorção do reticulado associada a uma discordância podem ser expressas em termos do **VETOR DE BURGERS**, \vec{b} .
- O vetor de Burgers pode ser determinado por meio do **CIRCUITO DE BURGERS**.
- O vetor de Burgers fornece o módulo e a direção do escorregamento; ele é paralelo à direção do fluxo (ou movimento do material), não sendo necessariamente no mesmo sentido.

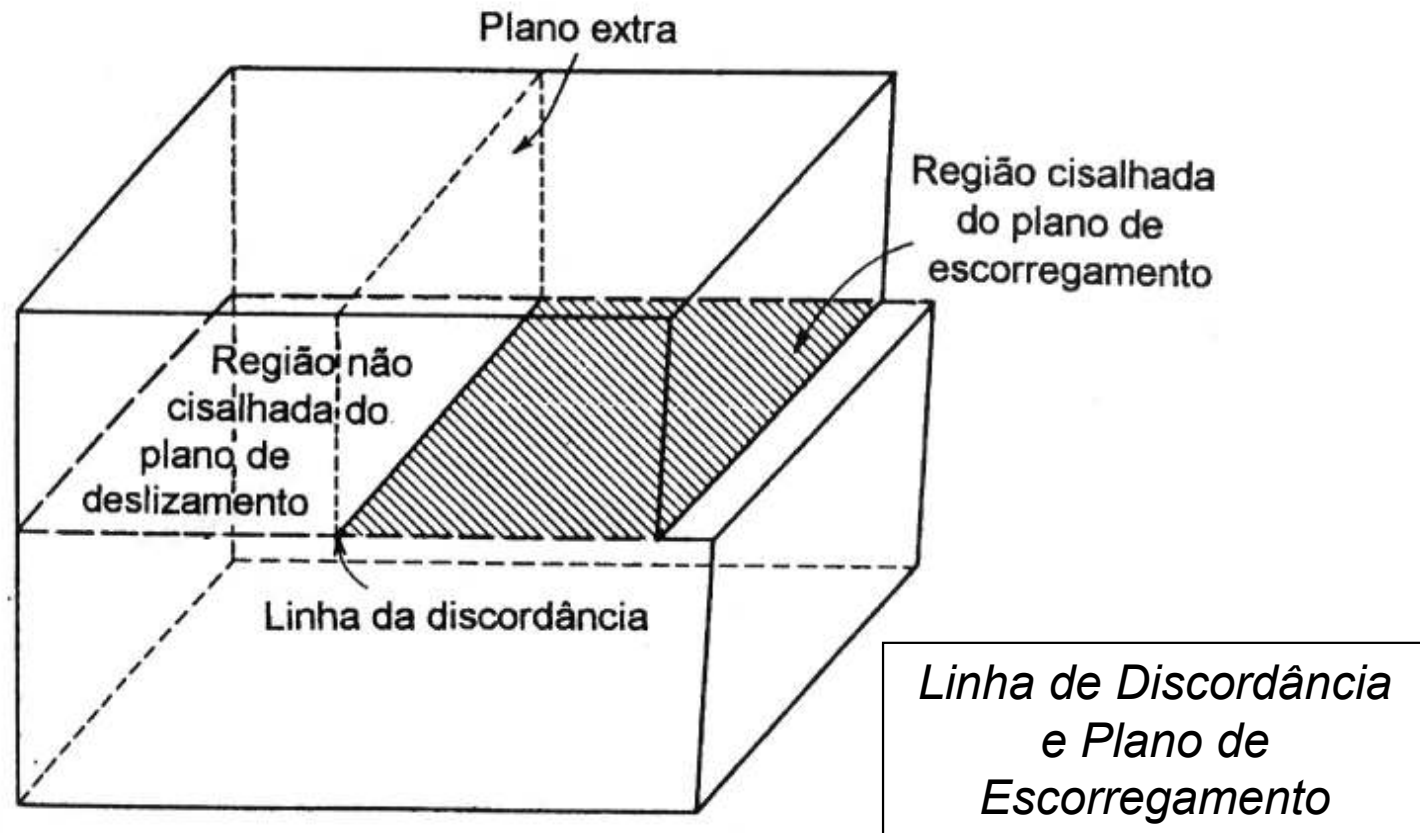


*Circuito de Burgers
Discordância em Cunha*

*Circuito de Burgers
Discordância em Hélice*

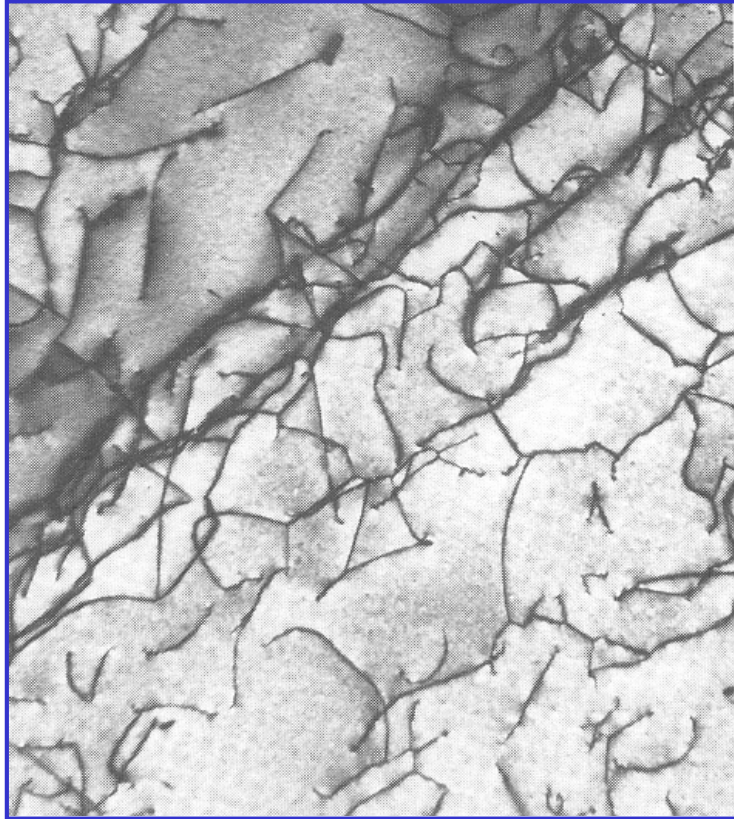
Defeitos de Linha

- A linha de discordância delimita as regiões cisalhada e não-cisalhada.
- Uma discordância não pode terminar no interior de um cristal.

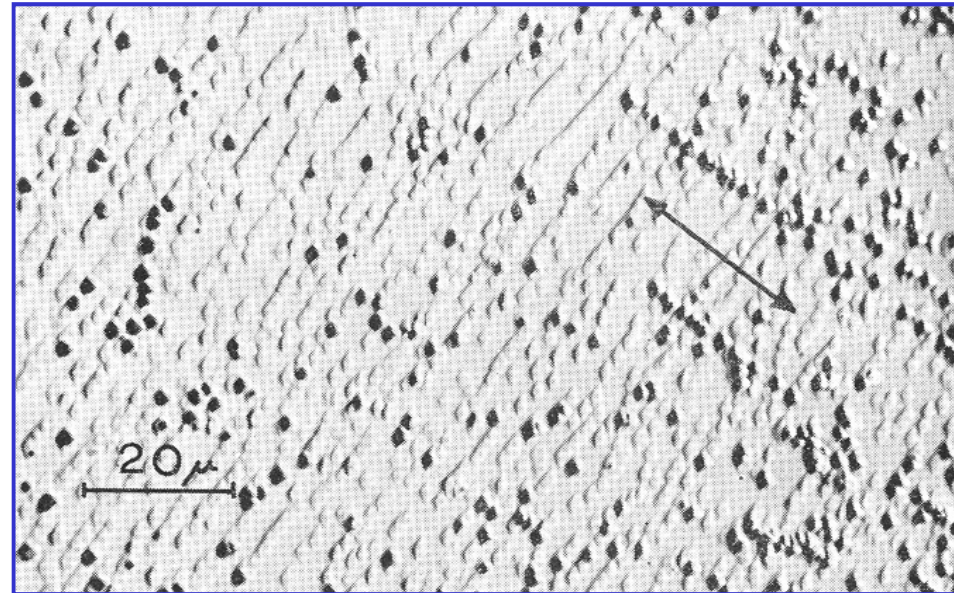


Defeitos de Linha

19



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



Microscopia óptica de uma liga de cobre. Observam-se pites de corrosão, nos locais onde as discordâncias interceptam a superfície.

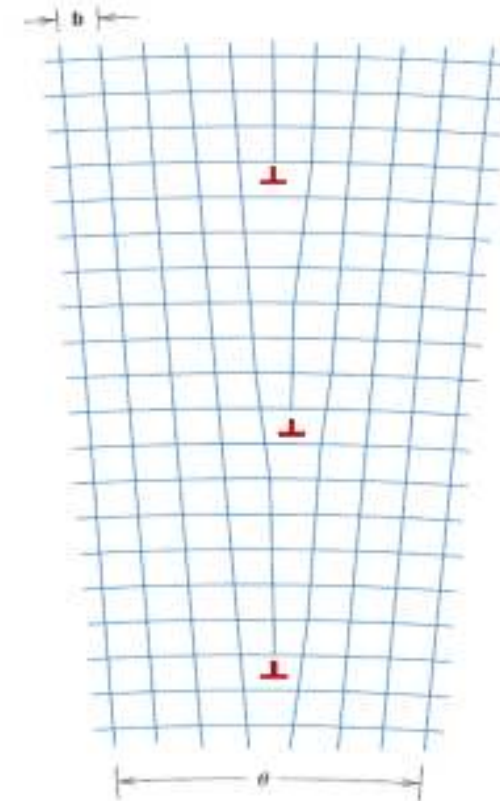
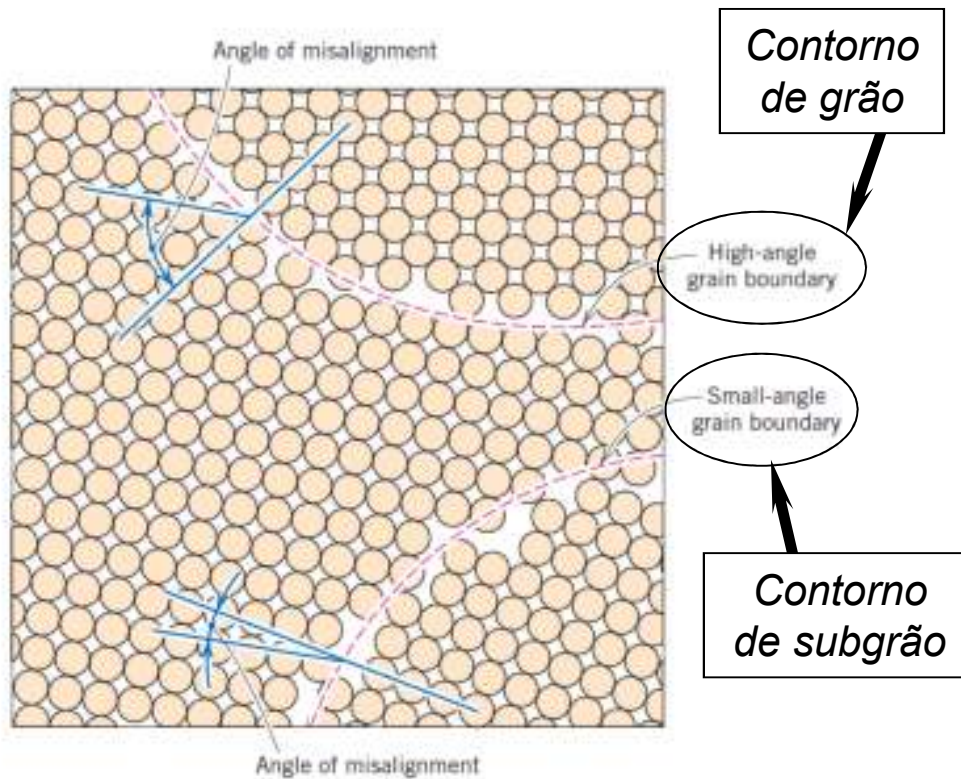
Defeitos Bidimensionais

- **INTERFACE:** contorno entre duas fases diferentes.
- **CONTORNOS DE GRÃO:** contornos entre dois cristais sólidos da mesma fase.
- **SUPERFÍCIE EXTERNA:** superfície entre o cristal e o meio que o circunda
- **CONTORNO DE MACLA:** tipo especial de **contorno de grão** que separa duas regiões com uma simetria tipo "espelho".
- **DEFEITOS DE EMPILHAMENTO:** ocorre nos materiais quando há uma interrupção na seqüência de empilhamento, por exemplo na seqüência ABCABCABC.... dos planos compactos dos cristais CFC.

Defeitos Bidimensionais: Contornos de Grão

21

- Quando o desalinhamento entre os GRÃOS vizinhos é grande (maior que $\sim 15^\circ$), o contorno formado é chamado CONTORNO DE GRÃO ou CONTORNO DE ALTO ÂNGULO.
- Se o desalinhamento é pequeno (em geral, menor que 5°), o contorno é chamado CONTORNO DE PEQUENO ÂNGULO, e as regiões que tem essas pequenas diferenças de orientação são chamadas de SUBGRÃOS. Os contornos de pequeno ângulo podem ser representados por arranjos convenientes de discordâncias.



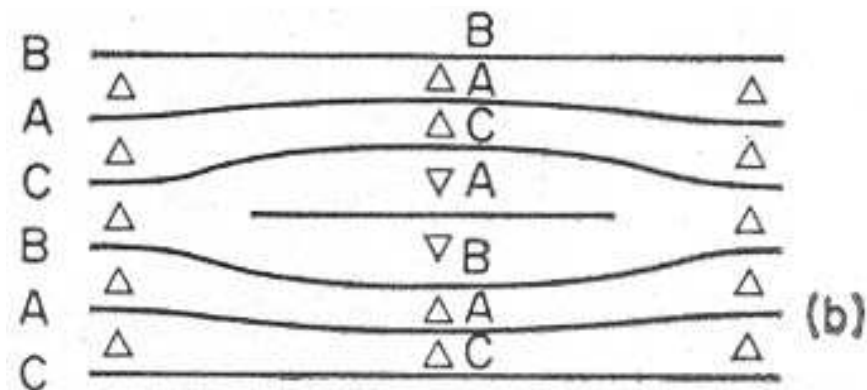
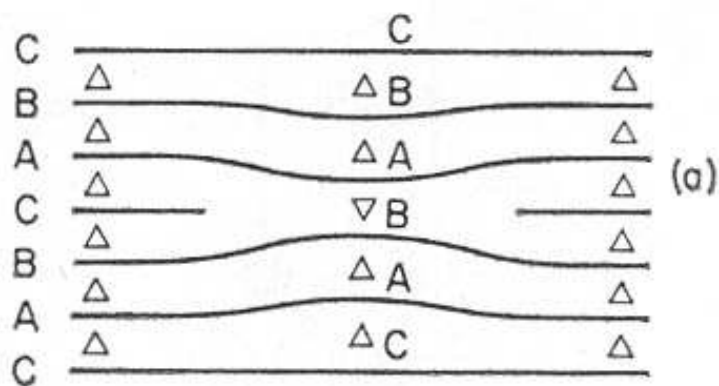
Contorno de pequeno ângulo resultante do alinhamento de discordâncias em cunha

DEFEITOS BIDIMENSIONAIS:

Defeitos de Empilhamento

- DEFEITOS DE EMPILHAMENTO são encontrados em metais CFC e HC.

CFC



IMPERFEIÇÕES TRIDIMENSIONAIS – Defeitos em Volume

23

- Além dos defeitos apresentados nas transparências anteriores, os materiais podem apresentar outros tipos de defeitos, que se apresentam, *usualmente*, em escalas muito maiores.
- Esses defeitos normalmente são introduzidos nos processos de fabricação, e podem afetar fortemente as propriedades dos produtos.
- Exemplos: INCLUSÕES, POROS, TRINCAS, PRECIPITADOS, ALÉM DOS SÓLIDOS AMORFOS OU REGIÕES AMORFAS DOS SÓLIDOS SEMI-CRISTALINOS.

OBSERVAÇÃO MICROESTRUTURAL

24

- Observação estrutural: macroestrutura e microestrutura.
- Observação da macroestrutura: a olho nu ou com baixos aumentos (até $\sim 10X$).
- Observação da microestrutura: microscopia óptica e microscopia eletrônica.



Macroestrutura de um lingote de chumbo apresentando os diferentes grãos.

Observação Microestrutural (microscopia óptica)

25

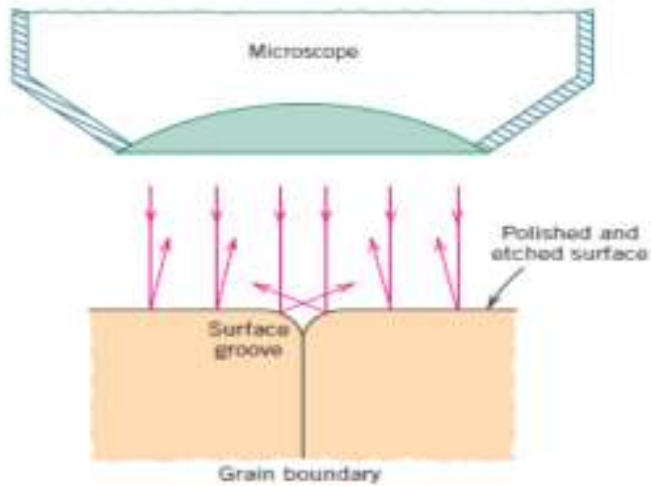
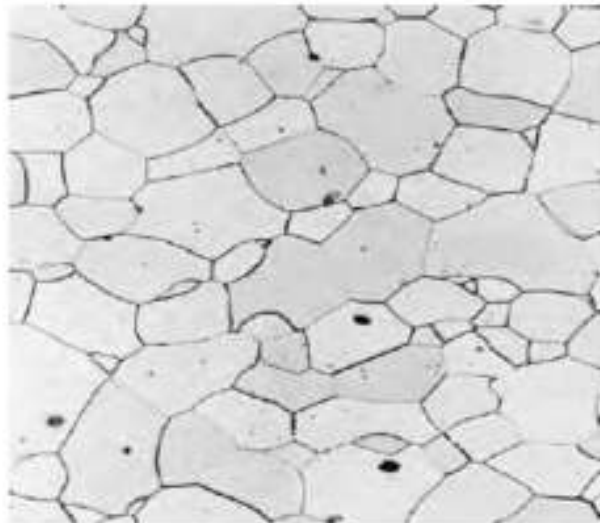


Ilustração do processo de formação da imagem dos contornos de grão em microscopia óptica.



*Micrografia óptica de uma liga Fe-Cr.
Aumento: 100X.*

RESUMO

26

- Os defeitos influem nas propriedades macroscópicas dos materiais.
- Os principais defeitos do cristal podem ser classificados em termos geométricos em: **puntiformes**, **lineares (unidimensionais)**, **planares (bidimensionais)** e **volumétricas (tridimensionais)**. E classificam-se termodinamicamente em: **de equilíbrio** e **de não-equilíbrio**.
- Usualmente, os defeitos tridimensionais apresentam dimensões muito maiores que os outros tipos de defeitos geométricos.
- Nos defeitos de equilíbrio, o aumento da entalpia é compensado pelo aumento da entropia. Para um dado material em cada temperatura é observada um número relativo de defeitos em equilíbrio.
- Em metais, a solução sólida ocorre com a adição de um segundo tipo de átomo **sem** alteração da estrutura cristalina e classifica-se em: **substitucional** e **intersticial**.
- A análise microestrutural permite a observação e o estudo de defeitos.

- **Capítulos do Callister (7ª Ed., 2008) tratados nesta aula**
 - Capítulo 4 : completo
 - Capítulo 7 : Maclas, item 7.7 .
 - Capítulo 12: Defeitos em sólidos iônicos, item 12.5 .

- Outras referências importantes
 - Callister – Ciência e Eng. Mat: Uma introdução, 5ª ed. Capítulo 4 completo; Capítulo 7 : Maclas, item 7.7; e Capítulo 13: Defeitos em sólidos iônicos, item 13.5.
 - Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6ª ed., 2008. Cap. 4
 - Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed.
 - Capítulo 4 : itens 4-1 a 4-9
 - Padilha, A.F. – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997.
 - Capítulos 9 e 10.