

Desordem Atômica nos Sólidos

Imperfeições Cristalinas

O que se entende por “defeito” ou imperfeição cristalina?

Denomina-se de defeito ou imperfeição as irregularidades que podem ocorrer nos arranjos periódicos e regulares dos átomos que formam o cristal.

Estas irregularidades podem estar associadas a:

- posição dos átomos, ou
- tipo de átomos

O tipo e o número de defeitos dependem da composição do material, do meio ambiente e das circunstâncias sob as quais o material é processado.

Classificação das Imperfeições Cristalinas

As imperfeições (ou defeitos), podem ser classificados em:

- 1) Defeitos Pontuais - associados a um ponto
- 2) Defeitos Lineares (discordâncias) – associados a uma direção
- 3) Defeitos de Interface (contornos de grão e de macla) - planares
- 4) Defeitos Volumétricos (inclusões e precipitados)

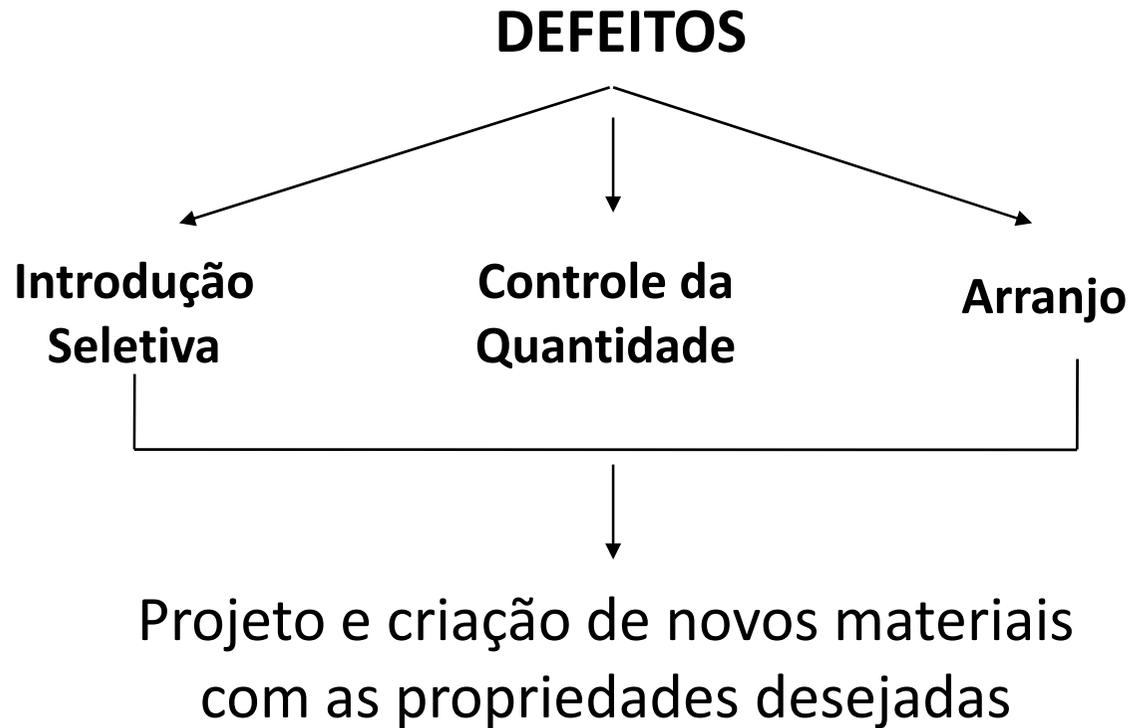
A rede cristalina sempre irá apresentar alguma imperfeição.

Das posições disponíveis na rede (sítios atômicos), apenas uma pequena fração é imperfeita.

Menos de 1 em 1 milhão

A influência das imperfeições nas propriedades dos materiais pode ser positiva ou negativa.

Importância das Imperfeições Cristalinas



Exemplos de efeitos pela presença de imperfeições:

- 1) Dopagem em semicondutores visando criar imperfeições para alterar as características de condutividade em determinadas regiões de um material.
Ex.: Junções P-N-P; N-P-N em transistores.
- 2) A deformação plástica dos metais em processos de conformação mecânica leva ao aumento do número de imperfeições o que aumenta a resistência mecânica. (encruamento).
- 3) Adição de elementos de liga. Aumentam a resistência da rede.

Um mesmo material com diferentes concentrações de imperfeições, apresenta propriedades diferentes.

Ex.: Um monocristal de ferro (Wiskers) isento de imperfeições pode apresentar resistência superior a 70 GPa.

O ferro policristalino apresenta resistência de 270 MPa.

Defeitos Pontuais

São aquelas associadas a um ponto na rede cristalina envolvendo um ou dois átomos.

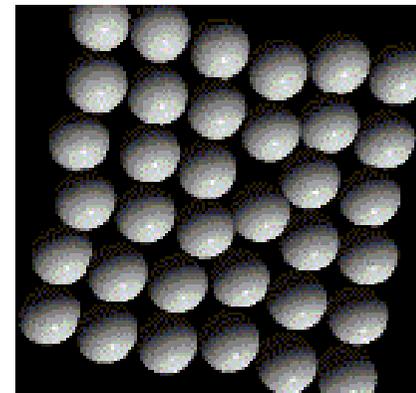
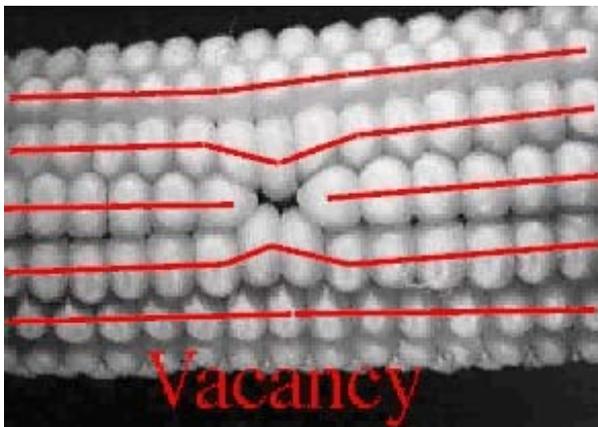
Tipos de imperfeição pontual:

- Lacunas ou vacâncias- são vazios na rede cristalina.
- Átomos em solução sólida: intersticial ou substitucional
- Defeitos de Schottky e defeitos de Frenkel (sólidos iônicos)

Lacunas ou Vacâncias

É tipo de defeito pontual mais simples. Corresponde a falta de um átomo em uma posição na rede cristalina. As lacunas podem ser decorrentes de um processo de cristalização imperfeito durante a solidificação do cristal ou como resultado das vibrações atômicas pela elevação da temperatura.

Nas figuras abaixo observa-se a “perturbação” no arranjo cristalino pela ausência de um átomo em uma dada posição.



Na natureza o efeito de uma lacuna pode ser exemplificado observando –se uma espiga de milho.

Taxa de Geração de Defeitos Pontuais

Trata-se de um conceito que pode ser associado a vários processos em ciência dos materiais e engenharia, onde a velocidade de um processo apresenta uma dependência da temperatura e aumenta exponencialmente com a temperatura.

Exemplos de Processos:

- Difusividade dos elementos em ligas metálicas
- Velocidade de deformação por fluência
- Condutividade em semi-condutores

A equação geral que descreve o processo é:

$$\text{Taxa} = C \cdot \exp(-Q/RT) \quad (\text{Equação de Arrhenius})$$

Taxa = velocidade do processo

C = constante independente de T

Q = energia de ativação para o processo

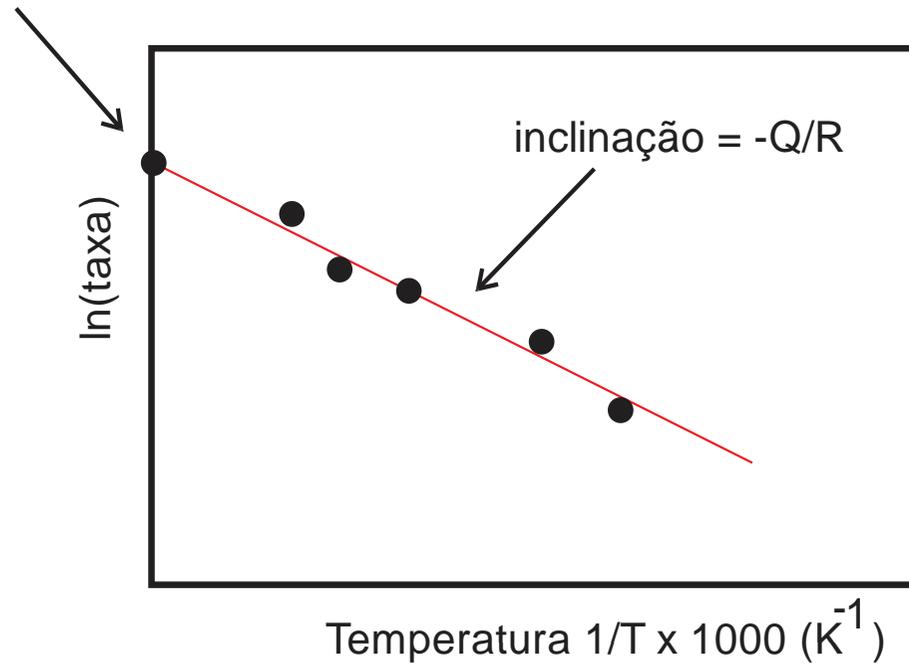
R = constante dos gases (1,987 cal/mol.K)

T = temperatura absoluta

A equação pode ser escrita na forma logarítmica:

$$\ln(\text{taxa}) = \ln C - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

intercepto = $\ln C$



Conhecendo-se a velocidade do processo em pelo menos duas temperaturas, as demais podem ser previstas pela determinação de Q e R.

A equação de Arrhenius pode ser reescrita dividindo-se Q e R pelo número de Avogadro obtendo-se:

Taxa = $C \cdot \exp(-E/kT)$ (Equação de Arrhenius), onde:

$E = Q/N_A$ (energia de ativação / átomo, elétron, íon etc...)

$k = R/N_A$ (constante de Boltzmann = $13,8 \times 10^{-24}$ J/K)

Os defeitos pontuais do tipo lacuna podem ocorrer como resultado direto da agitação térmica, portanto, pode-se representar o fenômeno da seguinte forma:

$$\frac{N_v}{N} = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)$$

N_v = número de lacunas

N = número total de sítios atômicos

Q = energia de ativação

R = constante dos gases (1,987 cal/mol.K)

Para a maioria dos metais a fração N_v/N , imediatamente abaixo do ponto de fusão é da ordem de 10^{-4} , ou seja, um sítio da rede em cada 10.000 estará vazio.

Conceito de Impureza

Considera-se como impureza as espécies atômicas presentes em menor concentração em um metal ou liga.

A obtenção de um metal puro requer maior refino elevando o custo de obtenção do metal.

O efeito da impureza nem sempre é prejudicial.

Ex.: A prata Sterling contém 92,5% Ag e 7,5% Cu. A presença do cobre não altera a aparência e torna a “prata” mais resistente mecanicamente (maior dureza) e mais resistente à oxidação (escurecimento).

Zn + Cu = latão (a condutividade elétrica do latão é menor que a do cobre)

Impurezas nos Sólidos

Um metal mesmo sendo considerado puro sempre irá conter outras espécies atômicas (átomos estranhos) denominadas então de impurezas.

Tecnicamente considera-se um metal puro quando este apresenta uma concentração de 4 nozes, ou seja:

$$99,9999\% = 10^{22}-10^{23} \text{ impurezas por cm}^3$$

A ocorrência de defeitos pontuais está associada a presença de impurezas.

Soluções Sólidas em Metais

Denomina-se de solução sólida a mistura de dois ou mais elementos (tipos de átomos) dando origem as ligas metálicas.

Tipos de soluções sólidas: intersticial e substitucional.

Intersticial – um átomo ocupa o espaço existente (interstícios) entre os átomos maiores.

Substitucional- um átomo substitui outro tipo de átomo na rede cristalina.

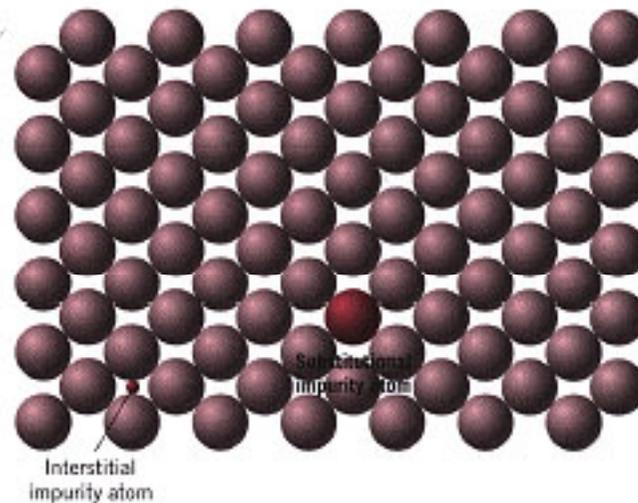


FIGURE 4.2 Two-dimensional schematic representations of substitutional and interstitial impurity atoms. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Auto-Intersticial (self-interstitial)- Um átomo extra pode ocupar um interstício no próprio cristal.

Produz uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior que o espaço do interstício

A formação de *um defeito auto-intersticial implica na criação de uma lacuna*, sendo considerado de menor probabilidade que a própria lacuna.

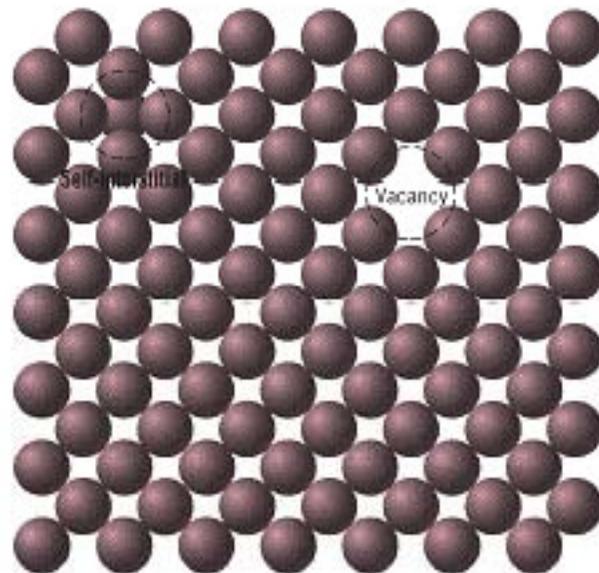
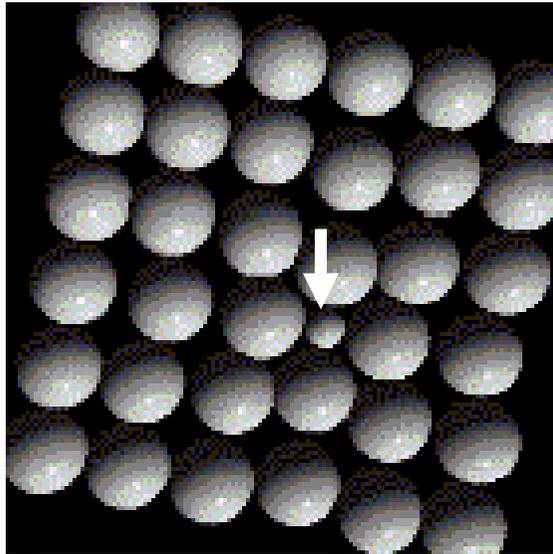
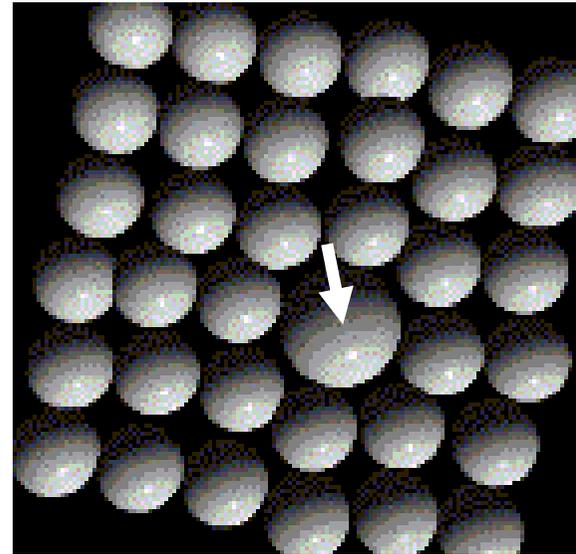


FIGURE 4.1 Two-dimensional representations of a vacancy and a self-interstitial. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Intersticiais considerando o tamanho em relação a matriz.



Átomo intersticial pequeno

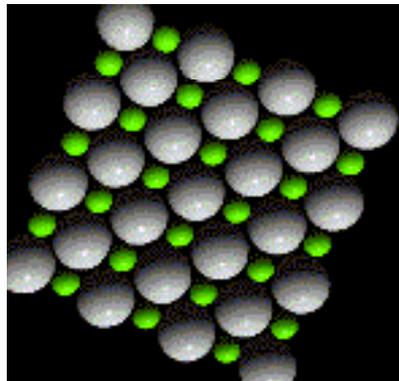


Átomo intersticial grande

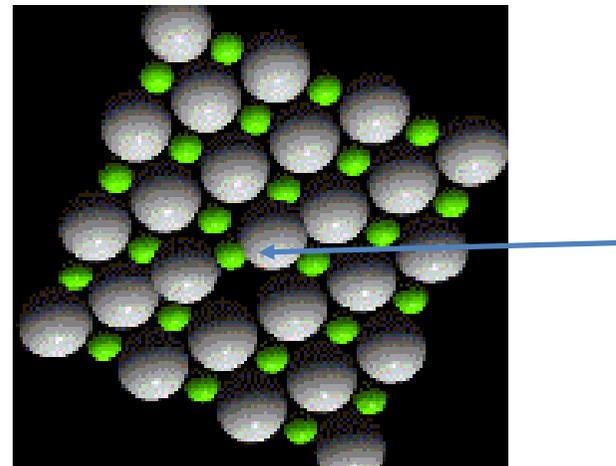
Nos dois casos ocorre uma perturbação do arranjo cristalino, ou seja, distorção da rede.

Defeito Intersticial de FRENKEL

Este defeito ocorre em sólidos iônicos quando um íon é deslocado para uma posição intersticial.



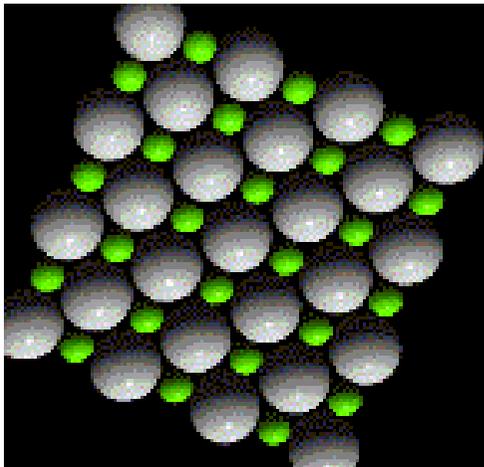
Rede normal



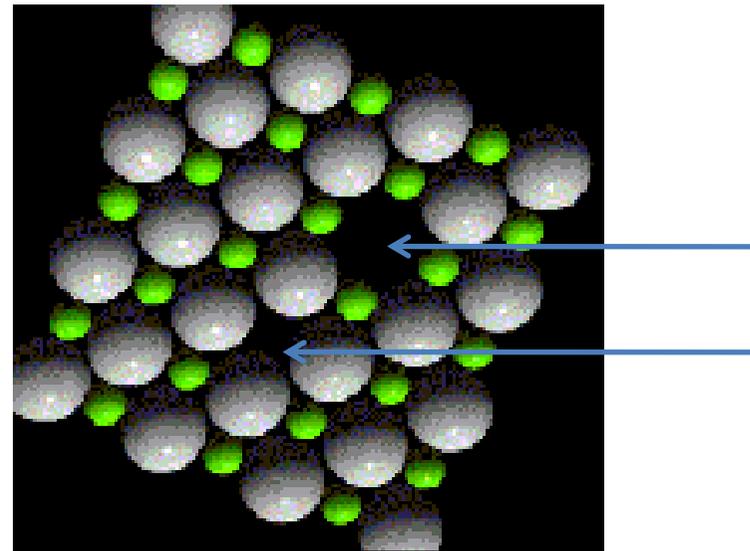
Átomo deslocado de sua posição

Defeito Intersticial de Schottky

Defeito que ocorre em sólidos iônicos envolvendo pares de íons de cargas opostas. Presentes em compostos que tem que manter o balanço de cargas



Rede normal



Falta de 2 íons

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Lacunas e defeitos de Schottky favorecem a difusão pois há maior mobilidade atômica

As estruturas de **empacotamento fechado** tem um **menor número intersticiais e Frenkel** que de vazios e Schottky.

Para que os átomos mudem para novas posições é necessário uma energia adicional.

Ligas Metálicas

As impurezas podem ser adicionadas intencionalmente com a finalidade de:

- aumentar a resistência mecânica;
 - aumentar a resistência à corrosão;
 - aumentar a condutividade elétrica;
 - aumentar a tenacidade;
 - e outros.
-
- Chama-se de “*elementos de liga*” aos elementos adicionados ou presentes em menor proporção em relação a matriz.

Efeitos da adição de elementos liga (impurezas)

Análogo aos líquidos existe um limite acima do qual a matriz (solvente) não é capaz de dissolver o átomo impureza (soluto).

É o limite de solubilidade .

Concentração \leq ao limite de solubilidade = soluções sólidas

Concentração \geq ao limite de solubilidade = precipitação

Precipitação = formação de uma segunda fase

O limite de solubilidade depende de:

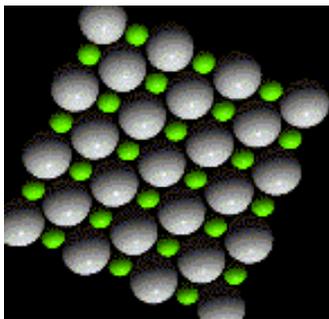
- Temperatura
- Tipo de impureza
- Concentração da impureza

A adição de soluto não altera a estrutura cristalina do material que atua como matriz, ou seja, não formam-se novas estruturas.

As soluções sólidas se formam mais facilmente quando os elementos de liga (impurezas) e matriz apresentam estruturas cristalinas semelhantes, raios atômicos e características de valência próximos.

Soluções Sólidas Intersticiais

- Os átomos de impurezas ou os elementos de liga ocupam os espaços entre os átomos da matriz (interstícios).
- Normalmente a impureza apresenta raio atômico bem menor que o hospedeiro.
- Os materiais metálicos em geral tem fator de empacotamento alto de modo que os espaços intersticiais são relativamente pequenos quando comparados aos sólidos iônicos.
- Em geral o máximo de impurezas incorporadas nos interstícios é de 10%.



Intersticial

Exemplo de Solução Sólida Intersticial

Liga ferro-carbono (Fe + C)

A solubilidade máxima do C no Fe_α (CCC) é de 0,77% C a 727°C.

A solubilidade máxima do C no Fe_γ (CFC) é de 2,1% C a 912°C.

raio atômico do carbono = 0,071 nm = 0,71 angstrons

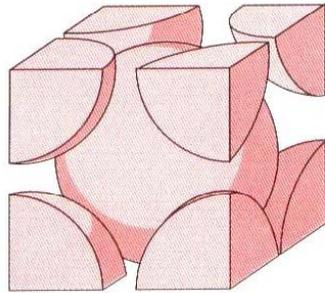
raio atômico do ferro = 0,124 nm = 1,24 angstrons

No Fe o C carbono é um soluto intersticial.

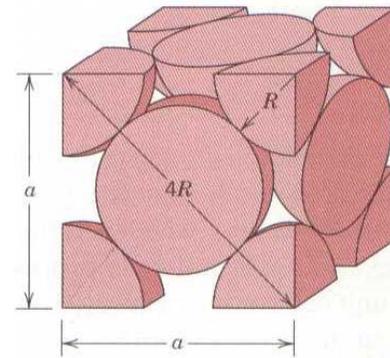
Acima do limite de solubilidade forma-se o composto Fe_3C (carboneto de ferro ou cementita) que é a segunda fase nas ligas Fe-C.

Solubilidade do Carbono no Ferro

O carbono é mais solúvel no Ferro CCC ou CFC, considerando a temperatura próxima da transformação alotrópica?

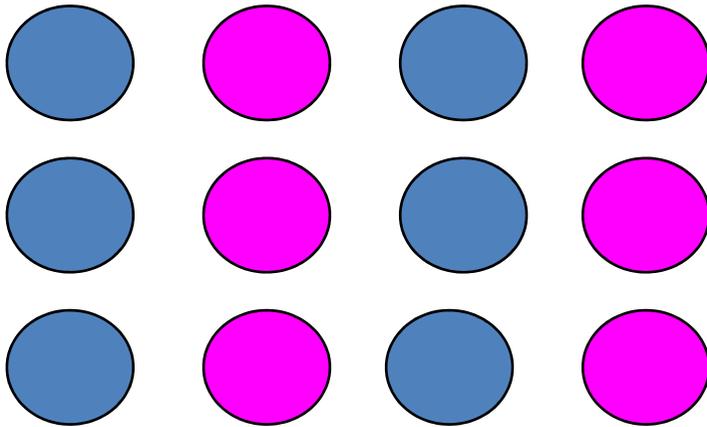


CCC

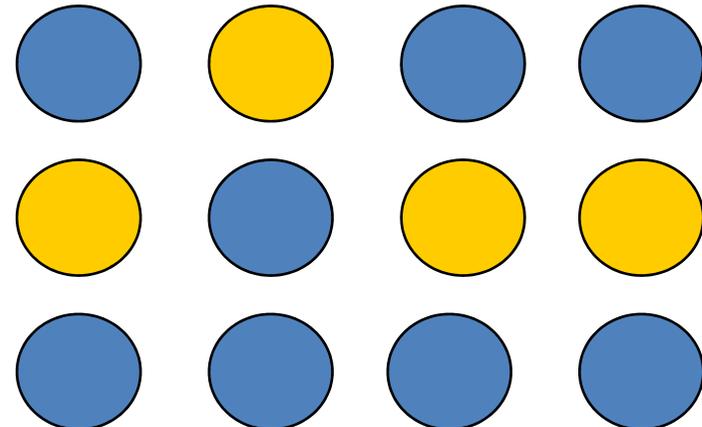


CFC

Tipos de Soluções Sólidas Substitucionais



Substitucional
Ordenada



Substitucional
Desordenada

Soluções Sólidas Substitucionais

Regras de Hume-rothery

- **Raio atômico** – quando a diferença entre os raios é maior do que 15% raramente a substituição é extensa. As maiores diferenças ente raios atômico promovem distorções na rede e assim formação de nova fase.
- **Estrutura cristalina** – a substituição é mais fácil quando soluto e solvente possuem a mesma estrutura cristalina
- **Eletronegatividade** – quando próximas facilitam a substituição.
- **Valência**- sendo a mesma ou maior que a do hospedeiro facilita a substituição.

Exemplo de Solução Sólida Substitucional Completa

- Cobre e níquel são completamente miscíveis entre si, ou seja, são solúveis em todas as proporções.

	Cu	Ni
Raio atômico	0,128nm=1,28 A	0,125 nm=1,25A
Estrutura	CFC	CFC
Eletronegatividade	1,9	1,8
Valência	+1 (as vezes +2)	+2

Defeitos Lineares: **Discordâncias**

- As discordâncias estão associadas com a cristalização e a deformação (*origem: térmica, mecânica e supersaturação de defeitos pontuais*)
- A presença deste defeito é a responsável pela deformação, falha e ruptura dos materiais

DEFEITOS LINEARES: DISCORDÂNCIAS

Podem ser:

- Aresta ou Cunha
- Helicoidal ou Espiral
- Mista

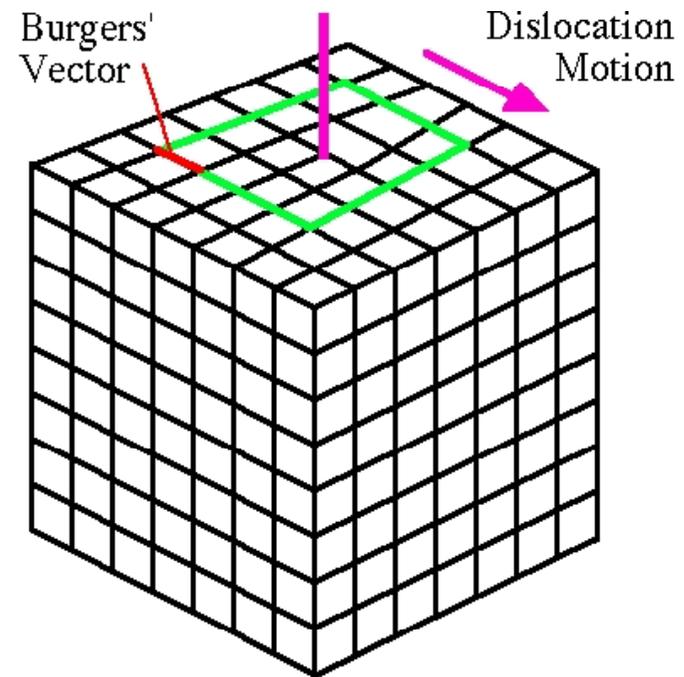
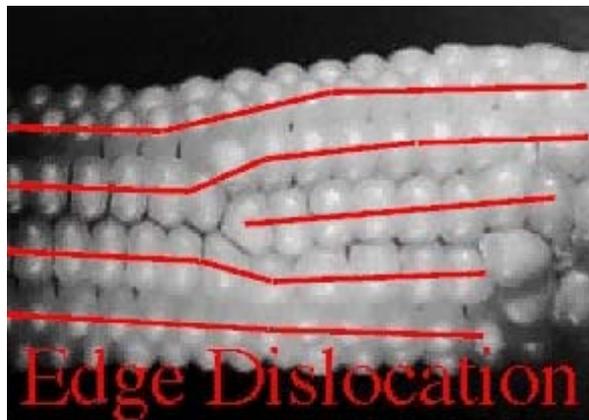
A caracterização das discordâncias pode ser feita pelos vetores de Burger (b) e de linha (L).

Estes fornecem a magnitude e a direção de distorção da rede

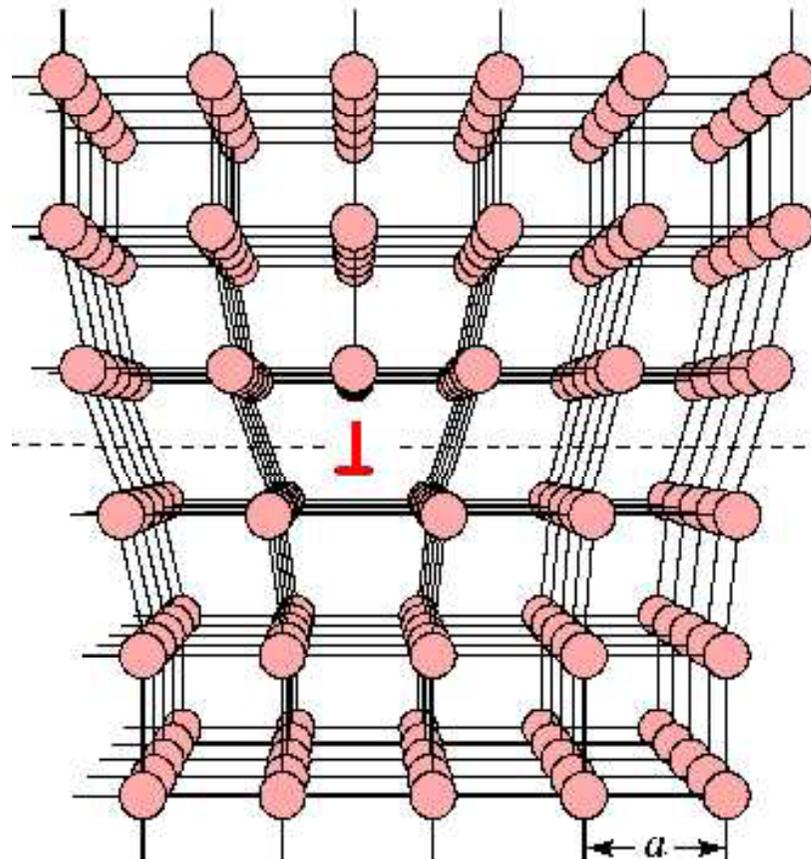
Corresponde à distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância

Discordância em Aresta ou Cunha

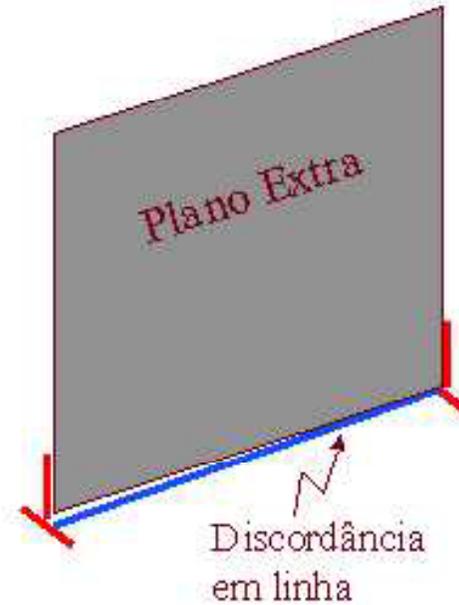
- Envolve um semi-plano extra de átomos.
- O vetor de Burger é perpendicular à direção da linha da discordância.
- Envolve zonas de tração abaixo e de compressão acima da linha do defeito.



Discordâncias em Aresta



A discordância em linha corresponde a borda (edge) do plano extra.

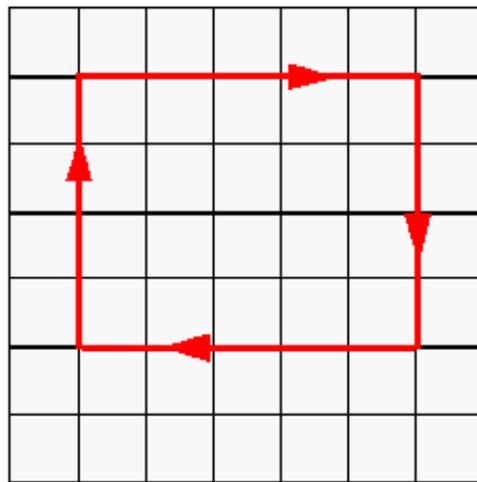


Discordâncias em Aresta

O circuito e o vetor de Burgers

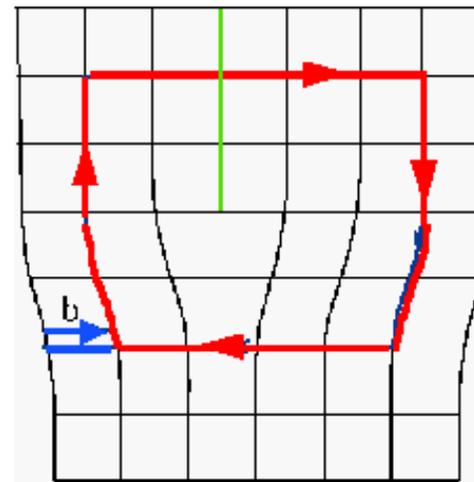
92

Cristal Perfeito



O circuito se fecha.

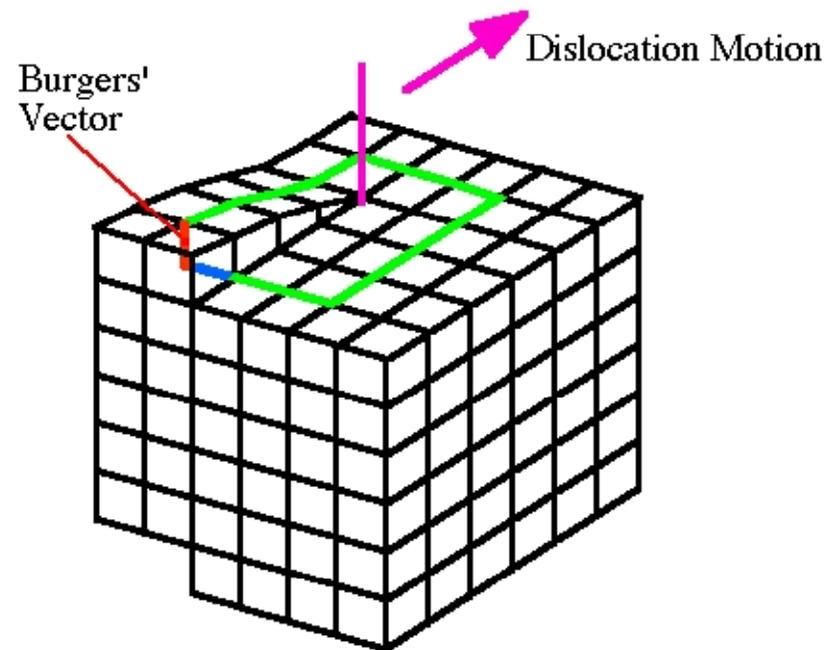
Cristal c/
discordância em linha



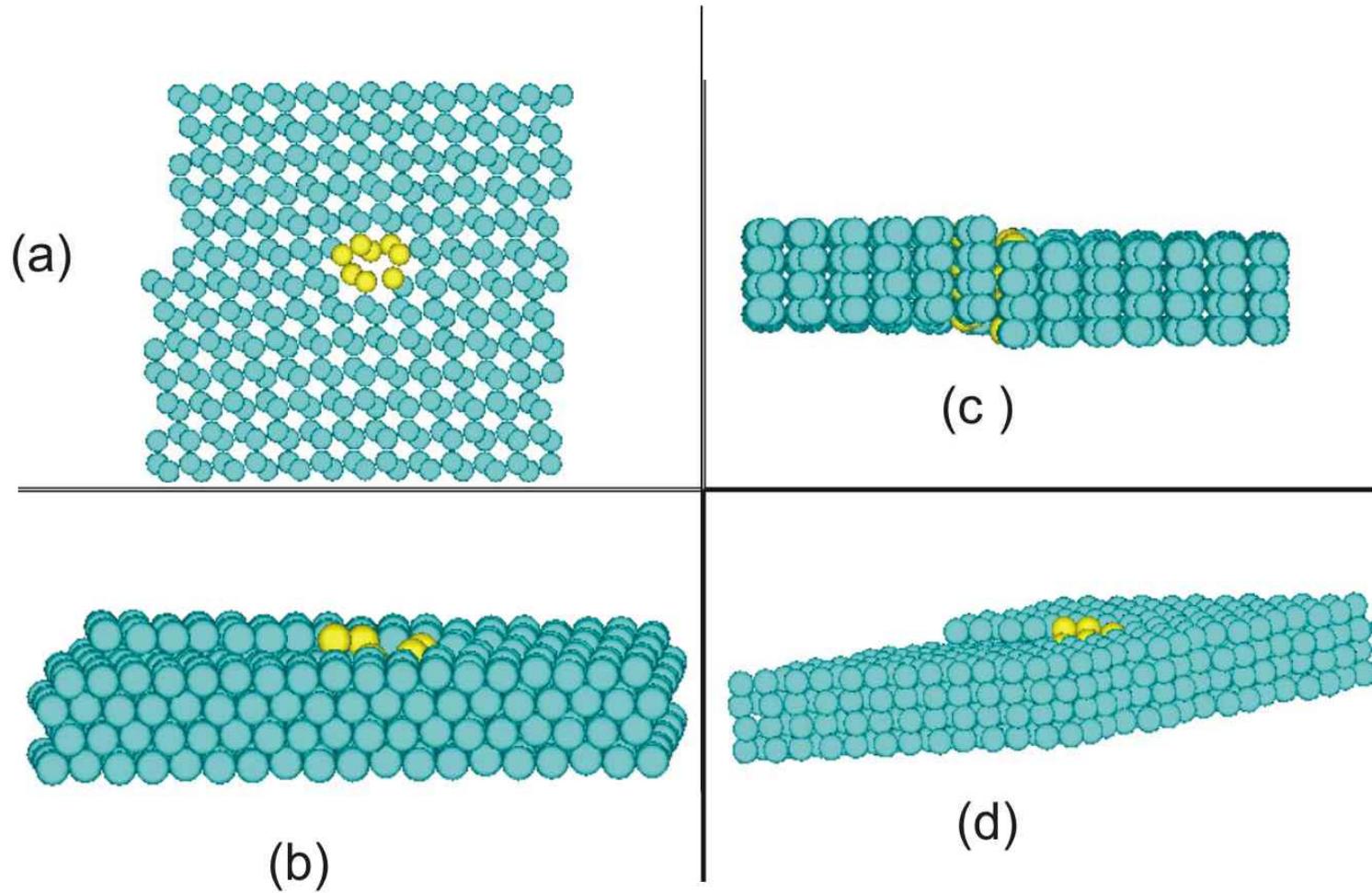
O circuito não se fecha. O vetor necessário para fechar o circuito é o **vetor de Burgers**, **b**, que caracteriza a discordância. Neste caso **b** é *perpendicular* a discordância

Discordâncias em Espiral

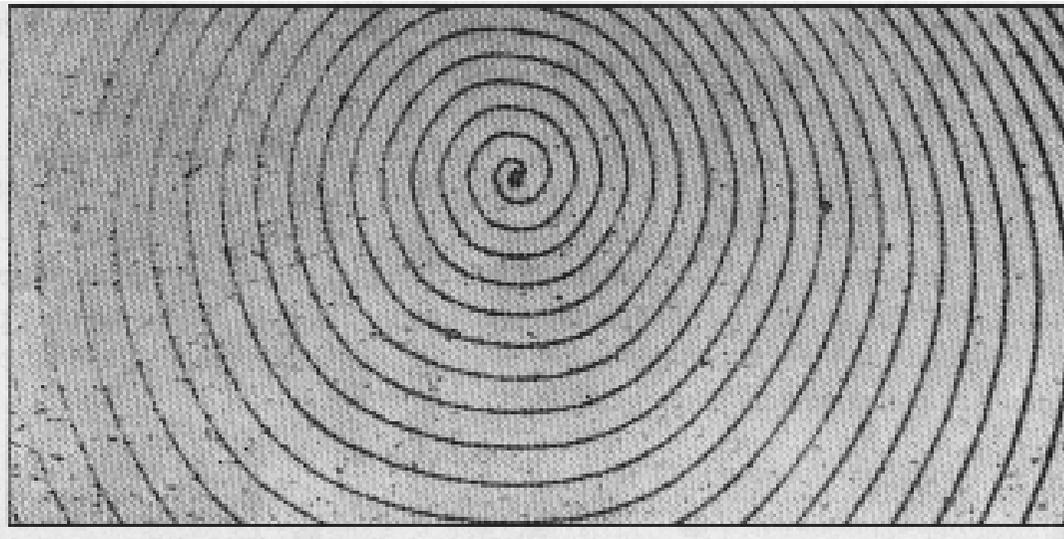
- Produz distorção na rede.
- O vetor de burger é paralelo à direção da linha de discordância



Discordâncias em Espiral



Discordâncias em Espiral



Discordância em hélice na superfície de um monocristal de sic. As linhas escuras são degraus de escorregamento superficiais.

Observação das Discordâncias

Diretamente  MET (TEM) ou HRTEM

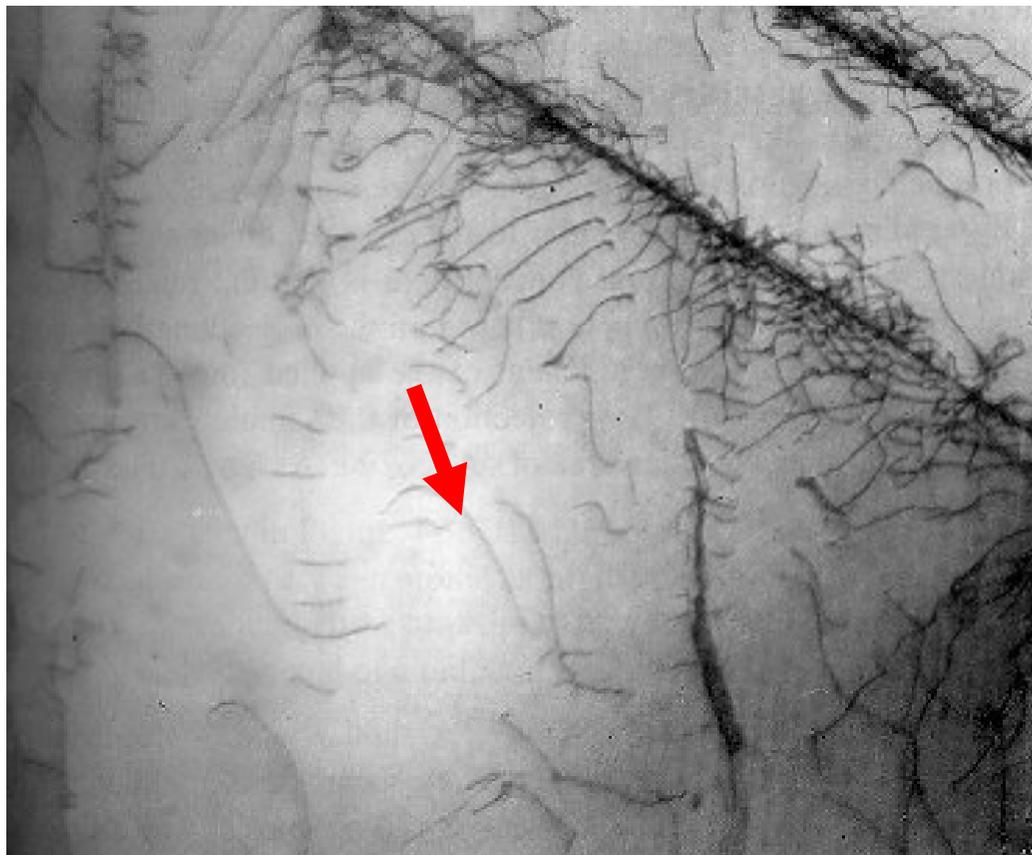
Indiretamente  MEV (SEM) e microscopia óptica (após ataque químico seletivo)

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão, ou TEM (transmission electron microscopy)

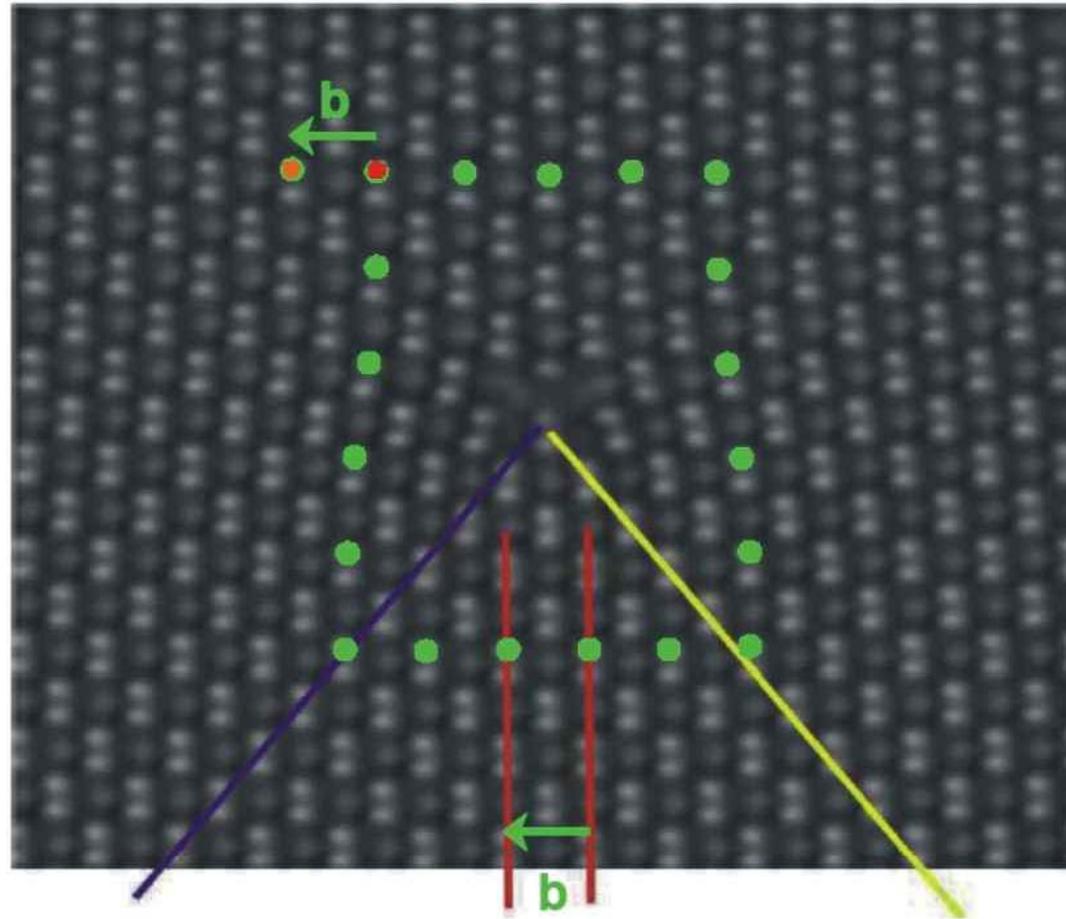
HRMET – High Resolution Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução).

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura, ou SEM (Scanning Electron Microscopy)

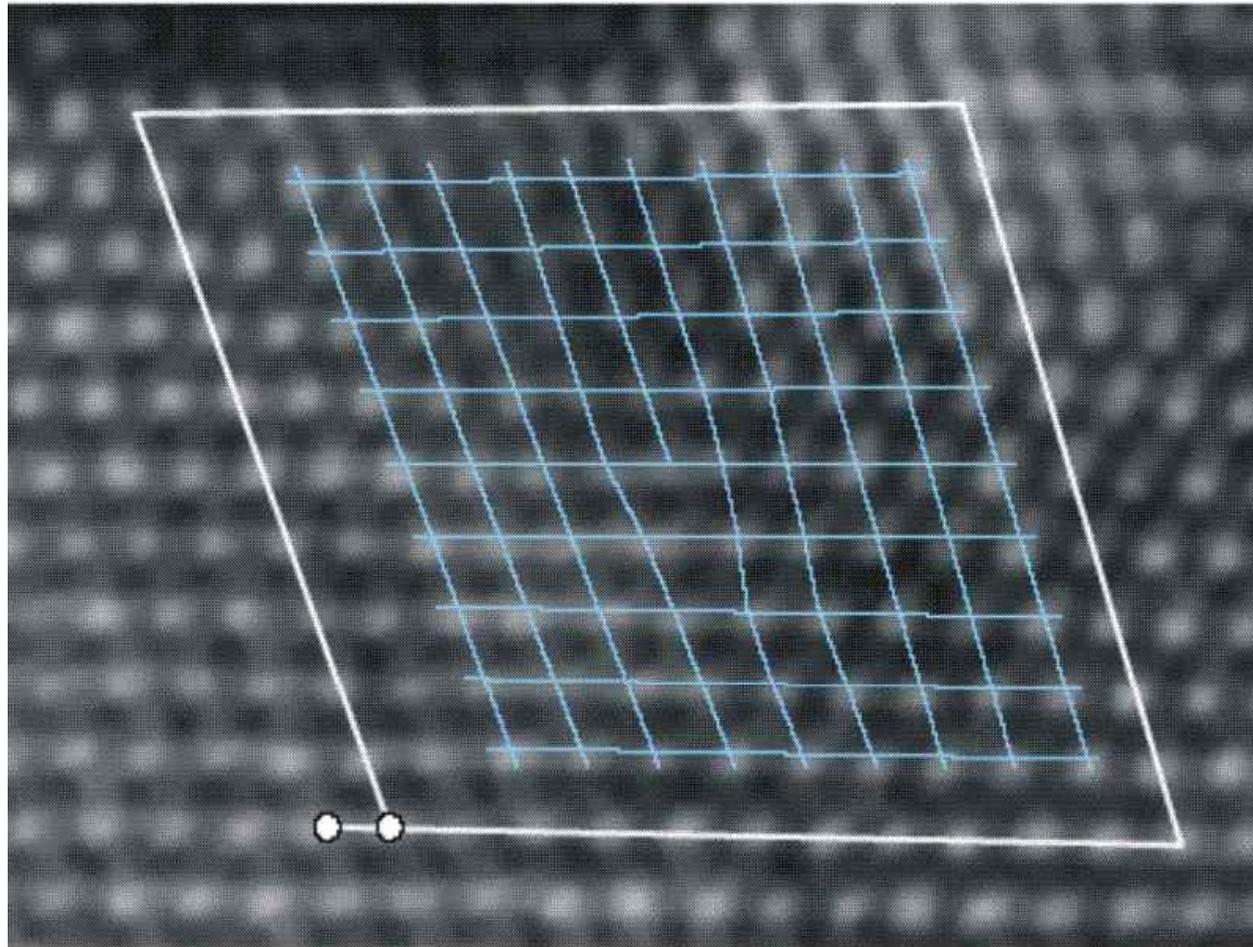
Discordâncias no MET



Discordâncias no HRTEM

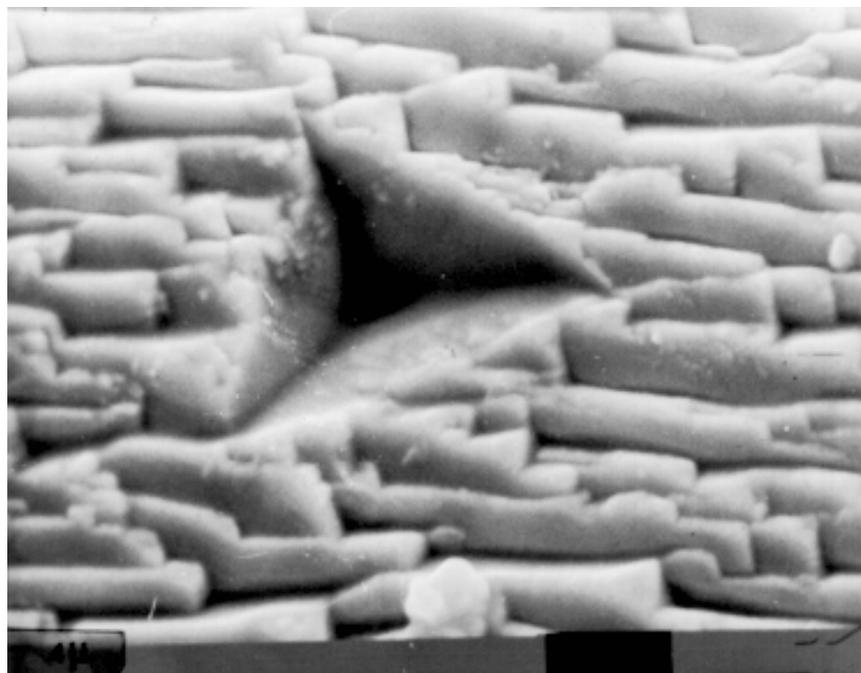


Discordâncias no HRTEM

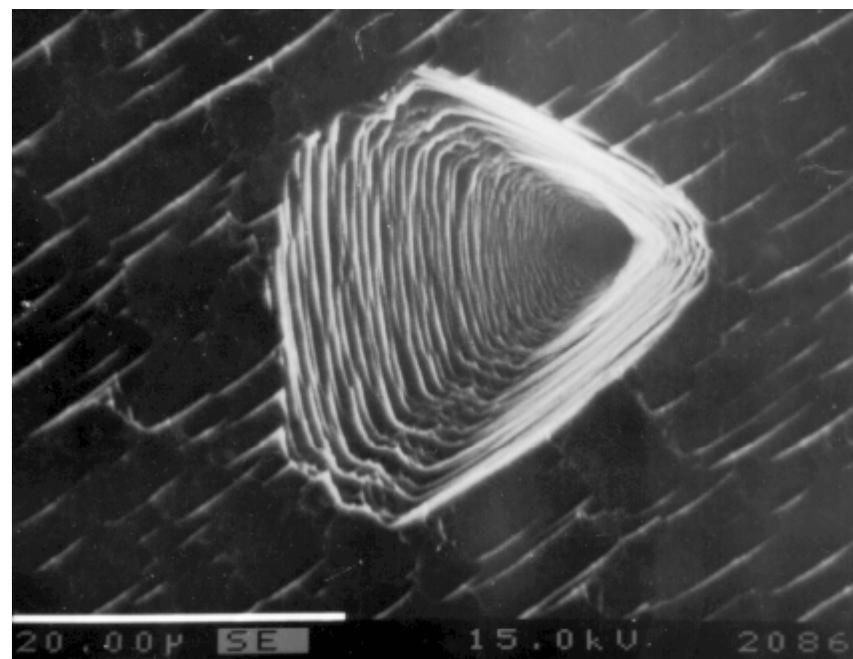


Discordância Observada no MEV

Imagem obtida de amostra com ataque químico



Plano (111) do InSb



Plano (111) do GaSb

Considerações Gerais

- A quantidade e o movimento das discordâncias podem ser controlados pelo grau de deformação (conformação mecânica) e/ou por tratamentos térmicos.
- Com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de deslocamento das discordâncias favorecendo o aniquilamento mútuo das mesmas e formação de discordâncias únicas.
- As discordâncias interferem entre si em processo construtivo (aumentando a densidade) ou destrutivo (aniquilando).
- Impurezas tendem a difundir-se e concentrar-se em torno das discordâncias formando uma atmosfera de impurezas.

- O cisalhamento se dá mais facilmente nos planos de maior densidade atômica, por isso a densidade das mesmas depende da orientação cristalográfica.
- As discordâncias geram lacunas.
- As discordâncias influem nos processos de difusão.
- As discordâncias contribuem para a deformação plástica.

Defeitos de Interface ou Planares

Envolvem fronteiras (defeitos em duas dimensões) e normalmente separam regiões dos materiais de diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas.

Tipos Defeitos de Interface ou Planares

- Superfície externa
- Contornos de grão
- Fronteiras entre fases
- Contornos de Macla (Twin Boundaries)
- Falhas de empilhamento

Defeitos na superfície externa

É o mais óbvio

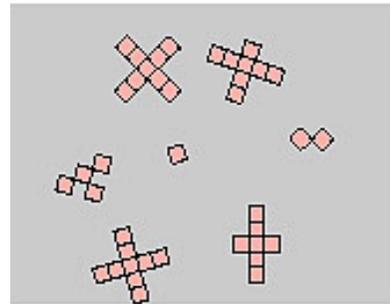
Na superfície os átomos não estão completamente ligados .

O estado energia dos átomos na superfície é maior que no interior do cristal.

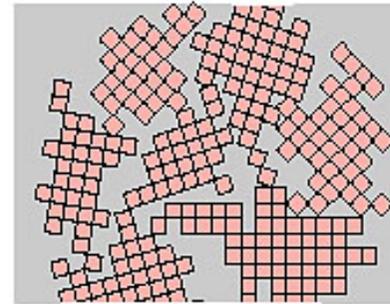
Os materiais tendem a minimizar esta energia.

A energia superficial é expressa em erg/cm^2 ou J/m^2 .

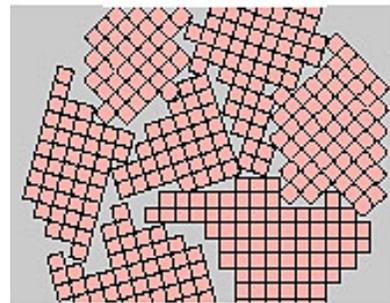
Contornos de Grão



(a)



(b)



(c)



(d)

Corresponde à região que separa dois ou mais cristais de orientação diferente.

No interior de cada grão todos os átomos estão arranjados segundo um único modelo e única orientação, caracterizada pela célula unitária.

Monocristal e Policristal

Monocristal: Material com apenas uma orientação cristalina, ou seja, que contém apenas um grão

Policristal: Material com mais de uma orientação cristalina, ou seja, que contém vários grãos

Exemplo de material policristalino lingote de alumínio



Grãos equiaxiais

Grãos colunares

Aplicações

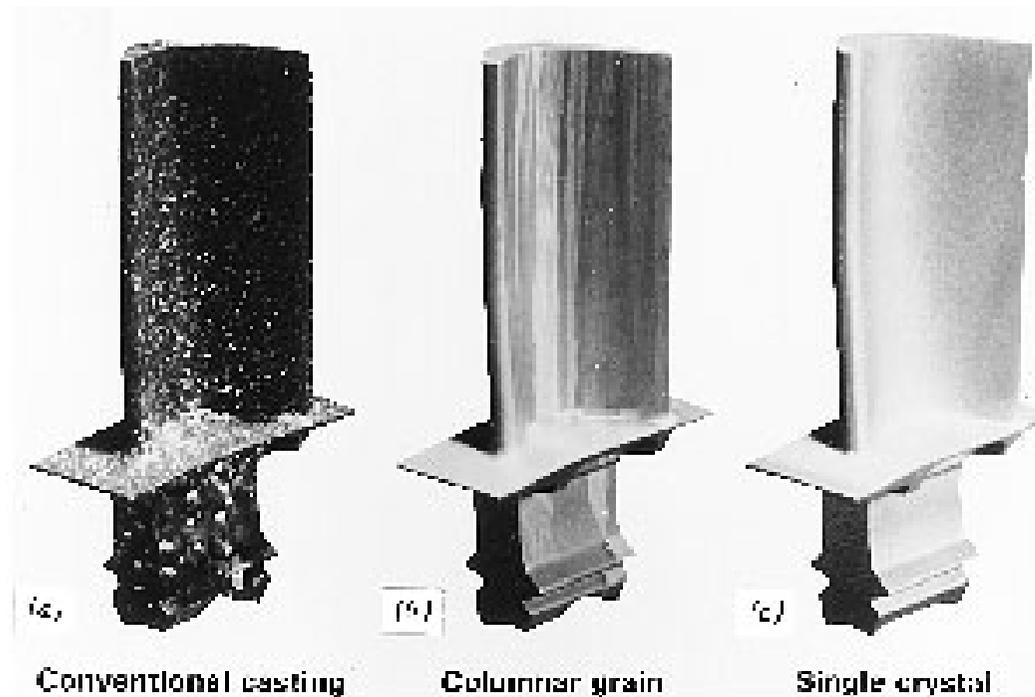


FIGURE 8.41 (a) Polycrystalline turbine blade that was produced by a conventional casting technique. High-temperature creep resistance is improved as a result of an oriented columnar grain structure (b) produced by a sophisticated directional solidification technique. Creep resistance is further enhanced when single-crystal blades (c) are used. (Courtesy of Pratt & Whitney.)

Grão ou Cristal

- **A forma do grão é controlada:**
 - pela presença dos grãos circunvizinhos
- **O tamanho de grão é controlado**
 - Composição química
 - Taxa (velocidade) de cristalização ou solidificação

Considerações Gerais Sobre Contornos de Grão

- Há um empacotamento ATÔMICO menos eficiente.
- Há uma energia mais elevada (interface).
- Favorece a nucleação de novas fases (segregação).
- Favorece a difusão.
- *O contorno de grão ancora o movimento das discordâncias*

Ângulos entre contornos de grão

Contornos de baixo ângulo- ocorrem quando a **desorientação dos cristais é pequena**

É formado pelo alinhamento de discordâncias

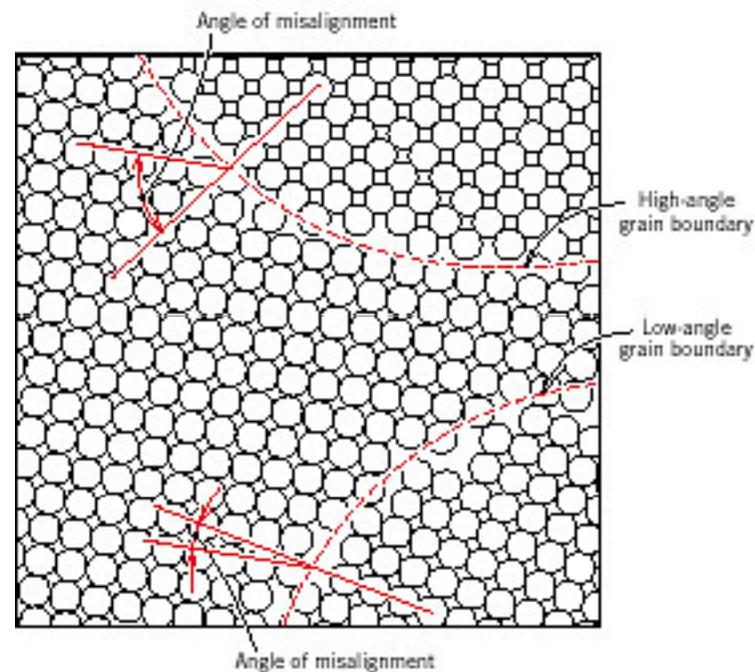


FIGURE 4.7 Schematic diagram showing low- and high-angle grain boundaries and the adjacent atom positions.

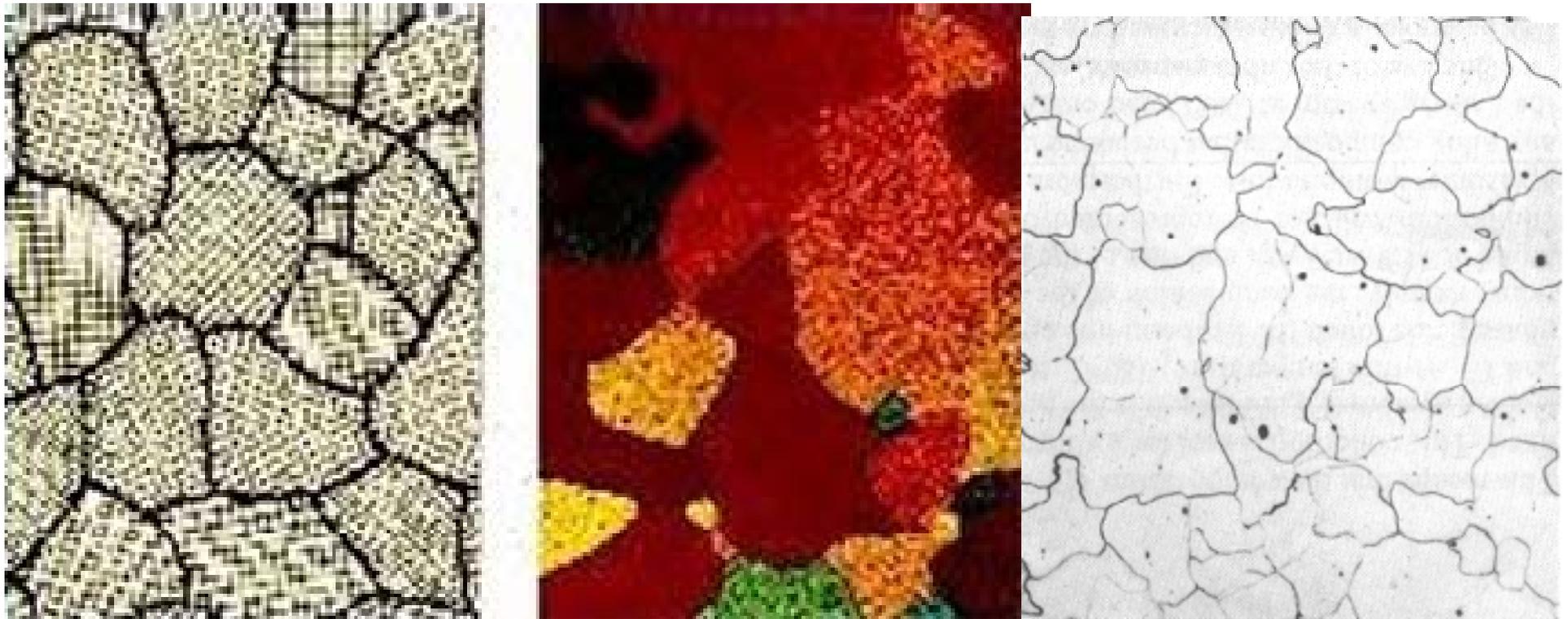
Observação dos grãos e contornos de grão

- Por microscopia (ÓTICA OU ELETRÔNICA)
- utiliza ataque químico específico para cada material



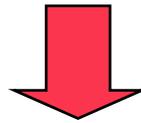
O contorno geralmente é mais reativo

Grãos observados com microscópio ótico



TAMANHO DE GRÃO

- O tamanho de grão influi nas propriedades dos materiais. Quanto menor o TG maior é a resistência do metal.
- Para a determinação do tamanho de grão utiliza-se cartas padrões



ASTM

ou

ABNT

Determinação do Tamanho de Grão (ASTM)

- Tamanho: 1-10
- Aumento: 100 X



Quanto maior o número menor o tamanho de grão da amostra

$$N = 2^{n-1}$$

N= número médio de grãos por polegada quadrada

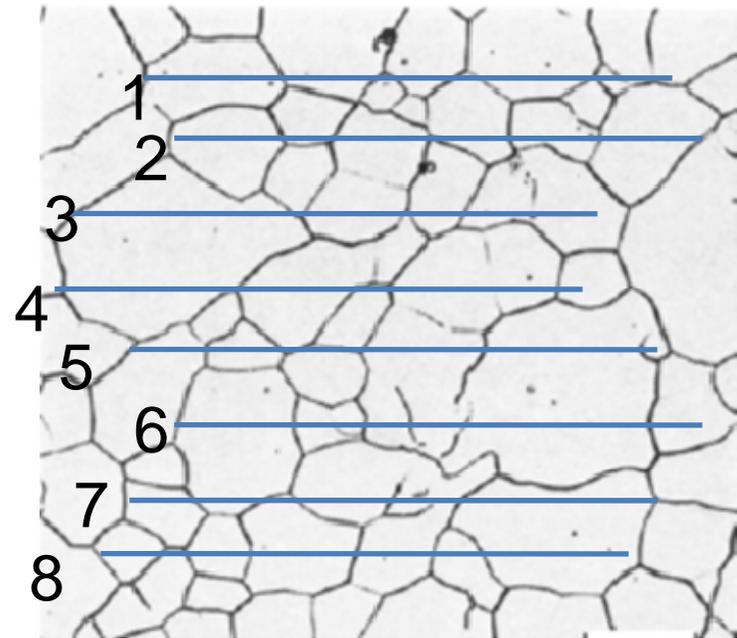
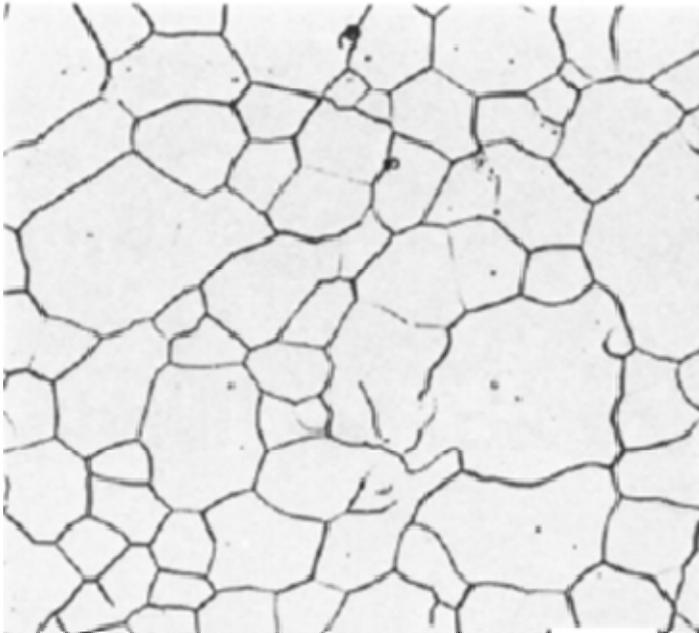
n= tamanho de grão

Determinação do Tamanho de Grão

- Método do Intercepto Linear
- A partir de uma imagem de microscopia ótica ou eletrônica pode-se determinar o tamanho de grão da seguinte forma:
 - - Utiliza-se como referência um segmento de linha padrão (comprimento conhecido), que é superposto a imagem;
 - Deve-se utilizar um número de linhas mínimo para garantir uma contagem estatisticamente confiável;
 - Com as linhas superpostas faz-se a contagem do número de grãos que são cortados por cada segmento superposto a imagem.
 - Determina-se a média de grãos interceptados pelo segmento
 - O tamanho de grão é o resultado do comprimento da linha teste dividido pelo produto do número médio de grãos com o aumento utilizado.
- Tamanho de Grão= média do número de grãos/comprimento da linha X aumento

Exemplo:

Imagem com aumento de 100 X. Comprimento da linha de teste = 70 mm (70000 μ m)

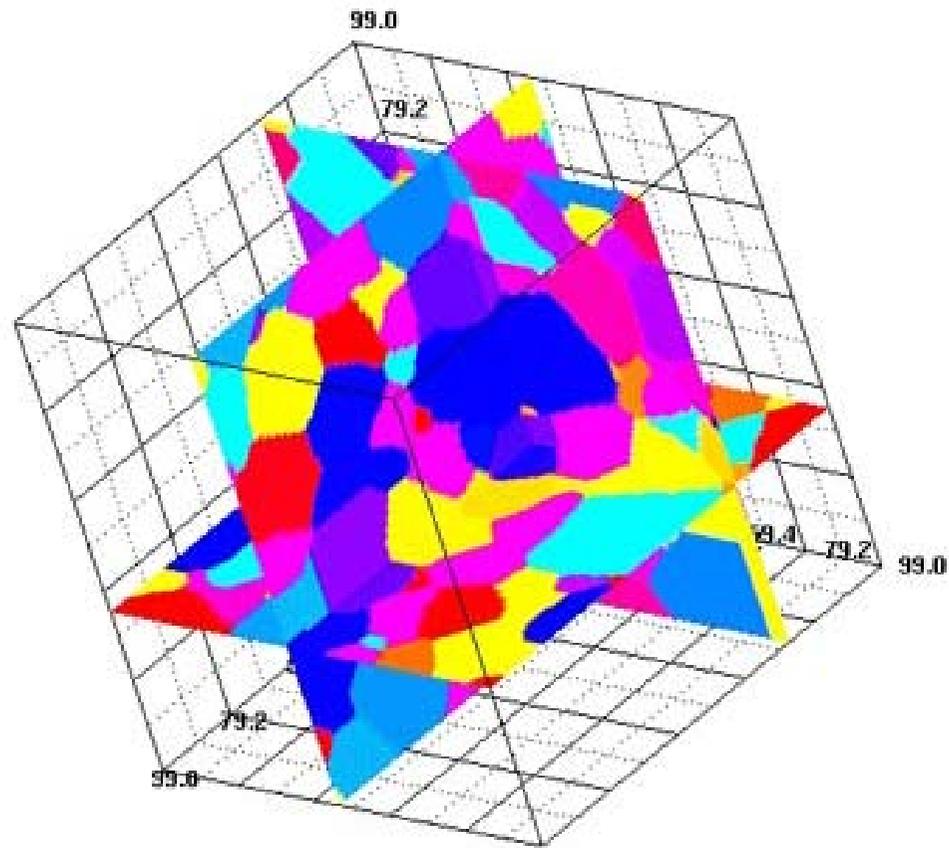


Linha	Número de Grãos
1	6
2	6
3	4
4	3,5
5	5
6	5
7	5
8	7
Soma	41,5
Média	41,5/8= 5,1875

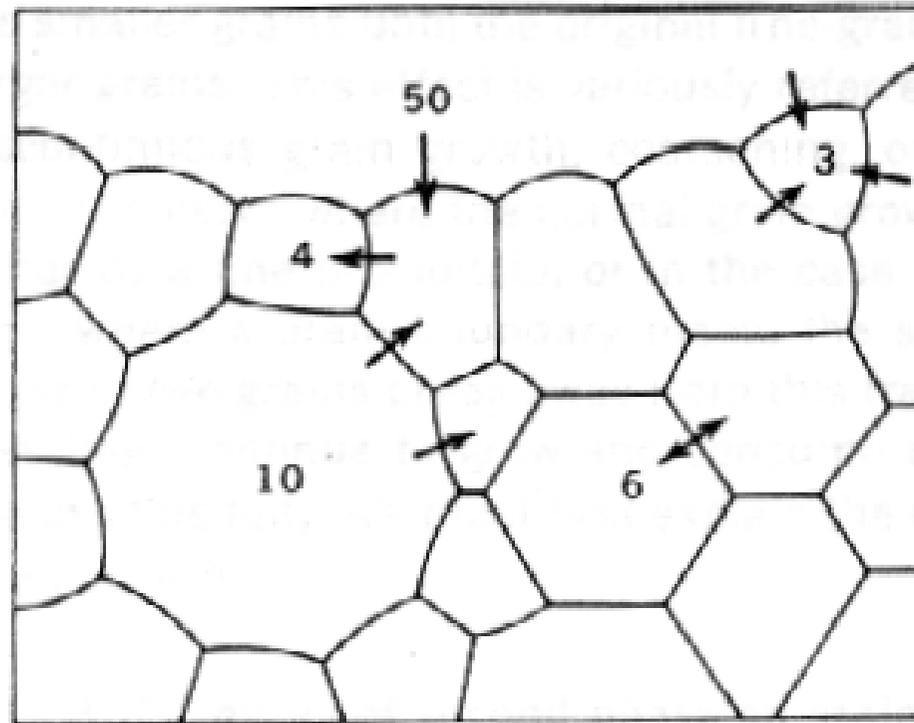
Tamanho de Grão:

$$TG = \frac{70000}{5,2 \times 100} = 134,6 \mu m$$

Existem Vários Softwares Comerciais de Simulação e Determinação do Tamanho de Grão



Crescimento de Grão

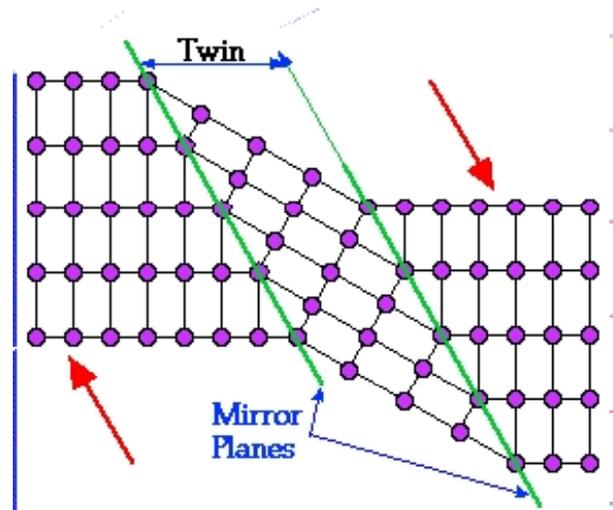


O tamanho de grão aumenta com o tempo de exposição a uma dada temperatura. Sendo que: $TG = f(T^4, t^2)$.

Os grãos maiores crescem às expensas dos menores. Os átomos migram buscando aumentar o número de vizinhos do grão menor para o maior.

Contornos de Macla (Twin-Boundaries)

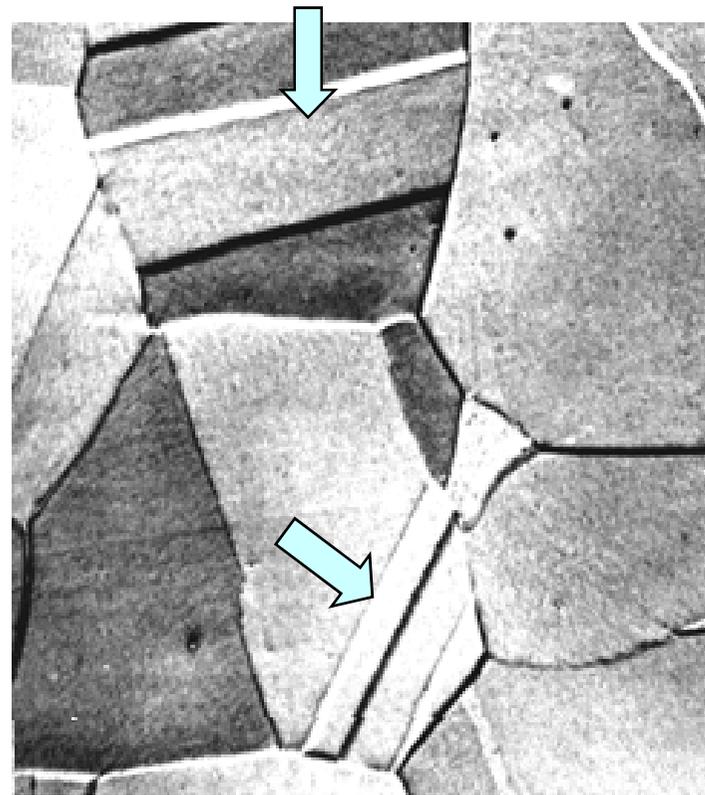
- É um tipo especial de contorno de grão
- Os átomos de um lado do contorno são imagens especulares dos átomos do outro lado do contorno
- A macla ocorre num plano definido e numa direção específica, dependendo da estrutura cristalina



Origem das Maclas

O seu aparecimento está geralmente associado com a presença de:

- tensões térmicas e mecânicas
- impurezas
- Etc.



Imperfeições Volumétricas

São introduzidas no processamento do material e/ou na fabricação do componente.

Imperfeições Volumétricas

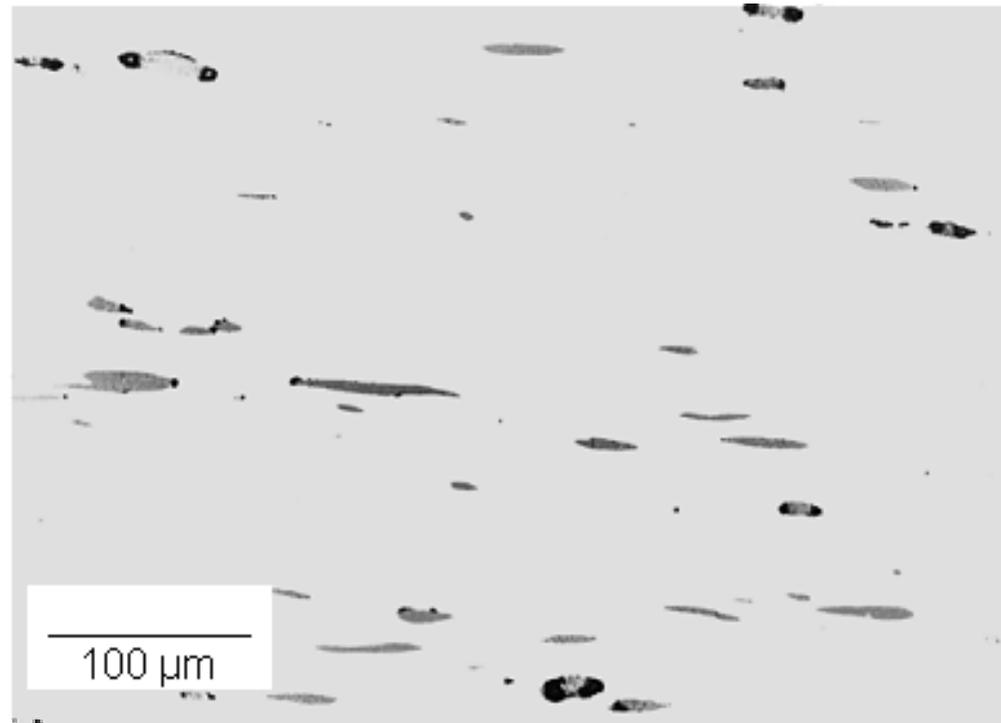
Inclusões – decorrente da presença de impurezas “estranhas”.

Precipitados- são aglomerados de partículas cuja composição difere da matriz

Fases- formam-se devido à presença de impurezas ou elementos de liga (ocorre quando o limite de solubilidade é ultrapassado)

Porosidade- origina-se devido a presença ou formação de gases.

Inclusões



Inclusões de óxido de cobre (Cu_2O) em cobre de alta pureza (99,26%) laminado a frio e recozido a 800°C .

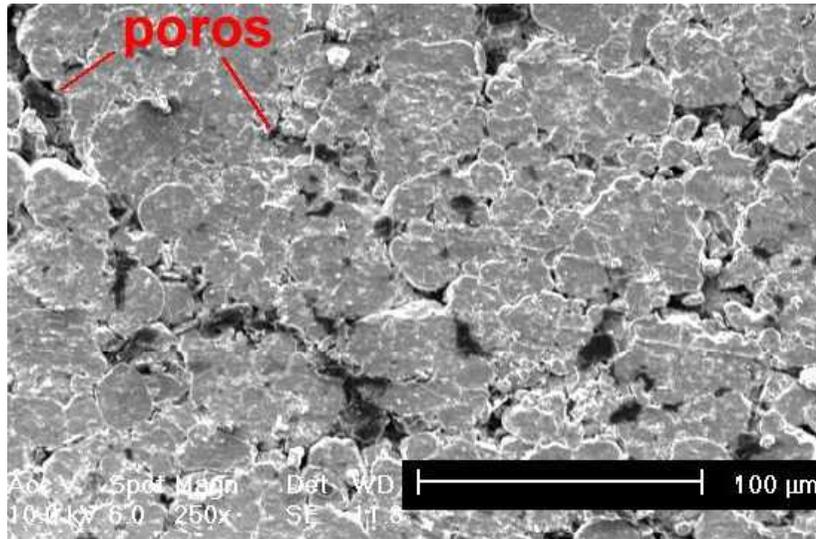
Inclusões



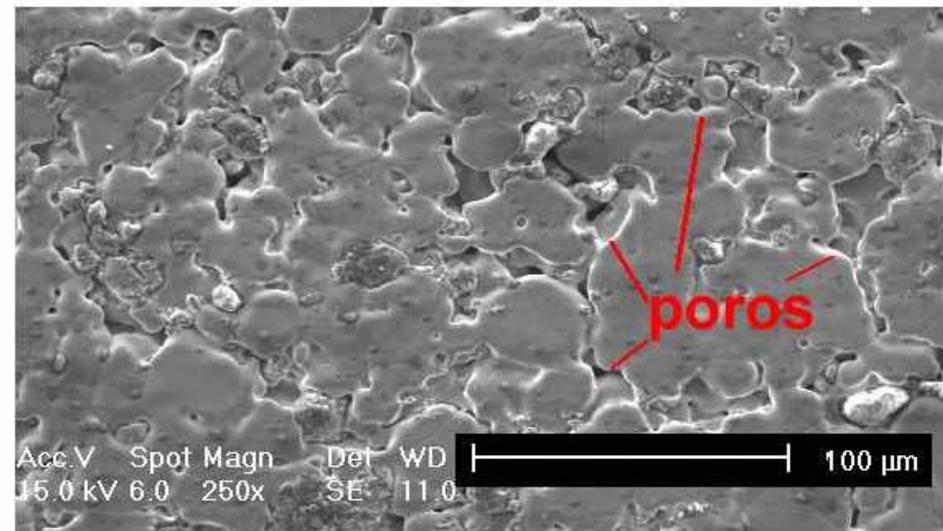
Sulfetos de manganês (MnS) em aço rápido.

Porosidade

As figuras abaixo apresentam a superfície de ferro puro durante o seu processamento por metalurgia do pó. Nota-se que, embora a sinterização tenha diminuído a quantidade de poros bem como melhorado sua forma (os poros estão mais arredondados), ainda permanece uma porosidade residual.

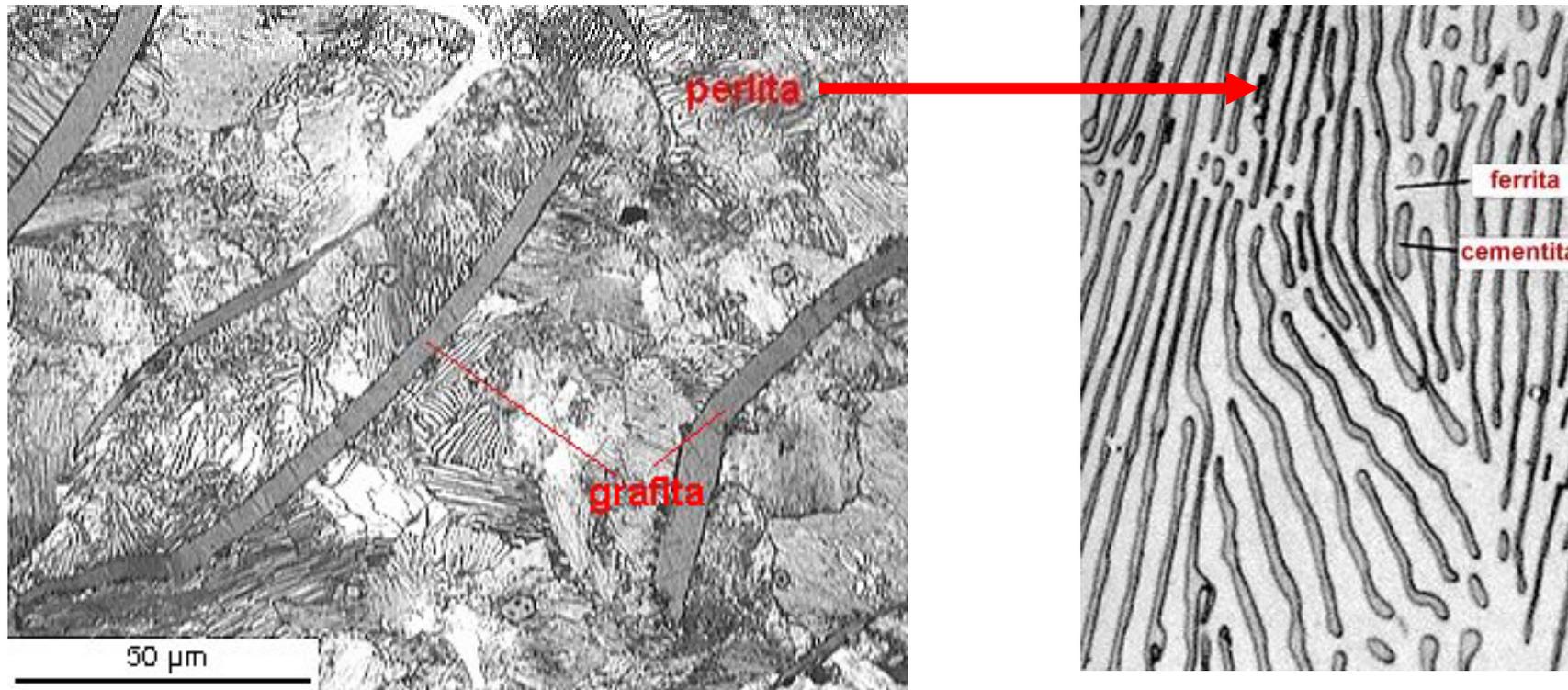


Compactado de pó de ferro, compactação uniaxial em matriz de duplo efeito, a 550MPa.

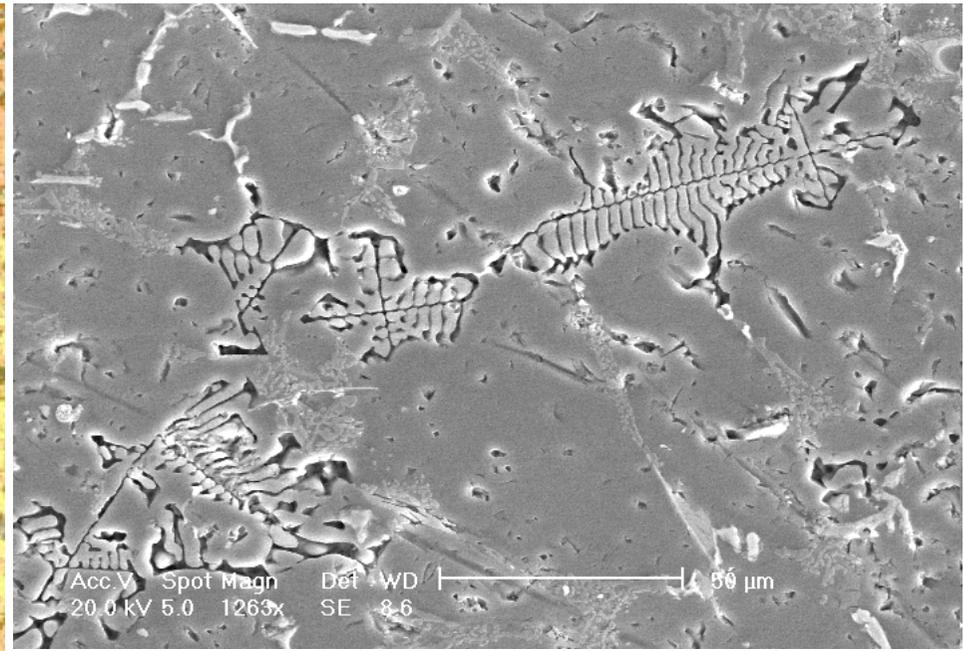
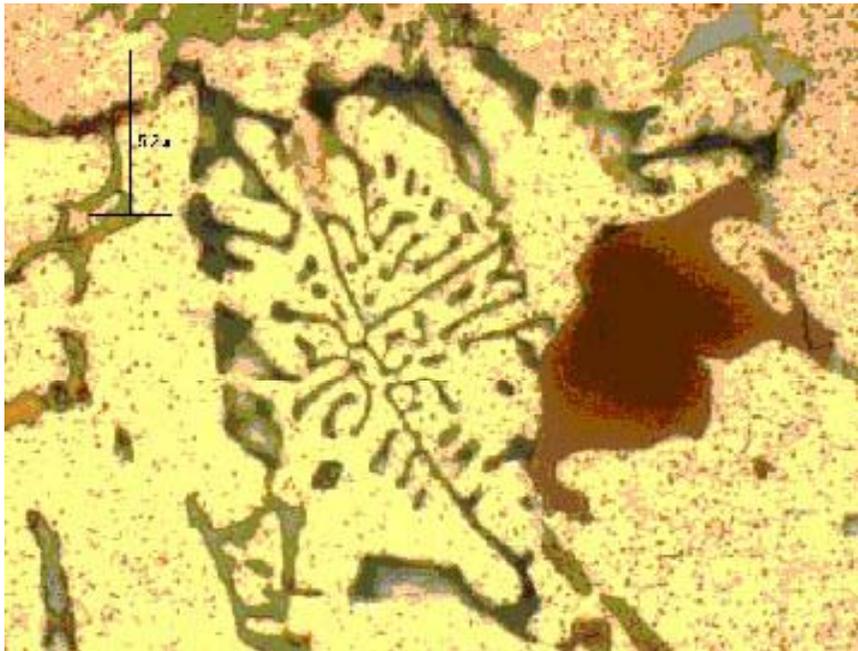


Compactado de pó de ferro após sinterização a 1150°C, por 120min em atmosfera de hidrogênio

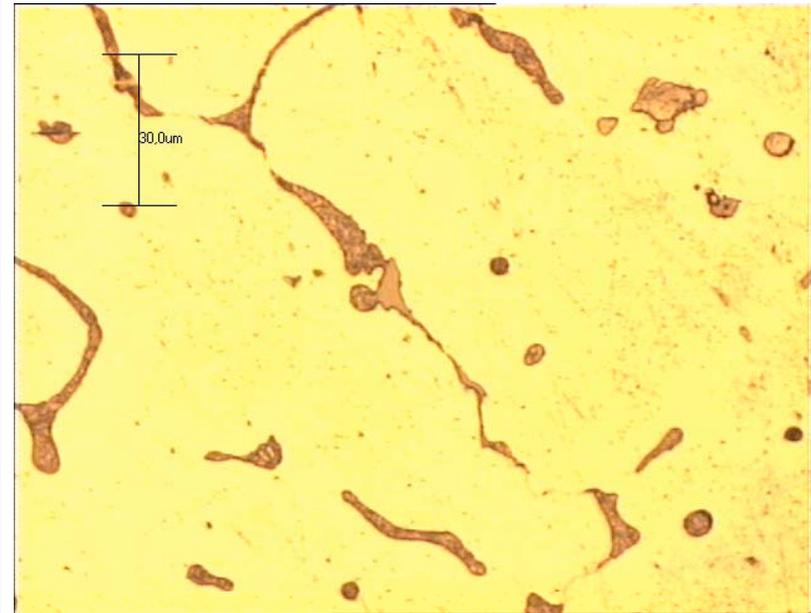
Exemplos de partículas de segunda fase



A microestrutura é composta por veios de grafita sobre uma matriz perlítica. Cada grão de perlita, por sua vez, é constituído por lamelas alternadas de duas fases: ferrita (ou ferro alfa) e cementita (ou carboneto de ferro).



Microestrutura da liga Al-Si-Cu + Mg mostrando diversas fases precipitadas.



Micrografia da Liga Al-3,5%Cu no Estado Bruto de Fusão.