

# 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)

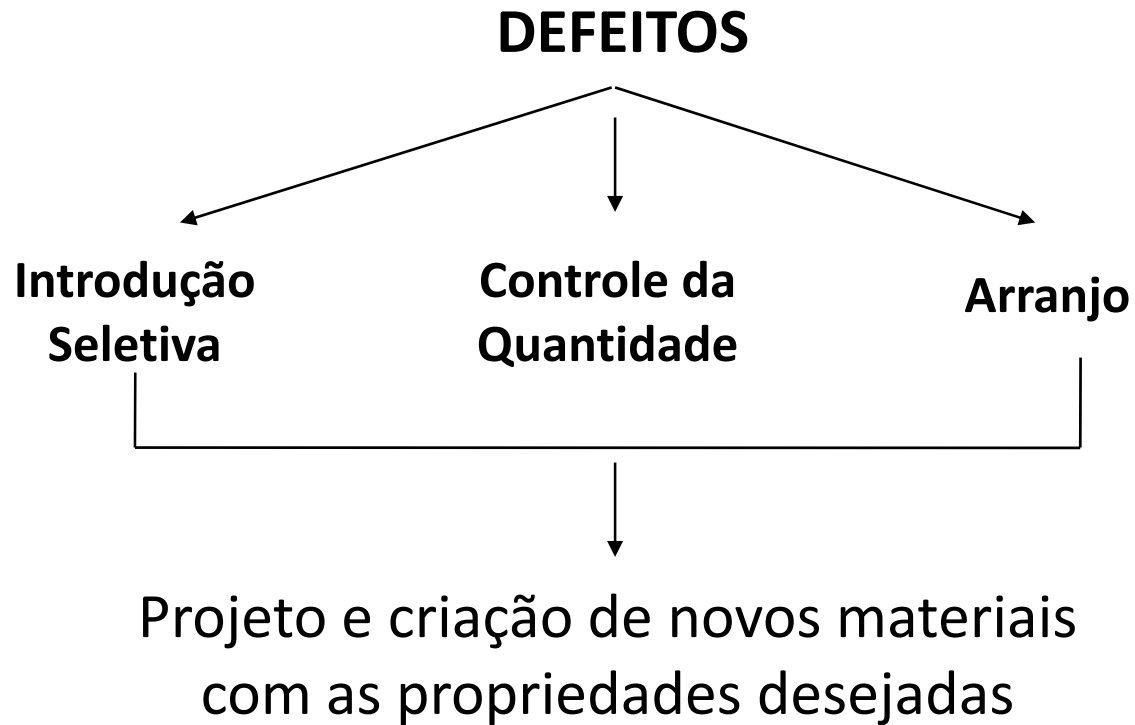
A rede cristalina sempre irá apresentar alguma imperfeição.

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.

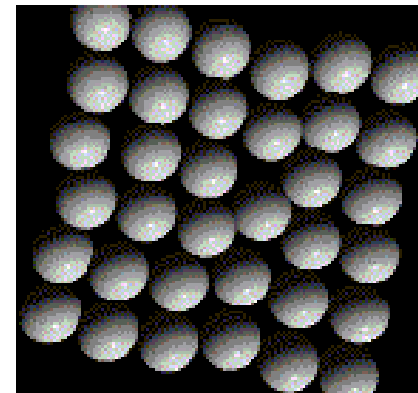
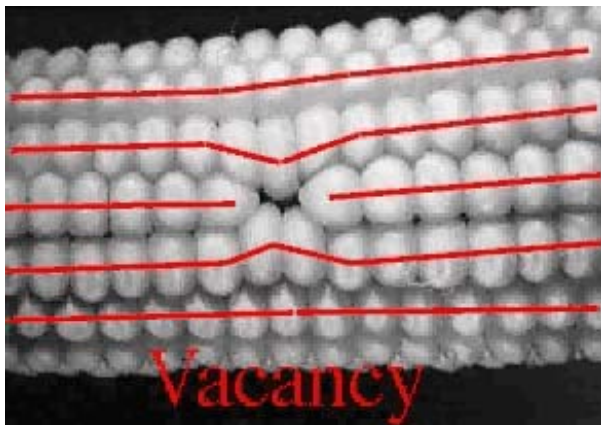
Tipos de imperfeição pontual:

- 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

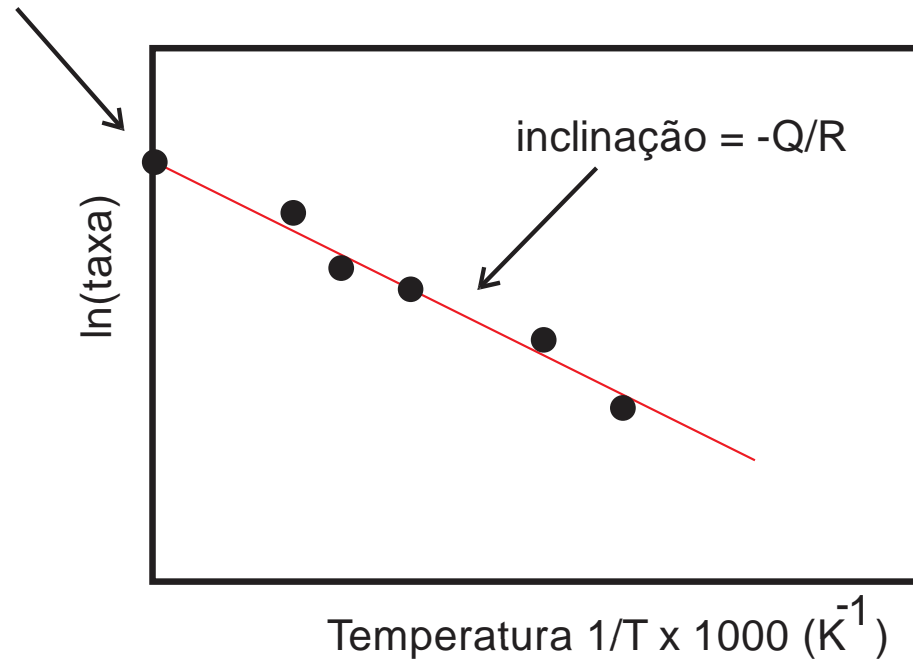
**R** = constante dos gases (1,987 cal/mol.K)

**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<sub>v</sub>** = 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.

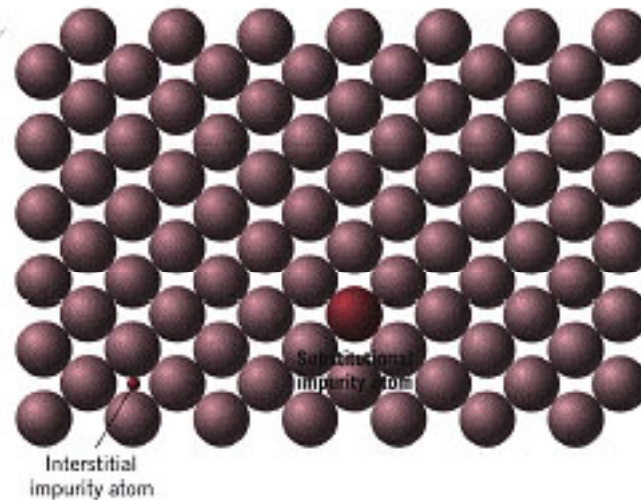
# Soluções Sólidas em Metais

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.

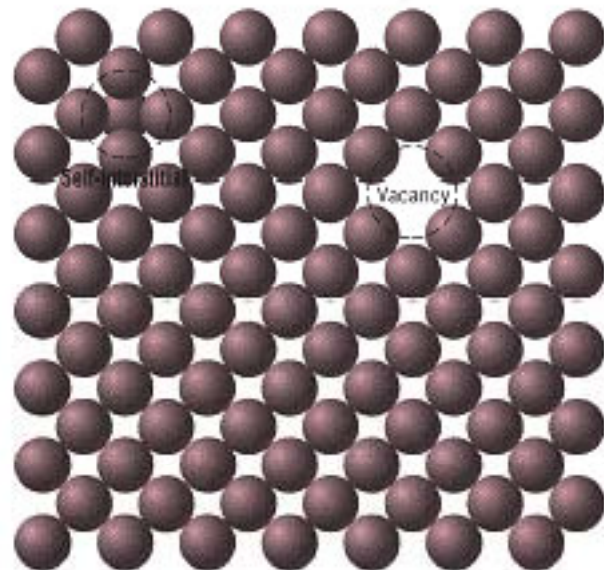


**FIGURE 4.2** Two-dimensional schematic representations of substitutional and interstitial impurity atoms. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by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

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

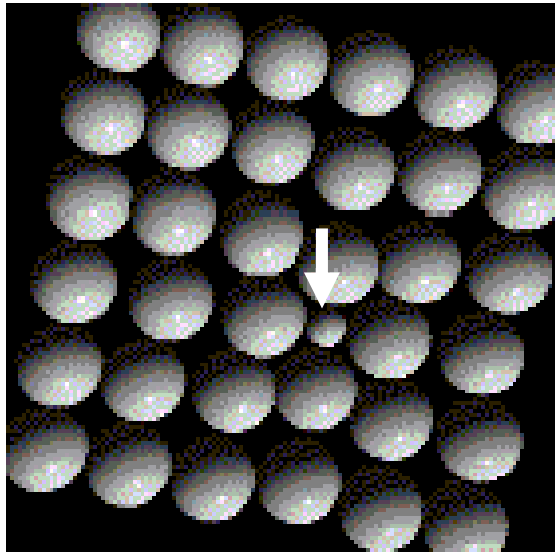
Produz uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior que o espaço do interstício

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

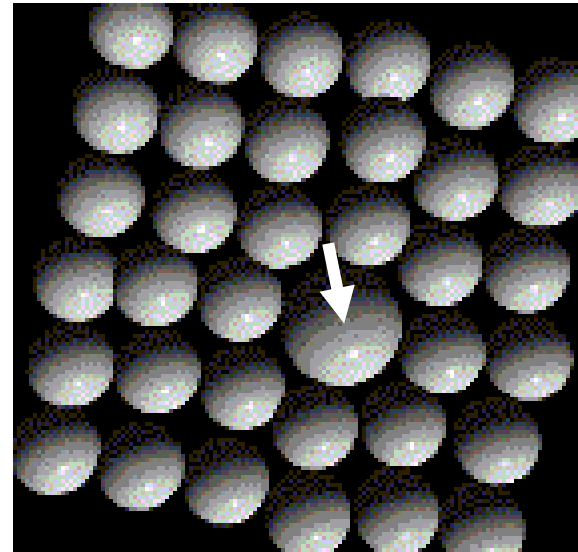


**FIGURE 4.1** Two-dimensional representations of a vacancy and a self-interstitial. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 77. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley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

Intersticiais considerando o tamanho em relação a matriz.



Átomo intersticial pequeno

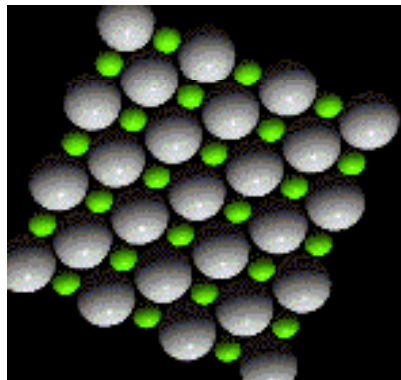


Átomo intersticial grande

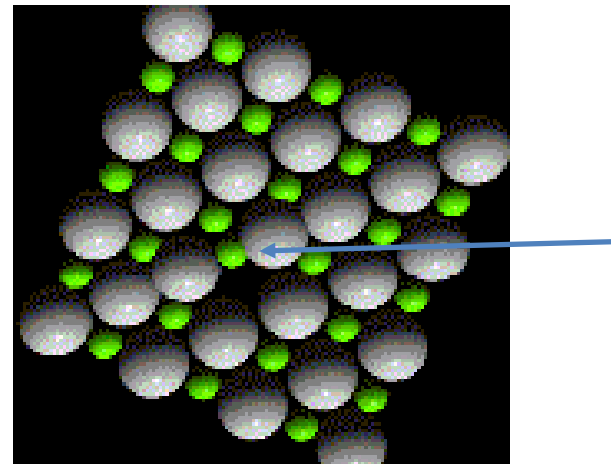
Nos dois casos ocorre uma perturbação do arranjo cristalino, ou seja, distorção da rede.

## Defeito Intersticial de FRENKEL

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



Rede normal

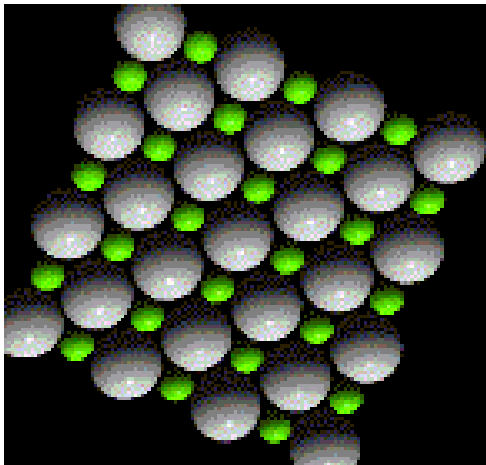


Átomo deslocado de sua posição

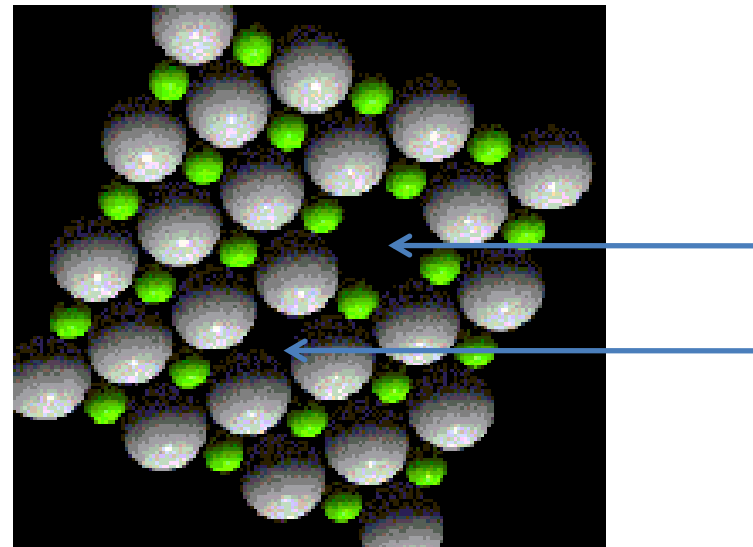


# Defeito Intersticial de Schottky

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:

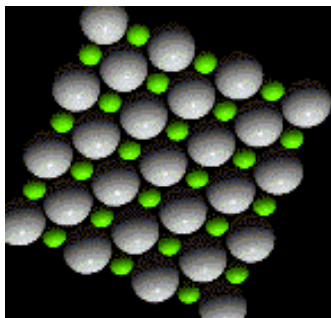
- Temperatura
- Tipo de impureza
- Concentração da impureza

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  $\text{Fe}_\alpha$  (CCC) é de 0,77% C a 727°C.

A solubilidade máxima do C no  $\text{Fe}_\gamma$  (CFC) é de 2,1% C a 912°C.

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

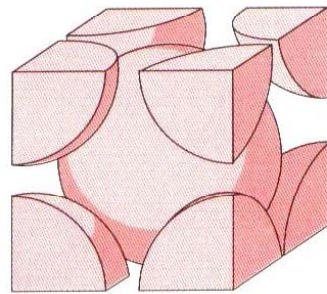
raio atômico do ferro = 0,124 nm = 1,24 angstrons

No Fe o C carbono é um soluto intersticial.

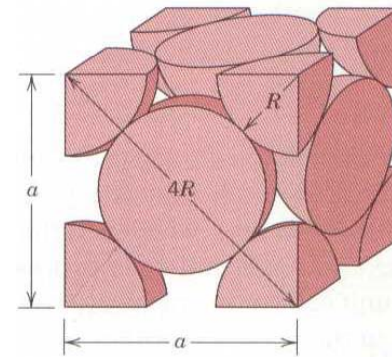
Acima do limite de solubilidade forma-se o composto  $\text{Fe}_3\text{C}$  (carboneto de ferro ou cementita) que é a segunda fase nas ligas Fe-C.

## Solubilidade do Carbono no Ferro

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



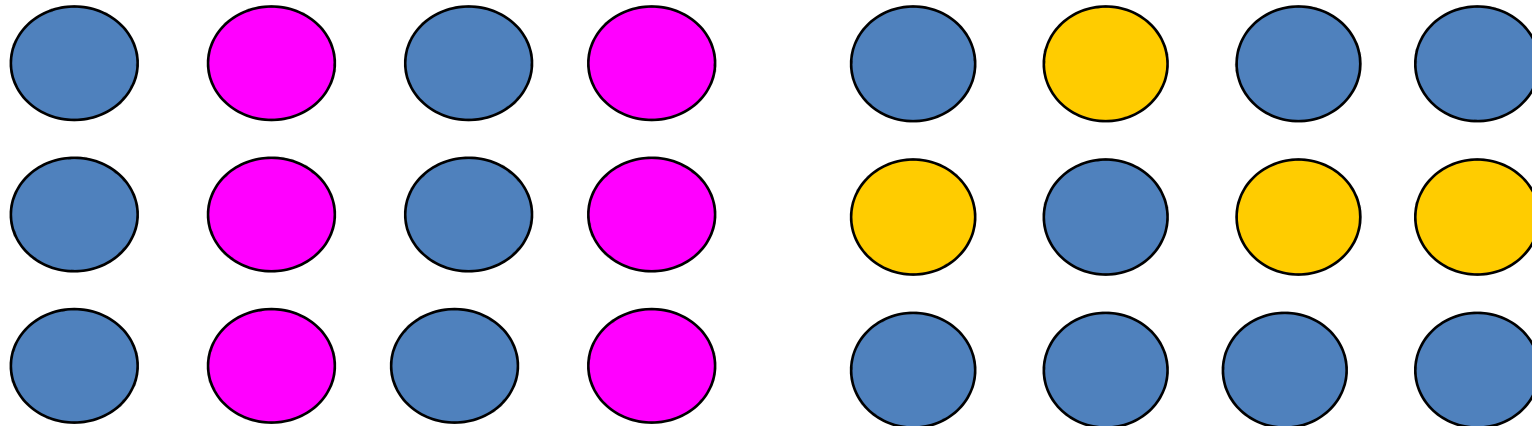
CCC



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.

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

## 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

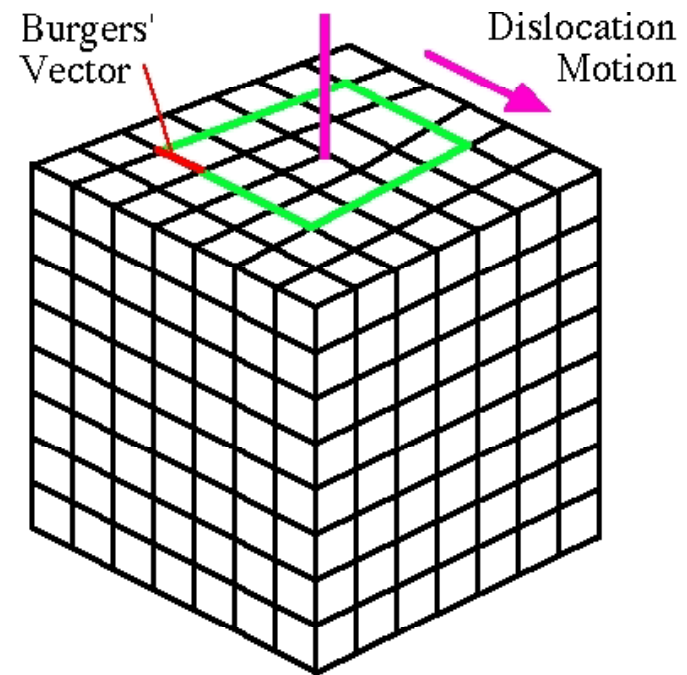
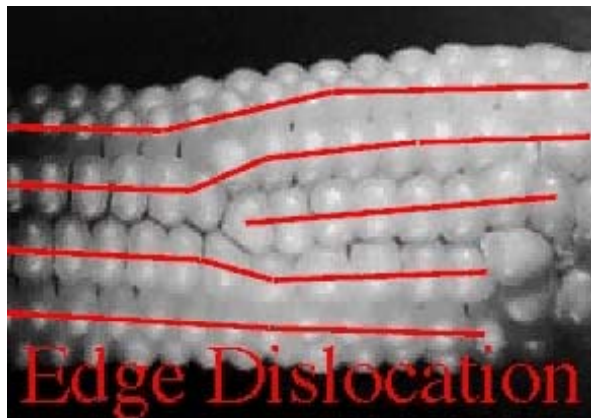
A caracterização das discordâncias pode ser feita pelos vetores de Burger ( $b$ ) e de linha ( $L$ ).

Estes fornecem a magnitude e a direção de distorção da rede

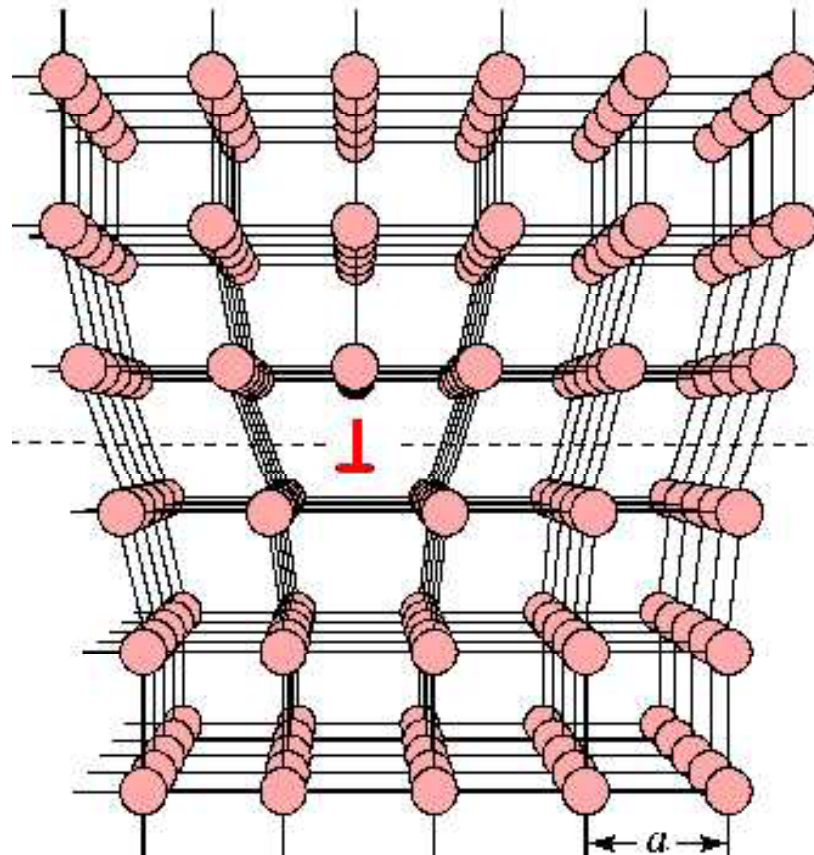
Corresponde à distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância

# Discordância em Aresta ou Cunha

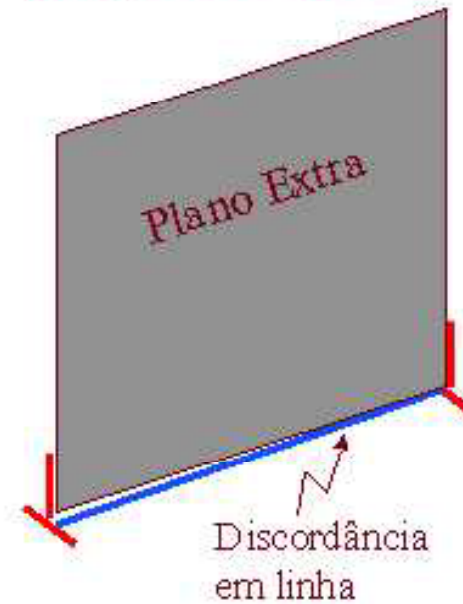
- Envolve um semi-plano extra de átomos.
- O vetor de Burger é perpendicular à direção da linha da discordância.
- Envolve zonas de tração abaixo e de compressão acima da linha do defeito.



# Discordâncias em Aresta



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



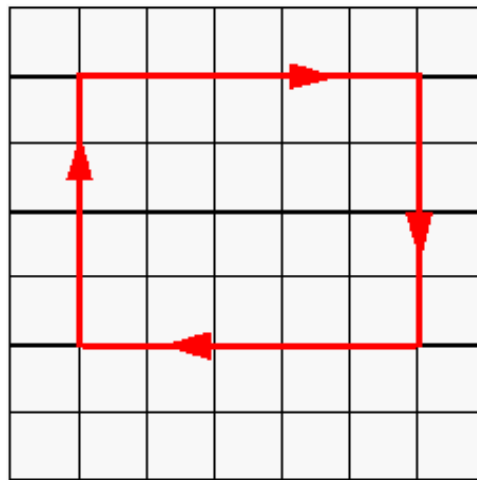


# Discordâncias em Aresta

## O circuito e o vetor de Burgers

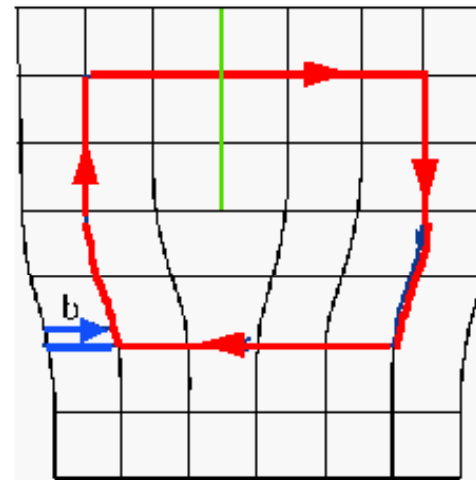
92

Cristal Perfeito



O circuito se fecha.

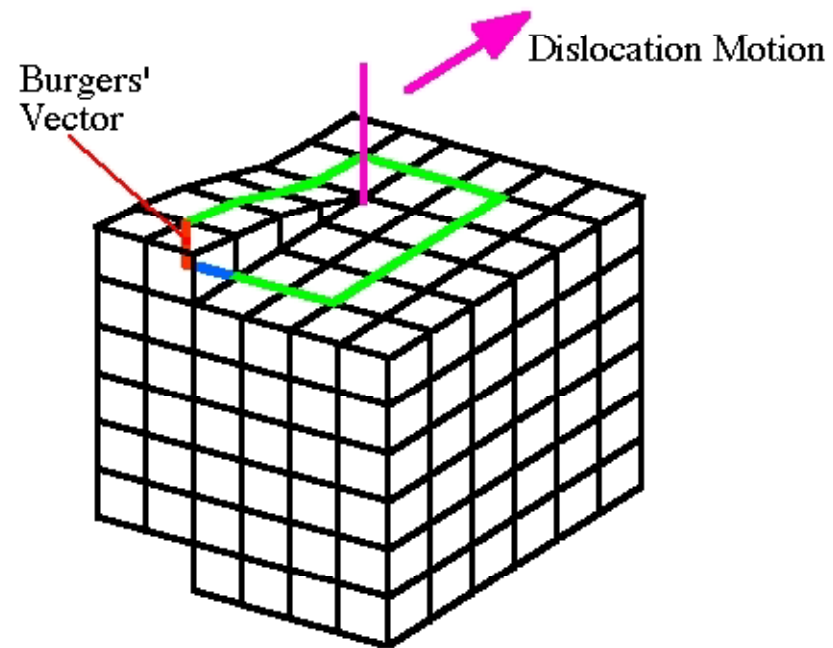
Cristal c/  
discordância em linha



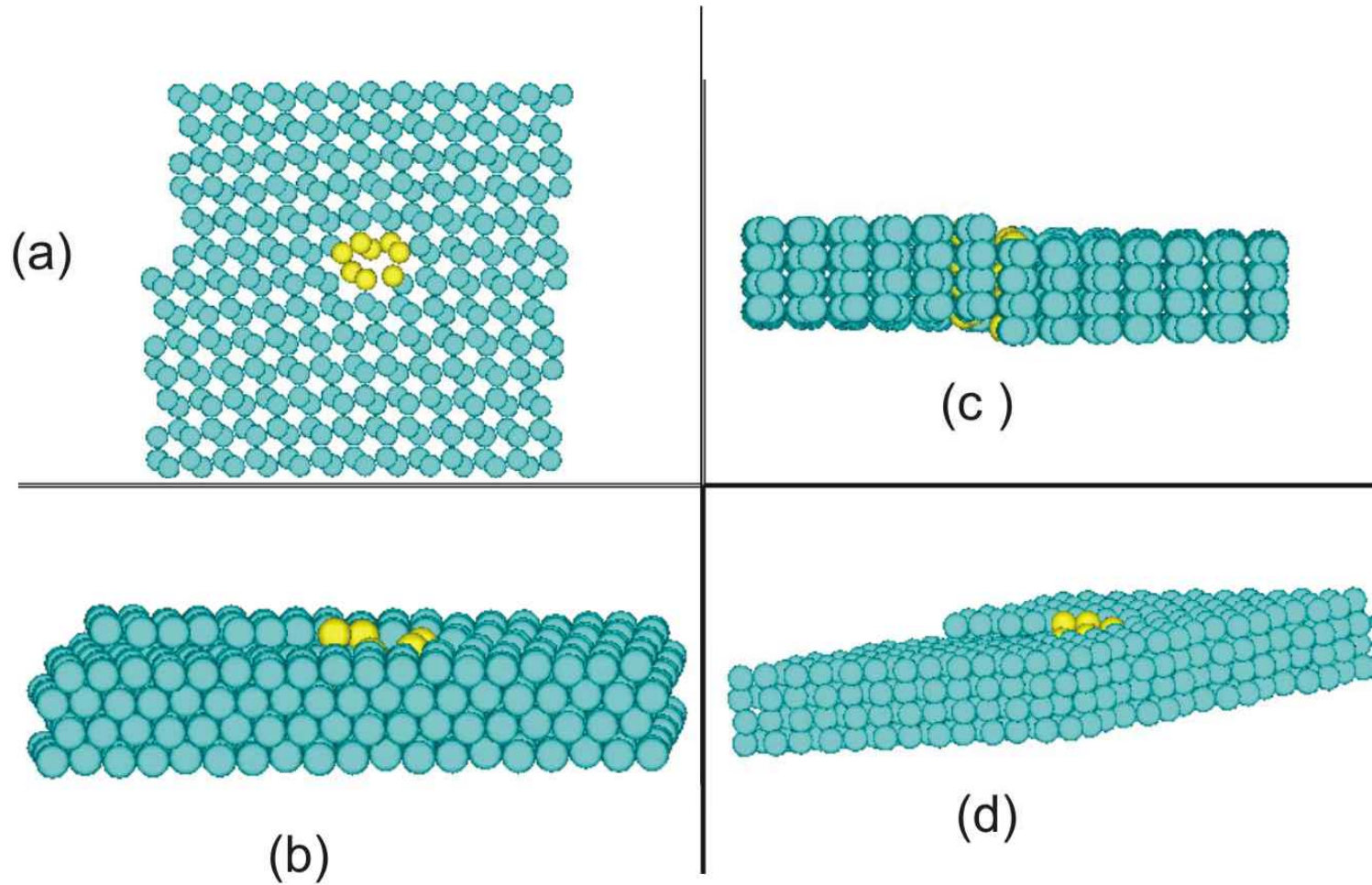
O circuito não se fecha. O vetor necessário para fechar o circuito é o **vetor de Burgers**, **b**, que caracteriza a discordância. Neste caso **b** é *perpendicular* a discordância

# Discordâncias em Espiral

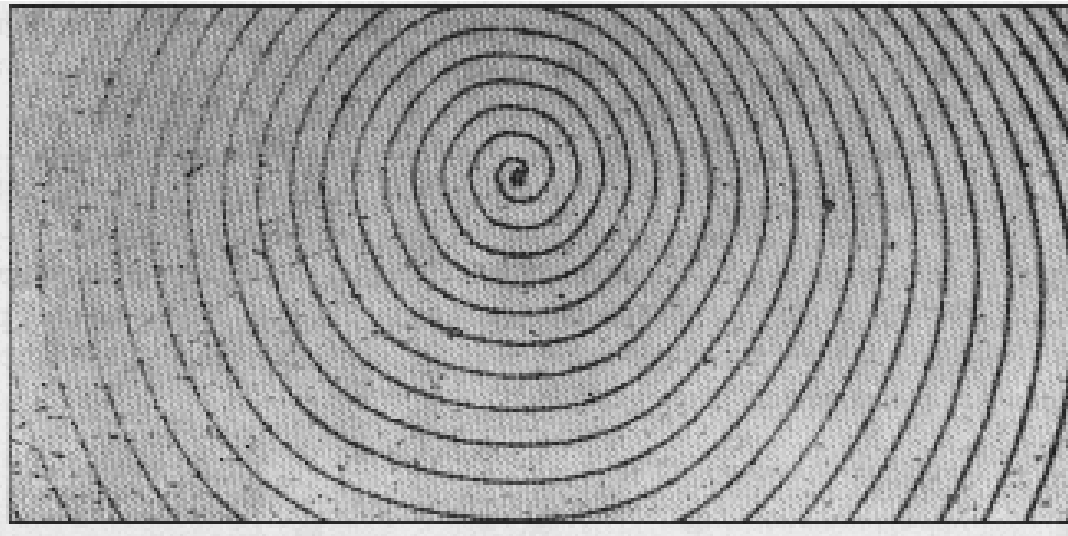
- Produz distorção na rede.
- O vetor de burger é paralelo à direção da linha de discordância



# 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)

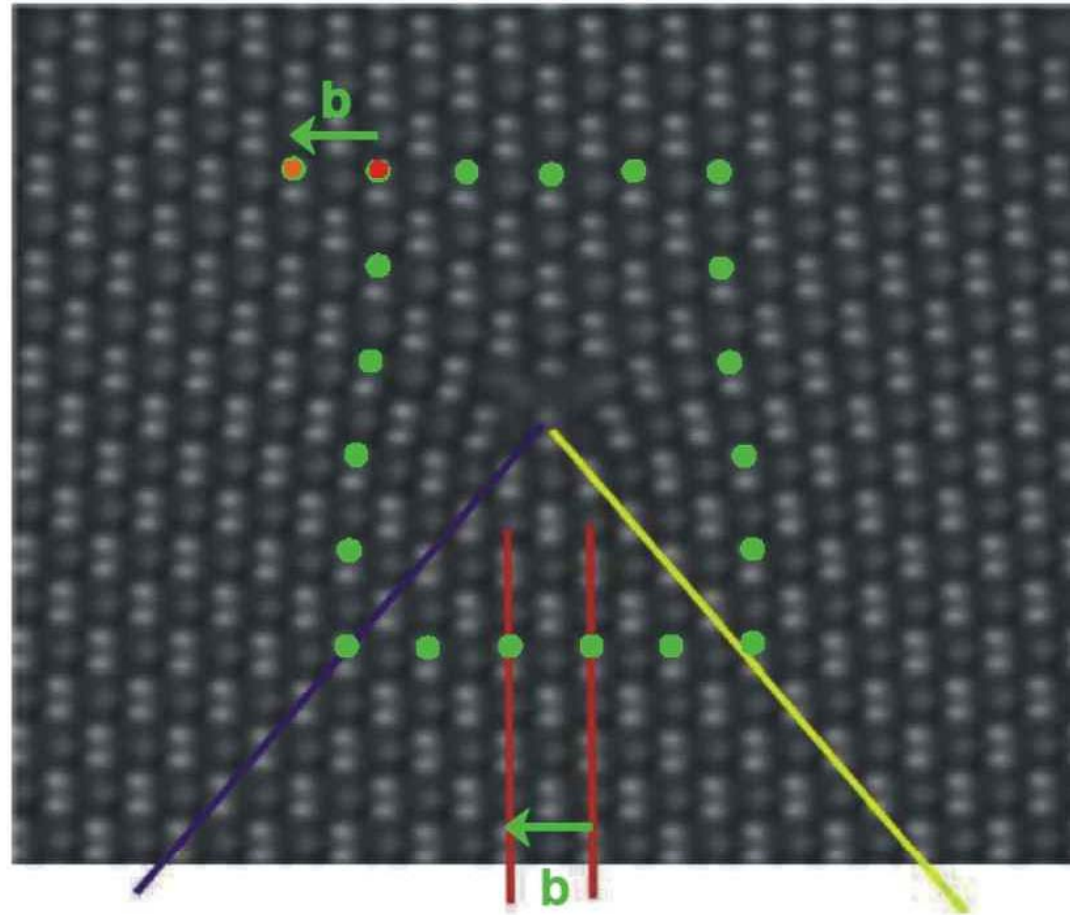
HRMET – High Resolution Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução).

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

## Discordâncias no MET

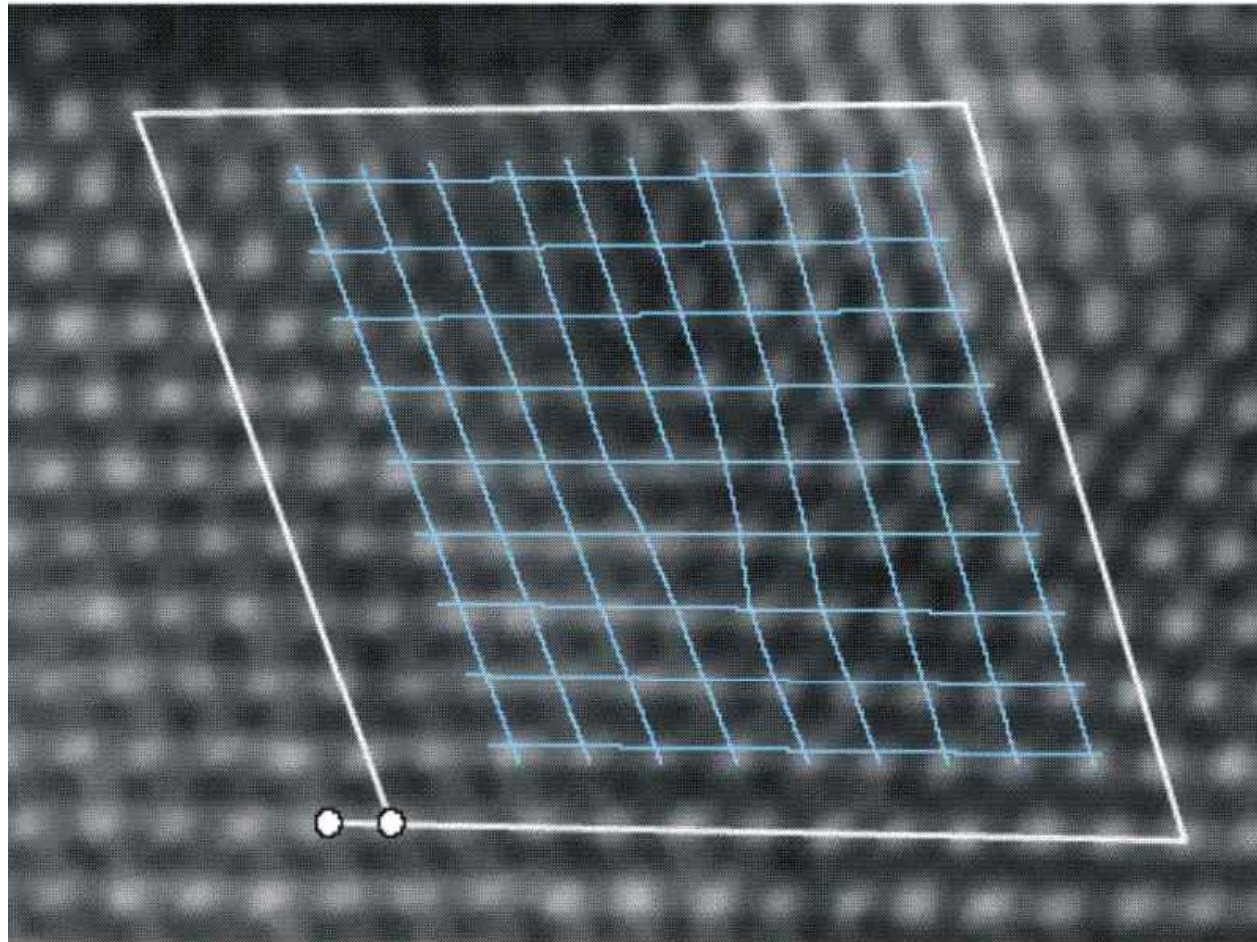


# Discordâncias no HRTEM





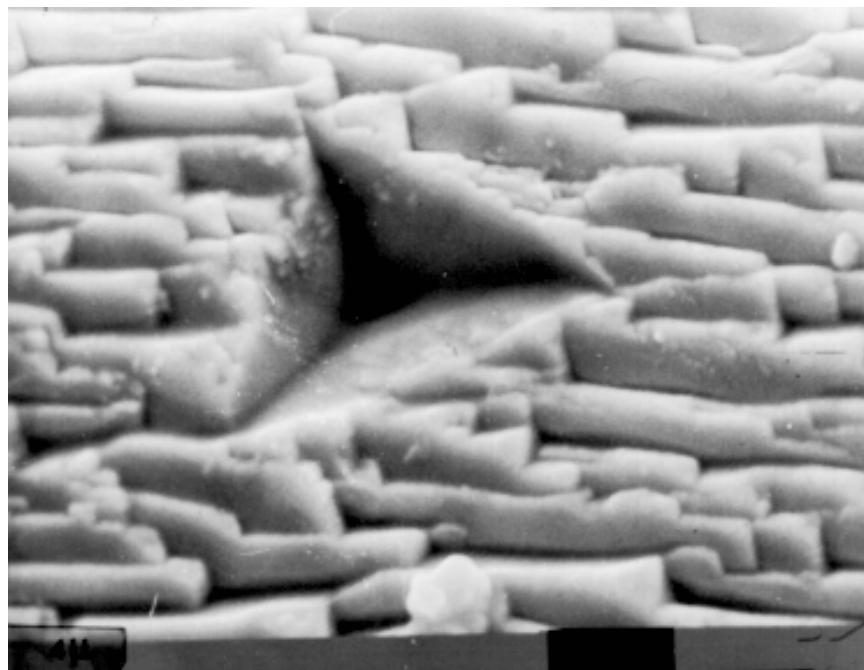
# Discordâncias no HRTEM



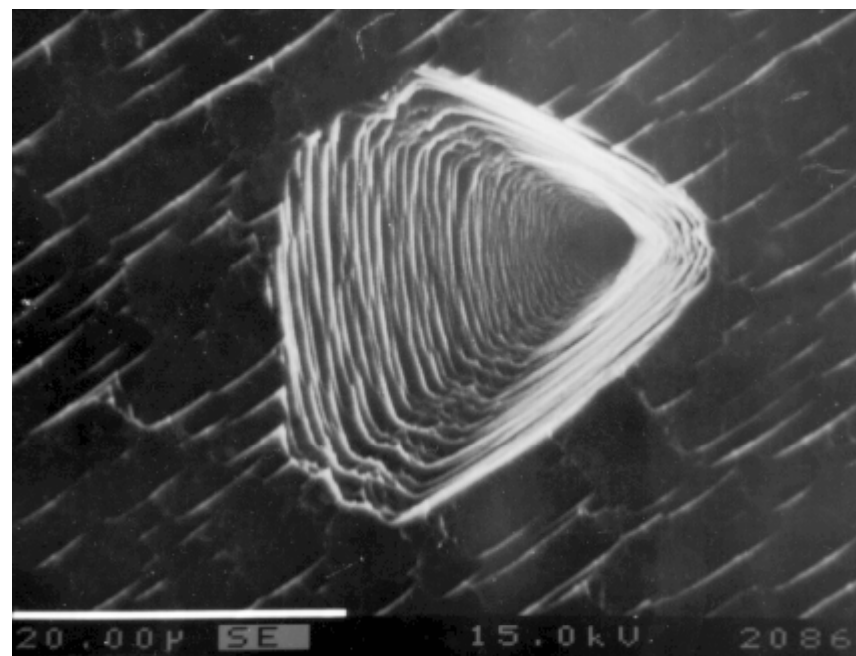


# Discordância Observada no MEV

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

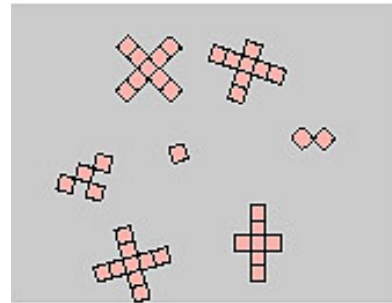
Na superfície os átomos não estão completamente ligados .

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

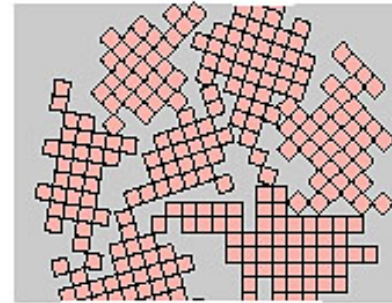
Os materiais tendem a minimizar esta energia.

A energia superficial é expressa em  $\text{erg/cm}^2$  ou  $\text{J/m}^2$ .

# 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



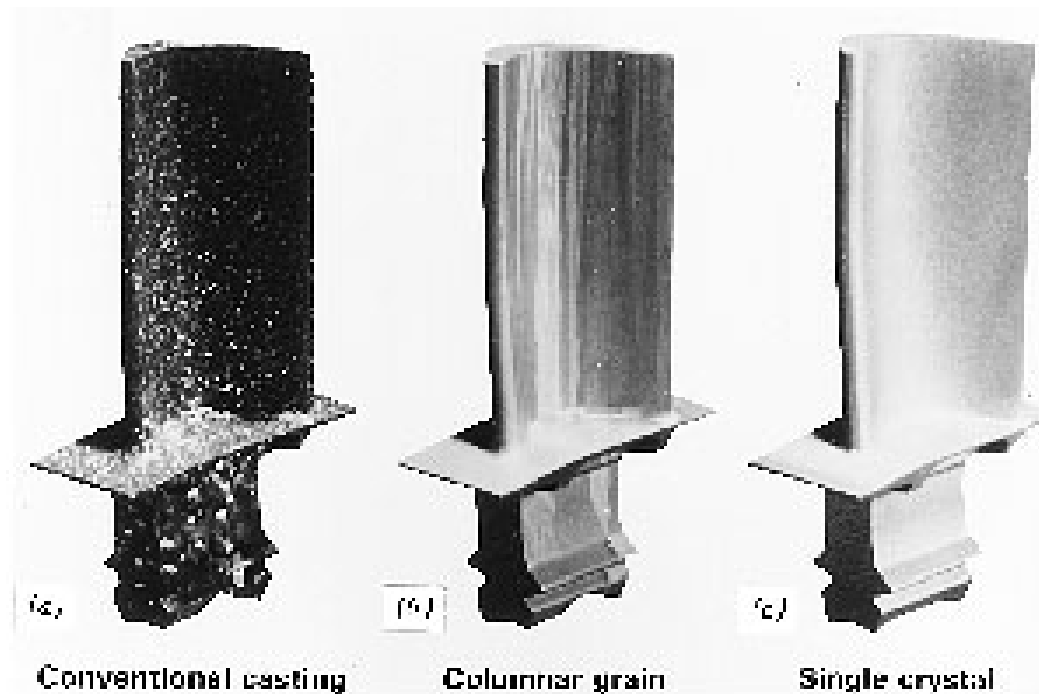
# Exemplo de material policristalino lingote de alumínio



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

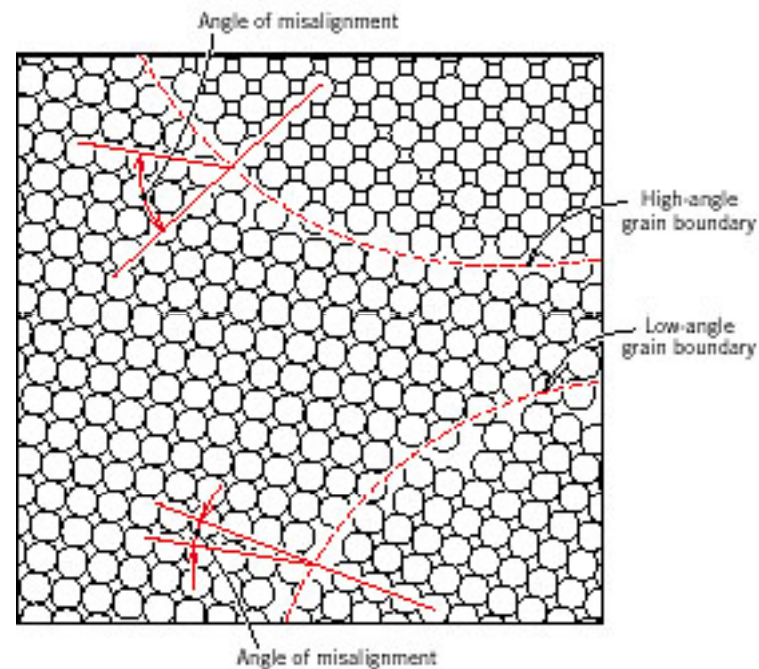
# Considerações Gerais Sobre Contornos de Grão

- 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.

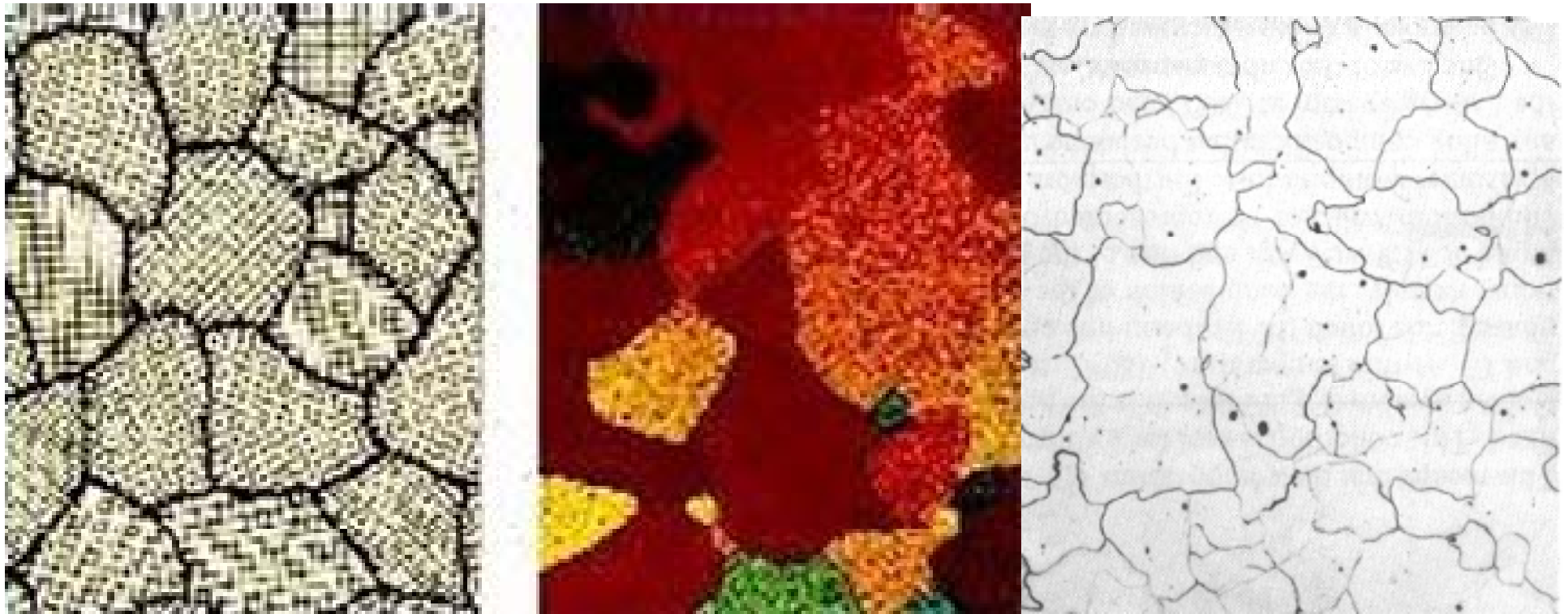
# Observação dos grãos e contornos de grão

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



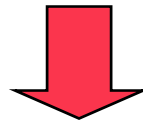
*O contorno geralmente é mais reativo*

# 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

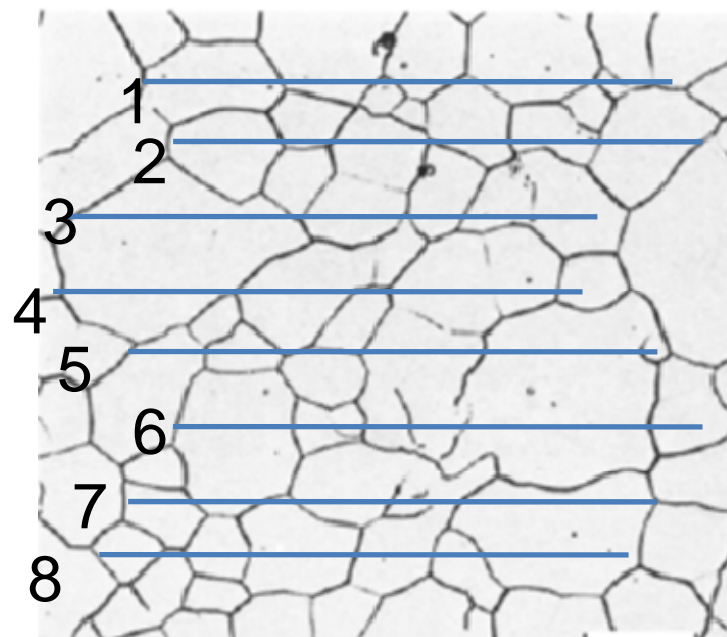
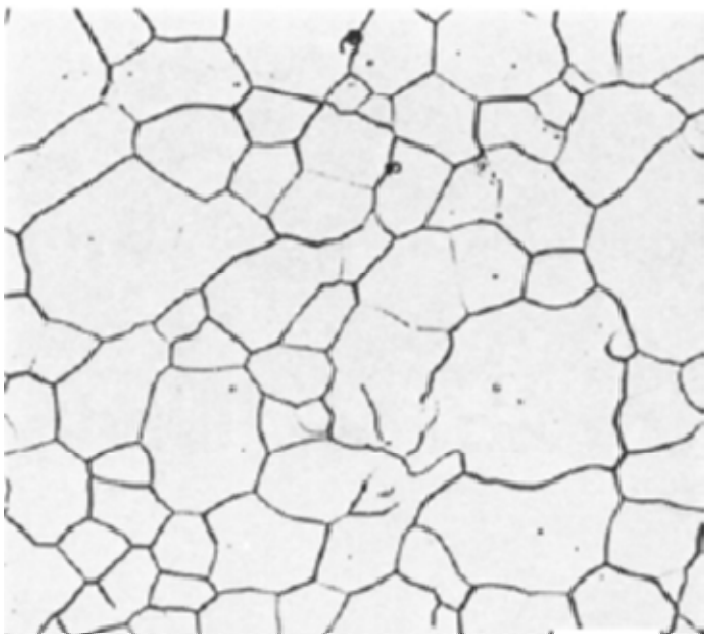
**n**= tamanho de grão

# 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 $\mu$ m)

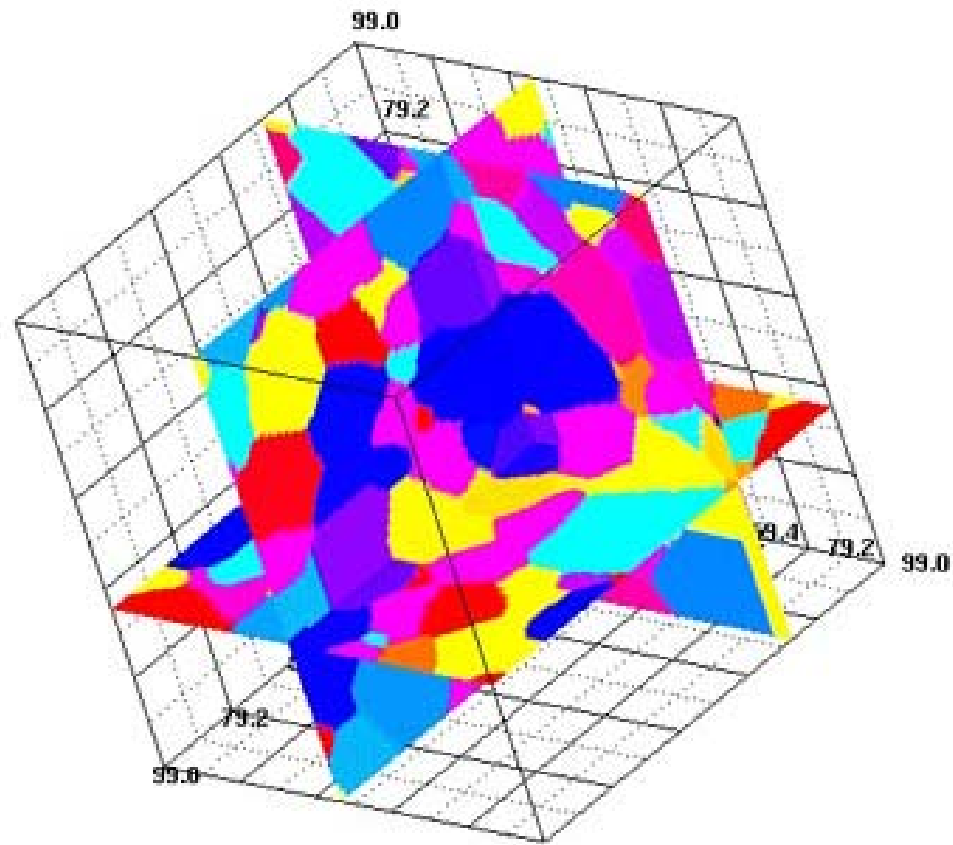


Linha	Número de Grãos
1	6
2	6
3	4
4	3,5
5	5
6	5
7	5
8	7
Soma	41,5
Média	41,5/8= 5,1875

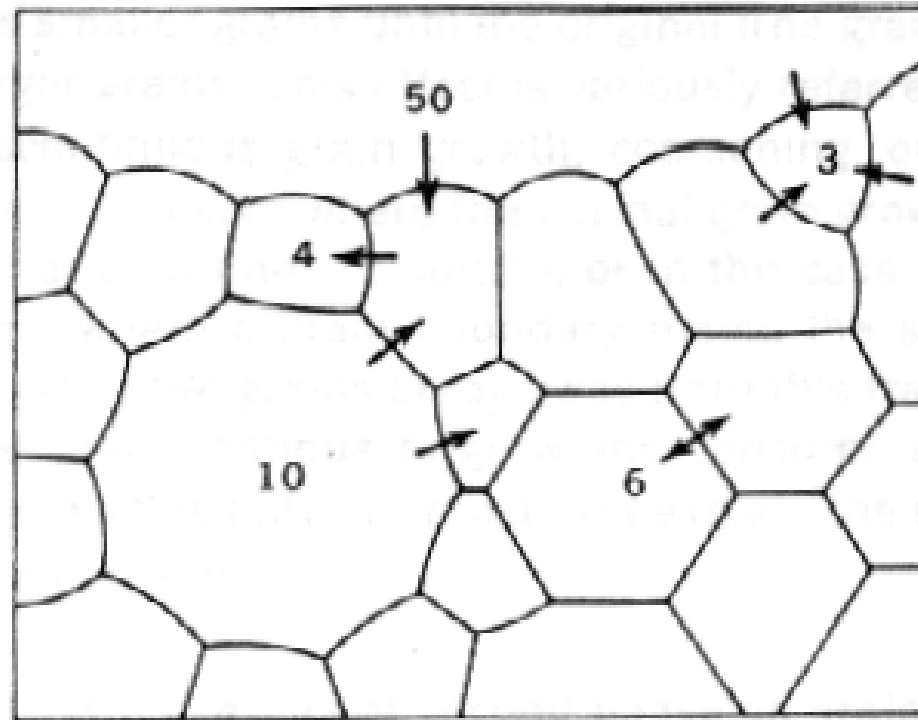
Tamanho de Grão:

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

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



# Crescimento de Grão

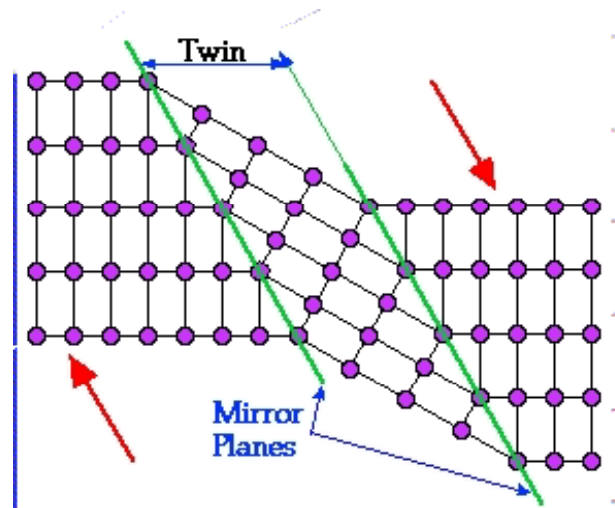


O tamanho de grão aumenta com o tempo de exposição a uma dada temperatura. Sendo que:  $TG = f(T^4, t^2)$ .

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)

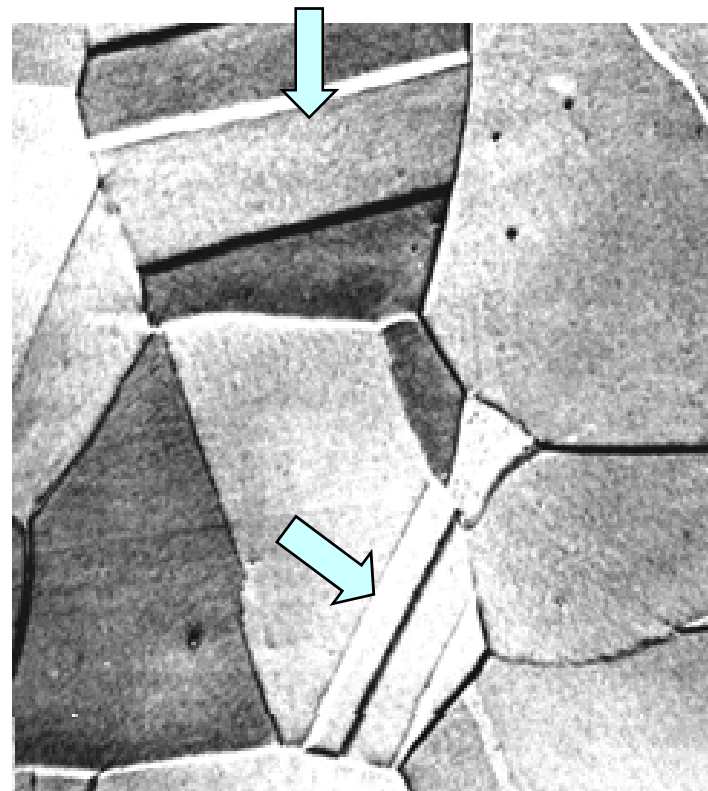
- É um tipo especial de contorno de grão
- Os átomos de um lado do contorno são imagens especulares dos átomos do outro lado do contorno
- A macla ocorre num plano definido e numa direção específica, dependendo da estrutura cristalina



# 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

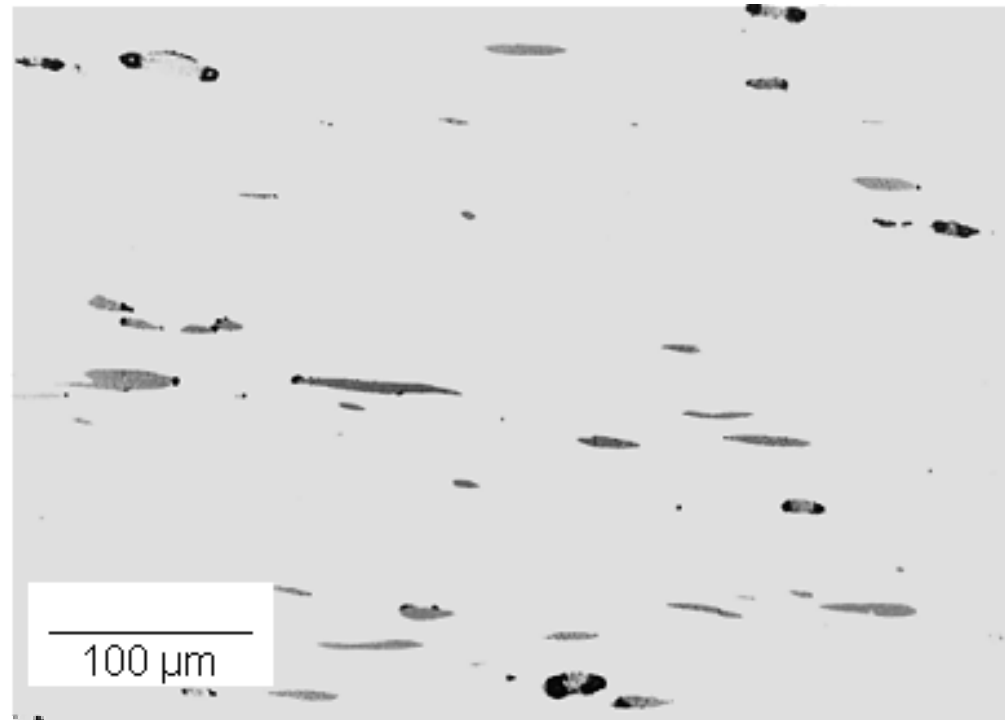
**Inclusões** – decorrente da presença de impurezas “estranhas”.

**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 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) em cobre de alta pureza (99,26%) laminado a frio e recozido a  $800^\circ\text{C}$ .

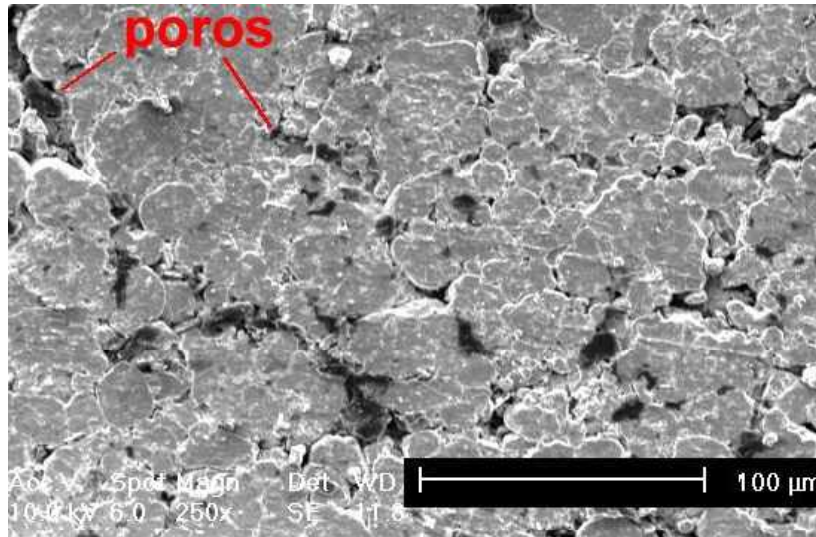
# Inclusões



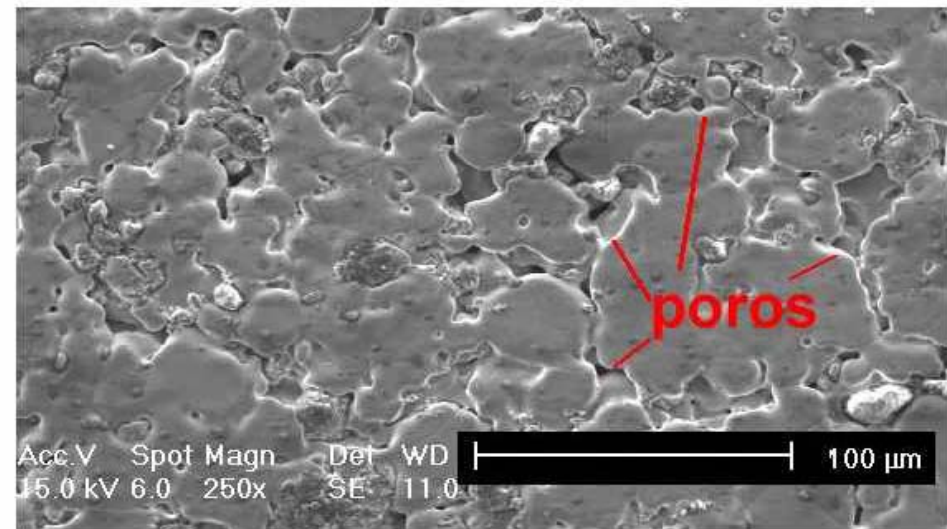
Sulfetos de manganês (MnS) em aço rápido.

# 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.

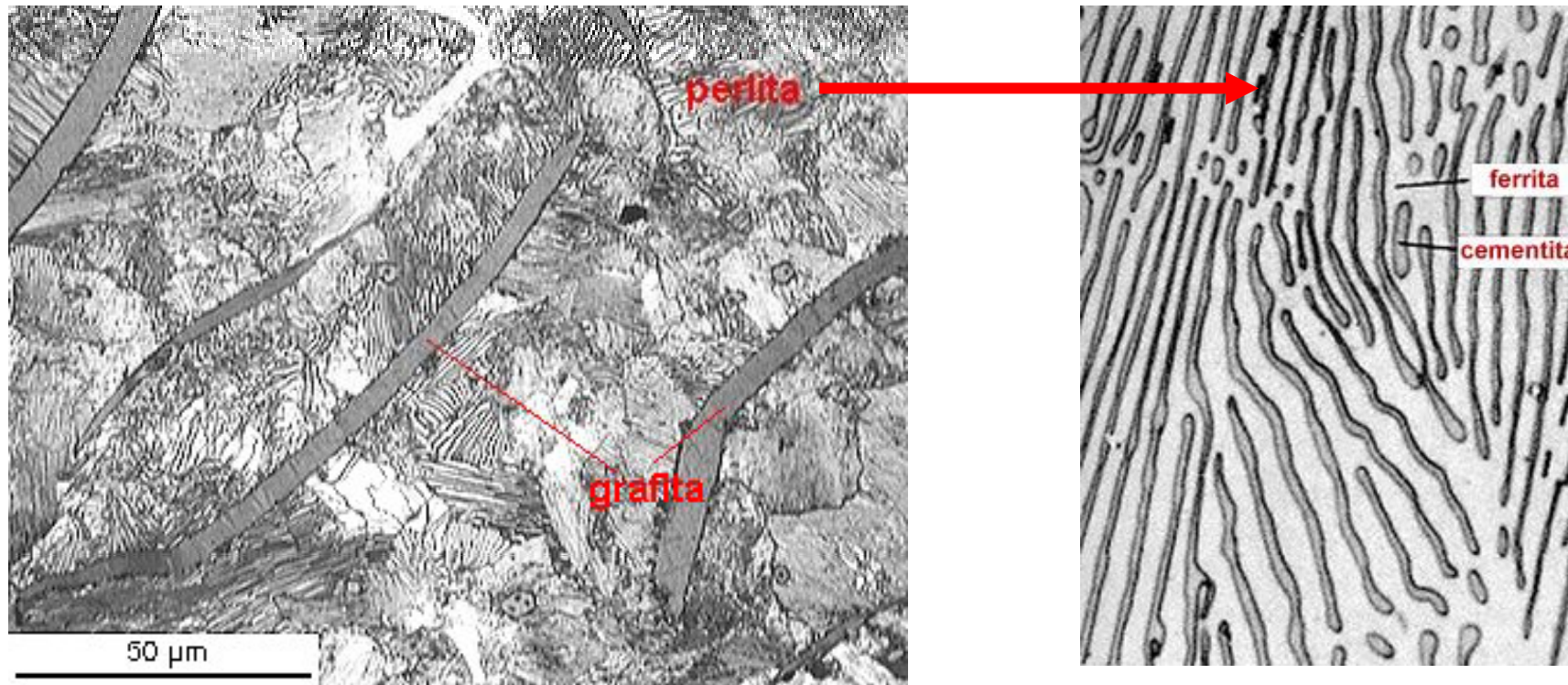


Compactado de pó de ferro, compactação uniaxial em matriz de duplo efeito, a 550MPa.



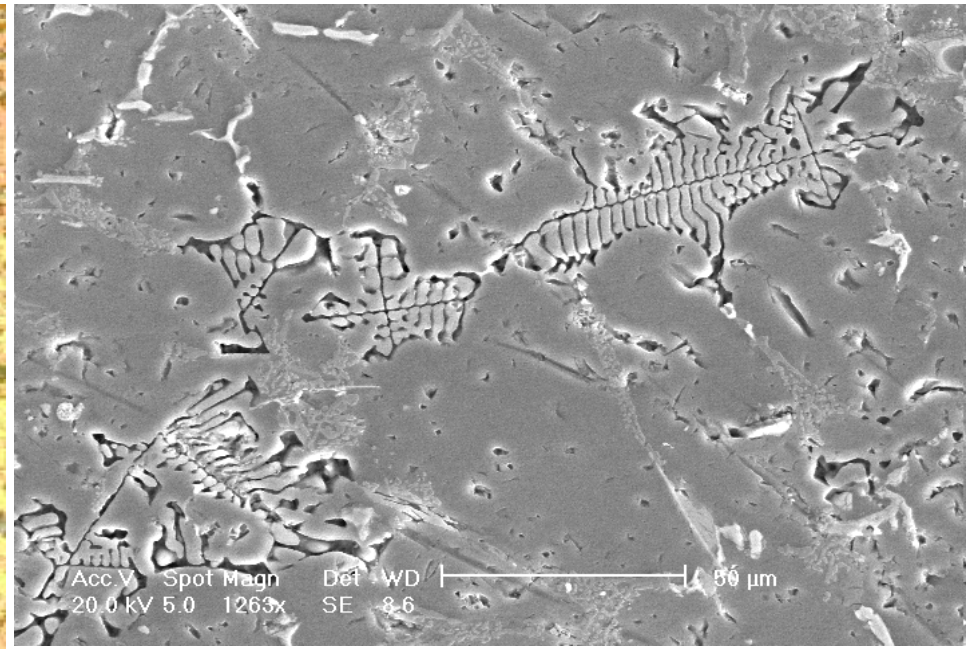
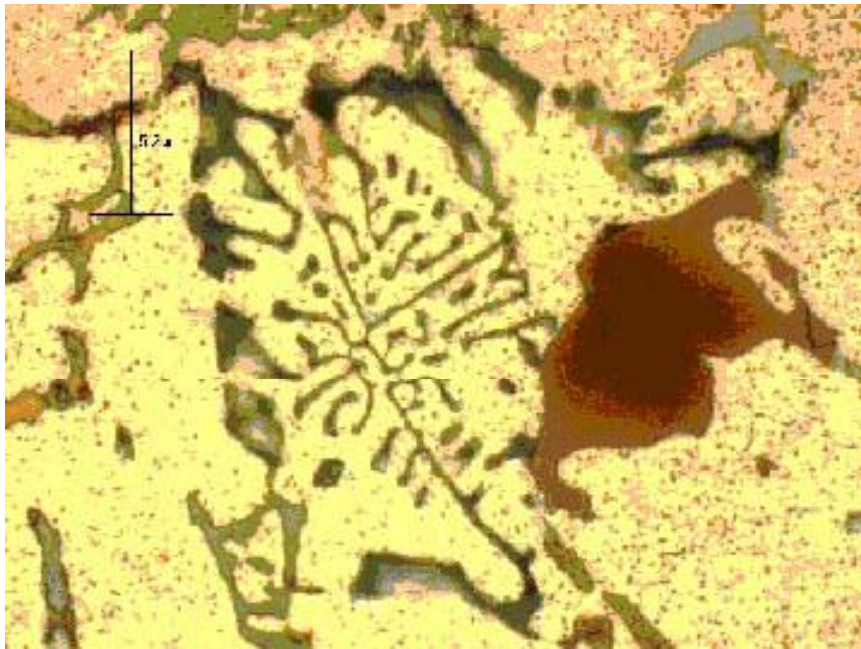
Compactado de pó de ferro após sinterização a 1150°C, por 120min em atmosfera de hidrogênio

## Exemplos de partículas de segunda fase

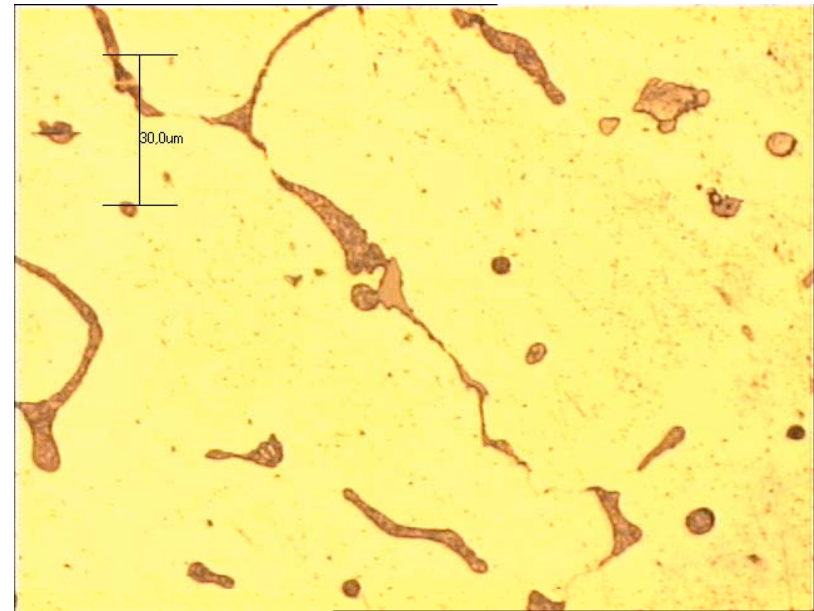
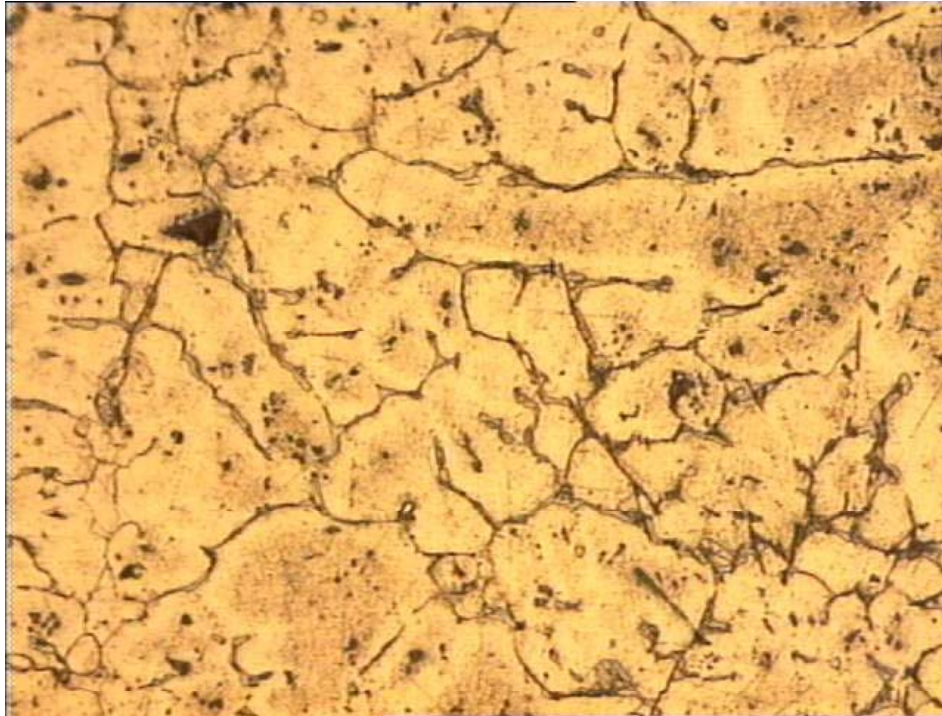


A microestrutura é composta por veios de grafita sobre uma matriz perlítica. Cada grão de perlita, por sua vez, é constituído por lamelas alternadas de duas fases: ferrita (ou ferro alfa) e cementita (ou carboneto de ferro).





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



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