



# **Imperfeições em Sólidos Metais**

**PG-MEC - TM703**

**Prof Adriano Scheid**

**2010**



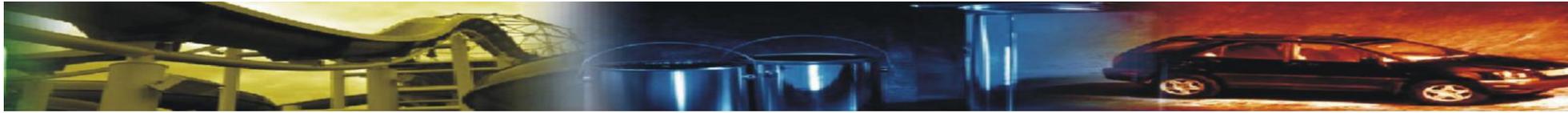
# Imperfeições em Sólidos

## Introdução

Os sólidos contêm inúmeras imperfeições nas estruturas cristalinas e muitas propriedades são alteradas significativamente pela presença dos defeitos.

Os defeitos cristalinos são classificados conforme a sua geometria. Neste capítulo, serão estudados:

- Defeitos Pontuais
- Defeitos Lineares
- Defeitos de Superfície (ou de contorno).



# Imperfeições em Sólidos

## Vazios ou Auto-Intersticiais

O defeito mais simples é o vazio ou posição do reticulado vazio, que ocorre quando existe a falta de um átomo na posição do reticulado.

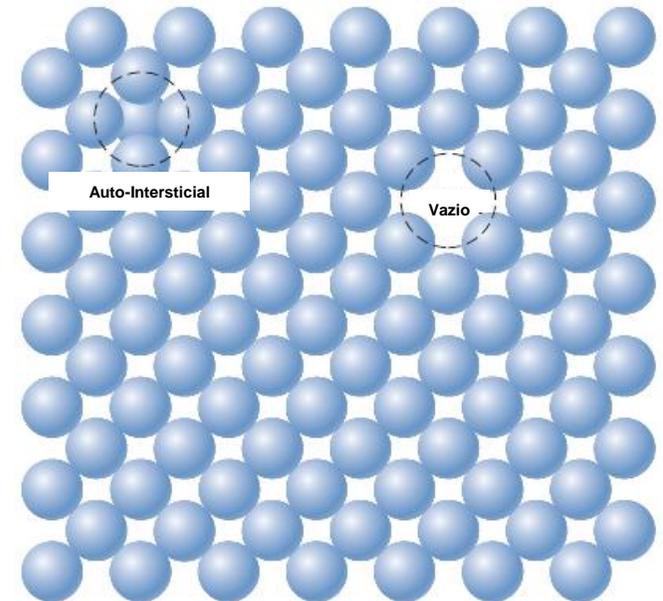
A presença dos vazios eleva a entropia do material. O número de vazios em equilíbrio ( $N_v$ ) depende da temperatura e aumenta com o aumento desta.

$N$  – nº total de posições de átomos

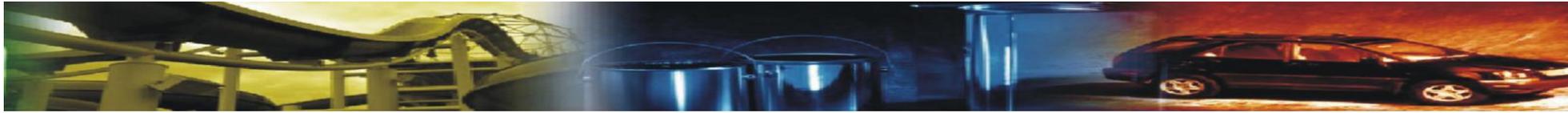
$Q_v$  – Energia para a formação do vazio

$T$  – Temperatura absoluta

$K$  – Constante de Boltzmann



$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$



## Imperfeições em Sólidos

### Vazios ou Auto-Intersticiais

O número de vazios aumenta exponencialmente com a temperatura.

Para metais, logo abaixo da temperatura de fusão, o valor  $N_v/N$  é de  $10^{-4}$ , o que corresponde a um vazio a cada 10000 posições no reticulado.

#### *Auto-Intersticial*

Defeito que ocorre quando um átomo do material é forçado a ocupar um interstício, um pequeno espaço que não está preenchido em condições normais.

O resultado é a geração de um campo de tensão, pois o átomo é maior que o espaço intersticial. Assim, a formação deste tipo de defeito é menos freqüente que os vazios.



## **Imperfeições em Sólidos: Impurezas em Sólidos**

### **Ligas Metálicas**

Um metal puro com 99,9999% apresenta entre  $10^{22}$  a  $10^{23}$  átomos de impureza presentes por  $m^3$  de material.

A maior parte dos metais são ligas, em que as impurezas são adicionadas intencionalmente a fim de conferir propriedades e características específicas ao material.

Na maior parte dos casos, o objetivo de adicionar elementos de liga é aumentar a resistência mecânica e resistência à corrosão.

### **Solução Sólida**

A adição de impurezas a um sólido resulta na formação de soluções sólidas ou uma segunda fase, conforme o elemento adicionado, a concentração do elemento e a temperatura.



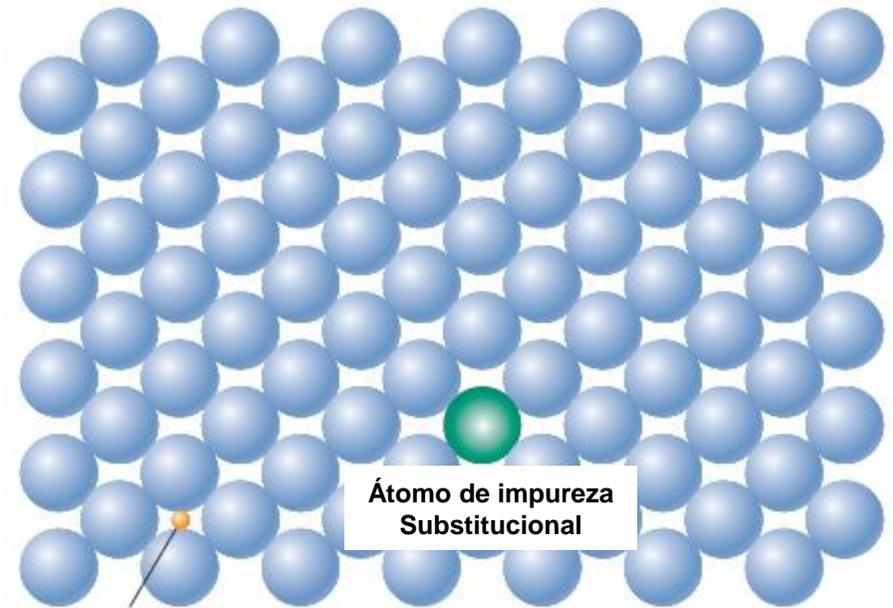
## Imperfeições em Sólidos: Impurezas em Sólidos

### Soluto e Solvente

Para as ligas metálicas, os termos soluto e solvente são usados. O primeiro representa o elemento em menor teor e o segundo diz respeito ao elemento majoritário.

### Soluções Sólidas

Uma solução sólida é formada quando os átomos são adicionados ao material formado pelo elemento majoritário, a estrutura cristalina é mantida e não são formadas novas estruturas.



Átomo de impureza Intersticial

Átomo de impureza Substitucional



## **Imperfeições em Sólidos: Impurezas em Sólidos**

Defeitos pontuais de impurezas são encontradas na forma **Substitucional e Intersticial**. Existem alguns fatores que determinam a formação de **Solução Sólida Substitucional**, conforme segue:

### **- Tamanho Atômico**

Uma quantidade apreciável de elementos pode ser adicionado desde que a razão de diâmetros atômicos não ultrapasse  $\pm 15\%$ . Quando a diferença é superada, criam-se distorções na estrutura cristalina e uma nova fase é formada.

### **- Estrutura Cristalina**

Para maior solubilidade, as estruturas cristalinas dos dois metais devem ser as mesmas.



## **Imperfeições em Sólidos: Impurezas em Sólidos**

### **- Eletronegatividade**

Quando dois tipos de átomos são misturados, quanto mais para os extremos da tabela periódica estiverem os elementos (maior a eletropositividade de um e eletronegatividade do outro), maior a tendência à formação de Intermetálicos ao invés de solução sólida substitucional.

### **- Valência**

Átomos de um solvente apresentam maior tendência em dissolver um soluto que apresente maior valência.

Exemplo: Na solução sólida substitucional de Cobre em Níquel, a solubilidade é total, com raios atômicos de 0,128 e 0,125nm, ambos com estrutura cristalina Cúbica de Faces Centradas, eletronegatividades de 1,9 e 1,8, com valências +1 (podendo ser +2) para o Cobre e +2 para o Níquel.



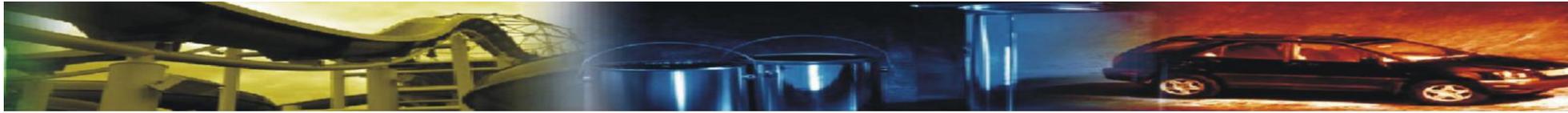
## **Imperfeições em Sólidos: Impurezas em Sólidos**

### **Solução Sólida Intersticial**

Neste tipo de solução, os átomos de soluto ocupam os espaços vazios que existem entre os átomos de solvente. Uma vez que os metais apresentam elevados fatores de empacotamento atômico, o tamanho dos interstícios é pequeno, podendo alojar elementos de pequeno tamanho, muito menores que os átomos de solvente.

- A solubilidade intersticial é geralmente menor que 10%.
- Os átomos destes elementos pequenos são maiores que os espaços intersticiais, resultando em distorção no reticulado cristalino.

Exemplo: Solução sólida de Carbono em Ferro, cujos raios atômicos são 0,071 e 0,124nm, com limite de solubilidade máxima de 2% em peso.

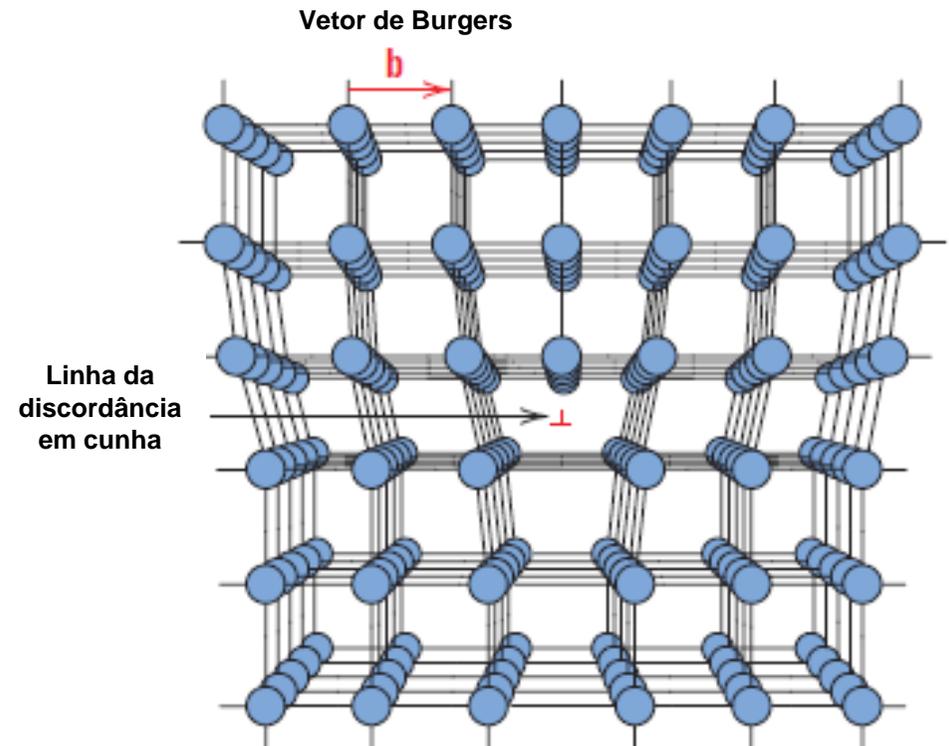


# Imperfeições em Sólidos

## Defeitos Lineares - Discordâncias

Uma discordância é um defeito linear unidimensional, ao longo do qual os átomos estão desalinhados. Esta é chamada discordância em linha ou em cunha e é como um plano extra de átomos.

Os átomos estão distorcidos ao redor do defeito e esta distorção é reduzida à medida que se afasta da mesma.

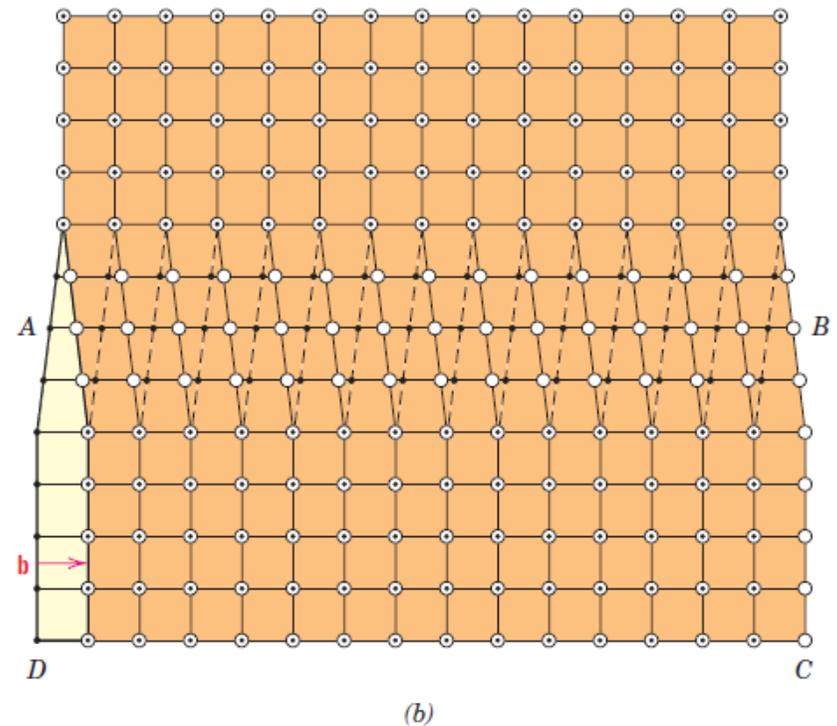
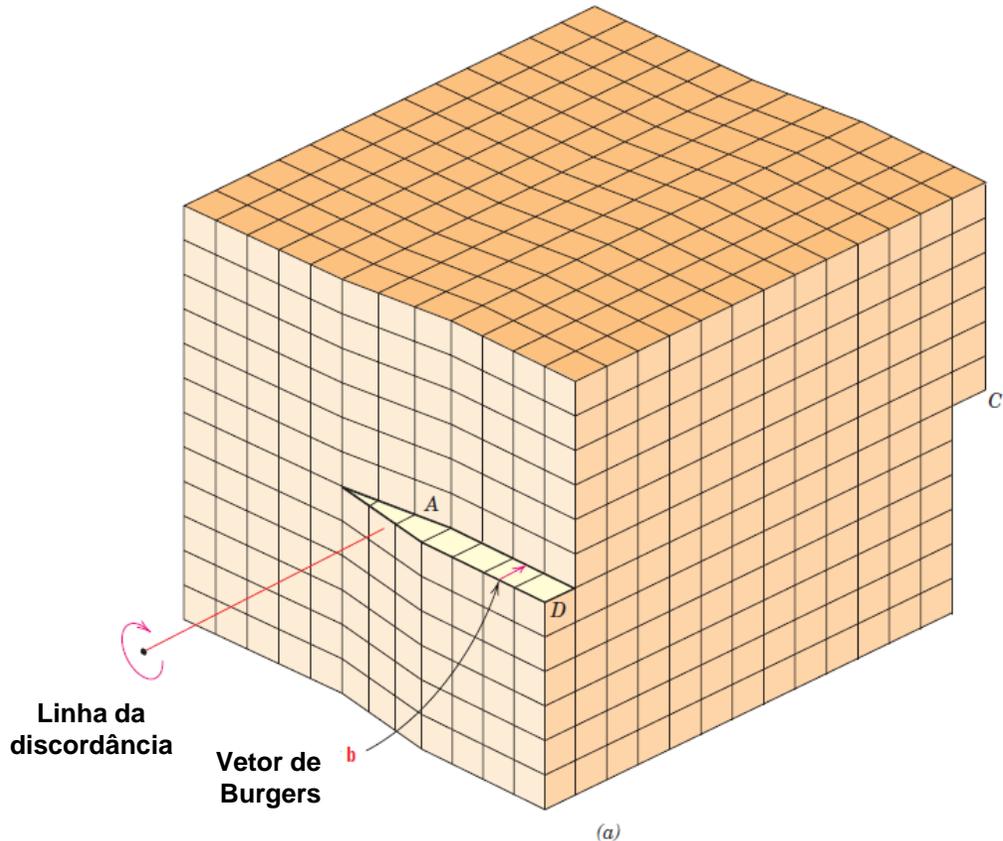




# Imperfeições em Sólidos

## Defeitos Lineares - Discordâncias

Um outro tipo de discordância, chamada discordância helicoidal, pode ser gerada pela aplicação de tensões de cisalhamento.





# Imperfeições em Sólidos

## Defeitos Lineares - Discordâncias

### Vetor de Burgers

A magnitude e direção associada à distorção do reticulado causada por uma discordância pode ser expressa em termos do vetor de Burgers, representado pela letra  $b$ .

Discordâncias observadas em uma liga de Titânio a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

As discordâncias surgem a partir de processos de solidificação, deformação plástica e tensões térmicas resultantes de rápido resfriamento.





# Imperfeições em Sólidos

## Defeitos Interfaciais

Os defeitos interfaciais são contornos que apresentam duas dimensões e normalmente separam regiões dentro do material que apresentam diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas.

Estas imperfeições incluem: a superfície externa, os contornos de grão, os contornos de macla, defeitos de empilhamento, e contornos de fases.

## Superfícies Externas

Os átomos da superfície externa estão ligados a um número menor de vizinhos mais próximos quando comparados aos átomos do interior do material. Estes átomos apresentam energia mais elevada, relacionada à energia das ligações não regulares.



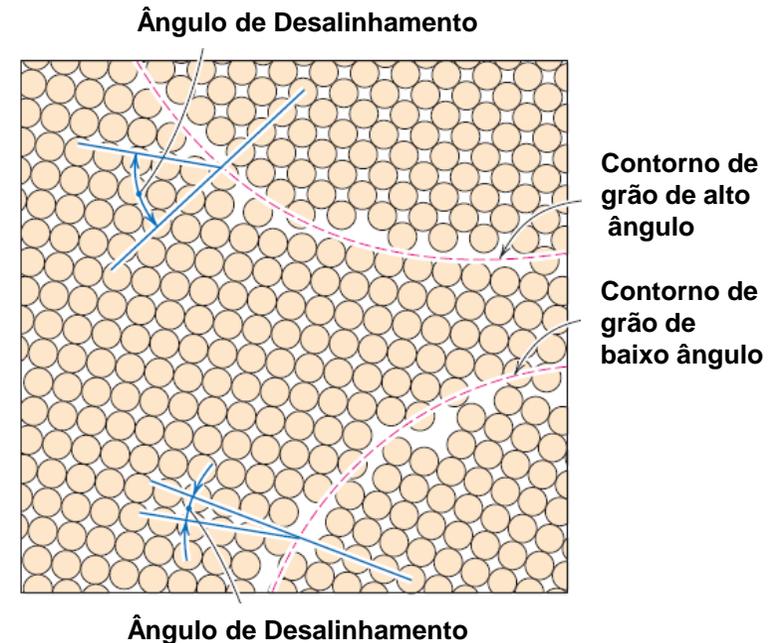
## Imperfeições em Sólidos:

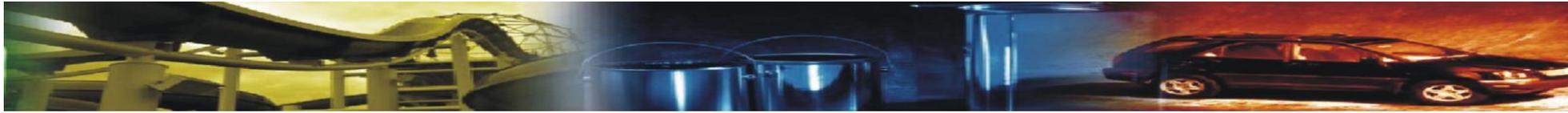
### Superfícies Externas

Os materiais tendem a minimizar esta energia pela redução da área superficial. Um bom exemplo ocorre nos líquidos, que assumem formas de mínima área superficial. Um exemplo disto são as gotas de água, que assume a forma esférica. Uma limitação ocorre para os materiais sólidos, haja visto a rigidez mecânica.

### Contornos de Grão

Outro exemplo de defeito de superfície são os contornos de grão. Nesta região, existe uma largura equivalente a alguns espaçamentos atômicos e apresenta um desencontro devido à diferente orientação cristalina.





## Imperfeições em Sólidos:

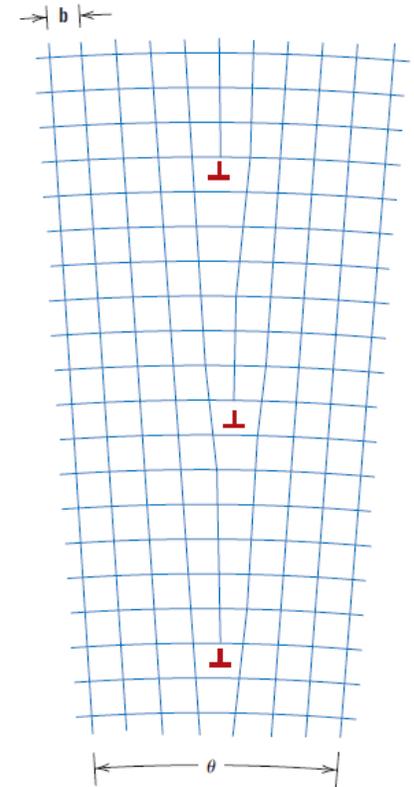
### Contornos de Grão

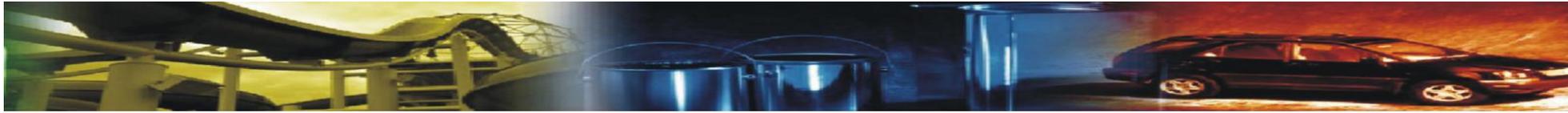
O grau de desalinhamento pode variar, conforme segue:

- Contorno de grão de baixo ângulo, ocorre quando a diferença de orientação é pequena. Podem ser considerados como arranjos de discordâncias e são chamados contornos inclinados cujo ângulo de desalinhamento é indicado na figura como  $\theta$ .

Quando o ângulo de desalinhamento é maior, chamamos este de contorno de alto ângulo.

A energia dos contornos é função do ângulo formado de desalinhamento e apresenta maiores valores para os contornos de alto ângulo.





## **Imperfeições em Sólidos:**

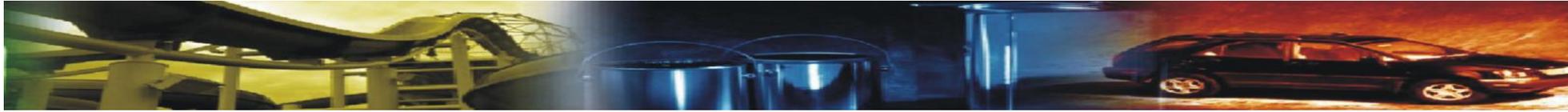
### **Contornos de Grão**

A energia dos contornos é mais elevada em função das ligações mais irregulares formadas, podendo ser comparada de forma similar à energia da superfície externa.

Em elevadas temperaturas, os contornos tendem a migrar, promovendo o crescimento dos grãos, como resultado da minimização da energia total de contorno de grão do material.

Os átomos de impureza são segregadas ao longo dos contornos dos grãos, devido à energia mais elevada.

Apesar da desordem e falta de regularidade dos contornos, um material policristalino é muito resistente e apresenta forças de coesão dentro e através dos contornos de grão.



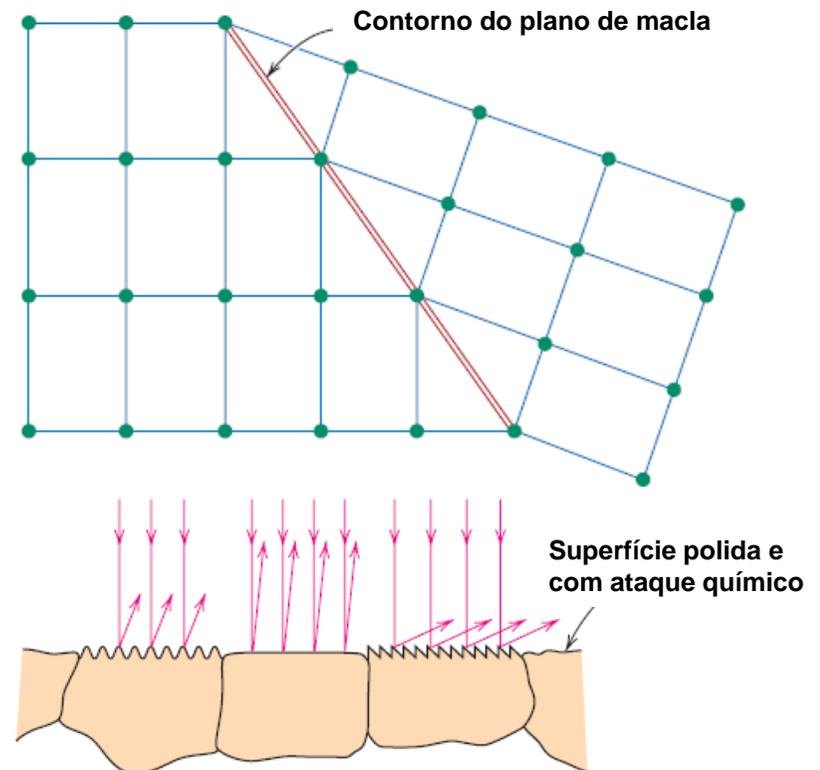
## Imperfeições em Sólidos:

### Contornos de Macla

Os contornos de macla são um tipo especial de contorno de grão, em que existe uma simetria específica de espelho no reticulado.

A macla surge a partir da aplicação de deformação por forças cisalhantes (HCP e CCC) e também por tratamento térmico seguido de deformação (CFC).

A macla ocorre em planos definidos da estrutura cristalina e em direções específicas.





## **Imperfeições em Sólidos:**

### **Outros Defeitos de Interface**

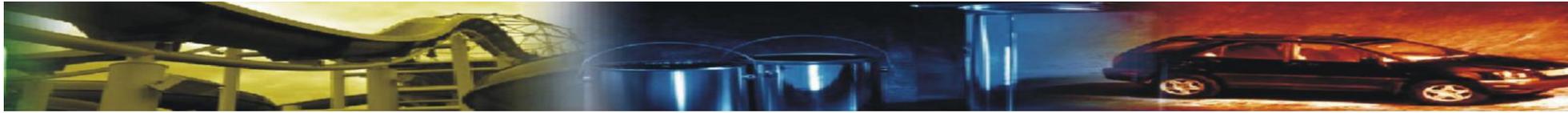
Outros defeitos de interface são os defeitos de empilhamento e contornos de fase.

Os defeitos de empilhamento ocorrem em metais quando há falha no empilhamento de planos compactos.

Os contornos de fase existem em materiais multifásicos e resultam da interface entre fases com propriedades físicas e químicas diferentes.

### **Defeitos de Volume**

Estes defeitos são maiores em relação aos anteriormente discutidos. Entre eles estão os poros, trincas, inclusões.



## Imperfeições em Sólidos:

### Vibrações Atômicas

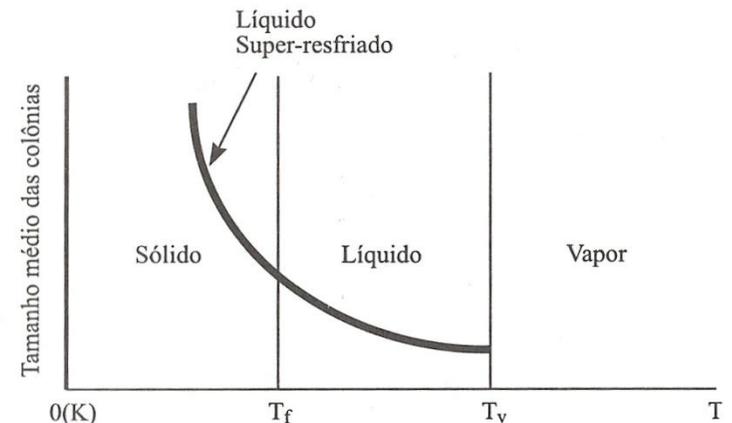
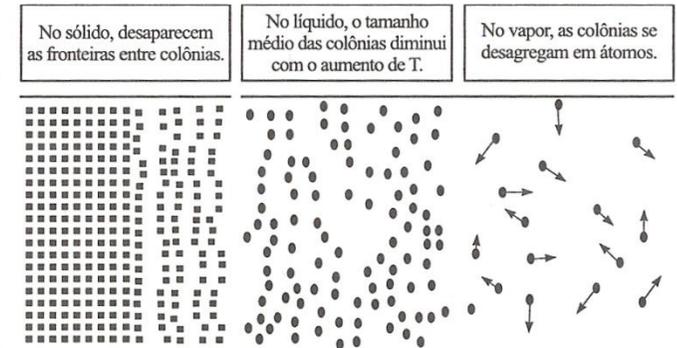
As vibrações atômicas em sólidos podem ser pensadas como imperfeições cristalinas.

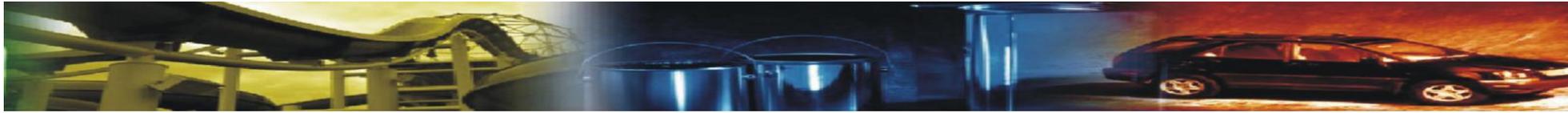
É importante destacar a relação entre:

### Temperatura x Defeitos Cristalinos

Para Vazios:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$





## Exercício - Aula dia 06/10/2010

Preparar apresentação para seminário (15') sobre os seguintes itens:

- a- Mecanismos de Crescimento de Grão
- b- Mecanismos de formação de Macla



# **Imperfeições em Sólidos**

## **Cerâmicas**

**PG-MEC - TM703**

**Prof Adriano Scheid**

**2010**



# Imperfeições em Sólidos

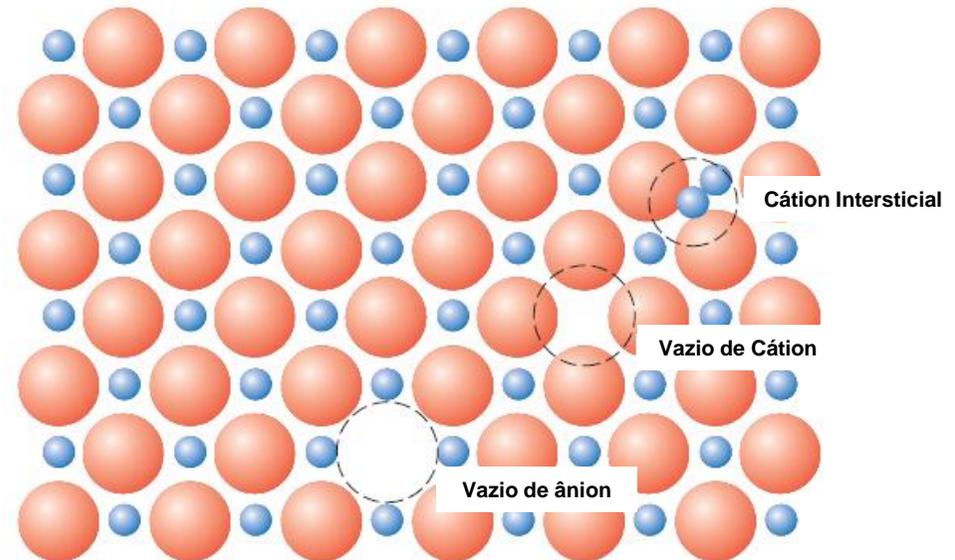
## Defeitos Pontuais

Assim como nos metais, vazios e intersticiais podem existir, entretanto, como nas Cerâmicas contém pelo menos dois tipos de íons, defeitos de cada tipo de íon são possíveis.

Exemplo:

Para o NaCl, vazios e intersticiais de cada um dos elementos (Na e Cl) pode ocorrer.

Existe baixa probabilidade de ocorrer intersticiais de ânions, uma vez que estes são grandes e tensões de distorção são geradas.





# **Imperfeições em Sólidos**

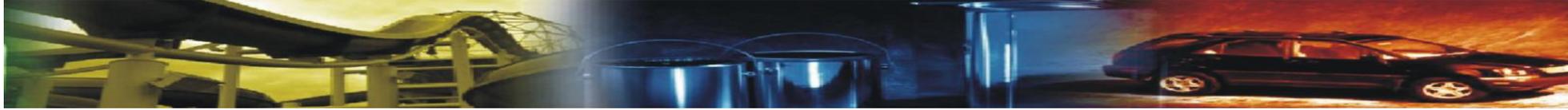
## **Defeitos da Estrutura**

A expressão Defeitos da Estrutura é usada para designar os tipos e concentrações dos defeitos atômicos nas Cerâmicas.

## **Eletroneutralidade**

Uma vez que os átomos são considerados como íons carregados, quando existem defeitos na estrutura, torna-se importante manter a eletroneutralidade.

O material apresenta eletroneutralidade quando o número de cargas positivas e negativas é igual.

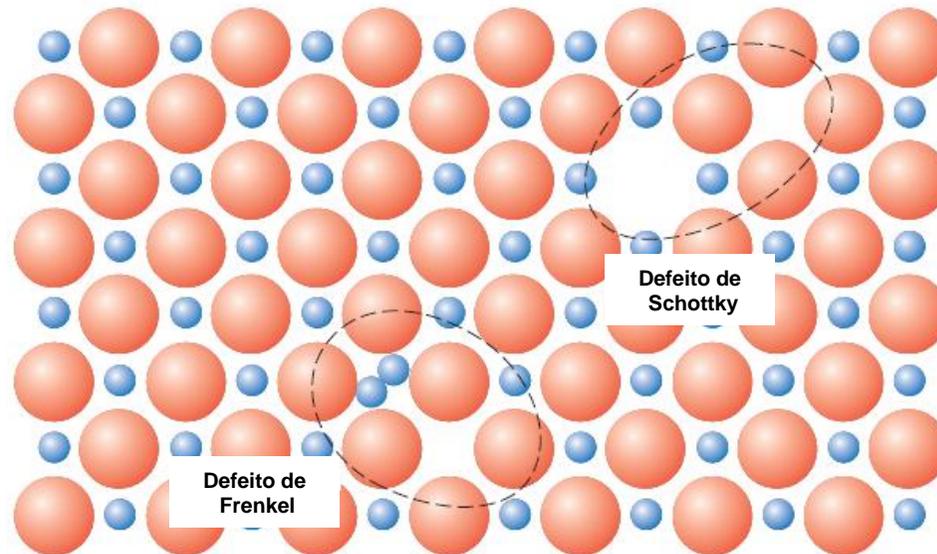


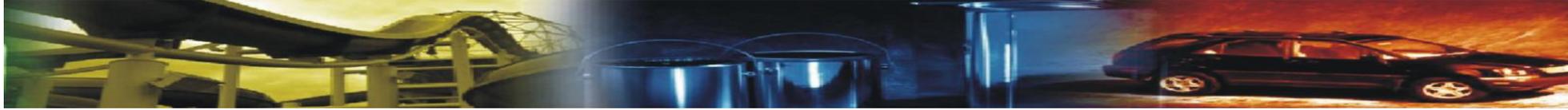
# Imperfeições em Sólidos

## Defeito de Frenkel

O defeito de Frenkel envolve um par, um vazio de cátion e um cátion intersticial.

Pode ser pensado como o deslocamento de um cátion da sua posição normal para um interstício. Há balanço de carga uma vez que o número total de cátions é o mesmo.



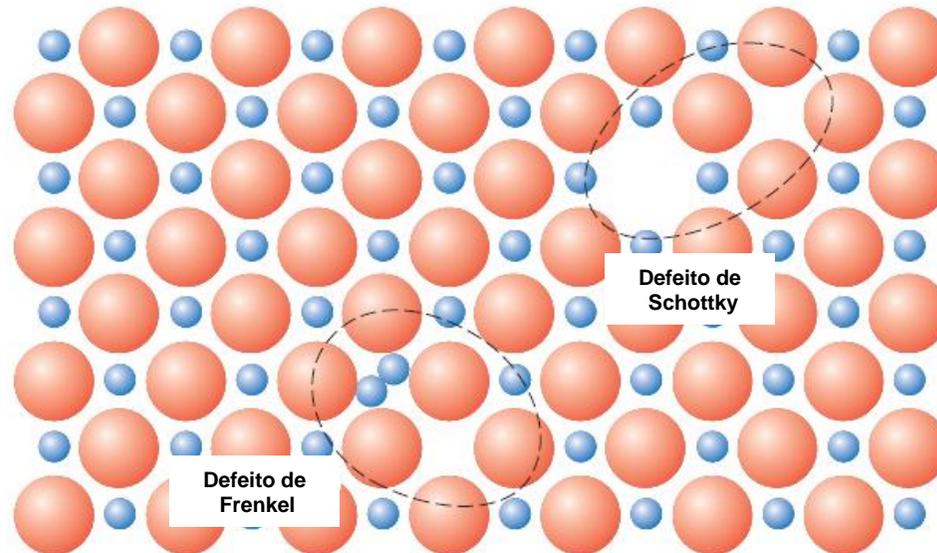


# Imperfeições em Sólidos

## Defeito de Schottky

O defeito de Schottky ocorre em materiais Cerâmicos do tipo AX, e consiste de um vazio de um cátion e de um ânion.

Uma vez que cátions e ânions apresentam a mesma carga, a neutralidade de carga do cristal é mantida.





# Imperfeições em Sólidos

## Estequiometria

A razão de cátions e ânions não é alterada pela formação dos defeitos de Frenkel e Schottky e, neste caso, o material Cerâmico é dito estequiométrico.

Um **material estequiométrico** pode ser definido como sendo um estado para compostos iônicos onde existe a exata razão entre cátions e ânions.

Exemplo:

NaCl é um composto estequiométrico, uma vez que a razão de cátions e ânions é 1:1.



## Imperfeições em Sólidos

### Estequiometria

Um material é dito **Não-Estequiométrico** quando existe algum desvio da exata razão 1:1.

A não-estequiometria envolve os materiais Cerâmicos com dois estados de valência para o mesmo ion.

Exemplo:

FeO (Wüstita), onde os íons de Ferro podem ocorrer como  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ . O número destes tipos de íon depende da temperatura e da pressão de Oxigênio.

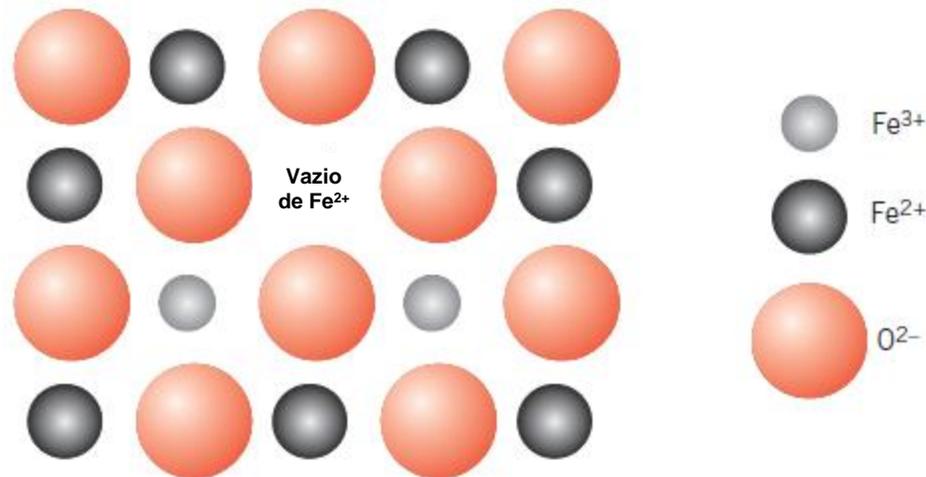
A presença de  $\text{Fe}^{+3}$  interrompe a eletroneutralidade do cristal pela introdução de uma carga +1 em excesso, podendo gerar vazios de cátions  $\text{Fe}^{2+}$ .



# Imperfeições em Sólidos

## Estequiometria

O material é não-estequiométrico uma vez que o Oxigênio apresenta um íon em excesso em relação aos íons de Ferro. Apesar disso, o cristal permanece eletricamente neutro.





# Imperfeições em Sólidos

## Equilíbrio de Defeitos

O número de defeitos de Frenkel e Schottky é dependente e aumenta com a temperatura, conforme segue:

**Defeitos de Frenkel** 
$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right)$$

$N_{fr}$  é o número de cátion-vazio / cátion-intersticial e  $N$  é o número total de locais no reticulado,  $Q_{fr}$  é a energia necessária para a formação de um defeito de Frenkel,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann.

**Defeitos de Schottky** 
$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

$N_s$  é o número de vazios de par de íons e  $N$  é o número total de locais no reticulado para com postos tipo AX,  $Q_s$  é a energia necessária para a formação de um defeito de Schottky,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann.



## **Imperfeições em Sólidos**

### **Impurezas em Cerâmicas**

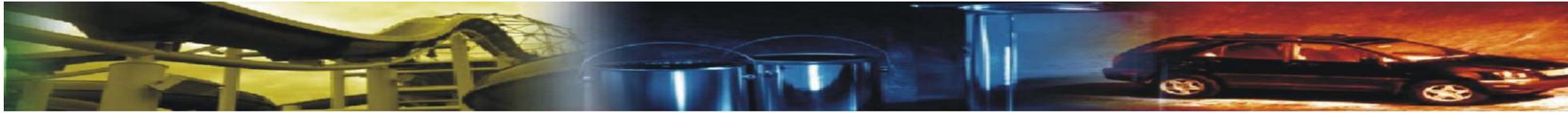
A adição de elementos às Cerâmicas pode levar à formação de soluções sólidas substitucionais ou intersticiais.

#### **Soluções Sólidas Intersticiais**

Podem se formar soluções sólidas Intersticiais quando o íon apresenta tamanho pequeno em relação ao ânion.

#### **Soluções Sólidas Substitucionais**

Uma vez que o material é formado por cátions e ânions, o átomo de soluto substituirá o íon de solvente mais eletricamente similar.

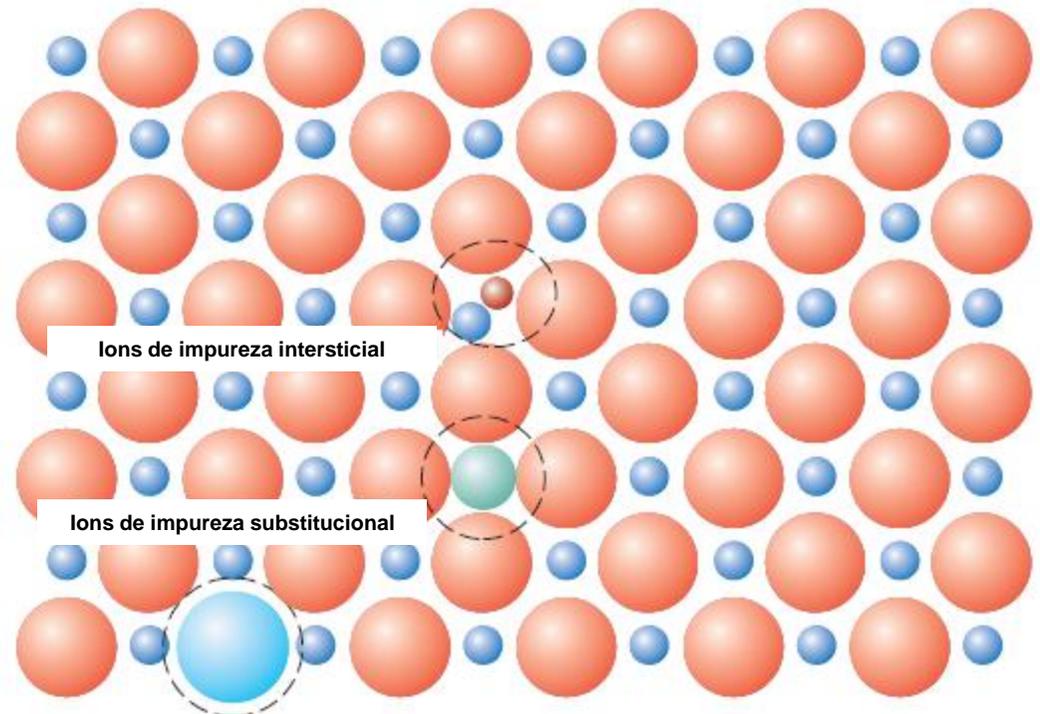


## Imperfeições em Sólidos

### Impurezas em Cerâmicas

Por exemplo, no Cerâmico NaCl, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  substituirão preferencialmente os íons  $\text{Na}^+$  e o átomo de  $\text{O}^{2-}$  substituirá preferencialmente os íons  $\text{Cl}^-$ .

Para que ocorra apreciável solubilidade substitucional, o tamanho do íon e a carga devem ser similares ao do íon de solvente.



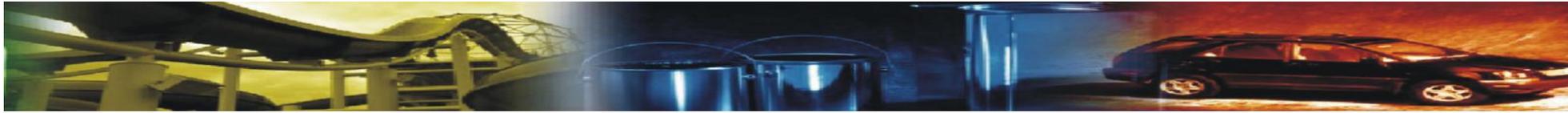


# **Imperfeições em Sólidos Polímeros**

**PG-MEC - TM703**

**Prof Adriano Scheid**

**2010**



## **Imperfeições em Sólidos**

### **Defeitos em Polímeros**

Uma vez que os Polímeros apresentam estruturas formadas por cadeias carbônicas e que o conceito de cristalinidade é diferente em relação aos Metais e Cerâmicos, o conceito de defeito pontual também é diferente.

Em regiões cristalinas nos Polímeros são observados defeitos pontuais similares aos encontrados nos metais, como vazios e intersticiais (átomos ou íons).

As extremidades das cadeias são consideradas defeitos, uma vez que apresentam configurações diferentes em relação à região média da cadeia. Os vazios são relacionados às extremidades das cadeias. Defeitos adicionais são gerados a partir de ramificações nas cadeias.



# Imperfeições em Sólidos

## Defeitos em Polímeros

Discordâncias helicoidais ocorrem em polímeros, assim como átomos ou íons de impurezas ou ainda grupos de átomos ou íons podem ser incorporados às moléculas dos Polímeros como intersticiais.

Defeitos aparecem nas interfaces entre as regiões cristalinas e não cristalinas e nas regiões dobradas das cadeias.

