

## CAPÍTULO 7

### DEFEITOS CRISTALINOS

#### Sumário

Objetivos deste capítulo .....	144
7.1 Introdução .....	144
7.2 Defeitos pontuais.....	145
7.2.1 Defeitos intersticiais .....	147
7.2.2 Defeito substitucional .....	147
7.2.3 Defeitos pontuais em sólidos iônicos .....	148
7.3 Defeitos lineares (discordâncias) .....	148
7.4 Defeitos superficiais .....	152
7.4.1 Superfícies externas.....	153
7.4.2 Contorno de fase.....	153
7.4.3 Limites de grão .....	154
7.4.4 Tamanho de grão .....	156
7.5 Defeitos tridimensionais .....	158
7.5.1 Partículas de segunda fase (precipitados, inclusões) .....	158
7.5.2 Poros .....	160
7.5.3 Condições para o surgimento de micro ou macroporosidades.....	162
7.5.4 Gases dissolvidos .....	164
7.6 Observações experimentais do efeito das discordâncias em materiais metálicos .....	165
7.7 Resumo .....	166
7.8 Referências bibliográficas do capítulo .....	167
Exercícios.....	167

## 7 DEFEITOS CRISTALINOS

### Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- discorrer sobre conhecimentos relativos a defeitos cristalinos em metais e cerâmicas;
- classificar os tipos de defeitos cristalinos.

### 7.1 Introdução

Defeito cristalino é uma imperfeição ou um "erro" no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal. Na realidade, os cristais nunca são perfeitos e contêm vários tipos de imperfeições e defeitos, que afetam muitas das suas propriedades físicas e mecânicas, o que, por sua vez, altera propriedades de engenharia importantes, tais como a plasticidade (a frio) das ligas, a condutividade eletrônica dos semicondutores (condutividade dos semicondutores depende das impurezas presentes) a velocidade de migração dos átomos nas ligas (a difusão atômica pode ser acelerada pelas impurezas e imperfeições) a cor e luminescência de muitos cristais se devem as impurezas ou imperfeições, assim como a corrosão dos metais.

Os defeitos são importantes, mesmo em concentrações muito pequenas, porque podem causar uma mudança significativa nas propriedades de um material. Por exemplo, sem a presença de defeitos:

- os dispositivos eletrônicos do estado sólido não existiriam;
- os metais seriam muito mais resistentes;
- os cerâmicos seriam muito mais tenazes;
- os cristais não teriam nenhuma cor.

As imperfeições nas redes cristalinas são classificadas de acordo com a sua geometria e forma. Podem envolver uma irregularidade na posição dos átomos ou no tipo de átomos.

O tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio ambiente, e das circunstâncias sob as quais o cristal é processado. Os tipos de defeitos podem ser definidos como:

- Defeitos pontuais: irregularidades que se estendem sobre somente alguns átomos (defeitos adimensionais - dimensão zero), podendo ser lacunas, intersticiais ou substitucionais;
- Defeitos lineares: irregularidades que se estendem através de uma única fileira de átomos (unidimensionais), podendo ser discordâncias em hélice ou discordâncias em cunha;
- Defeitos planares: irregularidades que se estendem através de um plano de átomos (bidimensionais, que incluem as superfícies exteriores e os limites de grão interiores), podendo ser contornos de pequeno ângulo, contornos de grão, interface precipitado - matriz;
- Defeitos volumétricos: defeitos macroscópicos tridimensionais se estendem sobre o conjunto dos átomos na estrutura ou no volume. Como exemplos destes defeitos pode-se citar os poros, as fendas, os precipitados e as inclusões.

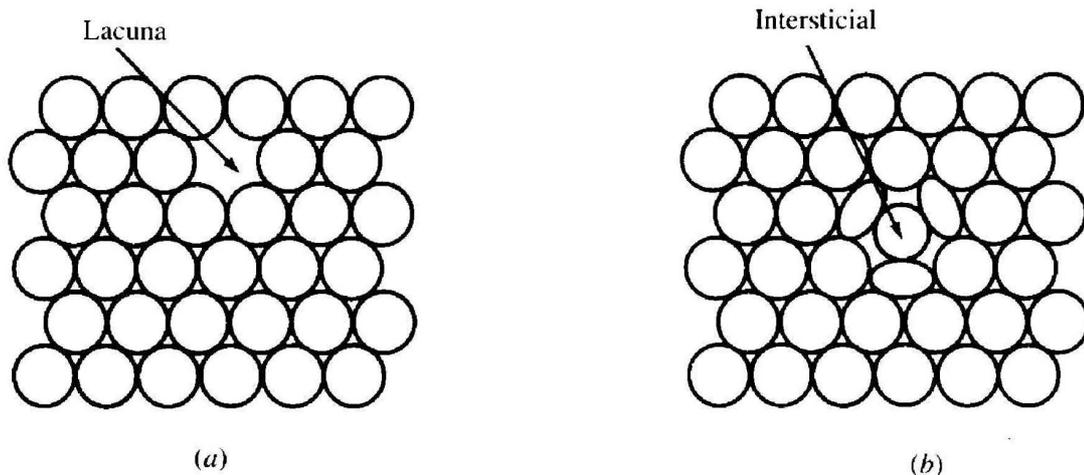
Além desta classificação, os defeitos podem ser divididos nas seguintes categorias:

- Intrínsecos: defeitos decorrentes das leis físicas;
- Extrínsecos: defeitos presentes devido ao meio ambiente e/ou as condições de processamento.

Sendo que a maioria dos defeitos em materiais são extrínsecos.

## 7.2 Defeitos pontuais

O defeito pontual mais simples é a lacuna, que corresponde a uma posição atômica na qual falta um átomo (Figura 7.1). As lacunas podem ser originadas durante a solidificação, como resultado de perturbações locais durante o crescimento dos cristais, ou podem ser criadas pelo rearranjo dos átomos de um cristal, devido à mobilidade atômica. Nos metais, a concentração de equilíbrio de lacunas raramente excede cerca de 1 em 10.000 átomos. As lacunas são defeitos de equilíbrio dos metais e a sua energia de formação é cerca de 1 eV (energia necessária para transferir um átomo do interior do cristal para a superfície).



**Figura 7.1** - Defeitos pontuais: (a) lacuna e (b) auto-intersticial ou intersticial, na rede de um metal sólido compacto.

Metais que cristalizam com estrutura hcp, em temperaturas próximas da temperatura de fusão ( $T_m$ ) apresentam uma proporção de lacunas da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ , já algumas ligas, em particular em carbetos de metais de transição como o TiC a falta de um componentes pode chegar a 50%. Podem ser introduzidas lacunas adicionais nos metais por deformação plástica, através de resfriamento rápido, de temperaturas elevadas até temperaturas baixas, de forma a enclausurar as lacunas, e também através do bombardeamento com partículas de alta energia como, por exemplo, os nêutrons. As lacunas de não-equilíbrio têm tendência a agrupar-se, originando bilacunas ou trilacunas. As lacunas podem mover-se por troca de posição com os átomos vizinhos. Este processo é importante na migração ou difusão de átomos no estado sólido, particularmente a temperaturas elevadas, quando a mobilidade atômica é maior (defeito importante para mecanismo de interdifusão - átomo substitucional). A presença de um vazio significa que as ligações atômicas na vizinhança do defeito não foram satisfeitas.

As lacunas constituem o único tipo de defeito que está em equilíbrio com o cristal. Assim o número de lacunas para uma dada quantidade de material é função da temperatura de acordo com a Equação 7.1

$$N_v = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_v}{k \cdot T}\right) \quad (7.1)$$

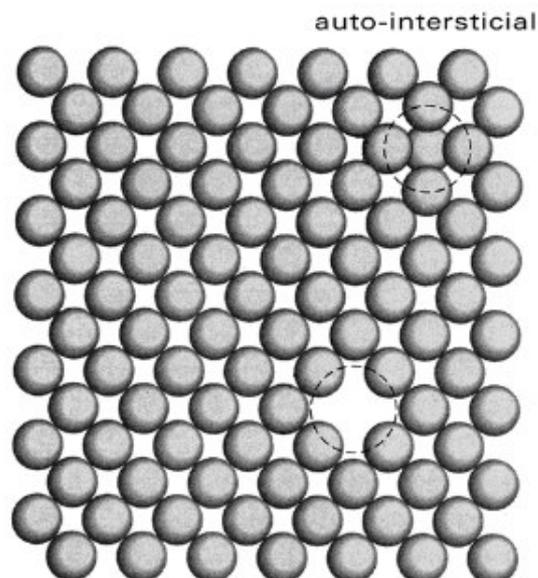
onde  $N$  é o número de átomos,  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/átomoK ou  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomoK).

Para grande parte dos metais, a fração de lacunas ( $N_v/N$ ) logo abaixo da temperatura de fusão é da ordem de  $10^{-4}$  (0,01%).

**Exemplo 1:** Calcular a fração de lacunas ( $N_v/N$ ) para o cobre na temperatura ambiente (293 K) e na temperatura de 1350 K. Assuma uma energia de ativação de 0,9 eV/átomo para as duas temperaturas.

Dados: A temperatura de fusão do cobre puro é 1356 K.  $k = 8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomo. K  
 $N_v/N(293 \text{ K}) = \exp(-0,9/(8,62 \times 10^{-5} \times 293)) = 3,34 \times 10^{-16}$   
 $N_v/N(1350 \text{ K}) = \exp(-0,9/(8,62 \times 10^{-5} \times 1350)) = 4,37 \times 10^{-4}$

Um átomo de um cristal pode, por vezes, ocupar um interstício entre os átomos vizinhos em posições atômicas normais (Figura 7.1b). Este tipo de defeito pontual é designado por auto-intersticial ou intersticial. Assim, um defeito auto-intersticial deve-se a um átomo do cristal posicionado em um sítio intersticial, que em circunstâncias normais estaria vago (Figura 7.2). Geralmente, estes defeitos não ocorrem naturalmente por causa da distorção que originam na estrutura, mas podem ser introduzidos por irradiação.



**Figura 7.2** - Defeito auto-intersticial e sítio intersticial vago.

Ao tratar de átomos de impureza nos sólidos, usa-se uma terminologia análoga àquela usada para uma solução de átomos de impureza em um líquido. O tópico sobre soluções sólidas já foi abordado resumindo-se como a presença de um segundo tipo de átomo (soluto) dissolvido em um solvente. O cristal matriz contendo

impurezas é chamado uma solução sólida, porque os átomos de impureza ocupam posições aleatórias no cristal.

### 7.2.1 Defeitos intersticiais

A presença de um átomo em uma posição que não pertence à estrutura do cristal perfeito (Figura 7.3) como a ocupação de um vazio intersticial, por exemplo, significa uma distorção na estrutura devido ao desajuste causado pela presença deste átomo (tem efeito endurecedor). É importante lembrar que de acordo com a curva do potencial de ligação, desvios ou distorções na distância interatômica de equilíbrio causam aumento de energia. Ocorre quando átomos têm tamanho muito menor do que o solvente. Tem maior mobilidade na rede, pois interdifusão não exige mecanismo de lacunas. Caso do H e do C nos aços.

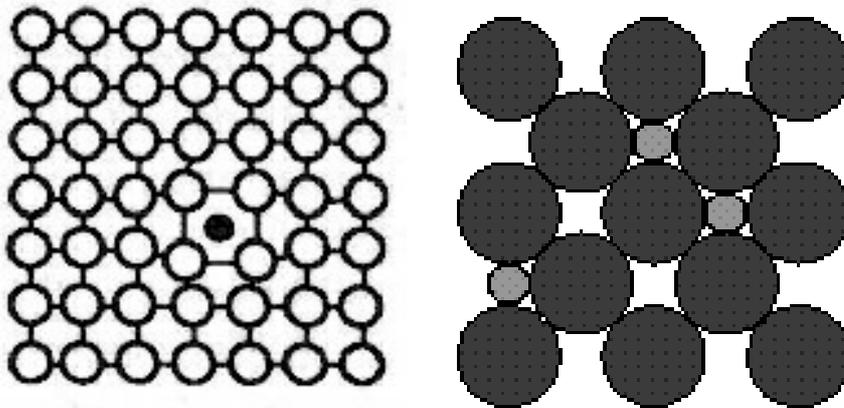


Figura. 7.3 - Defeito intersticial.

### 7.2.2 Defeito substitucional

Ocorre quando átomos têm tamanhos próximos aqueles da matriz (Figura 7.4) com diferenças entre raios menor que 15 %. Gera distorção no reticulado: introduz tensões, atua como barreira ao movimento de discordâncias e aumenta a resistência do material. É mais difícil se mover (interdifusão) pela rede cristalina. Exemplos: Ni em aços inoxidáveis austeníticos esta dissolvido na austenita e Zn (abaixo de 30 %) no cobre forma latão.

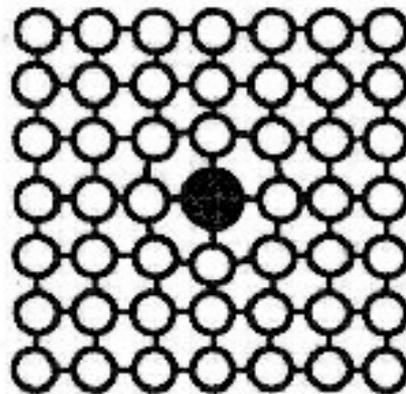
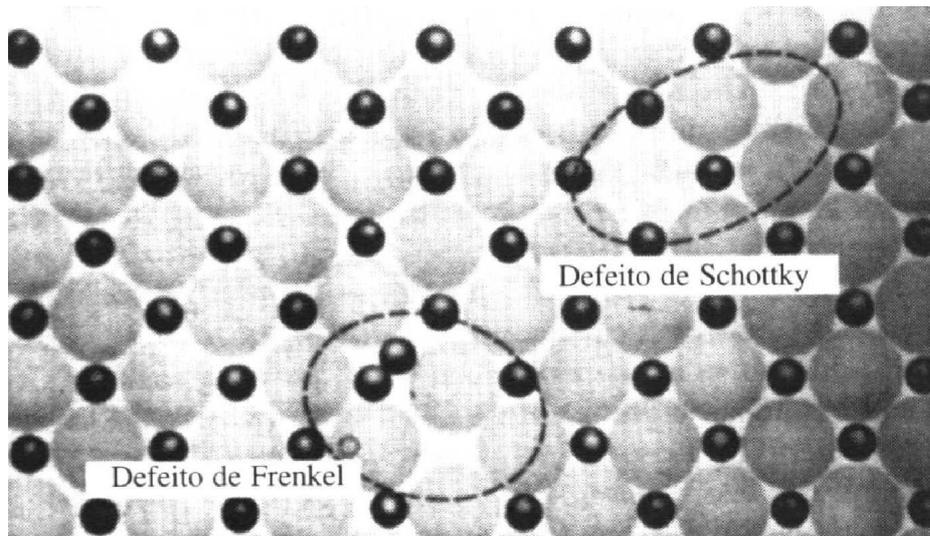


Figura 7.4 - Solução sólida substitucional.

### 7.2.3 Defeitos pontuais em sólidos iônicos

Nos cristais iônicos, os defeitos pontuais são mais complexos, devido à necessidade de manter a neutralidade elétrica. Quando, num cristal iônico, faltam dois íons de cargas contrárias, origina-se uma bilacuna cátion-ânion que é conhecida por defeito de Schottky (Figura 7.5). Se, num cristal iônico, um cátion se move para um interstício, cria-se uma lacuna catiônica no local onde o íon se encontrava. Este par lacuna-intersticial é designado por defeito de Frenkel<sup>1</sup> (Figura 7.5). A presença destes defeitos nos cristais iônicos aumenta a sua condutibilidade elétrica.



**Figura 7.5** - Representação bidimensional de um cristal iônico, mostrando um defeito de Schottky e um defeito de Frenkel<sup>1</sup>.

Átomos de impurezas do tipo substitucional ou intersticial também são defeitos pontuais e podem surgir em cristais metálicos ou covalentes. Por exemplo, pequenas quantidades de átomos de impurezas substitucionais podem afetar fortemente a condutibilidade elétrica do Silício puro usado em dispositivos eletrônicos. Nos cristais iônicos, os átomos de impurezas também são considerados defeitos pontuais.

### 7.3 Defeitos lineares (discordâncias)

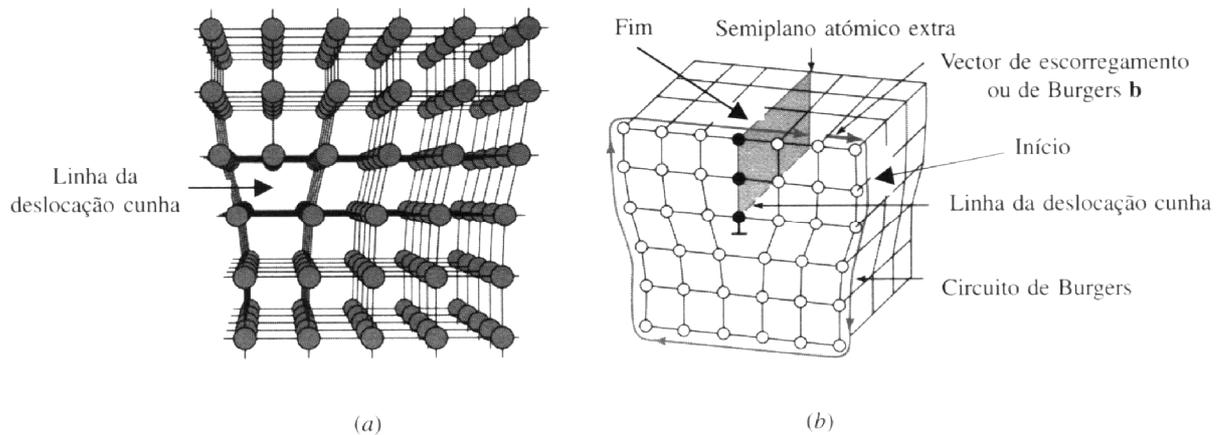
Nos sólidos cristalinos, os defeitos lineares ou discordâncias são defeitos que originam uma distorção da rede centrada em torno de uma linha. As discordâncias são originadas durante a solidificação dos sólidos cristalinos. Podem também ser originadas por deformação plástica, ou permanente, de sólidos cristalinos, por condensação de lacunas e por desajustamentos atômicos em soluções sólidas.

Os dois principais tipos de defeitos lineares são: discordâncias em linha, cunha (aresta) e em hélice espiral (ou parafuso). A combinação destes dois tipos

<sup>1</sup> Yakov Ilyich Frenkel (1894-1954): físico russo que estudou os defeitos nos cristais. O seu nome está associado ao defeito lacuna-intersticial que surge nos cristais iônicos

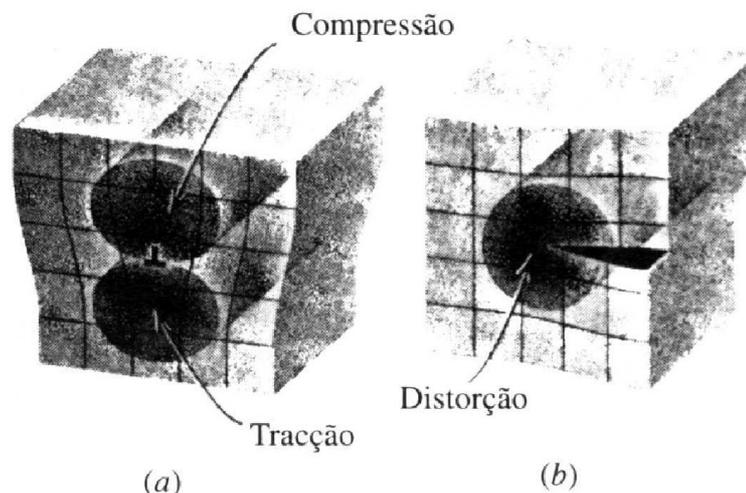
origina as discordâncias mistas, que têm componentes cunha (aresta) e parafuso (espiral).

Pode-se criar uma discordância em cunha (aresta), num cristal, por inserção de um semi-plano atômico adicional (ou extra), resultante do deslocamento de um plano atômico em sentidos opostos, (Figura 7.6a), imediatamente acima do símbolo T. O "tê" invertido,  $\perp$ , indica uma discordância cunha positiva, enquanto que o "tê" normal, T, indica uma discordância cunha negativa. O deslocamento dos átomos em torno da discordância é designado por vetor de escorregamento ou vetor de Burgers  $b$  e é perpendicular à linha da discordância cunha (Figura 7.6b).



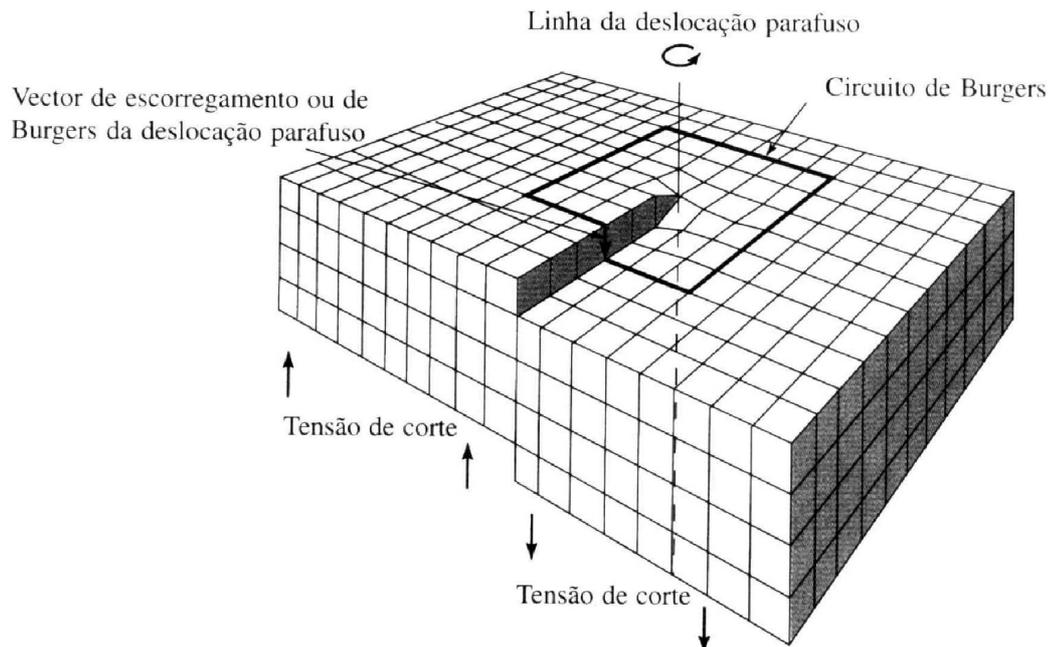
**Figura 7.6** - (a) Discordância cunha (aresta) positiva, numa rede cristalina. Aparece um defeito linear na região imediatamente acima do "tê" invertido,  $\perp$ , onde um semi-plano atômico foi introduzido. (b) Discordância cunha (aresta) com indicação da orientação do vetor de Burgers ou de escorregamento  $b$ .

As discordâncias são defeitos de não-equilíbrio e armazenam energia na região distorcida da rede cristalina, em torno da discordância. Na discordância cunha (aresta) existe uma região em compressão, do lado em que o semiplano adicional se encontra, e uma região em tração abaixo do semiplano atômico adicional (Figura 7.7a).



**Figura 7.7** - Campos de deformação em torno (a) de uma discordância cunha (aresta) e (b) de uma discordância parafuso (espiral).

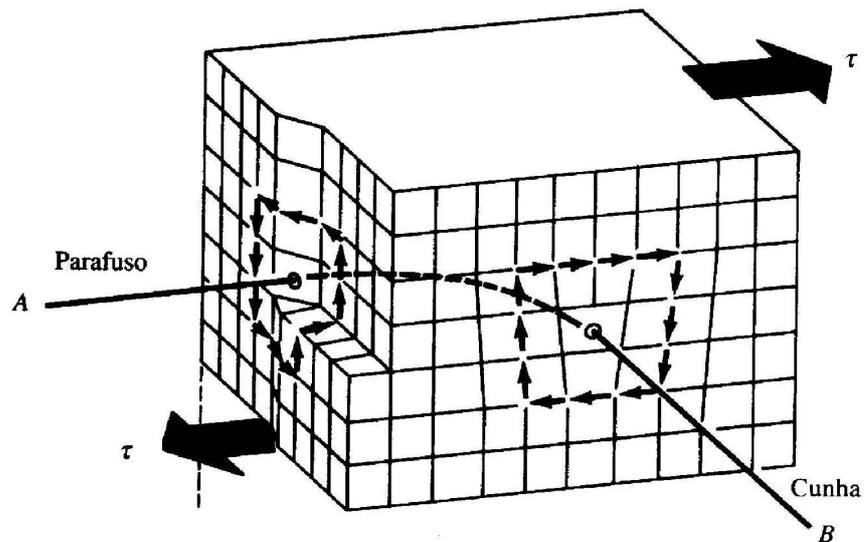
Uma discordância parafuso (espiral) pode ser formada num cristal perfeito aplicando tensões de corte, para cima e para baixo, em regiões do cristal perfeito que foram separadas por um plano de corte, como se mostra na Figura 7.8. Estas tensões de corte introduzem uma região com a rede cristalina distorcida, com a forma de uma rampa, em espiral, de átomos distorcidos em torno da linha da discordância parafuso (Figura 7.8). A região distorcida não é bem definida e tem um diâmetro de, pelo menos, vários átomos. A energia é armazenada na região distorcida criada em torno da discordância parafuso (Figura 7.7b). O vetor de escorregamento ou de Burgers da discordância parafuso (espiral) é paralelo à linha da discordância, como se mostra na Figura 7.8.



**Figura 7.8** - Discordância parafuso (espiral) numa rede cristalina cúbica.

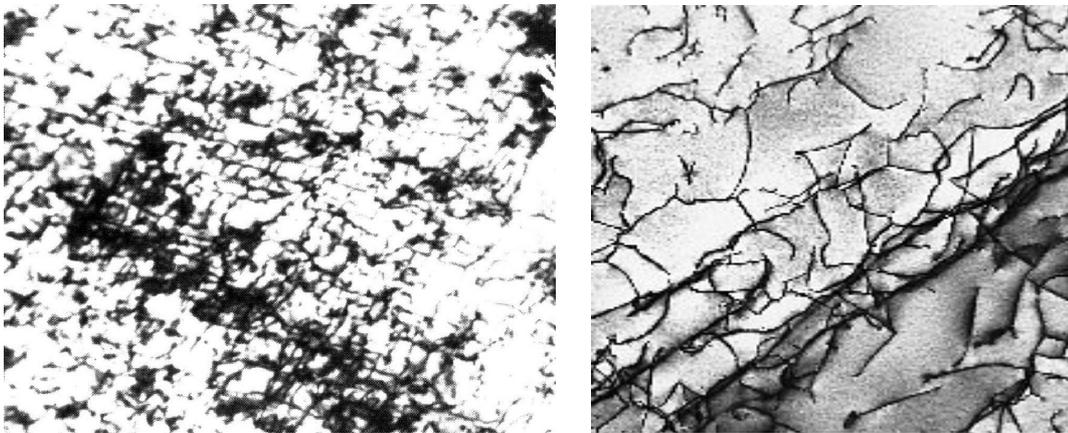
A discordância parafuso é criada por aplicação, num plano de corte, de tensões de corte (ou tangenciais), para cima e para baixo. Uma discordância parafuso consiste numa rampa, em espiral, de átomos distorcidos e é representada, no desenho, por uma linha. O alcance da distorção não está definido, mas é, pelo menos, de vários átomos. O vetor de escorregamento (vetor de Burgers) da discordância parafuso é paralelo à linha da discordância

Nos cristais, a maior parte das discordâncias é do tipo misto, tendo componentes cunha (aresta) e parafuso (espiral). A discordância curvilínea representada na Figura 7.9, é parafuso no ponto, à esquerda, onde entra no cristal, e cunha no ponto, à direita, onde sai do cristal. No interior do cristal, a discordância é mista, com componentes cunha e parafuso (aresta e espiral).

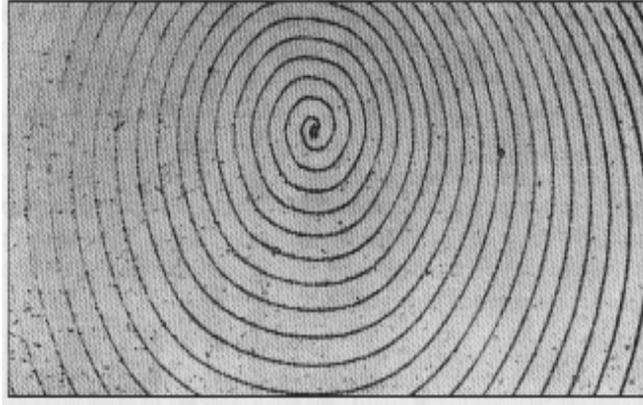


**Figura 7.9** - Discordância mista num cristal. A discordância, de linha AB, é parafuso no ponto, à esquerda, em que entra no cristal, e cunha no ponto, à direita, onde sai do cristal.

As discordâncias podem ser observadas no visor de um microscópio eletrônico de transmissão, conforme se mostra na Figura 7.10 para uma folha fina de ferro deformado 14% à  $-195^{\circ}\text{C}$  e amostra de titânio e Figura 7.11 em um monocristal de SiC.

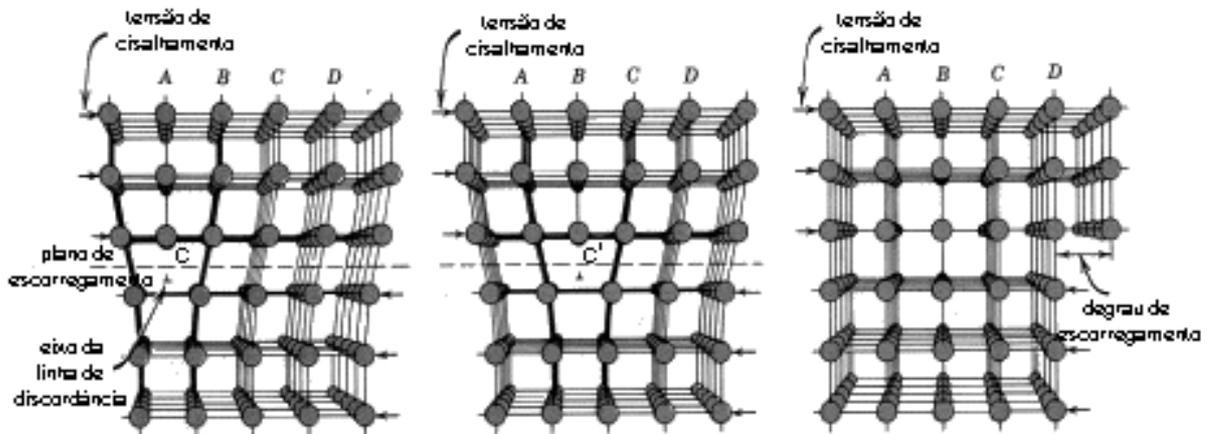


**Figura 7.10** - (a) Estrutura de discordâncias, numa amostra de Ferro deformado 14%, à  $-195^{\circ}\text{C}$ . As discordâncias aparecem como linhas escuras, porque os elétrons foram dispersos pelos arranjos atômicos lineares irregulares das discordâncias (Folha fina; ampliação 40.000 x.). (b) Discordâncias em amostra de titânio, o defeito consiste em linhas de pequena espessura e largura, porém com grande comprimento (ampliação 50.000 X).



**Figura 7.11** - Discordância em hélice na superfície de um monocristal de SiC. As linhas escuras são degraus de escorregamento superficiais.

Finalmente a Figura 7.12 ilustra como uma discordância se move através do cristal, sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento. Pela aplicação da tensão, o átomo c pode mover-se para a posição c' indicada na Figura. Se isso acontecer, a discordância mover-se-á de uma distância atômica para a direita. A contínua aplicação da tensão levará à movimentação da discordância em etapas repetidas. O resultado final é que o cristal é cisalhado no plano de escorregamento de uma distância atômica.



**Figura 7.12** - Movimento de uma discordância através do cristal.

Cada etapa do movimento da discordância requer somente um pequeno rearranjo de átomos nas vizinhanças do plano extra. Resulta disso que uma força muito pequena pode mover uma discordância. Cálculos teóricos mostram que essa força é de ordem de grandeza compatível para justificar os baixos limites de escoamento dos cristais reais.

#### 7.4 Defeitos superficiais

Os defeitos superficiais são defeitos bidimensionais ou interfaciais que compreendem regiões do material com diferentes estruturas cristalinas e/ou diferentes orientações cristalográficas.

Estes defeitos incluem:

- superfícies externas;

- contornos de fase;
- contorno de grão;
- contornos de macla;
- defeitos de empilhamento.

#### 7.4.1 Superfícies externas

Átomos da superfície apresentam ligações químicas insatisfeitas e em virtude disto, estão em um estado de energia mais elevado que os átomos do núcleo (com menor número de coordenação). As ligações insatisfeitas dos átomos da superfície dão origem a uma energia de superfície ou energia interfacial ( $J/m^2$ ).

A redução desta energia adicional (tudo tende a menor energia) é obtida pela redução da área superficial. No caso de gotas de líquido, estas tendem a assumir a forma esférica (maior volume com a menor área exposta).

#### 7.4.2 Contorno de fase

Os contornos de fase são as fronteiras que separam fases com estruturas cristalinas e composições distintas (Figura 7.13).

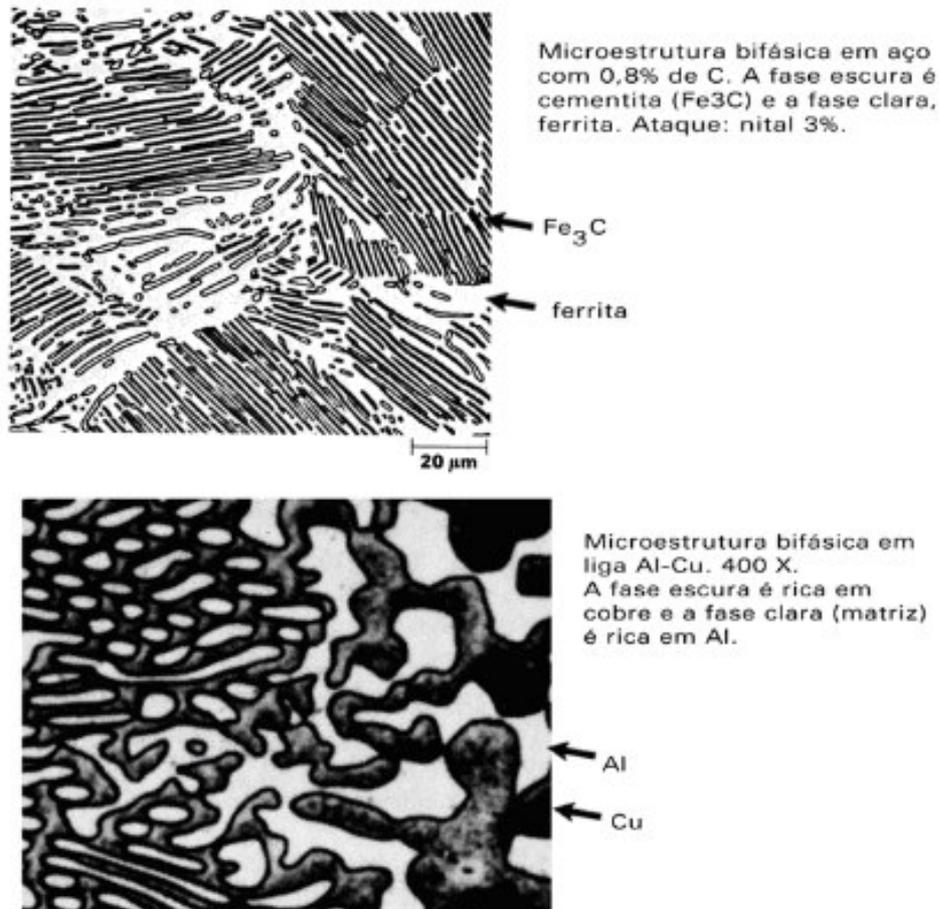
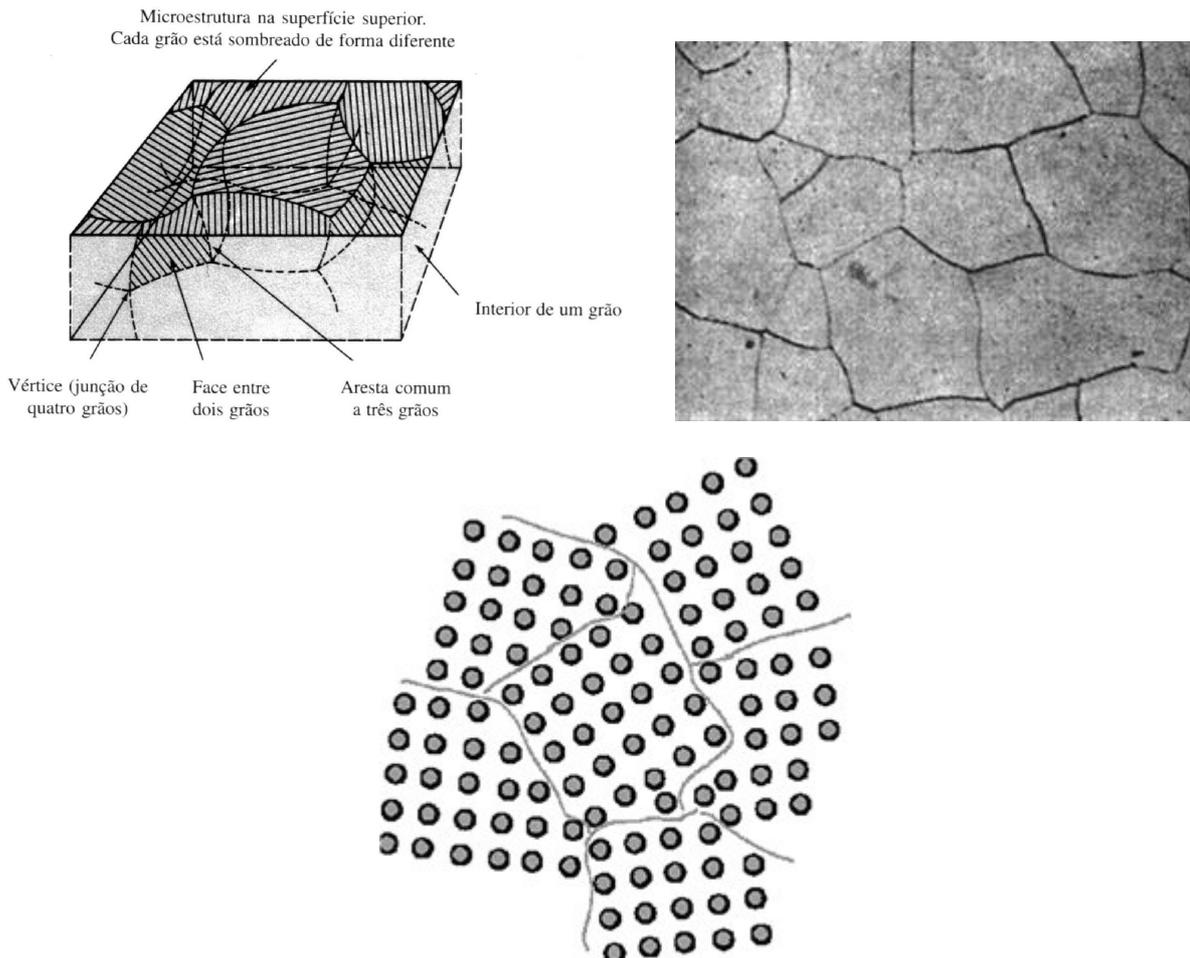


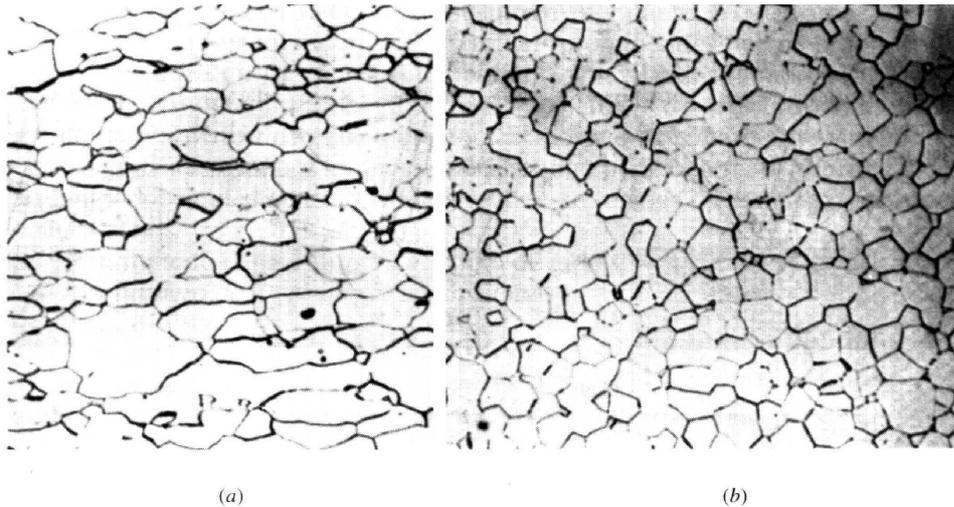
Figura 7.13 - Exemplos de contornos de fase.

### 7.4.3 Limites de grão

Os limites de grão são defeitos interfaciais, em materiais policristalinos, que separam grãos (cristais) com diferentes orientações. Nos materiais metálicos, os limites de grão formam-se durante a solidificação, quando os cristais, gerados a partir de diferentes núcleos, crescem simultaneamente e se encontram. A forma dos limites de grão é determinada pelas restrições impostas pelo crescimento dos grãos vizinhos. Na Figura 7.14, mostram-se, esquematicamente, as superfícies dos limites de grão de uma estrutura de grãos aproximadamente equiaxiais e, na Figura 7.15, mostram-se grãos reais.



**Figura 7.14** - Esquema mostrando a relação entre a estrutura bidimensional de um material cristalino e a rede tridimensional subjacente. Apenas se mostram partes do interior e das faces dos grãos.



**Figura 7.15** - Limites de grão na superfície de amostras polidas e atacadas quimicamente, observadas em microscopia ótica. (a) Aço de baixo carbono (Ampliação 1005 x). (b) Óxido de magnésio (Ampliação 225 x).

Como são possíveis diferentes orientações entre cristais adjacentes, existem contornos de grão “mais” ou “menos” ajustados:

- quando a desorientação é pequena (até  $10^\circ$ ) o contorno de grão recebe a denominação de contorno de baixo-ângulo e a região que está separada sub-grão;
- nos casos onde a desorientação é superior a  $\sim 10^\circ$  tem-se os contornos de grão propriamente ditos.

De maneira similar aos contornos de superfície, o número de coordenação nos contornos de grão é baixo e assim também existe uma energia de contornos de grão similar à energia interfacial.

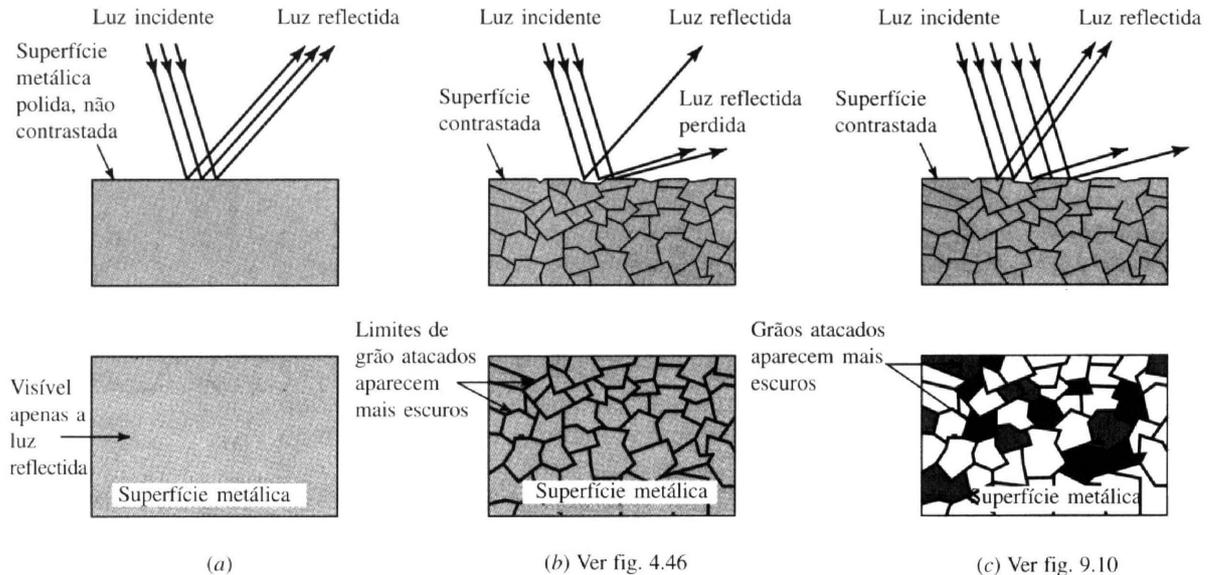
As conseqüências práticas da existência de uma energia interfacial associada aos contornos de grão são:

- os contornos de grão são regiões mais reativas quimicamente;
- os contornos de grão tendem a reduzir sua área quando em temperaturas elevadas, aumentando o tamanho médio do grão;
- impurezas tendem a segregar em contornos de grão (diminuem a energia do contorno).

O limite de grão propriamente dito é uma região de desajustamento atômico entre grãos adjacentes, com uma largura de dois a cinco diâmetros atômicos. A compactação atômica nos limites de grão é mais baixa do que no interior dos grãos, devido ao desajustamento dos átomos. Os limites de grão têm também alguns átomos em posições distorcidas, o que faz aumentar a energia do limite de grão. Nos materiais metálicos ou cerâmicos, os limites de grão podem ser identificados numa amostra preparada do material, como linhas escuras (Figura 7.15).

As amostras metálicas e cerâmicas são, em primeiro lugar, polidas de modo a obter uma superfície lisa e, em seguida, atacadas quimicamente (contrastadas); os limites de grão são corroídos mais rapidamente do que os grãos, originando-se, assim, pequenos sulcos ao longo dos limites de grão. Quando examinadas num microscópio ótico, a luz incidente não será tão intensamente refletida pelos limites de grão e, como conseqüência, estes aparecerão como linhas escuras na ocular do microscópio (Figura 7.16).

Devido à sua energia mais elevada e estrutura mais aberta, os limites de grão são regiões mais favoráveis à nucleação e ao crescimento de precipitados. A menor compactidade atômica dos limites de grão também permite a difusão mais rápida dos átomos nos limites de grão. A temperaturas normais, os limites de grão limitam a deformação plástica, dado que dificultam o movimento das discordâncias nessas regiões.



**Figura 7.16** - Efeito do ataque químico (contrastação) na microestrutura da superfície polida de uma amostra de aço, observada por microscopia ótica. (a) Na condição de apenas polida, não se observam quaisquer pormenores microestruturais. (b) Depois da contrastação de um aço de muito baixo Carbono, apenas os limites de grão são fortemente atacados quimicamente, e aparecem como linhas escuras na microestrutura. (c) Depois do ataque químico de uma amostra polida, de um aço de médio Carbono, podem observar-se, na microestrutura, regiões escuras (perlite) e claras (ferrite). As regiões mais escuras de perlite foram mais fortemente atacadas pelo reagente de ataque e, por conseguinte, refletem pouca luz.

#### 7.4.4 Tamanho de grão

O tamanho de grão dos metais policristalinos é importante, já que a área de limites de grão tem um efeito importante em muitas propriedades dos metais, especialmente na resistência mecânica. À temperaturas mais baixas (inferiores a cerca de metade da temperatura absoluta de fusão), os limites de grão provocam um aumento da resistência mecânica dos metais, porque dificultam o movimento das discordâncias sob tensão. A temperaturas elevadas, pode ocorrer o escorregamento ao longo dos limites de grão e estes tornam-se regiões de fraqueza nos metais policristalinos.

Um método de medida do tamanho de grão é o método ASTM<sup>2</sup>, no qual se define o número de tamanho de grão  $n$  como

$$N = 2^{n-1} \quad (7.2)$$

<sup>2</sup> ASTM é a abreviatura de American Society for Testing and Materials.

em que  $N$  é o número de grãos, por polegada quadrada (1 polegada quadrada =  $6,25 \text{ cm}^2$ ), numa superfície do material, polida e contrastada, observada com uma ampliação de  $100x$ , e  $n$  é um inteiro designado número ASTM de tamanho de grão. Na Tabela 7.1, indicam-se os números de tamanho de grão, assim como o número de grãos por polegada quadrada, observados com uma ampliação de  $100x$ , e o número de grãos por milímetro quadrado, observados com uma ampliação de  $1x$ . Na Figura 4.29, mostram-se diversos exemplos do tamanho de grão de amostras de chapa de aço de baixo carbono.

**Tabela 7.1 - Tamanho de grãos ASTM.**

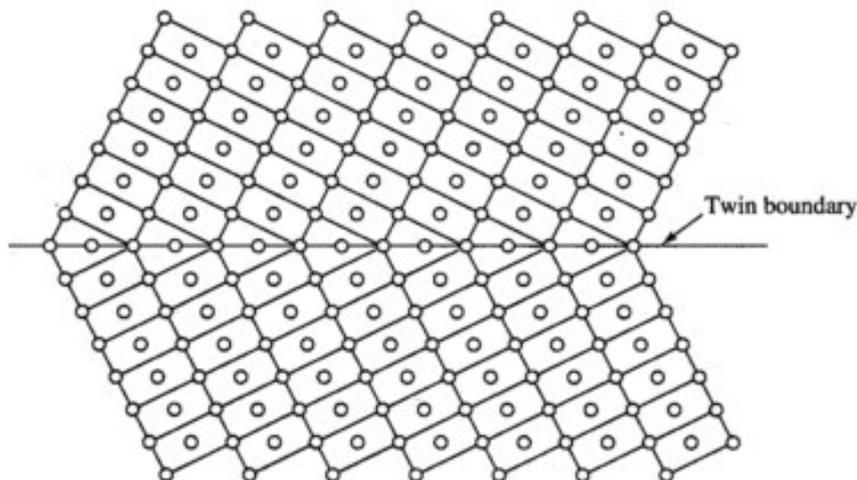
N.º de tamanho de grão	Número de grãos	
	Por $\text{mm}^2$ , com $1x$	Por polegada quadrada, com $100x$
1	15,5	1,0
2	31,0	2,0
3	62,0	4,0
4	124	8,0
5	248	16,0
6	496	32,0
7	992	64,0
8	1980	128
9	3970	256
10	7940	512

#### 7.4.6 Contorno de macla

Podemos considerar as maclas como um tipo especial de contorno de grão no qual existe uma simetria especular, ou seja, os átomos de um lado do contorno estão localizados em uma posição que é a posição refletida do outro lado (Figura 7.17). A região de material entre os contornos é chamada macla.

As maclas são resultantes de deslocamentos atômicos produzidos por tensões de cisalhamento (maclas de deformação) ou durante tratamento térmico (maclas de recozimento).

A formação de maclas (maclação) ocorre em planos cristalográficos definidos e direções cristalográficas específicas, que são dependentes da estrutura cristalina. Maclas de recozimento ocorrem em metais com estrutura CFC e maclas de deformação ou mecânicas são observáveis em metais CCC e HC.



**Figura 7.17** - Contorno de macla ('twin boundary') que separa duas regiões cristalinas, que são, estruturalmente, imagem especular uma da outra.

## 7.5 Defeitos tridimensionais

São as partículas de segunda fase, poros e trincas. Os precipitados são divididos em dois tipos: partículas de segunda fase e inclusões, isto porque quando dois componentes são misturados, podem acontecer basicamente três situações:

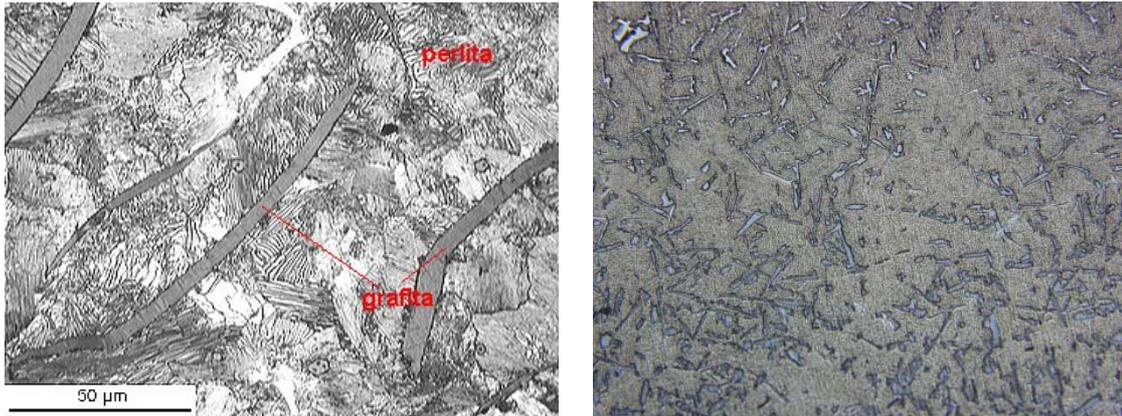
- caso 1 - solubilização total de um componente no outro: como é o caso da mistura de água com álcool - a solução resultante é uma mistura homogênea na qual não se consegue mais distinguir os componentes que lhe deram origem.
- caso 2 - solubilização parcial de um componente no outro: como é o caso da mistura de água com açúcar - a solução resultante depende das proporções relativas de cada um dos componentes – se adicionarmos uma colher de açúcar a um copo de água teremos uma solução homogênea (uma água adocicada), solução esta que também não permite distinguir os componentes que lhe deram origem; Contudo, se adicionarmos cinco colheres de açúcar a um copo de água veremos que parte do açúcar se dissolverá na água, mas parte dele ficará sedimentado no fundo do copo. Em casos como este diz-se que há solubilidade parcial entre os componentes da mistura.
- caso 3 - solubilização nula de um componente no outro: como é o caso da mistura de água com óleo - não há solução, e sim uma mistura de dois componentes, o de maior densidade ficando no fundo do copo.

Tanto no caso 2 como no caso 3 temos misturas heterogêneas, formadas por duas fases distintas: caso 2 - a primeira fase (fase a) é a solução água adocicada e a segunda fase (fase b) é a sedimentação do fundo do copo; caso 3 - a primeira fase (fase a) é a água e a segunda fase (fase b) é o óleo. A ocorrência de uma segunda fase deve-se ao grau de solubilidade entre os componentes da mistura. Estes são exemplos de precipitados chamados de partículas de segunda fase. A mistura água com açúcar foi feita de propósito. Como a solubilidade do açúcar na água é limitada, pode haver o aparecimento de uma segunda fase se adicionarmos açúcar em quantidade exagerada.

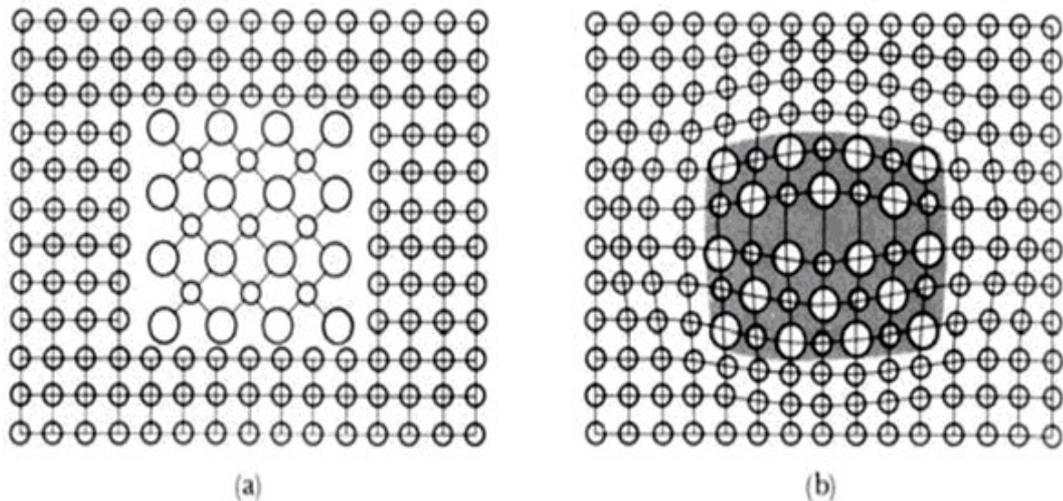
Mas, se adicionarmos açúcar em quantidade exagerada pode aparecer também uma abelha e cair dentro do copo. Bem, a abelha é o que se poderia chamar de inclusão. Aparece lá sem que a gente tenha propositadamente adicionado. É o caso dos óxidos e de outras partículas como sulfetos e fosfetos, por exemplo. Elas são decorrentes de reações de oxi-redução entre o oxigênio do ar com os metais componentes da mistura, ou advém de reações entre componentes da matéria-prima utilizada (por exemplo, o enxofre que está presente no coque que por sua vez é utilizado na fabricação do aço) com os componentes da mistura.

### 7.5.1 Partículas de segunda fase (precipitados, inclusões)

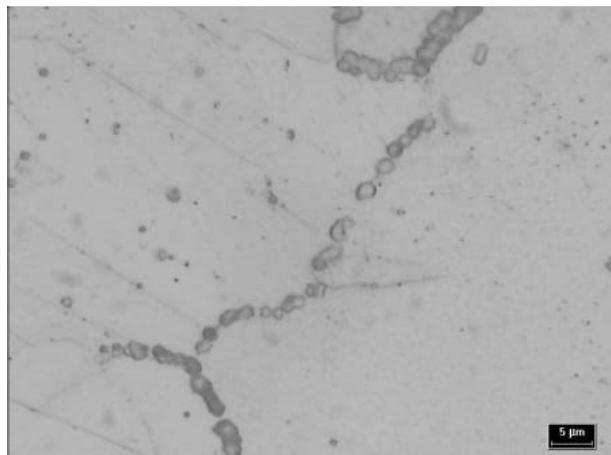
Partículas de segunda fase tem origem na imiscibilidade, isto é, quando se adicionam átomos que ou são insolúveis ou estão em quantidades acima do limite de solubilidade do material que constitui o solvente (Figuras 7.18, 7.19, 7.20 e 7.21).



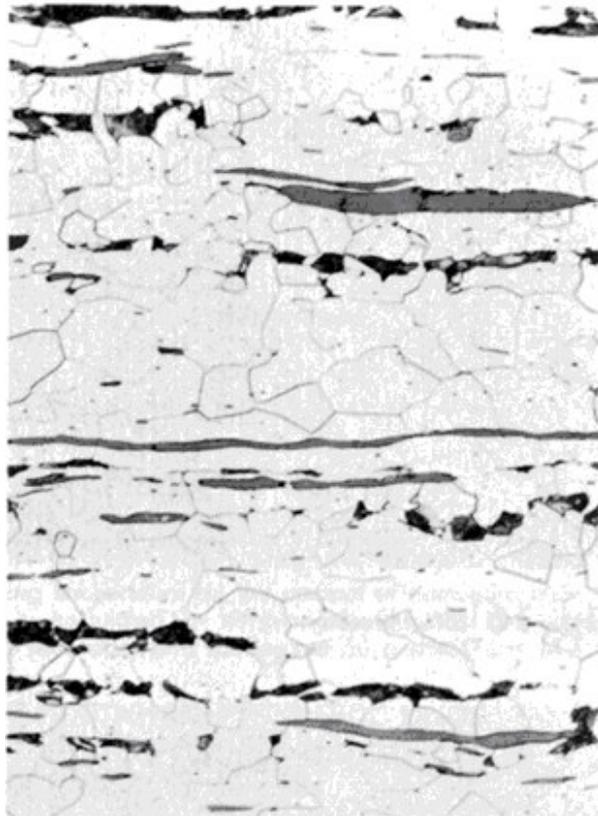
**Figura 7.18** - (a) Ferro fundido cinzento perlítico, a microestrutura é composta por veios de grafita sobre uma matriz perlítica. Cada grão de perlita, por sua vez, é constituído por lamelas alternadas de duas fases: ferrita (ou ferro- $\alpha$ ) e cementita (ou carboneto de ferro). (b) Al-Si



**Figura 7.19** - Precipitado incoerente e coerente



**Figura 7.20** - Óxido de cobre em cobre puro, inclusões de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) em cobre de alta pureza (99,26%) laminado a frio e recozido a  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.21** - Sulfetos de manganês em aço.

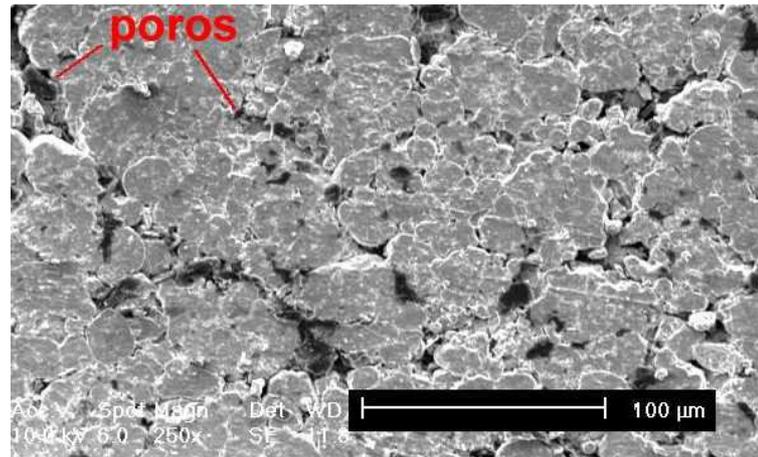
### 7.5.2 Poros

Um poro é ausência de material (uma segunda fase "oca"). Os poros (que podem ser vistos como um aglomerado de vazios) ocorrem com freqüência nos componentes fundidos e são "parte" dos materiais e/ou componentes obtidos pela metalurgia do pó (Figura 7.22).

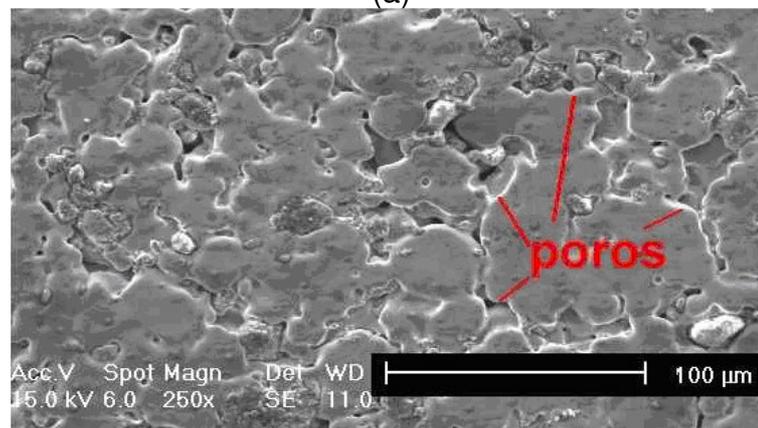


**Figura 7.22** - Poros

Nas Figuras 7.23 apresentam-se as superfícies de ferro puro durante o seu processamento por metalurgia do pó. Note-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.



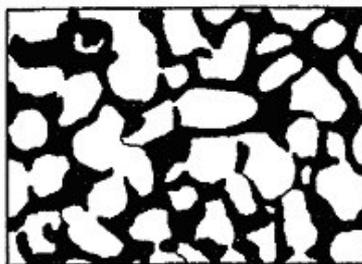
(a)



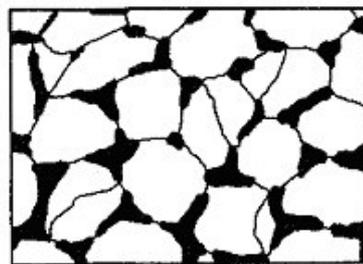
(b)

**Figura 7.23** - (a) Compactado de pó de ferro, compactação uniaxial em matriz de duplo efeito, a 550 MPa. (b) Compactado de pó de ferro após sinterização a 1150°C, por 120 min em atmosfera de hidrogênio.

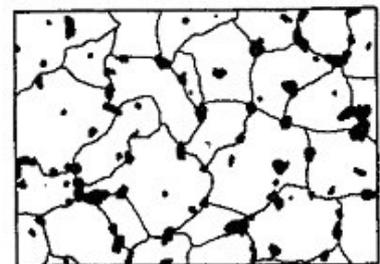
Os poros são defeitos intrínsecos do processo de fabricação por sinterização que são apresentados na Figura 7.24.

**PRIMEIRO**

Partículas são discerníveis  
Há recristalização  
Formam-se "necks"  
Poros interconectados  
Baixa densificação  
Forte redução da atividade superficial

**INTERMEDIÁRIO**

Aumento do diâmetro do "neck"  
Perda da identidade das partículas  
Há crescimento de grão.  
Maior parcela da densificação.  
Arredondamento de poros  
Poros interconectados

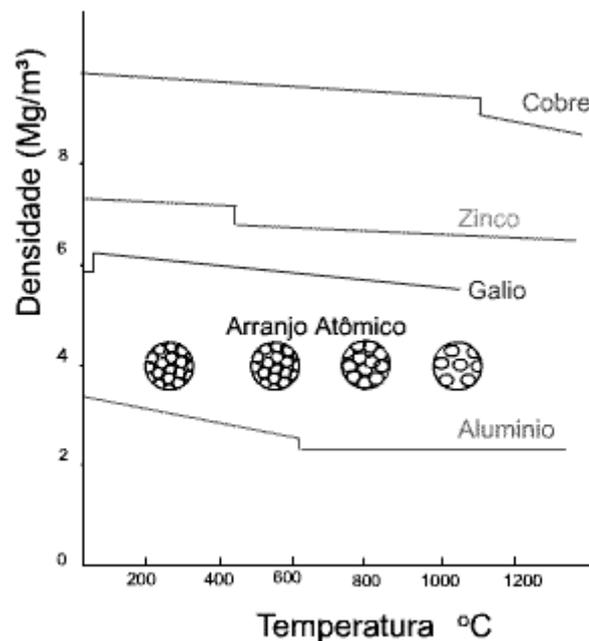
**FINAL**

Aumento da fração de poros fechados  
Poros arredondados.  
Acima de cerca de 90% densidade  
Pode ocorrer expansão gasosa.  
Grande mobilidade dos contornos de grão (devido aumento do "neck")  
Redução da cinética devido separação entre poro e contorno de grão.

**Figura 7.24** - Estágios da sinterização.

Os poros são defeitos devido à contração durante a solidificação e por isso são denominados defeitos de solidificação. Denomina-se defeito da solidificação toda heterogeneidade surgida durante o esfriamento de um material fundido. A heterogeneidade refere-se à estrutura interna do material. As heterogeneidades podem ser de natureza física (poros) de natureza química (segregações).

As porosidades são heterogeneidades físicas, contrações da solidificação, as mesmas podem ser macroporosidades e microporosidades. Durante a transformação do estado líquido para sólido, ocorre um agrupamento (empacotamento) dos átomos, formando estruturas ordenadas. Na absoluta maioria dos casos esta transformação é acompanhada por um aumento da densidade (conforme ilustra a Figura 7.25).



**Figura 7.25** - Variação da densidade com a temperatura em metais.

Conseqüentemente há uma contração, tal como ilustrado na Tabela 7.2 (valores positivos indicam expansão).

**Tabela 7.2** - Valores de contração e expansão de materiais na solidificação.

Material	Contração (%)	Material	Contração (%)
Al	-7,0	Fe	-3,4
Cu	-5,1	Pb	-2,7
Mg	-4,0	Ga	+3,2
Zn	-3,7	H <sub>2</sub> O	+8,3

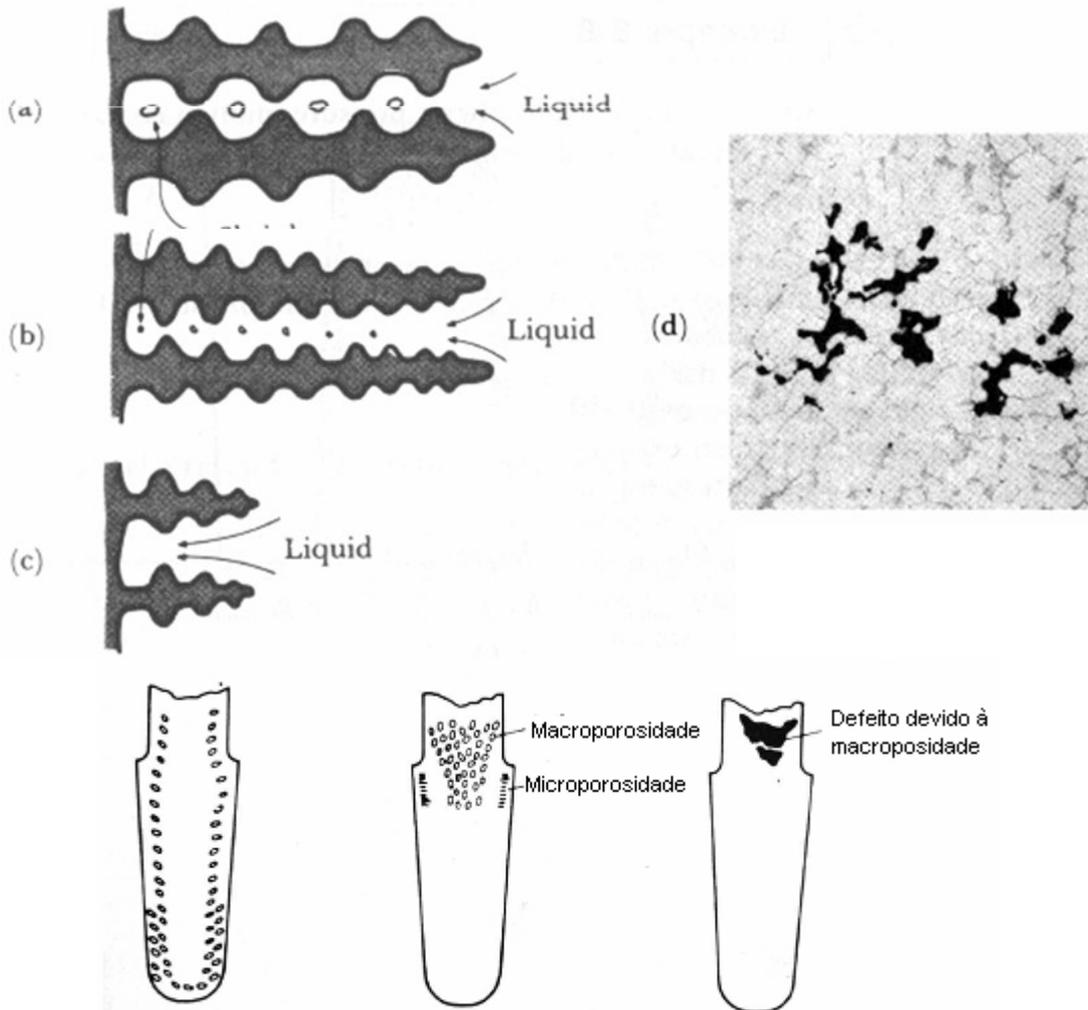
Como resultado da contração da solidificação surgem porosidades no material, que podem ser de dois tipos: macroporosidades e microporosidades.

### 7.5.3 Condições para o surgimento de micro ou macroporosidades

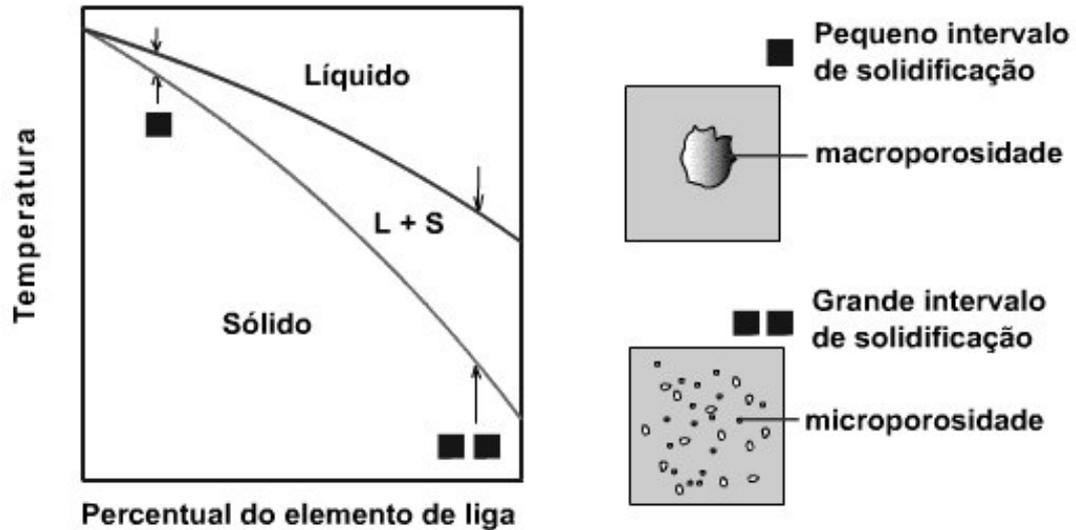
O fator de dependência mais determinante no tipo de porosidade é o intervalo de solidificação (Figuras 7.26 e 7.27). Metais comercialmente puros e Ligas

metálicas com pequeno intervalo de solidificação possuem dendritas pequenas na interface L-S e tendem a gerar macroporosidades.

O alumínio é um caso excepcional, que apesar de apresentar dendritas pequenas sofre grande contração de solidificação. Ligas metálicas com grande intervalo de solidificação (caso de alguns latões) apresentam dendritas grandes na interface L-S e tendem a gerar microporosidades.



**Figura 7.26** - Efeito do intervalo de solidificação na porosidade.



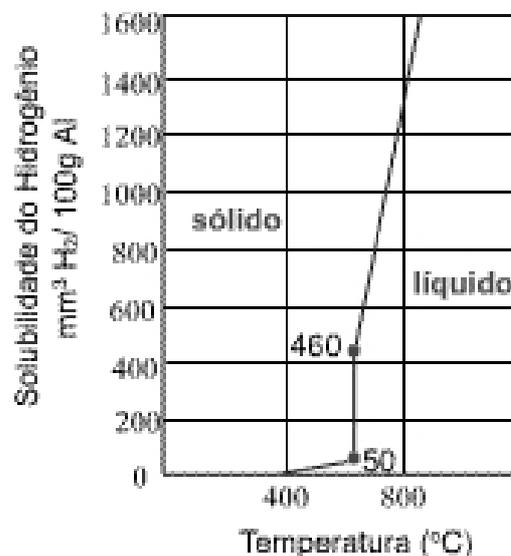
**Figura 7.27** - Efeito do intervalo de solidificação na porosidade.

### 7.5.4 Gases dissolvidos

São bolhas de gás aprisionadas dentro da peça. A causa é a dissolução de gases por metais em estado líquido. O mecanismo de formação consiste na redução das condições de solubilidade do gás ao se solidificarem os metais líquidos, formando bolhas que podem ficar aprisionadas.

No exemplo do alumínio (Figura 7.28), a porosidade tem uma parede lisa. Casos típicos de ocorrência desse defeito são alumínios e aços efervescentes. Para reduzir esse tipo de porosidade existem várias técnicas:

- manter baixa a temperatura do metal líquido, minimizando assim a dissolução dos gases no metal;
- adicionar materiais que possam combinar-se com o gás e formar massa sólida;
- fundir sob condições de vácuo;
- borbulhar gás inerte (argônio, nitrogênio) no metal líquido arrastando os gases dissolvidos para fora da massa de metal.



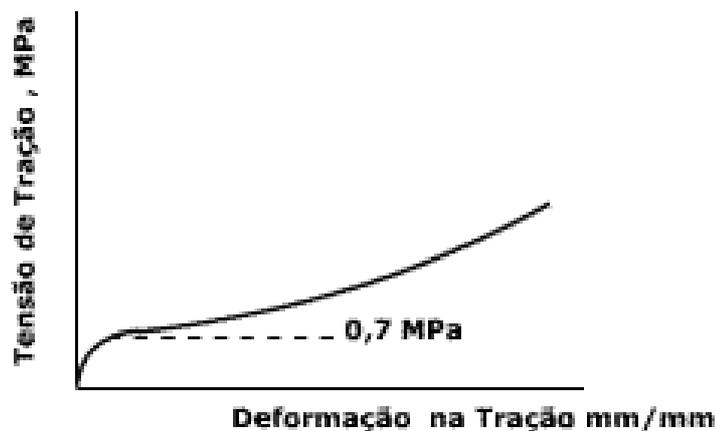
**Figura 7.28** - Solubilidade de hidrogênio em alumínio.

## 7.6 Observações experimentais do efeito das discordâncias em materiais metálicos

Como já discutido acima, os defeitos em linha são imperfeições em uma estrutura cristalina nas quais uma linha de átomos tem uma estrutura local que difere da estrutura circunvizinha. São chamados discordâncias e têm uma forte influência sobre as propriedades mecânicas dos metais e de algumas cerâmicas. Os defeitos de linha são extrínsecos assim sua presença não é necessária por razões termodinâmicas, estão quase sempre presentes nos cristais reais e eles são criados em virtude das condições de processamento (a forma usada na fabricação do material) e por forças mecânicas que atuam sobre o material.

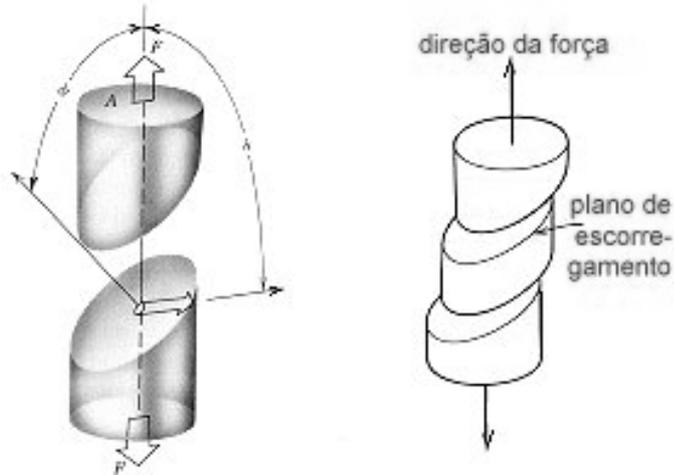
Sabe-se que num material típico, aproximadamente 5 de cada 100 milhões de átomos (0.000005%) pertencem a um defeito de linha. Em uma porção de material de  $10 \text{ cm}^3$  (cerca do tamanho de um dado de seis lados), haverá aproximadamente  $10^{17}$  átomos que pertencem a defeitos de linha!

A Figura 7.29 mostra a curva tensão-deformação, obtida de um ensaio de tração, de um monocristal típico de magnésio, orientado de forma que o plano basal forme um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo da tensão. Ao ser atingida uma tensão de tração muito baixa, de cerca de 0,70 MPa, o cristal escoou plasticamente e então se alonga com facilidade até se tornar uma tira que pode ser quatro ou cinco vezes mais longa que o cristal original.

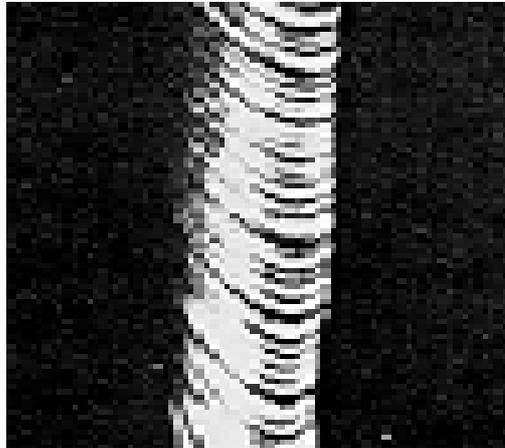


**Figura 7.29** - Curva tensão-deformação.

Se a superfície do cristal deformado (Figura 7.30) for examinada, pode-se observar marcas que circundam a amostra, de maneira aproximadamente contínua, com o formato de elipse. Quando observadas com grande aumento, essas marcas revelam-se como as manifestações visíveis de uma série de pequenos degraus formados na superfície. Evidentemente, em decorrência da aplicação da força, o cristal foi cisalhado em vários planos paralelos. Além disso, a análise cristalográfica das marcas mostra que esses planos são os basais (0002), ou seja, os planos mais compactos do cristal. Quando ocorre esse tipo de deformação, diz-se que o cristal sofreu "escorregamento"; as marcas visíveis na superfície são chamadas de linhas de escorregamento, e o plano cristalográfico no qual ocorreu o cisalhamento é chamado de plano de escorregamento (Figura 7.31).



**Figura 7.30** - Marcas em elipse.



**Figura 7.31** - Foto do escorregamento de um monocristal de zinco.

A tensão de cisalhamento correspondente ao início da fase plástica em um monocristal é surpreendentemente pequena quando comparada à resistência ao cisalhamento de um cristal perfeito (calculada em termos de forças coesivas entre os átomos). Em outras palavras, o cristal se deforma plasticamente com tensões  $1/10.000$  de sua resistência teórica. Analogamente, os cristais reais de outros metais se deformam sob tensões que são frações pequenas de suas resistências teóricas ( $1/1.000$  a  $1/10.000$ ). A explicação para a discrepância entre os limites de escoamento calculado e real reside no fato de que os cristais não são perfeitos, pois contêm defeitos, sendo que as discordâncias são o tipo de defeito responsável por este fato.

## 7.7 Resumo

Todos os materiais cristalinos reais apresentam defeitos, mesmo ao nível atômico ou iônico. Nos metais, as lacunas ou posições atômicas vazias podem ser explicadas em termos da agitação térmica dos átomos e são consideradas defeitos de equilíbrio. As discordâncias (defeitos lineares) surgem nos metais cristalinos e são originadas, em grande número, durante o processo de solidificação. As discordâncias são defeitos de não-equilíbrio e aumentam a energia interna do metal. Utilizando microscopia eletrônica de transmissão, podem obter-se imagens das

discordâncias. Nos metais, os limites de grão são defeitos superficiais originados no contato entre cristais, com diferentes orientações, que se encontram uns com os outros durante a solidificação.

## 7.8 Referências bibliográficas do capítulo

GUY, A. G. **Essentials of materials science**. McGraw-Hill, 1976.

WULFF, John et al. **The structure and properties of materials**. Wiley, 1965. V. 3.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook**. 8. ed., 1973. V. 8

READ, W. T. **Dislocations in crystals**. McGraw-Hill, 1953.

## Exercícios

1. O que é um defeito cristalino?
2. Além da classificação em relação às dimensões que ocupam, os defeitos podem ser categorizados como intrínsecos e extrínsecos explique por quê.
3. Descreva e ilustre os seguintes defeitos que podem aparecer em cristais iônicos a) defeito de Schottky e b) defeito de Frenkel
4. Por que os defeitos são importantes na determinação de algumas propriedades físicas e mecânicas? Cite alguns exemplos.
5. Descreva e ilustre as discordâncias em linha, cunha ou aresta) e em hélice, espiral (ou parafuso).
6. Qual a influência das discordâncias nas propriedades mecânicas dos metais?
7. Descreva a estrutura de um limite de grão e diga por que são favoráveis para a nucleação e crescimento de precipitados.
8. Defina vetor de Burgers.
9. A presença de impurezas ou a adição de elementos de liga diminui o número de lacunas em um material metálico? Justifique sua resposta.
10. Porque a resistência mecânica não pode ser relacionada à energia de ligação química? Quais as propriedades físicas dos materiais que podem ser relacionadas à energia de ligação química?
11. Calcular a fração de lacunas ( $N_v/N$ ) para o cobre na temperatura de 1084°C Assuma uma energia de ativação de 0,9 eV/átomo para as duas temperaturas. Aqui devemos usar a eq. 7.1

$$N_v = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_v}{k \cdot T}\right) \quad (7.1)$$

onde N é o número de átomos, T é a temperatura absoluta (K), k é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/átomoK ou  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomoK).

12. Calcular a o número de lacunas  $N_v$  por metro cúbico para o ferro a 850°C. A energia de ativação para formação de lacunas é de 1,08 eV/átomo. Os dados de massa atômica e densidade do Ferro puro podem ser encontrados no apêndice do Callister.
13. Calcular a energia de ativação para formação de vacâncias no alumínio sendo que no equilíbrio a o número de vacâncias é a 500C é  $7,57 \times 10^{23}/m^3$ . A massa atômica do Al é 26,98g/mol e a densidade a 500C é  $2,62g/cm^3$ .

14. Um método de medida do tamanho de grão é o método ASTM<sup>3</sup>, no qual se define o número de tamanho de grão  $n$  como

$$N = 2^{n-1} \quad (7.2)$$

Sendo  $N$ , o número de grãos, por polegada quadrada (1 polegada quadrada ( $\text{in}^2$ ) =  $6,25 \text{ cm}^2$ ), numa superfície do material, polida e contrastada, e  $n$  é um inteiro designado número ASTM de tamanho de grão.

- a) Uma micrografia observada com uma ampliação de 100x, apresenta número de tamanho de grão,  $n=6$ . Quantos grãos por  $\text{in}^2$  deveria ter essa amostra?
15. Uma micrografia foi tomada de uma liga metálica com ampliação de 100x e da análise da mesma foi determinado um número médio de grão por  $\text{in}^2$  igual a 10. Calcule o número de tamanho de grão ASTM para esta liga.

---

<sup>3</sup> ASTM é a abreviatura de American Society for Testing and Materials.