



Materiais e Reciclagem

4 - Estruturas Cristalinas com Defeitos

Professor Sandro Donnini Mancini

Sorocaba, Agosto de 2021.

Uma rede formada pelo empacotamento de várias células unitárias pode apresentar alguns defeitos. Esses defeitos significam imperfeições no que seria esperado para uma rede cristalina. Muitas vezes os defeitos são inevitáveis ou até mesmo desejados. Neste sentido, podem ser intencionalmente provocados, pois podem significar propriedades melhores.

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais

Lineares

Superficiais

Volumétricos

Tão importante do que compreender o defeito, é entender seu reflexo em propriedades finais. Podem acontecer com todos os materiais, mas serão abordados nesta aula apenas para metais (exceção dos defeitos volumétricos na rede).

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais

Lineares

Superficiais

Volumétricos

SOLUÇÕES SÓLIDAS

Diferentes elementos podem fazer parte da fase sólida, normalmente após adição intencional, para melhora de propriedades. O que tiver menor quantidade é o soluto e o de maior quantidade é o solvente.

Van Vlack, L.H. Princípios de
Ciência dos Materiais. Trad.
L.P.C.Ferreira, Ed. Edgard
Blucher, São Paulo, 1985, 470p.

Shackelford, J.F. Introduction to
Materials Science for Engineers -
3ª Ed. McMillan Publishing
Company, Nova Iorque, 1992, 793p.

SOLUÇÕES SÓLIDAS EM METAIS (ligas metálicas)

- Solução sólida substitucional - Exemplo: Latão, Bronze
- Solução sólida intersticial - Exemplo: Aço

SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

Formadas quando os átomos do solvente e do soluto tem dimensões e estruturas eletrônicas semelhantes e os do soluto substituem alguns do solvente.

Regras de Hume-Rothery para solubilidade total:

- Metais devem ter menos de 15% de diferença no raio atômico;
- A mesma estrutura cristalina;
- Eletronegatividade similar;
- A mesma valência.

Ex: solubilidade de metais com o cobre. Todos são CFC.

Soluto	Solvente	Relação de Raios	Solubilidade Máxima
Ni	Cu	$1,246/1,278 = 0,98$	100
Al	Cu	$1,431/1,278 = 1,12$	9
Ag	Cu	$1,444/1,278 = 1,14$	8
Pb	Cu	$1,750/1,278 = 1,37$	0
Ca	Cu	$1,965/1,278 = 1,54$	0

Van Vlack, L.H. Princípios de
Ciência dos Materiais. Trad.
L.P.C.Ferrão, Ed. Edgard
Blucher. São Paulo, 1985. 470p.

Principais ligas metálicas formadas por solução sólida
substitucional:

MONEL - Cu-Ni - diferença de tamanho = 2%
100% de substituição
Cu e Ni - cfc

BRONZE - Cu-Sn - diferença de tamanho = 26%
9% de substituição
Sn - tetragonal e Cu - cfc

LATÃO - Cu-Zn - diferença de tamanho = 7%
40% de substituição
Zn - Hexagonal

SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS

Formadas quando o átomo do soluto é muito menor que o átomo do solvente.

Dessa maneira, os átomos pequenos se alojam nos espaços (interstícios) existentes entre os átomos grandes adjacentes.

Exemplo: AÇO

Definição de Aço: liga de ferro com carbono (e outros elementos) com até 2,11% em peso de carbono

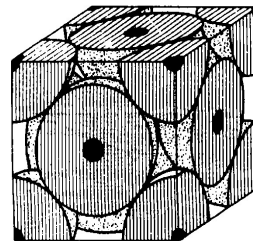
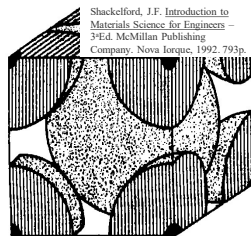
O carbono "sobra" do processo de fabricação, em teor geralmente alto. Esse teor é reduzido mas não eliminado, pois C melhora propriedades mecânicas do material (↑ dureza)

Diferença de tamanho entre Fe e C - 38%

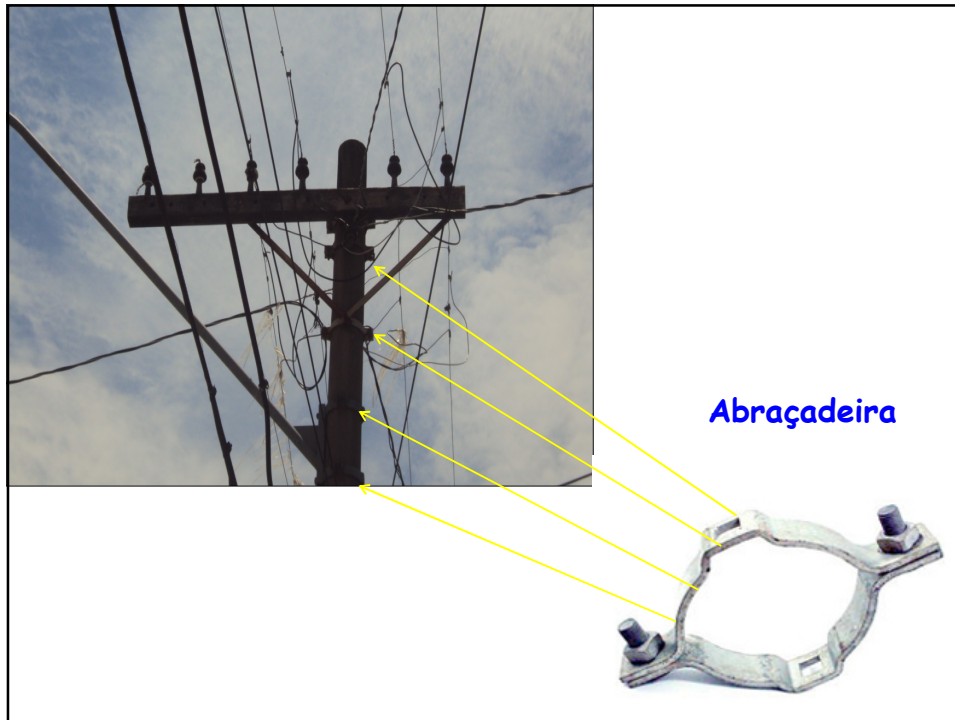
Fe α - ccc; C - hc

Solubilidade intersticial entre 0,008% (T_{amb}) a 0,02% (727°C), pois mais que isso gera muitas deformações localizadas na estrutura (tensões internas).

No Fe γ -fcc - há um espaço maior no centro da célula unitária - solubilidade máxima de 2,11%.



Mais do que 2,11% de carbono é impossível, forma outra fase ("precipita").



Espectrometria de Emissão Óptica por Centelha (% em peso)	Elementos	Abraçadeira Nova (%)	Usada (%)
	Carbono	0,110	0,030
	Silício	0,160	0,020
	Manganês	0,670	0,240
	Fósforo	0,014	0,006
	Enxofre	0,016	0,029
	Cromo	0,040	-
	Níquel	0,050	0,010
	Molibdênio	0,010	-
	Cobre	0,150	0,010
	Alumínio	0,005	0,070
	Vanádio	0,002	0,001
	Chumbo	0,002	-
	Boro	-	0,001
	Ferro	Restante	Restante

Nova	
Usada	

Amostra	Dureza (HV)
Nova	147,0 ± 5,0
Usada	120,0 ± 2,5

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais (defeitos de dimensão zero)

Lineares (defeitos de dimensão um)

Superficiais (defeitos de dimensão dois)

Volumétricos (defeitos de dimensão três)



Defeitos Estruturais

Existem independentemente
de impurezas químicas

DEFEITOS PONTUAIS

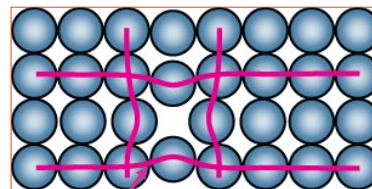
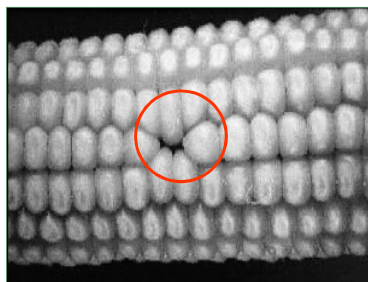
Defeitos pontuais são associados à agitação térmica, facilitando a difusão de átomos ou moléculas estranhas pela estrutura cristalina.

<http://kibeloco.com.br/2007/09/14/jesus-nao-tem-dentes-no-pais-dos-banguelas/>



Defeito pontual mais comum:

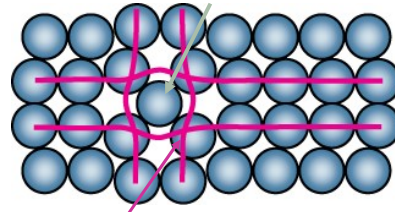
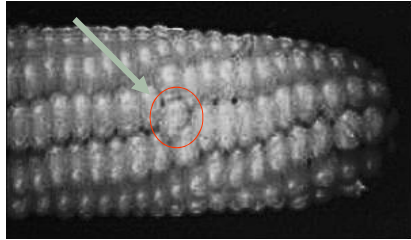
Vacância - falta de um átomo ou íon na rede



**Distorção
de planos**

DEFEITOS PONTUAIS

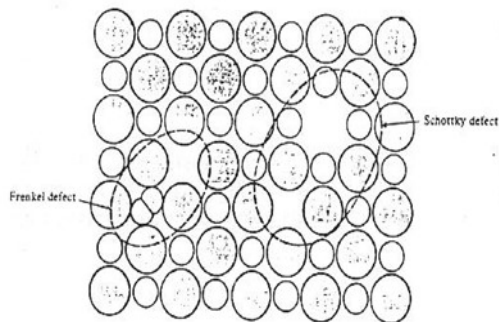
Defeito Intersticial - átomo ou íon extra se aloja na estrutura.



Distorção de planos

Defeito de Frenkel - ocorre em compostos iônicos, pelo deslocamento de um íon, provocando uma vacância e um intersticial.

Defeito de Schottky - Vacância de um par de íons, mantém neutralidade.



Sheldford, J.F. Introduction to Materials Science for Engineers - 3rd Ed. McGraw-Hill Publishing Company, Nova Iorque, 1992, 793p.

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais (defeitos de dimensão zero)

Lineares (defeitos de dimensão um)

Superficiais (defeitos de dimensão dois)

Volumétricos (defeitos de dimensão três)



Defeitos Estruturais



Existem independentemente
de impurezas químicas

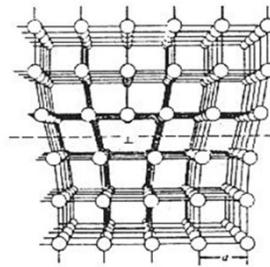
DEFEITOS LINEARES

Defeitos lineares são associados à deformação mecânica, em especial à deformação plástica.

Deformação mecânica - Elástica - reversível

Plástica - permanente

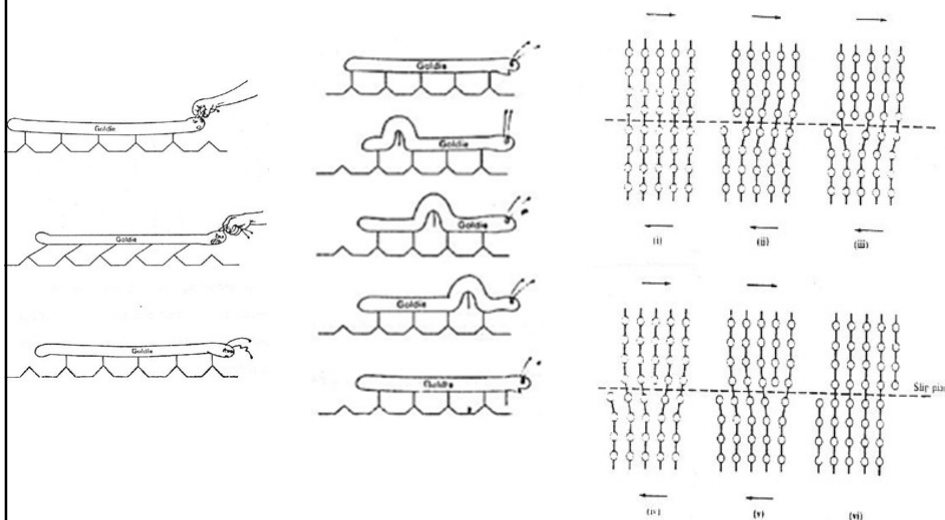
Discordâncias ou deslocações: fronteiras entre duas regiões cristalinas perfeitas, porém desajustadas entre si. Descrita como um plano extra de átomos na estrutura que provoca um deslocamento de um plano de átomos.



Van Wazer, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. Trad. L.P.C.Ferrão. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 1985. 470p.

Defeitos lineares são gerados pelo esforço e ajudam a explicar a deformação plástica.

Planos de átomos se movem segundo planos de escorregamento



Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers* - 3ª Ed. McMillan Publishing Company, Nova Iorque, 1972. 122p.

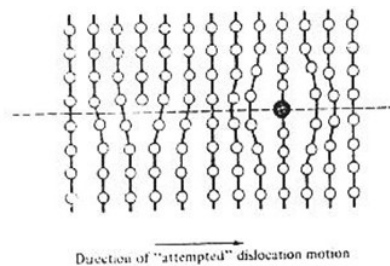
Quanto + próximos os planos de átomos , + fácil o escorregamento

Dútil: material que apresenta ductilidade, ou seja, capacidade de deformação plástica.

Frágil é o contrário de dútil.

- Quanto mais simples o cristal (átomos iguais, mais empacotados), menores as distâncias entre planos de átomos, mais dútil é o material;
- Quanto mais complicado o cristal (átomos diferentes, com cargas e tamanhos diferentes, ligações direcionais etc), maior a tendência de apresentar maiores distâncias interplanares, mais frágil o material.

➤ Átomos estranhos (solutos) dificultam movimento do plano de escorregamento: Endurecimento por solução.



Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers* - 3ª Ed. McMillan Publishing Company, Nova Iorque, 1992. 793p.

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais (defeitos de dimensão zero)

Lineares (defeitos de dimensão um)

Superficiais (defeitos de dimensão dois)

Volumétricos (defeitos de dimensão três)



Defeitos Estruturais



Existem independentemente
de impurezas químicas

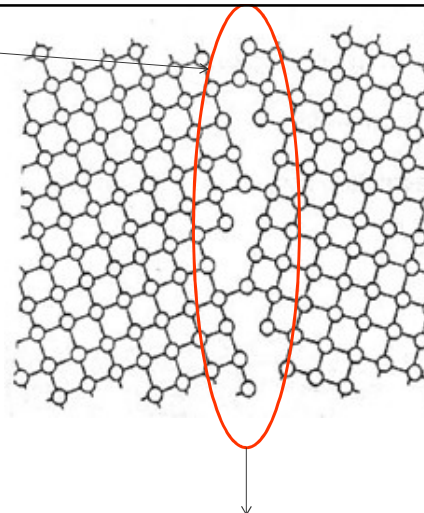
DEFEITOS SUPERFICIAIS (fronteiras)

Os principais defeitos superficiais são a própria superfície e o Contorno de Grão.

Superfícies: término da rede cristalina, com o final do empilhamento atômico, tornando um sólido uma quantidade finita de material. Todos os materiais apresentam superfície. Os átomos da superfície são diferentes dos do interior, pois os primeiros terão números de vizinhos menores e mais energia. Muitas vezes a propriedade da superfície determina a aplicação do material e tratamentos superficiais podem ser exigidos (corrosão, por exemplo).

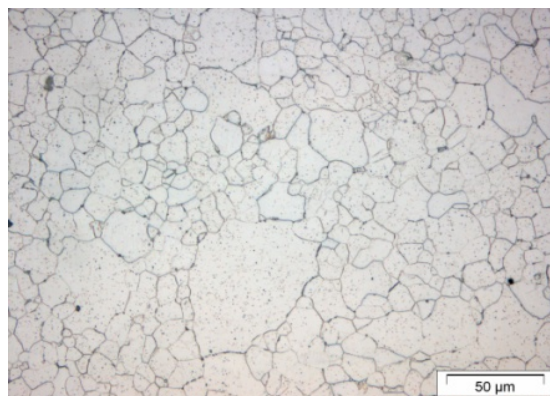
Contorno de Grão:

Cristais vizinhos em crescimento "tombam" e param de crescer. O contorno de grão é a fronteira entre os cristais que, em três dimensões trata-se de uma superfície que separa os grãos.



Não apresenta o melhor empacotamento possível, ou seja, é uma região mais "vazia": região mais propícia à corrosão e a propagação de trincas.

A partir de um material fundido, vários cristais iniciam sua formação em várias partes do líquido em resfriamento. Ao final da cristalização, vários cristais (grãos) de orientação diferente são formados, com os contornos os separando.



Aço Baixo Carbono

Os defeitos em cristais podem ser por:

• **Variações na composição** - soluções sólidas

• **Imperfeições na rede cristalina** - Pontuais (defeitos de dimensão zero)

Lineares (defeitos de dimensão um)

Superficiais (defeitos de dimensão dois)



Defeitos Estruturais

Volumétricos (defeitos de dimensão três)

Existem independentemente
de impurezas químicas

Mesmo que todos os materiais sólidos busquem ocupar o menor volume possível, esse empacotamento não necessariamente significa que as moléculas estão distribuídas com ordem tridimensional, de uma forma repetitiva, em que é possível generalizar toda a estrutura por uma célula unitária de poucos átomos.

Quando não há organização estrutural repetitiva, a estrutura é dita não cristalina ou amorfa. Essa ausência de cristalinidade pode ocorrer em uma ou mais regiões do material ou em todo ele.

Dessa forma, há materiais:

➤ cristalinos (metais e boa parte das cerâmicas) - 100% de cristalinidade

➤ amorfos (vidros e alguns polímeros) - 0% de cristalinidade - transparentes

➤ semi-cristalinos (polímeros) - coexistem regiões ordenadas e desordenadas - 1-99% de cristalinidade

➤ Quase-cristais (metais) - $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ - produzidos por moagem de alta energia/tratamento térmico - isolantes, baixo coeficiente de atrito e duros - padrões geométricos em nível atômico sem repetição.

Esquema de um polímero semi-cristalino

Polímeros não conseguem 100% de cristalinidade, pois o empacotamento perfeito de toda a extensão de todas as moléculas é impossível

Região desordenada - amorfa

Região ordenada (cristalina)

Coexistem regiões ordenadas e não ordenadas. Além da temperatura de fusão (T_m), há uma outra temperatura importante: a de transição vítrea (T_g). Acima dela a fase amorfa tem movimento.

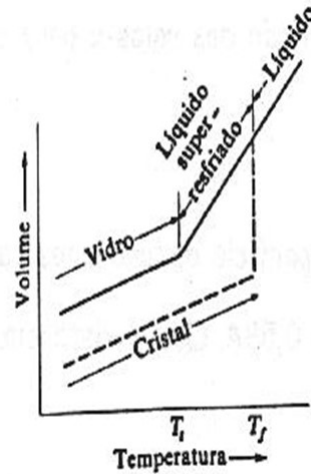
O PET -Poli (tereftalato de etileno)- das garrafas, por exemplo, é semi-cristalino, conseguindo altos percentuais de cristalinidade com relativa facilidade, o que o torna geralmente opaco. A transparência do PET é forçada.

Por quê fazer garrafas transparentes de PET, sendo que outros polímeros, com menor ou nenhuma tendência à cristalização são muito mais facilmente transformados em garrafas (exemplo: polipropileno - PP)?

Como fazer uma garrafa de PET transparente?

ESTRUTURAS 100% NÃO-CRISTALINAS - amorfas - Ex: vidros

No resfriamento, os líquidos contraem-se, fruto do rearranjo atômico visando a busca pela configuração de menor gasto energético, ou seja, de menor volume, mas não chega a ser um cristal. Continuando o resfriamento, abaixo uma determinada T , cessa a contração por rearranjo atômico e sobra a contração pela redução de vibrações térmicas (que cessam a 0K).



Van Vlack, L.H. Princípios de Ciência dos Materiais, Trad. L.P.C.Ferreiro, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1985, 470p.