Materiais

Defeitos em Sólidos

M. Clara Gonçalves
clara.goncalves@ist.utl.pt
http://web.ist.utl.pt/ist12456
Tel. 3934
Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

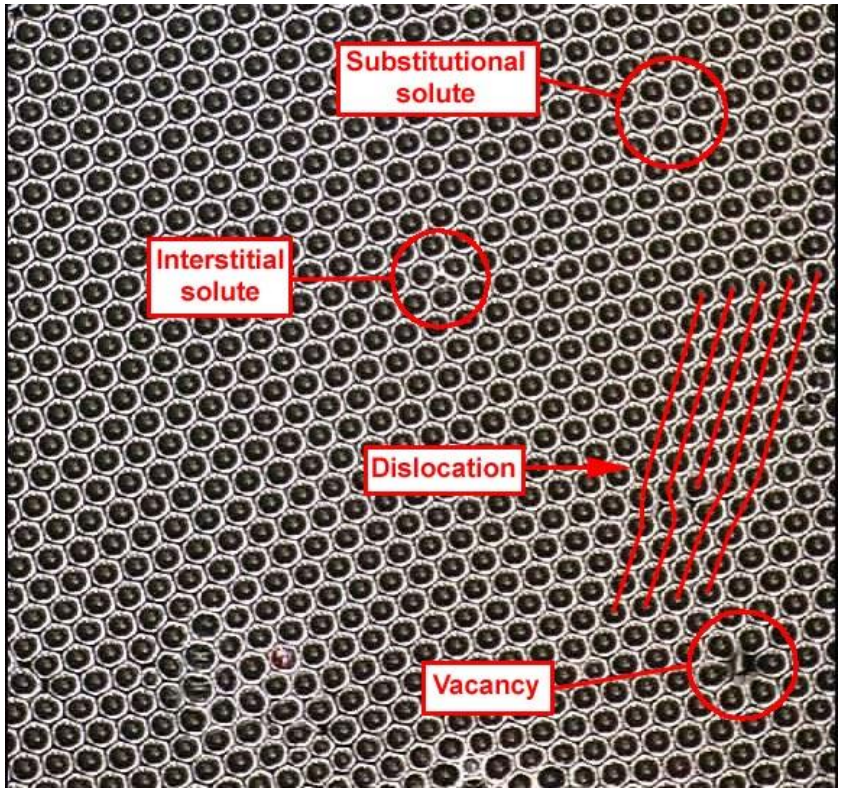
Lisboa, 2019

Cap. 4
Defeitos em Sólidos

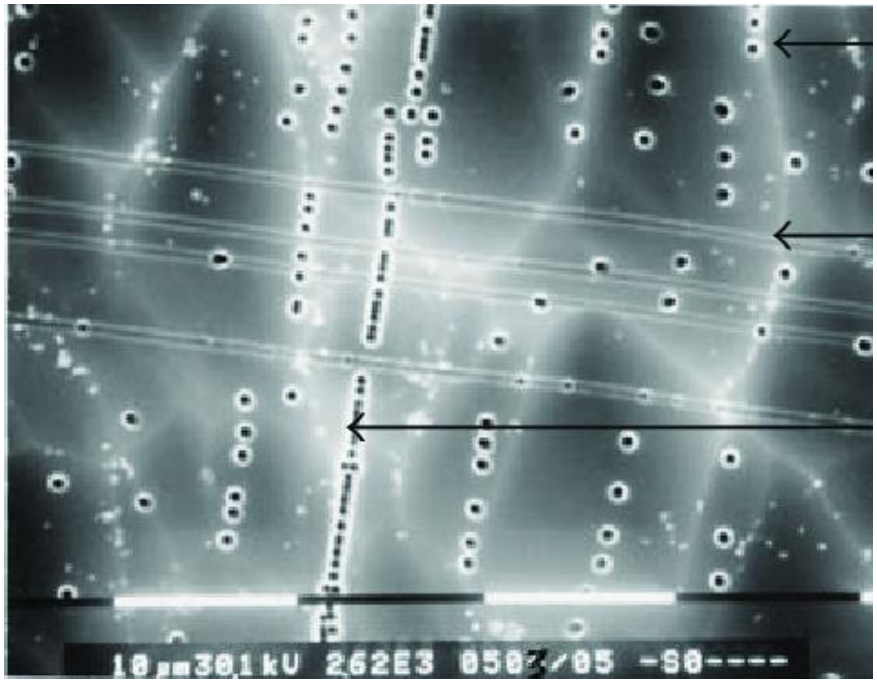
E o mundo real é perfeito?

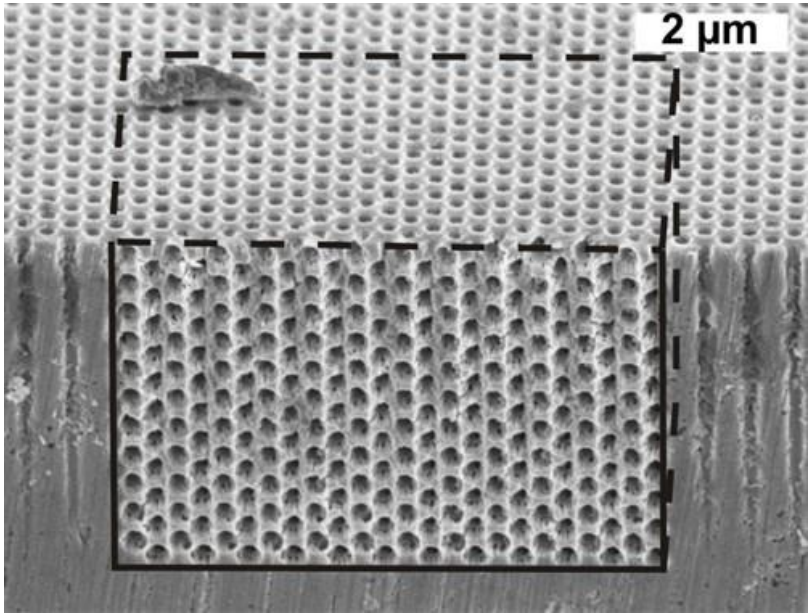
Os materiais são preparados com algum grau de impurezas químicas.

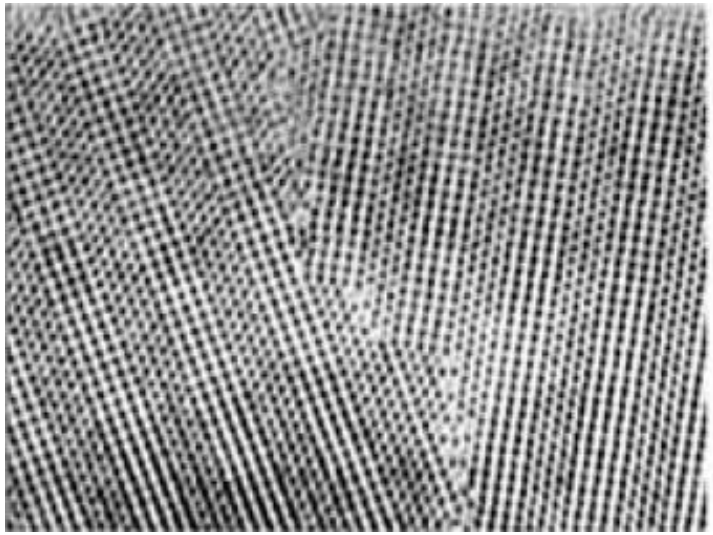
Além das impurezas existe um grande número de defeitos estruturais, que representam uma perda de perfeição cristalográfica, e que têm impacto nas propriedades mecânicas, químicas e electrónicas dos materiais.

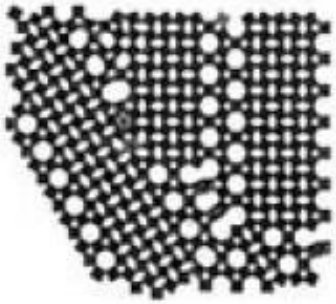


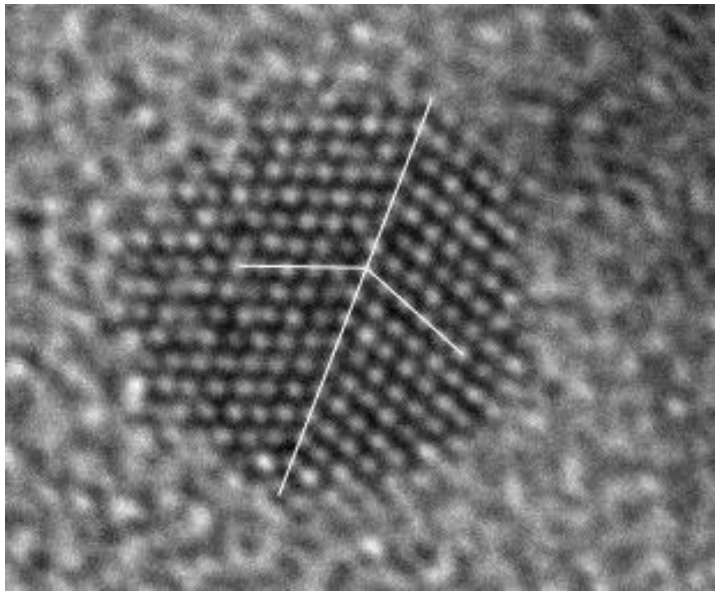
Defeitos em Sólidos











Questões a abordar

Que tipo de defeitos podem surgir nas estruturas cristalinas?

Como prevenir defeitos estruturais?

Como variam as propriedades com a presença de defeitos cristalinos?

Defeitos em Sólidos

DEFEITOS CRISTALINOS

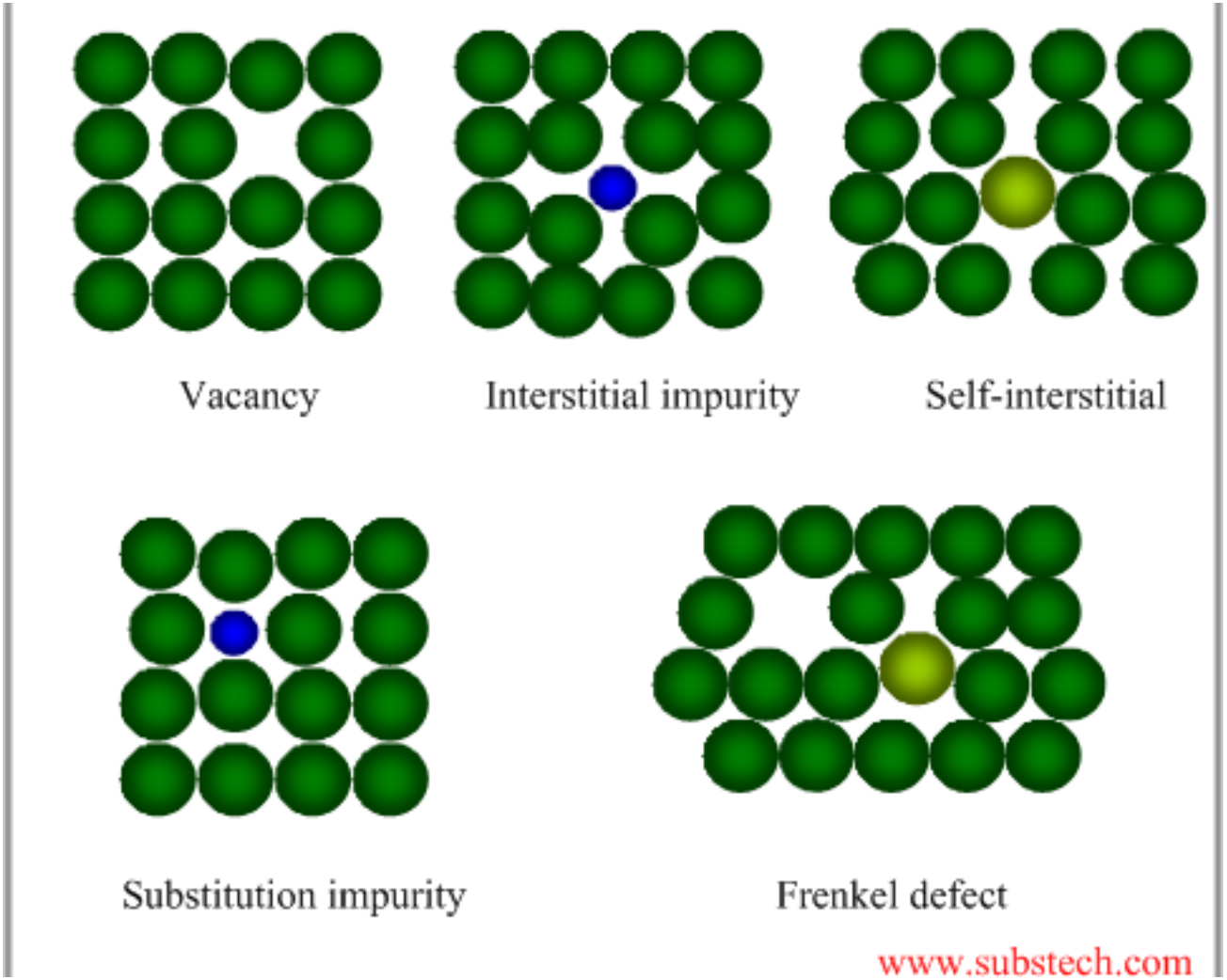
FORA DE EQUILÍBRIO

DIMENSÃO	NOME	EXEMPLO
0-D	DEFEITO PONTUAL	LACUNA – EX. LACUNA (METAIS) IN EQUILIBRIUM SCHOTTKY (CERÂMICOS) INTERSTICIAL – EX. INTERSTICIAL (METAIS) FRENKEL (CERÂMICOS) ÁTOMOS MAL COLOCADOS ASSOCIAÇÃO DE CENTROS SOLUÇÃO SÓLIDA (SUBSTITUCIONAL OU INTERSTICIAL)
1-D	DEFEITO LINEAR	DESLOCAÇÃO – EX. CUNHA, PARAFUSO (METAIS)
2-D	DEFEITO BIDIMENSIONAL (NO PLANO)	INTERFACE (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS) FRONTEIRA DE GRÃO (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS)
3-D	DEFEITO TRIDIMENSIONAL (EM VOLUME)	INCLUSÕES (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS) PORO (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS) FISSURAS/FENDAS (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS)

Defeitos em Sólidos

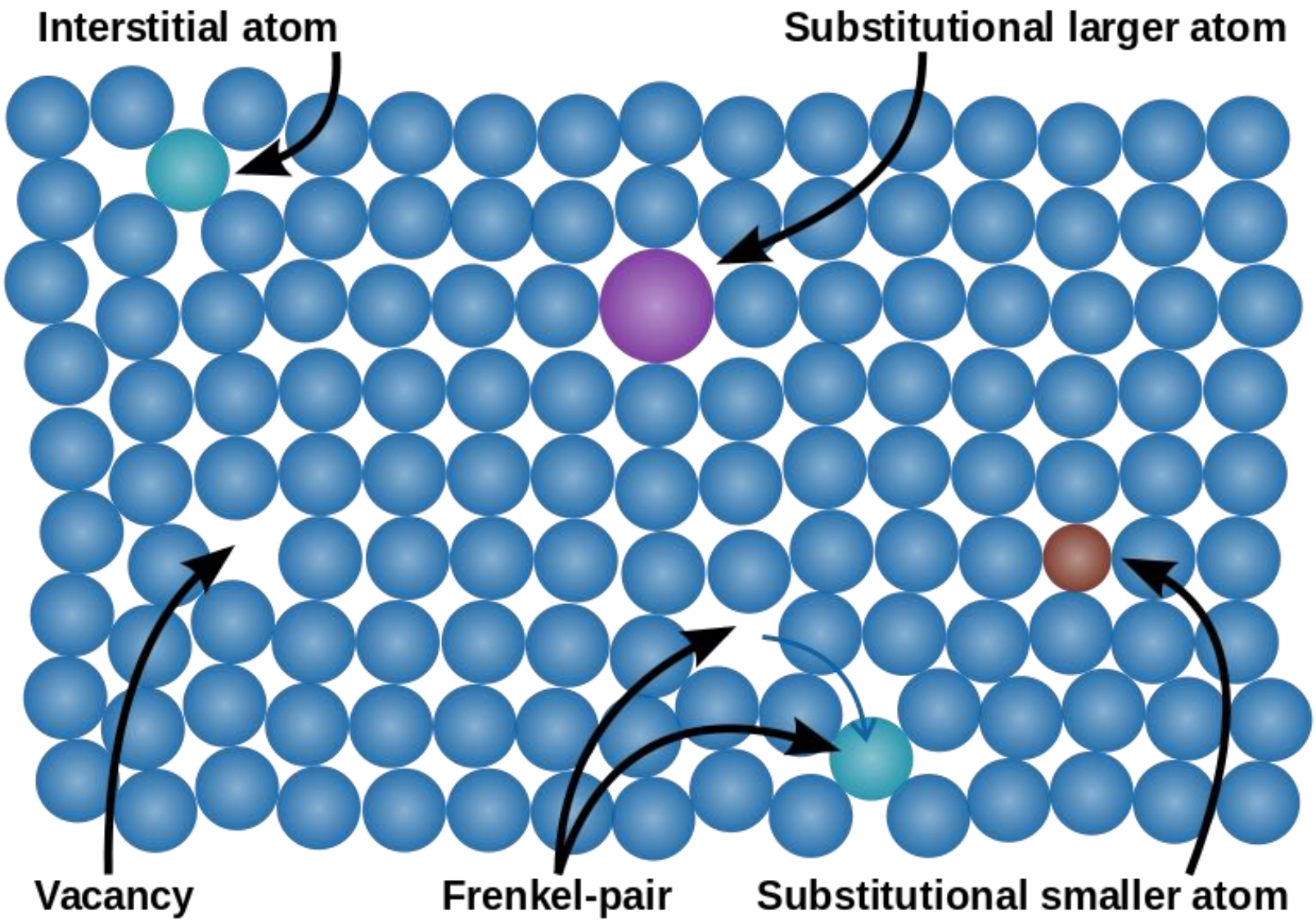
0-D

Defeitos Pontuais



Defeitos em Sólidos

0-D Defeitos Pontuais



Defeitos em Sólidos

https://www.youtube.com/watch?v=q8ky2JmmWYA

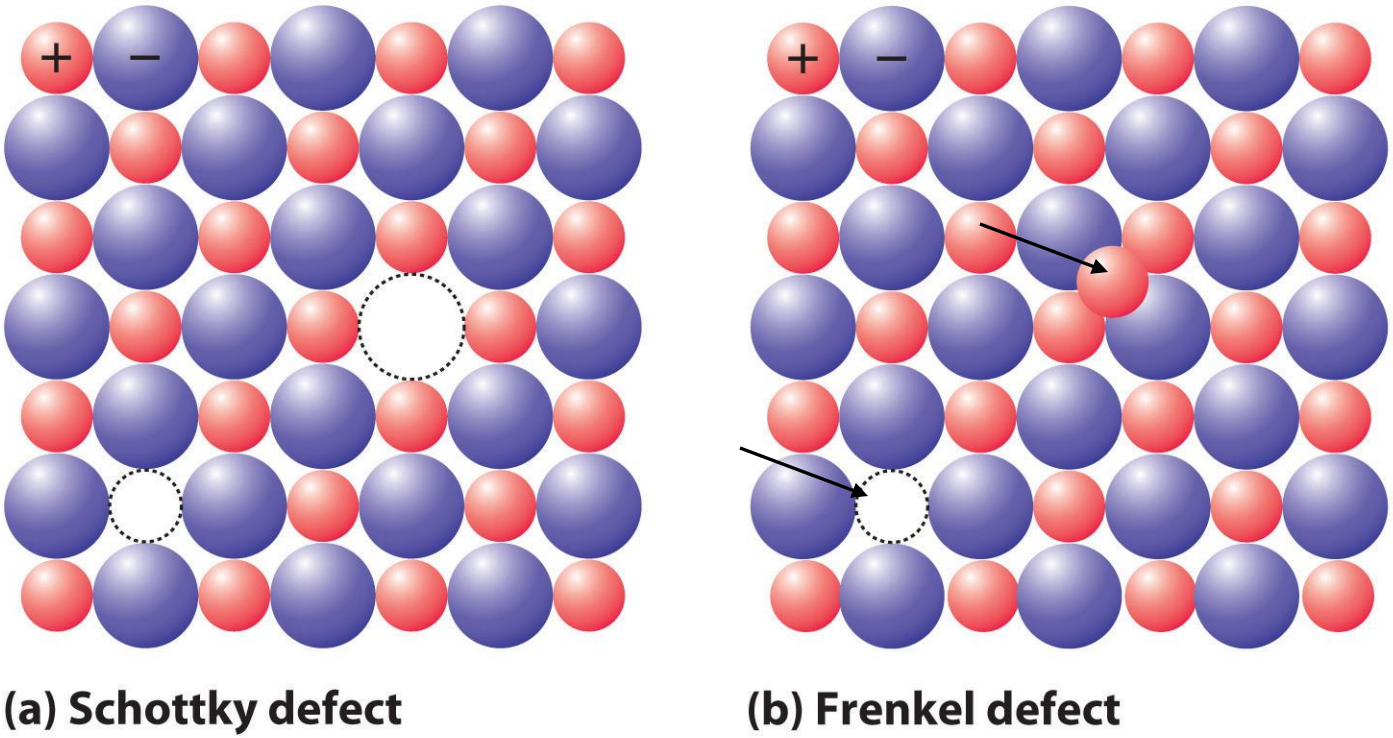
Defeitos em Sólidos

https://www.youtube.com/watch?v=tx3HjWz8Ja0

Defeitos em Sólidos

0-D

Defeitos Pontuais



CONJUNTO DE LACUNAS (COM CARGA CONTRÁRIA) QUE RESULTA DA REMOÇÃO DE UM ÁTOMO POR CADA ÁTOMO PRESENTE NA FÓRMULA QUÍMICA

Ex:

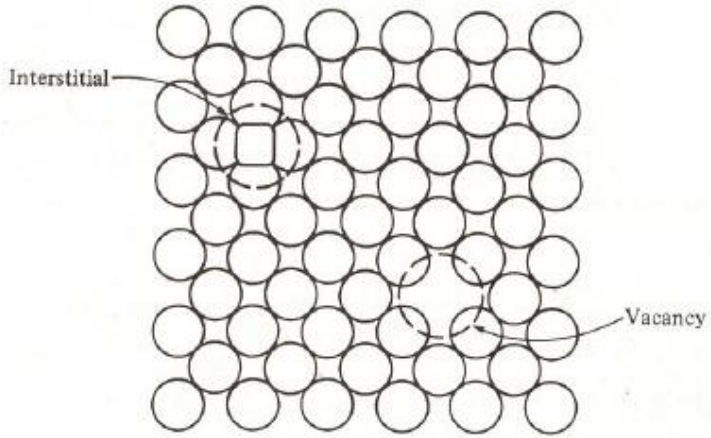
$NaCl$ - Na^{+} Cl^{-}

$ZnFe_2O_4$ - Zn^{2+}, $2Fe^{3+}$, $4O^{2-}$

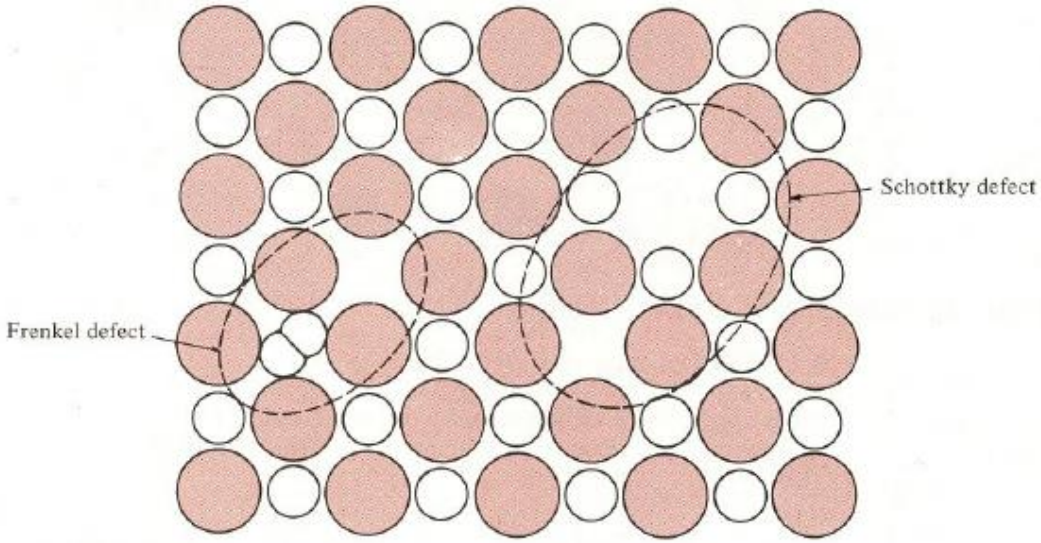
PAR LACUNA-INTERSTICIAL

0-D Defeitos Pontuais

Defeitos estruturais existem em materiais reais independentemente das impurezas químicas



lacuna é um sítio atómico vazio na estrutura cristalina (e pode ocorrer independentemente dos factores químicos)
intersticiais são átomos que ocupam um sítio intersticial normalmente não ocupado na estrutura cristalina perfeita, ou quando um átomo extra é inserido num sítio da estrutura cristalina já ocupado por outro



Defeito de Schottky é um par de lacunas com cargas contrárias
Defeito de Frenkel é uma combinação lacuna-intersticial

defeito pontual: imperfeição que apenas envolve alguns (poucos) átomos no máximo

0-D Defeitos Pontuais

VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE GIBBS

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta E + T\Delta V$$

Variação da energia interna

$$\Delta G = \Delta E + P\,\Delta V - \underbrace{\cancel{T\Delta S}}_{0}$$

Em transformações sólido/sólido ou sólido/líquido ΔV das fases é relativamente pequeno, podendo considerar-se que o processo ocorre a V constante, pelo que $\Delta V=0$

$$\Delta G = \Delta E - T\,\Delta S$$

ENERGIA ARMAZENADA

LACUNA ~ 0 Ev (energia para formação de um vazio < 1 eV)

INTERSTICIAL

$$U = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 V$$

ε- energia necessária para adaptar um defeito à sua cavidade

E – constante elástica

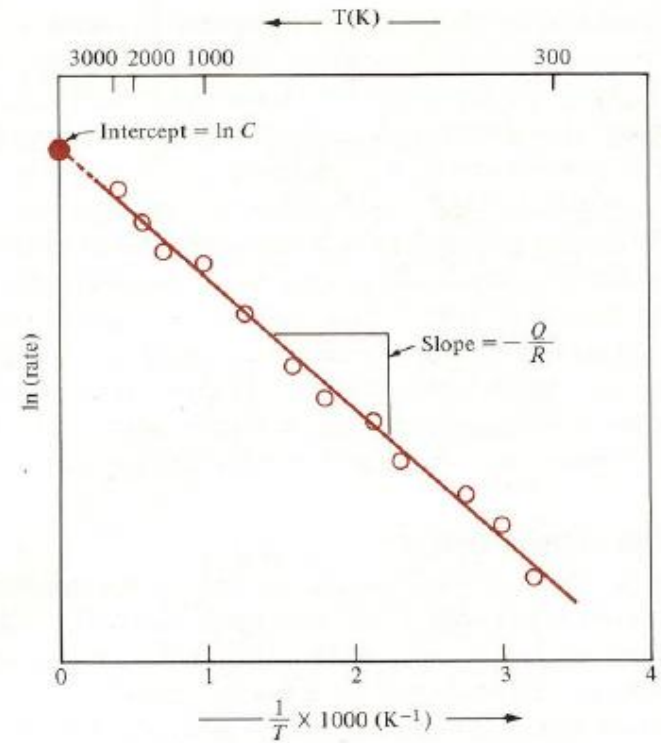
V – volume (resultado de expansão local) causado elo intersticial

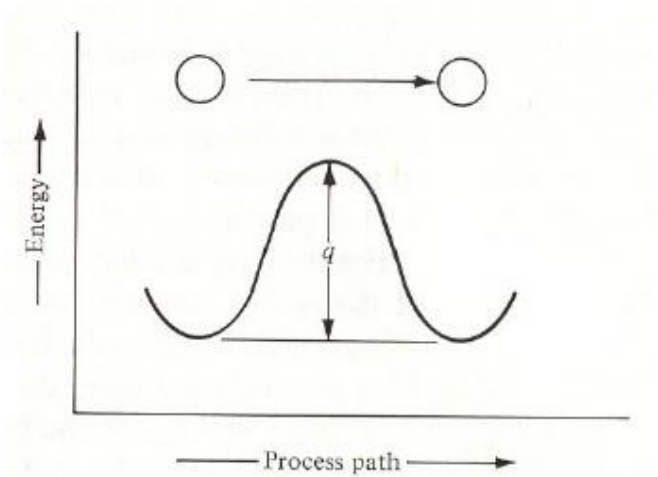
0-D Defeitos Pontuais

Muitos processos em materiais têm velocidades que aumentam exponencialmente com a temperatura

$$v = Ce^{-Q/RT}$$

$$\ln(v) = \ln C - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}$$





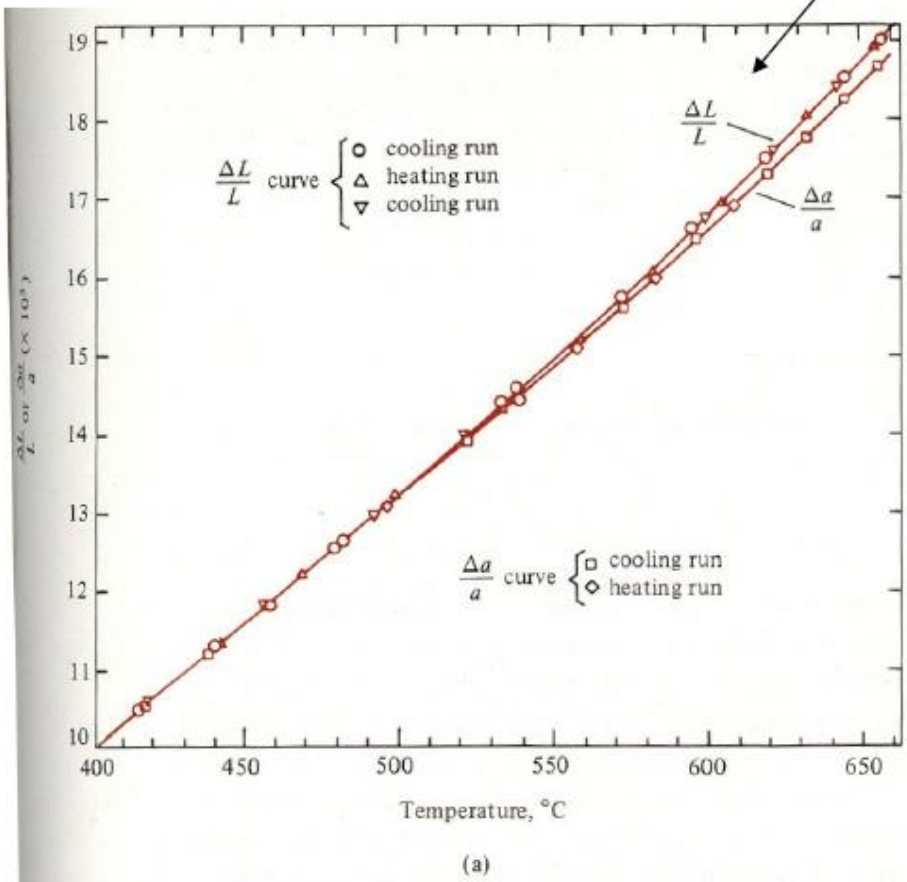
$P \propto e^{-\Delta E/kT}$ ⟶ $v = Ce^{-q/kT}$

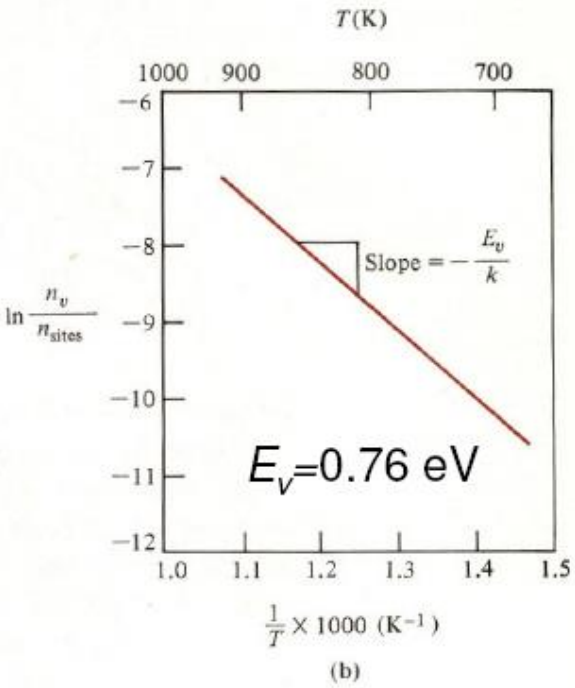
processos termicamente activados

0-D Defeitos Pontuais

$$\frac{n_{defects}}{n_{sites}} = Ce^{-(E_{defect}/kT)}$$

Expansão térmica global ($\Delta L/L$) é maior do que a expansão do parâmetro de rede ($\Delta a/a$) devido à criação de lacunas

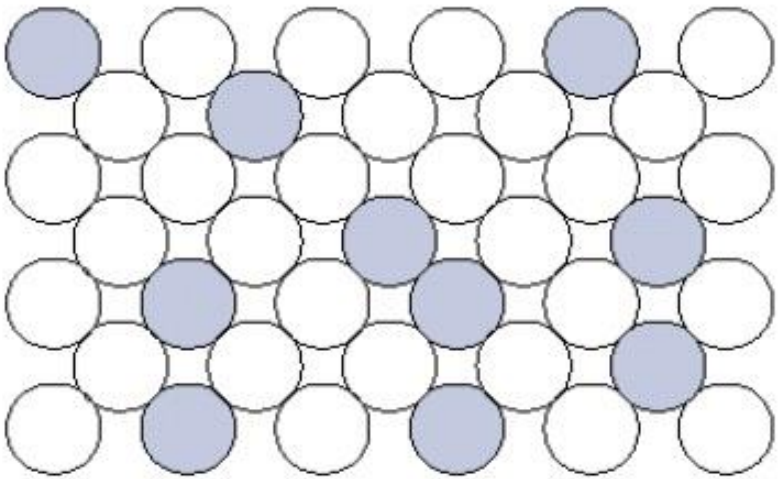


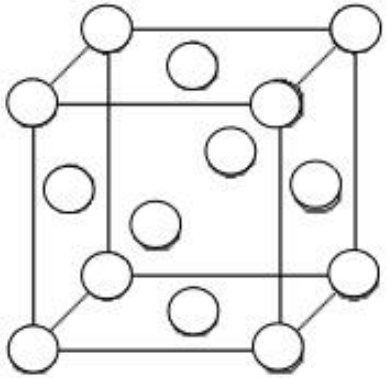


0-D

SOLUBILIDADE SÓLIDA

ELEMENTOS PUROS





Ni

Cu

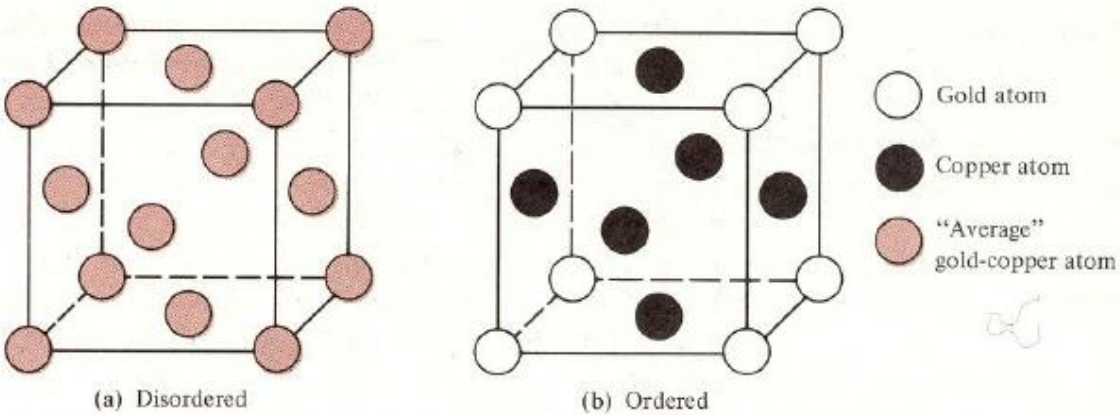
Regra Hume-Rothery:

- Razao raio atomico (± 15%)
- Estrutura cristalina
- Eletronegatividade (± 0.4 e.u.)
- Mesma Valencia

Defeitos em Sólidos

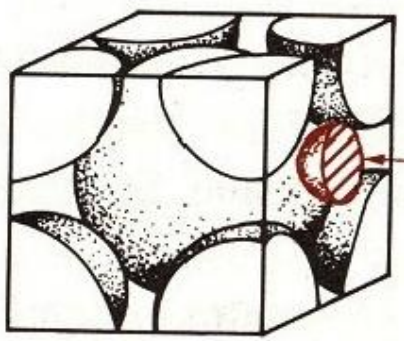
0-D

Solução sólida substitucional



Solução sólida ordenada: abaixo dos 390ºC, os átomos de Cu ocupam preferencialmente as posições das faces centradas, e os de Au os cantos da célula unitária

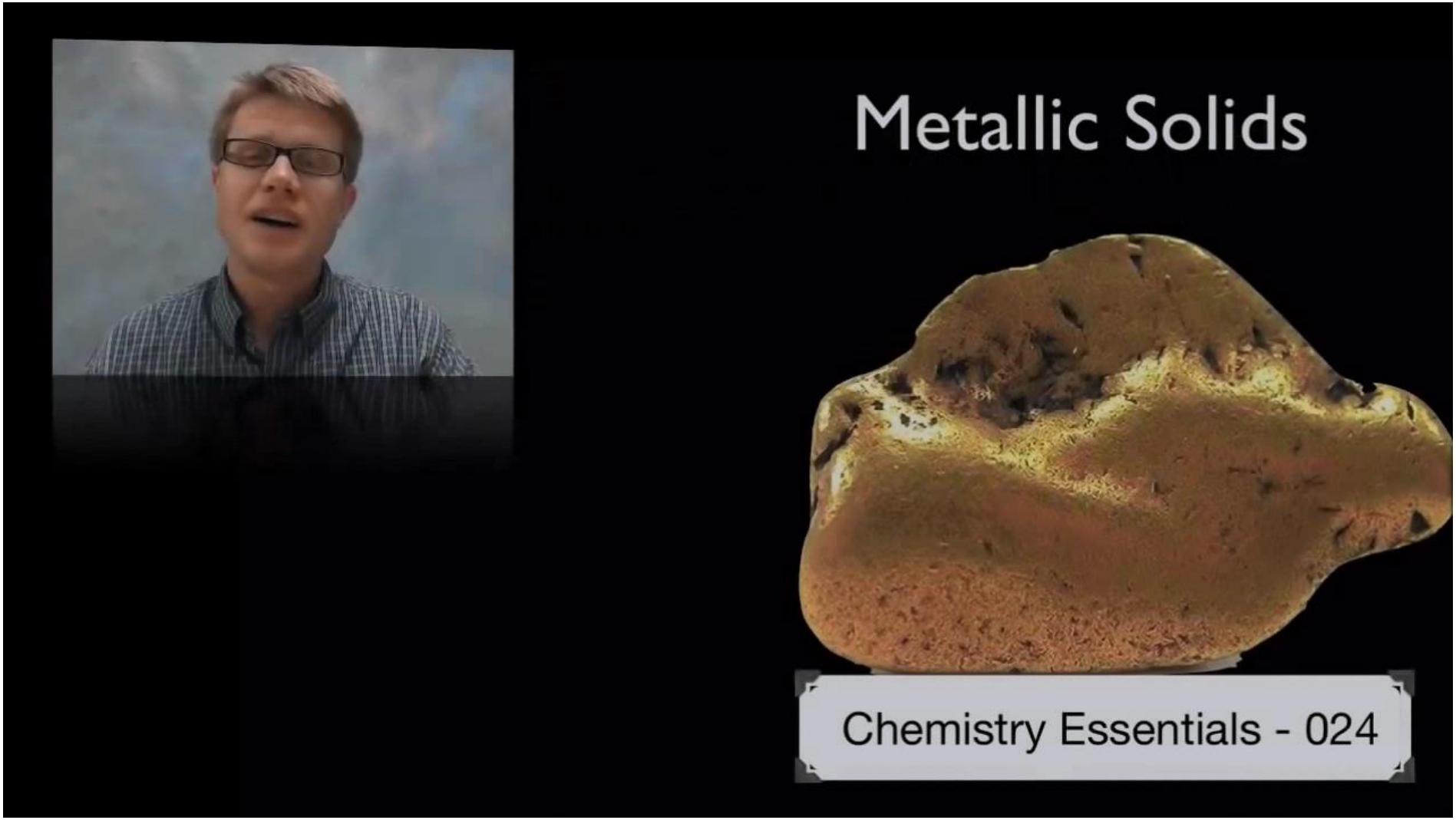
Solução sólida intersticial



C atom dissolved interstitially at a $\frac{1}{2}$ O $\frac{1}{2}$ -type position in the bcc structure of α – Fe

Quando o tamanho dos átomos é muito diferente, pode ser energeticamente favoravel o átomo mais pequeno ocupar os interstícios – solução sólida intersticial

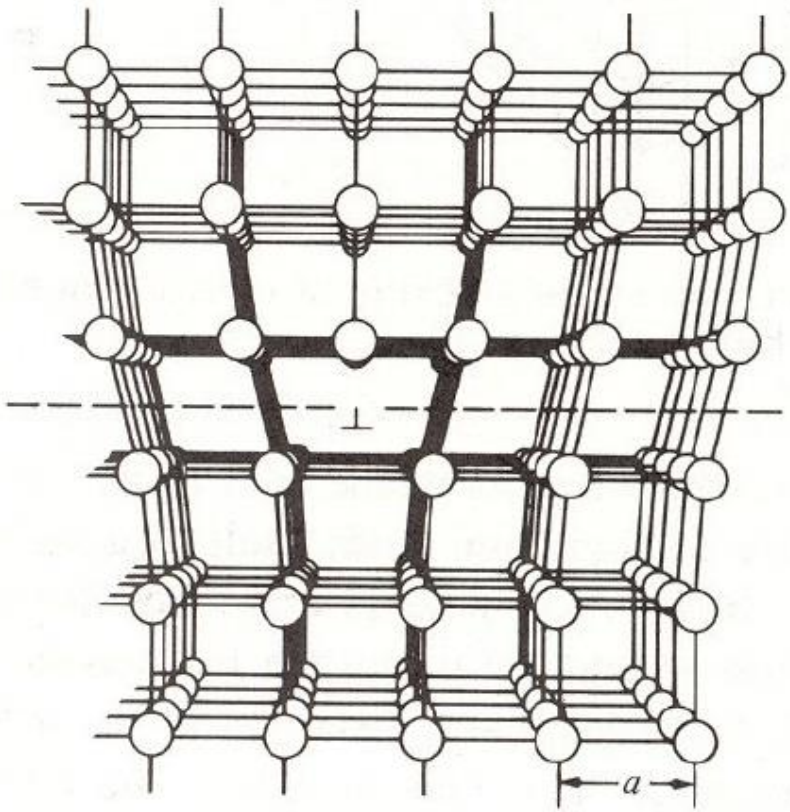
Defeitos em Sólidos



https://www.youtube.com/watch?v=jqf8SOJfvME

1-D Defeitos Lineares

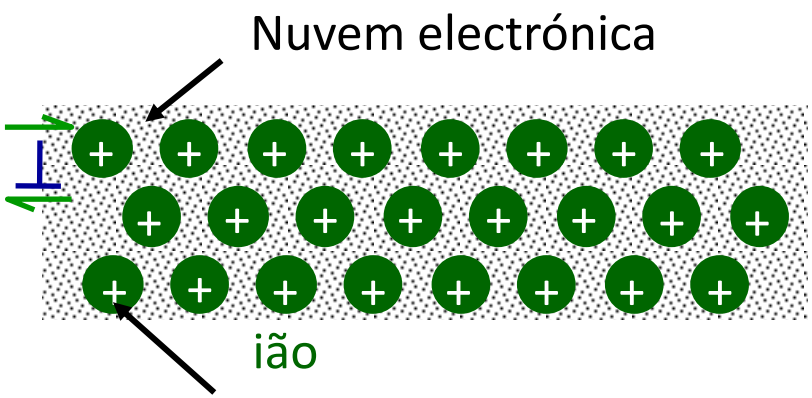
Defeitos pontuais (de dimensão zero) foram descritos como imperfeições estruturais resultantes da agitação térmica. Defeitos lineares (de dimensão um) estão associados sobretudo à deformação mecânica, e são chamados **deslocações (dislocations)**.



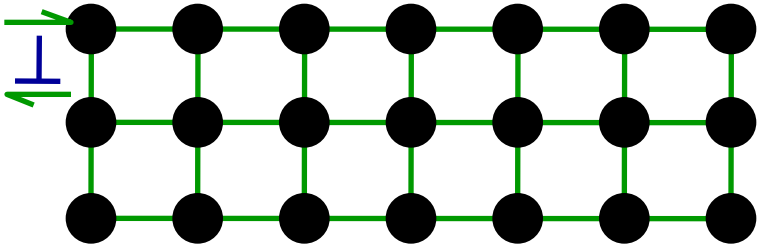
Deslocação em cunha: o defeito linear e representado pela aresta de um meio-plano extra de átomos

1-D Defeitos Lineares

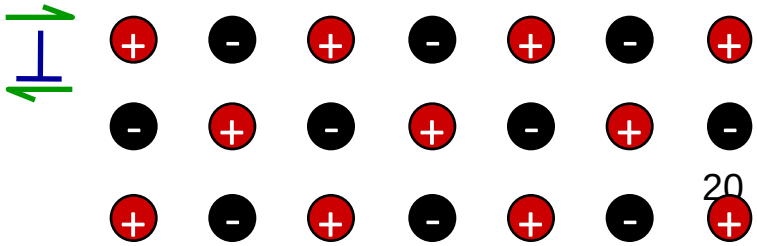
- **Metais**: mov desl facilitado
  - -ligação não-direccional
  - -direcções de máx compacidade para escorregamento



- **Cerâmicos covalentes**: mov desl dificil (Si, diamante):
  - -ligações direccionais (angulares)



- **Cerâmicos iónicos**: mov desl não possível)
(NaCl)
necessidade de evitar vizinhos ++ e - -



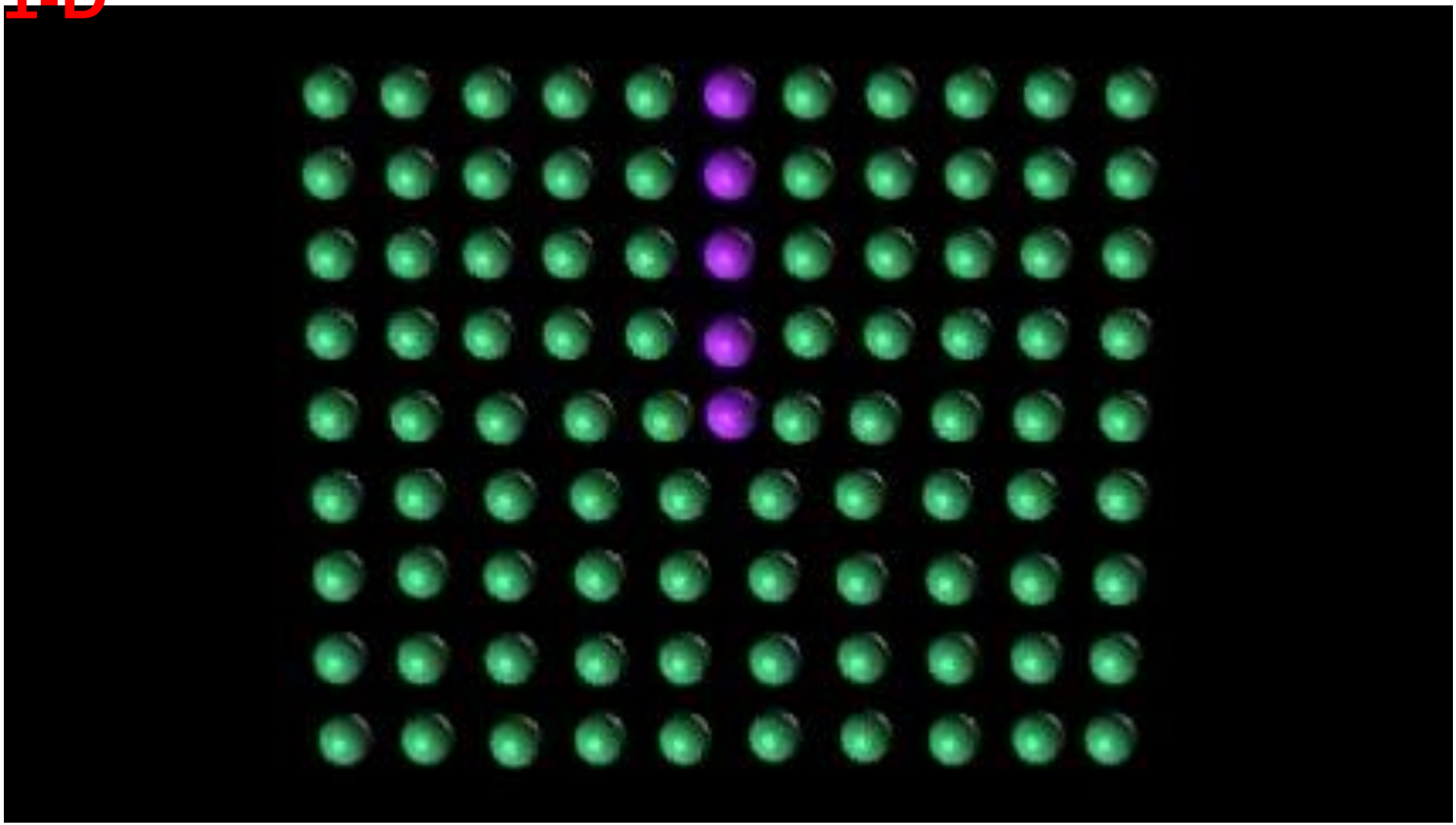
Defeitos em Sólidos

1-D

https://www.youtube.com/watch?v=7qgBMKS_fyo

Defeitos em Sólidos

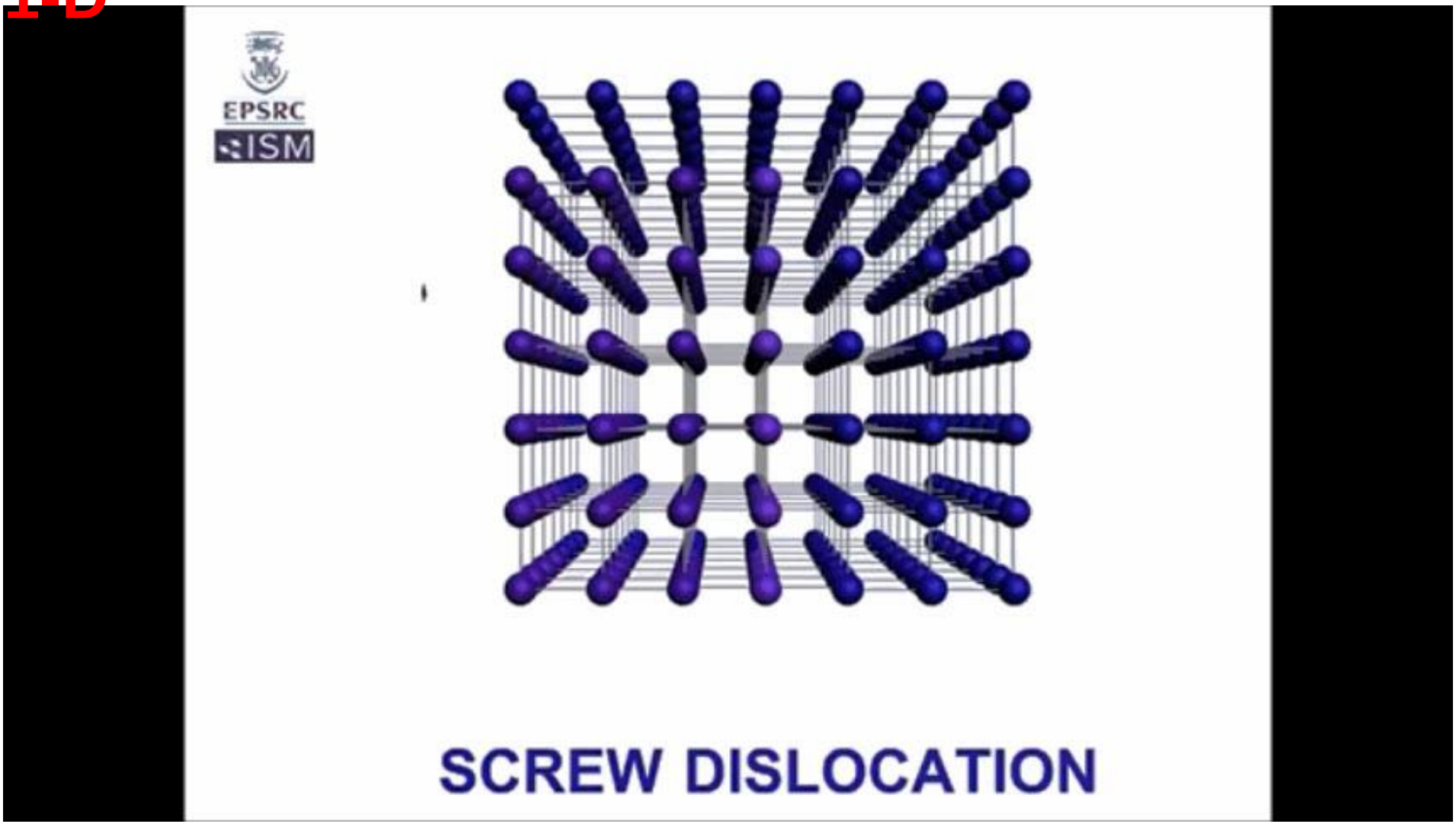
1-D



https://www.youtube.com/watch?v=RUuLusenhfA

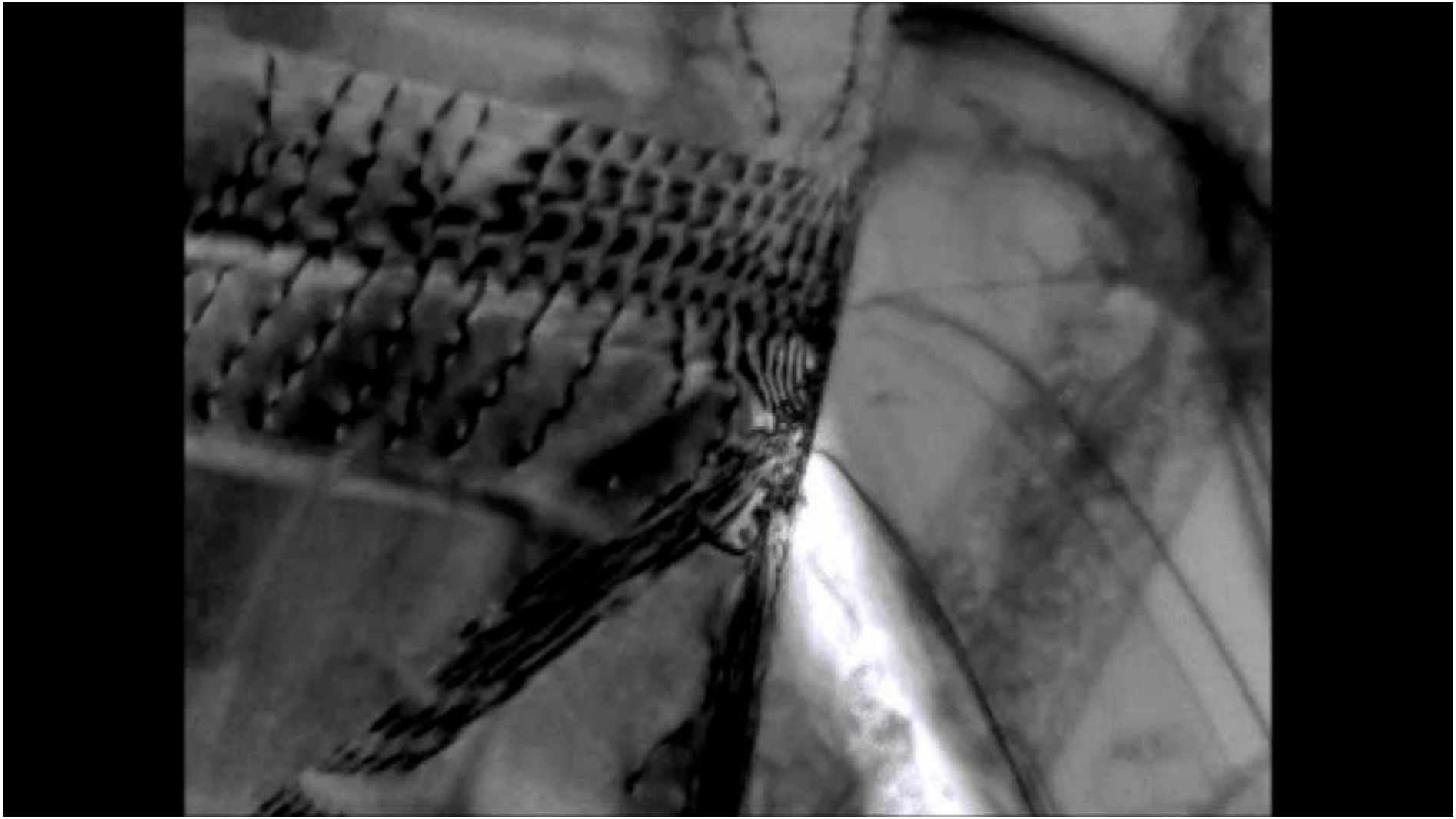
Defeitos em Sólidos

1-D



https://www.youtube.com/watch?v=RD40OtchSVg

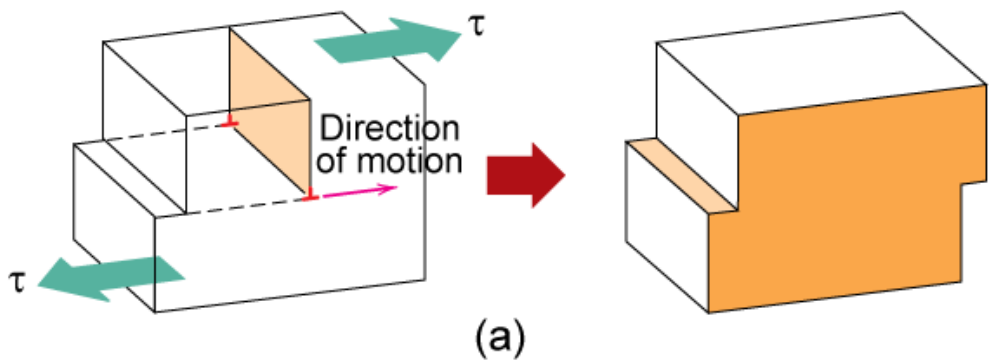
Defeitos em Sólidos



https://www.youtube.com/watch?v=j0P3kdpKH90

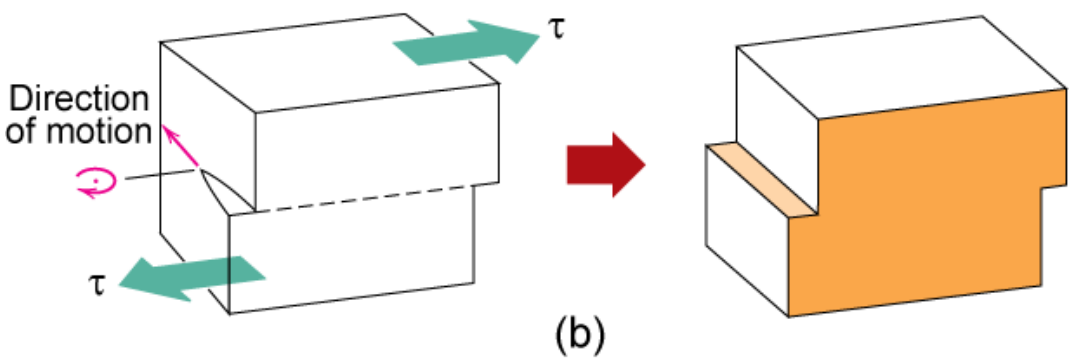
1-D Defeitos Lineares

- Deslocação move-se no plano de escorregamento, ao longo da direcção de escorregamento



Deslocação cunha ⊥

vector Burgers prependicular à linha da deslocação

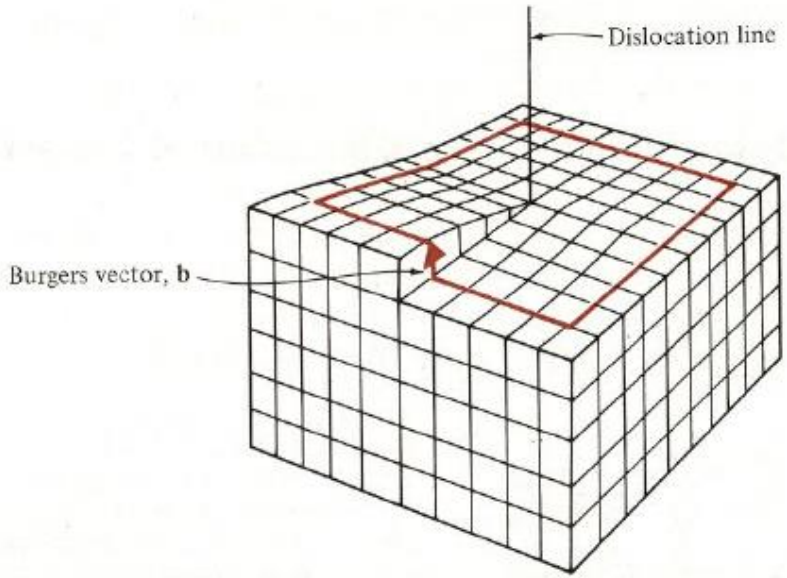


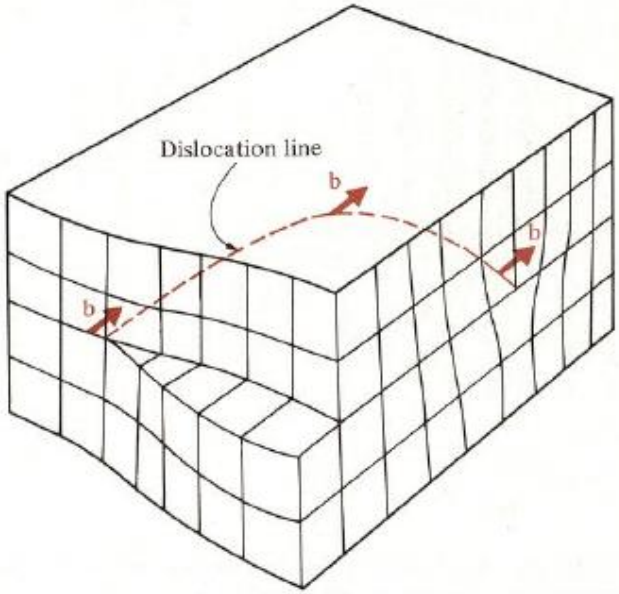
Deslocação parafuso

vector Burgers paralelo à linha da deslocação

Adapted from Fig. 7.2, *Callister 7e*

1-D Defeitos Lineares

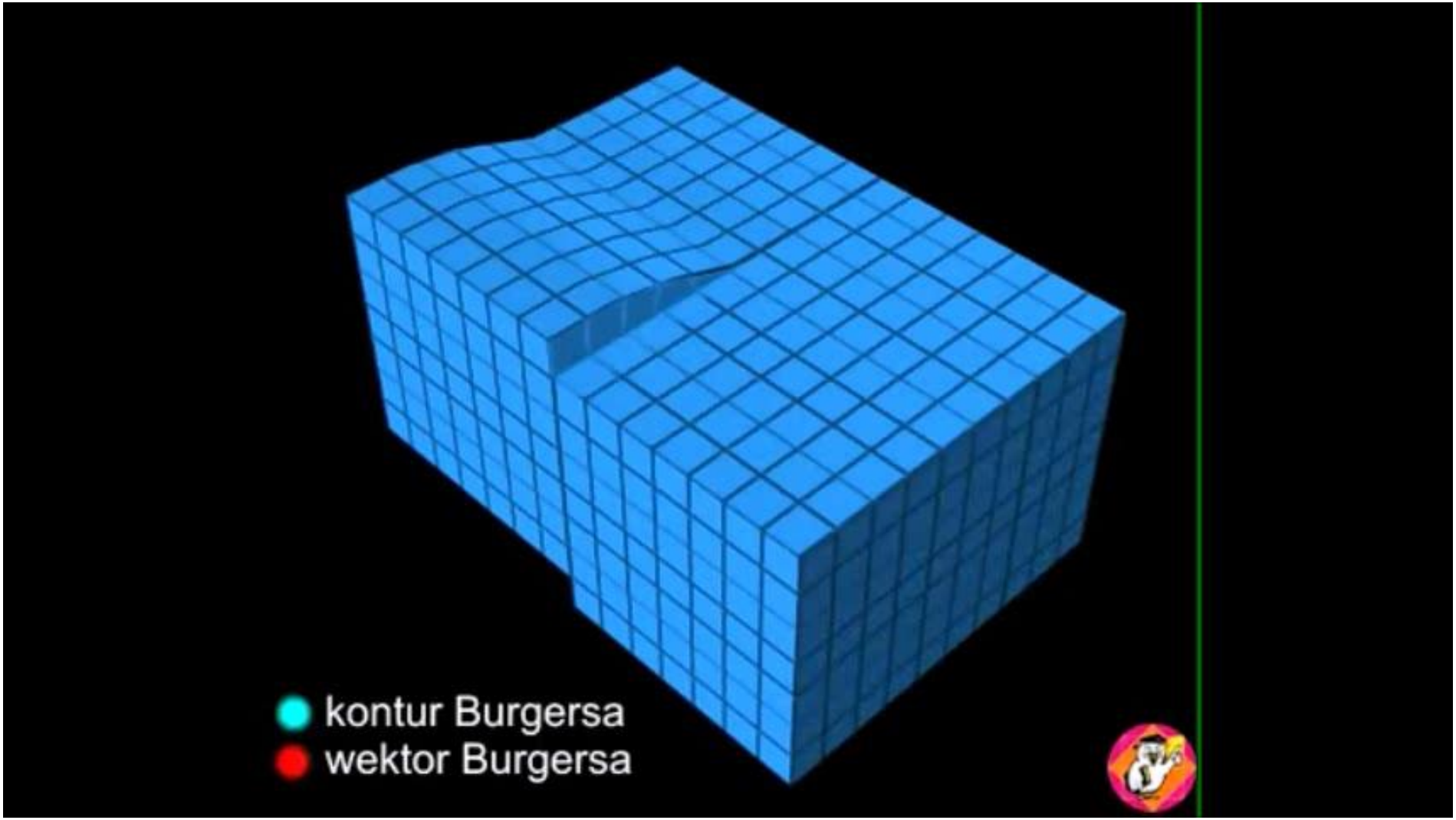




Deslocação em **parafuso**: o empacotamento dos planos cristalinos em espiral leva a um vector de Burgers *paralelo* à linha da deslocação

Deslocação **mista**, com um vector de Burgers único, e caracter de cunha e parafuso

Defeitos em Sólidos



https://www.youtube.com/watch?v=4YTmUlVHbEk&list=PL23652608CEF19DB9

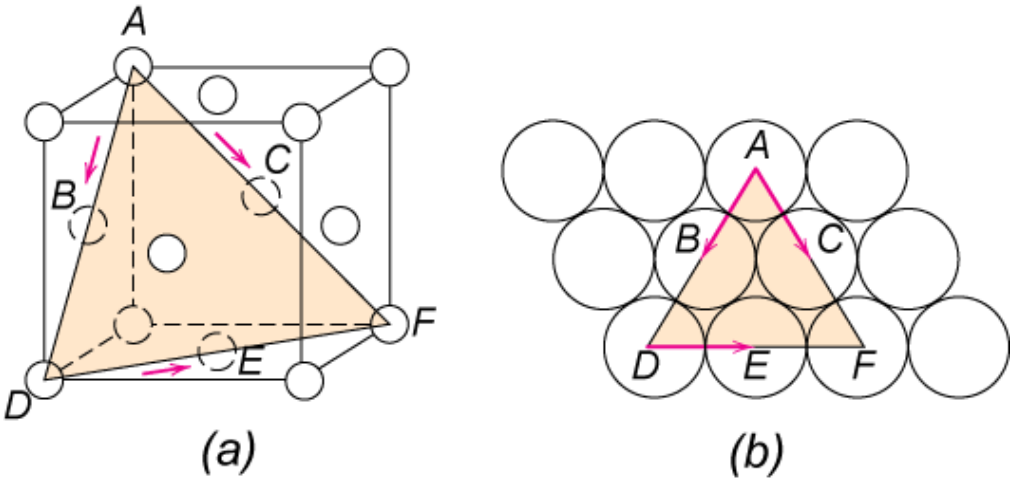
1-D Defeitos Lineares

Plano escorregamento – plano que facilita o movimento de deslocações

- Maior distância interplanar- maior densidade planar

Direcção de escorregamento – direcção do movimento

Maior densidade linear



Adapted from Fig. 7.6, *Callister 7e.*

cfc

escorregamento nos planos **{111}**
(máxima compacidade)
ao longo das direcções **<110>**
(máxima compacidade)

⇒ Total de **12** sistemas de escorregamento

Nota: em ccc e hc observam-se outros sistemas de escorregamento

Defeitos em Sólidos

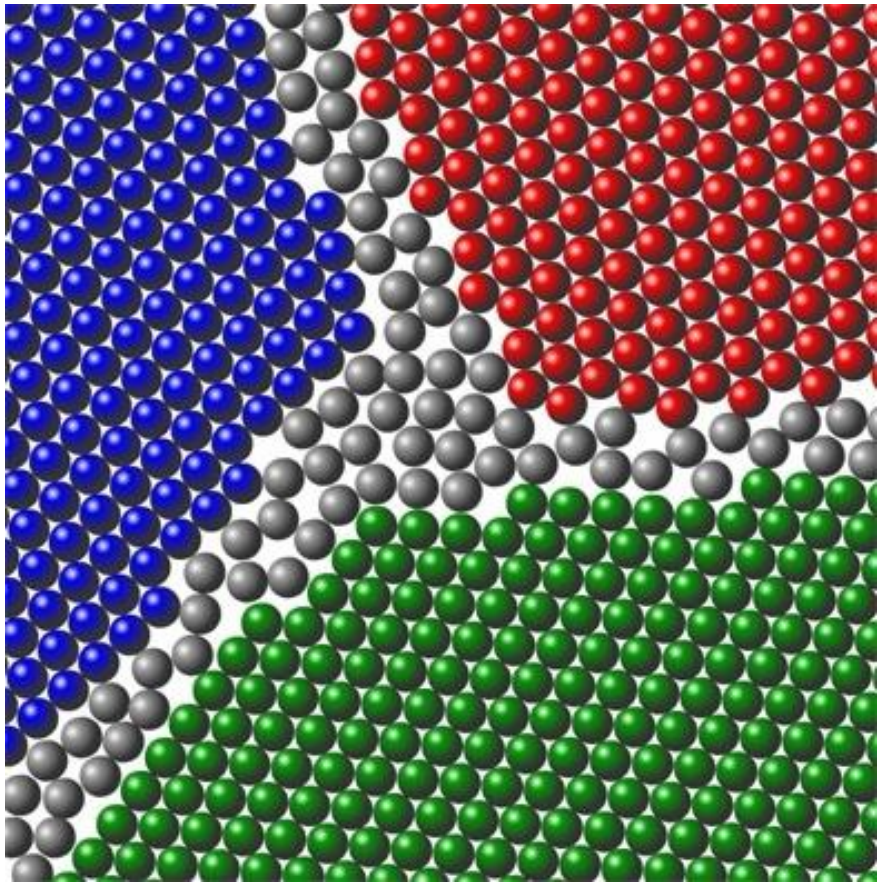
Objectives:

- Planar defects:
  - Grain boundaries
  - Twin boundaries
  - Stacking faults

https://www.youtube.com/watch?v=i4yCEpNI02o

2-D Defeitos Bidimensionais

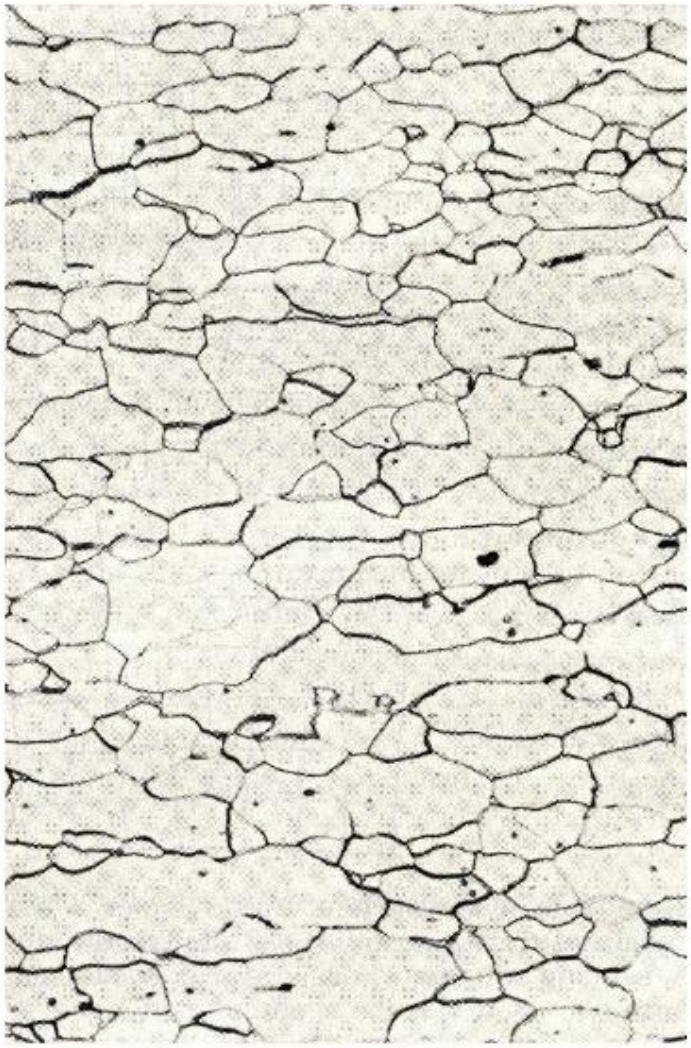
Limite ou fronteira de grão



2-D Defeitos Bidimensionais

fronteira de grão é a região em que dois monocristais (grãos) com diferentes orientações se encontram

A microestrutura mais relevante para muitos materiais de engenharia é a estrutura do grão e muitas propriedades são sensíveis a esta

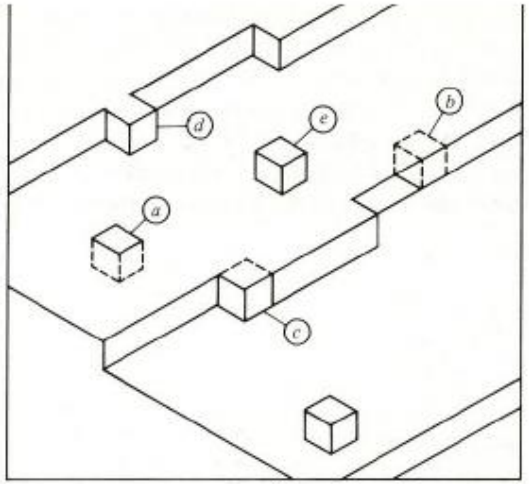


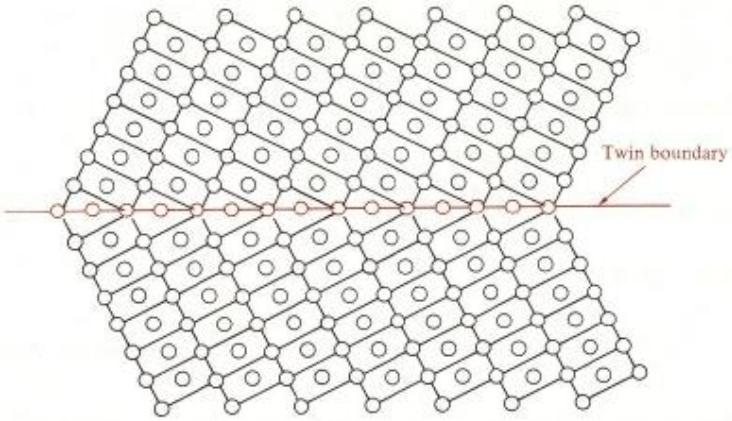
Nital 100×

2-D Defeitos Bidimensionais

Todos os materiais têm uma superfície

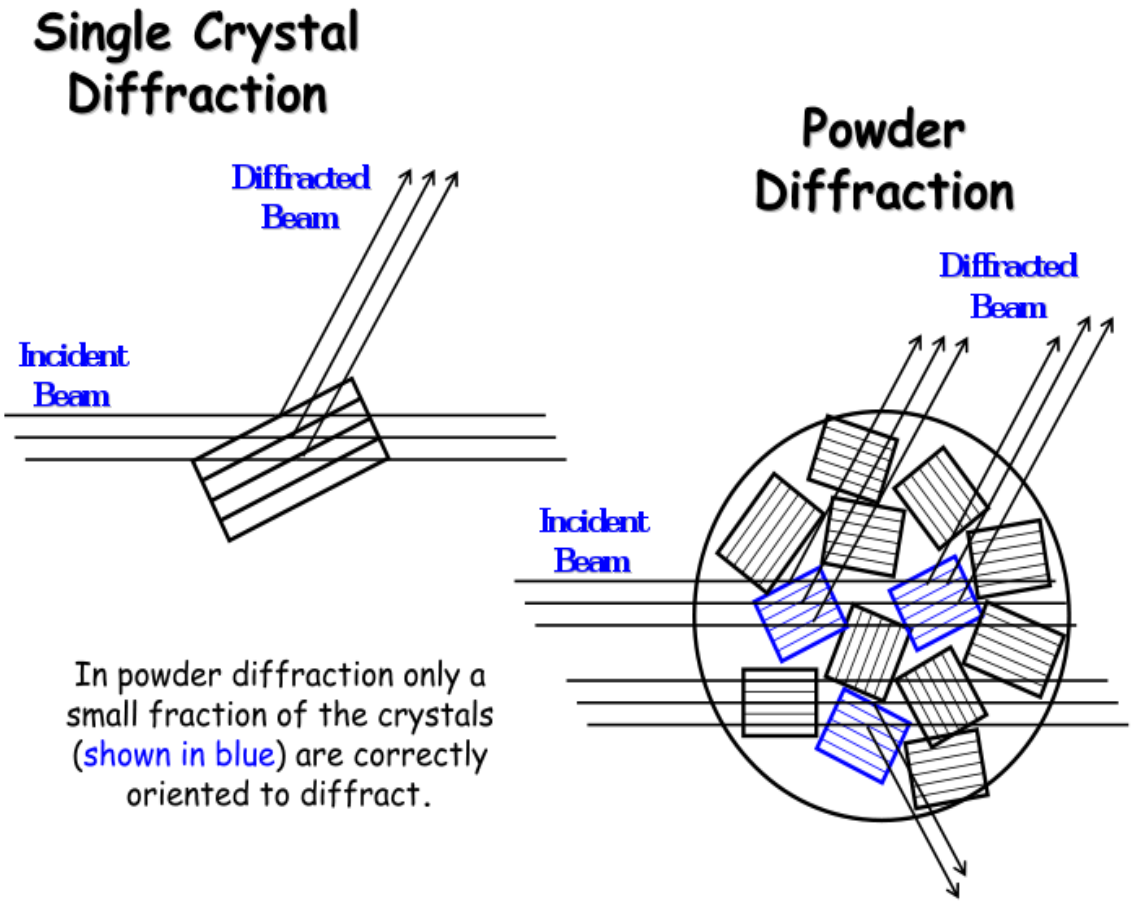
Uma vista mais detalhada da superfície



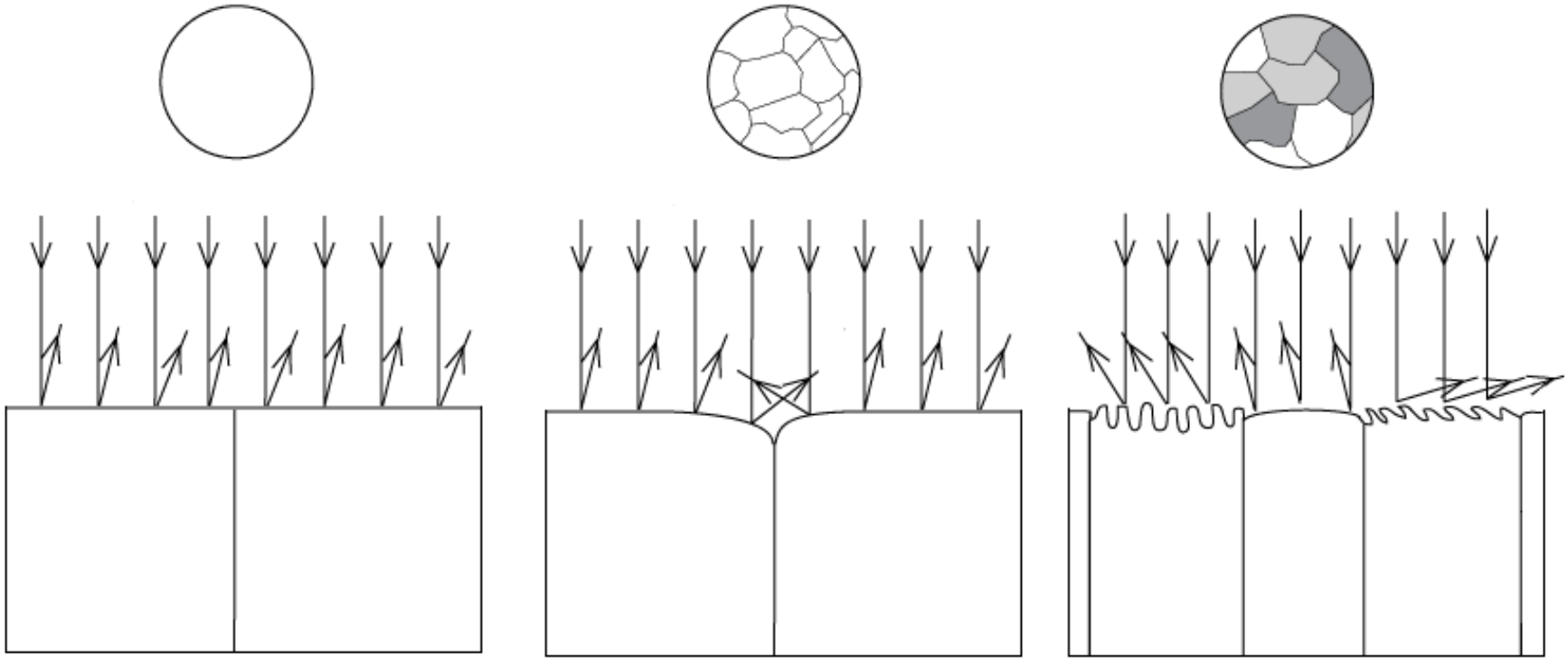


Uma macla (twin boundary) separa duas regiões cristalinas que são, estruturalmente, imagens no espelho uma da outra

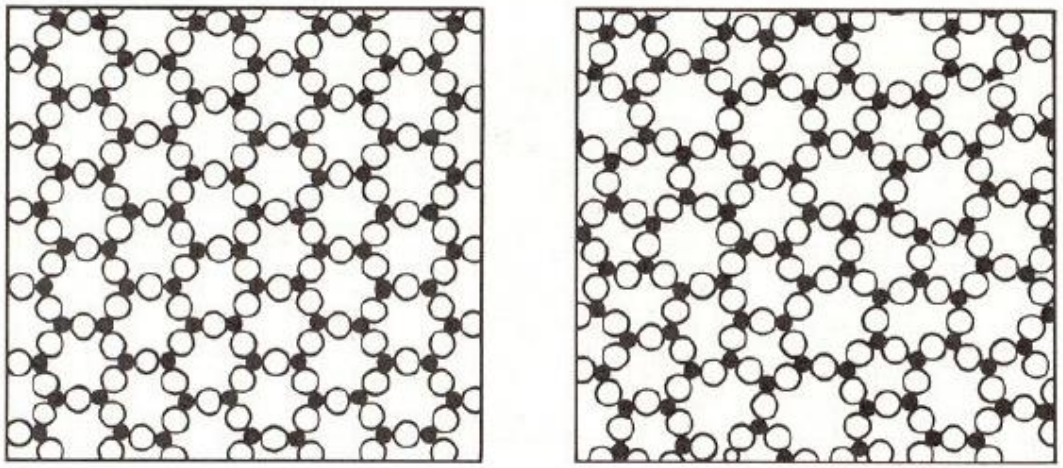
2-D Defeitos Bidimensionais



2-D Defeitos Bidimensionais



3-D Defeitos Bidimensionais



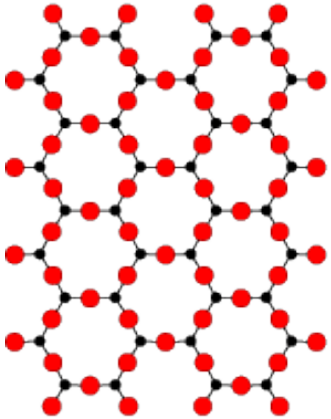
(a) óxido cristalino

(b) óxido não-cristalino

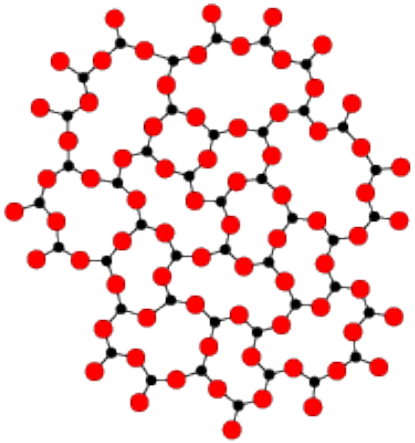
O material não-cristalino mantem a ordem a curta distância (SRO) (o bloco coordenado triangularmente) mas perde a ordem a longa distância (LRO), isto é, a cristalinidade

3-D Defeitos Bidimensionais

The Continuous Random Network
after Zachariasen and Warren (1930's)

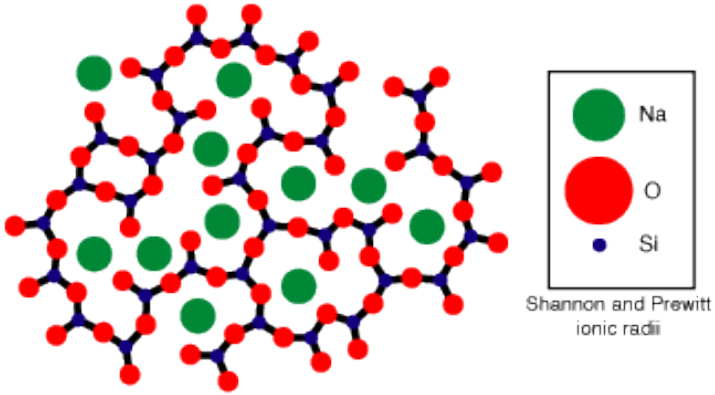


Crystalline A_2O_3

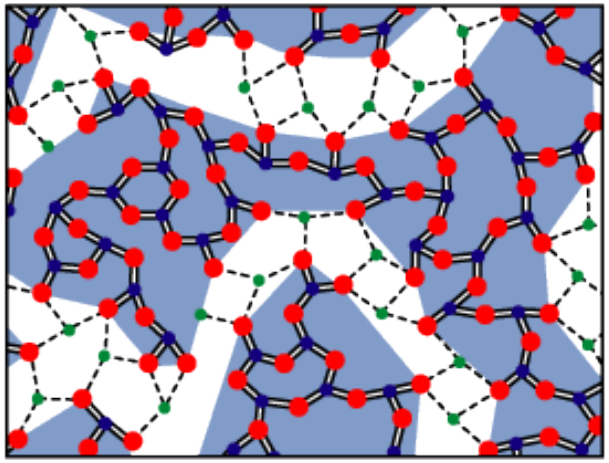


Glassy A_2O_3

Proposed Structure of Sodium Silicate Glass
after Warren and Biscoe (1930's)



Modified Random Network
after Greaves
J. Non-Cryst. Solids, **71**, 203(1989)



Defeitos em Sólidos
SUMÁRIO

DEFEITOS CRISTALINOS — FORA DE EQUILÍBRIO

DIMENSÃO	NOME	EXEMPLO
0-D	DEFEITO PONTUAL	LACUNA – EX. LACUNA (METAIS) IN EQUILIBRIUM SCHOTTKY (CERÂMICOS) INTERSTICIAL – EX. INTERSTICIAL (METAIS) FRENKEL (CERÂMICOS) ÁTOMOS MAL COLOCADOS ASSOCIAÇÃO DE CENTROS SOLUÇÃO SÓLIDA (SUBSTITUCIONAL OU INTERSTICIAL)
1-D	DEFEITO LINEAR	DESLOCAÇÃO – EX. CUNHA, PARAFUSO (METAIS)
2-D	DEFEITO BIDIMENSIONAL (NO PLANO)	INTERFACE (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS) FRONTEIRA DE GRÃO (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS)
3-D	DEFEITO TRIDIMENSIONAL (EM VOLUME)	INCLUSÕES (METAIS, CERÂMICOS, COMPÓSITOS) PORO (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS) FISSURAS/FENDAS (METAIS, CERÂMICOS, VIDRO, COMPÓSITOS)

Problemas

0-D Defeitos Pontuais

Dados: Energia de formação de uma lacuna no Al puro = 0.76 eV
$\rho_{Al} = 2.7 g/cm^3 \quad M_{Al} = 26.98 g/mol \quad k = 8.62 \times 10^{-5}\ eV/K.$

(a) Calcule a concentração de equilíbrio de lacunas, por m^3, no alumínio puro a 500 ^{o}C.
6.723×10^{23} lacunas/m^3

$$n = Ne^{-Ev/kT} = \frac{\rho N_A}{M_{Al}} e^{-Ev/kT} = \frac{2.7 \times 6.023 \times 10^{23}}{26.98} e^{\frac{-0.76}{8.62 \times 10^{-5} \times (500+273.15)}}$$

$$= 6.027 \times 10^{22} \times e^{-11.40} = 6.723 \times 10^{17} \text{ lacunas}/cm^3 = 6.723 \times 10^{23} \text{ lacunas}/m^3$$

(b) Qual é a fracção de lacunas a 600 ^{o}C? 4.118×10^{-5}

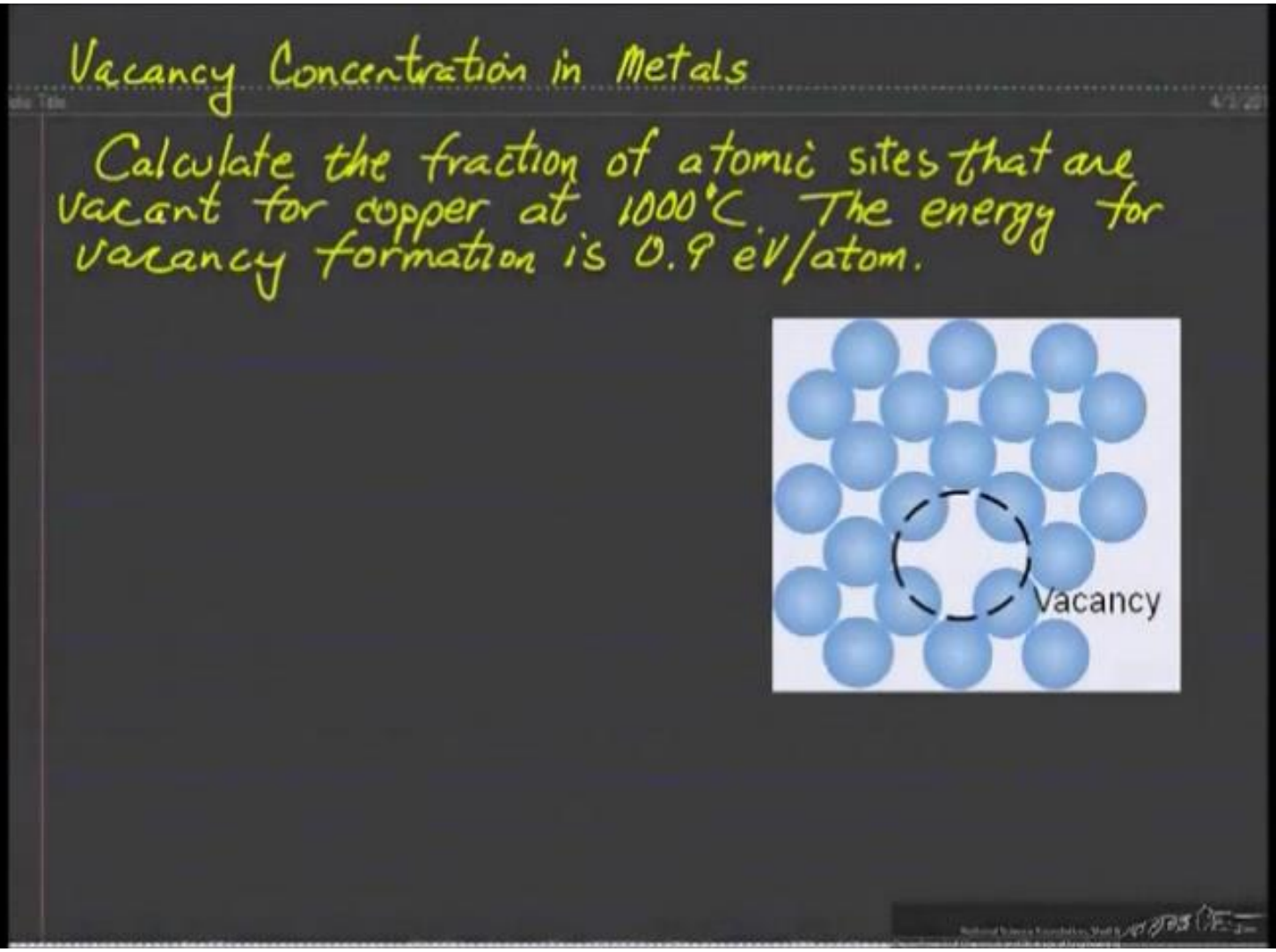
$1\ eV = 1.6 \times 10^{-19}\ J \qquad K = 1.38 \times 10^{-23}\ JK^{-1}$

$$\frac{n}{N} = e^{-Ev/kT} = e^{\frac{-0.76 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times (600+273.15)}} = 4.118 \times 10^{-5}$$

uma lacuna por cada 10^5 posições atómicas!

Defeitos em Sólidos

0-D



https://www.youtube.com/watch?v=idqQhFwg-mo