



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima (mmal@fct.unl.pt), Rui Borges (rcb@fct.unl.pt);

Carmo Lança (mcl@fct.unl.pt)

Departamento de Química

Ana Rita Duarte (ard08968@unl.pt)

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

16 – Num dado sistema determinaram-se os coeficientes de difusão para várias temperaturas:

T (°C)	850	950	1000	1050
D(cm ² .s ⁻¹)	8,9x10 ⁻¹¹	2,6x10 ⁻¹⁰	5,5x10 ⁻¹⁰	8,5x10 ⁻¹⁰

Calcule a energia de ativação para a difusão, Q (em KCal.mol⁻¹) e o fator de frequência D₀.

Resolução:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

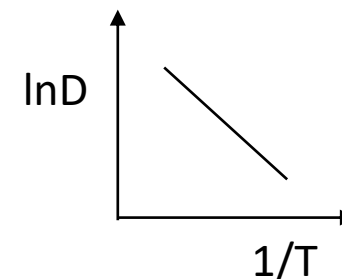
Energia de Ativação
 Fator de frequência
 Coeficiente de Difusão
 Temperatura
 Constante dos Gases

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

$$R = 1,987 \text{ Cal}/(\text{mol.K})$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$y = b + mx$$

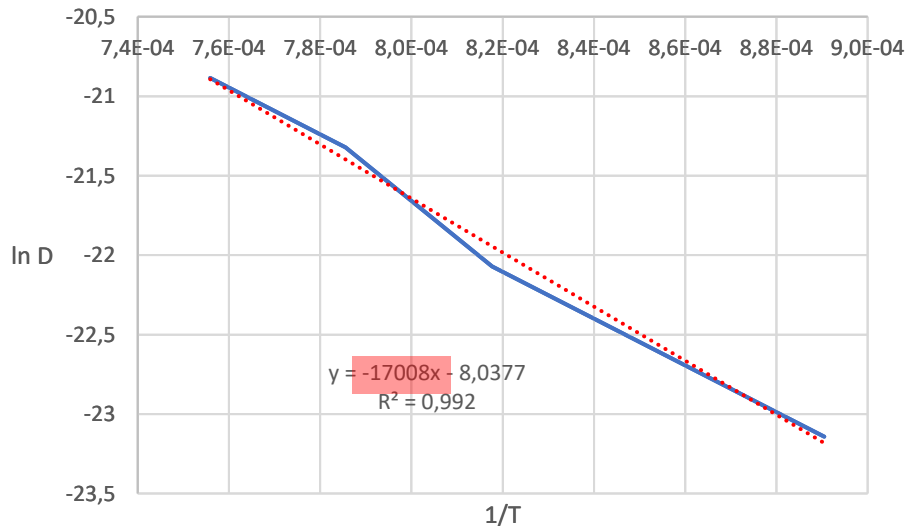


- Converter os valores de temperatura em graus Kelvin

- Calcular $\ln D$ e $1/T$

T (°C)	T (°K)	D (cm ² .s ⁻¹)	Ln D	1/T (°K ⁻¹)
850	1123	8,9x10 ⁻¹¹	-23,14	8,9x10 ⁻⁴
950	1223	2,6x10 ⁻¹⁰	-22,07	8,18x10 ⁻⁴
1000	1273	5,5x10 ⁻¹⁰	-21,32	7,85x10 ⁻⁴
1050	1323	8,5x10 ⁻¹⁰	-20,87	7,56x10 ⁻⁴

- Fazer a regressão linear



$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$y = b + mx$$

$$\text{declive} = -\frac{Q}{R} = -\frac{Q}{8,314} = -17008$$

$$Q = 141405 \text{ J/mol} = 141 \text{ KJ/mol}$$

$$-\frac{Q}{R} = -\frac{Q}{1,987} = -17008$$

$$Q = 33795 \text{ Cal/mol} = 34 \text{ KCal/mol}$$

- Resolução de forma aproximada

T (°C)	T (°K)	D (cm ² .s ⁻¹)	Ln D	1/T (°K ⁻¹)
850	1123	8,9x10 ⁻¹¹	-23,14	8,9x10 ⁻⁴
950	1223	2,6x10 ⁻¹⁰	-22,07	8,18x10 ⁻⁴
1000	1273	5,5x10 ⁻¹⁰	-21,32	7,85x10 ⁻⁴
1050	1323	8,5x10 ⁻¹⁰	-20,87	7,56x10 ⁻⁴

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

m
-14724
-23329
-14663

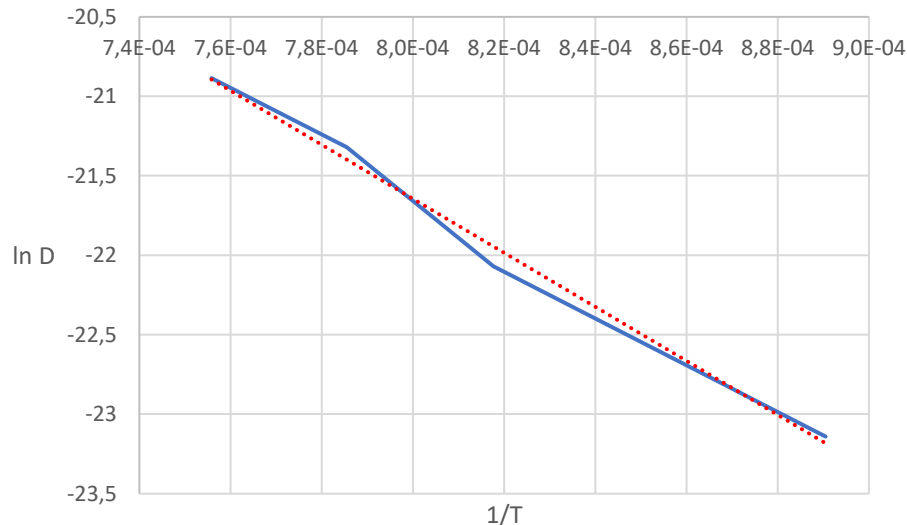
$$\bar{m} = -17572$$

$$declive = -\frac{Q}{R} = -\frac{Q}{8,314} = -17572$$

$$Q = 146094 \text{ J/mol} = 146 \text{ KJ/mol}$$

$$-\frac{Q}{R} = -\frac{Q}{1,987} = -17572$$

$$Q = 34915 \text{ Cal/mol} = 35 \text{ KCal/mol}$$



T (°C)	T (°K)	D (cm ² .s ⁻¹)	Ln D	1/T (°K ⁻¹)
850	1123	8,9x10 ⁻¹¹	-23,14	8,9x10 ⁻⁴
950	1223	2,6x10 ⁻¹⁰	-22,07	8,18x10 ⁻⁴
1000	1273	5,5x10 ⁻¹⁰	-21,32	7,85x10 ⁻⁴
1050	1323	8,5x10 ⁻¹⁰	-20,87	7,56x10 ⁻⁴

- Determinar o factor de frequência
(basta considerar um valor de temperatura, por exemplo 850 °C)

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

$$R = 1,987 \text{ Cal}/(\text{mol.K})$$

$$8,9 \times 10^{-11} = D_0 \exp\left(-\frac{146094}{8,314 \times 1123}\right) \Rightarrow D_0 = 5,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_0 = 5,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Atenção às unidades

17 – Calcular o coeficiente de difusão do carbono no Fe- α (CCC) e no Fe- γ (CFC) a 750 °C, tendo em conta os valores da seguinte tabela:

soluto	solvente	$D_0(m^2.s^{-1})$	$Q(KJ.mol^{-1})$	$Q(KCal.mol^{-1})$
carbono	Fe- α (CCC)	$6,2 \times 10^{-7}$	80	19
carbono	Fe- γ (CFC)	$2,3 \times 10^{-5}$	148	35

Resolução:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$
 $R = 1,987 \text{ Cal/(mol.K)}$

$$T = 750 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 1023 \text{ }^\circ\text{K}$$

Fe- α (CCC) $D = 6,2 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{80 \times 10^3}{8,314 \times 1023}\right) = 5,098 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$

Fe- γ (CFC) $D = 2,3 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{148 \times 10^3}{8,314 \times 1023}\right) = 6,38 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$

Fe- α (CCC)

$$D = 5,098 \times 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$$

Fe- γ (CFC)

$$D = 6,38 \times 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$$

O coef. de difusão do C no Fe- γ (CFC) é significativamente inferior ao do C no Fe- α (CCC)
(2 ordens de grandeza abaixo)

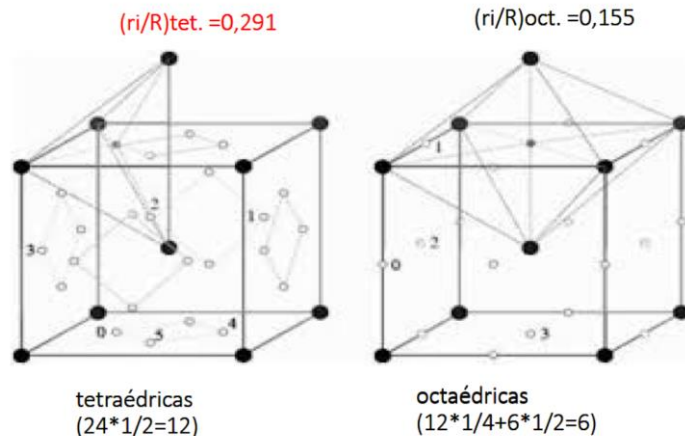


A estrutura CCC menos compacta possui interstícios em média de menores dimensões, mas mais densamente repartidos

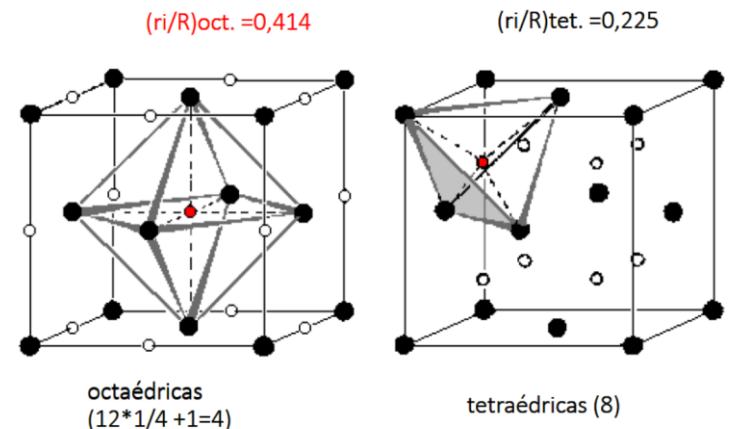


Em oposição aos interstícios de maiores dimensões mas em média menos densamente repartidos da estrutura CFC

Posições intersticiais (CCC)



Posições intersticiais (CFC)



18 – A difusividade dos átomos de prata no metal de prata sólido é de $1,0 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C e de $7,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 1000°C . Calcule a energia de activação em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a difusão de Ag em Ag no intervalo de temperatura de 500 a 1000°C .

Resolução:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$R = 1,987 \text{ Cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$T_1 = 500^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad T_1 = 773^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 1000^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad T_2 = 1273^\circ\text{K}$$

$$\frac{D_{1000^\circ\text{C}}}{D_{500^\circ\text{C}}} = \frac{\cancel{D_0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)}{\cancel{D_0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)} = \exp\left[-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\frac{7,0 \times 10^{-13}}{1,0 \times 10^{-17}} = \exp\left[-\frac{Q}{8,314} \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{773}\right)\right]$$

$$\ln(7,0 \times 10^4) = -\frac{Q}{8,314} (7,855 \times 10^{-4} - 12,94 \times 10^{-4})$$

$$\ln(7,0 \times 10^4) = -\frac{Q}{8,314} (7,855 \times 10^{-4} - 12,94 \times 10^{-4})$$

$$11,16 = 6,11 \times 10^{-5} Q$$

$$\Rightarrow Q = 183000 J \cdot mol^{-1} = 183 KJ \cdot mol^{-1}$$

19 – Calcular os coeficientes de difusão a 300 °K nos seguintes casos, supondo que se trata de soluções sólidas diluídas:

Qual a conclusão que pode tirar dos valores obtidos?

Resolução:

Espécie migrante	Matriz	$D_0(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$Q(\text{KCal.mol}^{-1})$
Cobre	Alumínio	2	33,9
Prata (difusão no interior dos grãos)	Prata	0,72	45,0
Prata (difusão nos limites de grão)	Prata	0,14	21,5

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$ $T = 300 \text{ °K}$
 $R = 1,987 \text{ Cal}/(\text{mol.K})$

Cu/Al

$$D = 2,0 \times 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{3,39 \times 10^4}{1,987 \times 300}\right) = 4,0 \times 10^{-29} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Ag/Ag
(interior dos grãos)

$$D = 7,2 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{4,5 \times 10^4}{1,987 \times 300}\right) = 1,18 \times 10^{-37} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Ag/Ag
(limites de grão)

$$D = 1,4 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{2,15 \times 10^4}{1,987 \times 300}\right) = 3,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Cu/Al

$$D = 4,0 \times 10^{-29} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ag/Ag

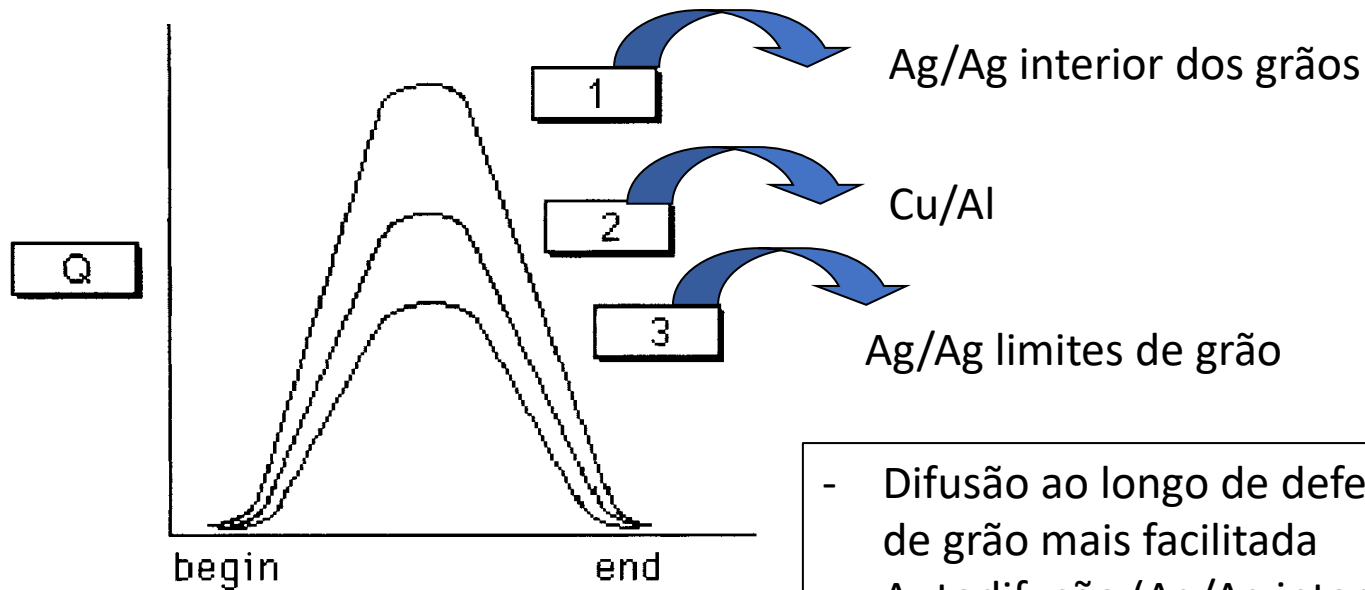
(interior dos grãos)

$$D = 1,18 \times 10^{-37} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ag/Ag

(limites de grão)

$$D = 3,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



- Difusão ao longo de defeitos como os limites de grão mais facilitada
- Autodifusão (Ag/Ag interior dos grãos) muito mais dificultada do que a heterodifusão (Cu/Al)

20 – A cementação de uma engrenagem feita com um aço AISI 1020 foi efetuada a 927 °C ($D_{927^{\circ}\text{C}} = 1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

- a) Calcular o tempo necessário para que o teor em carbono a 0,5 mm de profundidade atinja o valor de 0,4%. Considere para tal que o teor em carbono à superfície é mantido constante (0,9%) e que a especificação da composição química do aço AISI 1020 indica um teor em carbono de 0,2%.

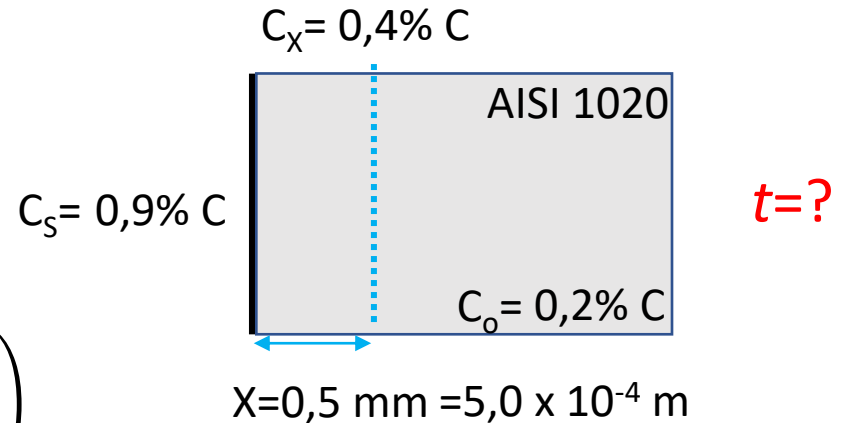
Resolução:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{0,90 - 0,40}{0,90 - 0,20} = \text{erf} \left(\frac{5 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \cdot t}} \right)$$

$$\frac{0,50}{0,70} = \text{erf} \left(\frac{69,88}{\sqrt{t}} \right)$$

$$\text{erf} \left(\frac{69,88}{\sqrt{t}} \right) = 0,714286$$



Valores tabelados da função erro $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z^2) dz$

z	erf(z)
0	0
0,01	0,011283
0,02	0,022565
0,03	0,033841
0,04	0,045111
0,05	0,056372
0,06	0,067622
0,07	0,078858
0,08	0,090078
0,09	0,101281
0,1	0,112463
0,11	0,123623
0,12	0,134758
0,13	0,145867
0,14	0,156947
0,15	0,167996
0,16	0,179012
0,17	0,189992
0,18	0,200936
0,19	0,21184
0,2	0,222703
0,21	0,233522
0,22	0,244296
0,23	0,255022

z	erf(z)
0,55	0,563323
0,56	0,571616
0,57	0,579816
0,58	0,587923
0,59	0,595936
0,6	0,603856
0,61	0,611681
0,62	0,619411
0,63	0,627046
0,64	0,634586
0,65	0,642029
0,66	0,649377
0,67	0,656628
0,68	0,663782
0,69	0,67084
0,7	0,677801
0,71	0,684665
0,72	0,691433
0,73	0,698104
0,74	0,704678
0,75	0,711155
0,76	0,717537
0,77	0,723821
0,78	0,73001

z	erf(z)
1,1	0,880205
1,11	0,883533
1,12	0,886788
1,13	0,889971
1,14	0,893082
1,15	0,896124
1,16	0,899096
1,17	0,902
1,18	0,904837
1,19	0,907608
1,2	0,910314
1,21	0,912955
1,22	0,915534
1,23	0,91805
1,24	0,920505
1,25	0,9229
1,26	0,925236
1,27	0,927514
1,28	0,929734
1,29	0,931899
1,3	0,934008
1,31	0,936063
1,32	0,938065
1,33	0,940015
1,34	0,941914

z	erf(z)
1,65	0,980376
1,66	0,981105
1,67	0,98181
1,68	0,982493
1,69	0,983153
1,7	0,98379
1,71	0,984407
1,72	0,985003
1,73	0,985578
1,74	0,986135
1,75	0,986672
1,76	0,98719
1,77	0,987691
1,78	0,988174
1,79	0,988641
1,8	0,989091
1,81	0,989525
1,82	0,989943
1,83	0,990347
1,84	0,990736
1,85	0,991111
1,86	0,991472
1,87	0,991821
1,88	0,992156

z	erf(z)
2,2	0,998137
2,21	0,998224
2,22	0,998308
2,23	0,998388
2,24	0,998464
2,25	0,998537
2,26	0,998607
2,27	0,998674
2,28	0,998738
2,29	0,998799
2,3	0,998857
2,31	0,998912
2,32	0,998966
2,33	0,999016
2,34	0,999065
2,35	0,999111
2,36	0,999155
2,37	0,999197
2,38	0,999237
2,39	0,999275
2,4	0,999311
2,41	0,999346
2,42	0,999379
2,43	0,999411
2,44	0,999444

Z



$$\operatorname{erf}\left(\frac{69,88}{\sqrt{t}}\right) = 0,714286$$

Valores tabelados da função erro $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z^2) dz$

z	erf(z)
0,17	0,189992
0,18	0,200936
0,19	0,21184
0,2	0,222703
0,21	0,233522
0,22	0,244296
0,23	0,255022

z	erf(z)
0,72	0,691433
0,73	0,698104
0,74	0,704678
0,75	0,711155
0,76	0,717537
0,77	0,723821
0,78	0,73001

z	erf(z)
1,28	0,929734
1,29	0,931899
1,3	0,934008
1,31	0,936063
1,32	0,938065
1,33	0,940015
1,34	0,941914

z	erf(z)
1,82	0,989943
1,83	0,990347
1,84	0,990736
1,85	0,991111
1,86	0,991472
1,87	0,991821
1,88	0,992156

z	erf(z)
2,38	0,999237
2,39	0,999275
2,4	0,999311
2,41	0,999346
2,42	0,999379
2,43	0,999411
2,44	0,999444

z	erf(z)
0,75	0,711155
z	0,714286
0,76	0,717537

$$\operatorname{erf}\left(\frac{69,88}{\sqrt{t}}\right) = 0,714286$$

- Interpolação do valor

$$\frac{0,76 - 0,75}{0,717537 - 0,711155} = \frac{Z - 0,75}{0,714286 - 0,711155} \Rightarrow Z = 0,755 = \frac{69,88}{\sqrt{t}}$$

$$t = 8567 \text{ s} \approx 143 \text{ m} \approx 2,4 \text{ h} \quad \Leftarrow \quad \sqrt{t} = \frac{69,88}{0,755} = 92,6$$

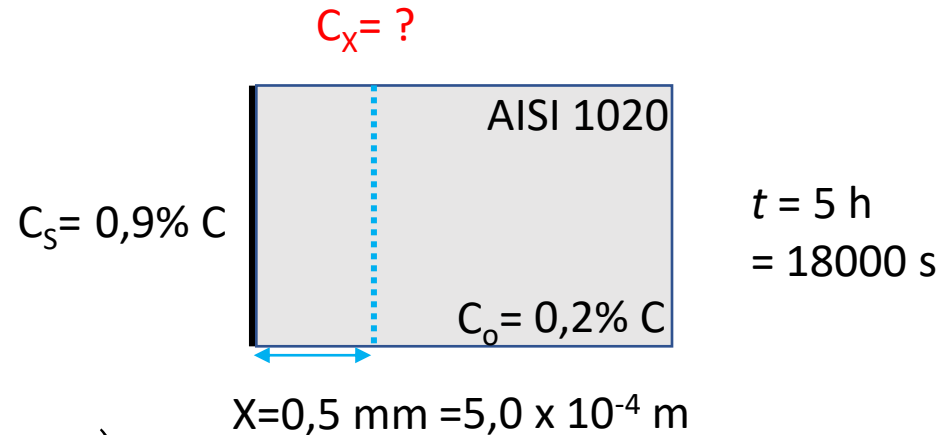
b) Usando os mesmos dados da alínea anterior calcule o teor em carbono que previsivelmente se deverá obter a 0,5 mm de profundidade para um tratamento de cementação a 927 °C durante 5 horas. Compare o resultado agora obtido com o que obteve no problema anterior. ($D_{927^{\circ}\text{C}} = 1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Resolução:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{0,90 - C_x}{0,90 - 0,20} = \text{erf} \left(\frac{5 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \cdot 18000}} \right)$$

$$\frac{0,90 - C_x}{0,70} = \text{erf}(0,52083)$$



Valores tabelados da função erro $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z^2) dz$

z	erf(z)
0,44	0,466225
0,45	0,475482
0,46	0,484655
0,47	0,493745
0,48	0,50275
0,49	0,511668
0,5	0,5205
0,51	0,529244
0,52	0,537899
0,53	0,546464
0,54	0,554939


z	erf(z)
0,99	0,838508
1	0,842701
1,01	0,84681
1,02	0,850838
1,03	0,854784
1,04	0,85865
1,05	0,862436
1,06	0,866144
1,07	0,869773
1,08	0,873326
1,09	0,876803

z	erf(z)
1,55	0,971623
1,56	0,972628
1,57	0,973603
1,58	0,974547
1,59	0,975462
1,6	0,976348
1,61	0,977207
1,62	0,978038
1,63	0,978843
1,64	0,979622

z	erf(z)
2,09	0,99688
2,1	0,997021
2,11	0,997155
2,12	0,997284
2,13	0,997407
2,14	0,997525
2,15	0,997639
2,16	0,997747
2,17	0,997851
2,18	0,997951
2,19	0,998046

z	erf(z)
2,65	0,999822
2,66	0,999831
2,67	0,999841
2,68	0,999849
2,69	0,999858
2,7	0,999866
2,71	0,999873
2,72	0,99988
2,73	0,999887
2,74	0,999893

$$\frac{0,90 - C_x}{0,70} = \operatorname{erf}(0,52083)$$


 $z \approx 0,52$

$$\operatorname{erf}(Z) = 0,537899$$

$$\frac{0,90 - C_x}{0,70} = 0,537899$$

$$C_x = 0,52\% C$$

Difusão não estacionária *varia com o tempo e de forma não linear*

