

1 Evolução dos materiais

Idade da Pedra

Materiais mais comuns: Polímeros (madeiram peles e fibras);Cerâmicos (Pedra)

Idade da Argila

Materiais mais comuns:

Idade do Cobre

Materiais mais comuns:

Idade do Bronze

Materiais mais comuns:

Idade do Ferro

Materiais mais comuns:

2 Sociedade e Materiais

Aumento significativo de tipos de materiais com o desenvolvimento industrial ► Melhoria nos métodos de extração e produção & Alterações nos materiais para formação de novos materiais (materiais avançados, compósitos)

3 Classificação dos Materiais

Metais

Combinação de elementos metálicos, sendo possível a presença de não-metálicos (ex: aço-carbono).Algumas propriedades relacionadas à presença de elétrons livres (ex: bons condutores de calor e eletricidade).Resistentes e deformáveis: extenso uso em aplicações estruturais. Suscetível a corrosão.

Possui boa condutividade térmica e elétrica.

Cerâmicos

ligações de metais e não-metais. Isolantes térmicos e elétricos. Podem ser resistentes a altas temperaturas e a ambientes agressivos. Ex: óxidos, nitretos, carbetos. Resistentes a corrosão.

Possui boa condutividade térmica e variada condutividade elétrica.

Polímeros

polímeros: compostos orgânicos. Baixa densidade; altamente deformáveis. (C, H e não-metálicos) Degrada com solventes, altas temperaturas.

Possui baixa condutividade térmica e elétrica.

Compósitos

Compósitos: dois ou mais tipos de materiais unidos de forma a produzir um material com características específicas. Projetados para apresentar uma combinação das melhores características de cada um dos componentes.

Materiais avançados

Uso em aplicações de ponta(alta tecnologia). Não necessariamente são novos materiais. Podem ser tradicionais, com otimização das propriedades.

- Alto desempenho
- Baixo peso e alta resistência
- Resistência a diversas condições de serviço
- Ambientalmente corretos
- Facilmente recicláveis

Ex: polímero reforçado com fibra de vidro usado como armadura para estruturas em concreto armado

4 Classificação dos Materiais Quanto a Estrutura

- Ligações atômicas

- Metálica
- covalente
- iônica

- Tipo de Estrutura

- Amorfa
- Cristalina
- Molecular

Propriedades Mecânicas

- ductilidade
- elasticidades
- dureza
- tenacidade

Propriedades Químicas e Físicas

- ponto de fusão
- calor específico
- condutividade (térmica e elétrica)
- Propriedades magnéticas
- Propriedades ópticas
- Iteração com o ambiente: oxidação

Modificação das Propriedades

- Tratamentos térmicos
- tratamento de superfície
- Tratamentos mecânicos

5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA x PROPRIEDADES FÍSICAS

Exemplo 1: alteração de cor de um mesmo mineral
CORINDON:mineral à base de óxido de alumínio (Al₂O₃) Chama-se safira qualquer variedade de corindon, de qualidade gemológica, que não seja vermelha (rubi)

Exemplo 2: Alteração da compatibilidade química com o meio ambiente. Aço patinável (CORTEN): aço com adição de cobre que forma uma patina, reduzindo o processo corrosivo. Muito usado na construção civil.

6 ESTRUTURA CRISTALINA x PROPRIEDADES FÍSICAS

CaCO₃
Mármore (calcita -romboédrico)
Conchas (aragonita -ortorrômbico)

7 TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA x PROPRIEDADES FÍSICAS

O tipo de ligação iônica está intimamente ligada com as características físico-química dos materiais.
Temos que:

Ligações Metálicas
Favorecem a condutividade térmica e elétrica
Ligações Covalentes
Aparecem em matérias com características isolantes.

8 Materiais de Construção

Escolha do Material

Etapas básicas

- relacionar experiências prévias para o serviço em questão
- relacionar e colocar em ordem de prioridade todos os parâmetros que podem influenciar na escolha

- estabelecer as características que se deseja para o material ideal ao serviço
- realizar testes, comparando os materiais que possam ser usados otimizando o custo total.

Definição da categoria do material: metal, cerâmico, polímero ou compósito

Como selecionar um material?

Condições operacionais

- Custo/benefício (indústria de massa ou de grande exigência tecnológica?)
- Propriedades requeridas
- Degradação no meio
- Solicitação mecânica
- Resistência/peso

Quais fatores influenciam na escolha dos materiais para determinado serviço ou aplicação industrial?

- Propriedades físicas e químicas
- Características operacionais
- Fabricação, disponibilidade e custo

9 Propriedades físicas e químicas

Propriedades mecânicas

Limites de escoamento e de resistência, ductilidade, resistência à fadiga e fluência, temperatura de transição dútil-frágil, módulo de elasticidade.

9.1 Outras propriedades físicas

densidade, calor específico,expansão térmica,condutividade,propriedades magnéticas e elétricas.

Propriedades químicas

oxidação, flamabilidade,toxicidade.

10 Características operacionais

temperatura

natureza dos fluidos em contato com material

(composição química, concentração, pH, caráter oxidante ou redutor, presença de contaminantes, pressão, velocidade do fluido, flamabilidade, toxidez). Necessário avaliar alterações em cada um destes fatores ao longo do tempo de serviço.

presença de resíduos oriundos de processos corrosivos

ex: alguns materiais como o chumbo são resistentes à corrosão porém geram resíduos tóxicos, limitando seu uso.

11 Fabricação,disponibilidade e custo

Fatores críticos na seleção:

facilidade de fabricação e forma de apresentação. Ex:espessura de chapas e formato(tubos ou tarugos) Custo/benefício: custo direto do material, tempo de vida útil e custos indiretos (paradas para reparos ou reposição dos equipamentos). Tempo de vida útil compatível com tempo previsto de operação. Relação direta com segurança (acidentes e falhas) Furos em tubulações. Aço inox 304 no lugar de aço-C. Aço-carbono disponível em inúmeras formas de fabricação.

12 Estrutura Cristalina

Material Amorfo X Cristalino

O material CRISTALINO possui arranjo mais uniforme e as moléculas está direcionadas de forma a apresentarem um densidade molecular maior.

O material AMORFO possui suas moléculas dispostas de forma mais aleatória e a densidade molecular dessa região é menor.

CRISTALINIDADE

Arranjo interno ordenado das partículas segundo um modelo tridimensional, característico do estado sólido. Em muitos corpos a cristalinidade é evidenciada por faces e simetria externa, indicando um arranjo ordenado dos átomos. Exames em raios X(1912) estudo de substâncias inorgânicas.

CRISTALOGRAFIA

Estudo dos corpos sólidos que possuem estrutura cristalina e das leis que governam seu crescimento, forma externa e interna. É instrumento fundamental na química, física, metalurgia e no estudos das cerâmicas, refratários, semicondutores, gemas sintéticas, etc.

CÉLULAS UNITÁRIAS

para a maioria dos cristais, as células unitárias podem ser representadas por geometrias específicas. Mais do que uma célula unitária pode ser escolhida para representar o cristal. Geralmente, escolhe-se a que apresenta o maior grau de simetria geométrica.

SISTEMAS CRISTALINOS

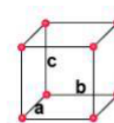
Qualquer empacotamento atômico deverá se encaixar em um dos sete principais tipos de cristais, que estão intimamente associados com o modo pelo qual o espaço pode ser dividido em volumes iguais, pela interseção de superfícies planas. Existem diferentes estruturas cristalinas possíveis. É conveniente dividi-las em grupos de acordo com as configurações das células unitárias e/ou os arranjos atômicos. Para criar todos os tipos de redes são necessários sete tipos distintos de células cristalinas.

13 Células unitárias e Sistemas cristalinos

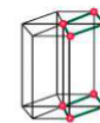
Parâmetros de rede cristalina:

- a,b,c - comprimentos dos lados do paralelepípedo
- α, β, γ - ângulos entre os eixos

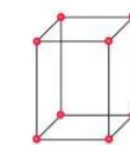
Com base nestes parâmetros de rede, tem-se que existem 7 diferentes combinações possíveis entre a,b,c e α, β, γ cada um representando um sistema cristalino.



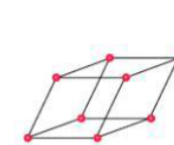
cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

O maior grau de simetria aparece no sistema cúbico e o menor grau é visto no sistema triclinico.

Variações na célula unitária básica

As possíveis redes podem ser descritas por 14 células unitárias (A.J. Bravais). Em algumas células unitárias existem alguns tipos básicos: simples, de corpo centrado e de faces centradas.



Monoclínico simples



Monoclínico de faces centradas



Triclinico



Hexagonal



Romboédrico



Ortorrômbico simples



Ortorrômbico de corpo centrado



Ortorrômbico de faces centradas



Ortorrômbico de faces centradas



Cúbico simples



Cúbico de corpo centrado



Cúbico de faces centradas



Tetragonal simples

Características

Numero de Coordenação: número de partículas que envolvem uma partícula central.

Fator de empacotamento: volume de átomos numa célula unitária / volume da célula unitária.

Valores para alguns sistemas cristalinos

- NC: Número de Coordenação
- FE: Fator de empacotamento

Cubo simples - CS

- NC: 6;

- FE: $\frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{a^3} = 0,52;$

- Rel: $a = 2R;$

Cúbico de Corpo Centrado - CCC

- NC: 8

- FE: $2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{a^3} = 0,68$

- Rel: $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

Cúbico de Faces Centradas - CFC

- NC: 12

- FE: $4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r^3}{6}$ 0,74
- Rel: $a = \frac{4 \cdot R}{\sqrt{2}}$

Hexagonal

- NC: 12
- FE: 0,73 (=CFC)
- Rel: $a = 2R$

Coordination number	Radius ratio, $\frac{r}{R}$	Coordination geometry
2	$0 < \frac{r}{R} < 0,155$	
3	$0,155 \leq \frac{r}{R} < 0,225$	
4	$0,225 \leq \frac{r}{R} < 0,414$	
6	$0,414 \leq \frac{r}{R} < 0,732$	
8	$0,732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	

*The geometry on the left is for the hexagonal close-packed (hcp) structure and that on the right for the face-centered cubic (fcc) structure. These crystal structures are discussed in Chapter 3.

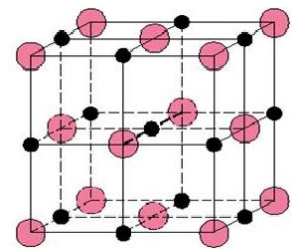
Raios Iônicos para Vários Cátions e Ânions (para um Número de Coordenação de 6)			
Cátion	Raio Iônico (nm)	Ânion	Raio Iônico (nm)
Al ³⁺	0,053	Br ⁻	0,196
Ba ²⁺	0,136	Cl ⁻	0,181
Ca ²⁺	0,100	F ⁻	0,133
Ca ²⁺	0,170	I ⁻	0,220
Fe ²⁺	0,077	O ²⁻	0,140
Fe ³⁺	0,069	S ²⁻	0,184
K ⁺	0,138		
Mg ²⁺	0,072		
Mn ²⁺	0,067		
Na ⁺	0,102		
Ni ²⁺	0,069		
Si ⁴⁺	0,040		
Ti ⁴⁺	0,061		

14 Estrutura dos materiais Cerâmicos

O posicionamento das partículas nos materiais cerâmicos depende da relação entre os raios(cátion/ânion) e das cargas envolvidas. Nos vazios (sítios ou interstícios) da rede cristalina se posicionam partículas diferentes das que existem na rede cristalina principal. Em redes compactas há espaços intersticiais, onde as partículas ficam equidistantes do centro do espaço vazio.

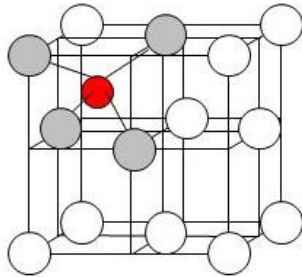
Posições octaédricas na rede cfc:

- NC: 6
- Local:arestas (3 sítios) + centro da célula unitária
- Total: 4 partículas (1 por partículas da célula unitária)



Posições tetraédricas na rede cfc:

- NC: 4
- Local:posições do tipo $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- Total: 8 partículas (2 por partículas da célula unitária)



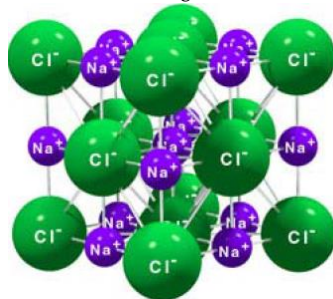
15 Estrutura dos Materiais Cerâmicos

FEI=fator de empacotamento iônico As estruturas são bastante complexas, podendo-se representar alguns tipos mais comuns:

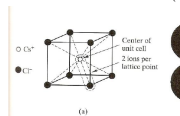
- Cerâmico tipo $MaM'bXc$
- MX
- MX_2
- M_2X_3
- $MM'X_3$
- $M'M''X_4$

M –elemento metálico
X–elemento não-metálico
Estrutura tipo MX -NaCl

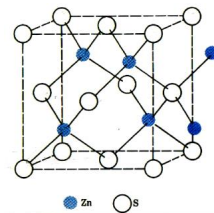
Ex 1: NaCl (cfc) NC = 6 A estrutura pode ser vista como duas estruturas CFC, uma de íons sódio e uma de íons cloro. 2 íons associados(1 Na+e 1 Cl-) 4 íons de cada (CFC –4 átomos por célula unitária) São 8 íons por célula unitária. Outros compostos com esta estrutura: CaO, NiO, FeO, MgO.



Estrutura tipo MX -CsCl Ex2: CsCl(ccc)
Estrutura cúbica (NC = 8)

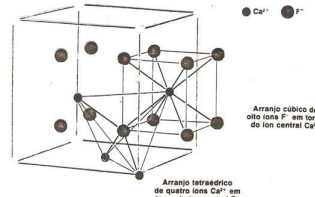


Estrutura tipo MX -ZnS Ex3: ZnS(cfc) cfc:8 íons por célula unitária (4 Zn2+e 4 S2-) 4 S2-em posição cfce Zn2+em 4 sítios tetraédricos (1/2 dos sítios tetraédricos ocupados)



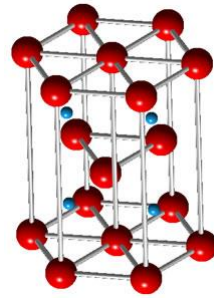
Estrutura tipo MX2 –CaF2 Ex: CaF2(cfc) -FLUORITA

3 íons associados ($1Ca^{+2}e2F^{-}$) 4 íons Ca+2 (estrutura cfc) e 8 íons F-(12 íons por célula unitária) Volume não preenchido próximo ao centro da célula unitária.



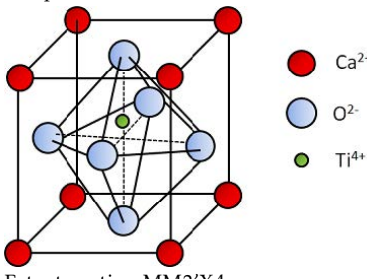
Estrutura tipo MX3

Ex: Al2O3–alumina ou corundum 30 íons por célula unitária (12Al+3e18O2-) 2/3 dos interstícios ocupados por íons alumínio. Outros compostos com esta estrutura:-Fe2O3,Cr2O3.



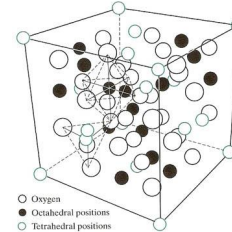
Estrutura tipo MM'X3

MeM'– elementos metálicos X –elemento não-metálico Ex: CaTiO3(combinação de estruturas cs, cc, cfc)–importante família de materiais cerâmicos usados na indústria eletrônica (propriedades piezoelétricas). Ca+2nos vértices, Ti+4como corpo centrado e O2-na faces. Este tipo de rede é um exemplo da estrutura CS formada pelos íons cálcio. Existem 5 íons por célula unitária (1Ca+2,1Ti4+e3O2) Outro composto com esta estrutura: BaTiO3.



Estrutura tipo MM2'X4

M(valência+2)eM'(valência+3)–elementos metálicos X –elemento não-metálico Ex: MgAl2O4(cfc)-importante família de materiais cerâmicos magnéticos (espinélios). 56 íons por célula unitária (8Mg+2,16Al3+e32O2-). Outros compostos com esta estrutura: NiAl2O4,MgAl2O4,ZnFe2O4.



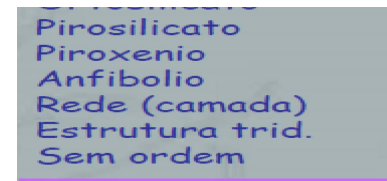
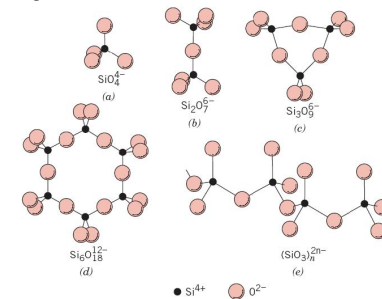
16 Estruturas dos Silicatos

Formam a classe máxima entre os minerais.

- A estrutura é complexa, não podendo ser definida como um tipo simples de estrutura, variando em função da temperatura e pressão.
- A característica geral dos silicatos é a mesma (tetraedros unidos) diferenciando em relação ao compartilhamento dos oxigênios.

Várias estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras segundo as quais unidades de (SiO4)-4 se unem formando arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

Para Desenhar e anotar
Para os vários minerais à base de silicatos, 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros são compartilhados por outros tetraedros para formar estruturas complexas. Podem conter vários elementos em combinação com o silício e o oxigênio (ex: Na, K, Ca, Mg, Al e Fe).



- tetraedros simples - ex: Mg2SiO4
- tetraedros duplos - ex: Zn4(Si2O7)(OH)2.H2O

- anéis (unidade estrutural (SiO3)–2)
- camadas - ex: talco: Mg3(Si2O5)2(H2O))
- redes (feldspatos, zeólitas, quartzo: SiO2))

Ex 1:SiO2(cfc) -CRISTOBALITA 6 íons associados (2 Si+4e 4 O-2): Si2O4 24 íons por célula unitária(8 Si+4e 16 O-2) Apesar da grande célula unitária necessária para descrever a estrutura, é uma das formas mais simples do SiO2.

Ex2: Grupo dos feldspatos

X Al(1-2)Si(2-3) O8

onde: Quando X tem carga +1, há 1Al e 3Si X = Na+, K+ou Ca2+ Quando X tem carga +2, há 2Al e 2Si. Quanto maior a quantidade de Ca, maior a quantidade de Al no feldspato. Os Si e os Al ocupam os centros de tetraedros interconectados. Os cátions X se situam nos vazios da estrutura.

Ex3: Alumino-silicatos Alumínio pode entrar em Coordenação tetraédrica(em substituição ao Si) ou em Coordenação octaédrica, unindo tetraedros. Mg2+, Fe2+, Fe3+, Mn2+, Al3+e o Ti4+tendem a ocorrer nas estruturas dos silicatos em coordenação octaédrica (em relação ao O2-). Ca2+ (0,99 Å) e Na+(0,97 Å) (cátions maiores e de carga mais fraca) entram em coordenação cúbica (NC = 8). Se um cátion trivalente substitui um tetravalente, ex: Fe3+na posição do Ti4+, outra substituição tem de ser feita no cristal de forma a perder uma carga positiva ou ganhar uma negativa eletroneutralidade.

Ex4: Sílica vítrea SiO2 sem arranjo cristalino regular

17 Formação de materiais cristalinos

Materiais alotrópicos ou polimórficos apresentam mais de uma estrutura cristalina. Alotropia: substâncias puras.

Polimorfismo: Substâncias compostas

Metal	Estrutura cristalina à temperatura ambiente	A outras temperaturas
Ca	CFC	CCC (>447°C)
Co	HC	CFC (>427°C)
Hf	HC	CCC (>1742°C)
Fe	CCC	CFC (912-1394°C) CCC (>1394°C)
Li	CCC	HC (<-193°C)
Na	CCC	HC (<-233°C)
Ti	HC	CCC (>234°C)
Ti	HC	CCC (>883°C)
Y	HC	CCC (>1481°C)
Zr	HC	CCC (>872°C)

O processo de formação de cristais pode ser através de processo natural, em laboratório ou na indústria. O crescimento se dá sob forças acidentais, presença de íons estranhos, variação da temperatura. Podem ainda ser feitos a partir:

- Solução;
- Vapor;
- Massa em fusão.

Cada ponto de cristalização é chamado de núcleo de cristalização e a formação destes núcleos pode ser:

- Homogênea: núcleos formados pelos átomos de próprio metal
- Heterogênea: núcleos formados sobre um substrato ou outro material presente. Requer menor energia para formação de núcleo estável do que na própria substância.

A depender do número de núcleos presentes no material, este pode ser classificado como monocristalino e policristalino. As propriedades mecânicas podem variar de acordo com o número de núcleos cristalinos.

É observado experimentalmente que os materiais policristalinos apresentam defeitos, i.e. rachaduras e falhas, nas regiões entre os núcleos de cristalização.

18 Soluções Sólidas

Poucos metais são utilizados na sua forma pura. Sendo assim, grande parte dos materiais são chamados de ligas metálicas por haver combinação de dois ou mais metais. Se o limite de solubilidade é ultrapassado, uma nova fase é formada e observada nesses materiais.

Exemplos de ligas metálicas:

- Ligas de cobre: latão / bronze / cuproníquel atãobronze
- Ligas de níquel: monel/ inconel/ incoloy
- Ligas ferrosas: Aço-C / Aços inoxidáveis

19 Elementos de Liga

Os elementos de liga são impurezas adicionadas intencionalmente e podem promover a melhora de algumas propriedades desses materiais e torná-lo útil para outras aplicações tecnológicas. Algumas características são:

- dopagem em semicondutores;
- maior resistência mecânica;
- maior resistência a corrosão;
- maior condutividade elétrica;
- melhor soldabilidade.

20 Soluções Sólidas

Tipos de soluções sólidas:

- substitucional: o átomo do elemento acrescido a liga substitui a posição de um dos átomos presentes na célula cristalina;
- intersticial: o átomo do elemento acrescido a liga invade o interstício dos átomos que formam a célula cristalina.

As soluções sólidas SUBSTITUCIONAIS podem ainda ocorrer de forma

- Ordenada;
- Ao acaso.

21 Regras de Hume-Rothery

- Variação % causada pela diferença entre raios < 15% (evitar distorções na rede): $\text{raio soluto} = \text{raio solvente}$
- Mesma estrutura cristalina;
- Eletronegatividades semelhantes
- Mesma valência.

Sistema	Δ Raios (%)	Solubilidade (%)
Cu-Zn	3,9	38,3
Cu-Pb	36,7	0,1
Cu-Ni	-2,3	100
Cu-Al	11,7	16,4

VER COMO É ESSA REGRA EM UM LIVRO DAS REF NECESSÁRIO TERMINAR ESSE TÓPICO COM FORMULAS

22 Imperfeições Cristalinas

É uma imperfeição no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal. Podem estar relacionada à posições dos átomos ou ao tipo de átomo presente na rede.

O tipo e o número de defeitos dependem do meio ambiente, do material e das circunstâncias sob as quais o cristal é processado.

- Representam pequena fração da rede mas podem significar muito nas propriedades dos materiais.
- Podem permitir a introdução de elementos de liga formando novos materiais.

Defeitos pontuais:

- Lacunas ou vazios simples ou não.
- Originadas por perturbações locais durante a solidificação ou vibrações térmicas a altas temperaturas.

Defeitos em sólidos iônicos:

- **Defeito de Schottky:** vazio de par de íons (exclusivo de materiais iônicos) AX \rightarrow par consistindo de lacuna de cátion e lacuna de ânion \rightarrow neutralidade.
- **Defeito de Frenkel:** deslocamento de um íon para um interstício (muita energia adicional) \rightarrow lacuna de cátion + cátion intersticial \rightarrow Não existe alteração de carga Imperfeições

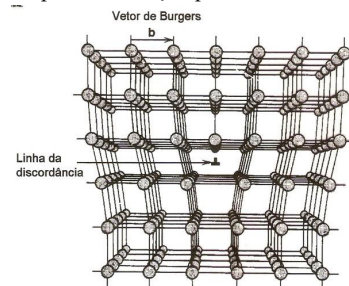
Contorno de grãos:

- Formada entre cristais (contornos de grãos) ou nas superfícies externas.
- No contorno dos grãos, os átomos não estão à mesma distância uns dos outros. Há tensões de tração e compressão.

- Influenciam nas propriedades físicas (ex: resistência mecânica) e químicas.
- Ajuste do tamanho dos grãos \rightarrow uma das formas de controle das propriedades de um metal.
 - Ex: Reduzindo o tamanho dos grãos, há aumento do área de contorno de grão, diminuindo a distância percorrida pelas discordâncias aumento da resistência mecânica do material.

Defeitos de linha:

São imperfeições lineares em cristais, que envolvem a aresta de um plano extra de átomos. Podem ser originados durante solidificação ou por deformação plástica.



- Os defeitos (discordâncias, defeitos pontuais e contornos de grãos) atuam como barreiras para as discordâncias.
- O cisalhamento se dá mais facilmente nos planos de maior densidade atômica, que depende da orientação cristalográfica.

Fundamentos da Ciência e Eng. dos Materiais – uma abordagem integrada, William D. Callister, 2aed., Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.

Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. William F. Smith, 3ª ed, Editora Mc Graw Hill, 1998.

Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução, William D. Callister, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.

Direções Cristalinas Slide 04

23 Direções Cristalográficas

- Propriedades direcionais: Ex módulo de elasticidade do Fe maior na diagonal do cubo do que na aresta.
- Direções cristalinas são indexadas através de um segmento que se estende da origem até determinada posição dentro do cristal.
- Três índices são usados para designação das direções:
- Índices de Müller \rightarrow Base: célula unitária com sistema de coordenadas cartesianas, com origem em um vértice da célula.

- Vetor posicionado de forma a passar pela origem do sistema de coordenadas cartesianas. Pode ser transladado, desde que seja mantido um paralelismo com o vetor na origem.
- O comprimento da projeção do vetor em cada eixo é determinado em relação aos parâmetros de rede a, b e c.
- Redução dos valores ao menor número inteiro por multiplicação ou divisão por um fator comum.
- Os três índices não são separados por vírgulas e ficam entre colchetes. [u v w]
- u v w correspondem às projeções nos eixos x, y e z, respectivamente.
- Em cristais cúbicos, as direções do tipo [111] (índices negativos e positivos) são iguais e identificadas por $\langle 111 \rangle$.

no slide 04 podemos achar alguns exemplos do índice de Müller para sólidos

24 Densidade de Sólidos

- **Densidade volumétrica:** $D_v = \text{massa por célula unitária} / \text{volume da célula unitária}$
- **Densidade Linear:** $D_l = \text{átomos centrados sobre o vetor direção} / \text{comprimento do vetor direção}$

Slide 05. Planos Cristalinos e densidade planar

25 Planos cristalinos

Planos de átomos ou íons influenciam as propriedades e o comportamento dos materiais. Os três índices não são separados por vírgulas e ficam entre parênteses. \rightarrow (h k l)

Em cristais cúbicos, alguns planos constituem uma família de planos.

Ex: (100) (010) (001) etc \rightarrow h k l Família de planos

No sistema hc os planos são designados por 4 índices (h k l i), que se referem a quatro eixos coordenados: 3 eixos na base do hexágono (120º entre si) e 1 eixo na vertical.

26 Determinação do Índice de Müller - planos

Os índices correspondem ao inverso das distâncias das interseções do plano com os eixos à origem.

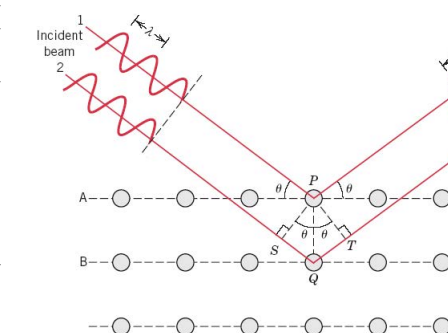
São considerados os parâmetros de rede (a, b, c) como unidade para definição dos índices de Miller.

CONSULTAR SLIDE PARA EXEMPLOS DE PLANOS CRISTALINOS

27 PLANOS CRISTALINOS vs Caracterização de estruturas

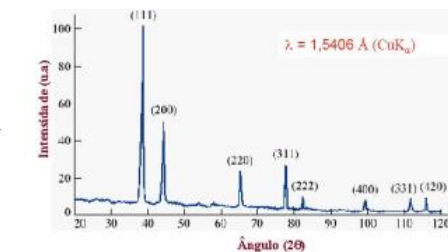
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X Técnica de caracterização estrutural de estruturas cristalinas. O bombardeamento de amostras com feixes de elétrons, gera emissão característica dos elementos constituintes.

A avaliação da estrutura cristalina pode ser feita por difratogramas produzidos por ondas que interagem com os átomos e que possuem comprimentos de onda com ordem de grandeza das distâncias interatômicas.

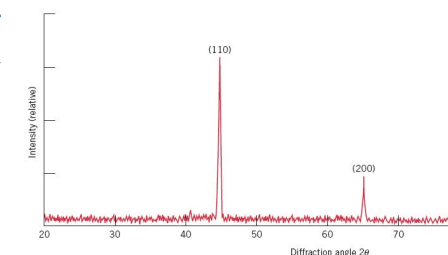


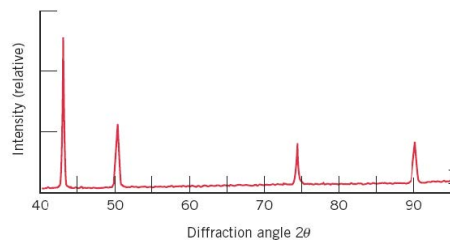
Como funciona:

- Incidência de feixe de raios-X com ângulo de incidência θ sobre planos cristalinos com distância interplanar d.
- Emissão característica dos elementos constituintes.



A avaliação da estrutura cristalina pode ser feita por difratogramas. Um feixe de raios-X é direcionado ao material cristalino e difratado pelos planos dos átomos ou íons com comprimentos de onda na ordem de grandeza das distâncias interatômicas.





A mistura de amostras é revelada no difratograma com a superposição dos padrões individuais. Ex: Quartzo e NaCl (ver difratogramas do slide 05)

Densidade planar

D_p = átomos centrados sobre o plano / área do plano

Slide 06. DIFUSÃO

28 Difusão em Sólidos

Def: O transporte de massa no sólido se dá através de movimento atômico.

Casos práticos:

- Filtros para purificação de gases;
- Modificação superficial de peças;
- Dopagem de semicondutores;
- Revestimentos.

28.1 Cementação

- Modificação superficial de peças;
- Aumento do teor de C na parte mais externa de engrenagens para aumentar a dureza. Fonte de carbono: pó de grafite ou em fase líquida ou gasosa.

28.2 Galvanização

Imersão de peças de aço em zinco fundido formando camadas de ligas Fe-Zn unidas metalurgicamente ao metal base. Temp. 445 a 455 °C.

28.3 Difusão L-L

O potencial de difusão é dado pelo gradiente de concentração no sistema.

28.4 Difusão S-S

Objetivo: Equalização da composição química em ligas. PROCESSO TERMICAMENTE ATIVADO.

28.4.1 Par de Difusão

Duas barras de materiais metálicos distintos sob o tratamento térmico. Concentrações de cobre e de níquel em função da posição no par de difusão.

concentrações de cobre e de níquel em função da posição no par de difusão.

28.4.2 Condição para ocorrer difusão de átomos na rede cristalina

- Deve haver espaço livre (lacuna) adjacente ao átomo.

- O átomo que se desloca deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o unem a seus átomos vizinhos.

- A movimentação dos átomos pode se dar pelo volume do material ou ao longo de defeitos cristalinos (mais rápida).

Mecanismos propostos:

- Difusão por lacunas (ou difusão substitucional)

- Difusão intersticial

- Difusão por lacunas (ou difusão substitucional): Átomo se desloca da posição padrão da rede cristalina para algum local (sitio) vazio próximo.

- O átomo segue direção contrária ao movimento da lacuna.

- Depende da quantidade de lacunas presentes na rede cristalina.

- A quantidade de lacunas aumenta com a temperatura.

- O processo é denominado AUTODIFUSÃO quando os próprios átomos da rede se difundem ou INTERDIFUSÃO quando ocorre difusão de impurezas substitucionais.

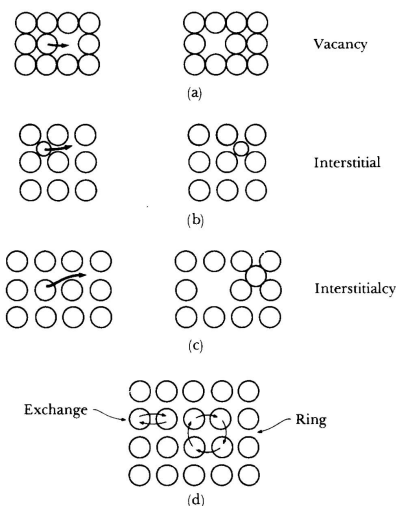
- Difusão intersticial

- Átomos intersticiais migram para posições adjacentes da rede cristalina.

- Corresponde a um tipo importante de difusão em metais e ligas cuja impureza apresenta pequeno raio atômico em relação ao átomo da matriz cristalina. (ex: C e H)

- É geralmente mais rápida (apresenta maior coeficiente de difusão)

- Menor energia necessária para o movimento dos átomos.



28.4.3 Fluxo de Difusão

A velocidade com que ocorre a difusão é avaliada em termos de FLUXO DE DIFUSÃO que corresponde a massa (ou número de átomos) que se difunde por unidade de tempo através de uma área perpendicular à direção do movimento da massa que está se difundindo.

$$J = \frac{M}{(A \cdot t)} \quad (1)$$

onde:

- J = fluxo de difusão. $[\frac{Kg}{m^2 \cdot s}]$ ou $[\frac{t}{m^2 \cdot s}]$
- M = massa transportada (ou quantidade de átomos)
- A = área da seção transversal
- t = tempo

A velocidade de difusão pode ainda ser avaliada sob duas condições conhecidas na engenharia química:

- Difusão em estado estacionário
- Difusão em estado não estacionário (condições transientes)

DIFUSÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO Condições:

- J não varia com o tempo.
- J não varia com a posição.

PRIMEIRA LEI DE FICK: relaciona o fluxo com o gradiente de concentração

$$J = D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2)$$

onde:

- J = fluxo $([\frac{J}{cm^2 \cdot s}])$

- D = Coeficiente de difusão $[\frac{cm^2}{s}]$ - valores tabelados; dependente da temperatura.
- $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ gradiente de concentração $[\frac{atm}{cm^3 \cdot cm}]$
- O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido da maior para a menor concentração.

DIFUSÃO EM ESTADO NÃO-ESTACIONÁRIO Segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

- Ocorre na maioria das situações práticas que envolve difusão em sólidos.
- Tanto o fluxo de difusão quanto o gradiente de concentração variam com o tempo em uma determinada posição.
- Ocorre acúmulo ou esgotamento dos componentes que estão se difundindo.
- Sendo especificadas as condições de contorno para a segunda Lei de Fick, podem-se obter soluções que são funções que representam as concentrações em termo de posição e tempo ($C=f(x,t)$).
- Uma solução prática importante refere-se à concentração constante de soluto na superfície do sólido (C_s) e à distribuição uniforme dos átomos do soluto no interior do sólido antes da difusão ocorrer (C_0)

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad \text{onde } C_x = C = f(x, t) \quad (4)$$

Onde:

- x = condição à superfície
- C_x = Concentração à profundidade x, após tempo t
- C_0 = Concentração inicial da espécie
- C_s = Concentração na superfície

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (5)$$

Função matemática (Função Erro de Gauss) cujos valores são tabelados.

Se aplica a casos de difusão de gás em sólido (ex: processos de cementação)

CALCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)} \quad (6)$$

Onde:

- D_0 constante independente da T, em $\frac{m^2}{s}$ valores tabelados.
- Q_d energia de ativação para a difusão $[\frac{J}{mol}]$.

28.4.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A DIFUSÃO

- Temperatura
- Espécies em difusão
- Estrutura cristalina da matriz

A difusão é um processo termicamente ativado e a taxa de difusão depende do par soluto-solvente e de suas estruturas cristalinas.

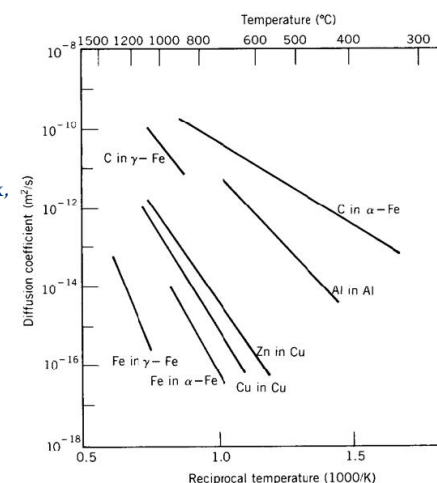
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica disponível e o número de lacunas aumentam → maior difusão

$$n_L = n e^{\left(\frac{-Q_L}{RT}\right)} \quad (7)$$

Onde:

- n_L = número de lacunas por cm^3
- n = número de átomos por cm^3
- Q_L = energia para produzir o movimento de um mol de átomos $[\frac{cal}{mol}]$ ou $[\frac{J}{mol}]$
- R = constante dos gases $8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$ ou $1,987 \frac{cal}{mol \cdot K}$
- T = temperatura (K)



- Influência da temperatura
- Influência das espécies em difusão
- Influência das estruturas cristalinas

28.4.5 Difusão em materiais cerâmicos

- Mecanismos por lacunas
- Lacunas ocorrem em pares (defeito de Schottky)
- Difusão de íons de cargas opostas
- A condutividade elétrica de materiais cerâmicos é função do coeficiente de difusão.

Metal	Temperatura de fusão (°C)	Estrutura cristalina	Gama de temperatura estudada (°C)	Energia de activação kJ/mol
Zinco	419	HC	240 — 419	91,6
Alumínio	660	CFC	400 — 610	165
Cobre	1083	CFC	700 — 990	196
Níquel	1452	CFC	900 — 1200	293
Ferro-α	1530	CCC	808 — 884	240
Molibdênio	2600	CCC	2155 — 2840	460