

## 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 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Chama-se safira qualquer variedade de corindon, de qualidade gemológica, que não seja vermelha (rubí)

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

## 6 ESTRUTURA CRISTALINA x PROPRIEDADES FÍSICAS

CaCO<sub>3</sub>

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

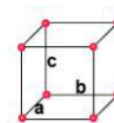
Qualquer empacotamento atômico deverá se encaixar em um dos sete principais tipos de cristais, que estão intimamente associados com o modo pelo qual o espaço pode ser dividido em volumes iguais, pela interseção de superfícies planas. Existem diferentes estruturas cristalinas possíveis. É conveniente 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
- $\alpha, \beta, \gamma$  - ângulos entre os eixos

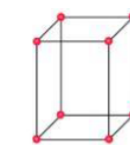
Com base nestes parâmetros de rede, tem-se que existem 7 diferentes combinações possíveis entre a,b,c e  $\alpha, \beta, \gamma$  cada um representando um sistema cristalino.



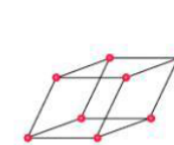
**cubic**  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



**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.



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

## Hexagonal

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

Coordination number	Radius ratio, $r/R$	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)

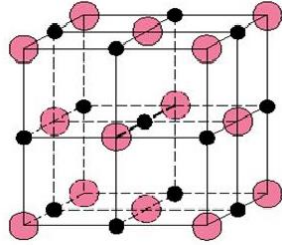
Cátion	Raio Iônico (nm)	Ânion	Raio Iônico (nm)
Al <sup>3+</sup>	0,053	Br <sup>-</sup>	0,196
Ba <sup>2+</sup>	0,136	Cl <sup>-</sup>	0,181
Ca <sup>2+</sup>	0,100	F <sup>-</sup>	0,133
Cs <sup>+</sup>	0,170	I <sup>-</sup>	0,220
Fe <sup>2+</sup>	0,077	O <sup>2-</sup>	0,140
Fe <sup>3+</sup>	0,069	S <sup>2-</sup>	0,184
K <sup>+</sup>	0,138		
Mg <sup>2+</sup>	0,072		
Mn <sup>2+</sup>	0,067		
Na <sup>+</sup>	0,102		
Ni <sup>2+</sup>	0,069		
Si <sup>4+</sup>	0,040		
Ti <sup>4+</sup>	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 (sitios 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.

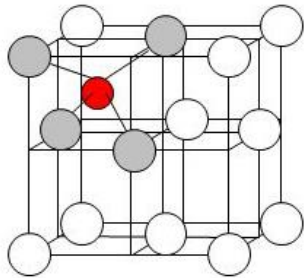
### Posições octaédricas na rede cfc:

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



### Posições tetraédricas na rede cfc:

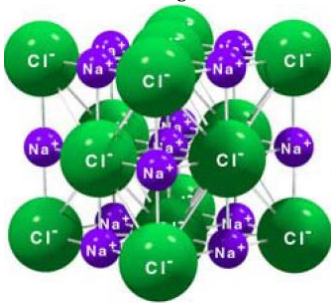
- NC: 4
- Local:posições do tipo  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- Total: 8 partículas (2 por partículas da célula unitária)



**15 Estrutura dos Materiais Cerâmicos**  
FEI=fator de empacotamento iônico As estruturas são bastante complexas, podendo-se representar alguns tipos mais comuns:

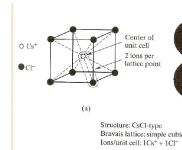
- Cerâmicostipo MaM'bXc
- MX
- MX<sub>2</sub>
- M<sub>2</sub>X<sub>3</sub>
- MM'X<sub>3</sub>
- M'M'<sub>2</sub>X<sub>4</sub>

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.

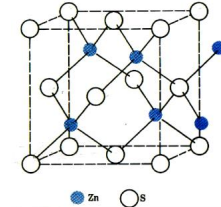


Estrutura tipo MX -CsCl Ex2: CsCl(ccc)

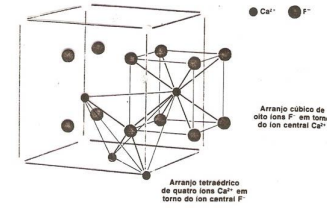
## Estrutura cúbica (NC = 8)



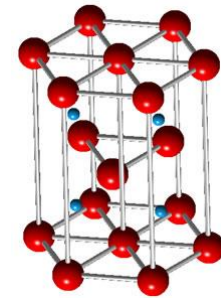
Estrutura tipo MX -ZnS Ex3: ZnS(cfc) cfc:8 íons por célula unitária (4 Zn2+e 4 S2-) 4 S2-em posição cfce Zn2+em 4 sitios tetraédricos (1/2 dos sitios tetraédricos ocupados)



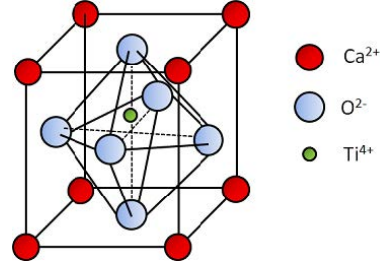
Estrutura tipo MX2 –CaF2 Ex: CaF2(cfc) -FLUORITA  
3 íons associados  $(1Ca^{+2}e2F^{-})$  4 íons Ca+2 (estrutura cfc) e 8 íons F-(12 íons por célula unitária) Volume não preenchido próximo ao centro da célula unitária.



Estrutura tipo M2X3  
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.

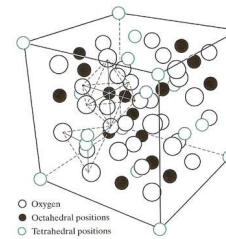


Estrutura tipo MM'X3  
MeM'– elementos metálicos X –elemento não-metálico Ex: CaTiO3(combinação de estruturas cs, cc, cfc)–importante família de materiais cerâmicos usados na indústria eletrônica (propriedades piezoelétricas). Ca+2nos vértices, Ti+4como corpo centrado e O2-na faces. Este tipo de rede 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 (espinélio). 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.

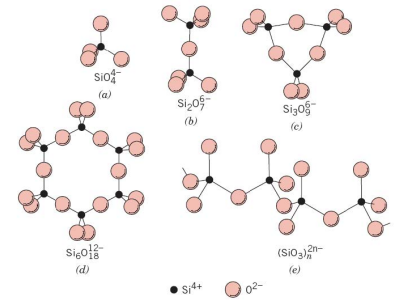
- A estrutura é complexa, não podendo ser definida como um tipo simples de estrutura, variando em função da temperatura e pressão.
- A característica geral dos silicatos é a mesma (tetraedros unidos) diferenciando em relação ao compartilhamento dos oxigênios.

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).



**Pirosilicato**  
**Piroxênio**  
**Anfibolio**  
**Rede (camada)**  
**Estrutura trid.**  
**Sem ordem**

- 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.

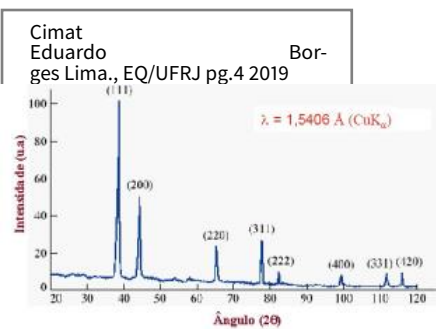
Ex3: Alumino-silicatos Alumínio pode entrar em Coordenação tetraédrica(em substituição ao Si) ou em Coordenação octaédrica, unindo tetraedros. Mg2+, Fe2+, Fe3+, Mn2+, Al3+e o Ti4+tendem a ocorrer nas estruturas dos silicatos em coordenação octaédrica (em relação ao O2-). Ca2+ (0,99 Å) e Na+(0,97 Å) (cátions 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

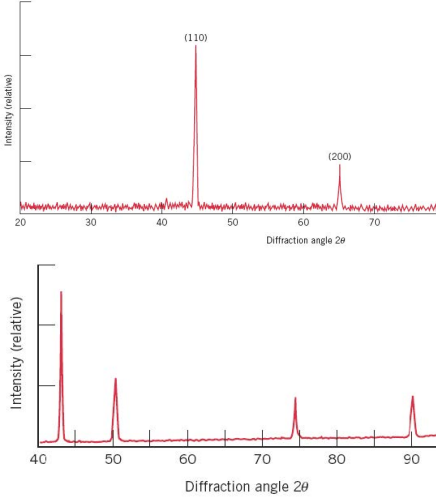
**17 Formação de materiais cristalinos**  
Materiais alotrópicos ou polimórficos apresentam mais de uma estrutura cristalina.  
**Alotropia:** substâncias puras.







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

- Mdficação 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 pelas 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 potencia de difusão é dados 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 química que o une 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:

1. Difusão por lacunas (ou difusão substitucional)
  2. 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.

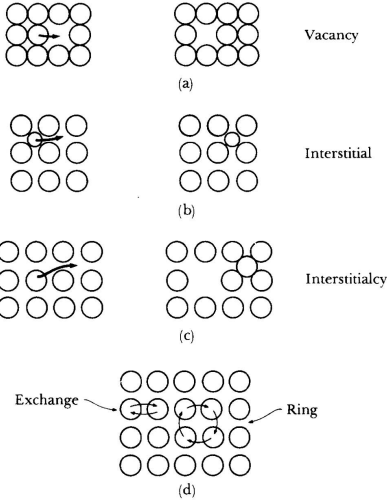
- Corresponde a um tipo importante de difusão em metais e ligas cuja impureza apresenta pequeno raio atômico em relação ao átomo da matriz cristalina. (ex: C e H)

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

- Menor energia necessária para o movimento dos átomos.

Energias de activação para a autodifusão de alguns metais puros

Metal	Temperatura de fusão (°C)	Estrutura cristalina	Gama de temperaturas estudada (°C)	Energia de activação kJ/mol
Zinco	419	HC	240 — 418	91,6
Alumínio	960	CFC	400 — 610	166
Cobre	1083	CFC	700 — 990	196
Níquel	1452	CFC	900 — 1200	293
Ferro-α	1530	CCC	808 — 884	240
Molibdênio	2600	CCC	2195 — 2540	480



#### 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 ( $[\frac{atm}{cm^2 \cdot s}]$ )
- 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 praticas 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 ( $C_0$ )

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

Onde:

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

- $C_s$  = Concentração na superfície

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

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

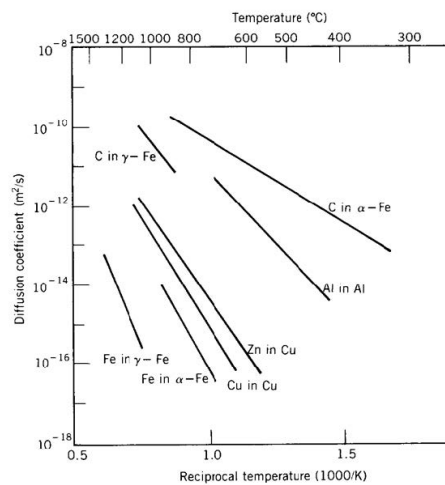
À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica disponível e o número de lacunas aumentam → maior difusão

$$n_\ell = n e^{\left(\frac{-Q_\ell}{RT}\right)} \quad (7)$$

Onde:

- $n_\ell$  = número de lacunas por  $cm^3$
- n = numero de átomos por  $cm^3$
- $Q_\ell$  = 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
- Influencia das especies em difusão
- Influencia das estruturas cristalinas

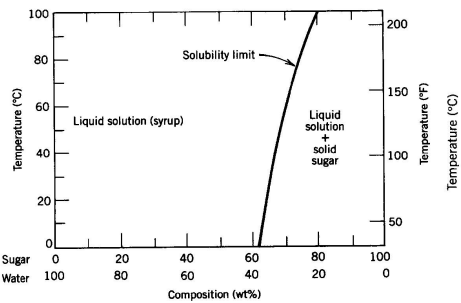
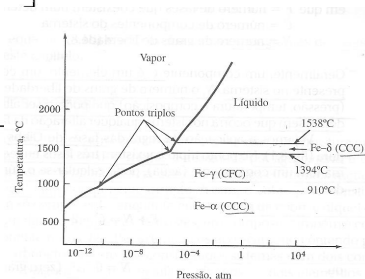


Diagrama de fases de substância pura:



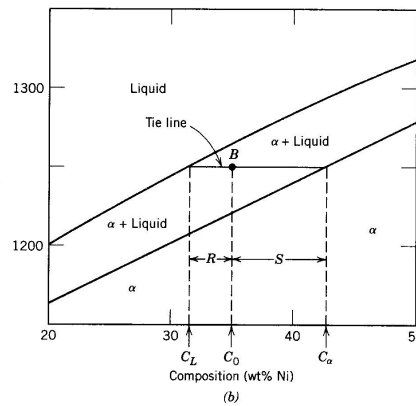
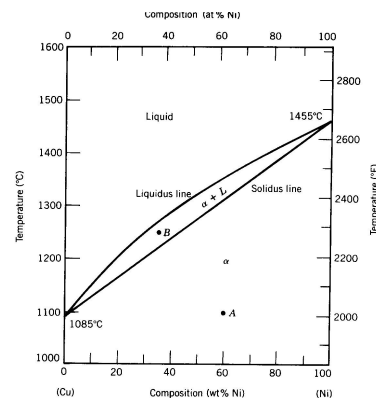
A partir do DIAGRAMA DE FASES, para um dado *teor de soluto* e uma dada *temperatura* podemos predizer:

- que fases são *termodinamicamente* estáveis.
- a composição de cada uma delas
- a quantidade de cada uma delas

### 30 Solubilidade entre Componentes

Sistema Binário Isomorfo: com solubilidade total no líquido e no sólido.

Sistema Binário Isomorfo:



$$C_0 = C_L W_L + C_S W_S \quad (8)$$

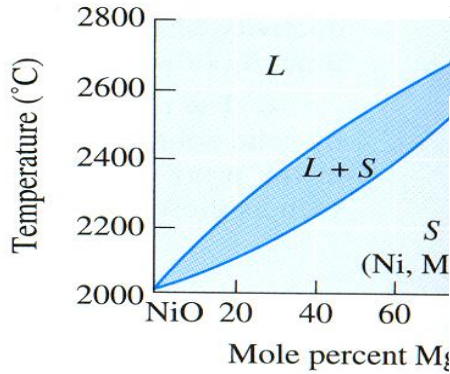
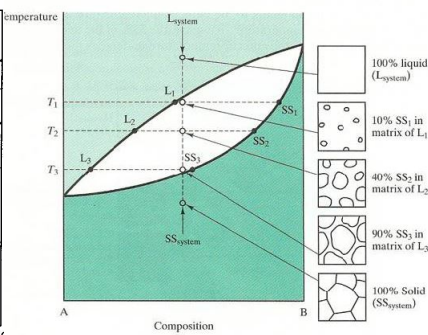
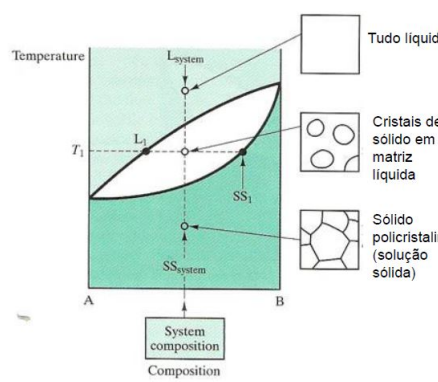
$$W_L + W_S = 1 \quad (9)$$

$$W_S = \frac{(C_0 - C_L)}{(C_S - C_L)} \quad (10)$$

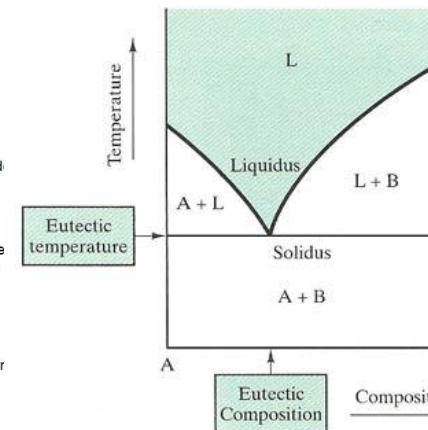
$$W_L = \frac{(C_S - C_0)}{(C_S - C_L)} \quad (11)$$

No diagrama:

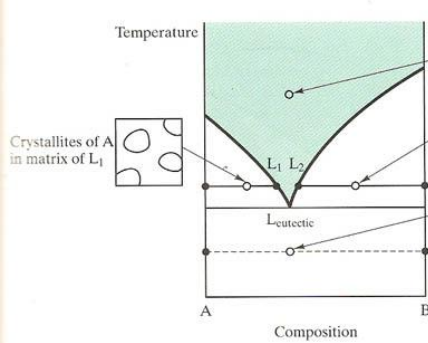
- Fração mássica da fase líquida:  $W_L = S / (R + S)$
- Fração mássica da fase sólida  $W_S = R / (R + S)$



Sistema Binário sem qualquer solubilidade: sem formação de solução sólida.

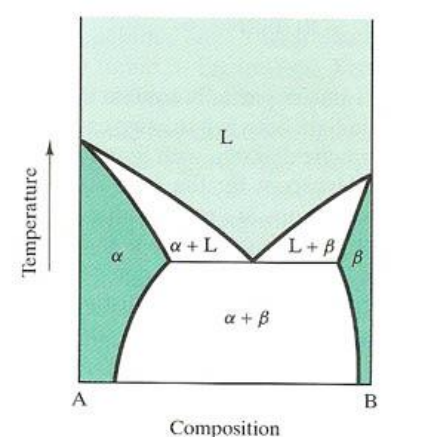


Microestrutura:



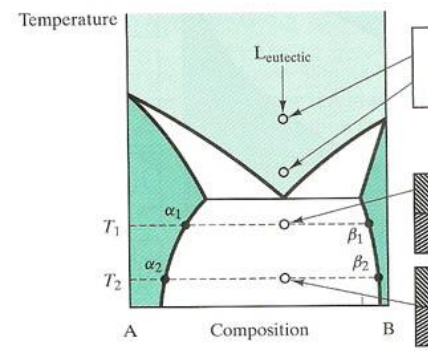
Sistema Binário com solubilidade parcial: com reação eutética e/ou eutetóide.

Com reação eutética:



$$L \leftrightarrow S_1 = S_2 \quad (12)$$

Micro estrutura:



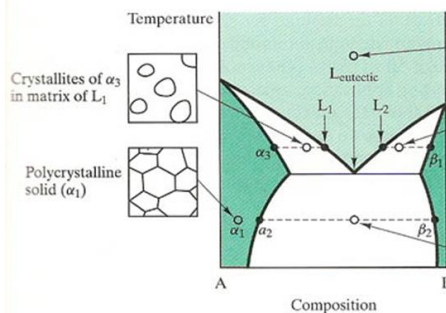
### 29 Diagrama de Fazes

Def: O diagrama de fases de um dado sistema indica que tipo de microestrutura estará presente, em uma determinada temperatura e composição. É um diagrama termodinâmico, que não indica a velocidade das reações.

A solubilidade é um dos fatores que interferem diretamente na formação de uma ou mais fases. Pois, quando o sistema ultrapassar o limite de solubilidade uma segunda fase será formada.

Uma liga metálica policristalina pode apresentar mais de uma fase.

A figura abaixo mostra como a solubilidade uma determinada substância em relação a outra pode alterar em função da temperatura.



Cátion	Raio Iônico (nm)	Ânion	Raio Iônico (nm)
Al <sup>3+</sup>	0,053	Br <sup>-</sup>	0,196
Ba <sup>2+</sup>	0,136	Cl <sup>-</sup>	0,181
Ca <sup>2+</sup>	0,100	F <sup>-</sup>	0,133
Cs <sup>+</sup>	0,170	I <sup>-</sup>	0,220
Fe <sup>2+</sup>	0,077	O <sup>2-</sup>	0,140
Fe <sup>3+</sup>	0,069	S <sup>2-</sup>	0,184
K <sup>+</sup>	0,138		
Mg <sup>2+</sup>	0,072		
Mn <sup>2+</sup>	0,067		
Na <sup>+</sup>	0,102		
Ni <sup>2+</sup>	0,069		
Si <sup>4+</sup>	0,040		
Ti <sup>4+</sup>	0,061		

Baseado nas listas de exercícios

### 31 Redes Cristalinas

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

Hexagonal

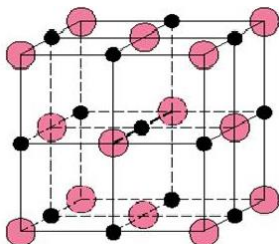
- NC: 12
- FE: 0,73 (=CFC)
- Rel:  $a = 2R$

### 32 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.

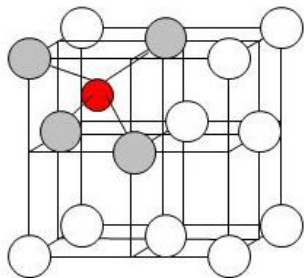
**Posições octaédricas na rede cfc:**

- 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)



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.