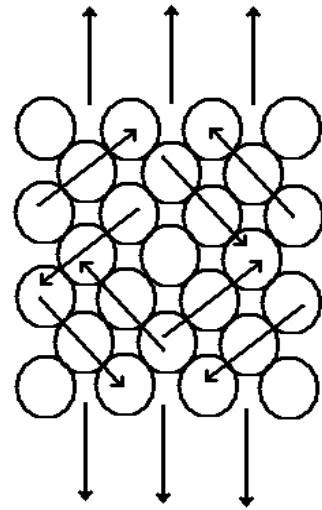
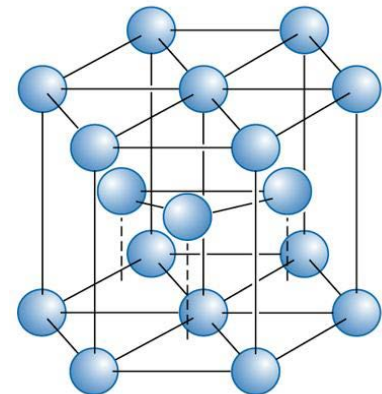
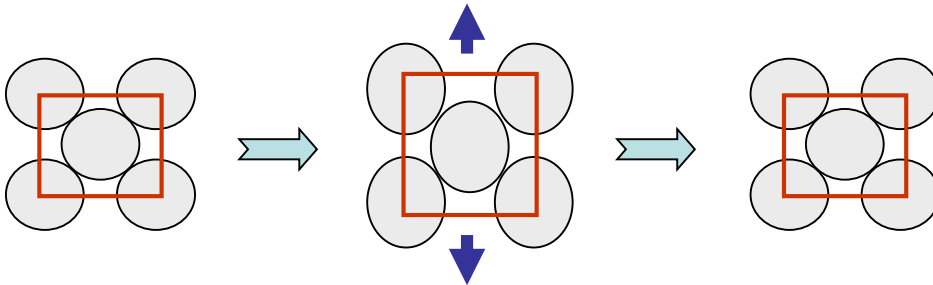




Sólidos Cristalinos e Difusão

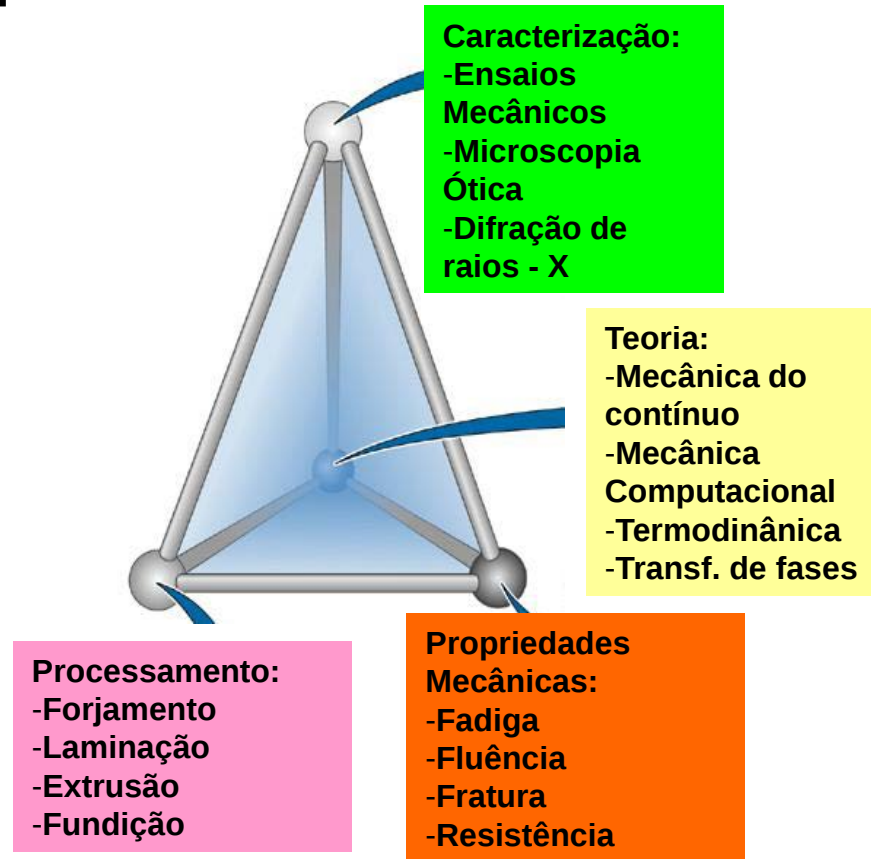


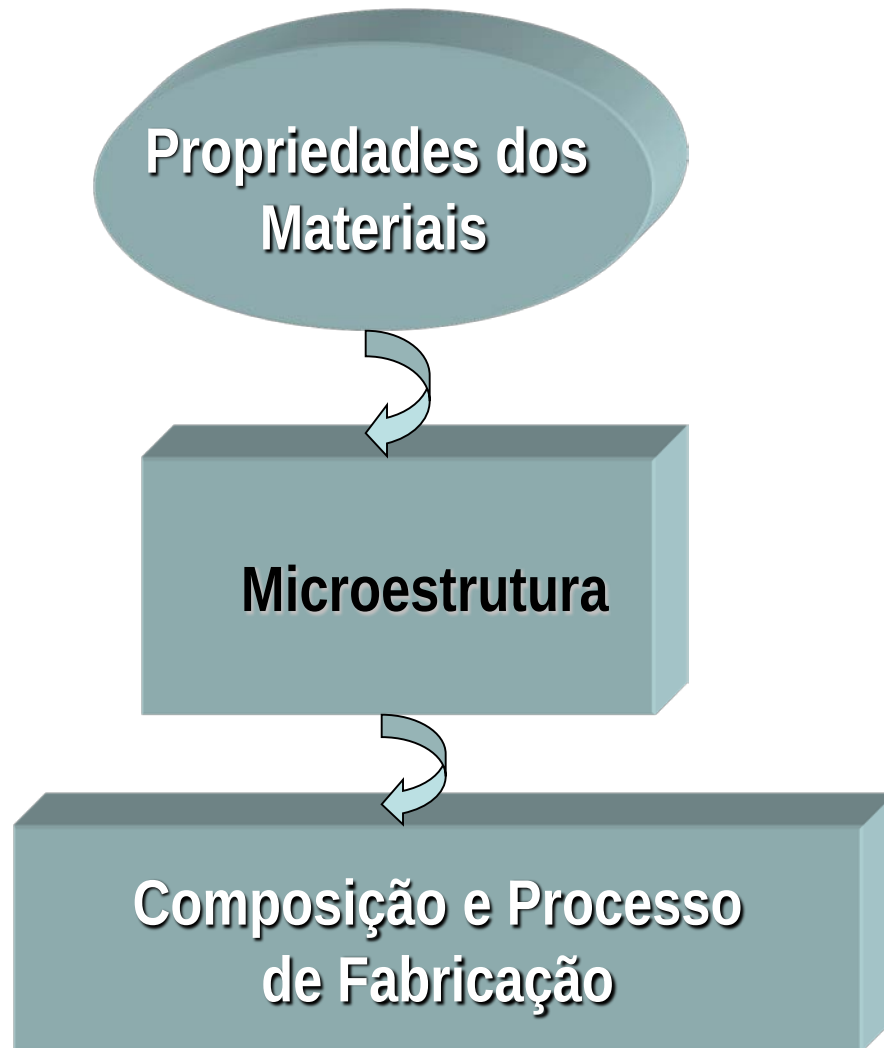
Scopo

- Estrutura Atômica e Ligação Inter-atômica
- Estrutura dos Metais
- Imperfeições nos Sólidos
- Difusão

Estrutura e Deformação nos Materiais

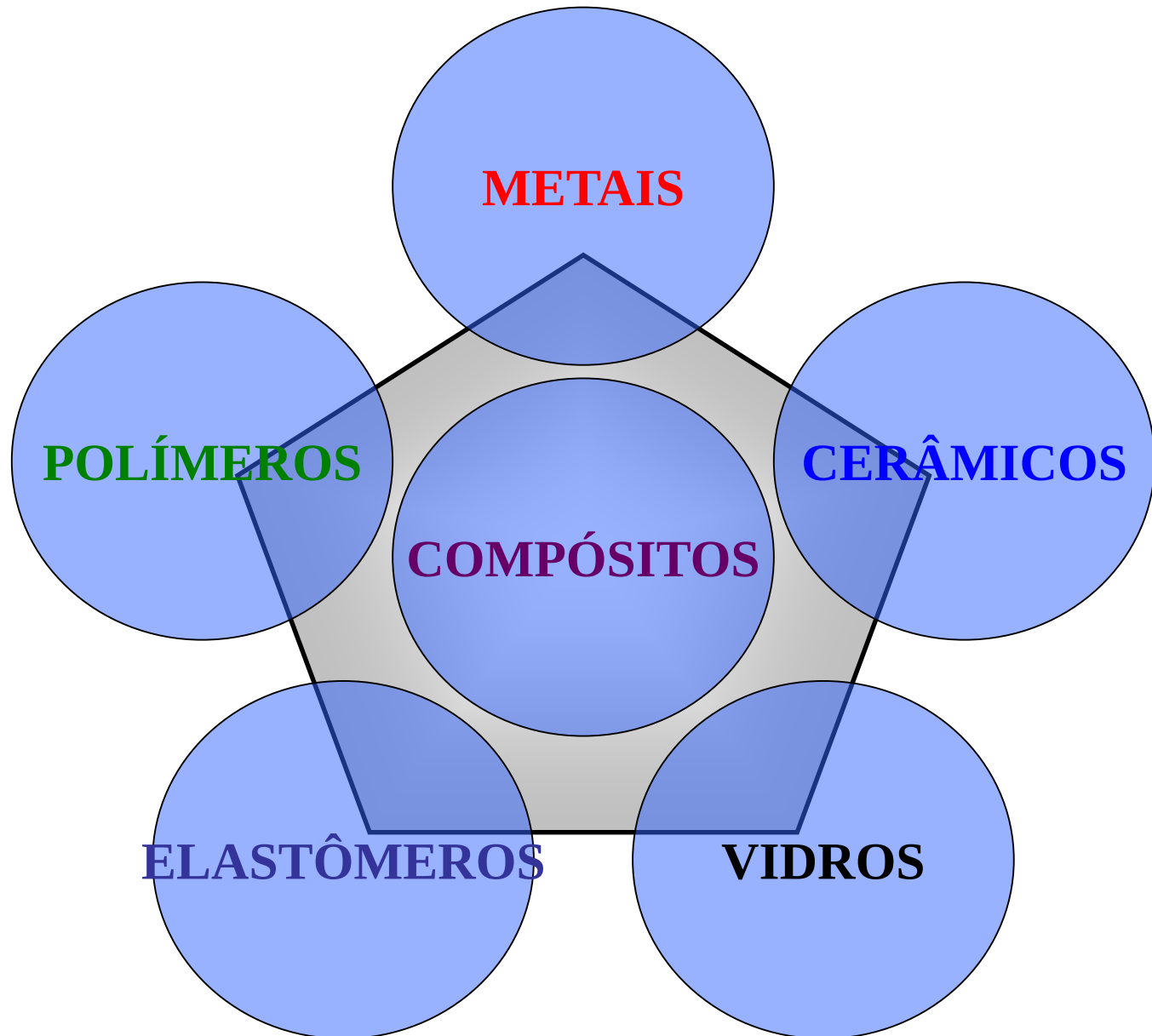
- Uma grande variedade de materiais podem ser usados em aplicações onde resistência a carregamentos mecânicos são necessários.
- O sucesso da utilização dos materiais exige que eles satisfaçam conjunto de propriedades
 - Térmicas, óticas, mecânicas, físicas, químicas e nuclear.
- Estas estão intimamente ligadas a microestrutura do material. A microestrutura é por sua vez resultado da síntese e processamento.





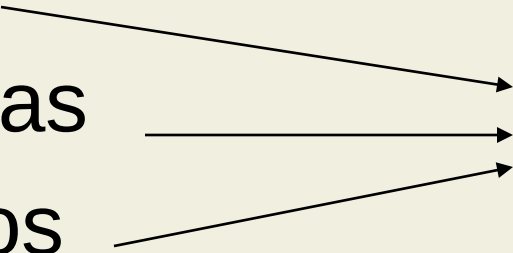
↑
E
N
G
E
N
H
A
R
I
A
↓

FAMÍLIAS DE MATERIAIS DE ENGENHARIA



CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Metais
- Cerâmicas
- Polímeros
- Compósitos
- Semicondutores (ex. Circuitos integrados)
- Biomateriais (Mat. Biocompatíveis)



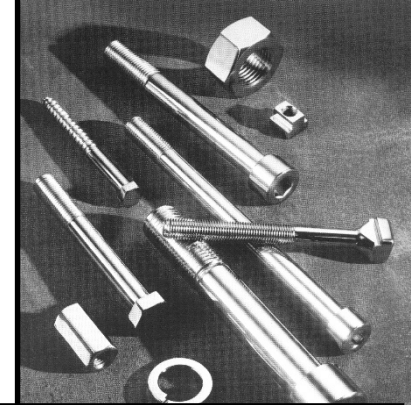
Classificação tradicional

REPRESENTAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS VÁRIAS CATEGORIAS DE MATERIAIS

PROPRIEDADE	METAIS	CERÂMICAS	POLÍMEROS
Densidade (g/cm ³)	2 a 20	1 a 14	1 a 2,5
Condutividade Elétrica	Alta	Low	Low
Condutividade Térmica	Alta	Low	Low
Dutibilidade (%)	4 - 40	<1	2 – 400
Lim de Resist a Tração (MPa)	100 – 1500	100 – 400	-
Lim de Resist. a Compr (MPa)	100 – 1500	1000 –	-
	10 – 30	5000	2 – 8
Tenacidade à Fratura (MNm ^{3/2})	1000	1 – 10	250
	B a M	1800	M
Temp Máxima de Trabalho °C		S	
Resistência a Corrosão	Metálica		Covalente
Tipo de Ligação		Iônica ou Cov.	
	CCC, CFC, HC	Crist. Compl.	Amorfa ou Semi
Estrutura			

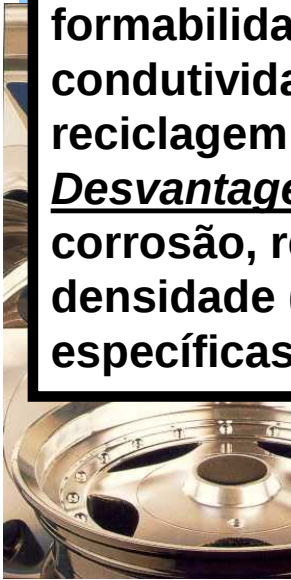
CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Metais



Vantagens: resistência mecânica, rigidez, tenacidade à fratura, temperatura e ambiente de uso, formabilidade/ductilidade, condutividade térmica e elétrica, reciclagem;

Desvantagens: processamento, corrosão, reatividade, densidade (propriedades específicas)



- Materiais metálicos são geralmente uma combinação de elementos metálicos.
- Os elétrons não estão ligados a nenhum átomo em particular e por isso são bons condutores de calor e eletricidade
- Não são transparentes à luz visível
- Têm aparência lustrosa quando polidos
- Geralmente são resistentes e deformáveis
- São muito utilizados para aplicações estruturais

CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Cerâmicas



Vantagens: resistência à compressão, rigidez, temperatura e agressividade do ambiente de serviço, densidade (propriedades específicas), isolantes térmicos e elétricos;

Desvantagens: resistência à tração, tenacidade à fratura (frágeis), processamento, custo, reciclagem

- Materiais cerâmicos são geralmente uma combinação de elementos metálicos e não-metálicos.
- Geralmente são óxidos, nitretos e carbetos
- São geralmente isolantes de calor e eletricidade
- São mais resistentes à altas temperaturas e à ambientes severos que metais e polímeros
- Com relação às propriedades mecânicas as cerâmicas são duras, porém frágeis
- Em geral são leves



CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Polímeros



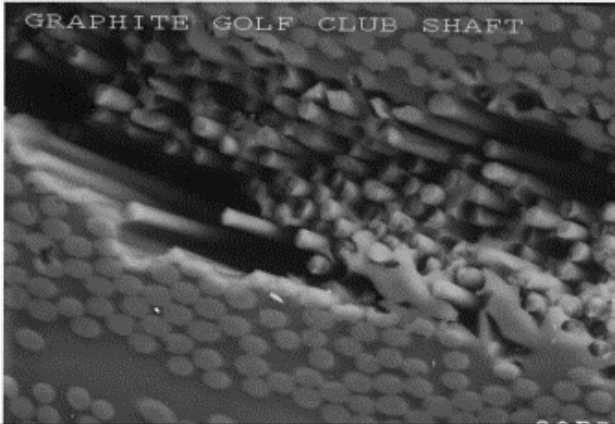
Vantagens: custo, processabilidade/fabricação, resistência à corrosão, densidade (propriedades específicas), isolantes térmicos e elétricos, ductilidade dos termo-plásticos, reciclagem;

Desvantagens: resistência mecânica, rigidez, temperatura e meio de aplicação (UV e solventes), fragilidade dos termo-rígidos

- Materiais poliméricos são geralmente compostos orgânicos baseados em carbono, hidrogênio e outros elementos não-metálicos.
- São constituídos de moléculas muito grandes (macro-moléculas)
- Tipicamente, esses materiais apresentam baixa densidade e podem ser extremamente flexíveis
- Materiais poliméricos incluem plásticos e borrachas

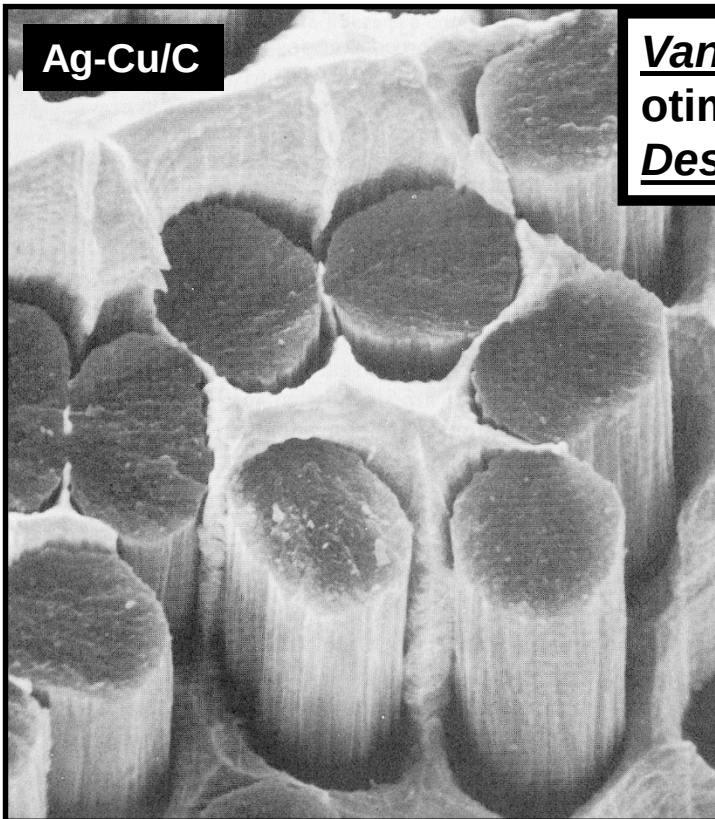
CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Compósitos



- Materiais compósitos são constituídos de mais de um tipo de material insolúveis entre si.
- Os compósitos são “desenhados” para apresentarem a combinação das melhores características de cada material constituinte
- Muitos dos recentes desenvolvimento em materiais envolvem materiais compósitos
- Um exemplo classico é o compósito de matriz polimérica com fibra de vidro. O material compósito apresenta a resistência da fibra de vidro associado a flexibilidade do polímero

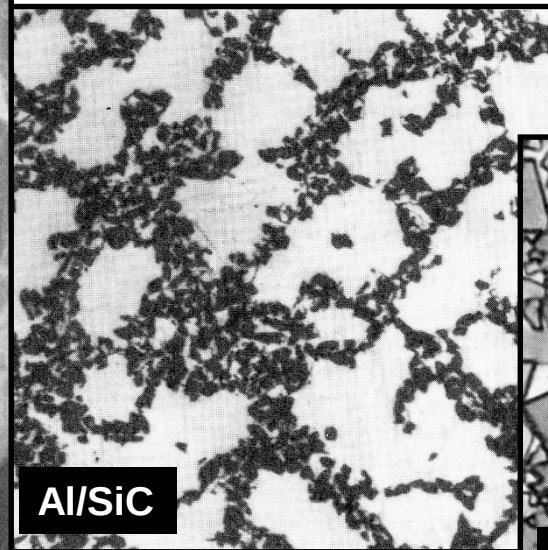
Ag-Cu/C



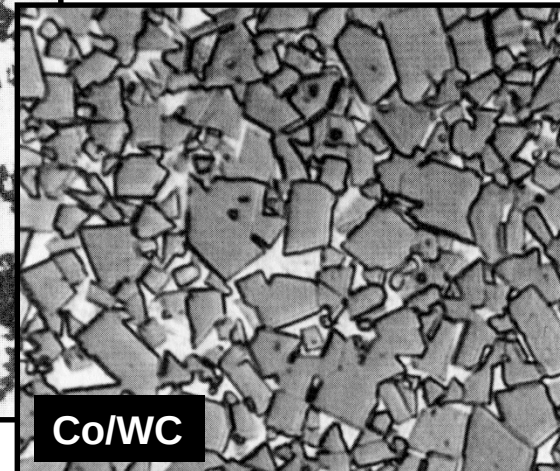
Vantagens: adequação ao uso (compatibilização-otimização de propriedades individuais);
Desvantagens: processamento, custo, reciclagem

COMPÓSITOS

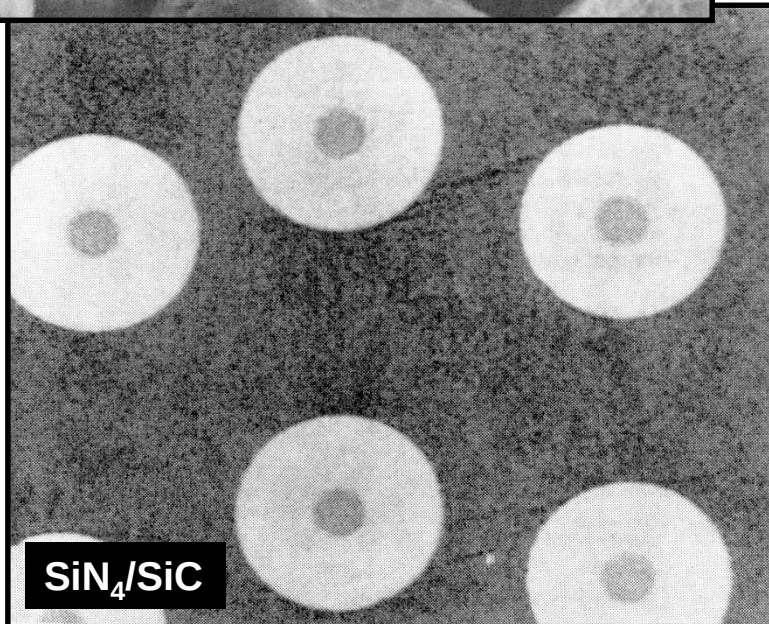
Al/SiC



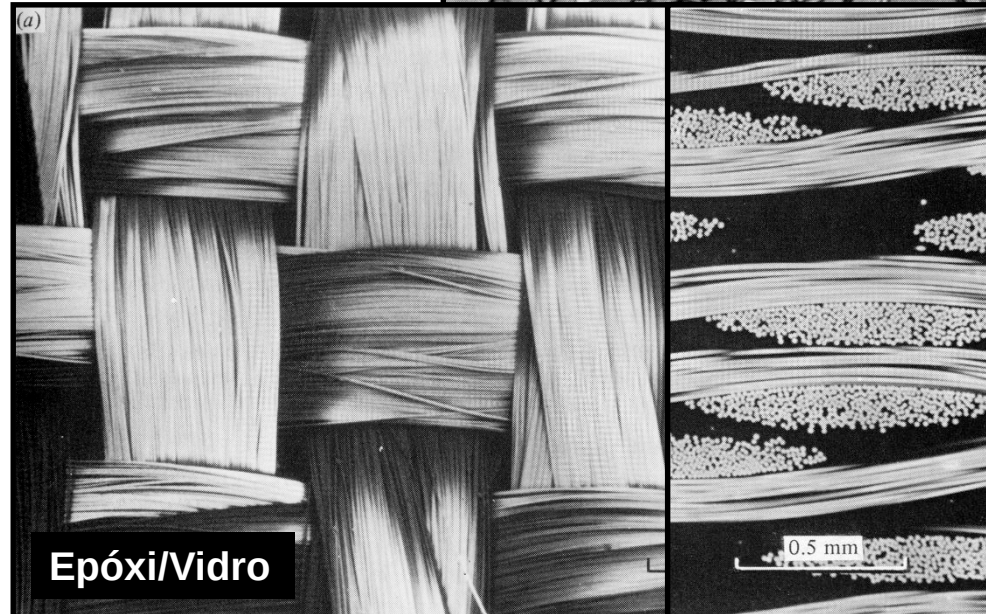
Co/WC



SiN₄/SiC

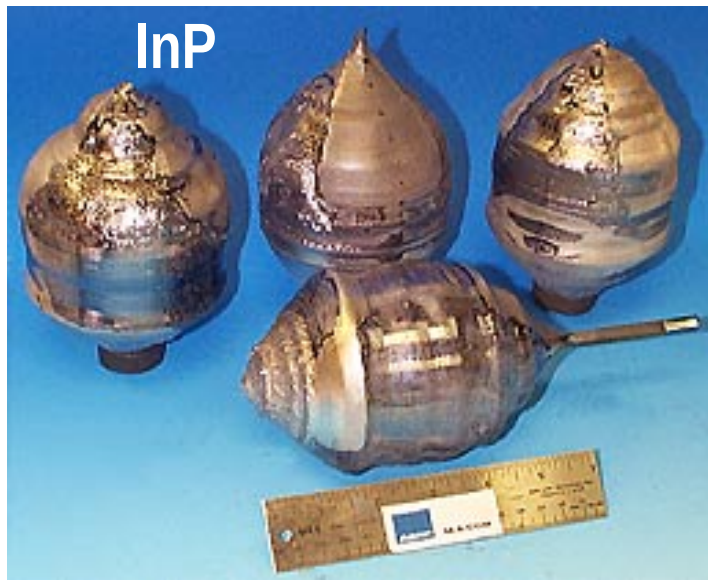
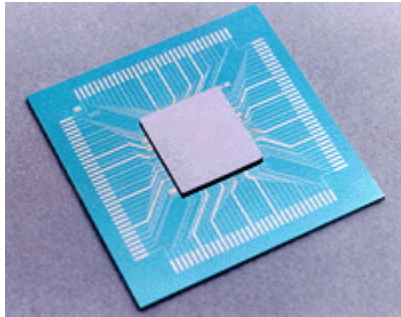


Epóxi/Vidro



CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Semicondutores



- Materiais semicondutores apresentam propriedades elétricas que são intermediárias entre metais e isolantes
- Além disso, as características elétricas são extremamente sensíveis à presença de pequenas quantidades de impurezas, cuja concentração pode ser controlada em pequenas regiões do material (para formar as junções p-n)
- Os semicondutores tornaram possível o advento do circuito integrado que revolucionou as indústrias de eletrônica e computadores
- Ex: Si, Ge, GaAs, InSb, GaN, CdTe..

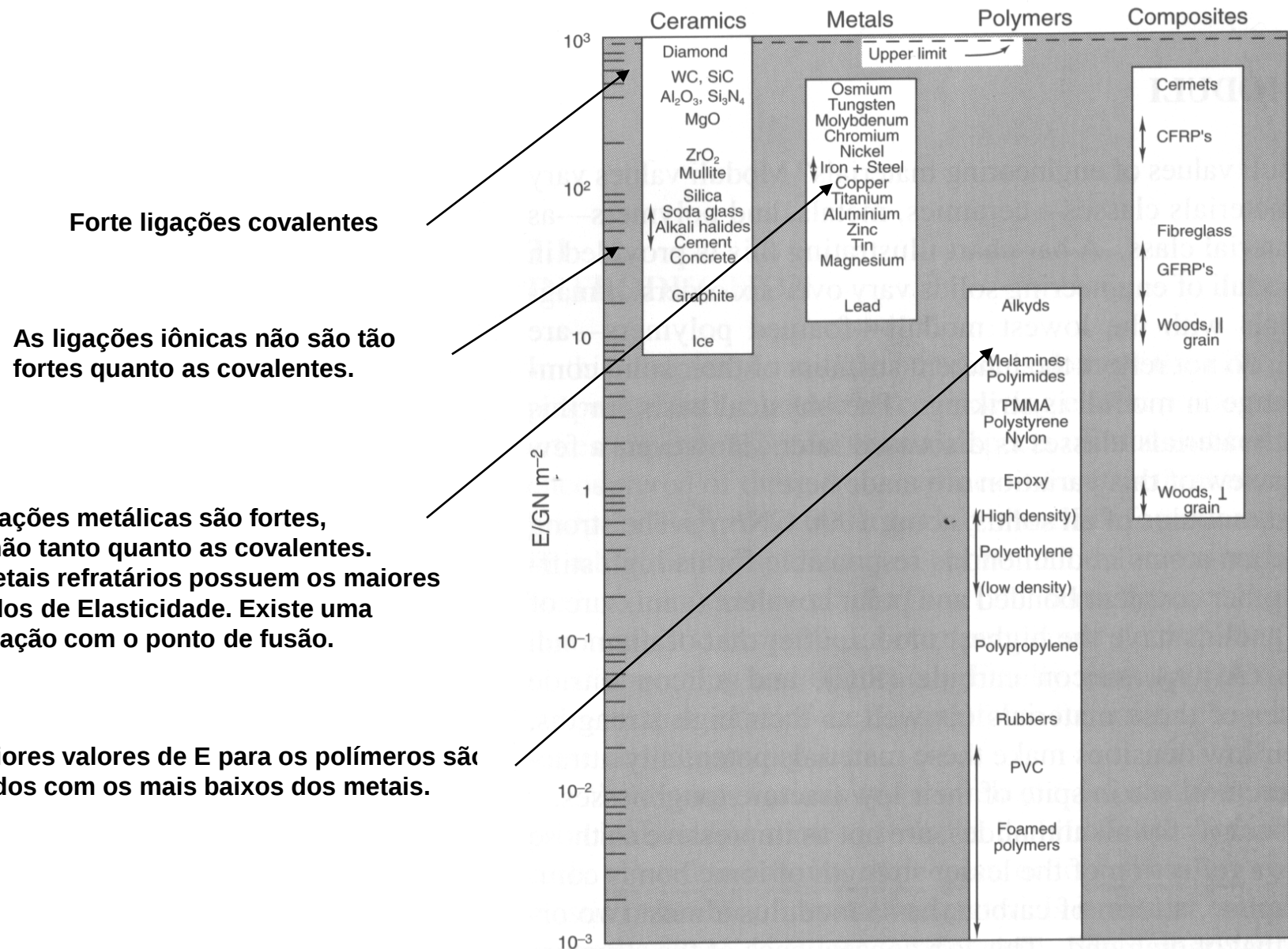
CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS

- Biomateriais

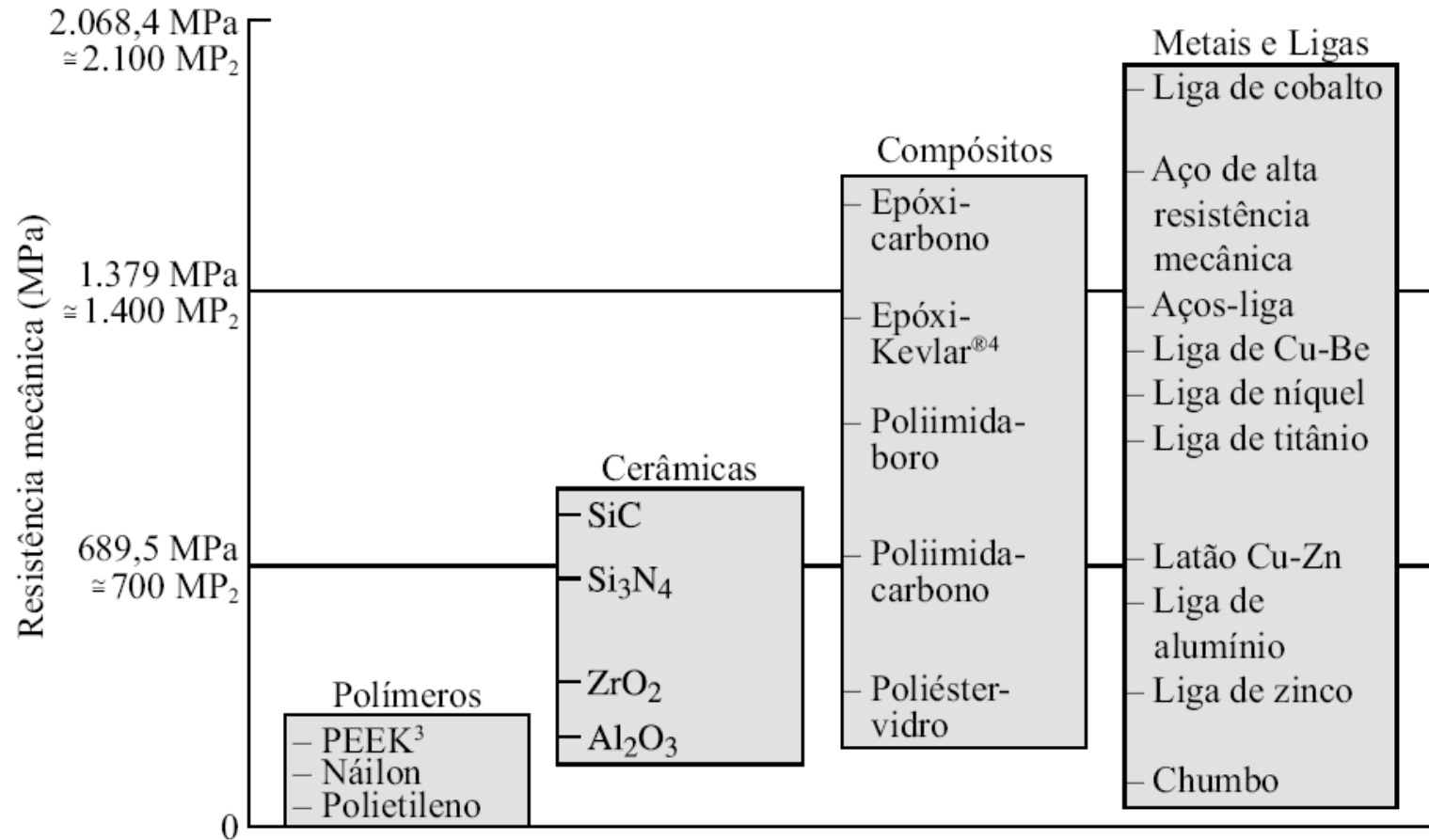


- Biomateriais são empregados em componentes para implantes de partes em seres humanos
- Esses materiais não devem produzir substâncias tóxicas e devem ser compatíveis com o tecido humano (isto é, não deve causar rejeição).
- Metais, cerâmicos, compósitos e polímeros podem ser usados como biomateriais.

Propriedades Elástica dos Materiais



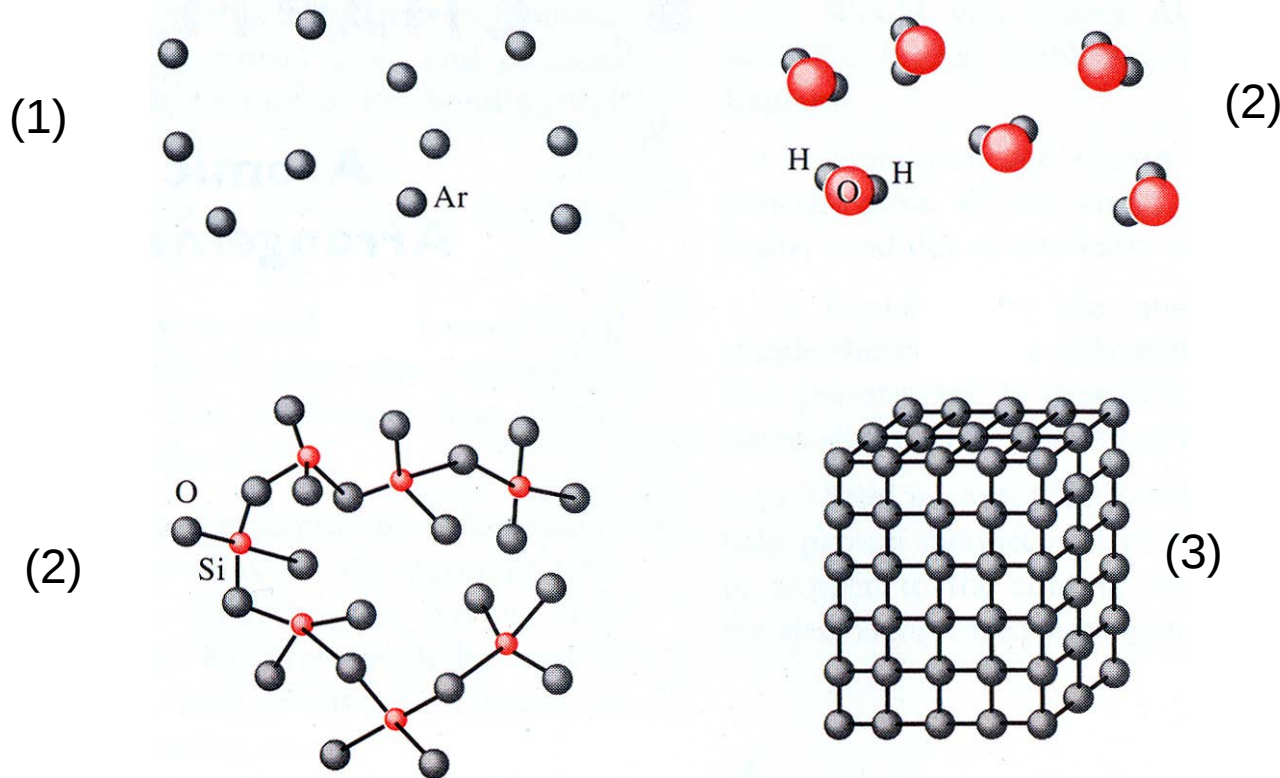
REPRESENTAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS VÁRIAS CATEGORIAS DE MATERIAIS



ESTRUTURA DOS MATERIAIS

- A cristalinidade de uma estrutura não existe em gases ou líquidos.
- Os metais, cerâmicas e os polímeros podem ou não exibi-la.
 - Os metais são normalmente cristalinos, mas se resfriados em uma taxa muito alta eles podem ter uma estrutura amorfa.
 - Cerâmica pode ser amorfa SiO_2 (silica fundida) ou como cristal (cristobalita)
 - Polímeros consistem de uma cadeia molecular e pode possuir diferentes graus de cristalinidade.

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS



ARRANJOS ATÔMICOS (MOLECULARES)

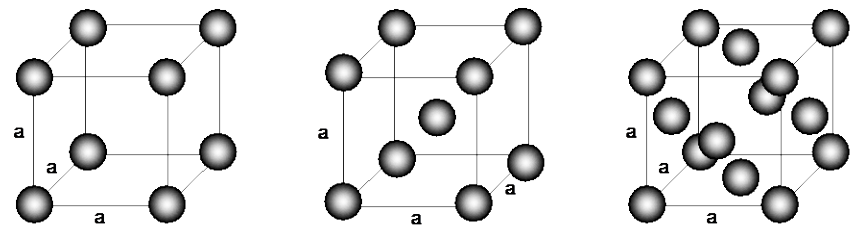
ORDENAMENTOS DE CURTO E LONGO ALCANCE

1 - GASES NOBRES (Ar) = NENHUM ARRANJO ESPACIAL DEFINIDO (PREENCHEM TOTALMENTE O ESPAÇO DE CONFINAMENTO)

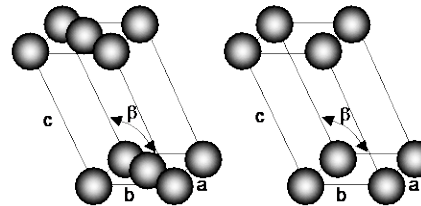
2 - VAPORES, LÍQUIDOS E SÓLIDOS AMORFOS (VIDRO) = ARRANJO ORDENADO DE CURTO ALCANCE (DA ORDEM DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS VIZINHAS)

3 - VIRTUALMENTE TODOS OS METAIS, MUITOS CERÂMICOS E POLÍMEROS = ARRANJO ORDENADO DE LONGO ALCANCE = ESTRUTURA CRISTALINA

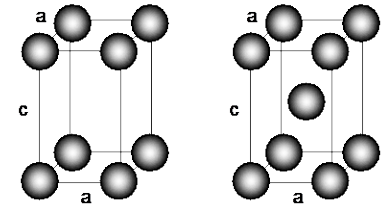
Uma célula unitária é definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. Existem células unitárias de diversos tipos. Em meados do século passado, o cientista francês **Bravais** descreveu 14 células unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida. Na figura 3.1 são apresentados as células unitárias de Bravais.



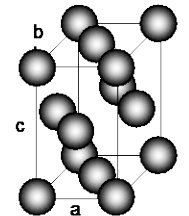
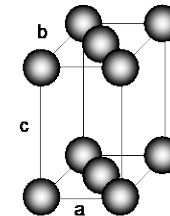
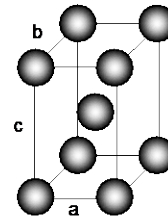
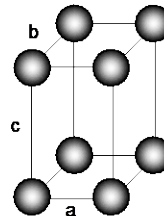
CÚBICO



MONOCLÍNICO

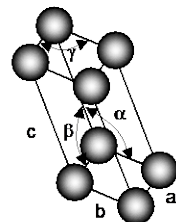


TETRAGONAL

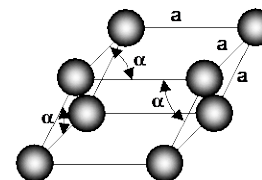


ORTORRÔMBICO

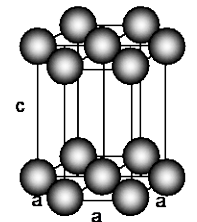
Uma avaliação mais aprofundada dos arranjos cristalinos de Bravais revela que as estruturas cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) são aquelas que permitem maior grau de empacotamento atômico.



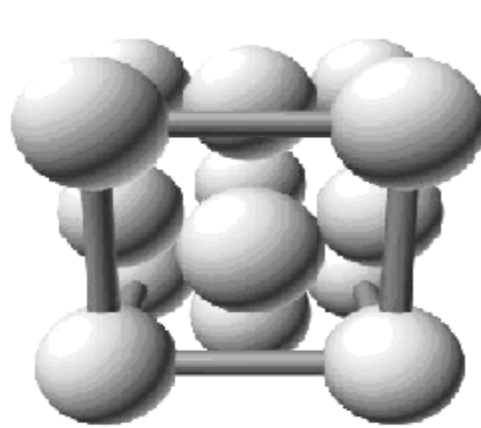
TRICLÍNICO



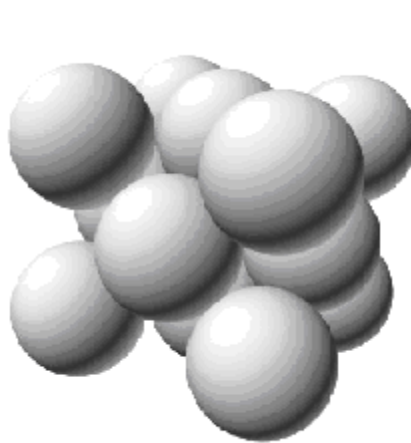
ROMBOÉDRICO



HEXAGONAL



a)

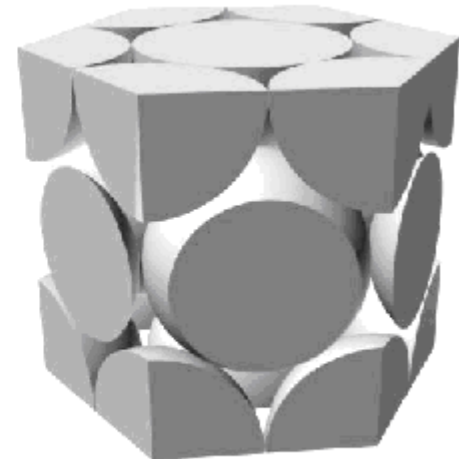
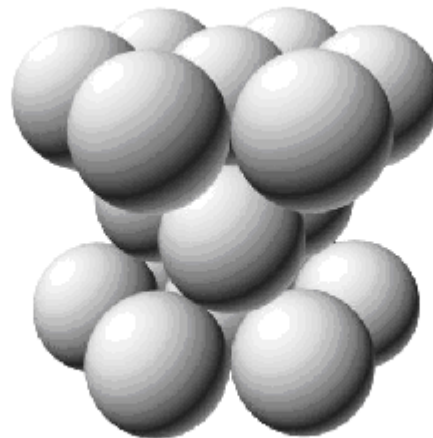
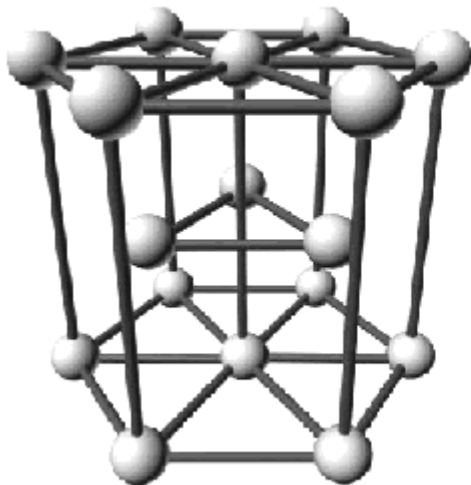


b)



c)

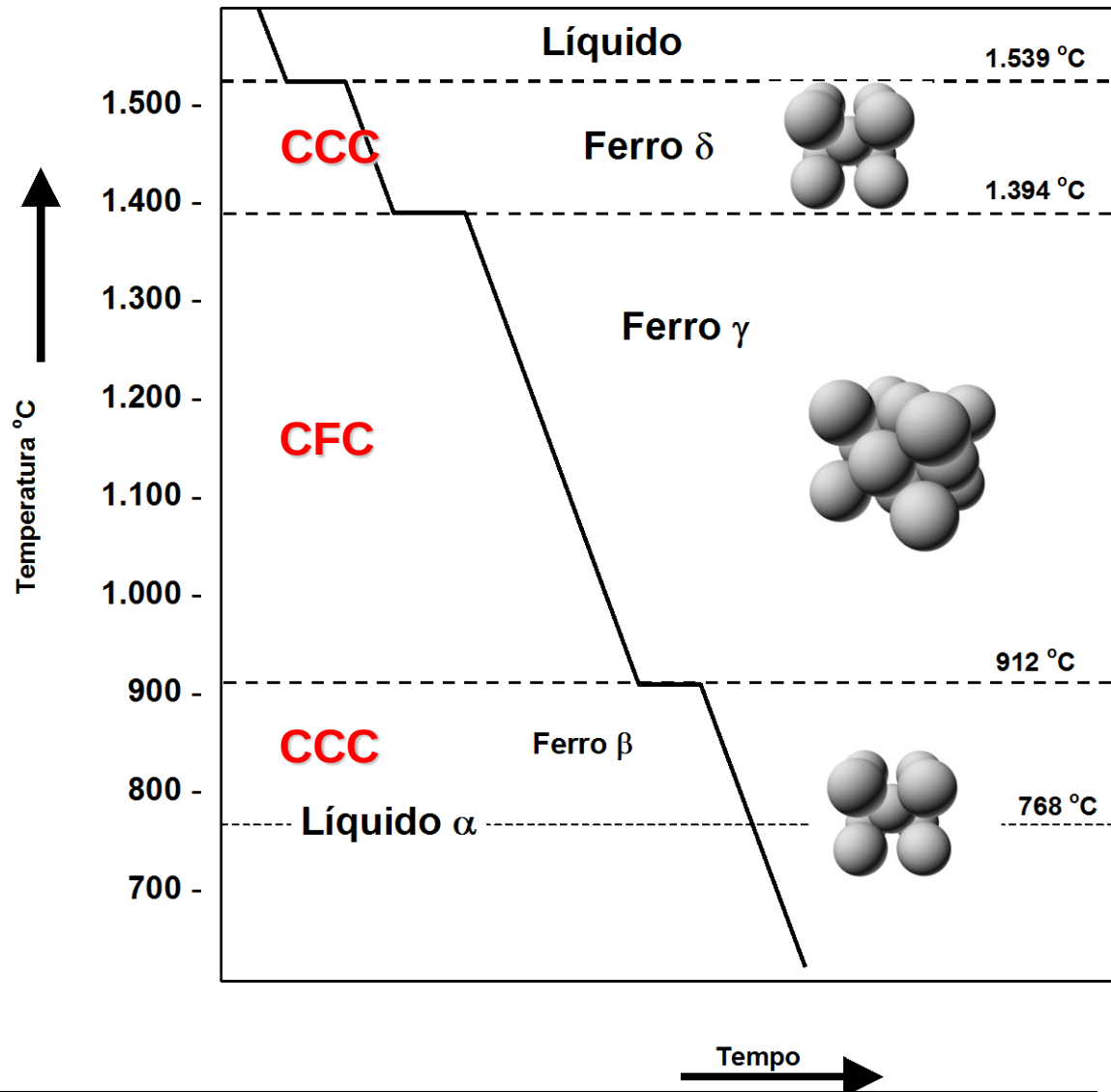
Representação esquemática de uma célula unitária CFC: (a) posições atômicas; (b) arranjo atômico; (c) átomos dentro da célula unitária.



Estrutura cristalina e propriedades de alguns elementos.

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica (g/mol)	Densidade à 20 °C (g/m ³)	Estrutura Cristalina à 20 °C	Raio Atômico (nm)
Alumínio	Al	13	26,98	2,70	CFC	0,143
Ferro	Fe	26	55,85	7,87	CCC	0,124
Chumbo	Pb	82	207,20	11,36	CFC	0,175
Cobalto	Co	27	58,93	8,83	CCC	0,125
Cobre	Cu	29	63,54	8,93	CFC	0,128
Cromo	Cr	24	51,99	7,19	CCC	0,125
Enxofre	S	16	32,06	2,07	Ortorrômbica	0,104
Platina	Pt	78	195,09	21,45	CFC	0,139
Magnésio	Mg	12	24,30	1,74	HC	0,160
Manganês	Mn	25	54,94	7,47	Cúbica	0,112
Mercúrio	Hg	80	200,59	13,55	Romboédrica	0,155
Molibdênio	Mo	42	95,94	10,22	CCC	0,136
Nióbio	Nb	41	92,90	8,57	CCC	0,143
Níquel	Ni	28	58,69	8,90	CFC	0,124
Titânio	Ti	22	47,88	4,51	HC	0,148
Tungstênio	W	74	183,85	19,25	CCC	0,137
Urânio	U	92	238,03	19,05	Ortorrômbica	0,138
Vanádio	Va	23	50,94	6,10	CCC	0,132
Zinco	Zn	30	65,38	7,13	HC	0,133
Zircônio	Zr	40	91,22	6,51	HC	0,159

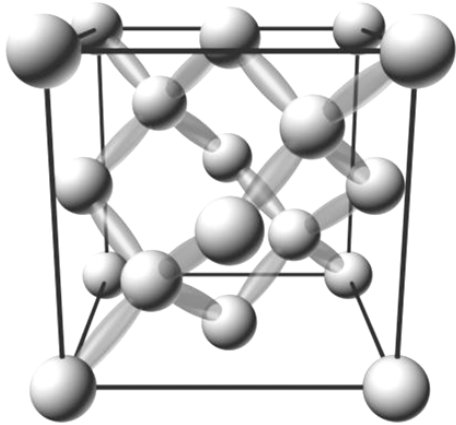
Nas mudanças polimórficas há normalmente uma alteração da densidade e de outras propriedades físicas



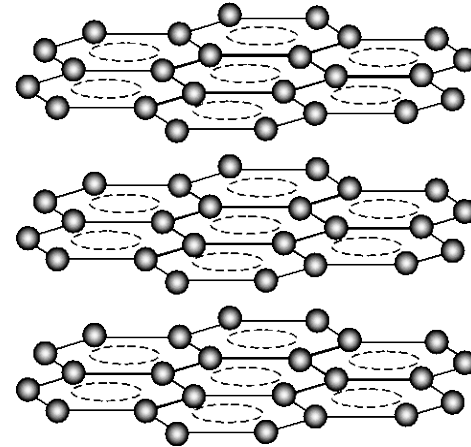
ALOTROPIA OU POLIMORFISMO (alguns metais e não metais podem ter mais de uma estrutura cristalina)

Depende da temperatura e pressão

Diamante X Grafite (CARBONO)



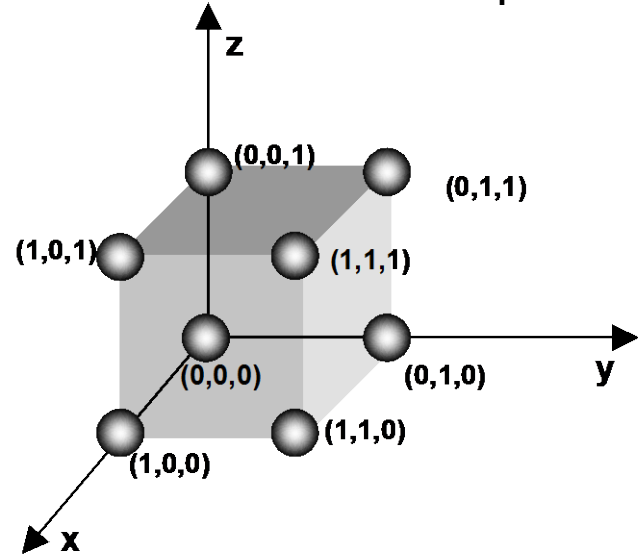
(a) Diamante



(b) Grafite

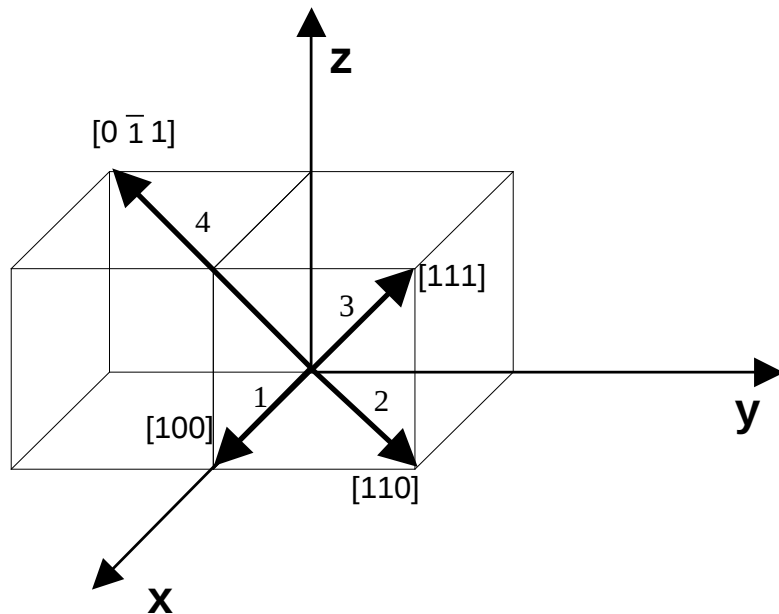
Figura 3.9. Estruturas cristalinas do carbono nas variações alotrópicas "diamante" e "grafite".

A grafita é o polimorfo estável nas condições ambientes, enquanto o diamante é formado a pressões extremamente elevadas.

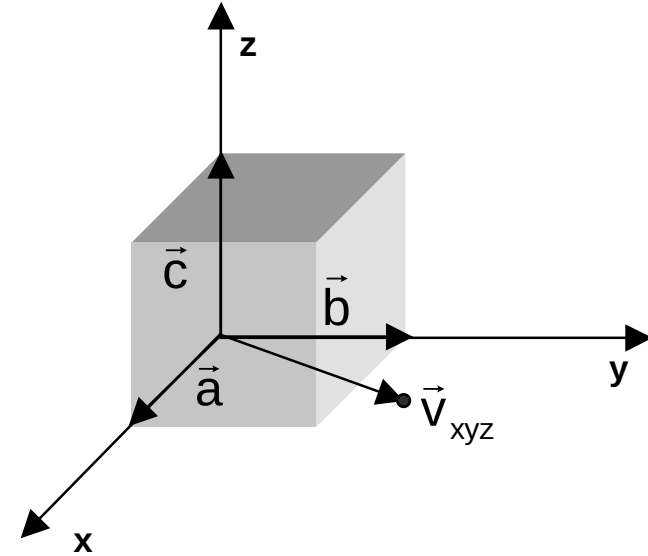


A existência de propriedades dependentes da orientação cristalográfica resulta na necessidade de se determinar direções e planos em um cristal.

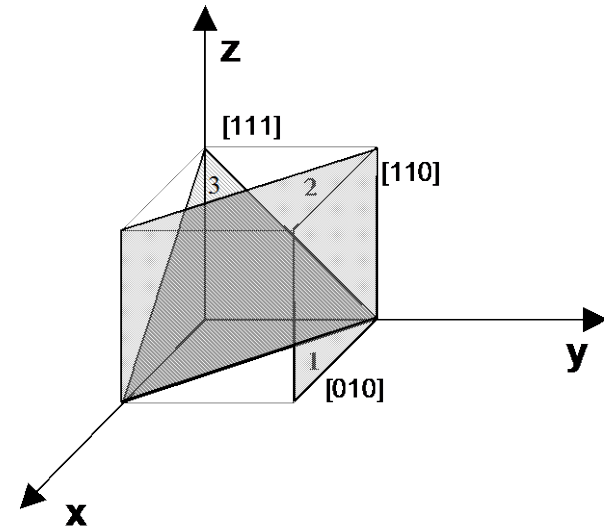
Posições atômicas em uma célula unitária da estrutura C.S



Direções em uma célula unitária cúbica.



Uma direção em uma célula unitária é determinada a partir de um vetor que parte da origem e atinge a posição definida pelas coordenadas consideradas.



Planos cristalográficos em estruturas cúbicas.

DEFEITOS CRISTALINOS

O QUE É UM DEFEITO?

É uma imperfeição ou um "erro" no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal.

Podem envolver uma irregularidade

- na posição dos átomos
- no tipo de átomos

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

Tipos de defeitos

- **Defeitos Pontuais:** irregularidades que se estendem sobre somente alguns átomos (0-D)
- **Defeitos Lineares:** irregularidades que se estendem através de uma única fileira de átomos (1-D)
- **Defeitos Planares (superfície):** irregularidades que se estendem através de um plano de átomos (2-D)
- **Defeitos Volumétricos:** irregularidades que se estendem sobre o conjunto 3-D dos átomos na estrutura

Por que os defeitos são importantes?

Os defeitos, mesmo em concentrações muito pequenas, podem causar uma mudança significativa nas propriedades de um material.

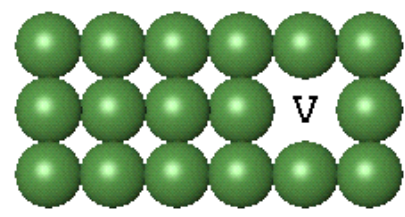
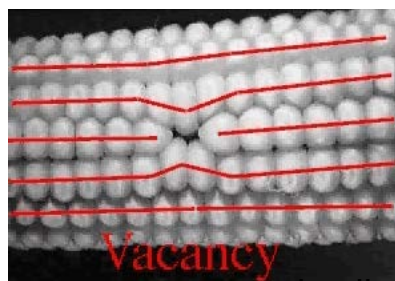
Sem a presença de defeitos:

- os dispositivos eletrônicos do estado sólido não existiriam
- os metais seriam muito mais resistentes
- os cerâmicos seriam muito mais tenazes
- os cristais não teriam nenhuma cor

DEFEITOS PONTUAIS

- [Vazios \(Lacunas ou Vacâncias\) e Intersticiais](#)
- [Impurezas nos Sólidos](#)
- [Impurezas Substitucionais](#)

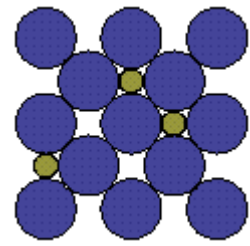
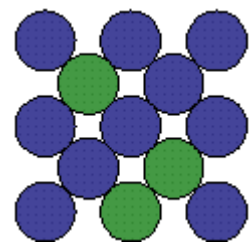
Vazios (Lacunas ou Vacâncias) e Intersticiais



- **Vazios** = ausência de um átomo da sua posição normal em uma estrutura cristalina perfeita
- A presença de um vazio significa que as ligações atômicas na vizinhança do defeito não foram satisfeitas
- **Intersticiais** = ocorrência de um átomo em uma posição que não pertence à estrutura do cristal perfeito, como um vazio intersticial
- A presença de um intersticial significa uma distorção na estrutura devido ao desajuste causado pela presença deste átomo

“Impurezas nos Sólidos”: TERMINOLOGIA

- cristal matriz = solvente
- átomos de impureza = soluto



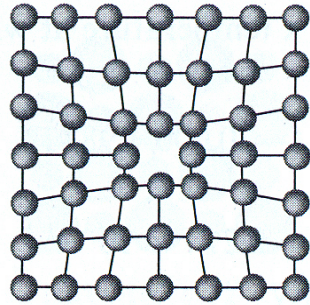
O cristal matriz contendo impurezas é chamado uma solução sólida, porque os átomos de impureza ocupam posições aleatórias no cristal, similarmente a um soluto em um líquido.

Tipos de Soluções Sólidas

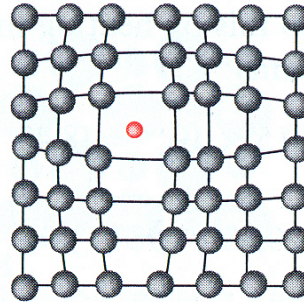
- soluções sólidas **Substitucionais** :os átomos de impureza estão localizados em posições normalmente ocupadas pelos átomos do cristal matriz. Eles "substituem" os átomos do cristal matriz.
- soluções sólidas **Intersticiais** os átomos de impureza estão localizados nos interstícios da estrutura cristalina matriz. Normalmente tem um pequeno tamanho quando comparadas aos átomos da matriz.

IMPERFEIÇÕES EM SÓLIDOS CRISTALINOS

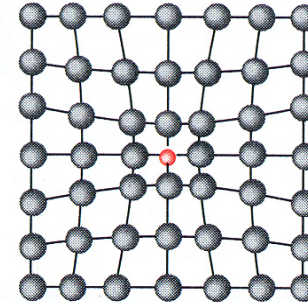
i) DEFEITOS PUNTUAIS



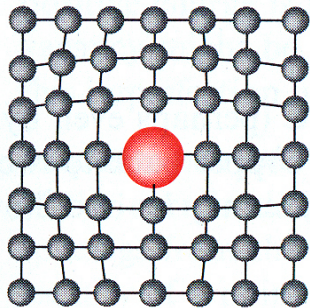
(a)



(b)

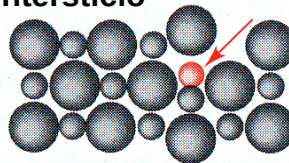


(c)



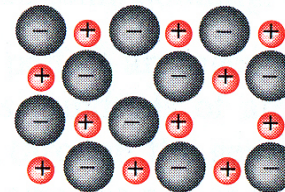
(d)

Movimento de um
cátion numa posição
normal para um
interstício



(e)

Lacuna de cátion e
lacuna de ânion



(f)

AUSÊNCIA OU PRESENÇA DE ÁTOMOS

(a) Vacância, (b) Átomo intersticial, (c) Pequeno átomo substitucional, (d) Grande átomo substitucional, (e) Defeito Frenkel, (f) Defeito Schottky. Todos estes defeitos destroem localmente o arranjo cristalino perfeito dos átomos vizinhos.

DEFEITOS EM LINHA NOS MATERIAIS CRISTALINOS

O que são

- Os defeitos em linha são imperfeições em uma estrutura cristalina nas quais uma **linha** de átomos tem uma estrutura local que difere da estrutura circunvizinha.
- ° eles são criados devido às condições de **processamento** (a forma usada na fabricação do material) e por forças mecânicas que atuam sobre o material.
- ° estão quase sempre presentes nos cristais reais.
- ° em um material típico, aproximadamente **5 de cada 100 milhões de átomos** (0.000005%) pertencem a um defeito de linha.
- Veremos que os defeitos em linha, que são chamados **discordâncias**, têm uma forte influência sobre as propriedades mecânicas dos metais e de alguns cerâmicos.

A tensão de cisalhamento correspondente ao início da fase plástica em um monocristal é surpreendentemente pequena quando comparada à resistência ao cisalhamento de um cristal perfeito (calculada em termos de forças coesivas entre os átomos).

Em outras palavras, o cristal se deforma plasticamente com tensões $1/10.000$ de sua resistência teórica. Analogamente, os cristais reais de outros metais se deformam sob tensões que são frações pequenas de suas resistências teóricas ($1/1.000$ a $1/10.000$).

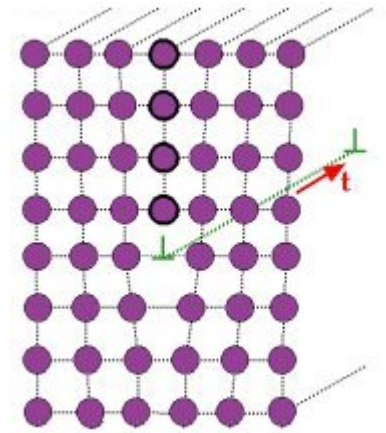
A explicação para a discrepância entre os limites de escoamento calculado e real reside no fato de que os cristais não são perfeitos, pois contêm defeitos, sendo que as discordâncias são o tipo de defeito responsável por este fato.

Discordâncias

- discordâncias são defeitos 1D em um cristal.
- o tipo mais simples de discordância pode ser visto como um semi-plano atômico extra, inserido na estrutura, o qual termina em qualquer lugar do cristal.
- a extremidade do meio plano é a discordância, conforme mostra a figura ao lado.

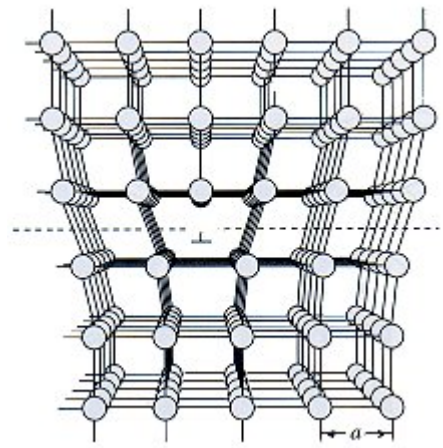
discordâncias deste tipo são chamadas **discordâncias em aresta ou em cunha** e são representadas pelo símbolo $\wedge$:

- a discordância é mostrada em verde
- podemos desenhar um vetor, t , tangente à discordância, que define sua direção

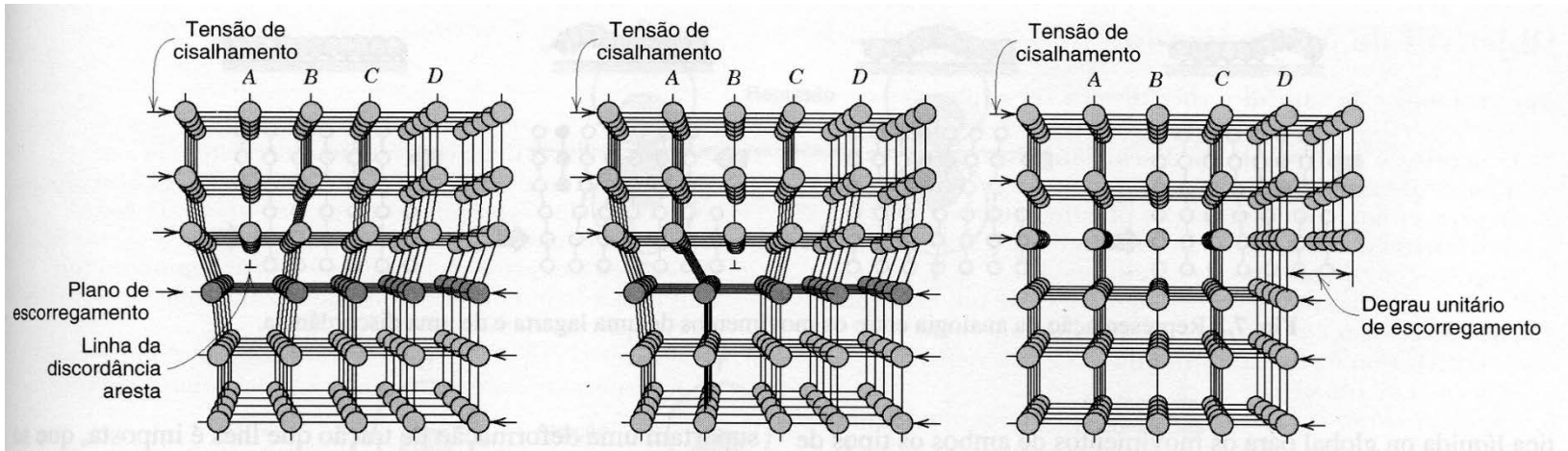
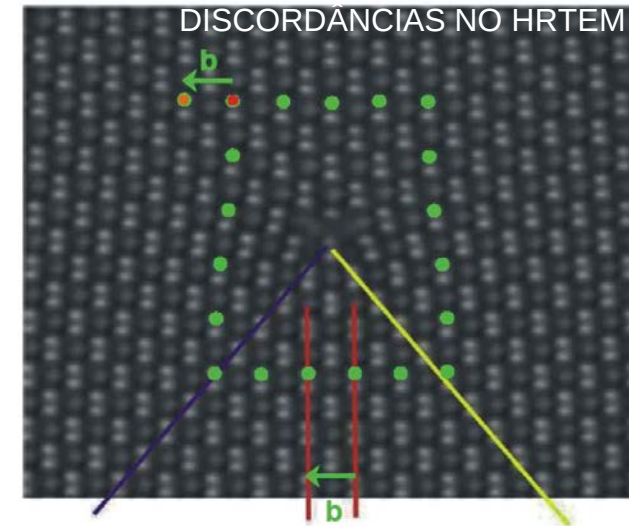
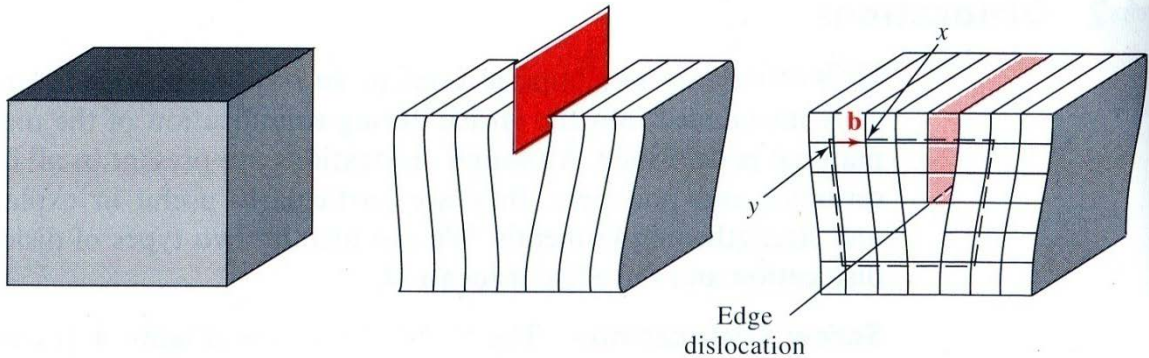


Consideremos agora o semiplano extra que está dentro do cristal. Um exame da figura abaixo (esquema tridimensional de uma discordância em aresta) mostra claramente que o cristal está distorcido onde o semiplano atinge o plano de escorregamento

Pode-se também deduzir que a distorção diminui de intensidade quando se caminha em sentido oposto à aresta do semiplano, porque a grandes distâncias dessa aresta, os átomos tendem a rearranjar-se como em um cristal perfeito. A distorção do cristal é, pois, centrada em torno da aresta do plano extra.

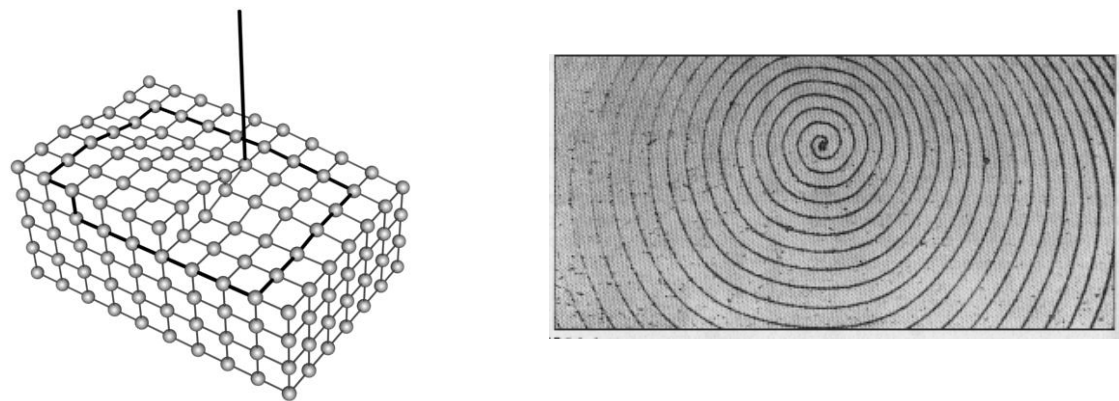


iii) DEFEITOS LINEARES (DISCORDÂNCIAS)



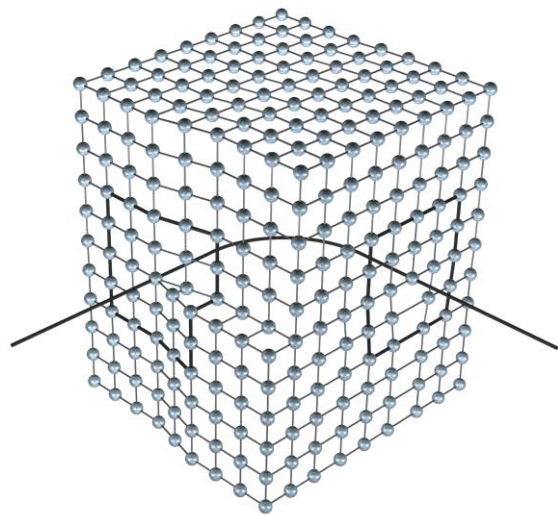
DISCORDÂNCIA EM HÉLICE

Uma discordância é em hélice quando o empilhamento dos planos atômicos é feito como uma mola.

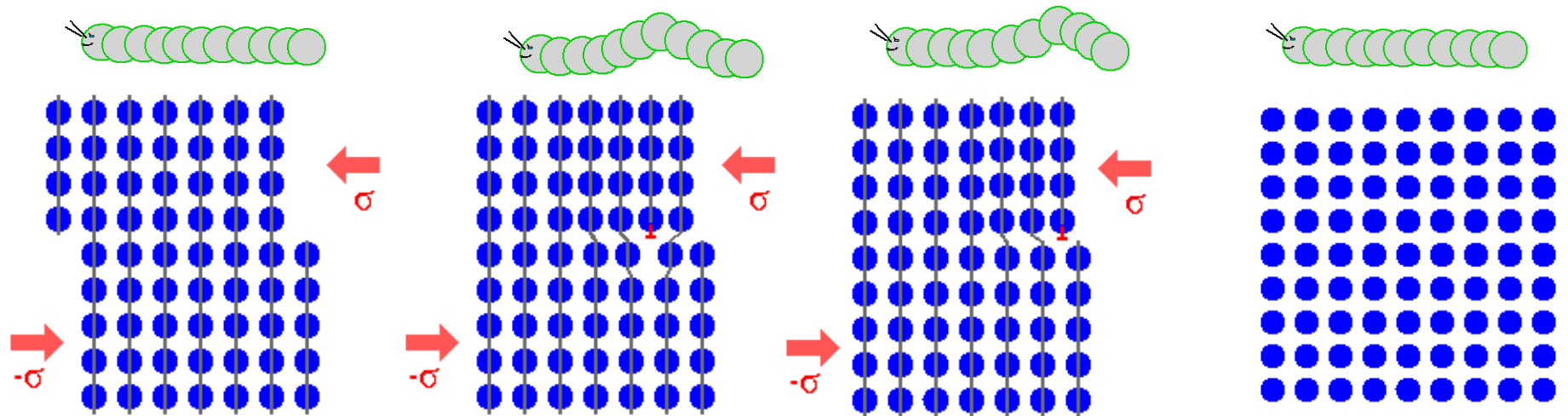


DISCORDÂNCIA MISTA

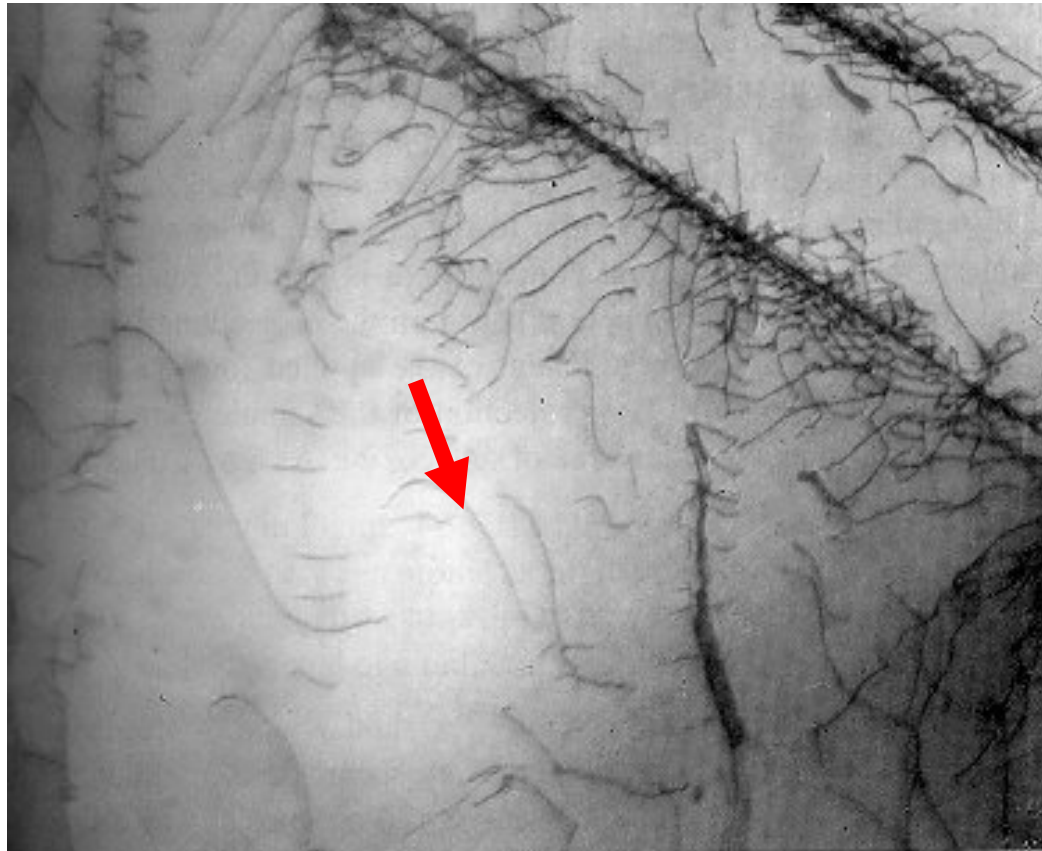
As discordâncias são produzidas durante solidificação do material ou quando é aplicada uma tensão cisalhante sobre a estrutura cristalina. Em geral, uma discordância em cunha está associada a uma discordância em hélice, o que forma uma discordância mista e neste caso, a linha de discordância é única para as duas discordâncias, como ilustra a figura abaixo.



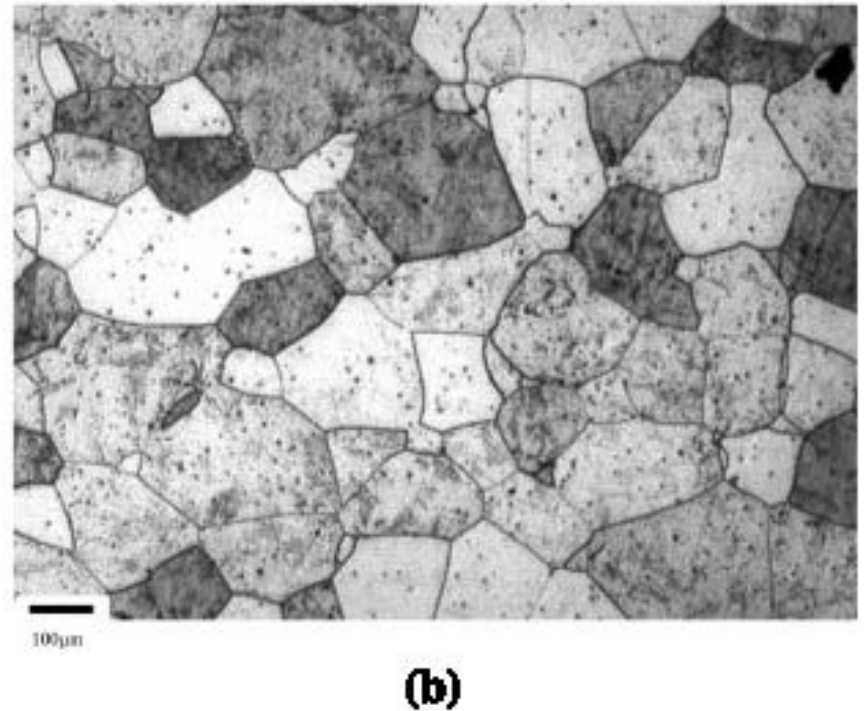
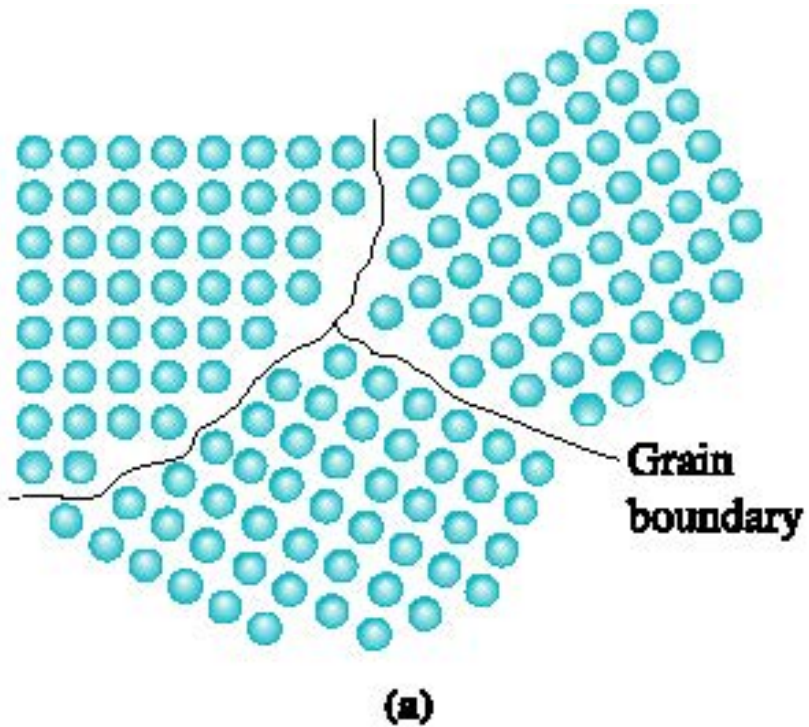
Movimento das Discordâncias



DISCORDÂNCIAS NO TEM



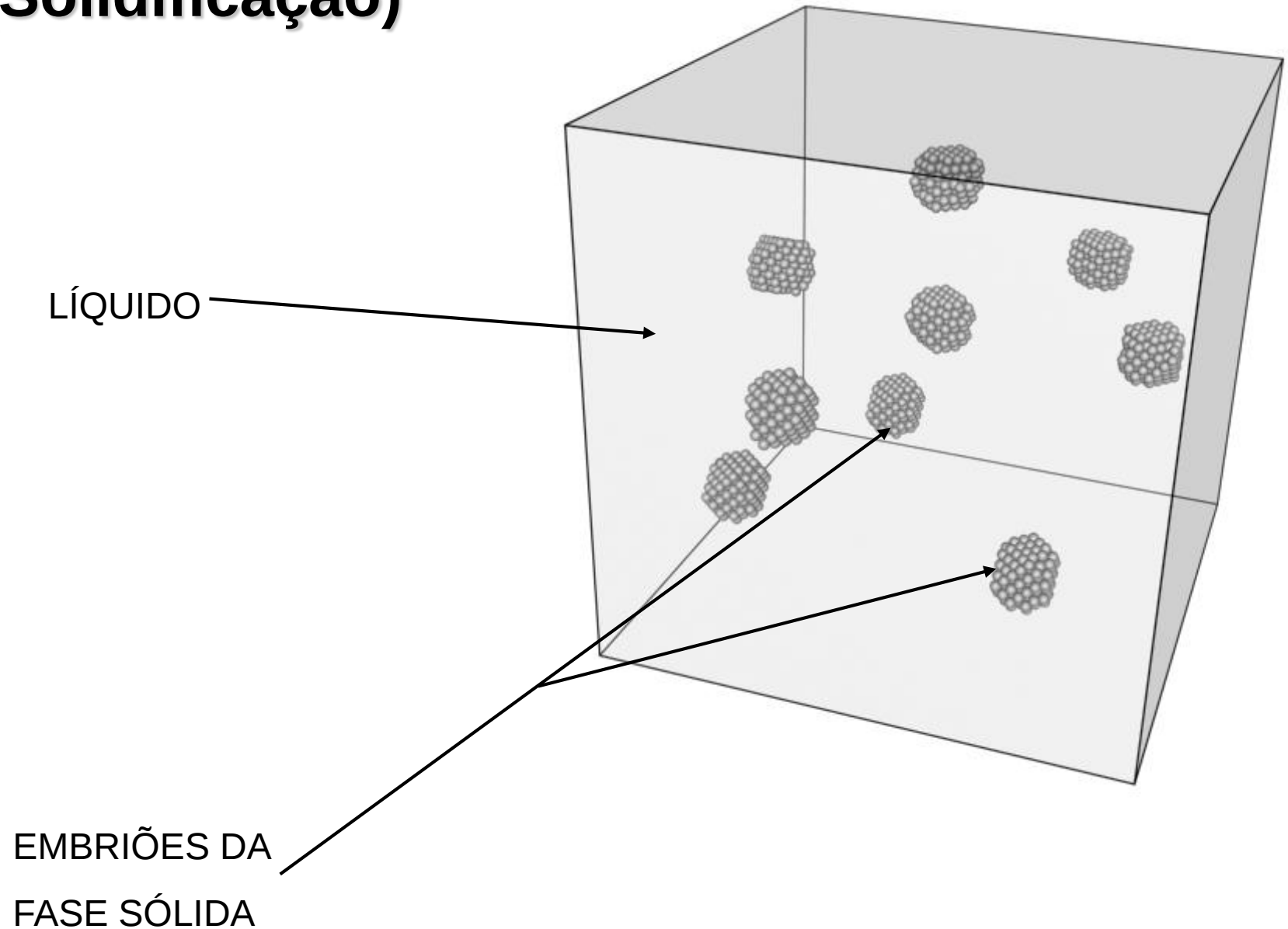
Defeitos tipo Superfície



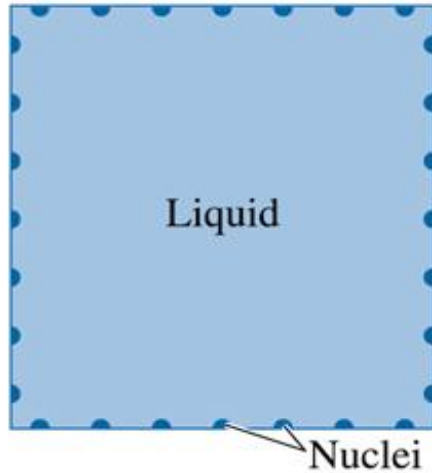
Defeitos Volumétricos

- **Inclusões**  Impurezas estranhas
- **Precipitados**  são aglomerados de partículas cuja composição difere da matriz
- **Porosidade**  origina-se devido a presença ou formação de gases
- **Fases**  devido à presença de impurezas (ocorre quando o limite de solubilidade é ultrapassado)

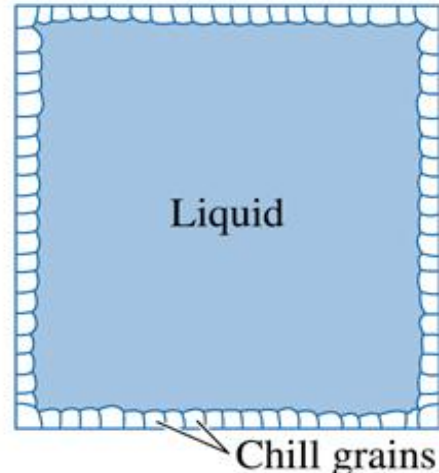
Formação dos grãos cristalinos (Solidificação)



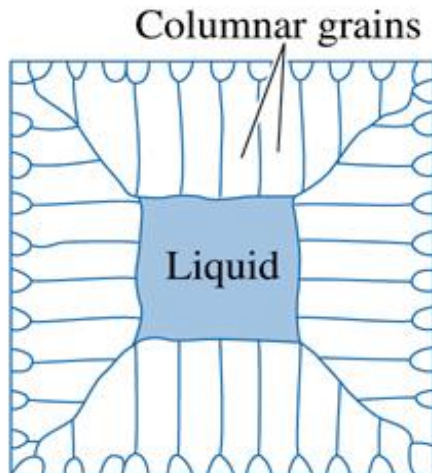
Desenvolvimento da estrutura cristalina em um lingote fundido durante o processo de fundição



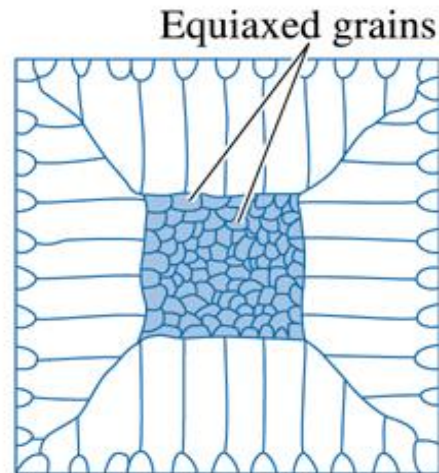
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Começo da nucleação;

(b) Zonas coquilhadas ;

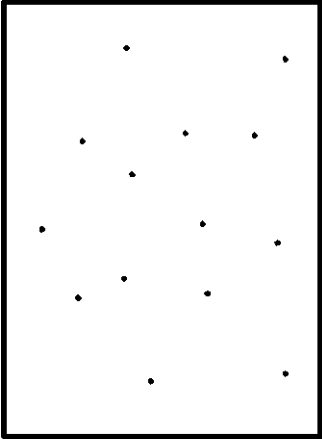
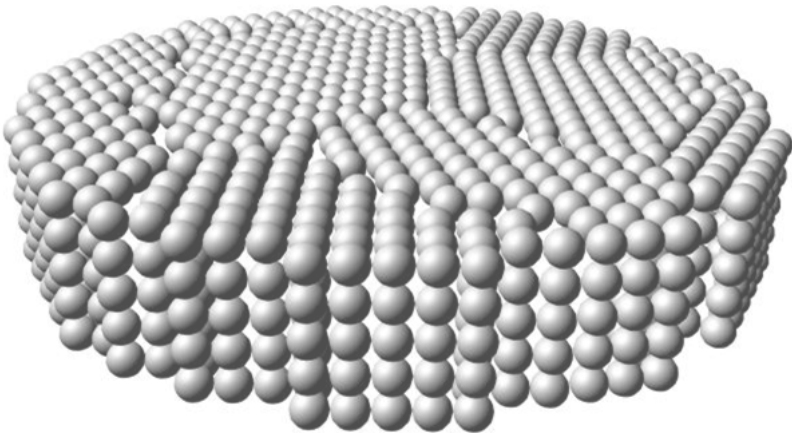
(c) Crescimento preferencial produz uma zona de grãos colunares;

(d) Nucleação adicional criando uma zona equiaquixial.

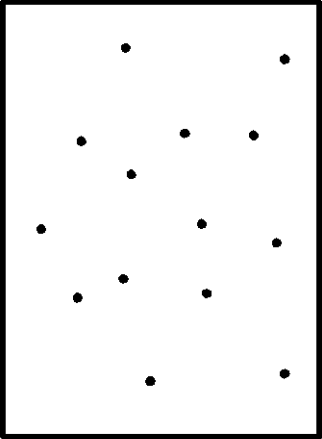
Esses embriões, com a evolução da transformação, são transformados em núcleos da nova fase, como mostra a figura 1)

Na etapa de nucleação, os núcleos surgem de forma aleatória, cada um com orientação cristalográfica própria, porém, em um mesmo núcleo, seus átomos têm a mesma orientação cristalográfica e assim se define tal região como grão cristalino.

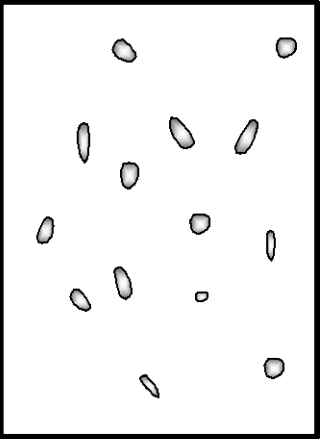
Na fase seguinte à nucleação, denominada de crescimento, esses núcleos crescem e entram em contato com seus núcleos vizinhos, formando nesses pontos de contato uma região conhecida como “contorno de grão”.
Devidos ao caráter tridimensional da estrutura atômica, o contato dos vários grãos com diferentes orientações gera superfícies de contornos de grão.



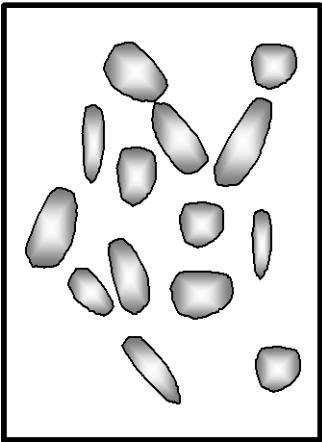
(a)



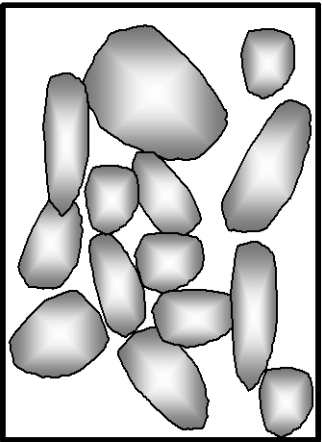
(b)



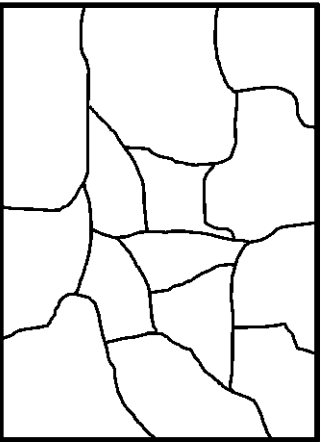
(c)



(d)



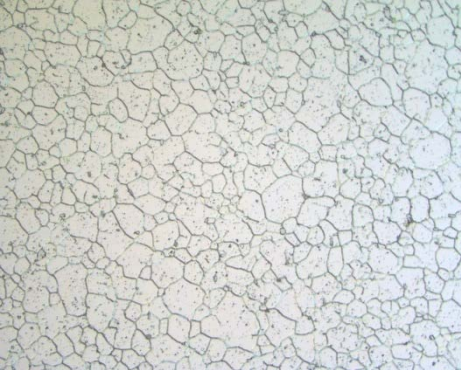
(e)



(f)

Figura 1) Formação de um material policristalino:

- (a) Presença de embriões;
- (b) Embriões transformam-se em núcleos;
- (c) Crescimento dos núcleos;
- (d) Núcleos dão origem aos grãos cristalinos;
- (e) Encontro dos grãos cristalinos com seus vizinhos e
- (f) Contornos dos grãos cristalinos.



Em um estudo metalográfico são utilizados reagentes químicos para se revelar o contorno de grão.

Os átomos de um contorno de grão estão ligados a seus vizinhos de forma menos intensa que os átomos localizados no interior do grão cristalino. Tal fato permite que a região dos contornos de grão sofra mais intensamente a ação de reagentes químicos.

Isso permite revelar os contornos, pois é mais fácil reagir átomos dessa região em comparação com átomos do interior do grão. Dessa maneira, a região do contorno de grão aparece mais escura no microscópio devido à capacidade menor de refletir a luz em comparação com regiões onde a reação química não foi intensa, como mostra a figura 4.20.

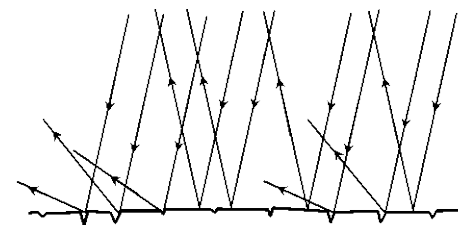
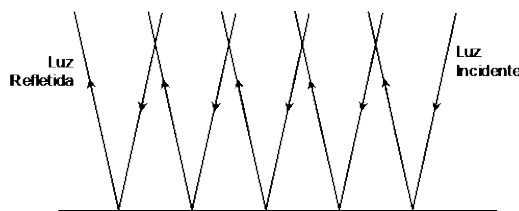
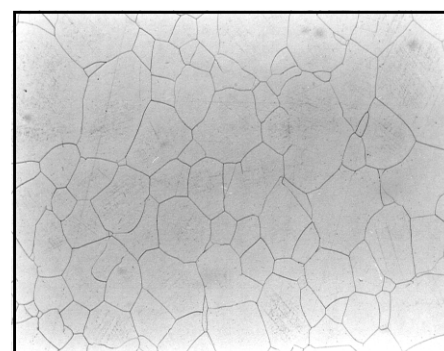
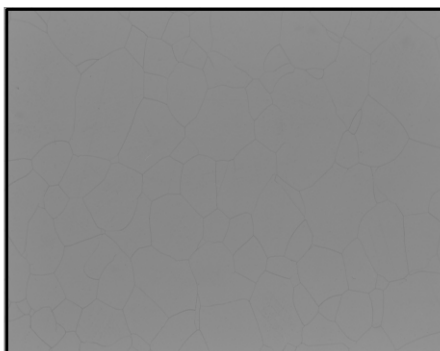


Figura 4.20.

(a) Amostra só polida e
(b) atacada quimicamente.

A região do contorno de grão aparece mais escura no microscópio devido à menor capacidade de reflexão de luz da mesma.



PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

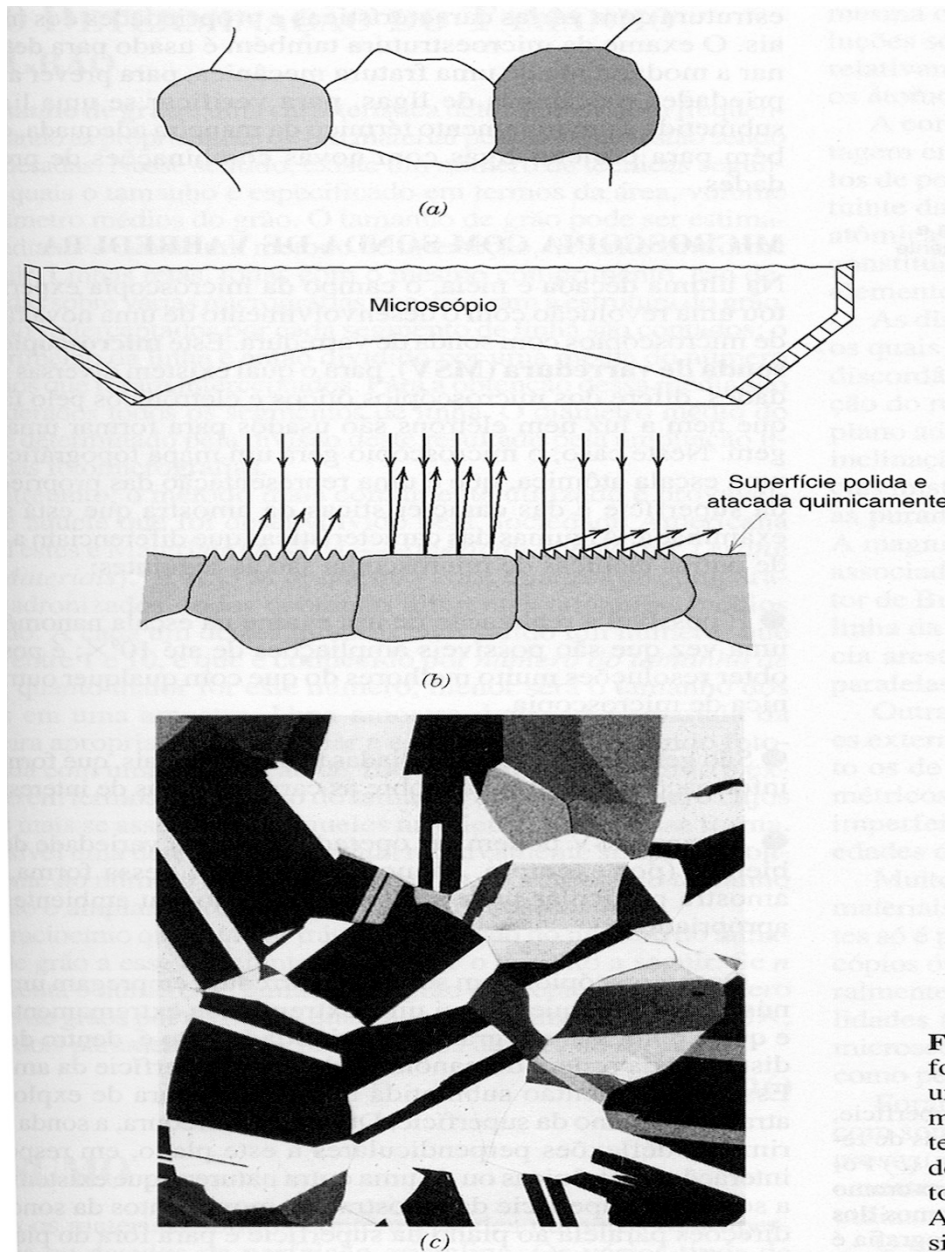


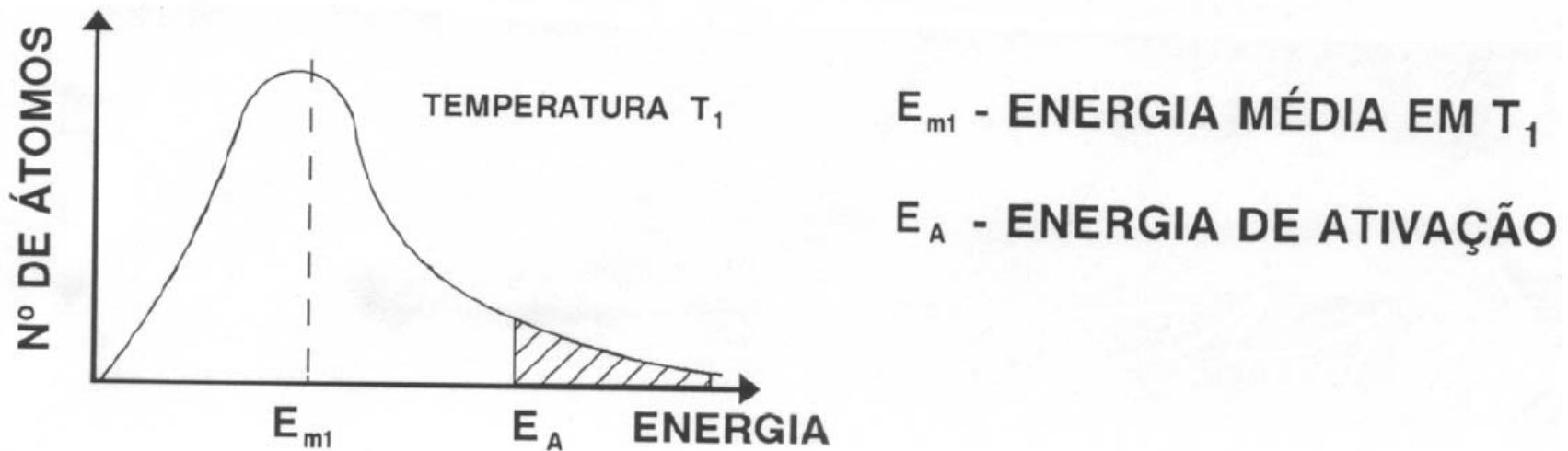
Fig. 4.11 (a) Grãos polidos e atacados quimicamente da forma como eles aparecem quando são vistos através de um microscópio ótico. (b) Seção feita através desses grãos mostrando como as características do ataque químico e a textura da superfície resultante variam de grão para grão devido a diferenças na orientação cristalográfica. (c) Fotomicrografia de uma amostra de latão policristalino. Ampliação de 60 $\times$. (Esta fotomicrografia é uma cortesia de J. E. Burke, General Electric Co.)

Difusão Atômica

- DIFUSÃO ATÔMICA É O MOVIMENTO DE MATÉRIA ATRAVÉS DA MATÉRIA
- EM GASES, LÍQUIDOS E SÓLIDOS, OS ÁTOMOS ESTÃO EM CONSTANTE MOVIMENTO
 - EM GASES, MOVIMENTO É RELATIVAMENTE RÁPIDO
 - EM LÍQUIDOS, MOVIMENTO É MAIS LENTO QUE EM GASES
 - EM SÓLIDOS, MOVIMENTO É MUITO LENTO
- DIFUSÃO ATÔMICA RESULTA DA VIBRAÇÃO DOS ÁTOMOS EM TORNO DE POSIÇÕES DA REDE CRISTALINA
- À MEDIDA QUE A TEMPERATURA É ELEVADA, O MOVIMENTO ATÔMICO TORNA-SE MAIS INTENSO

Origens da Difusão Atômica

- MOVIMENTO ATÔMICO É RESULTADO DA ENERGIA CINÉTICA DE CADA ÁTOMO OU DA DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA



- POUCOS ÁTOMOS COM ENERGIA MUITO PEQUENA
- POUCOS ÁTOMOS COM ENERGIA MUITO ELEVADA
- MUITOS ÁTOMOS COM ENERGIA PRÓXIMA À MÉDIA
- E_A = energia suficiente para um átomo “saltar” fora de sua posição original

Processos Termicamente

Numerosos fenômenos em ciência dos materiais ocorrem mais rapidamente quando a temperatura é aumentada. Em muitos casos, a dependência da velocidade de reação ou transformação (V) segue uma equação do tipo Arrhenius (1859-1927):

$$V = c \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Ex.: Difusão !}$$

onde:

V é a velocidade da reação ou transformação;

c é uma constante;

Q é a energia de ativação;

R é a constante dos gases e

T é a temperatura absoluta.

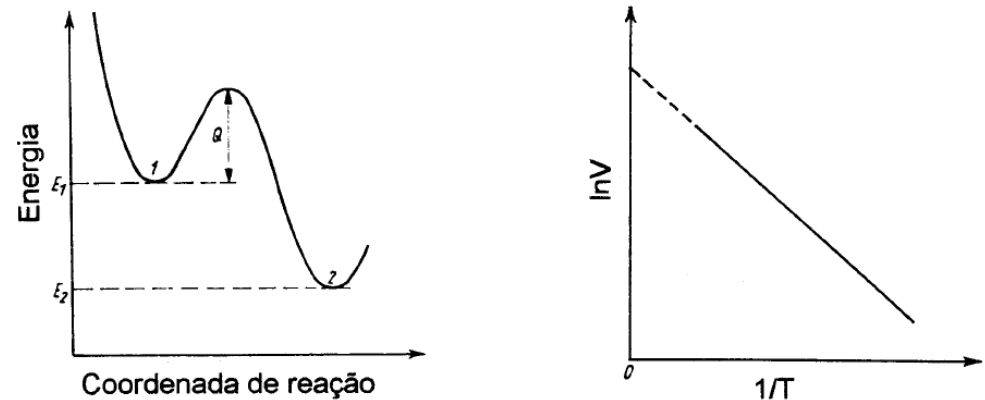
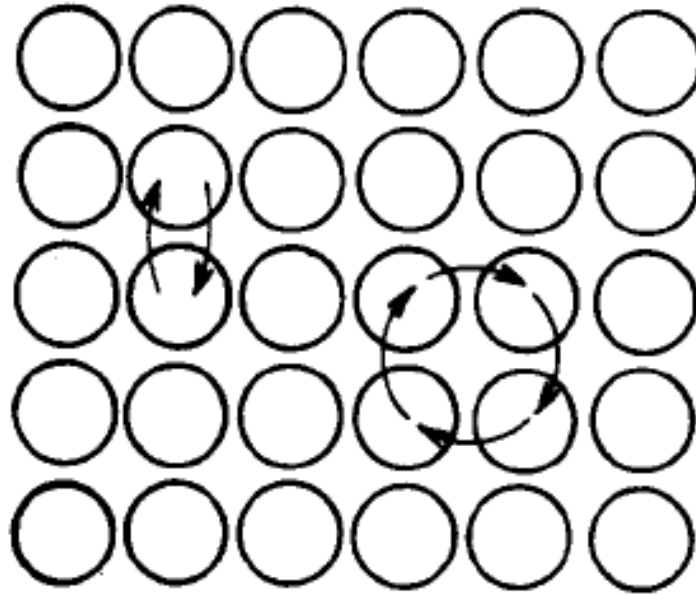


Figura 8.1 — (a) Representação esquemática de um processo termicamente ativado. (b) Apresentação da equação de Arrhenius em escalas convenientes.

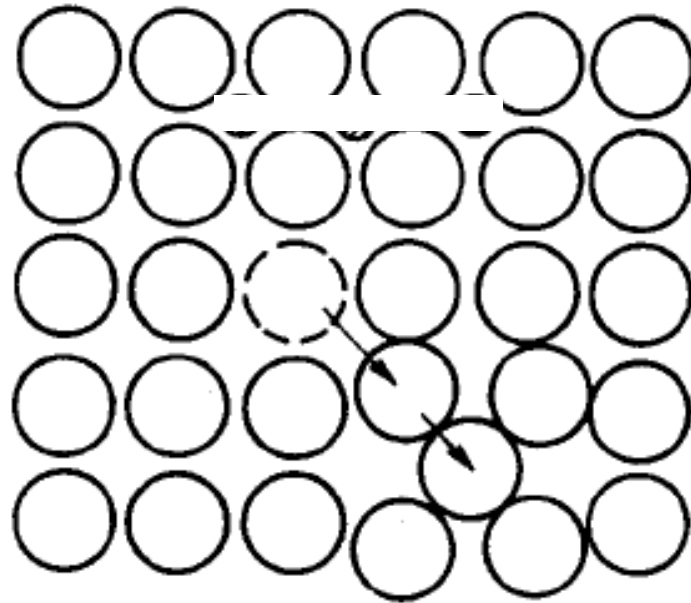
Mecanismos de Difusão I



O primeiro mecanismo é a troca de lugar com o átomo vizinho. Uma segunda possibilidade é o mecanismo do anel.

Estes dois mecanismos exigem movimento coordenado de átomos e são bastante improváveis de acontecer.

Mecanismos de Difusão II



Uma terceira possibilidade seria o átomo da rede tentar “passar” entre os átomos da rede, numa espécie de difusão intersticial. Este mecanismo também é bastante improvável.

Mecanismos de Difusão II

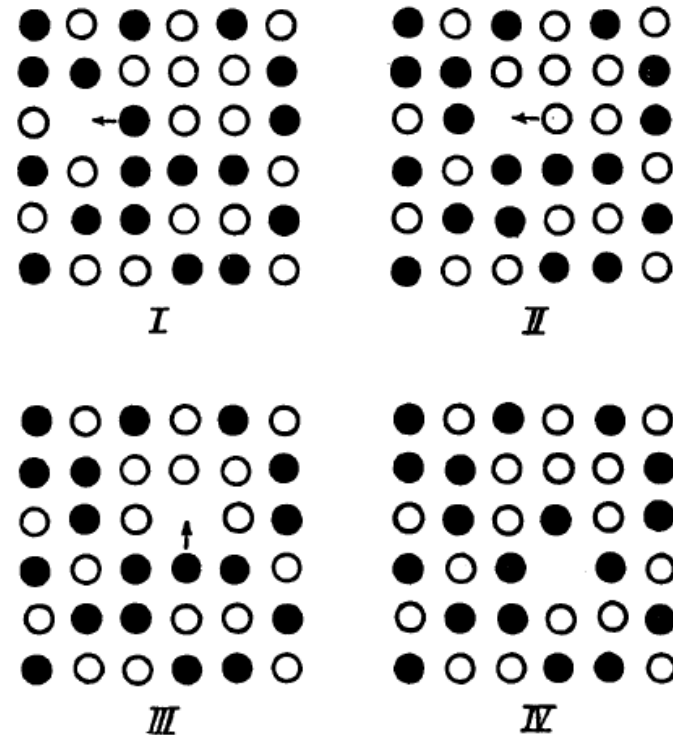
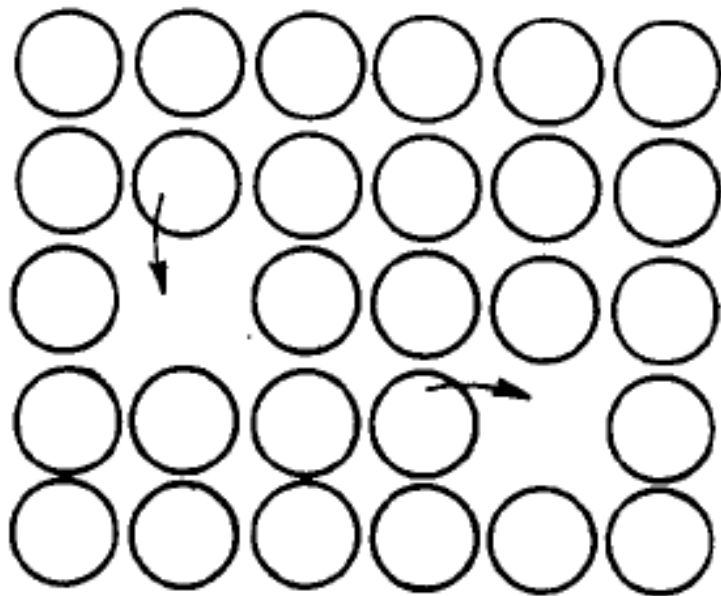
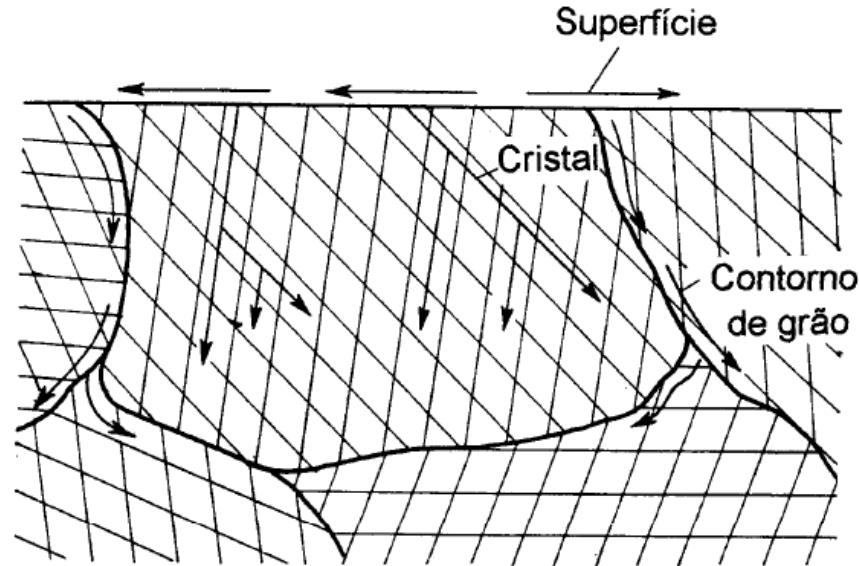


Figura 8.3 — Mecanismo de difusão em uma solução sólida por troca de lugar com lacunas.

O mecanismo mais provável de autodifusão volumétrica é a troca de lugar com lacunas. Altas T , $c_{\text{lacunas}}^{\text{eq}} \uparrow$, difusão $\uparrow$

O mecanismo de troca de lugar com lacunas também parece ser o mais provável para explicar a movimentação atômica nas soluções sólidas substitucionais.

Mecanismos de Difusão IV



Além dos mecanismos descritos, existe a possibilidade de difusão ao longo dos defeitos cristalinos, tais como: superfície externa do cristal, contornos de grãos e defeitos lineares.

A contribuição destes defeitos para o processo global só é **importante em algumas situações (como baixas T)**, uma vez que eles ocupam um volume relativamente pequeno do cristal.

As Equações de Difusão

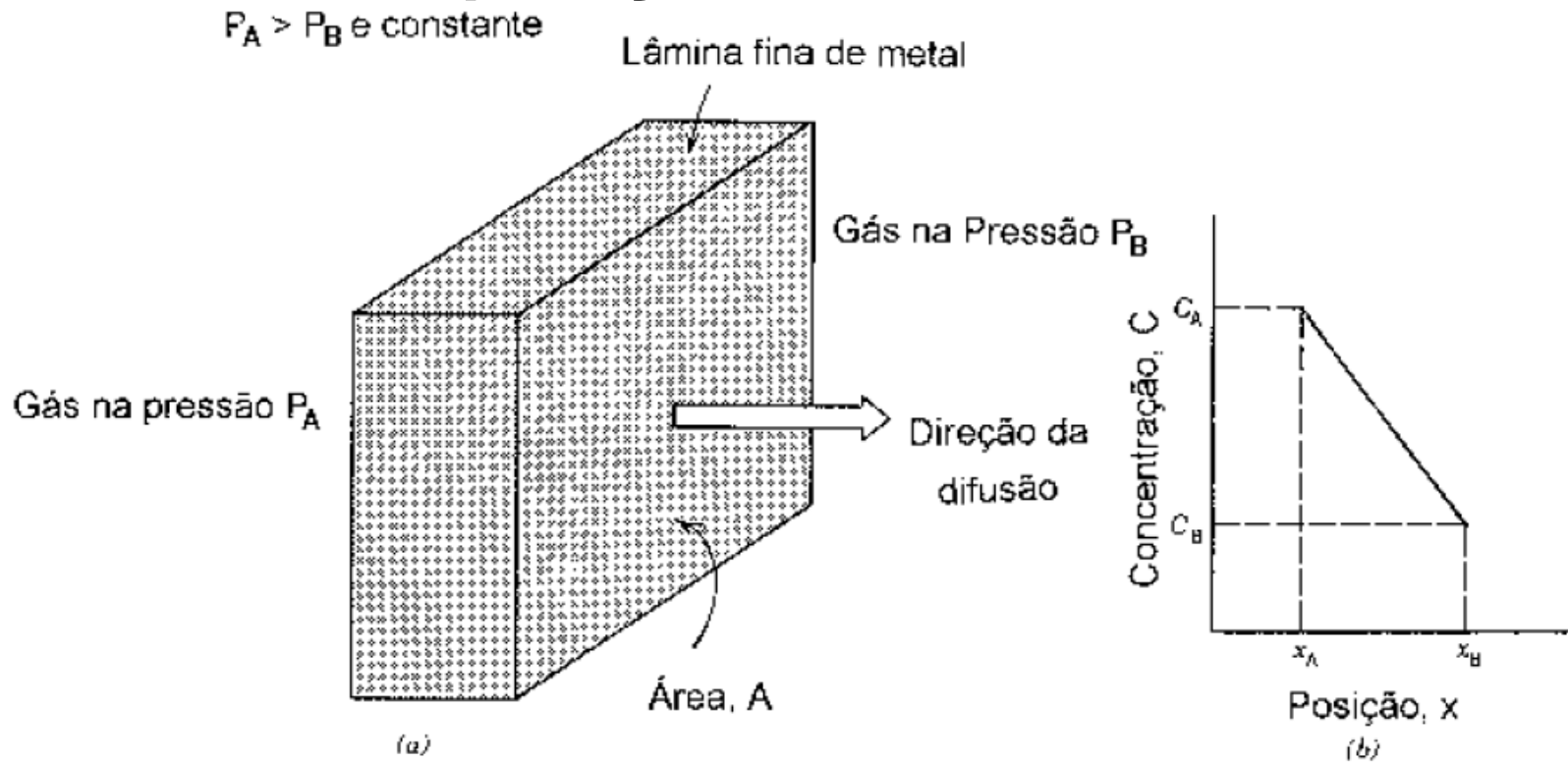


Figura 8.6 — (a) Difusão em estado estacionário através de uma placa. (b) Perfil linear de concentração na placa.

As Equações de Difusão

1ª Lei de Fick

A *primeira lei de Fick* define o fluxo J_x através da placa como sendo:

$$J_x = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

O gradiente de concentração dC/dx é neste caso igual a

$$\frac{C_A - C_B}{X_A - X_B}$$

A constante de proporcionalidade D é denominada *coeficiente de difusão* e sua unidade é m^2/s .

A concentração C neste caso é dada em n° átomos/ m^3 !!

As Equações de Difusão

2ª Lei de Fick

Na maioria dos casos, a difusão não ocorre em condições estacionárias mas sim em condições transitórias. Em outras palavras, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo, conforme ilustra a figura 8.7.

Para as condições da figura 8.7, vale a seguinte equação:

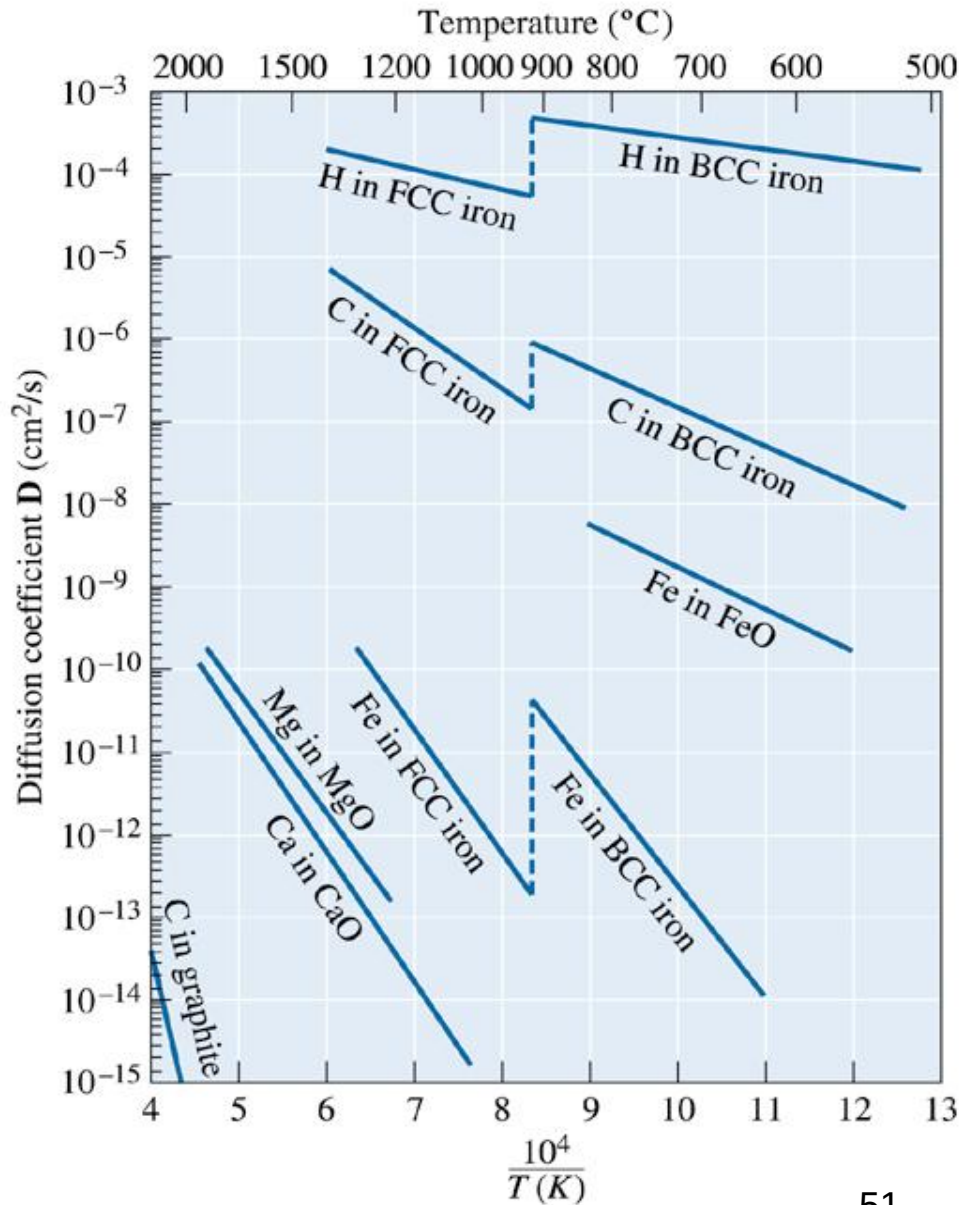
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Se considerarmos o coeficiente de difusão D independente da composição, a expressão acima se transforma em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

A equação acima é conhecida como *segunda lei de Fick*.

O Coeficiente de Difusão



O coeficiente de difusão D como uma função da temperatura para alguns metais e cerâmicas.

No gráfico de Arrhenius, D representa a taxa do processo de difusão. A inclinação íngreme denota uma energia de ativação alta

O Coeficiente de Difusão

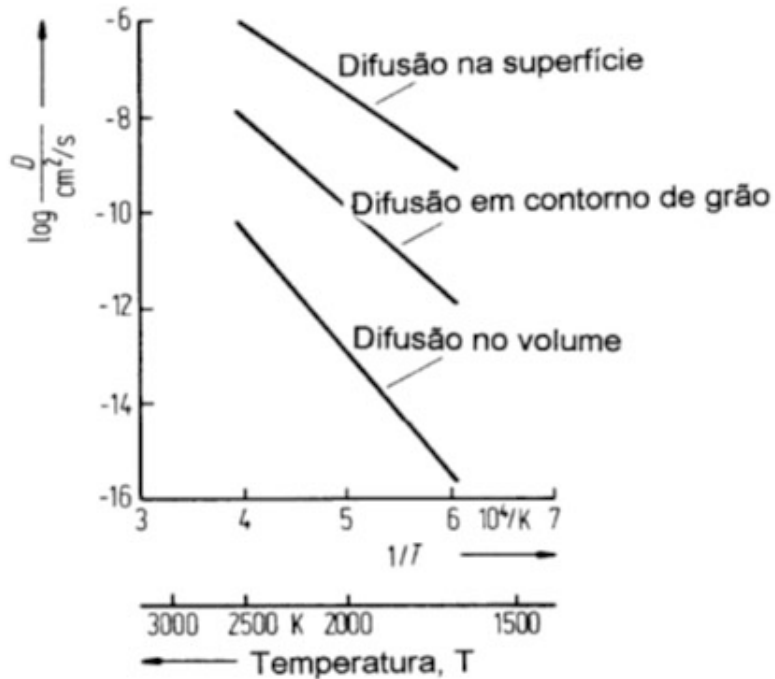


Figura 8.11 — Coeficientes de difusão do tório no tungstênio.

A difusão ao longo de defeitos cristalinos só é significativa em situações em que a difusão no volume é muito lenta, pois a fração volumétrica de defeitos em um sólido é relativamente pequena !!

Isto pode ocorrer **em temperaturas mais baixas, quando a difusão no volume é desprezível.**

O coeficiente de difusão depende **também da composição da liga.** Por exemplo, o coeficiente de difusão do cobre ou do níquel em uma liga Cu-Ni depende da composição da liga.