

# **Estrutura dos sólidos cristalinos:**

- **Determinação da estrutura cristalina por difração de raios-X**
- **Exercícios**

• Uma amostra metálica CCC apresentou  $2\theta = 82,550^\circ$  para a família de planos (220) em difração de 1ª ordem. O comprimento de onda da radiação monocromática usada foi de 0,1541 nm. Calcule o valor do parâmetro de rede deste metal. Identifique qual é este metal?

Dados:  $n = 1$

$$\lambda = 0,1541 \text{ nm}$$

$$\theta = 82,550^\circ / 2 = 41,275^\circ$$

Resposta:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} = \frac{1 \cdot 0,1541(\text{nm})}{2 \cdot \text{sen}(41,275)} = \frac{0,1541(\text{nm})}{2 \cdot 0,659674} = 0,1168 \text{ nm}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,1168(\text{nm}) \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 0,1168 (\text{nm}) \cdot 2,82843 = 0,3304 \text{ nm}$$

O parâmetro de rede do nióbio é de  $0,330 \text{ nm} = 3,30 \text{ \AA}$

# **Imperfeições na rede cristalina:**

- **Exercícios**

- Calcular a fração de lacunas ( $N_l/N$ ) para o cobre na temperatura de 1084 °C. Assuma uma energia de ativação de 0,9 eV/átomo.

Dado, constante de Boltzmann (k):  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/átomo.K}$  ou  $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo.K}$

Resposta:

$$N_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{k \cdot T}\right)$$

$$\frac{N_l}{N} = \exp\left(-\frac{Q_l}{k \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{0,9 \text{ (eV/átomo)}}{8,62 \cdot 10^{-5} \text{ (eV/átomo.K)} \cdot 1357 \text{ K}}\right) = \exp(-7,69) = 4,574 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{N_l}{N} = 4,57 \cdot 10^{-4}$$

OBS.:A cada 10.000 átomos de rede há 5 lacunas.

- Determine a composição em porcentagem atômica de uma liga com 70 % em peso de cobre e 30 % em peso de níquel.

Resposta:

$$C'_{Cu} = \frac{C_{Cu}A_{Ni}}{C_{Cu}A_{Ni} + C_{Ni}A_{Cu}} \cdot 100 = \frac{(70\%) (58,69 \text{ g/mol})}{[(70\%) (58,69 \text{ g/mol})] + [(30\%) (63,55 \text{ g/mol})]} \cdot 100$$

= 68,3% (porcentagem atômica de Cu)

$$C'_{Ni} = \frac{C_{Ni}A_{Cu}}{C_{Ni}A_{Cu} + C_{Cu}A_{Ni}} \cdot 100 = \frac{(30\%) (63,55 \text{ g/mol})}{[(30\%) (63,55 \text{ g/mol})] + [(70\%) (58,69 \text{ g/mol})]} \cdot 100$$

= 31,7 % (porcentagem atômica de Ni)

Liga Cu/Ni com composição em porcentagens atômicas de 68,3 % em Cu e 31,7 % em Ni

- Se há 60 grãos por polegada ao quadrado numa micrografia de um metal, em um aumento de 200x, qual é o número do tamanho de grão ASTM do metal.

Resposta: Se há 60 grãos por polegada ao quadrado em um aumento de 200 x, então em 100x terá

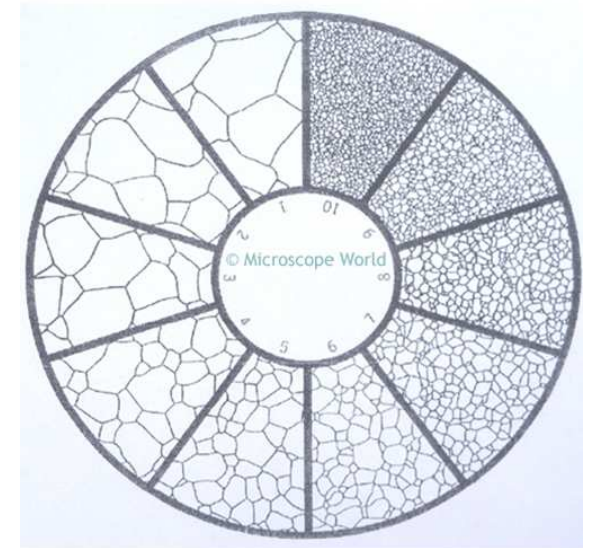
$$n_M \cdot \left(\frac{M}{100}\right)^2 = 2^{G-1}$$

$$\left(\frac{200}{100}\right)^2 \left(60 \text{ grãos} / \text{pol}^2\right) = 240 = 2^{G-1}$$

$$\log(240) = (G - 1)(\log 2)$$

$$2,380 = (G - 1)(0,301)$$

$$G = 8,91$$



# **Difusão em Sólidos Metálicos**

- **Exercícios**

- Sabe-se que  $D_{Al/Cu}(200\text{ °C}) = 2,5 \cdot 10^{-24} (m^2/s)$  e  $D_{Al/Cu}(500\text{ °C}) = 3,1 \cdot 10^{-17} (m^2/s)$ .  
Calcular a energia de ativação para a difusão do alumínio no cobre.

Resposta:

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

$$\frac{D_{773}}{D_{473}} = \frac{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{773\text{ K} \cdot R}\right)}{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{473\text{ K} \cdot R}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-Q}{773\text{ K} \cdot 8,314\text{ (J/mol K)}}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{473\text{ K} \cdot 8,314\text{ (J/mol K)}}\right)} = \frac{3,1 \cdot 10^{-17} (m^2/s)}{2,5 \cdot 10^{-24} (m^2/s)} = 1,24 \cdot 10^{-7}$$

$$1,24 \cdot 10^{-7} = \frac{\exp\left(\frac{-Q}{6426,722\text{ (J/mol)}}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{3932,522\text{ (J/mol)}}\right)} \quad \ln(1,24 \cdot 10^{-7}) = \frac{Q}{3932,522\text{ (J/mol)}} - \frac{Q}{6426,722\text{ (J/mol)}}$$

$$-15,903\text{ J/mol} = Q(2,5429 \cdot 10^{-4} - 1,5560 \cdot 10^{-4}) = 0,9869 \cdot 10^{-4} Q$$

$$Q = 161141\text{ J/mol}$$



- São dados a constante pré-exponencial ( $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e a energia de ativação ( $Q = 253300 \text{ J/mol}$ ) do Fe em cobalto. Em qual temperatura o coeficiente de difusão terá o valor  $D = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  ?

Resposta:

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

$$\ln\left(2,1 \cdot 10^{-14} \left(\text{m}^2/\text{s}\right)\right) = \ln\left(1,1 \cdot 10^{-5} \left(\text{m}^2/\text{s}\right)\right) - \frac{253300 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot T}$$

$$T = 1518,0 \text{ K}$$

- Dado a energia de ativação para a difusão de C em Cr ( $Q = 111000 \text{ (J/mol)}$ ) e o coeficiente de difusão a 1400 K ( $D_{1400} = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Calcule o coeficiente de difusão na temperatura de 1100 K ( $D_{1100}$ )?

Resposta:

$$\ln(D_{1100}) = \ln(D_{1400}) - \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{1400 \text{ K}} \right)$$

$$\ln(D_{1100}) = \ln \left( 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)} \right) - \frac{111000 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ J/mol.K}} \left( \frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{1400 \text{ K}} \right)$$

$$D_{1100} = 4,62 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

- Avalie o efeito do aumento da temperatura de 25 °C para 600 °C nas velocidades de reação de dois processos químicos, caracterizados pelas seguintes energias de ativação,  $Q_A = 83,7 \text{ (kJ/mol)}$  e  $Q_B = 251 \text{ (kJ/mol)}$ .

sabe – se que:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{A \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T_2}\right)}{A \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T_1}\right)} = \exp\left[\frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = \exp\left[\frac{-Q}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1}\right)\right]$$

Para o processo A:  $\frac{K_{873}}{K_{298}} = \exp\left[\frac{-83700 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ (J/mol.K)}} \left(\frac{298 \text{ K} - 873 \text{ K}}{873 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}}\right)\right] = e^{22,25} = 4,6 \cdot 10^9$

Para o processo B:  $\frac{K_{873}}{K_{298}} = \exp\left[\frac{-251000 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ (J/mol.K)}} \left(\frac{298 \text{ K} - 873 \text{ K}}{873 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}}\right)\right] = e^{66,73} = 9,5 \cdot 10^{28}$

Note: (a) o processo B aumenta mais a velocidade com a temperatura do que o processo A; (b) o aumento de 3 vezes na energia de ativação resultou em um aumento de  $10^3$  na velocidade. Isto mostra que a sensibilidade da velocidade com a temperatura é maior para maiores energias de ativação (como a maioria das reações no estado sólido tem energia de ativação entre 40 e 300 kJ/mol, basta uma variação de centena de graus para cessar a reação). Porém, a velocidade da reação é menor quanto maior for a energia de ativação (sinal negativo).

## Aplicação da segunda lei de Fick

### • Cementação de um aço

Dados:

$$C_0 = 0,2 \% \text{ de carbono}$$

$$C_S = 1 \% \text{ de carbono}$$

$$T = 900^\circ \text{C}$$

$$t = 6 \text{ horas}$$

$$D = 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Calcule:  $C_{(x,t)}$  a 1 mm da superfície?

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$\frac{C_{(x,t)} - 0,2}{1 - 0,2} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$C_{(x,t)} = 1 - 0,8 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,1 \text{ cm}}{2\sqrt{3,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 6 \text{ h} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}} = 0,255$$

$$\operatorname{erf}(0,255) \cong 0,28$$

$$C_{(x,t)} \cong 1 - 0,8 (0,28) \cong 0,77 \% \text{ de carbono}$$

● Pretende-se cementar um aço com 0,1 % de carbono mantendo-o em uma atmosfera com 1,2 % de carbono, em alta temperatura, até que se atinja 0,45 % de carbono em uma profundidade de 2 mm abaixo da superfície. Qual o tempo total de cementação. Dado, coeficiente de difusão  $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Dados do problema:  $C_0 = 0,1 \%$  de C;  $C_S = 1,2 \%$  de C;  $C_{(x,t)} = 0,45 \%$  C;  $x = 2 \text{ mm} = 0,002 \text{ m}$

Resposta:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \Rightarrow \frac{0,45 - 0,1}{1,2 - 0,1} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \Rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) = 0,6819$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{0,002 \text{ m}}{2\sqrt{2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot t}}\right) = 0,682$$

$$\frac{0,002 \text{ m}}{2\sqrt{2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot t}} = 0,71 \Rightarrow t = 27,6 \text{ h}$$

- A cementação de 1 mm de uma engrenagem a 800 °C requer 10 h. Qual seria o tempo necessário para se obter a mesma profundidade em 900 °C? (Dado; Q = 137859 J/mol, para a difusão de C em ferro CFC).

Resposta:

Para as mesmas composições:  $erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{1073} \cdot t_{1073}}}\right) = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{1173} \cdot t_{1173}}}\right) \Rightarrow D_{1073} \cdot t_{1073} = D_{1173} \cdot t_{1173}$

$$t_{1173} = \frac{D_{1073} \cdot t_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{D_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{\exp\left(-Q/1073 K \cdot R\right)}{\exp\left(-Q/1173 K \cdot R\right)}$$

$$t_{1173} = 10 h \frac{\exp\left(\frac{-137859 (J/mol)}{1073 K \cdot 8,314 (J/mol \cdot K)}\right)}{\exp\left(\frac{-137859 (J/mol)}{1173 K \cdot 8,314 (J/mol \cdot K)}\right)} = 10 h \cdot \frac{\exp(-15,45345)}{\exp(-14,13602)} = 10 h \cdot \frac{1,9438}{7,2578} = 2,68 h$$









