

# **SMM 0193 – ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I**

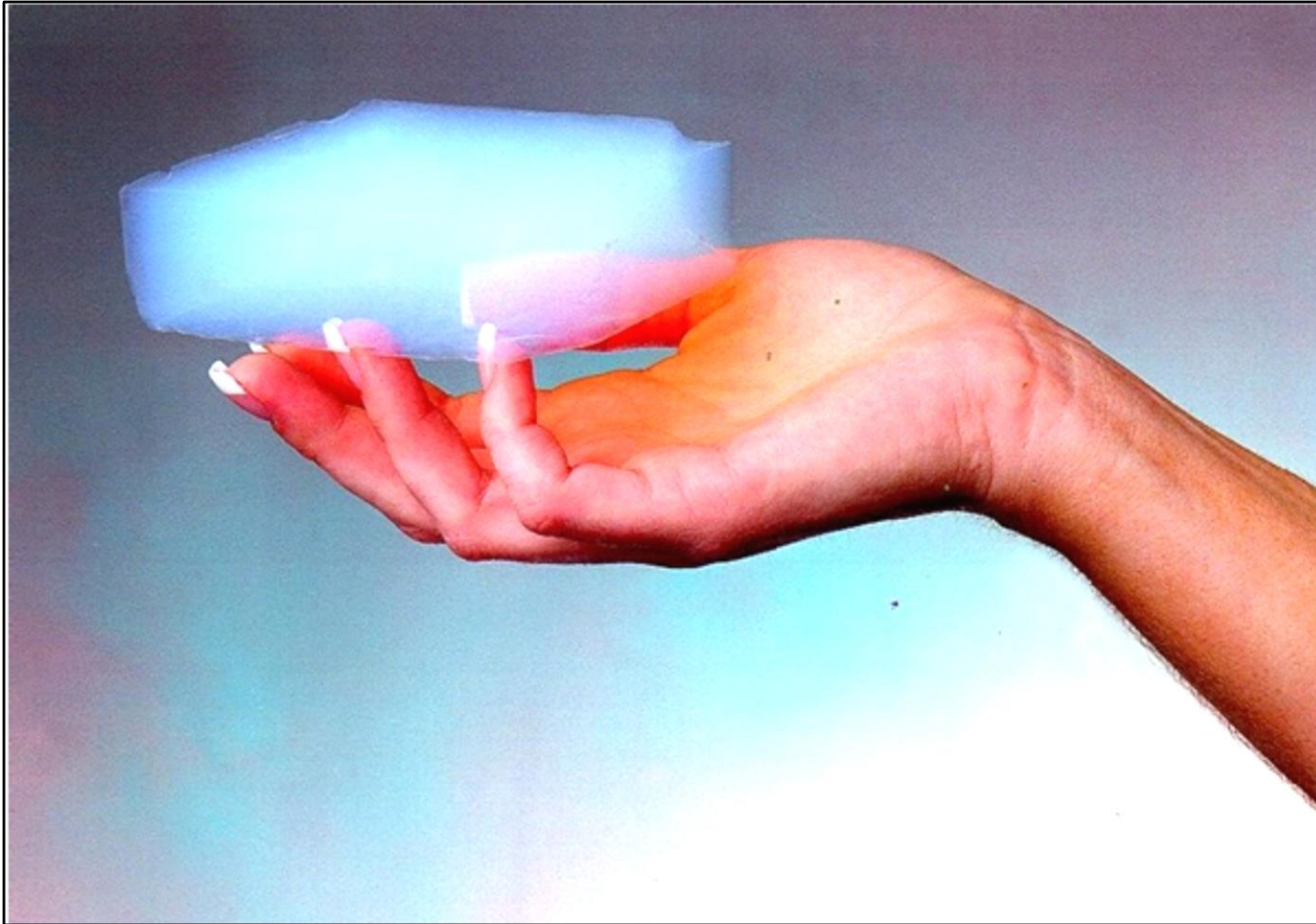
# INTRODUÇÃO

# Diferentes materiais-diferentes propriedades

## Empilhadora/recuperadora de minérios- Stacker/Reclaimer



# MATERIAIS COM PROPRIEDADES ESPECIAIS

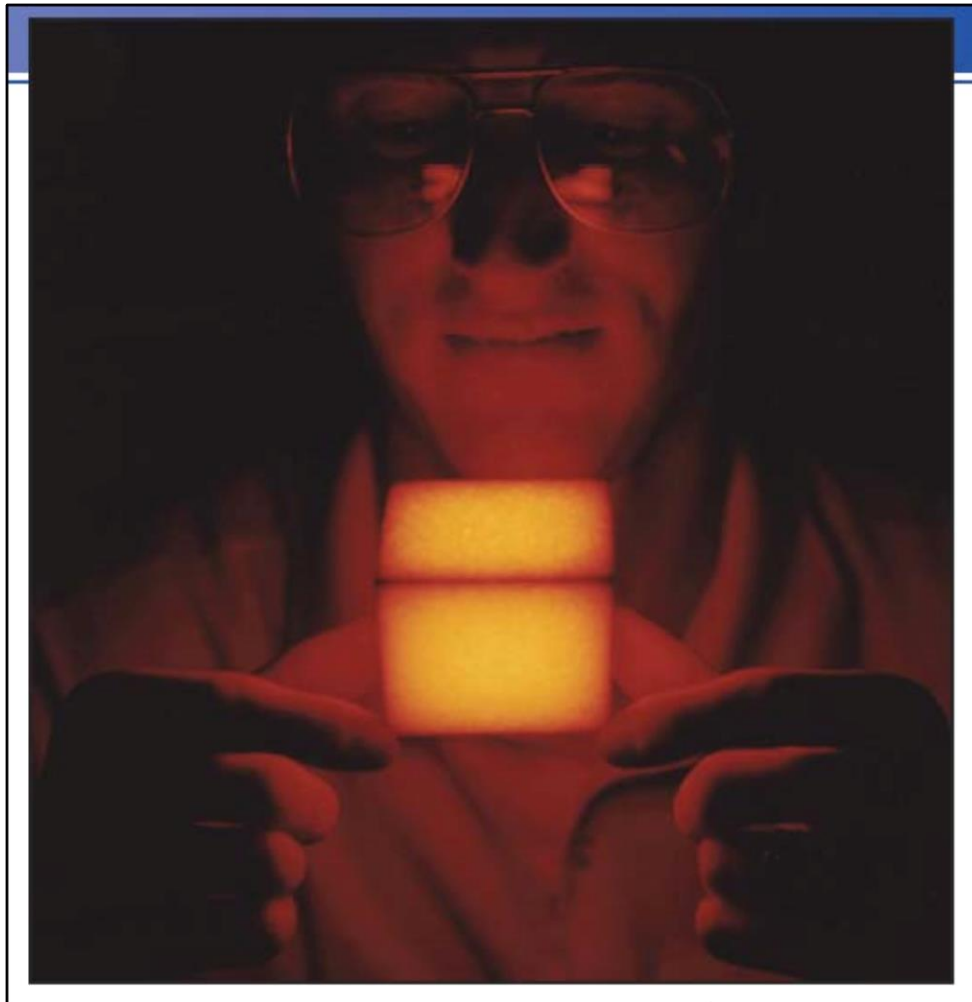


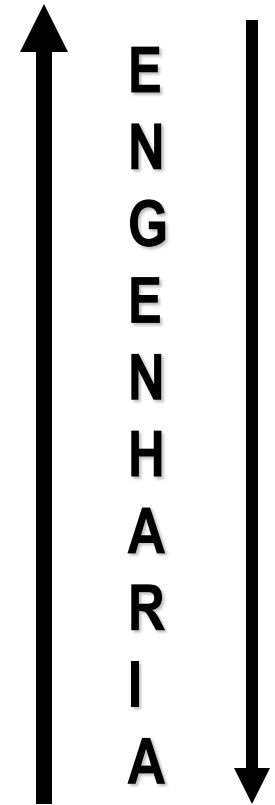
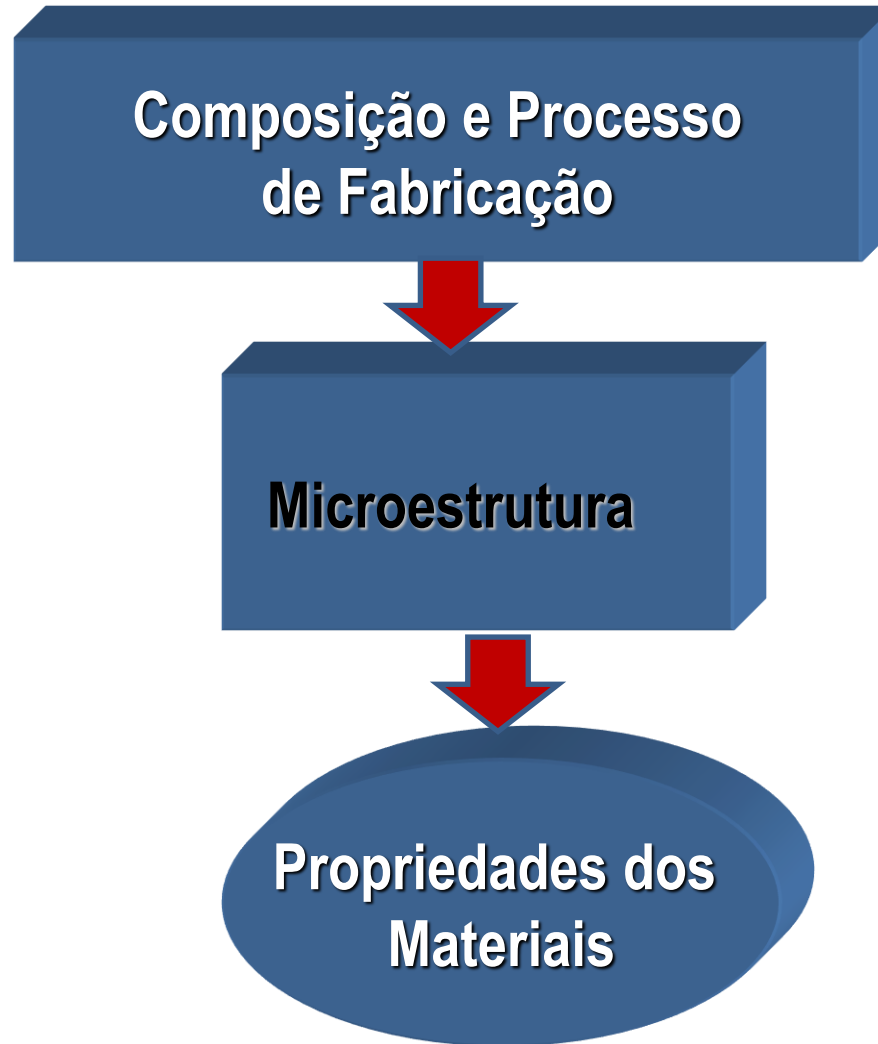
**AEROGEL**

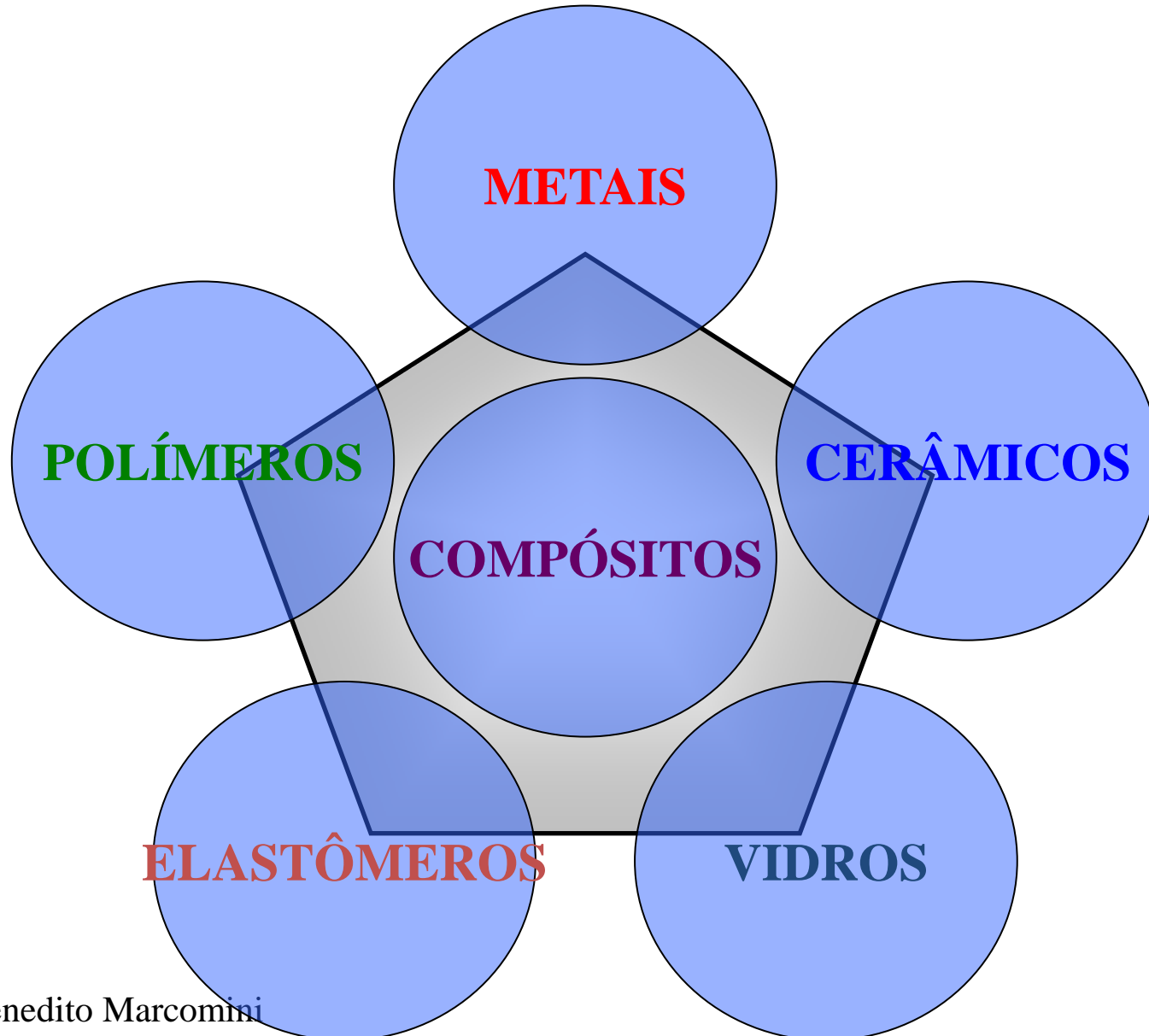


EESC • USP

# EXCELENTE ISOLANTE TÉRMICO







**ENERGIA DAS LIGAÇÕES  
PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS**

<b>TIPO</b>	<b>ENERGIA DE LIGAÇÃO</b>
	(kcal/mol)
<b>Iônica</b>	<b>150-370</b>
<b>Covalente</b>	<b>125-300</b>
<b>Metálica</b>	<b>25-200</b>
<b>Van der Waals</b>	<b>&lt;10</b>

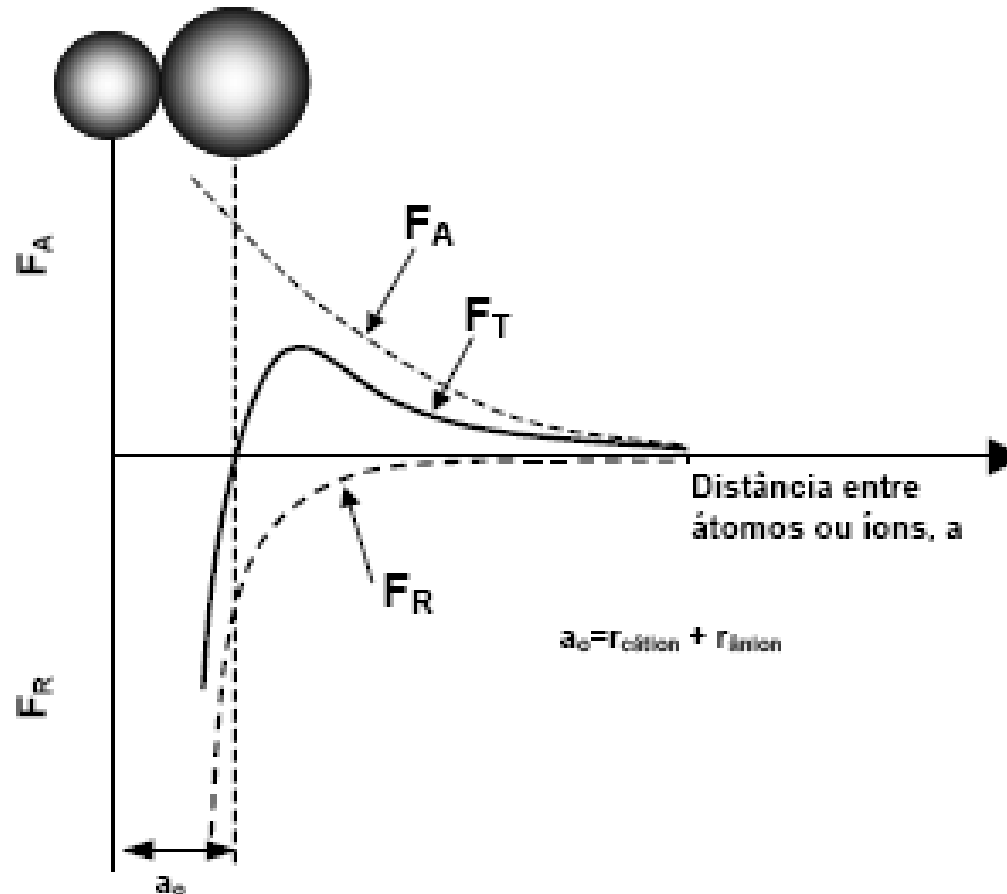


<b>MATERIAL</b>	<b>LIGAÇÃO</b>	<b>PROPRIEDADES</b>
Cerâmicos: óxidos, silicatos, nitretos	Iônica ou covalente	Alta resistência mecânica e dureza, frágil, isolante térmico e elétrico, alta temperatura de fusão.
Metálicos: metais puros, ligas ferrosas e não ferrosas.	Metálica	Média a alta resistência mecânica e dureza, boa ductilidade, condutor térmico e elétrico, ampla faixa de temperatura de fusão.
Polímeros: plásticos (termoplásticos e termorrígidos), elastômeros (borrachas)	Covalente e ligações secundárias (Van der Waals, pontes de hidrogênio, dipolos permanentes)	Baixa resistência mecânica e dureza, alta ductilidade, isolante térmico e elétrico, baixa estabilidade térmica
Compósitos: união de duas ou mais classes de materiais	complexa	Depende do tipo.



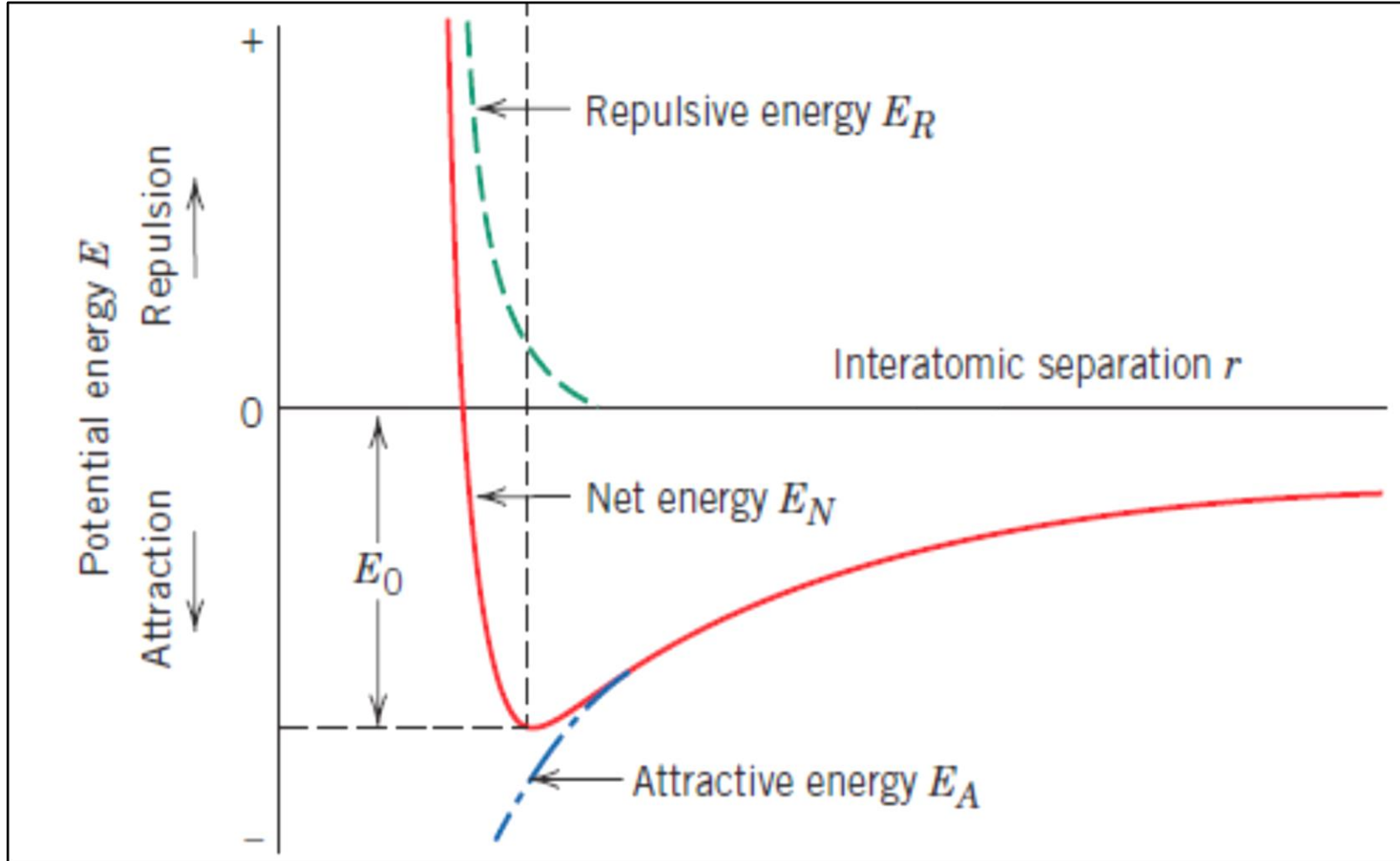
**O QUE OCORRE QUANDO UM  
ÁTOMO/ÍON SE LIGA A OUTRO?**

# Força e energia interatômicas



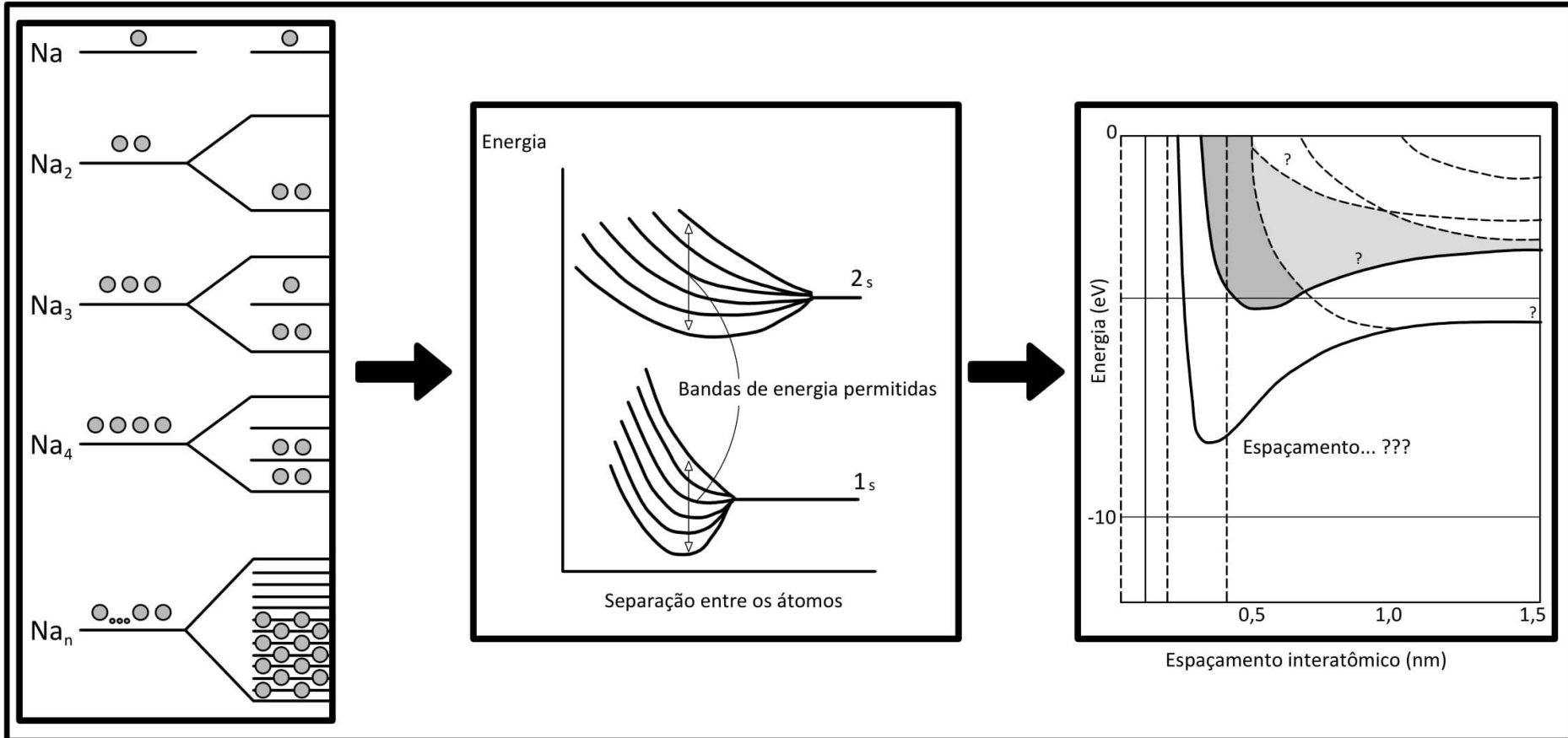
**Força de interação entre dois átomos: curva é a soma das forças de atração e repulsão.**

# Energia interatômica: Variação da energia potencial resultante da interação entre átomos ou íons.

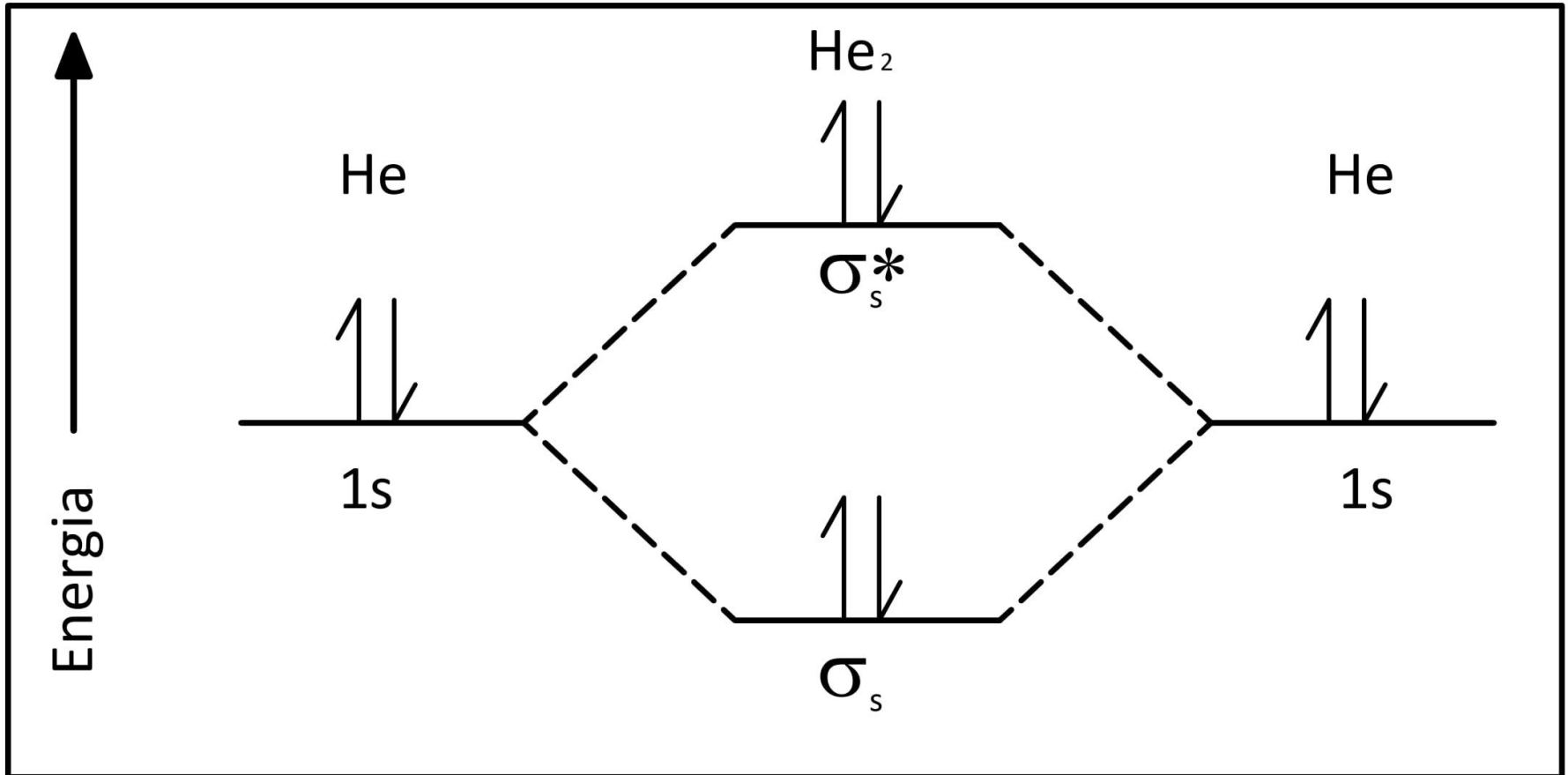


$$E_{OM} < E_{OA}$$

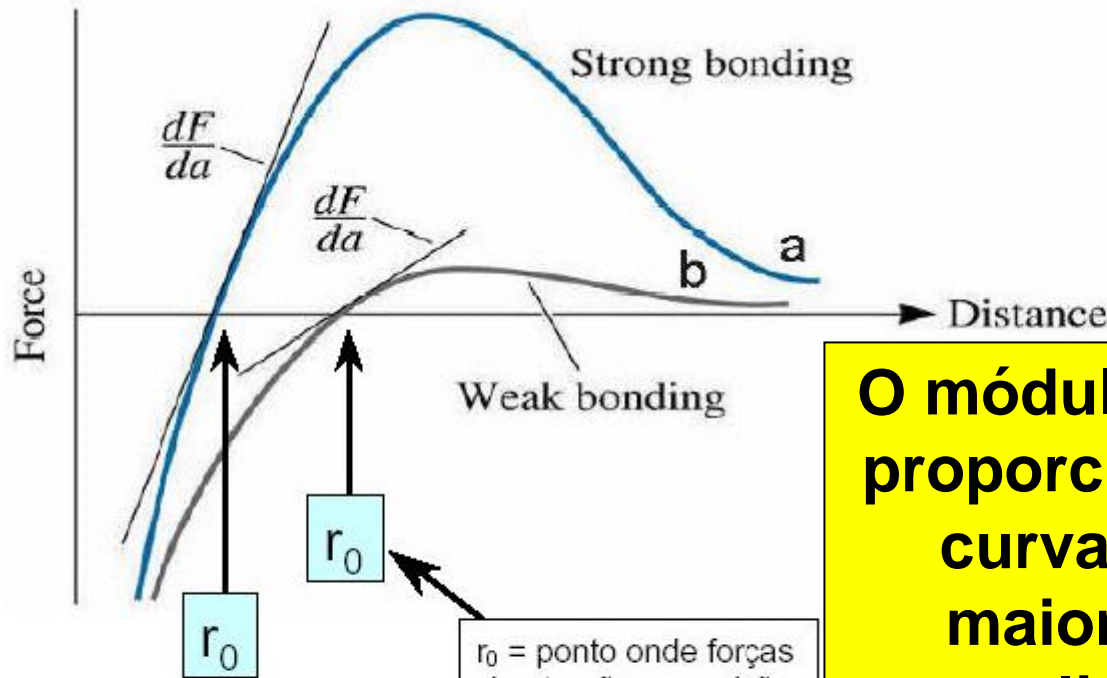
A **energia** total dos **elétrons** do orbital **molecular** tem que ser **menor** que a dos elétrons no **orbital atômico**



Por isso, não existe molécula de hélio ( $\text{He}_2$ )



# Propriedades mecânicas: módulo de Elasticidade



Módulo de elasticidade

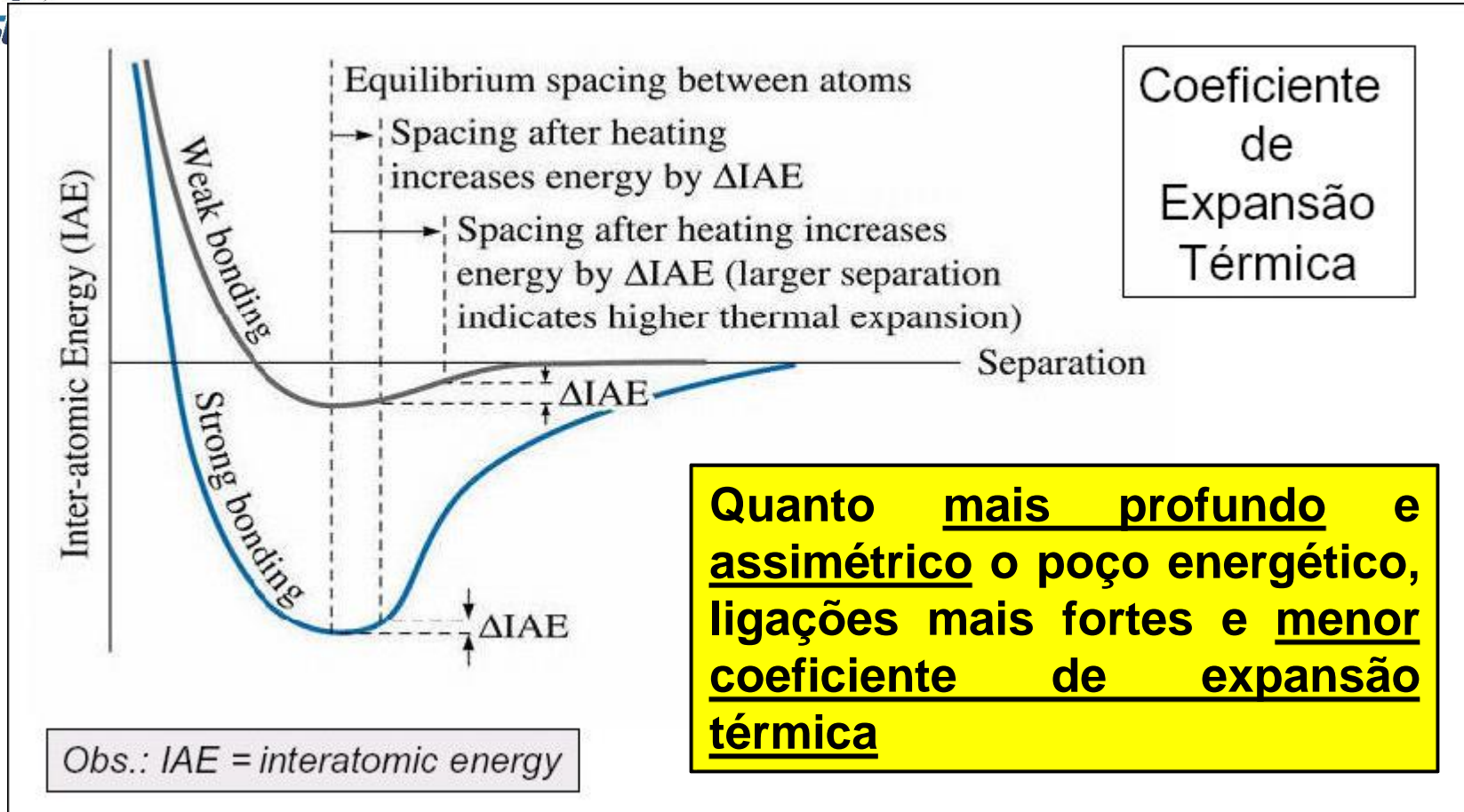
**O módulo de elasticidade é proporcional à derivada da curva em  $r=r_0$ : quanto maior a inclinação da curva, ligações mais fortes, maior módulo de elasticidade. Material a tem maior módulo que material b!**

$r_0$  = ponto onde forças de atração e repulsão são iguais

Obs.: o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que será estudada em detalhe mais à frente no curso



EES



**Ponto de fusão: Quanto mais profundo o poço, maiores as temperaturas de fusão, ebulição e sublimação.**





**O POÇO DE INTERAÇÃO DEPENDE DA DISTÂNCIA ENTRE OS ÁTOMOS OU ÍONS E DAS FORÇAS ENVOLVIDAS.**

**ASSIM, A ESTRUTURA (CRISTALINA OU AMORFA) CONTRIBUI PARA AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS.**

**CONCLUI-SE QUE AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS DEPENDEM DA LIGAÇÃO QUÍMICA COMBINADA À ESTRUTURA CRISTALINA.**



## ESTRUTURA CRISTALINA 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, (metais amorfos).
- Cerâmica pode ser amorfa  $\text{SiO}_2$  (silica fundida) ou como cristal (cristobalita)
- Polímeros consistem de uma cadeia molecular e pode possuir diferentes graus de cristalinidade.

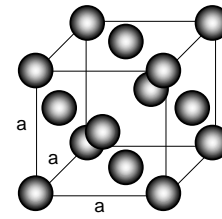
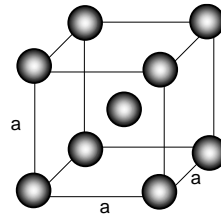
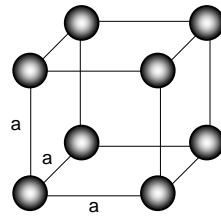


EESC • USP

# ESTRUTURA CRISTALINA DOS MATERIAIS

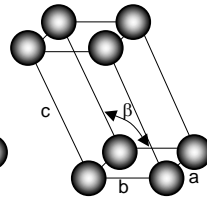
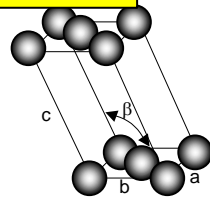


Em **1842**, **M. L. Frankenheim** estimou que havia **15 possibilidades** de alocar **pontos** em uma rede periódica tridimensional, considerando a **simetria espacial**. O físico e mineralogista francês **Auguste Bravais** corrigiu esta estimativa para **14**. Bravais publicou em **1850** o trabalho ***Systemes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace***. Os pontos das redes de **Bravais** são **sítios** possíveis para **átomos e moléculas** na formação dos materiais **cristalinos**.

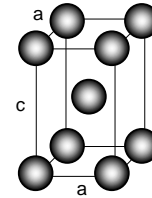
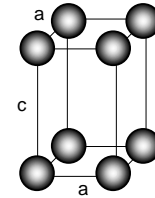


CÚBICO

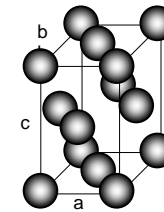
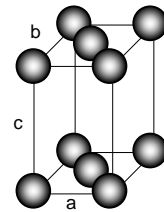
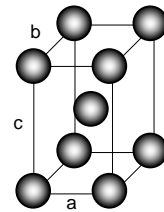
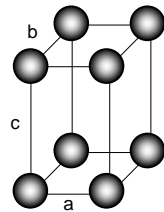
**14 redes de Bravais**



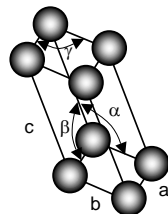
MONOCLÍNICO



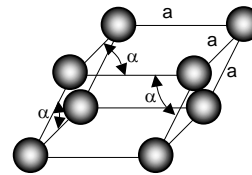
TETRAGONAL



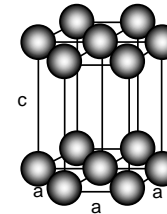
ORTORRÔMBICO



TRICLÍNICO



ROMBOÉDRICO

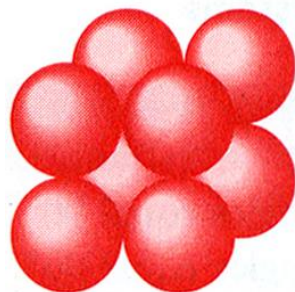


HEXAGONAL

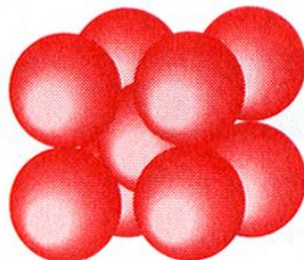


EESC • USP

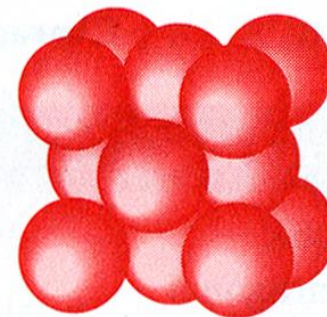
# RETICULADOS CÚBICOS-MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS



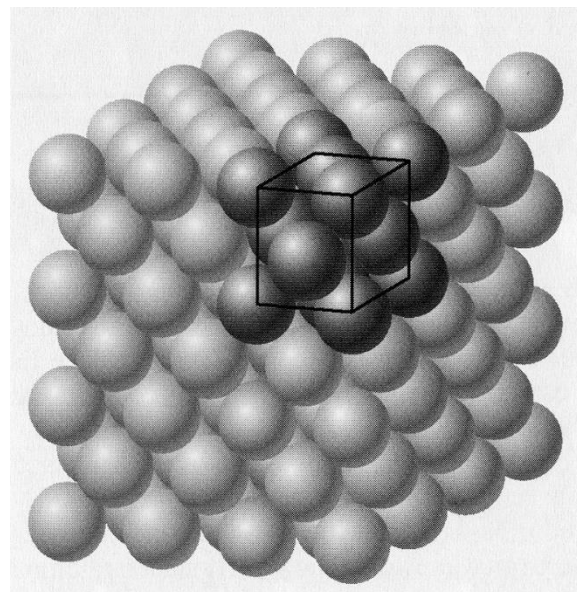
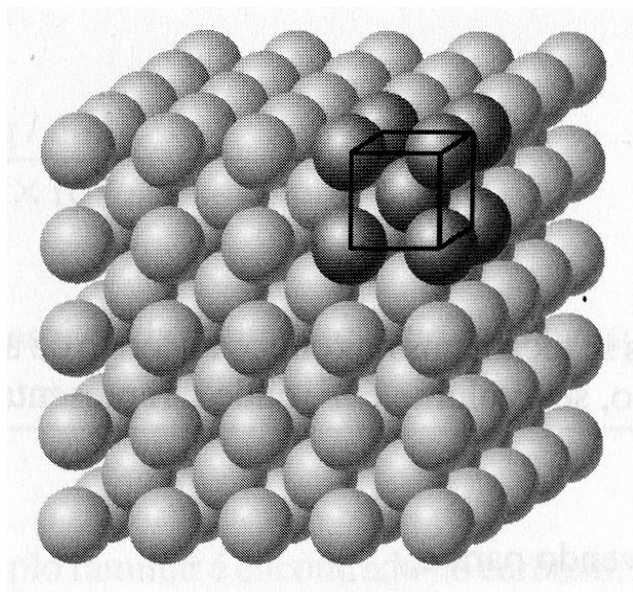
**CÚBICO  
SIMPLES**



**CÚBICO DE CORPO  
CENTRADO(Fe)**

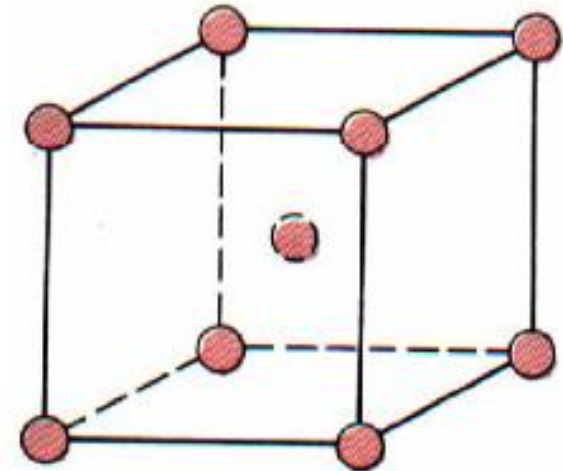
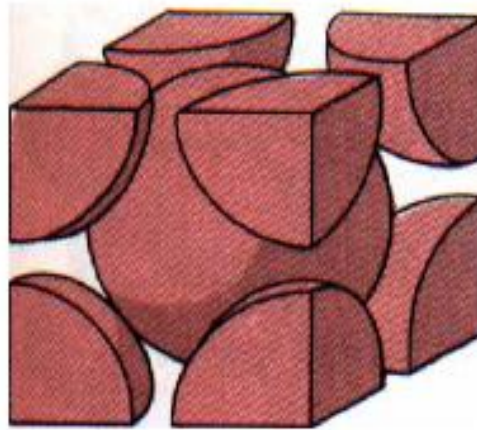
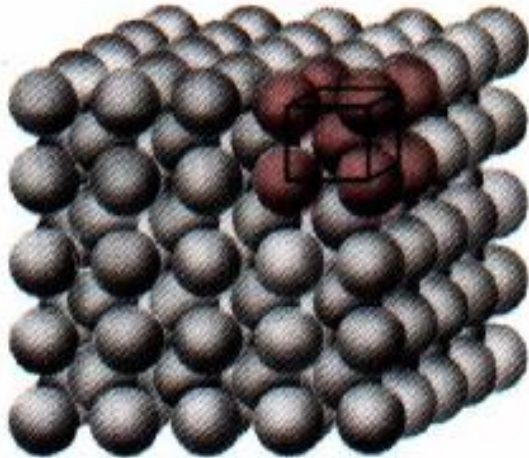


**CÚBICO DE FACE  
CENTRADAS (Fe e Al)**





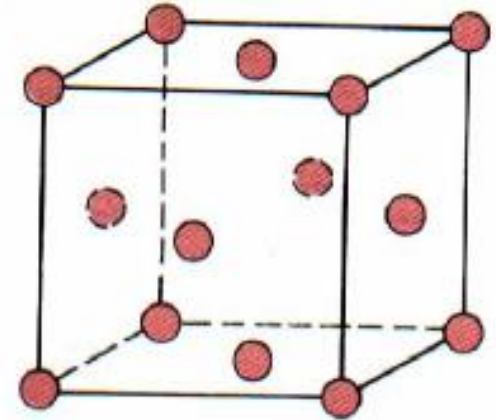
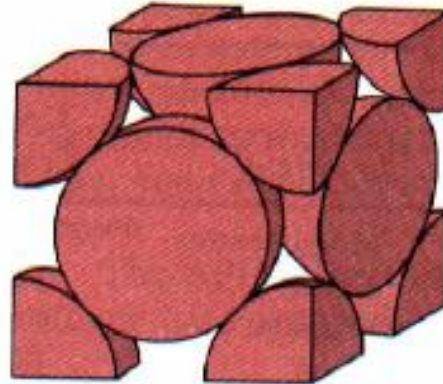
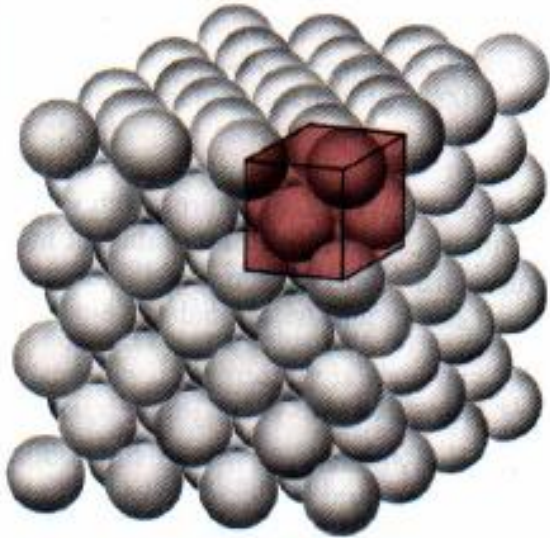
## ESTRUTURA CCC: A DENSIDADE ESTÁ RELACIONADA À ESTRUTURA



- A relação entre o raio atômico,  $R$ , e a aresta do cubo,  $a$ , é dada por: 
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$
- O número de átomos por célula unitária é igual a 2.
- O número de coordenação é igual a 8.
- Exemplo de metais CCC: Fe- $\alpha$ , cromo, tungstênio, molibdênio.

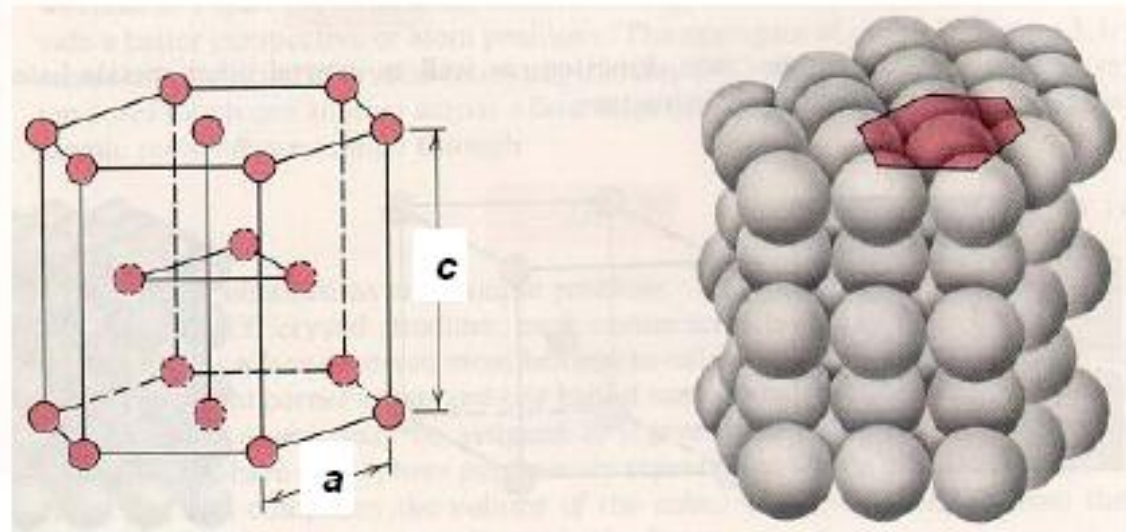


## ESTRUTURA CFC: MAIS DENSO QUE O CCC



- A relação entre o raio atômico,  $R$ , e a aresta do cubo,  $a$ , é dada por:  $a = 2R\sqrt{2}$ .
- O número de átomos por célula unitária é igual a 4.
- O **número de coordenação** é igual a 12.
- Exemplo de metais CFC: cobre, alumínio, ouro, chumbo.

## ESTRUTURA HC: MAIS DENSO QUE O CCC



- $c/a = 1,633$  (ideal).
- O número de átomos por célula unitária é igual a 6.
- O **número de coordenação** é igual a 12.
- Exemplo de metais HC: cádmio, cobalto, zinco.



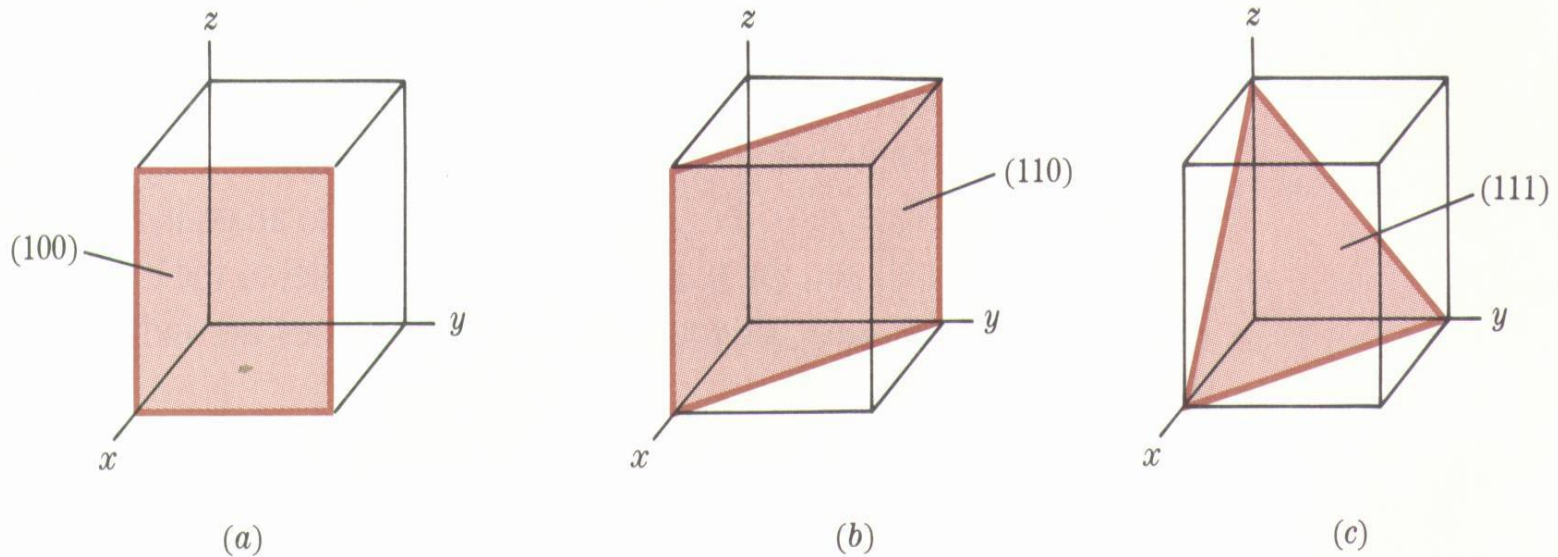
**TABLE 3-2** ■ *Crystal structure characteristics of some metals*

Structure	$a_0$ versus $r$	Atoms per Cell	Coordination Number	Packing Factor	Examples
Simple cubic (SC)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Polonium (Po), $\alpha$ -Mn
Body-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Zr, Cr
Face-centered cubic	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Au, Pt, Ag, Pb, Ni
Hexagonal close-packed	$a_0 = 2r$ $c_0 \approx 1.633a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

## PLANOS E DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

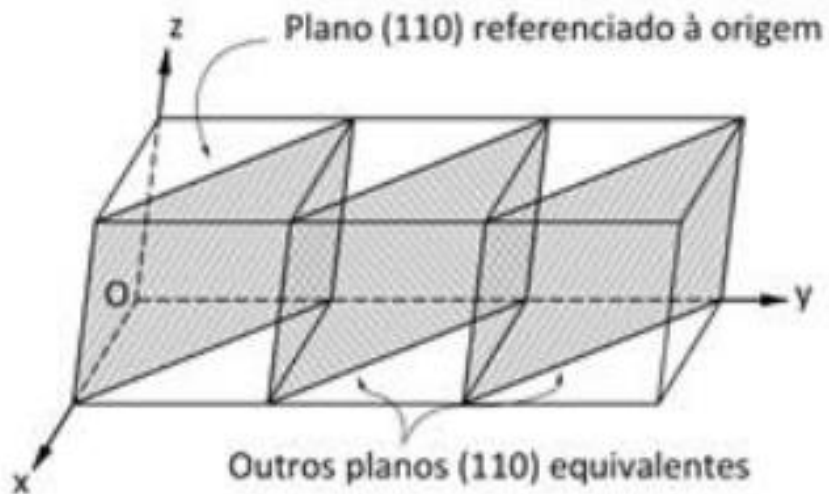
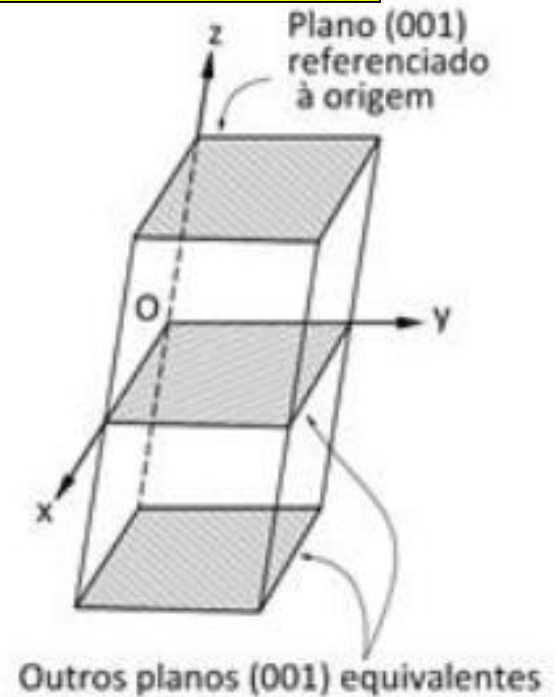
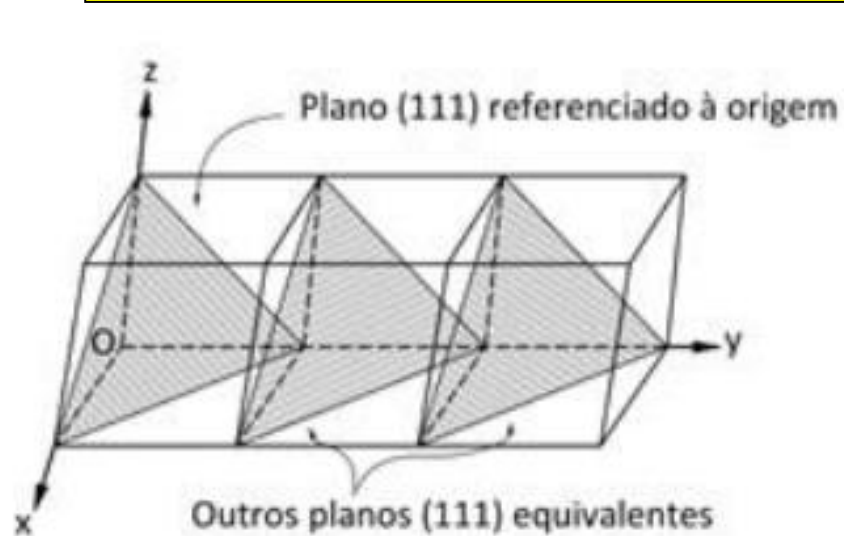
- Os materiais **cristalinos** são formados por **planos atômicos** e são caracterizados como em **geometria**, por coordenadas;
- São utilizados os **índices de Miller (1839)** propostos pelo mineralogista William Hallowes Miller: **inverso das coordenadas do vetor direção, ou o inverso dos interceptos do plano cristalográfico;**
- Os planos atômicos são representados com os índices de Miller entre **parênteses**;
- Planos **equivalentes** são agrupados em **famílias** e são representados pelos índices de Miller entre **chaves**. Ex: família do plano **(111)** é **{111}**;
- **Direções cristalográficas** são representadas por **colchetes** e as **famílias** por **colchetes angulados**. Exemplo: a **direção [111]**, família **<111>**. A **direção é perpendicular ao plano** ao qual está associada.

# PLANOS CRISTALOGRÁFICOS-ÍNDICES DE MILLER



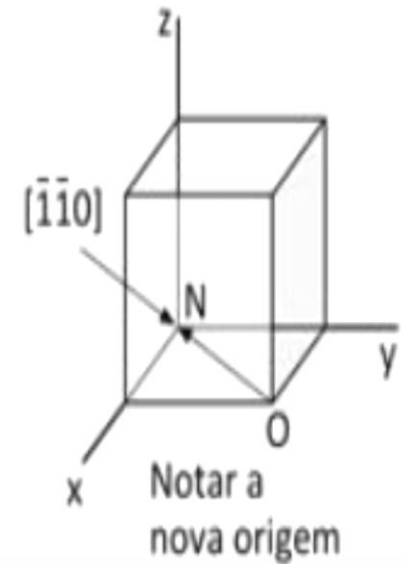
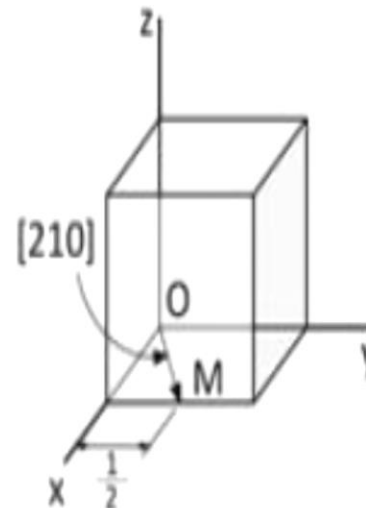
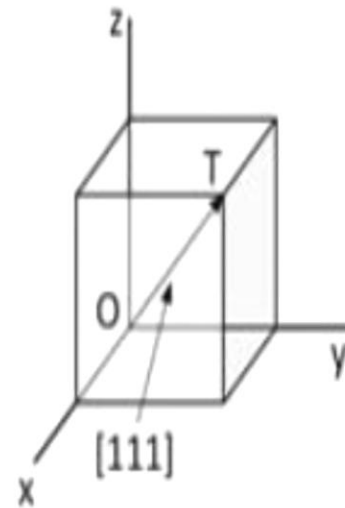
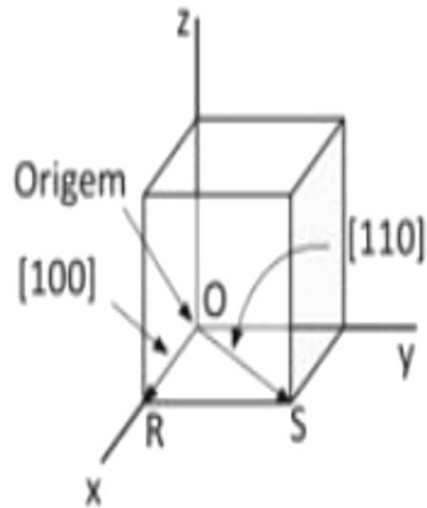
**FIGURE 3.13** Miller indices of some important cubic crystal planes: (a)  $(100)$ , (b)  $(110)$ , and (c)  $(111)$ .

# FAMÍLIA DE PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

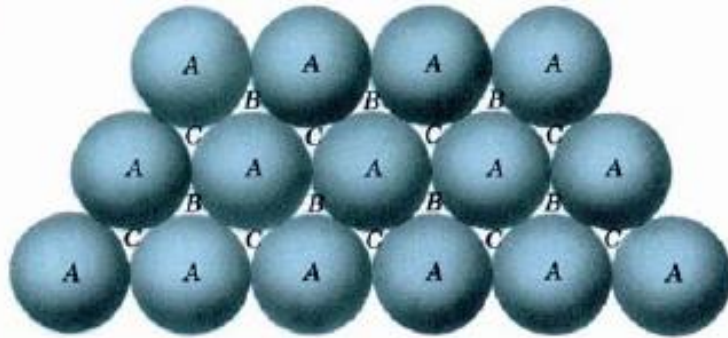


Nota: uma família de planos, como por exemplo  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}1\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e  $(111)$  é representada por  $\{111\}$ .

# DIREÇÕES CRISTALÓGRAFICAS-ÍNDICES DE MILLER



# FORMAÇÃO DA ESTRUTURA COMPACTA-HC



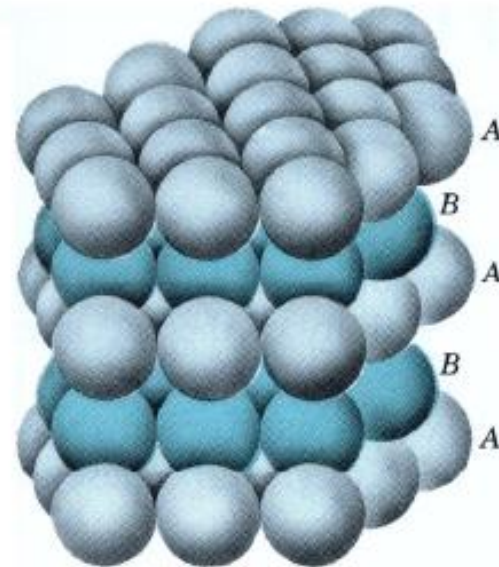
(a)

*Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.*



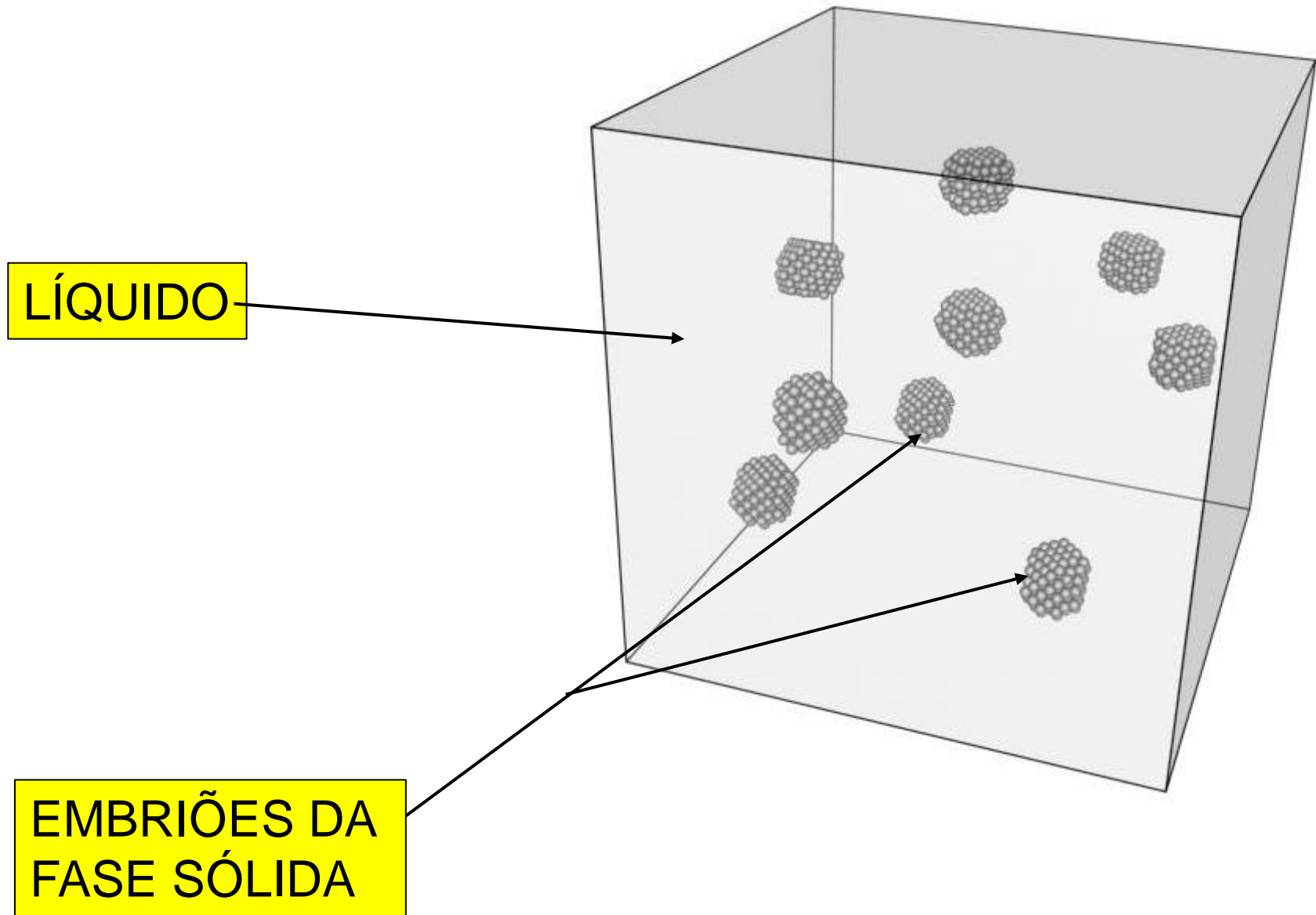
(b)

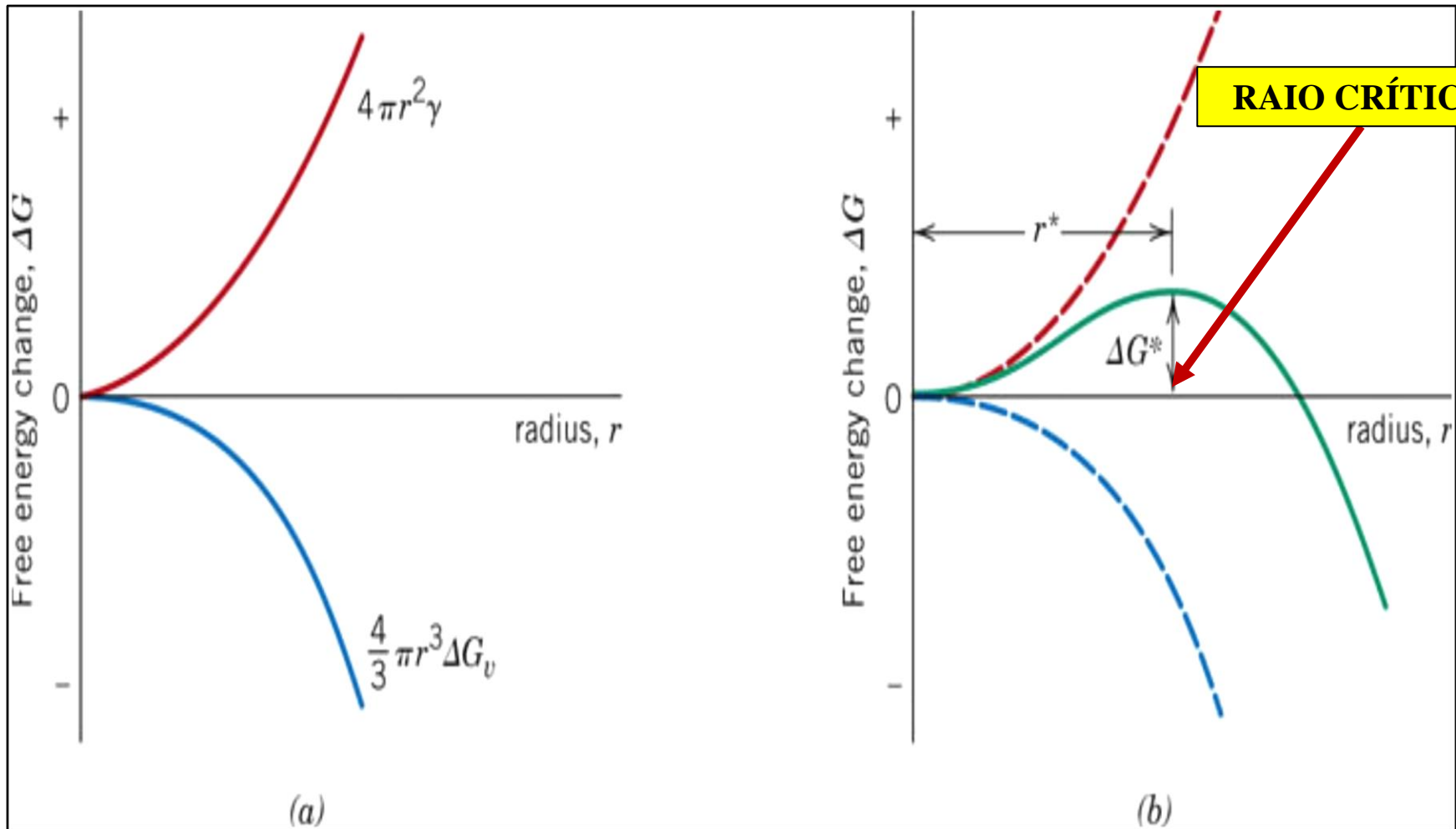
*Empilhamento de dois planos compactos.*



*Empilhamento de planos compactos formando uma estrutura HC.*

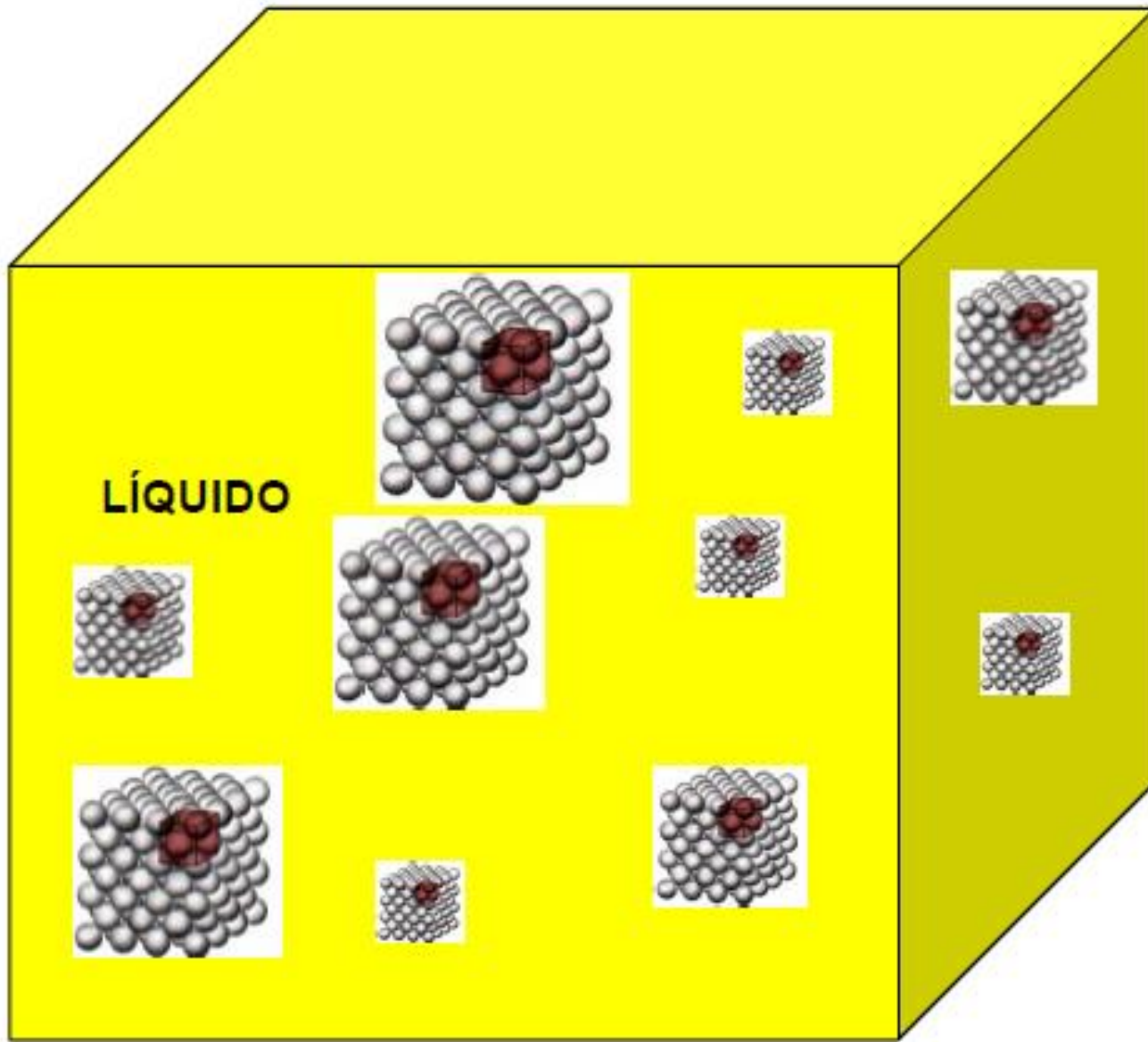
# Formação dos grãos cristalinos (Solidificação)





$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$





**LÍQUIDO**

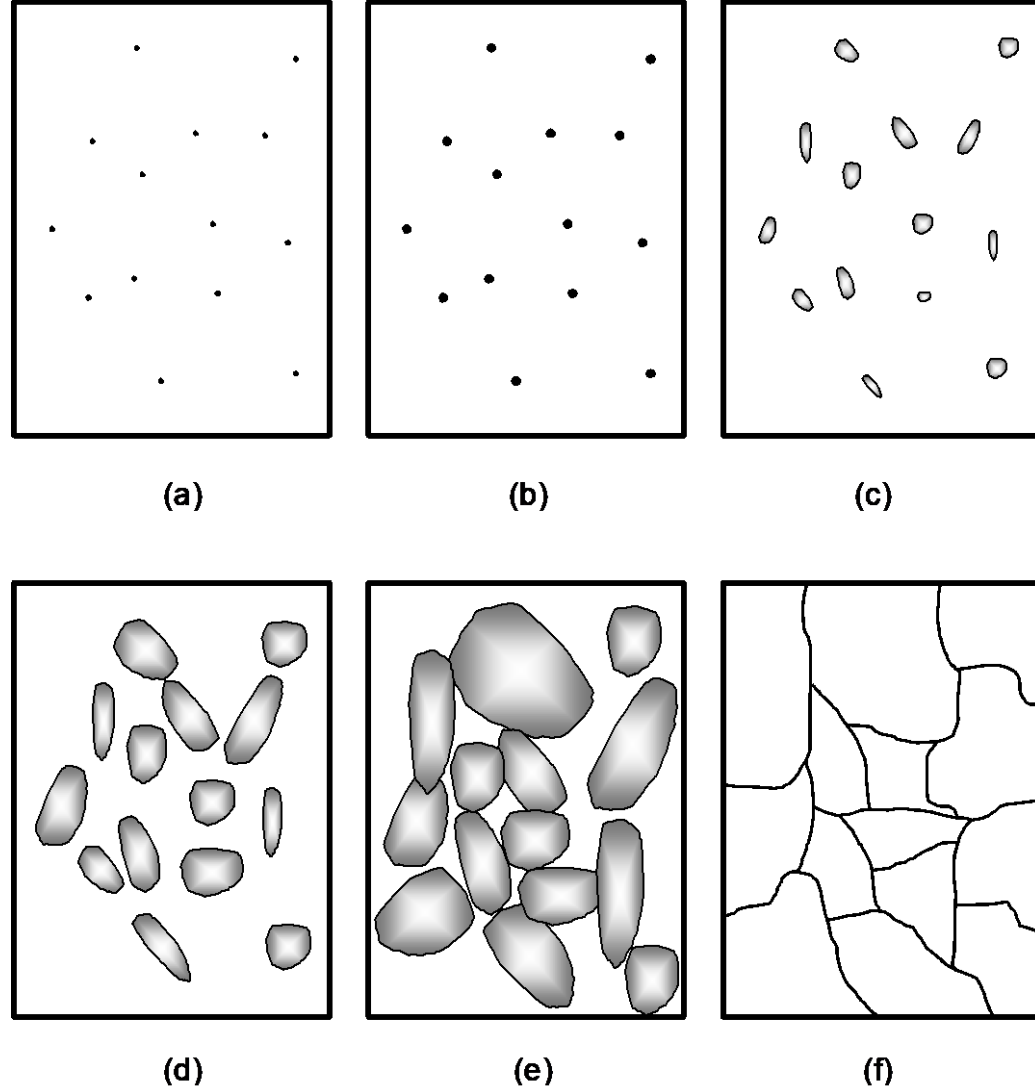


Figura 1) Formação de um material policristalino:

(a) Presença de embriões;

(b) Embriões transformam-se em núcleos;

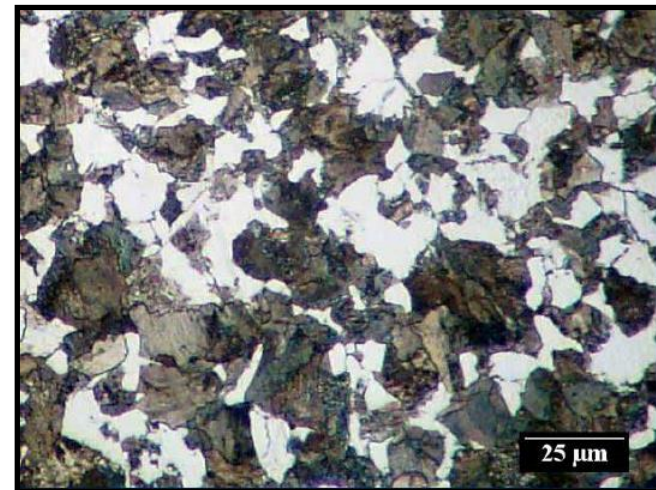
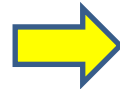
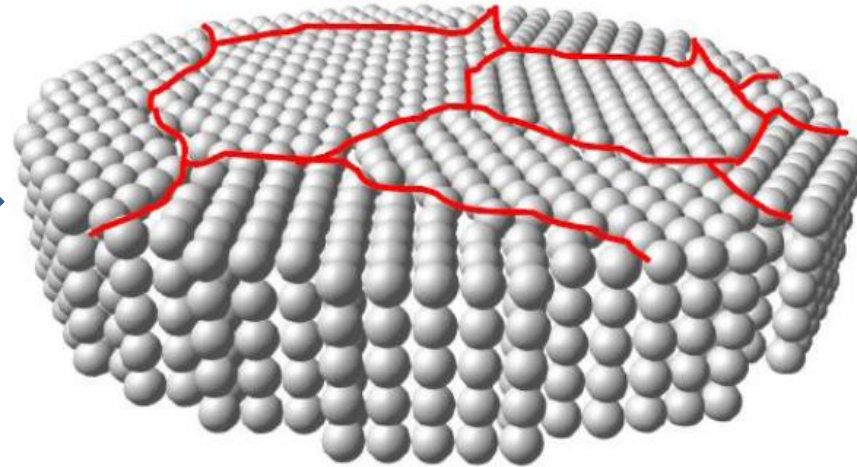
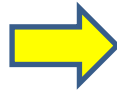
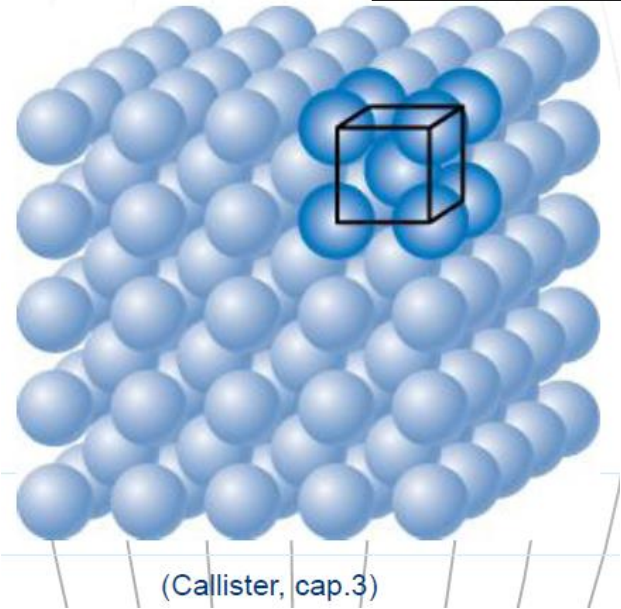
(c) Crescimento dos núcleos;

(d) Núcleos dão origem aos grãos cristalinos;

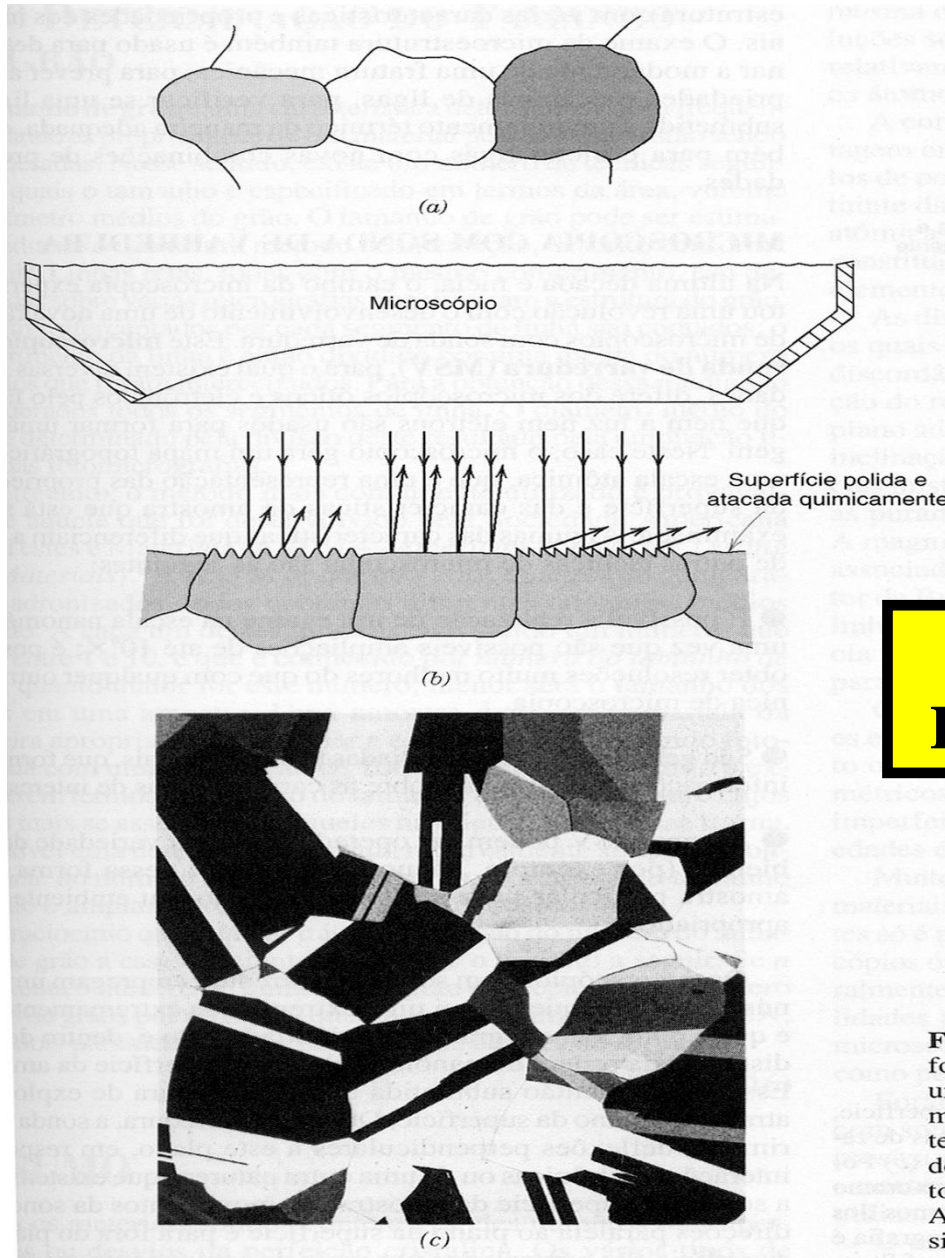
(e) Encontro dos grãos cristalinos com seus vizinhos e

(f) Contornos dos grãos cristalinos.

# FORMAÇÃO DOS GRÃOS- TG ESTÁ RELACIONADO ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS

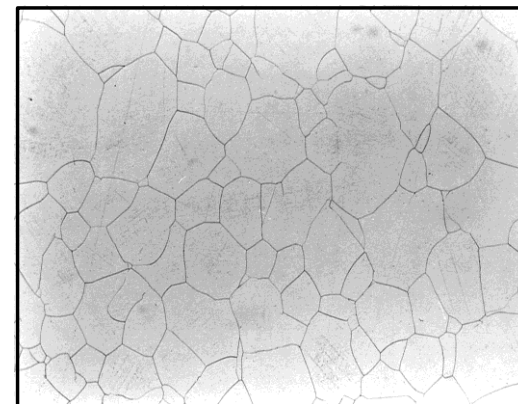
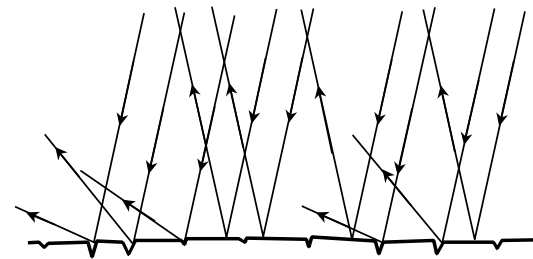
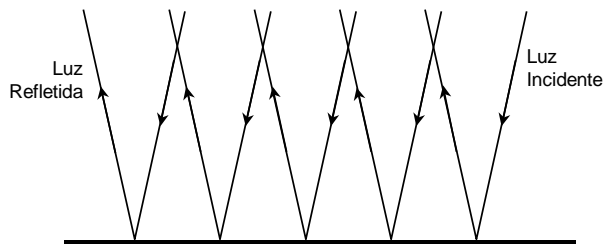
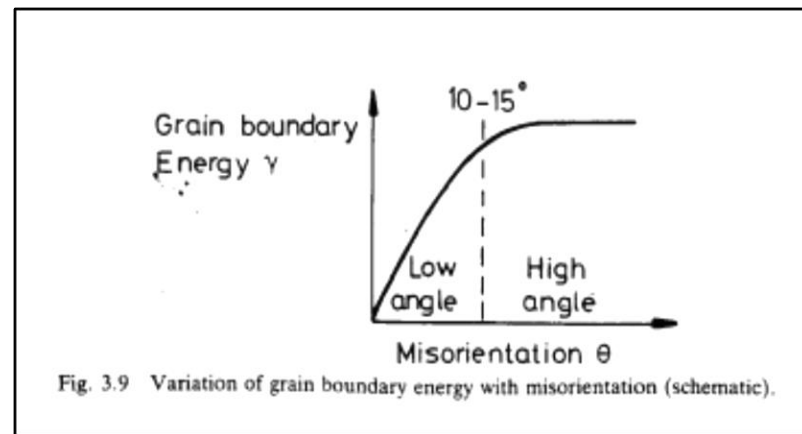
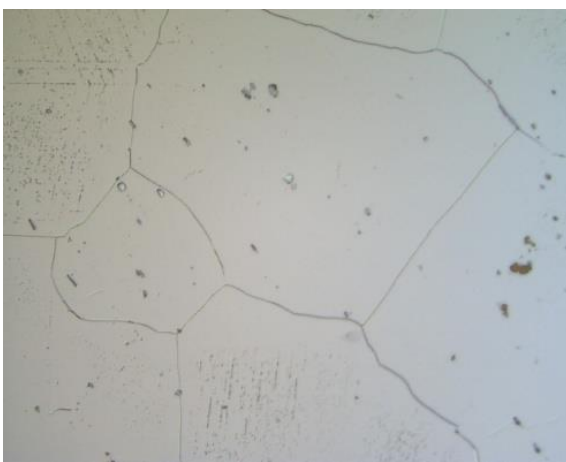
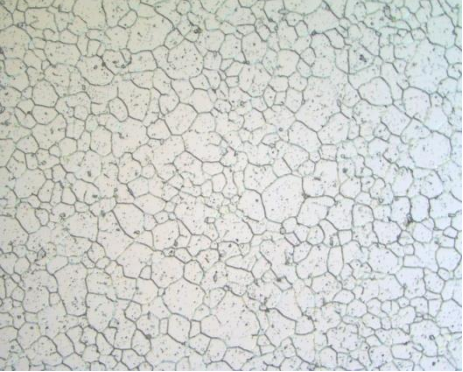


# PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

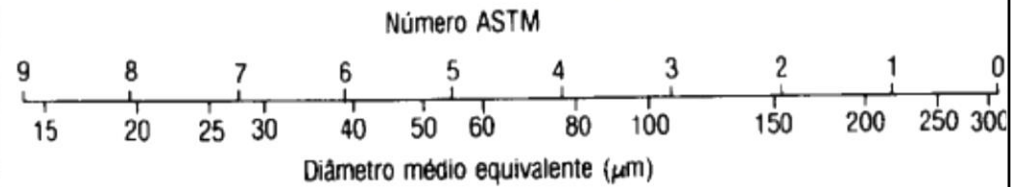
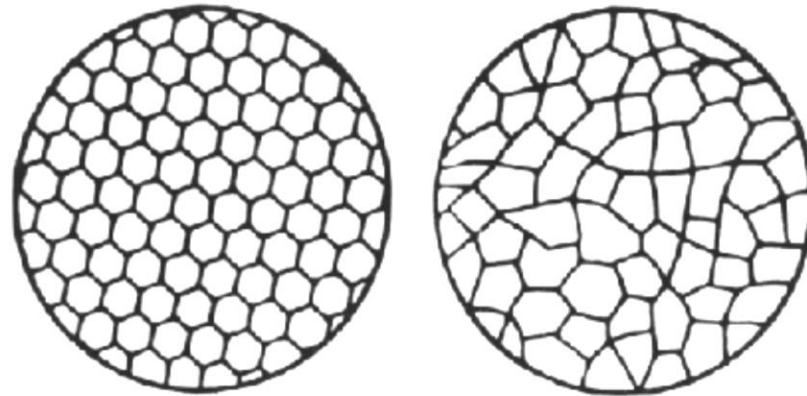
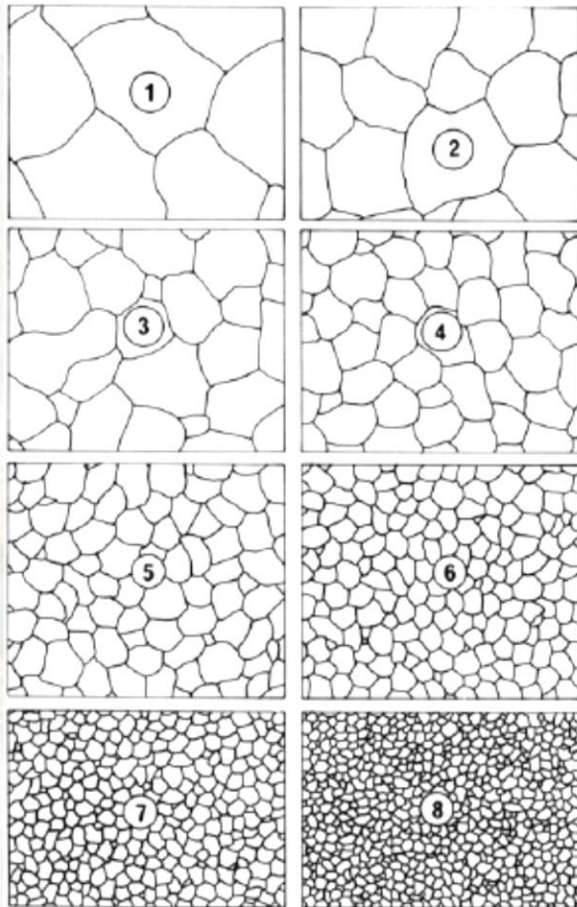


## LIXAMENTO, POLIMENTO, ATAQUE

**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.)



# TAMANHO DE GRÃO ASTM

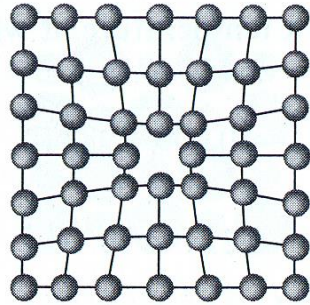


(ADAPTADO: PROF.  
CARAM -UNICAMP)

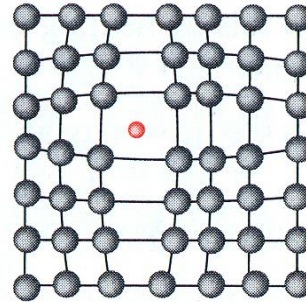
# IMPERFEIÇÕES EM SÓLIDOS

# IMPERFEIÇÕES EM SÓLIDOS CRISTALINOS

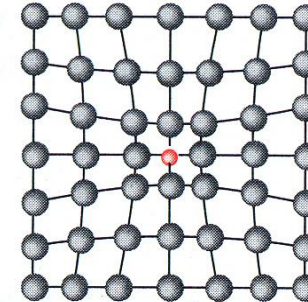
## DEFEITOS PUNTUAIS



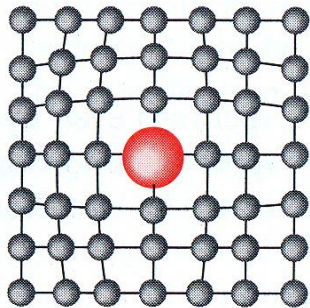
(a)



(b)

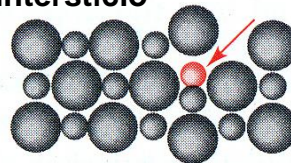


(c)



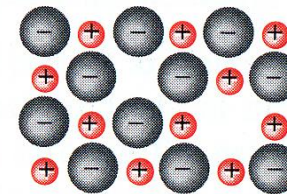
(d)

Movimento de um  
cátion numa posição  
normal para um  
interstício



(e)

Lacuna de cátion e  
lacuna de ânion



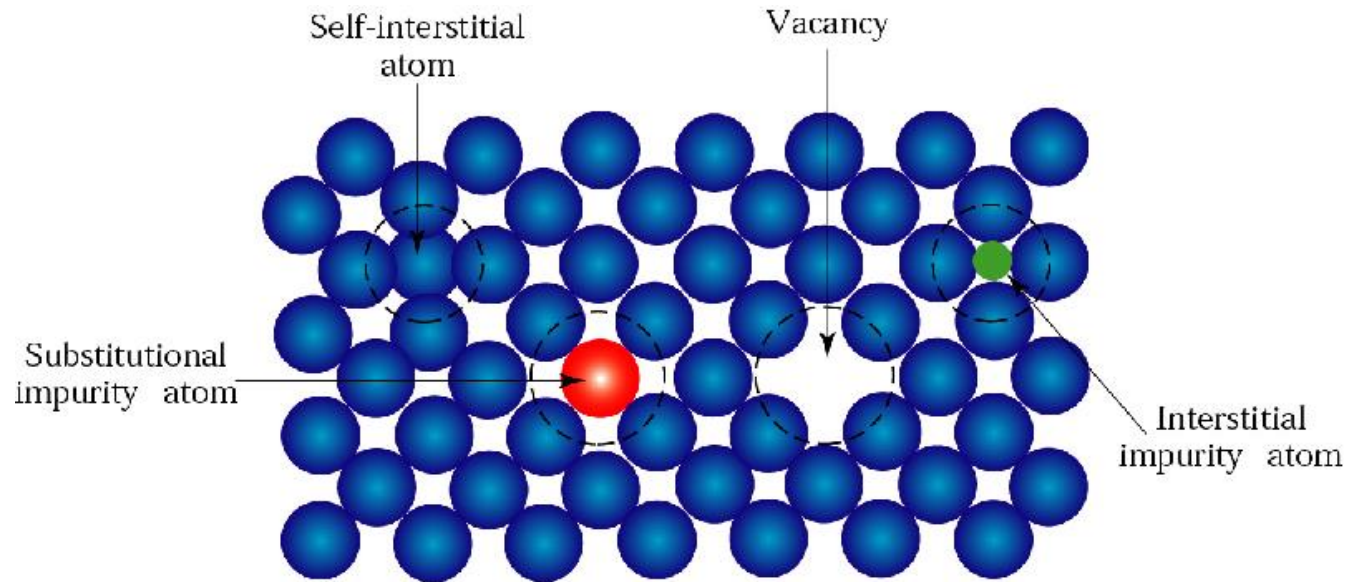
(f)

## 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 Pontuais



- O número de vacâncias aumenta exponencialmente com a temperatura

$$N_v = N \exp(-Q_v/KT)$$

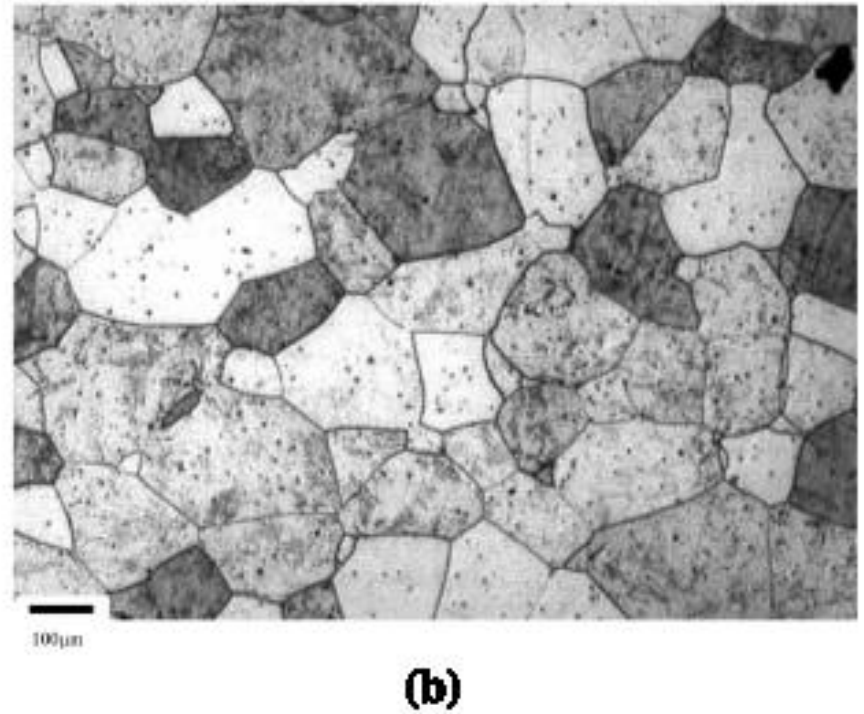
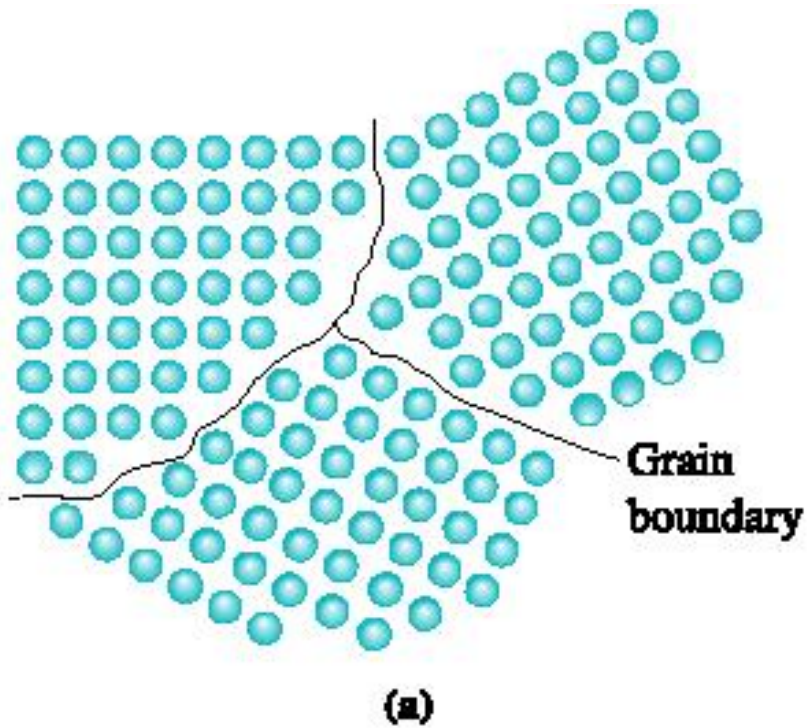
$N_v$  = número de vacâncias

$N$  = número total de sítios atômicos

$Q_v$  = energia requerida para formação de vacâncias

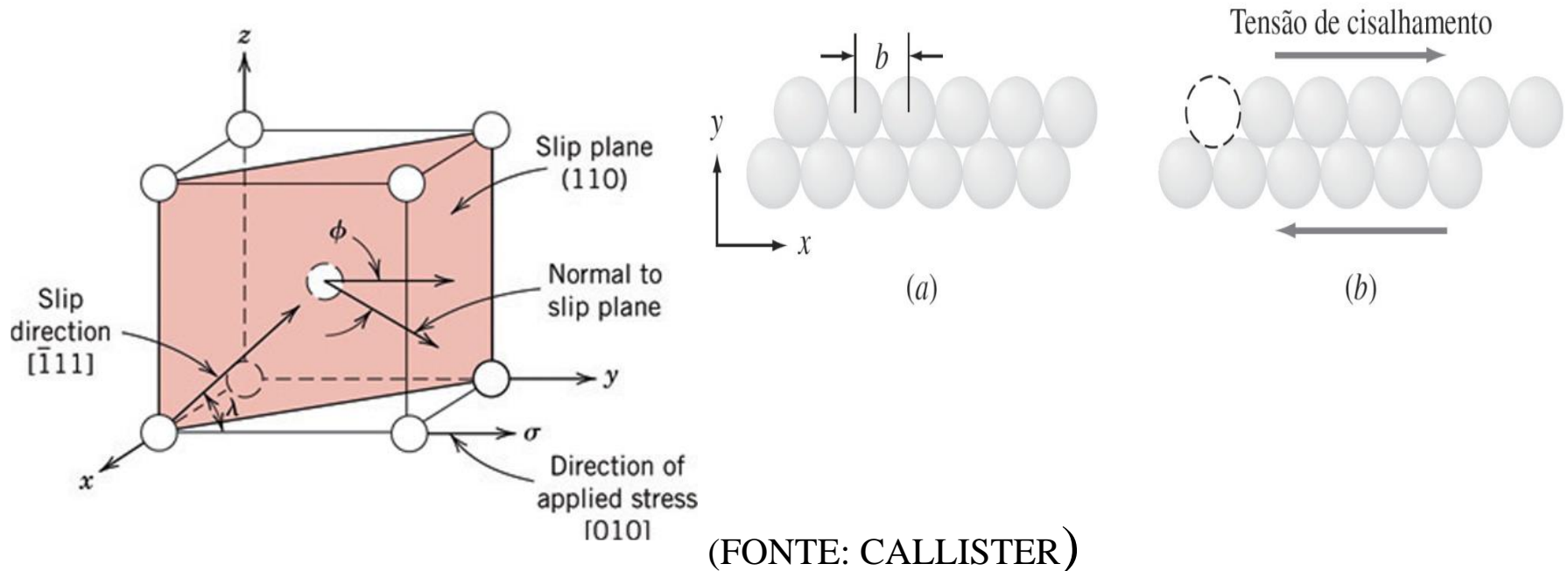
$K$  = constante de Boltzmann =  $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/at.K}$  ou  $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/at.K}$

# Defeitos de Superfície



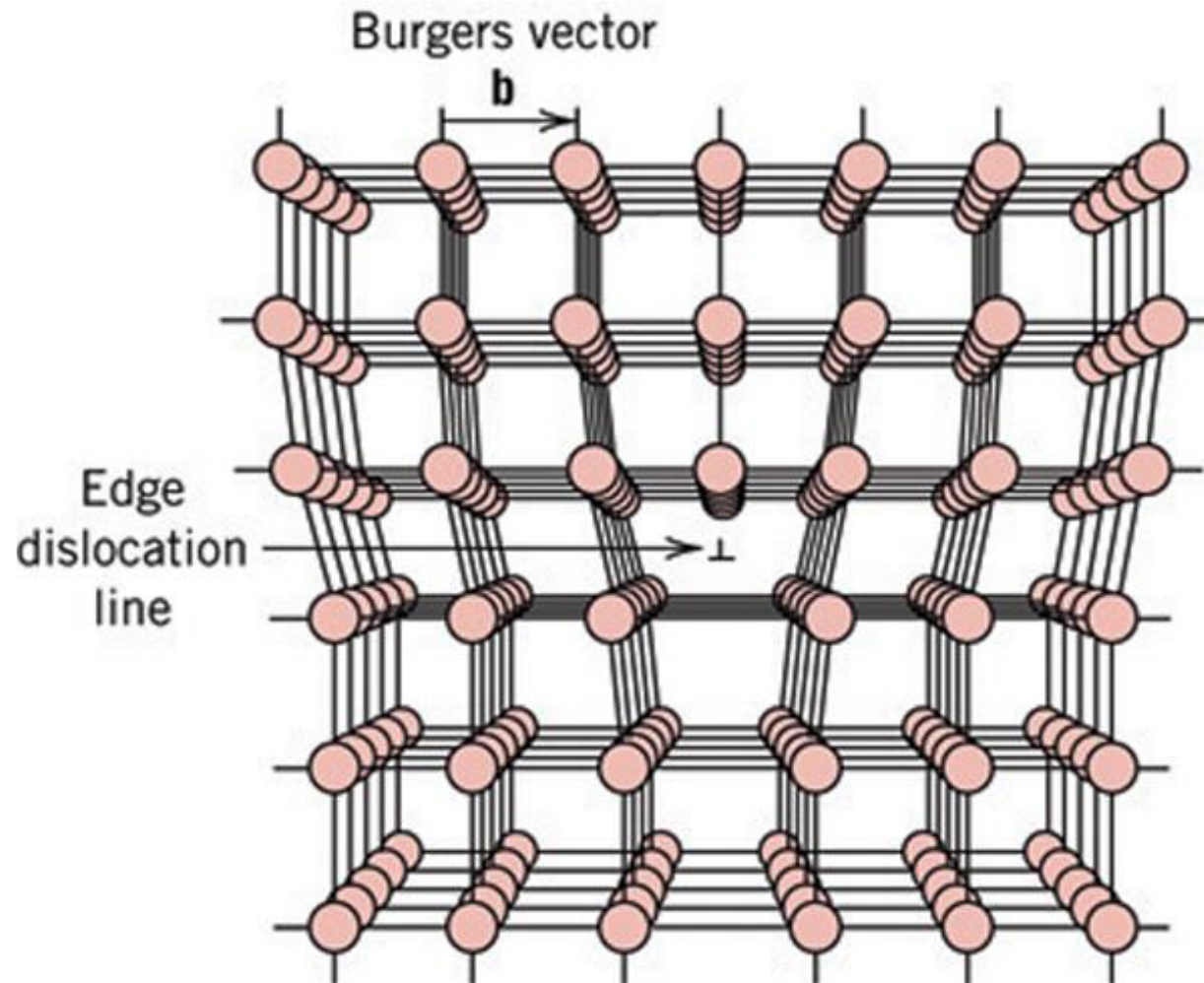
# DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DOS METAIS – TEORIA DAS DISCORDÂNCIAS HISTÓRICO

**PENSAMENTO NATURAL: DEFORMAÇÃO PLÁSTICA EM MONOCRISTAIS PERFEITOS OCORRE POR DESLIZAMENTO DE PLANOS ATÔMICOS E NOS PLANOS MAIS COMPACTOS.**

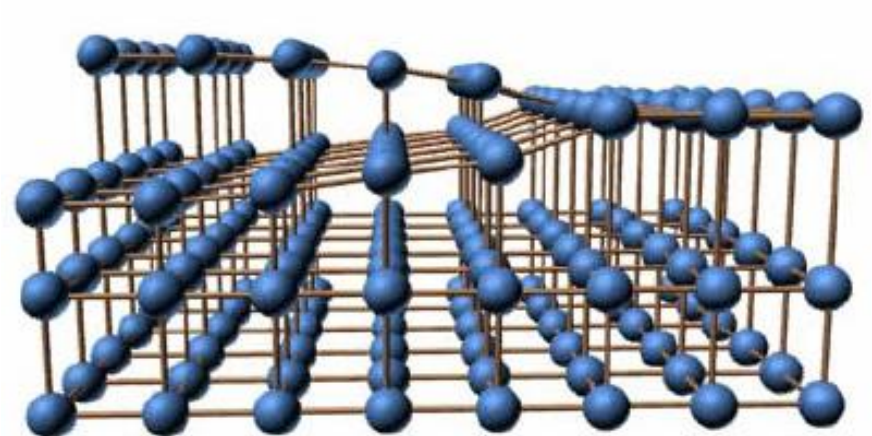
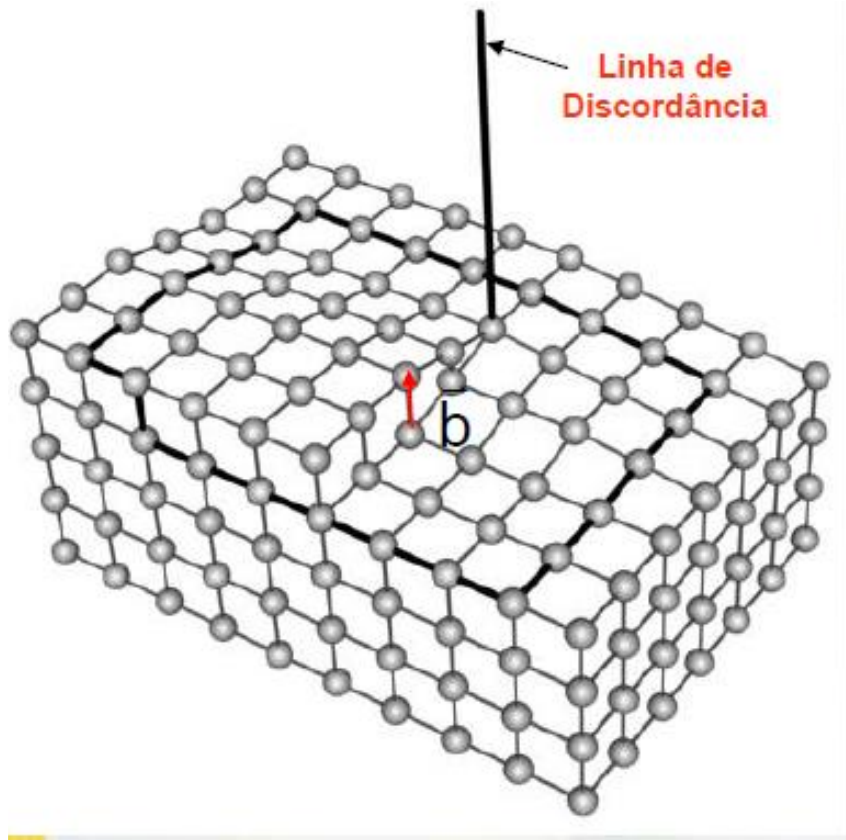


**1930: Mg -valor teórico de 8.600 MPa-ensaio de tração: 0,70 MPa -  
Orowan, Taylor e Polanyi: Teoria das Discordâncias (1934)**

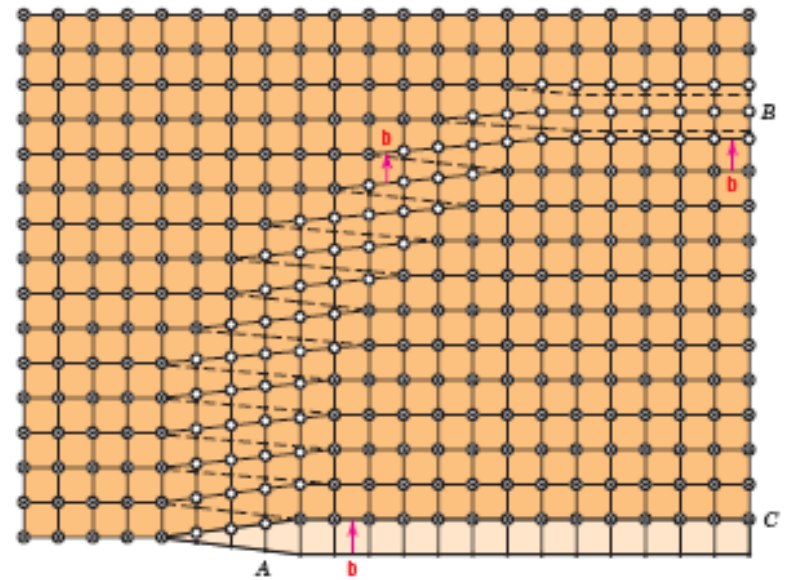
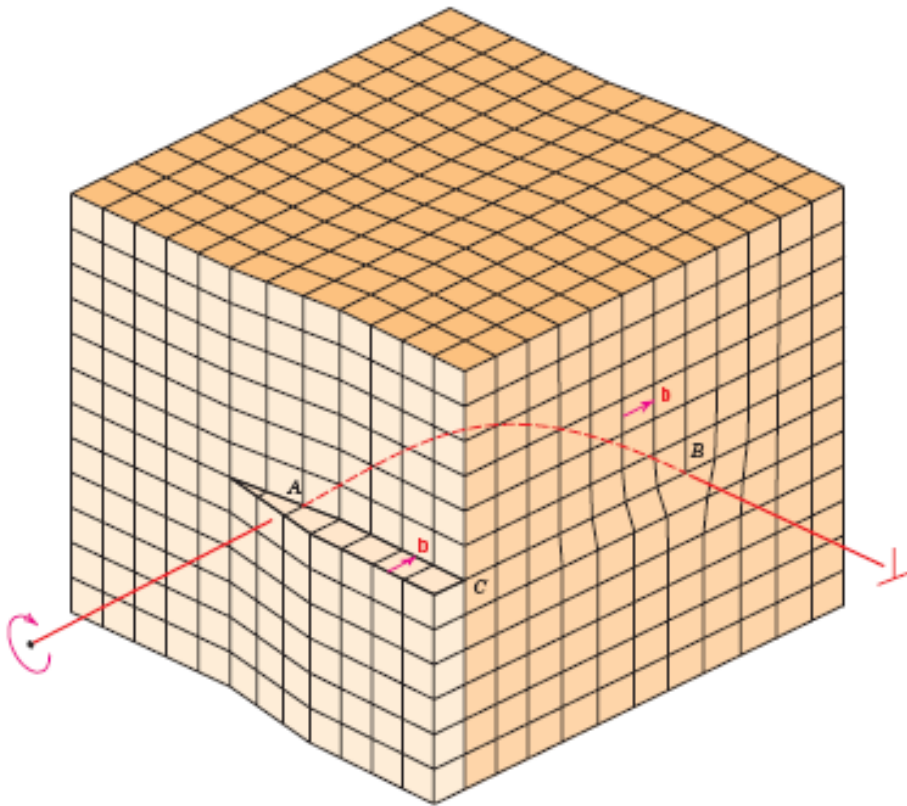
# DISCORDÂNCIA EM CUNHA



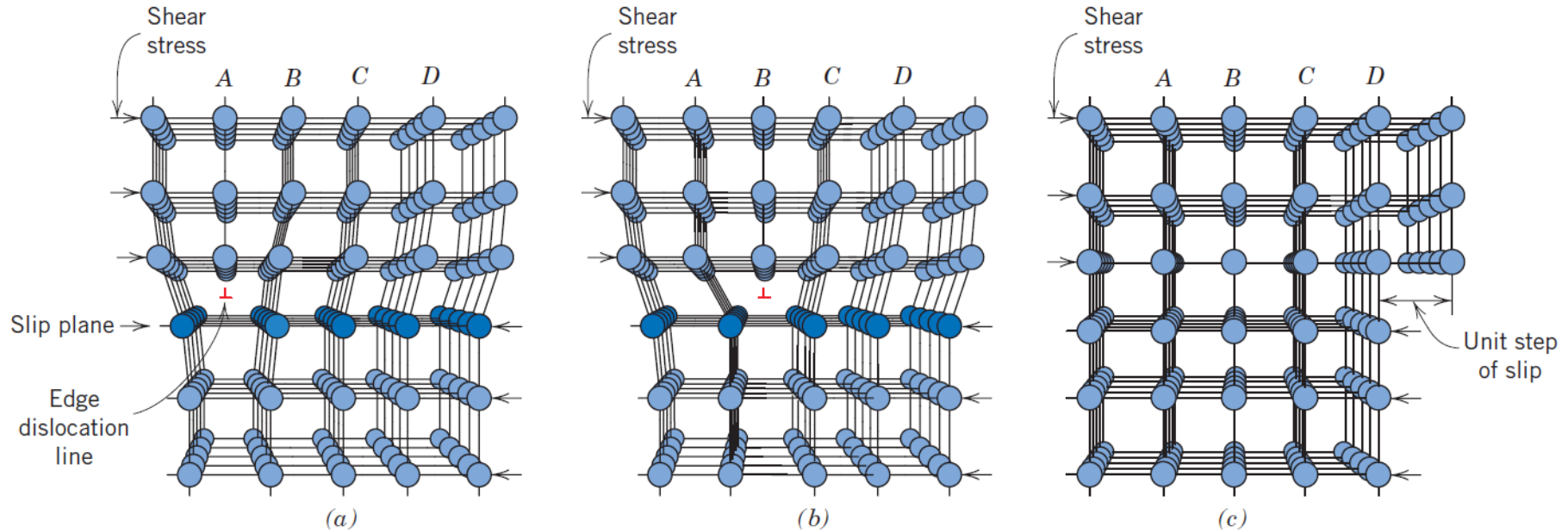
# DISCORDÂNCIA EM HÉLICE



# DISCORDÂNCIA MISTA



# MOVIMENTAÇÃO DAS DISCORDÂNCIA



É APLICADA UMA TENSÃO DE CISALHAMENTO, FORÇANDO A PARTE SUPERIOR DOS PLANOS A, B, C E D. SE A TENSÃO FOR SUFICIENTE, AS LIGAÇÕES DA PARTE INFERIOR DO PLANO B SÃO ROMPIDAS E O PLANO A SE LIGA À ESTA PARTE. ISSO OCORRE SUCESSIVAMENTE ATÉ QUE O SEMI-PLANO AFLORA NA SUPERFÍCIE COM A LARGURA DE UMA DISTÂNCIA ATÔMICA.

## **SISTEMAS DE ESCORREGAMENTO**

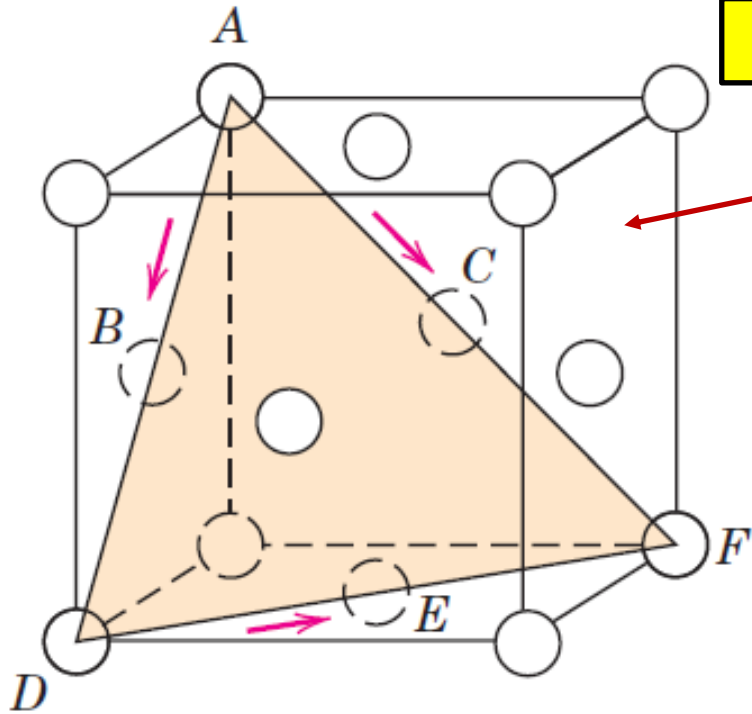
**AS DISCORDÂNCIAS DESLOCAM-SE COM MAIS FACILIDADE EM PLANOS E DIREÇÕES ESPECÍFICAS. ESTE CONJUNTO DE PLANO E DIREÇÃO DE DESLIZAMENTO É CHAMADO DE SISTEMA DE DESLIZAMENTO OU SISTEMA DE ESCORREGAMENTO (DISTORÇÃO ATÔMICA DA DISCORDÂNCIA É MÍNIMA).**

**NORMALMENTE, ESSES PLANOS SÃO OS MAIS COMPACTOS (MAIOR DENSIDADE PLANAR) DA ESTRUTURA CRISTALINA E A DIREÇÃO É AQUELA QUE APRESENTA MAIOR DENSIDADE LINEAR.**

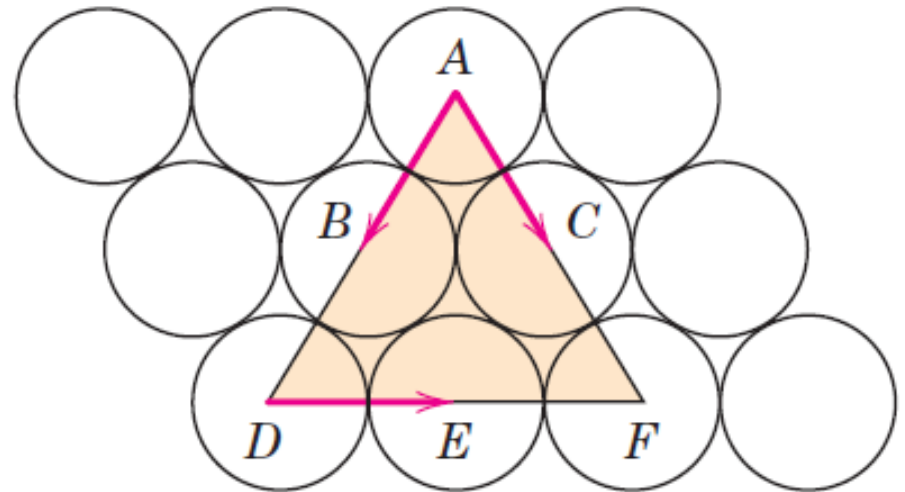


# SISTEMAS DE ESCORREGAMENTO

## PLANO MAIS COMPACTO DA CFC



(a)



(b)

ESTRUTURA CFC – SISTEMA DE DESLIZAMENTO:  $\{111\}$   
 $\langle 110 \rangle$ . QUATRO PLANOS  $\{111\}$  E 3 DIREÇÕES  $\langle 110 \rangle$  - 12  
SISTEMAS DE DESLIZAMENTO.

# **DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO**

# HISTÓRICO

- **Robert Boyle (1627-1691)** foi o primeiro a reportar que um sólido (zinco) penetrou em uma moeda de cobre e formou um **material dourado (latão = liga cobre-zinco)**;
- **Iniciou seus estudos em física e matemática porém, logo mudou para medicina. Em 1855 derivou a lei que leva seu nome.**



**Fick, Adolf Eugen**

Kassel, Germany  
**03.09.1829**

Blankenberghe, Belgium  
**21.08.1901**

**Degrees:**

1851 doctorate

- O fenômeno da **difusão em sólidos** foi **formalmente** comunicado em **1896** por **Sir Roberts-Austen (Austenita)**, estudando a difusão do **ouro em chumbo**. Ele determinou o **coeficiente de difusão do Au no Pb** e a difusividade do ouro em função do inverso da temperatura.

# CONCEITO DE DIFUSÃO

**Callister:** Transporte de **massa** por **movimentação Atômica**.

**Força motriz:** **Gradiente de concentração**

Ocorre em **sólidos, líquidos e gases**.

**Exemplos:**

- **Gota de tinta** diluindo-se na **água (líquido)**;
- **Perfume** espalhando-se por uma sala (**gás**);

## **A difusão ocorre:**

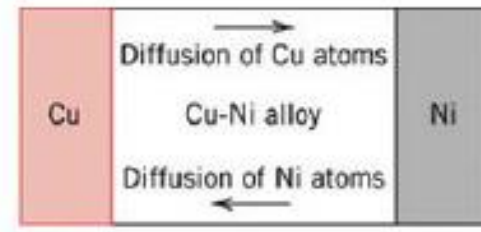
- **Metais:** movimento de **Átomos**;
- **Cerâmicas:** movimento de **Íons**;
- **Polímeros:** movimento de **Macromoléculas**.

# PAR DE DIFUSÃO

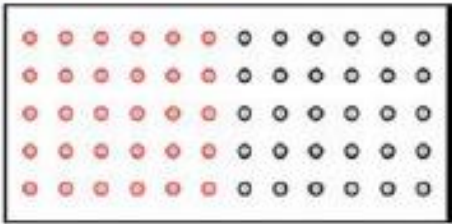
DEPOIS DE ALGUM TEMPO EM ALTA TEMPERATURA



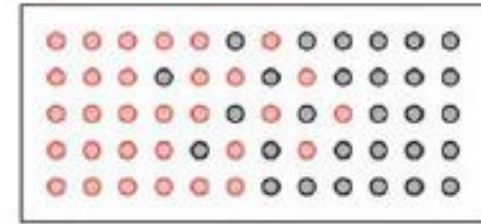
(a)



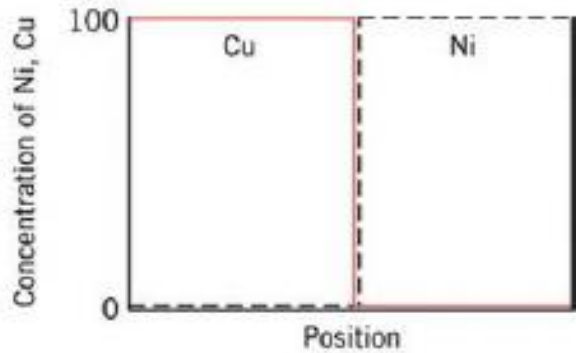
(a)



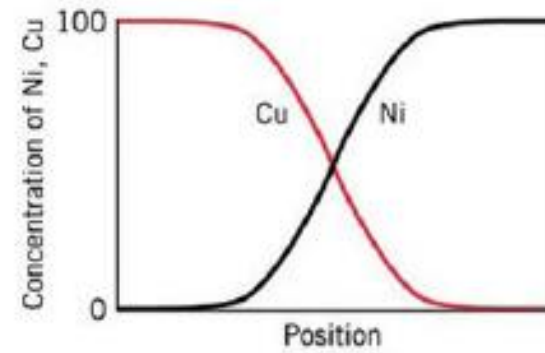
(b)



(b)



(c)



(c)

(Adaptado de: Callister – cap.5)

# MECANISMOS DE DIFUSÃO

**Difusão: deslocamento de átomos entre posições do reticulado cristalino.**

**Condições necessárias:**

- **Existência de um espaço livre adjacente;**
- **Energia suficiente para quebrar as ligações químicas e provocar uma deformação na rede cristalina.**



# MECANISMOS DE DIFUSÃO

## DIFUSÃO EM UM CRISTAL PERFEITO

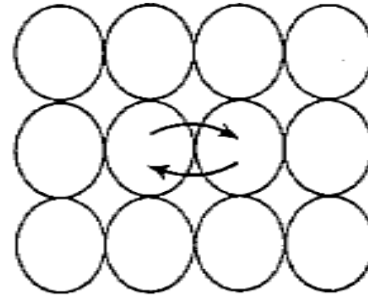


Fig. 10.8 Direct interchange diffusion mechanism.

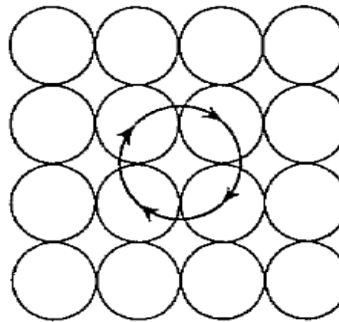


Fig. 10.9 Zener ring mechanism for diffusion.

**(Reed-Hill)**

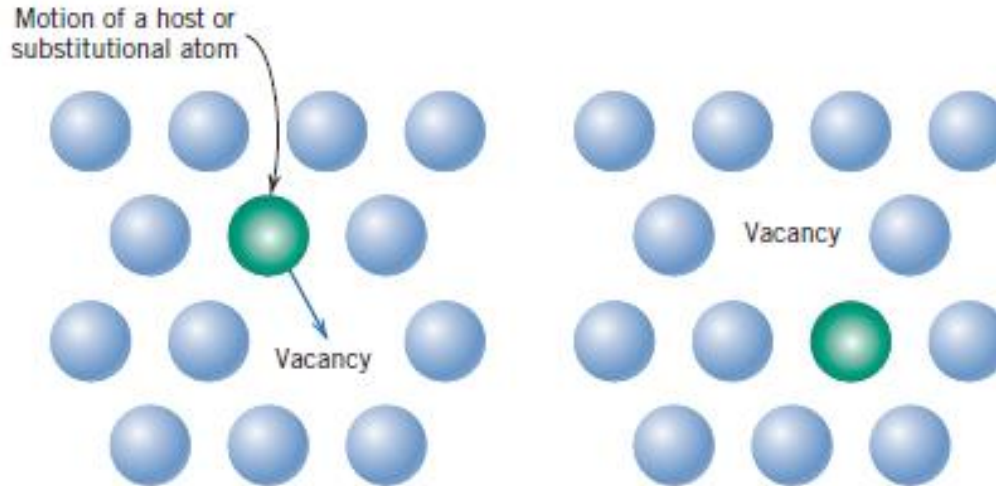
# MECANISMOS DE DIFUSÃO

## ANEL DE ZENER

- Mecanismo **mais aceito** que a **troca direta**. Provoca **menor deformação** na rede, menor energia;
- Ocorre em **soluções sólidas substitucionais**;
- **Vibrações** térmicas **suficientes** para que **alguns átomos** efetuem um **salto simultâneo e síncrono, em anel**;
- Mecanismo **preferencial** em estruturas **CCC**, pois **são menos compactas** que **CFC** ou **HC** e a **deformação é menor**.

# MECANISMOS DE DIFUSÃO

## DIFUSÃO POR LACUNAS OU VACÂNCIAS



- **Átomos trocam** de posições com **vacâncias** existentes na **rede cristalina**;
- A movimentação é função do **número de vacâncias**;
- O **número de vacâncias aumenta exponencialmente com a temperatura**;
- O **deslocamento** dos átomos e vacâncias ocorrem em **sentidos opostos**;
- Na **autodifusão** o deslocamento é de **átomos do mesmo elemento**;
- Na **interdifusão** o deslocamento é de **átomos de elementos diferentes**.

# MECANISMOS DE DIFUSÃO

## DIFUSÃO INTERSTICIAL

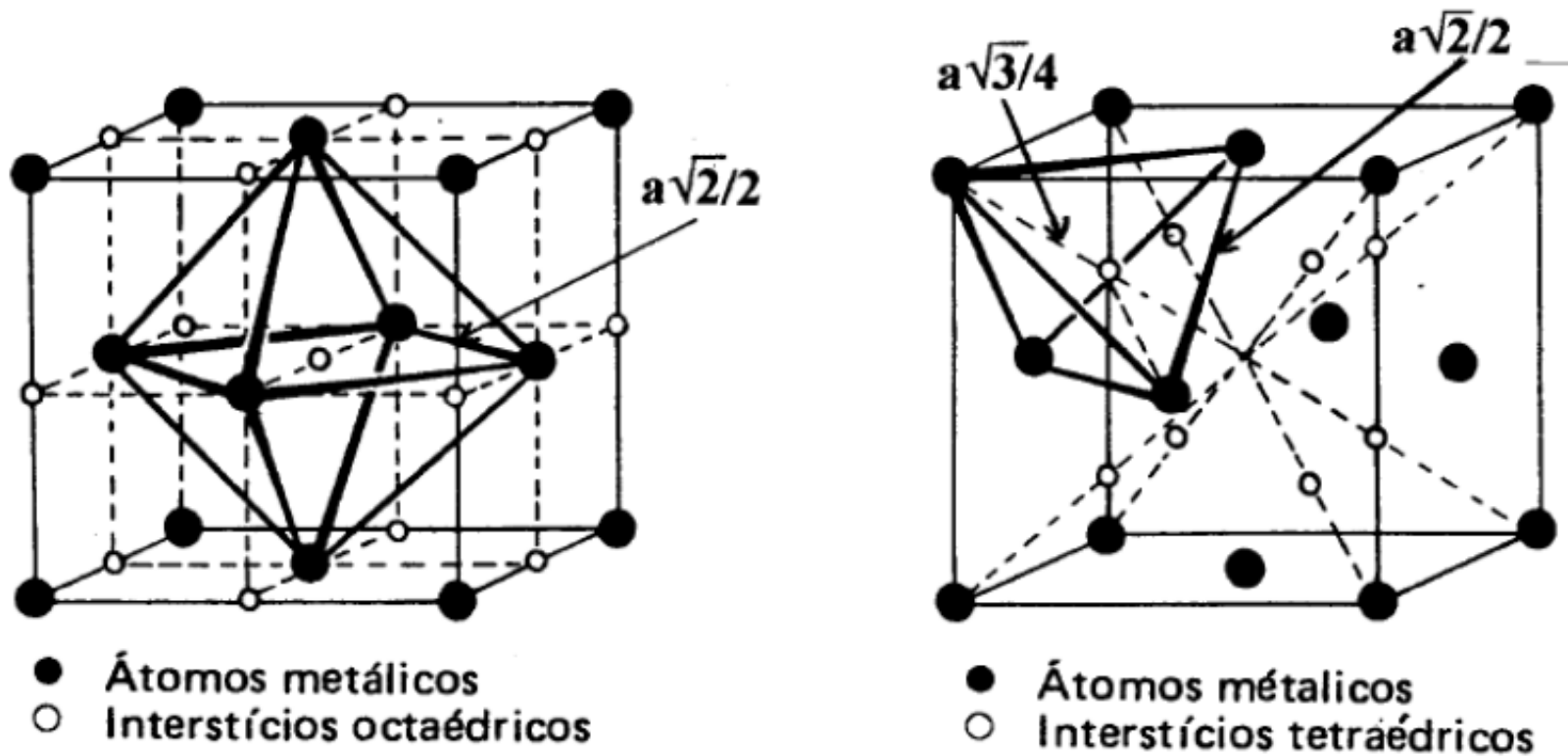
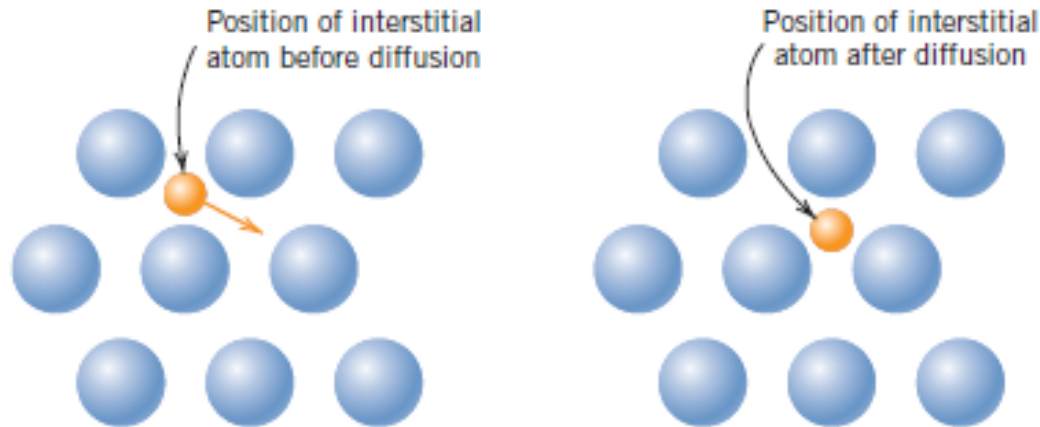


Figura 2.29 Posições intersticiais em uma célula unitária CFC, segundo C. Barret e T. B. Massalski (1993) [Padilha, 2000].

# MECANISMOS DE DIFUSÃO

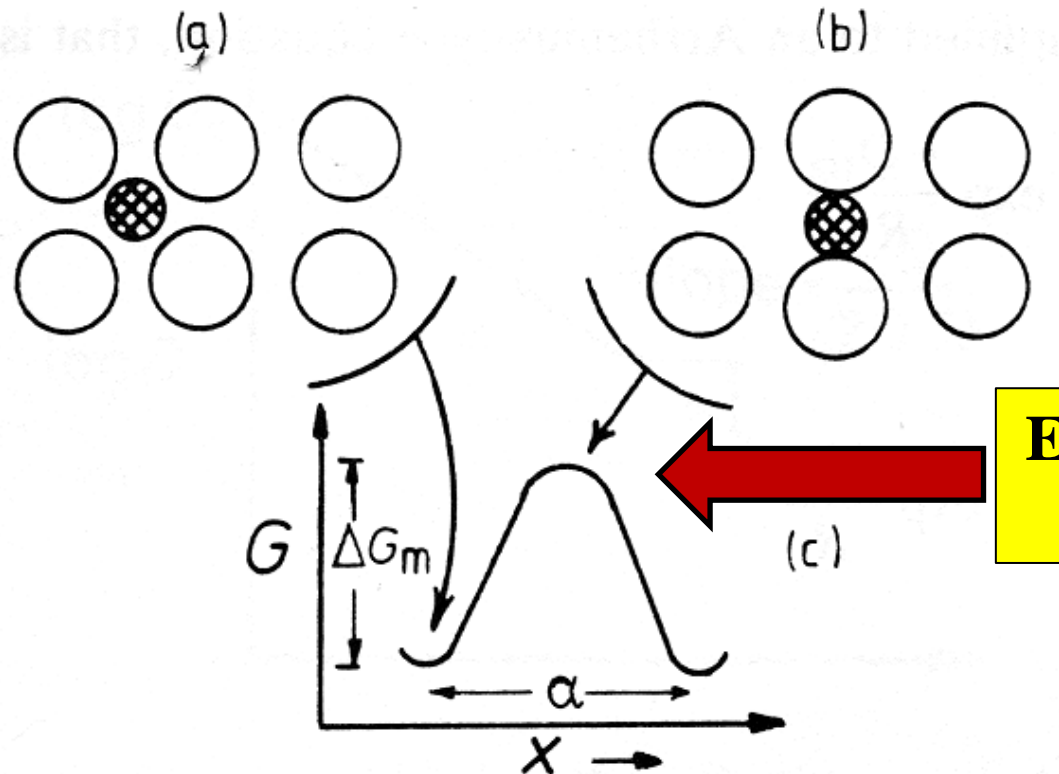
## DIFUSÃO INTERSTICIAL



- Átomos **migram** para **interstícios** adjacentes **não ocupados**;
- **Não há** necessidade de ocorrência de **vacâncias**;
- **Ocorre** especialmente em **metais e ligas**, com átomos de impureza cujo **raio atômico é pequeno** em relação ao **raio atômico dos átomos da matriz**. Ex: **carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, no aço**;
- A difusão **intersticial** é muito **mais rápida** que a **difusão por vacâncias**. Ex: **Ferrita a 500°C- carbono difunde 10<sup>9</sup> mais rápido** que a **autodifusão do Fe (vacâncias)**;
- **Especialmente**, no **aço e ferro (CCC)**, interstícios **preferenciais** são **octaédricos**.

# TERMODINÂMICA DA DIFUSÃO

- Átomos “vencem” as barreiras energéticas por meio de saltos para difundir;
- Depende da frequência de saltos, portanto, depende da energia de vibração da rede - Temperatura;
- Difusão é um processo termicamente ativado.



# CINÉTICA DA DIFUSÃO

## 1ª. LEI DE FICK

COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)

FLUXO DE ÁTOMOS (J)

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

GRADIENTE DE  
CONCENTRAÇÃO  $\frac{dC}{dX}$

1ª. LEI DE FICK!!!

# COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Relação do tipo Arrhenius

$$D = D_0 \exp(-Q_d / RT)$$

$D_0$  = constante ( $m^2/s$ )

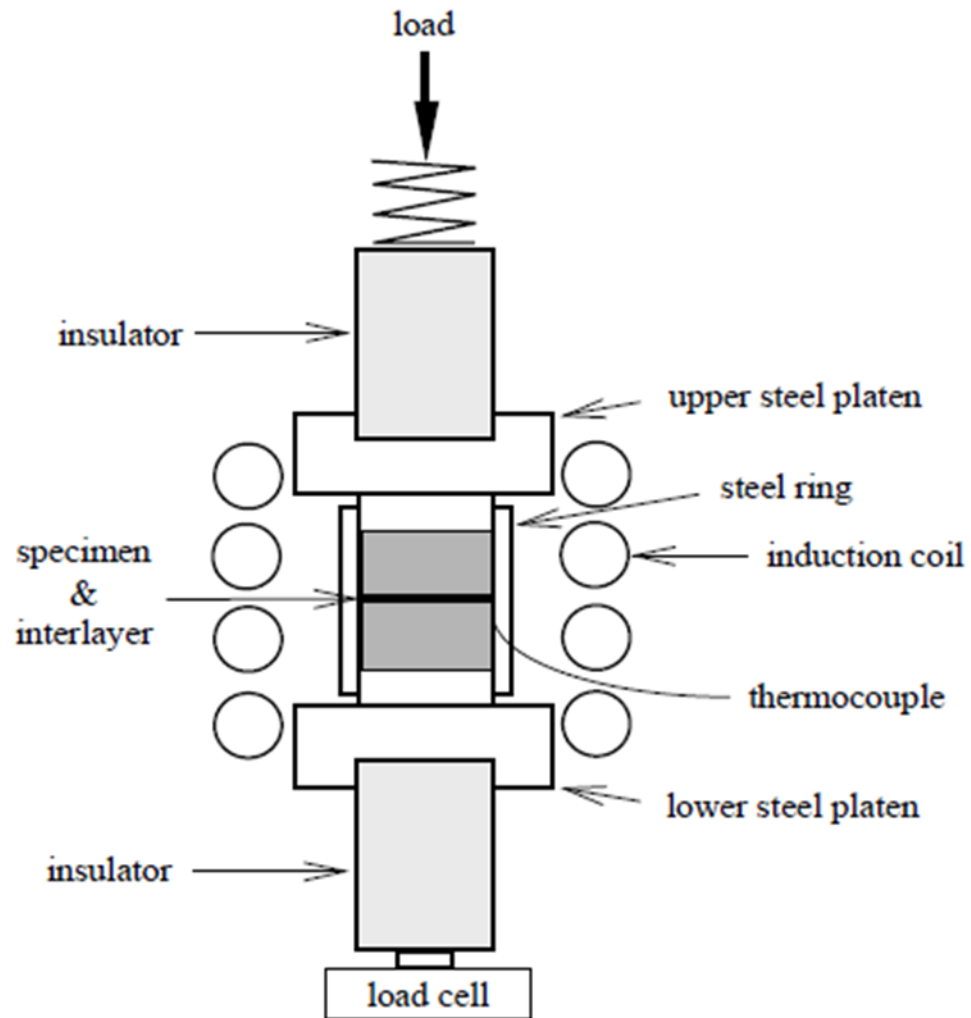
$Q_d$  = energia de ativação para difusão  
( $eV/\text{átomo}$ )

$R$  = Cons. do gás =  $8,62 \times 10^{-5} eV/\text{átomo}$

$T$  = temperatura absoluta (K)



# APLICAÇÃO : SOLDAGEM POR DIFUSÃO

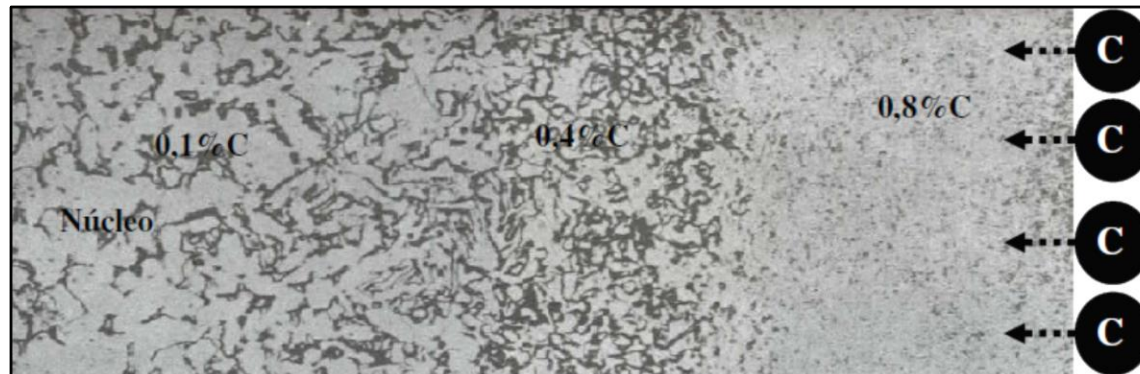


# APLICAÇÃO : TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOQUÍMICOS

## TRATAMENTOS TÉRMICOS: TRANSFORMAÇÕES DE FASES

## TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS: CEMENTAÇÃO E NITRETAÇÃO

### CEMENTAÇÃO



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

$C_s$ : concentração na superfície do gás que difundiu-se ao interior;

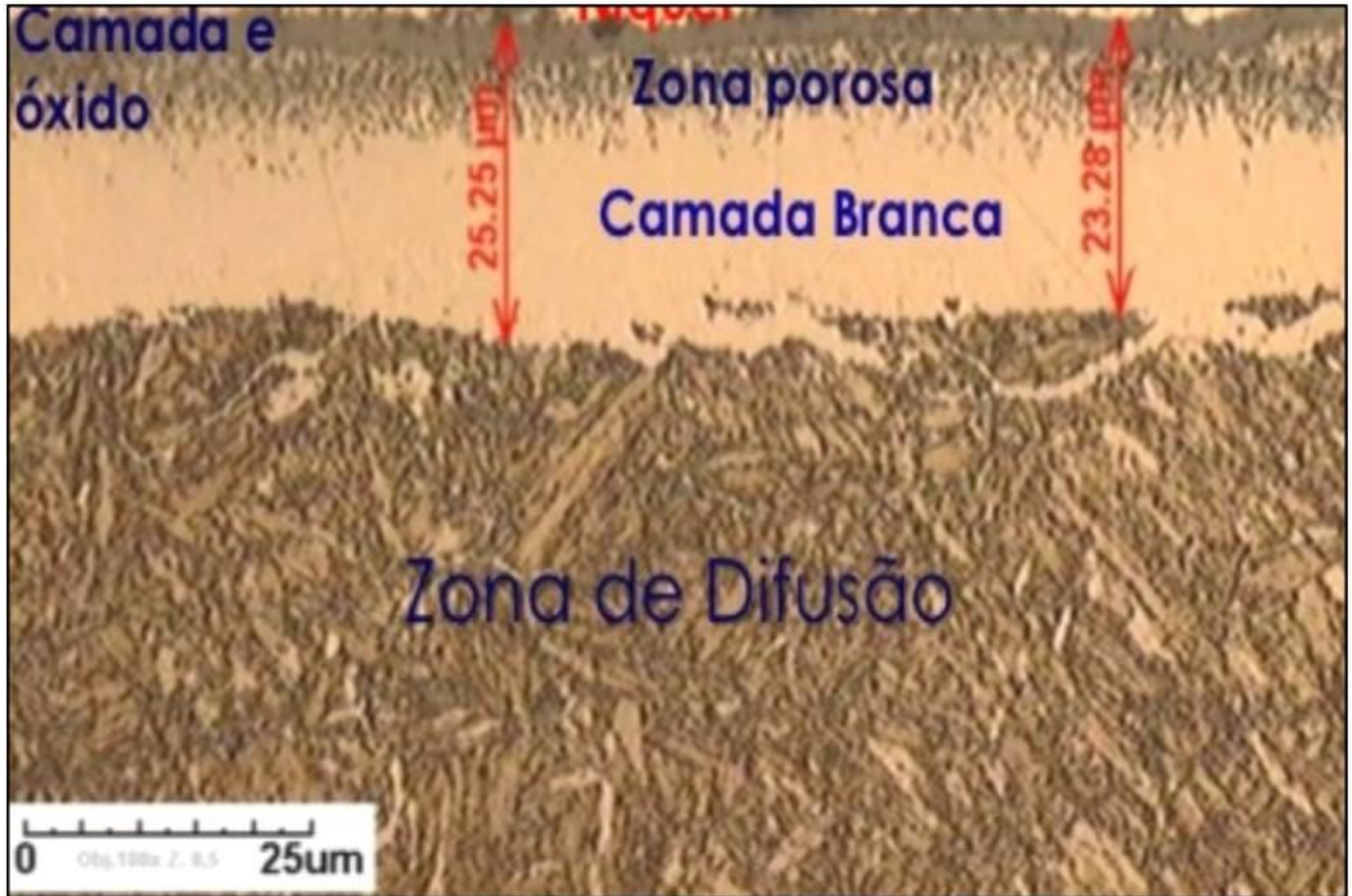
$C_0$ : concentração inicial, uniforme, do elemento no sólido

$C_x$ : concentração do elemento, a  $x$  da superfície no instante  $t$

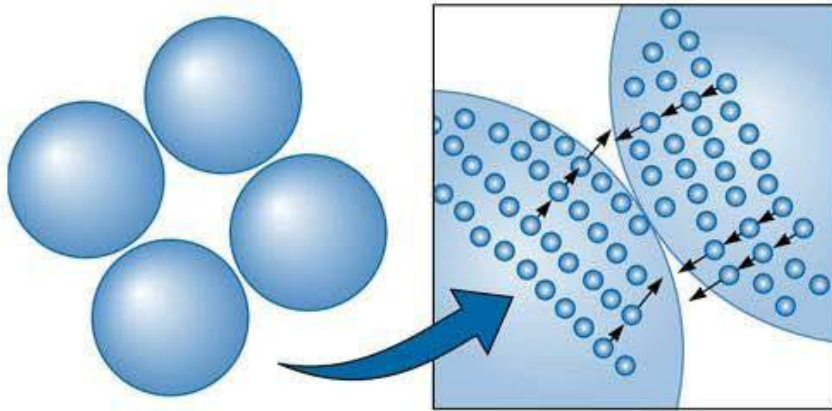
$x$ : distância à superfície

$D$ : coeficiente de difusão do elemento soluto que se difunde

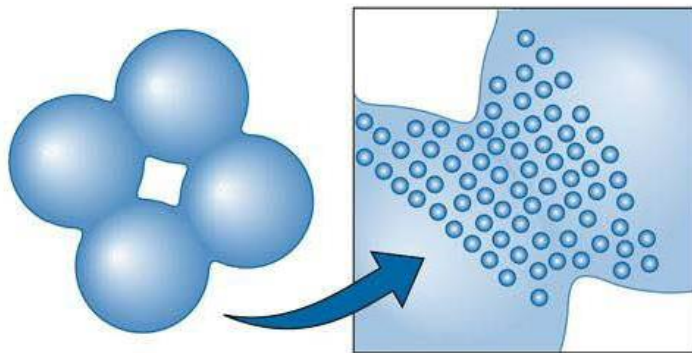
# NITRETAÇÃO



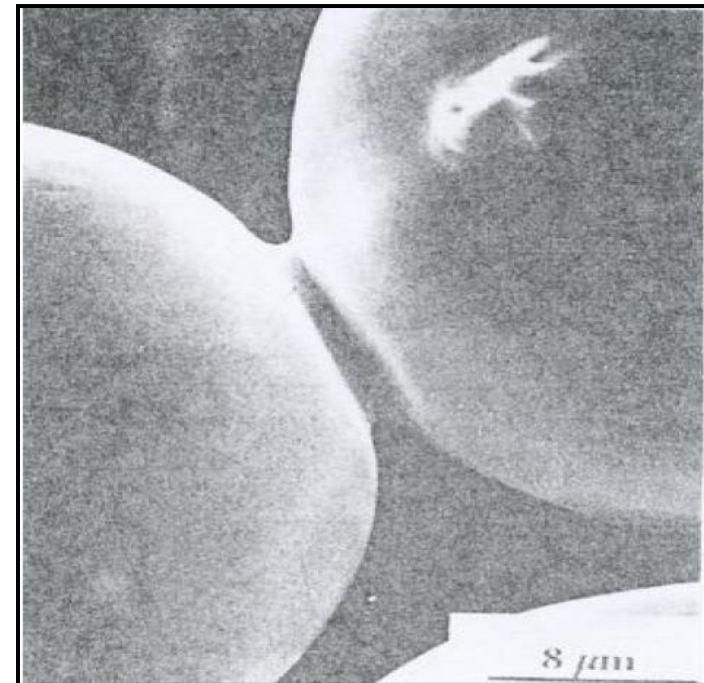
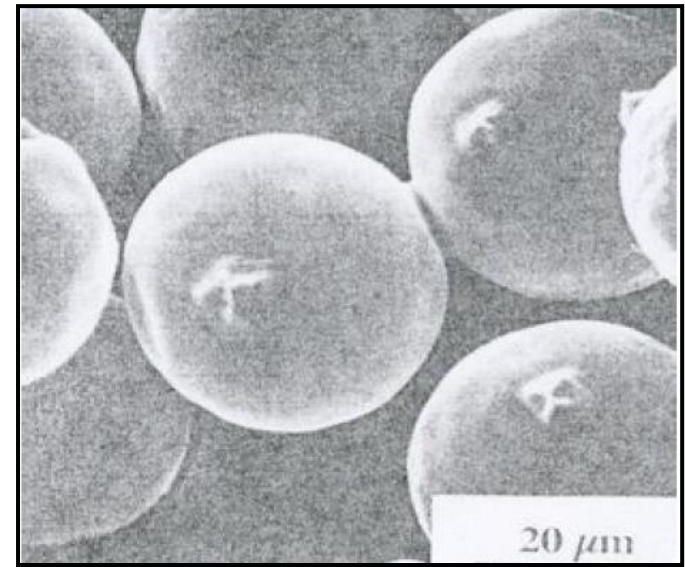
# SINTERIZAÇÃO



Pó compacto



Início da sinterização



**FIM**