Materiais

Problemas

José Carlos Pereira
Carlos.pereira@ist.utl.pt
Tel. 3938
Sala 5-1.5A (5º Piso Torre Química)

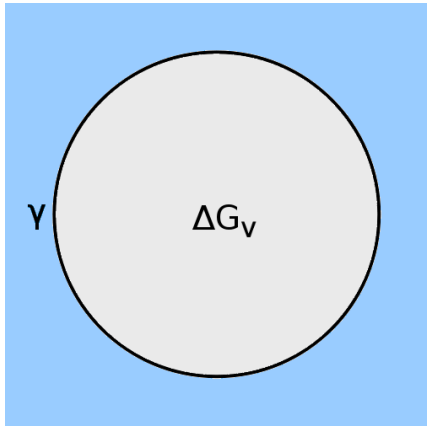
Lisboa, 2019

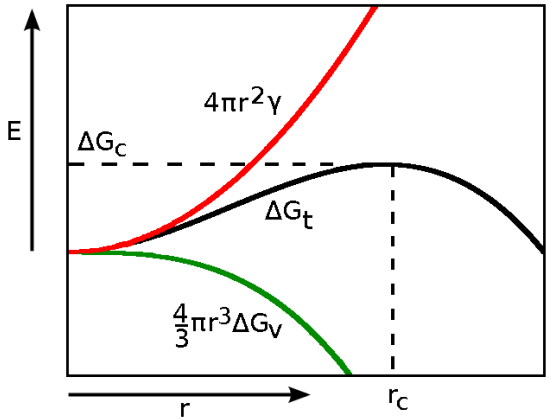
Problemas Difusão

Problema 1

Considere a nucleação homogénea durante a solidificação de um metal puro. Sabendo que a energia livre de Gibbs de um agregado de átomos aproximadamente esférico pode ser expressa pela equação $\Delta G_t = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$, em que $\Delta G_v = \frac{\Delta H_s \Delta T}{T_f}$:

(a) Deduza a expressão do raio crítico (r_c) para a nucleação homogénea. $r_c = -\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_s \Delta T}$





$$\frac{d\Delta G_t}{dr} = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dr}(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma) = 0 \Leftrightarrow 4\pi r_c^2 \Delta G_v + 8\pi r_c \gamma = 0 \Leftrightarrow r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$T = T_f \qquad \Delta G_v = \Delta H_v - T_f \Delta S_v = 0 \Rightarrow \Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_f}$$

$$T < T_f \qquad \Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \approx \Delta H_s - T\Delta S_s = \Delta H_s - T\frac{\Delta H_s}{T_f} = \Delta H_s(1 - \frac{T}{T_f})$$

$$= \Delta H_s \frac{T_f - T}{T_f} = \Delta H_s \frac{\Delta T}{T_f} \Rightarrow r_c = -\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_s \Delta T}$$

Problemas Difusão

Problema 1
(cont.)

(b) Considerando $\Delta H_s = -1826\ Jcm^{-3}, \gamma = 177 \times 10^{-7}\ Jcm^{-2}, T_f = 1083\ ^oC, \Delta T = 0.2\ T_f$, calcule o raio crítico (r_c) de um núcleo de cobre considerado aproximadamente esférico. $9.7 \times 10^{-8}\ cm$

$$r_c = -\frac{2 \times 177 \times 10^{-7} \times T_f}{-1826 \times 0.2 \times T_f} = \frac{177}{1826} \times 10^{-6} = 9.69 \times 10^{-8}\ cm$$

(c) Explique por que razão um metal arrefecido a uma temperatura T_2 tal que $T_2 < T_1 < T_f$ terá após solidificação um tamanho de grão inferior ao metal solidificado a T_1.
T diminui $\rightarrow$ ΔT aumenta $\rightarrow$ r_c diminui $\rightarrow$ taxa de nucleação aumenta $\rightarrow$ tamanho de grão diminui

Quanto menor é a temperatura menor é a barreira para formar embriões novos, e portanto mais grãos se vão formar, diminuindo portanto o volume disponível para cada grão poder crescer até encontrar os grãos vizinhos.

Problemas Difusão

Problema 2

Considere a solidificação de chumbo (Pb) puro por nucleação homogénea. Sabendo que a energia livre de Gibbs de um agregado de átomos é expressa por:

$$\Delta G_t = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{com } \Delta G_v = \frac{\Delta H_s \Delta T}{T_f}$$

Dados: $\Delta H_s = -280 \times 10^6 \ J/m^3 \quad \gamma = 0.0333 \ J/m^2 \quad T_f = 327 \ ^oC$

$\rho = 11.34 \ g/cm^3 \quad M = 207.19 \ g/mol$

(a) O sobrearrefecimento (ΔT) necessário para a formação de núcleos estáveis de chumbo considerados aproximadamente esféricos com r $\geq$ 1.8 nm será:

1	43 ^{o}C
2	353 K
3	79 ^{o}C

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = -\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_s \Delta T} \Leftrightarrow \Delta T = -\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_s r_c}$$

$$= -\frac{2\times 0.0333\times(327+273.15)}{-280\times 10^6\times 1.8\times 10^{-9}} = \frac{2\times 3.33\times(327+273.15)}{28\times 1.8} = 79.3 \ ^oC$$

(b) A energia de activação para a nucleação (ΔG_c) homogénea do chumbo nas condições da alínea (a) será:

1	$4.5 \times 10^{-19} J$
2	$1.3 \times 10^{-19} J$
3	$2.3 \times 10^{-20} J$

Problemas Difusão

Problema 2
(cont.)

$$\Delta G_c = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \Delta G_v + 4\pi r_c^2 \gamma = \frac{4}{3}\pi(-\frac{2\gamma}{\Delta G_v})^3 \Delta G_v + 4\pi(-\frac{2\gamma}{\Delta G_v})^2 \gamma$$

$$= \frac{4\pi}{\Delta G_v^2}\left(\frac{-8\gamma^3}{3} + 4\gamma^3\right) = \frac{4\pi}{\Delta G_v^2}\frac{4}{3}\gamma^3 = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_s^2 \Delta T^2}$$

$$= \frac{16\times\pi\times 0.0333^3\times(327+273.15)^2}{3\times(-280\times10^6)^2\times 79.3^2} = \frac{16\times\pi\times 3.33^3\times(327+273.15)^2}{3\times 28^2\times 79.3^2}\times 10^{-20} = 4.52\times 10^{-19} J$$

(c) O número de átomos de chumbo existentes num núcleo com o tamanho crítico será:

1	405 átomos
2	805 átomos
3	268 átomos

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{m_1\times N}{\frac{4}{3}\pi r_c^3} = \frac{3\times\frac{PA}{N_A}\times N}{4\pi r_c^3} = \frac{3\times PA\times N}{4\pi\times r_c^3\times N_A} \Leftrightarrow N = \frac{\rho\times 4\pi\times r_c^3\times N_A}{3\times PA}$$

$$= \frac{11.34\times10^3\times 4\pi\times(1.8\times10^{-9})^3\times 6.023\times10^{23}}{3\times 207.19\times10^{-3}} = \frac{11.34\times 4\pi\times 1.8^3\times 6.023}{3\times 207.19}\times 10^2$$

$$= 8.05\times 10^2 = 805 \text{ átomos}$$

Problemas Difusão

Problema 3

Considere a difusão em fase sólida de átomos de carbono (C) em titânio (Ti). Foram determinados os seguintes valores do coeficiente de difusão do C no Ti: $D = 3.0 \times 10^{-16} m^2/s$ à temperatura $T = 500\ ^oC$ e $D = 1.75 \times 10^{-12} m^2/s$ à temperatura $T = 850\ ^oC$. Dados : $R = 8.314 J/(mol.K)$ Raios atómicos : $C = 0.077\ nm$ $Ti = 0.147\ nm$

(a) Explique, justificando adequadamente, qual o mecânismo envolvido na difusão de átomos de C em Ti. difusão intersticial

$R_C << R_{Ti} \Rightarrow$ difusão intersticial

(b) Determine os valores de D_0 e da energia de activação (Q) na expressão da variaçãoo do coeficiente de difusão com a temperatura para estas espécies. $178867\ J/mol$ $3.647 \times 10^{-4}\ m^2/s$

$$\begin{cases} D_1 = D_0 e^{-\frac{Q}{RT_1}} \\ D_2 = D_0 e^{-\frac{Q}{RT_2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{D_1}{D_2} = e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} \Rightarrow \ln \frac{D_1}{D_2} = -\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \Rightarrow Q = -\frac{R \ln \frac{D_1}{D_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$Q = -\frac{8.314 \ln \frac{3.0 \times 10^{-16}}{1.75 \times 10^{-12}}}{\frac{1}{500+273.15} - \frac{1}{850+273.15}} = -\frac{8.314 \ln \frac{3.0}{1.75} \times 10^{-4}}{\frac{1}{773.15} - \frac{1}{1123.15}} = 178867\ J/mol$$

$$D_0 = De^{\frac{Q}{RT}} = 3.0 \times 10^{-16} e^{\frac{178867}{8.314(500+273.15)}} = 3.647 \times 10^{-4}\ m^2/s$$

Problemas Difusão

Problema 3
(cont.)

(c) Determine o valor do coeficiente de difusão do C no Ti à temperatura de 650 ^oC.

$2.76 \times 10^{-14}\ m^2/s$

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} = 3.647 \times 10^{-4} e^{-\frac{178867}{8.314(650+273.15)}} = 2.76 \times 10^{-14}\ m^2/s$$

Problemas Difusão

Problema 4

Considere a difusão atómica de níquel Ni através da superfície de uma peça de cobre Cu puro.
Dados: $D_0 = 1.9 \times 10^{-4} m^2/s \quad Q = 230 KJ/mol \quad R = 8.314 J/(mol.K)$
$R_{Ni} = 0.125\ nm \quad R_{Cu} = 0.128$ nm.

(a) O mecânismo de difusão do Ni no Cu tenderá a ser:

1	substitucional
2	intersticial
3	estacionário

$R_{Ni} \approx R_{Cu} \Rightarrow$ difusão substitucional

(b) A expressão da 2a lei de Fick para a difusão atómica é:

1	$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$
2	$D = D_o\ exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$
3	$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_o} = erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

equação 1: 2ª lei de Fick, $c = c(x,t)$
equação 2: coeficiente de difusão ou difusividade
equação 3: integração da 2ª lei de Fick para a cementação

(c) O coeficiente de difusão do Ni no Cu à temperatura de 1000 ^{o}C é:

Problemas Difusão

Problema 4 (cont.)

1	$6.93 \times 10^{-14}\ m^2/s$
2	$1.84 \times 10^{-16}\ m^2/s$
3	$1.85 \times 10^{-4}\ m^2/s$

$$D = 1.9\times10^{-4}\exp\left(\frac{-230\times10^3}{8.314\times(273.15+1000)}\right) = 1.9\times10^{-4}\times3.658\times10^{-10} = 6.93\times10^{-14}\ m^2/s$$

(d) Após 520 h de tratamento à temperatura de 1000 ^oC o teor de Ni 1 mm abaixo da superfície da peça é 1% (em peso). Para tal é necessário que a concentração de Ni à superfície do Cu durante o tratamento seja:

1	20%
2	23%
3	11%

z	*erf(z)*	*z*	*erf(z)*	*z*	*erf(z)*
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

Problemas Difusão

Problema 4 (cont.)

Como : $\frac{c_s - c_x}{c_s - c_o} = erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$:

$$\frac{c_s - 1.0}{c_s - 0.0} = erf(\frac{10^{-3}}{2\sqrt{6.93\times10^{-14}\times520\times3600}}) = erf(\frac{10^2}{2\sqrt{0.693\times52\times36}}) = erf(1.388)$$

Pela tabela: $erf(1.3) = 0.9340 \quad erf(1.4) = 0.9523$

$$erf(1.388) = 0.9340 + \frac{0.9523-0.9340}{1.4-1.3}(1.388 - 1.3) = 0.9501$$

$$\frac{c_s - 1}{c_s} = 0.9501 \Rightarrow -0.0499 = -\frac{1}{C_s} \Rightarrow C_s = \frac{1}{0.0499} = 20.0\%$$

(e) Se se pretender atingir a mesma concentração de Ni (1% em peso) 2 mm abaixo da superfície da peça após 560 h de tratamento, este teria que ser realizado à temperatura de:

1	1082 ^oC
2	1210 ^oC
3	1355 ^oC

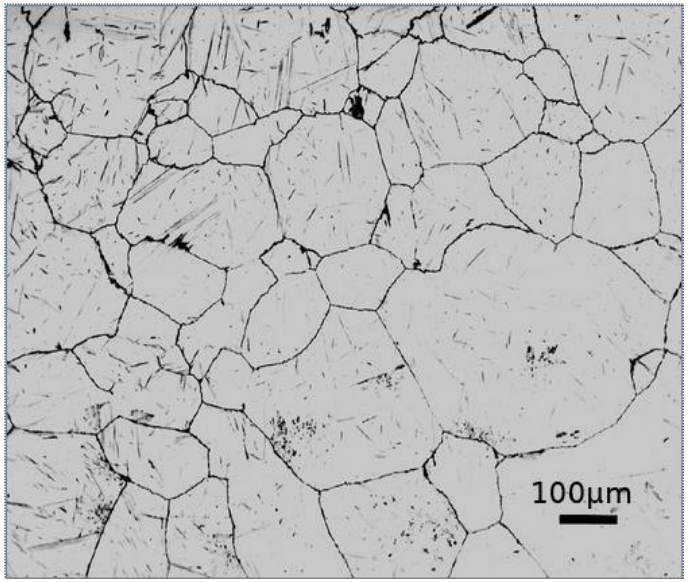
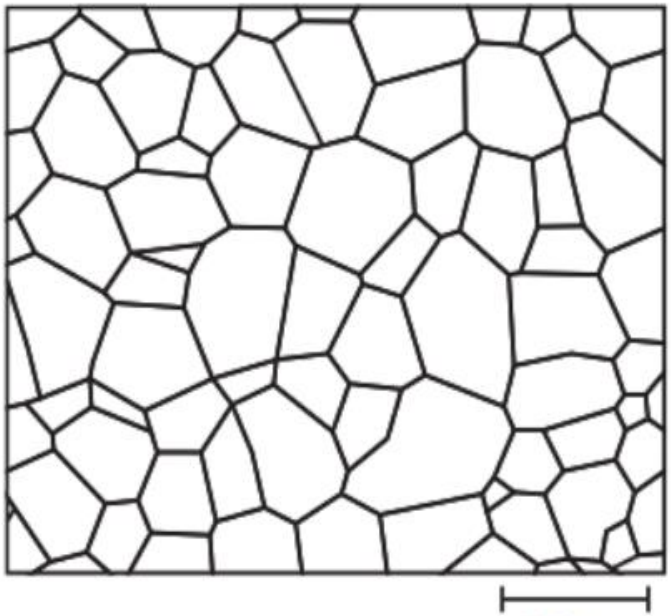
$$1.388 = \frac{2\times10^{-3}}{2\sqrt{D\times560\times3600}} \Leftrightarrow (1.388\times10^3)^2 = \frac{1}{D\times560\times3600} \Leftrightarrow D = \frac{1}{1.388^2\times56\times36}\times10^{-9}$$

$$= 2.57\times10^{-13}\ m^2/s = 1.9\times10^{-4}\exp\left(\frac{-230\times10^3}{8.314T}\right) \Leftrightarrow \frac{2.57}{1.9}\times10^{-9} = \exp\left(\frac{-230\times10^3}{8.314T}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{2.57}{1.9}\times10^{-9}\right) = \frac{-230\times10^3}{8.314T} \Leftrightarrow T = \frac{-23\times10^4}{8.314\ln\left(\frac{2.57}{1.9}\times10^{-9}\right)} = 1354.68\ K$$

$$\Rightarrow T(^oC) = 1354.68 - 273.15 = 1081.53\ ^oC$$

Problemas Difusão

Um aço apresenta um número ASTM de tamanho de grão n = 5. Calcule o número de grãos observados por polegada quadrada, com uma ampliação de 100×. 16

$N = 2^{n-1}$
N = número de grãos / polegada quadrada (1 in = 2.54 cm) a 100×
n = número ASTM (American Society for Testing and Materials)
$N = 2^{5-1} = 16$ grãos / polegada^2