

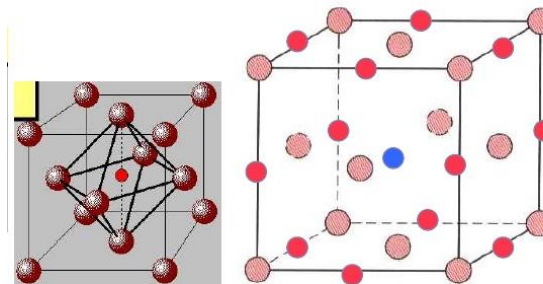
Difusão em sólidos

Difusão de átomos intersticiais em
metais

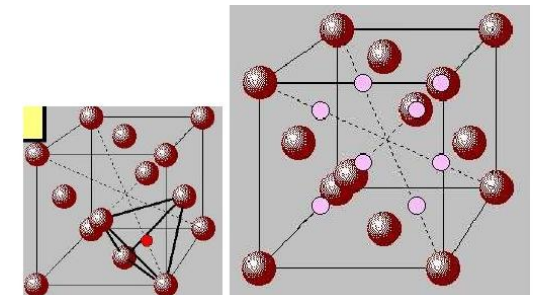
Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- Átomos de soluto são consideravelmente menores que os átomos da rede hospedeira e se incorporam em sítios intersticiais formando S.S.I. (não necessita de deitos para difundir – energia de formação=0)
 - Este é o caso de hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O), intersticiais mais comuns em metais.
- Sítios intersticiais são definidos pela geometria da rede hospedeira
- H-leve(quântico)
- C, N, O - pesado



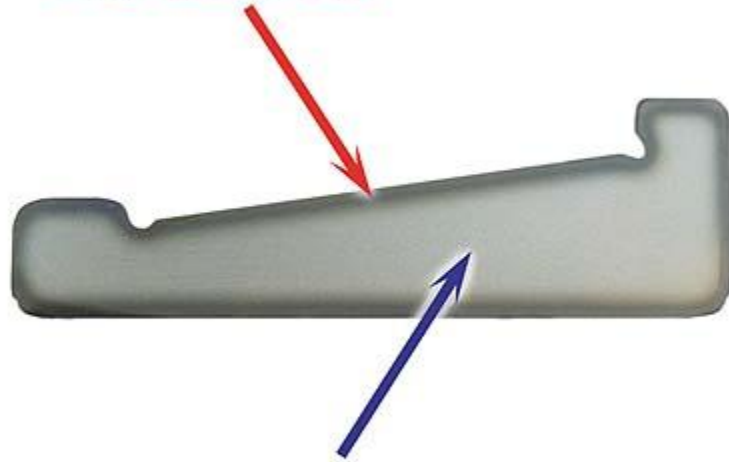
Sítios octaédricos



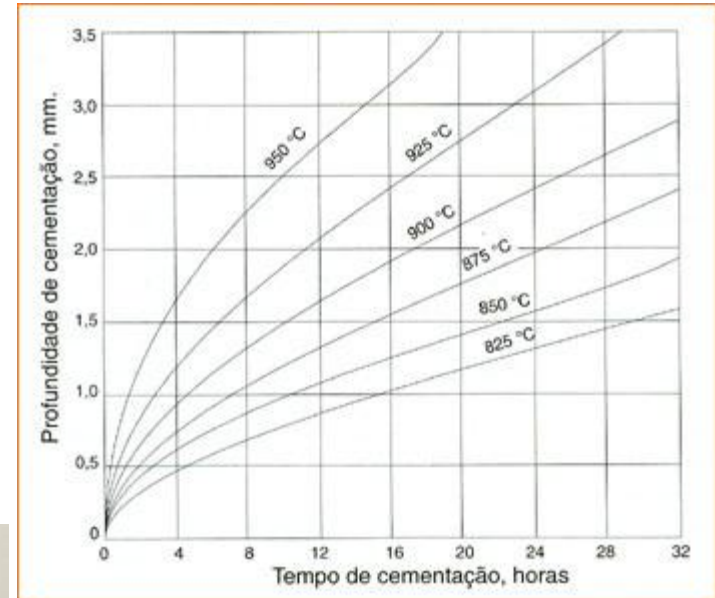
Sítios Tetraédricos

Exemplos de aplicação (cimentação)

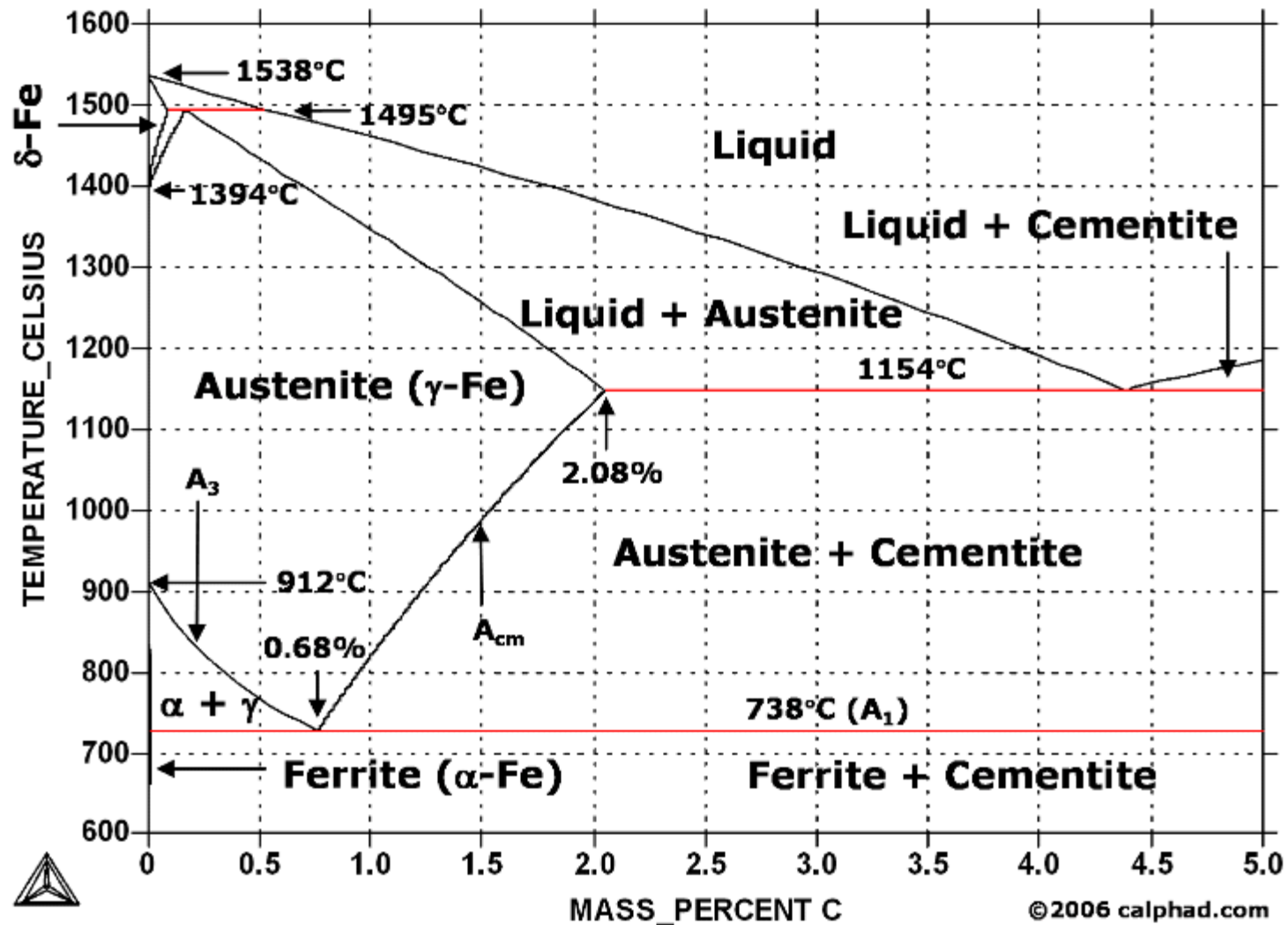
High Carbon Case



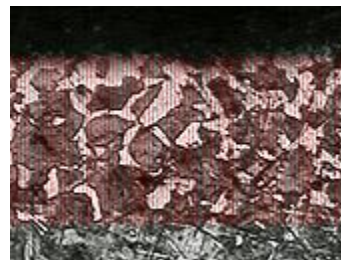
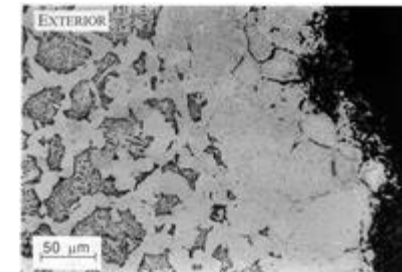
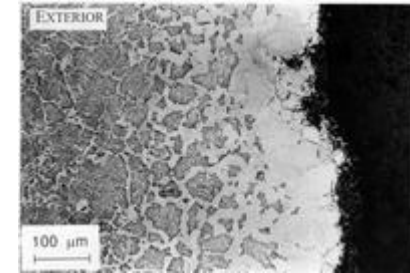
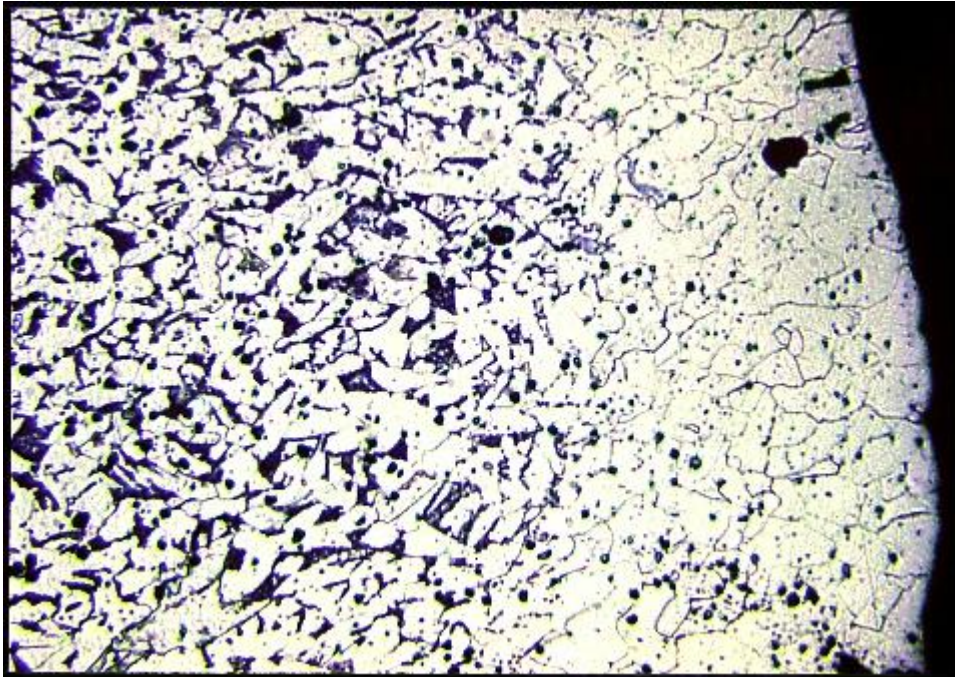
Low Carbon Core



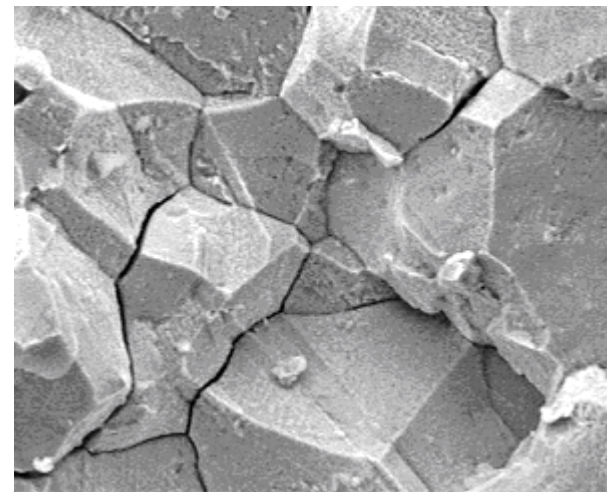
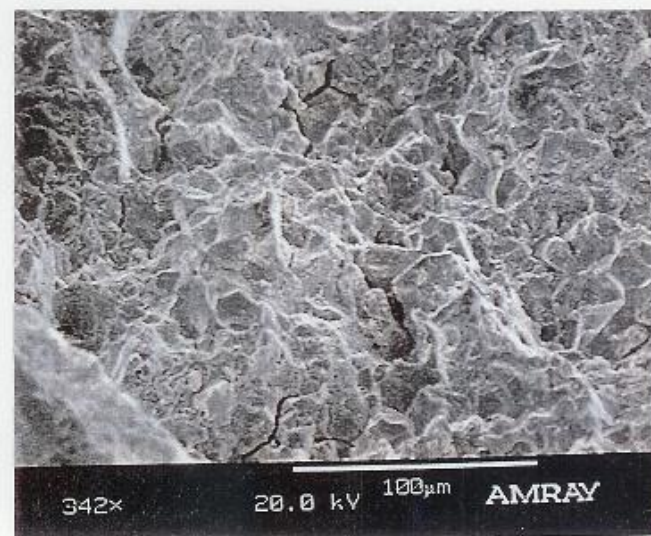
Exemplos de aplicação (cimentação)



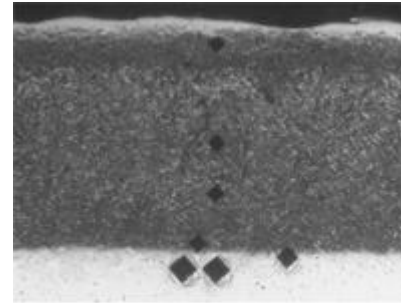
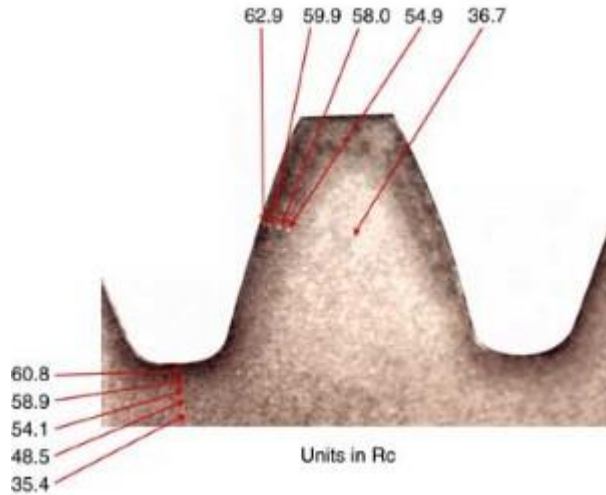
Exemplos de aplicação (descarbonetação)



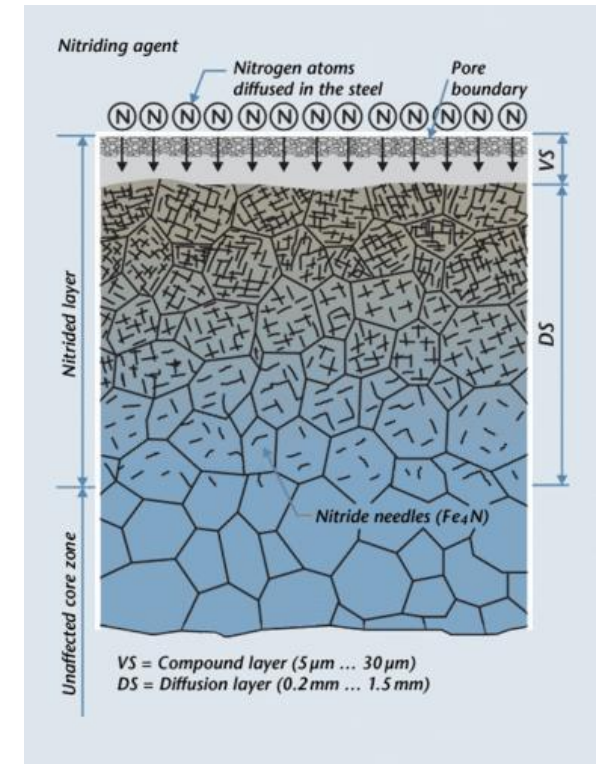
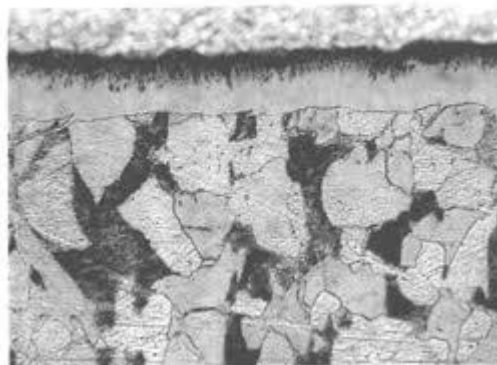
Exemplos de aplicação (Fragilização por hidrogênio)



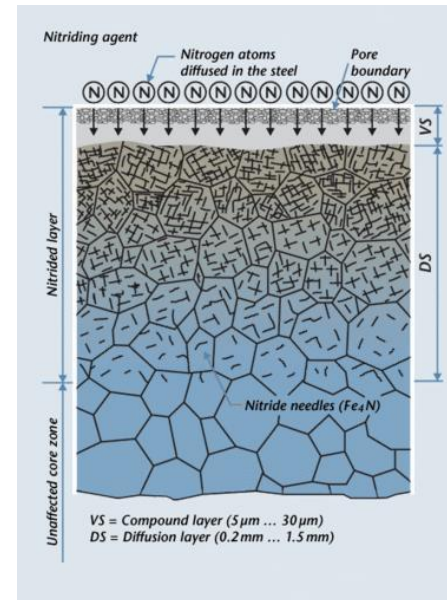
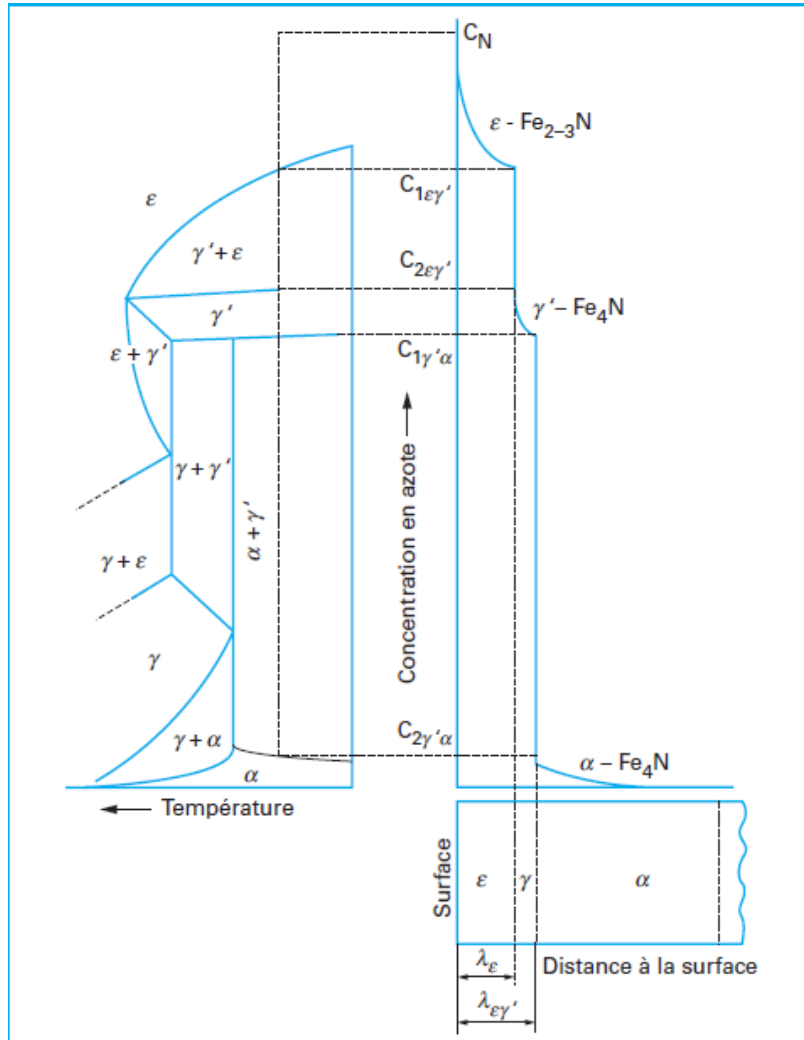
Exemplos de aplicação (Nitretação)



Gas Nitriding 410 Stainless Steel
(showing Vickers Hardness Indentations)

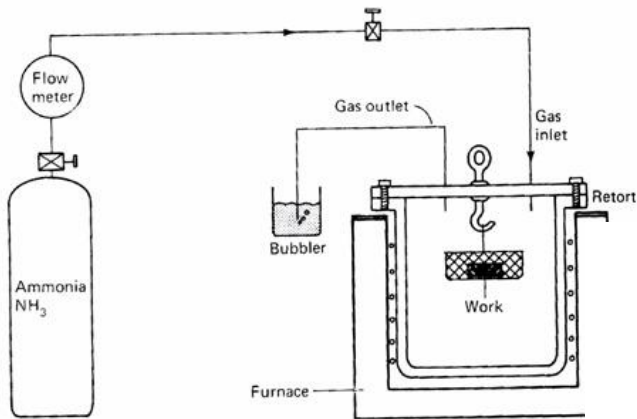


Exemplos de aplicação (Nitretação)



Agulhas
formadas no
resfriamento

Exemplos de aplicação (Processos de tratamento)

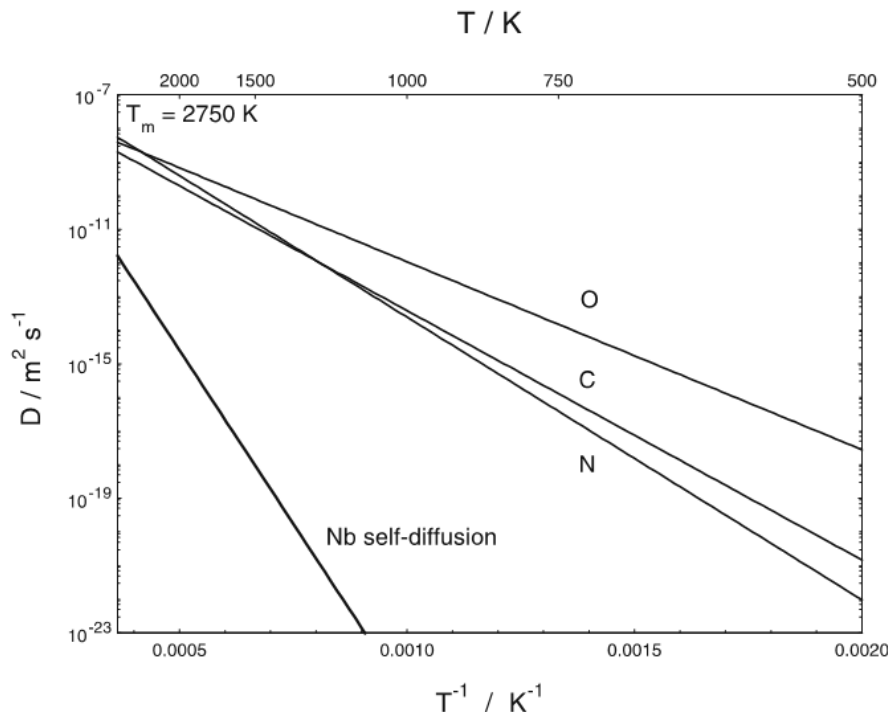


Sólido (gás ativo)
Líquido
Gasoso



Difusão de intersticiais pesados (C, N, O)

- Átomos intersticiais difundem mais rápido que os da rede ou substitucionais devido ao seu menor tamanho que permite mais facilidade para os saltos entre os interstícios, além da disponibilidade de interstícios



Grande diferença de D e da energia de ativação, principalmente a baixa temperatura

Fig. 18.1. Diffusion of interstitial solutes C, N, and O in Nb. For comparison Nb self-diffusion is also shown

Difusão de intersticiais pesados (C, N, O)

- A entalpia de ativação dos intersticiais é muito menor do que para a autodifusão. Razão pela qual os coeficientes de difusão são muitas ordens de grandeza maiores que os para autodifusão

Table 18.1. Activation parameters of interstitial diffusants in Nb. For comparison self-diffusion parameters of Nb are also listed (for references see [1])

	C	N	O	Nb
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	142	161	107	395
$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1×10^{-6}	6.3×10^{-6}	4.2×10^{-7}	5.2×10^{-5}

Difusão intersticial é tão rápida que pode se aproximar da difusão em líquidos

Métodos Experimentais para medir o coeficiente de difusão

- A mais rápida difusão do C, N e O e o fato de se encontrar facilmente precursores gasoso para estes elementos tem um impacto na escolha do método usado para medir seus coeficientes de difusão
- Os métodos mais aplicados são:
 - **Métodos de Regime-Permanente:** O gradiente de concentração de regime-permanente pode ser medido diretamente ou calculado pelos dados de solubilidade; Fluxo medido por métodos padrões. Também pode-se aplicar métodos eletroquímicos e correlacionar fluxo com corrente
 - **Método do Par de Difusão:** é usado às vezes, embora seja mais comum para ligas substitucionais. Tanto a solução pela função erro como o método Boltzmann-Matano são aplicáveis;

Métodos Experimentais para medir o coeficiente de difusão

- Os métodos mais aplicados são:
 - **Isótopos radioativos ^{14}C + Medidas de radiação**
 - **Isótopos estáveis ^{28}O e ^{12}N + Medidas de SIMS (Perfil)**
 - **Análise de Reação Nuclear (NRA):** para a determinação do perfil de difusão, é um complemento natural da implantação de íons na preparação da amostra;
 - **Método Out-Diffusion(Difusão para fora):** Utiliza a desgaseificação do O e N e a descarbonetação (C). Esses processos geralmente envolvem amostras em solução sólida e a solução do tipo função erro.

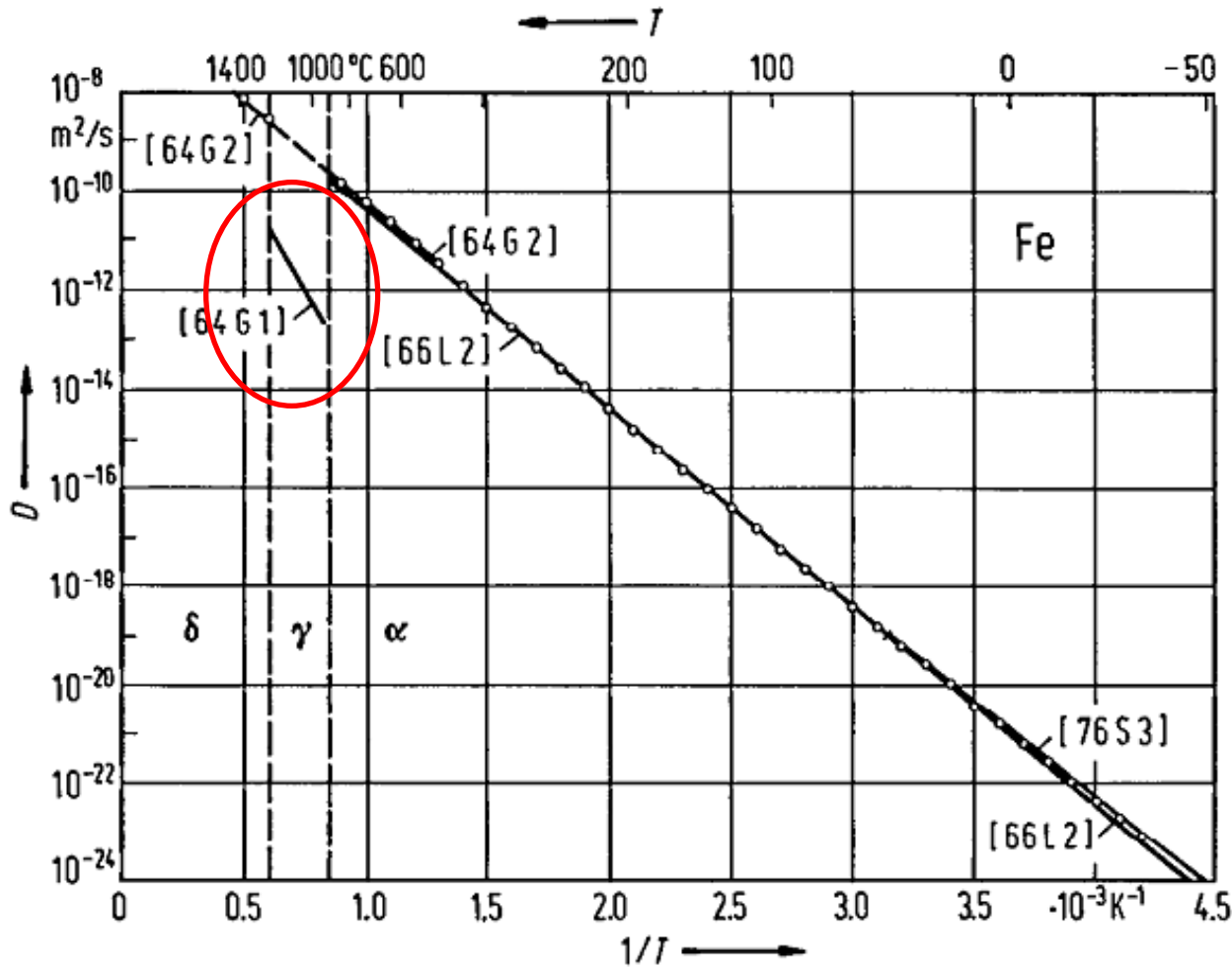
Métodos Experimentais para medir o coeficiente de difusão

- Os métodos mais aplicados são:
 - **Experimentos In-Diffusion:** A reação do soluto pode levar ao crescimento de uma ou mais camadas externas de outras fases, fases intermediárias na temperatura de difusão. Assim, por exemplo: Camadas de carbeto, óxidos ou nitretos podem se formar em amostras nas quais se difundem C, O ou N;
Se a profundidade do perfil é medida o coeficiente de interdifusão pode ser determinado;
 - **Efeito-Snoek (Métodos da Fricção Interna) :** Aplicada para a difusão de C, N e O em metais CCC. Pode-se obter D a temperaturas que podem ser estendidas a $T_{amb.}$ ou inferiores. Para interpretação deste efeito é assumido que os átomos do soluto ocupam sítios intersticiais octaédricos e os resultados são sensíveis ao modelo utilizado; O efeito Snoek é a migração induzida por tensão de intersticiais como C, N, ou O em metais CCC (relaxação).

Difusão Intersticial em Ligas Intersticiais Diluídas

- A difusividade do elemento intersticiais tem sido estudada em uma larga gama de temperaturas através da combinação de técnicas de medição direta em altas temperaturas e técnicas indiretas, que monitoram alguns saltos atômicos apenas, em baixas temperaturas.
- Tais medidas podem fornecer dados para testes de linearidade da relação de Arrhenius
- A difusão do N em α -Fe e δ -Fe(CCC) vai de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ a $10^{-24} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sem desvios significativos de linearidade

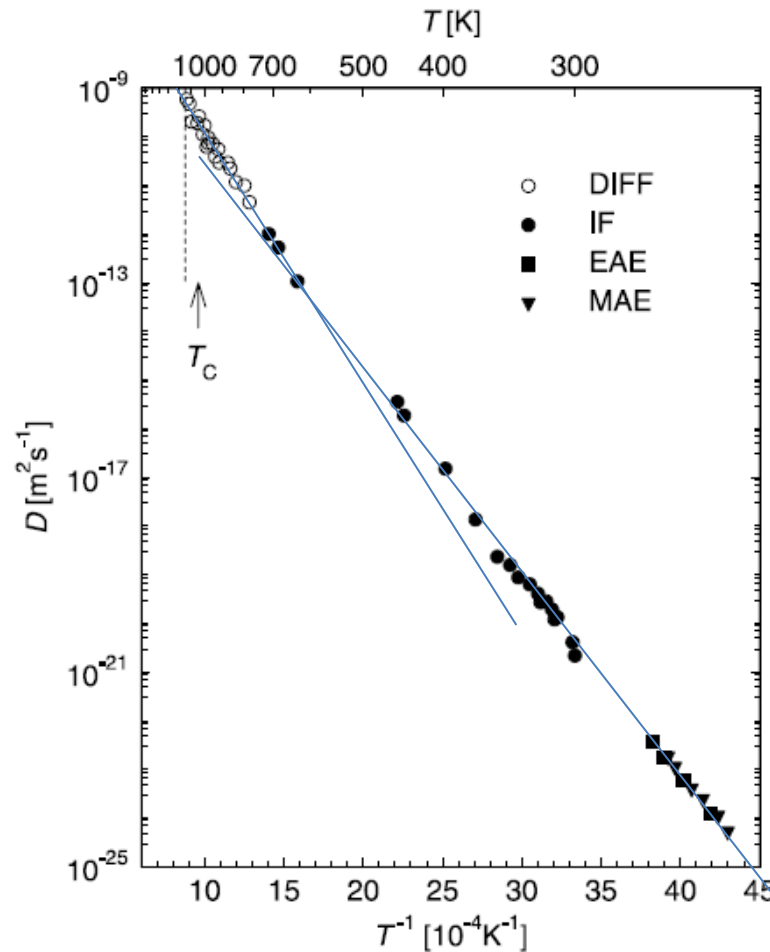
Difusão Intersticial em Ligas Intersticiais Diluídas



Nitrogênio

Fig. 22. Fe. Diffusion coefficient for N diffusion in α , γ and δ -phase Fe vs. (reciprocal) temperature. Circles: calculated from equation quoted from [76S3].

Difusão Intersticial em Ligas Intersticiais Diluídas



Carbono

Fig. 14.7. Diffusion coefficient for C diffusion in α -Fe obtained by direct and indirect methods: DIFF = in- and out-diffusion or diffusion-couple methods; IF = internal friction; EAE = elastic after effect, MAE = magnetic after effect

Difusão Intersticial em Ligas Intersticiais Diluídas

- **Solutos intersticiais** migram pelo mecanismo intersticial direto. Para redes cúbicas, o coeficiente de difusão intersticial do soluto pode ser escrito como:

$$D = ga^2\nu^0 \exp\left(\frac{S^M}{R}\right) \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right)$$

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \left\{ \begin{array}{l} \Delta H \equiv H^M \\ D^0 \equiv ga^2\nu^0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \end{array} \right.$$

Energia de ativação ligada somente à migração

Table 18.1. Activation parameters of interstitial diffusants in Nb. For comparison self-diffusion parameters of Nb are also listed (for references see [1])

	C	N	O	Nb
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	142	161	107	395
$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1×10^{-6}	6.3×10^{-6}	4.2×10^{-7}	5.2×10^{-5}

Difusão Intersticial em Ligas Intersticiais Diluídas

- Medidas de efeito isótopo $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ em ferro alfa confirmam o coeficiente de correlação $f=1$
- Um leve desvio para cima da curvatura pode ser observado no diagrama de Arrhenius para a difusão do C no Mo e α -Fe:
 - Algumas possíveis causas são a formação de par de vacância-intersticial ou saltos intersticiais entre sítios octaédricos e tetraédricos; No caso do Fe a transição magnética
- Descrevemos a difusão em soluções intersticiais muito diluídas;
- Para a difusão em ligas intersticiais com maior concentração (ex: austenita) a interação entre solutos intersticiais entra em jogo. Existem evidências de difusão de pares de intersticiais.

Difusão de Hidrogênio em Metais

- Começou a ser estudada no por Thomas Graham na Grã-Bretanha. Em 1866 ele descobriu que o Pb absorvia grandes quantias de H e que permeava membranas de Pd a taxas apreciáveis;
- Em 1914 Sieverts descobriu que a concentração de H na solução é proporcional a raiz quadrada da Pressão de Hidrogênio. Esta observação pode ser considerada como uma evidência direta da dissociação da molécula de H_2 , quando o hidrogênio entra numa solução metal-hidrogênio ocupando sítios intersticiais (sem formar hidretos);
- H têm atraído interesse também no ponto de vista de aplicação:
 - O acúmulo de H em um metal baseia-se na alta solubilidade e rápida difusão do H no metal (armazenamento, fragilização);
 - Membrana de Pb para purificação e/ou extração de H;

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

- A rápida difusão do Hidrogênio e alta solubilidade tem consequências nas técnicas experimentais usados nos estudos de difusão de H;
- Além dos métodos de perfil de concentração, métodos de permeação baseados na primeira Lei de Fick, métodos de absorção e dessorção, métodos eletroquímicos e métodos de relaxação são empregados.
- Devido a favorável configuração atômica e a grande seção de choque para espalhamento quase-elástico de nêutrons. **Ressonância Magnética Nuclear e Espalhamento Quase-Elástico de Nêutrons são muito empregados;**

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

As principais técnicas aplicadas são:

- **Método do Radiotraçador** : Pode ser aplicado usando o isótopo de Tritium ^3H . Com meia vida de $t_{1/2}=12,3$ anos que decai ao emitir fraca radiação β ;
- **Análise de Reação Nuclear (NRA)**
- **Permeação em Regime Permanente (folha fina)**: Se a pressão parcial de hidrogênio em ambas superfícies da folha são mantidas constantes, o fluxo de hidrogênio por unidade de área através de uma membrana de espessura Δx será:

$$J_{\infty} = \frac{KD}{\Delta x} (p_{m1}^{1/2} - p_{m2}^{1/2})$$

K é chamada constante de Sieverts e é conhecida a partir de medidas de solubilidade, assim mede-se D;

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

As principais técnicas aplicadas são:

- **Permeação em Regime transiente:** o rápido estabelecimento de uma concentração fixa de H na entrada de uma membrana pelo contato com H₂ induz um fluxo dependente do tempo J_t antes do fluxo de regime permanente final J_∞ :

$$\frac{J_t}{J_\infty} \cong \frac{2\Delta x}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{4Dt}\right) \quad J_\infty = \frac{KD}{\Delta x} (p_{m1}^{1/2} - p_{m2}^{1/2})$$

- **Método Resistométrico:** faz uso da mudança da resistividade devido a incorporação do H no metal:
 - A resistividade do Nb-H aumenta cerca de 0,7 $\mu\Omega\text{cm}$ por por cento de H. Como a resistividade elétrica pode ser medida com precisão, esta propriedade pode ser usada para monitorar a redistribuição do H na amostra;

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

As principais técnicas aplicadas são:

- **Técnicas Eletroquímicas:** são variações do método de permeação. H é gerado no cátodo e a concentração de entrada é controlada pela voltagem aplicada. Na saída o potencial é mantido positivo afim de que os átomos de H que chegam sejam oxidados; A corrente gerada é proporcional ao fluxo e a análise pode ser realizada em regime permanente ou transiente
- **Métodos de Absorção e Dessorção:** são baseadas na descrição do contínuo da Difusão; Medidas a elevada temperatura

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

- **Método de Relaxação Mecânica:** incluem a relaxação de tensão e deformação, fricção interna e mudança de módulo.
 - **Efeito Gorsky:** habilita o estudo da difusão de longo alcance movido por um gradiente de dilatação. Isto ocorre porque o H expande a rede. Um gradiente de dilatação (ex. por flexão) pode ser usado para gerar um gradiente de concentração. Se o diâmetro da amostra é conhecido, pela medida do tempo de relaxação, o valor absoluto de D pode ser determinado.



$$\tau_G = \frac{d^2}{\pi^2 \Phi D_B}$$

Sendo τ_G o tempo de relaxação, e Φ o fator termodinâmico

Fig. 14.2. Schematic illustration of Gorski-effect

Difusão de Hidrogênio em Metais (Métodos experimentais)

- **Relaxação Magnética:** os estudos são muito sensíveis, mas limitados a materiais ferromagnéticos;
- **Relaxação Magnética Nuclear(NMR):** é uma técnica bem estabelecida para estudar o movimento dos átomos em matéria condensada; É especialmente interessante para o hidrogênio devido à características do átomo
- **Espalhamento Quase-elástico de Nêutrons(QENS):** é baseado no seguinte fenômeno físico: Um feixe de nêutrons monoenergético é espalhado incoerentemente pelos prótons no metal. Devido a difusão dos prótons, o feixe passará a ter uma distribuição de energia e a largura da distribuição dependerá da taxa de difusão;
- Para pequenas transferência de momento Q , ou seja, para os pequenos ângulos de espalhamento, a largura à meia altura da energia, ΔE , é dada por:

$$\Delta E = 2\hbar DQ^2$$

- Sendo h a constante de Planck dividido por 2π .

Exemplos da Difusão do Hidrogênio em Metais

- Alguns materiais tem uma entalpia de solução negativa e uma alta solubilidade do H (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Pd, ...) formando hidretos para maiores concentração de H. Outros metais tem uma entalpia de solução positiva e relativa baixa solubilidade (metais do grupo VI, VII, metais nobres, Fe, Co, Ni, ...)
- Metal-H são protótipos para estudo de difusão rápida no estado sólido;
- A difusão do hidrogênio pode ser observada em temperaturas muito abaixo da ambiente;
- No caso do hidrogênio, as menores entalpias de ativação e os maiores efeitos dos isótopos são encontrados;

Exemplos da Difusão do Hidrogênio em Metais

Para situar valores:

- A T_{amb} a difusividade do H também é ainda muito alta:
 - H no Nb tem difusividade a T_{amb} de cerca de $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, o qual corresponde a cerca de 10^{12} saltos por segundo. Excedendo a difusividade de intersticiais pesados como C, N, e O em 10 a 15 ordens de grandeza.
 - Fenomenologicamente esta alta difusividade é uma consequência da baixíssima entalpia de ativação.
 - Devido a baixa massa, efeitos quânticos são possíveis e devido a grande diferença de massa dos isótopos o efeito isótopo é importante

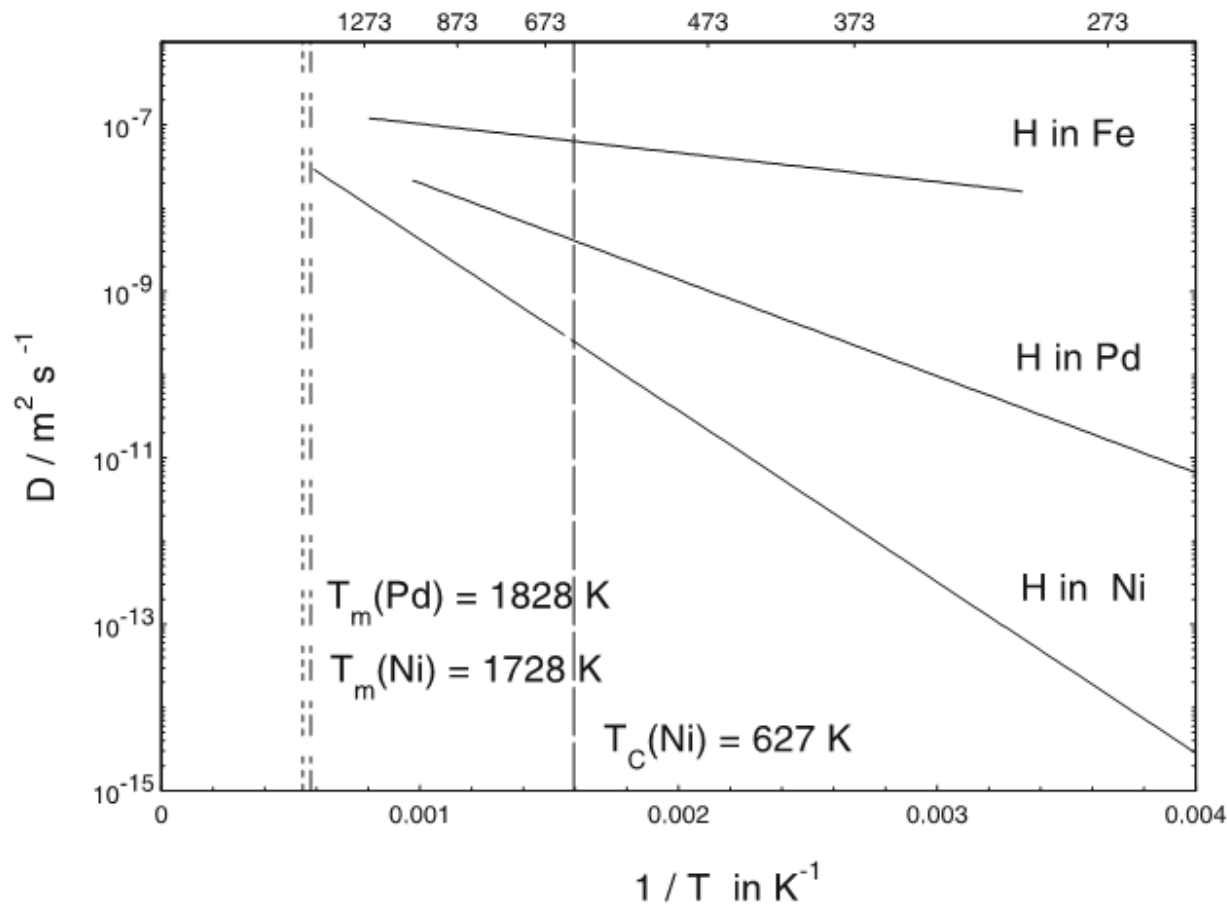
Exemplos da Difusão do Hidrogênio em Metais

- O sistema Pd-H, juntamente com Ni e Fe tem atraído grande atenção
 - Experimentos QESN mostraram que a distância de salto é $a/\sqrt{2}$ (a é o parâmetro de rede cúbico) distância que corresponde a salto entre vizinhos de sítios octaédricos e não tetraédricos ($a/2$);

Table 18.2. Activation parameters of H diffusion in Pd, Ni, and Fe according to ALEFELD AND VÖLKL [13]

	Pd	Ni ($T < T_C$)	Ni ($T > T_C$)	Fe (above 300 K)
$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	2.9×10^{-7}	4.76×10^{-7}	6.87×10^{-7}	4.0×10^{-4}
$\Delta H/\text{eV}$ (or kJ mol^{-1})	0.23 (22.1)	0.41 (39.4)	0.42 (40.4)	0.047 (4.5)

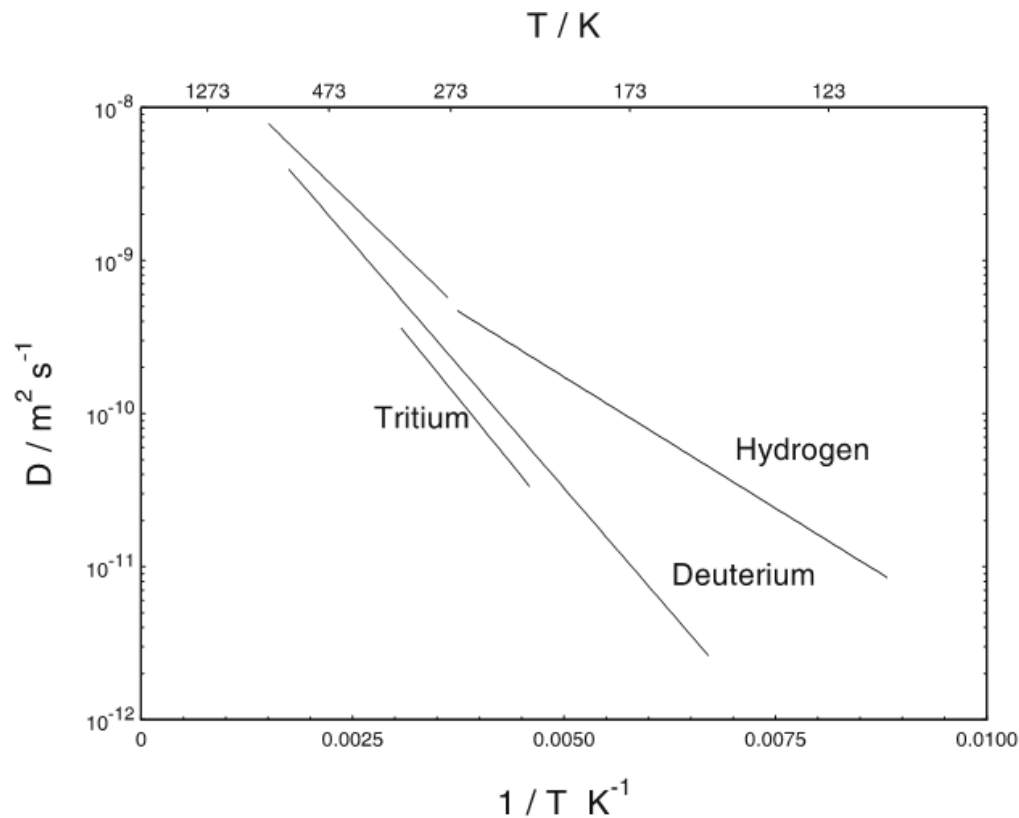
Exemplos da Difusão do Hidrogênio em Metais



A difusão do **H no Ferro** tem grande importância devido a fragilização por hidrogênio em aços.

Fig. 18.2. Diffusion of H in Pd, Ni and Fe according to ALEFELD AND VÖLKL [13]

Exemplos da Difusão do Hidrogênio em Metais



Grande efeito isótopo, resultados similares são encontrados no V e Ta

Fig. 18.3. Diffusion of H, D, and T in Nb according to [13]

Efeito Isótopo Não-Clássicos

- Negligenciando o efeito de muitos corpos, a teoria da taxa clássica do efeito isótopo prediz por razão de difusividade:

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

- Na aproximação clássica a entalpia de ativação é independente da massa
- O efeito não-clássico dos isótopos tem sido estudado para muitos sistemas Metal-H.
- A fig 18.3 e a tabela 18.3 mostram que o hidrogênio H se difunde mais rapidamente que o D, e este mais rápido que o T. Além disto apresentam diferentes entalpias de ativação e a razão de difusividade varia com T;

Efeito Isótopo Não-Clássicos

Table 18.3. Activation parameters for diffusion of H, D, and T in Nb, Ta and V according to ALEFELD AND VÖLKL [13]

Isotope	Parameters	Nb	Ta	V
H	$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	5×10^{-8} ($T > 273 \text{ K}$) 0.9×10^{-8} ($T < 273 \text{ K}$)	4.4×10^{-8}	2.9×10^{-8}
	$\Delta H/\text{eV}$	0.106 ($T > 273 \text{ K}$) 0.068 ($T < 223 \text{ K}$)	0.140	0.043
D	$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	5.4×10^{-8}	4.9×10^{-8}	3.7×10^{-8}
	$\Delta H/\text{eV}$	0.129	0.163	0.08
T	$D^0/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	4.5×10^{-8}		
	$\Delta H/\text{eV}$	0.125		

Efeito Isótopo Não-Clássicos

- Curiosamente os traços característicos da dependência da difusividade com a massa do isótopo são correlacionados com a estrutura do metal hospedeiro:
 - Em estruturas CCC com o V, Ta e Nb, H se difunde mais rápido que D pra toda faixa de T, pois:
- Como consequência a razão D_H/D_D cresce com o decréscimo de T;
- Para metais CFC as entalpias de ativação também são dependentes da massa, mas em contraste aos CCC, tem-se:

$$\Delta H_H > \Delta H_D$$

- Levando a um efeito isótopo inverso, no Pd abaixo de 773K D difunde mais rápido que H.
- Não se pode afirmar que a difusão do H em metais siga o comportamento de Arrhenius em toda a faixa de Temperatura.
- O desvio da curva H-Nb (ver figura) para baixas temperaturas também presente para Ta-H pode ser atribuído ao tunelamento.