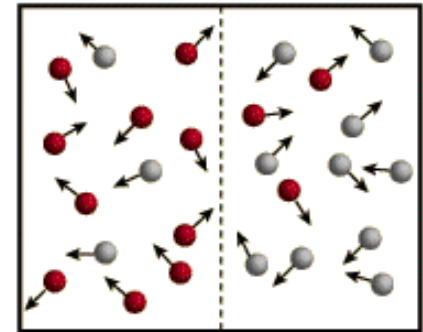
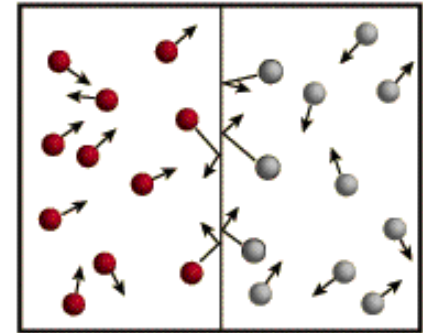
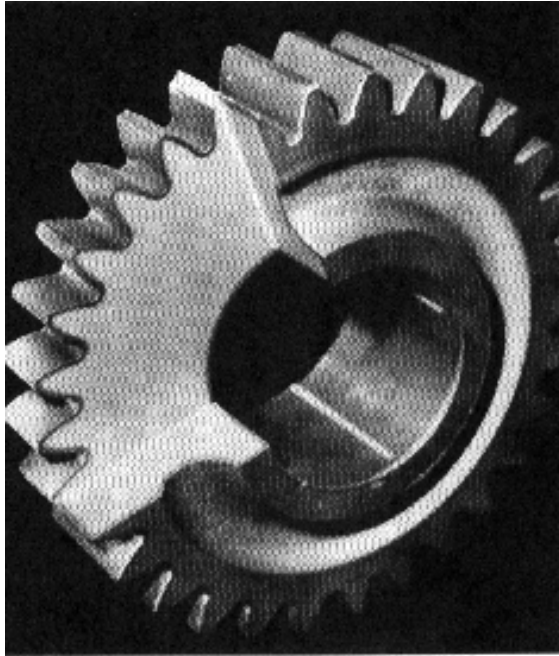
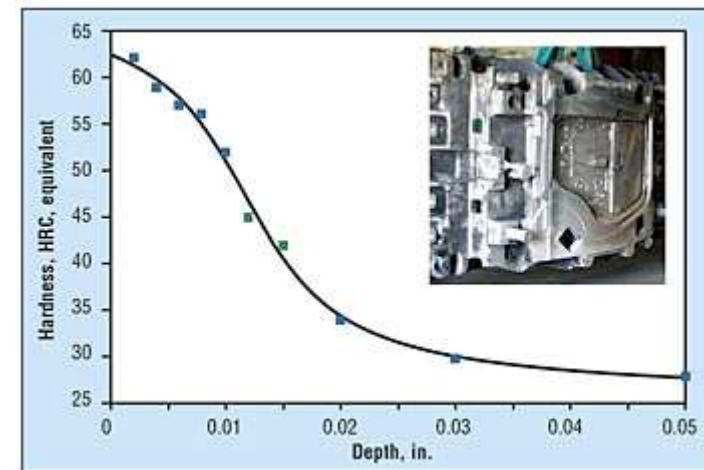
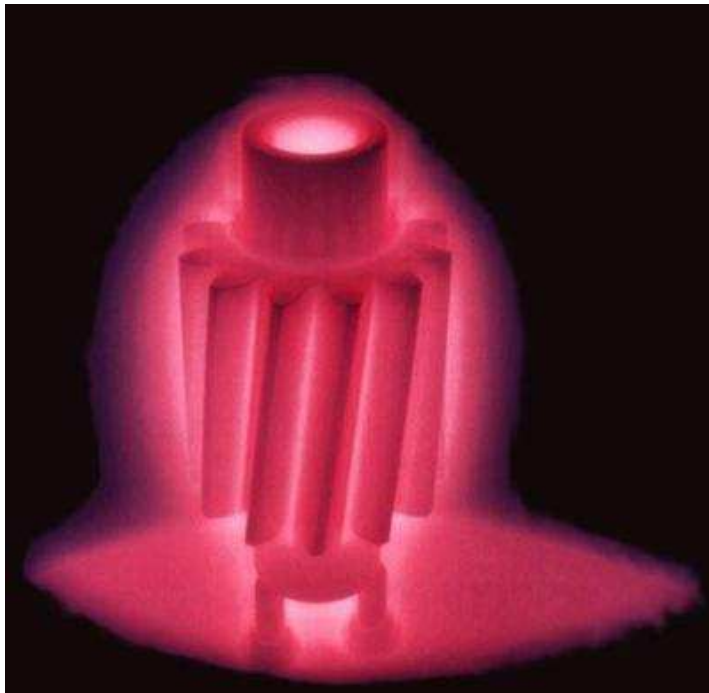




Capítulo 5

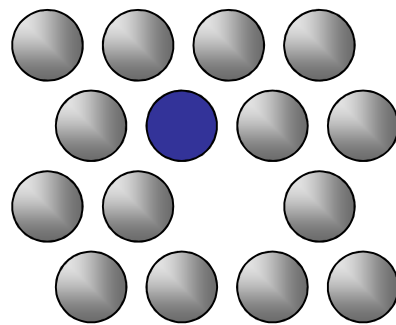
Difusão



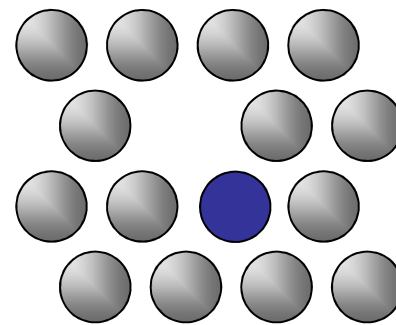


Mecanismos de Difusão

👉 **Difusão por Lacuna:** é a mais comum e envolve o movimento de um átomo de uma posição normal cristalina para um sítio (ou lacuna) adjacente.



Antes da difusão



Após a difusão

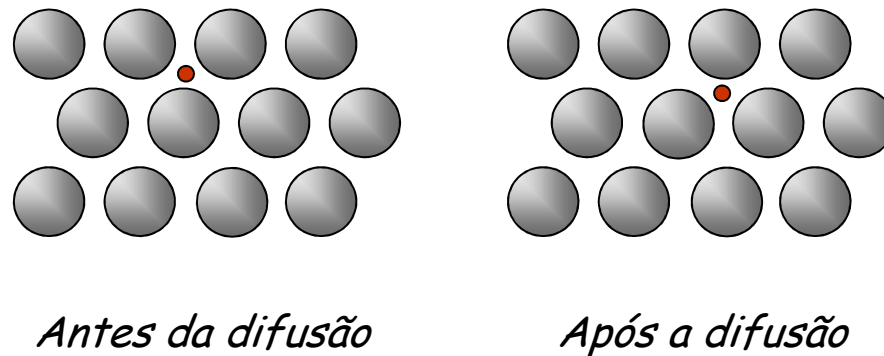
Difusão por lacunas

👉 Nas redes cristalinas: energia de ativação

- **Lacunas nos metais e ligas metálicas: difusão atômica substitucional**
- **Quanto maior a temperatura do metal, maior o número de lacunas presentes e maior a energia térmica disponível, logo, a velocidade de difusão é maior a temperaturas mais elevadas**
- **Metais com temperaturas de fusão mais elevadas têm tendência a ter maiores energias de ligação entre os átomos**
- **A velocidade de difusão é afetada pelas diferenças de tamanho atômico e de energias de ligação entre os átomos**

Mecanismos de Difusão

➡ **Difusão Intersticial:** quando átomos migram de uma posição intersticial para outra vizinha.

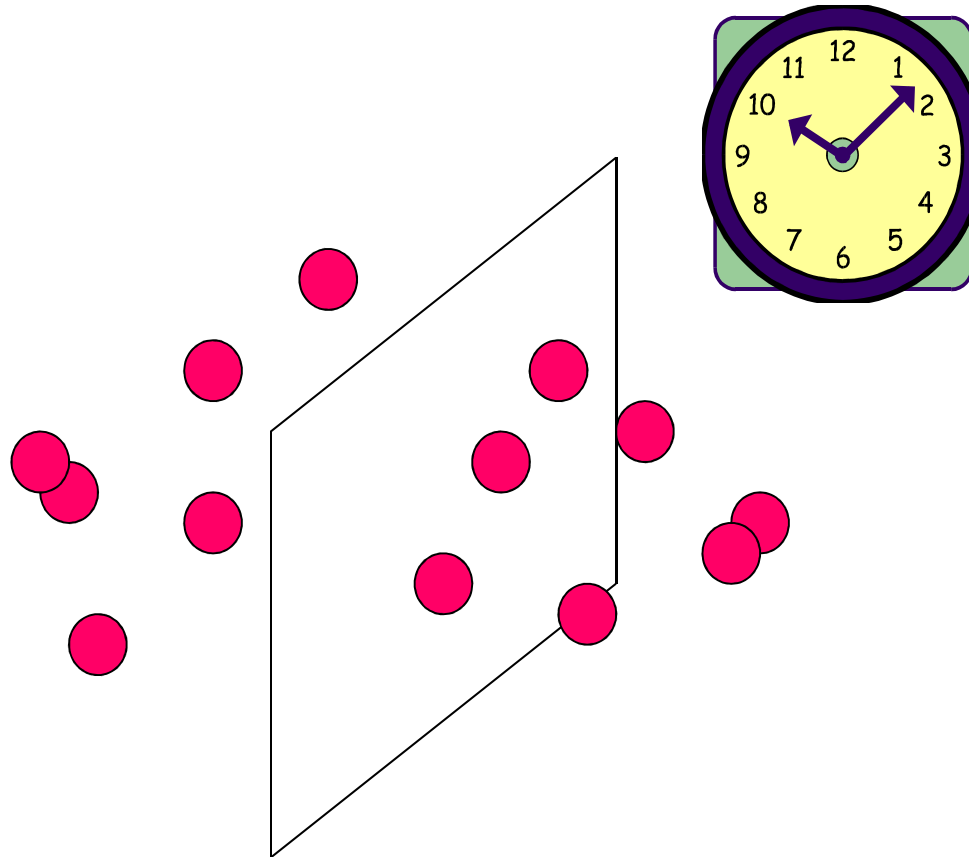


Difusão intersticial

- ☞ Em redes cristalinas: ocorre difusão intersticial quando os átomos se movem de um interstício para outro vizinho, sem provocarem deslocamentos permanentes dos átomos da rede cristalina da matriz
- Para que o mecanismo de difusão intersticial tenha lugar, é necessário que os átomos que se difundem sejam relativamente pequenos quando comparados com os átomos da matriz
- Átomos pequenos, tais como o hidrogênio, o oxigênio e o carbono, podem difundir-se intersticialmente nas redes cristalinas de alguns metais
- Na difusão intersticial do carbono no ferro, os átomos de carbono, ao entrarem ou saírem dos interstícios, têm de "abrir caminho" entre os átomos de ferro da matriz

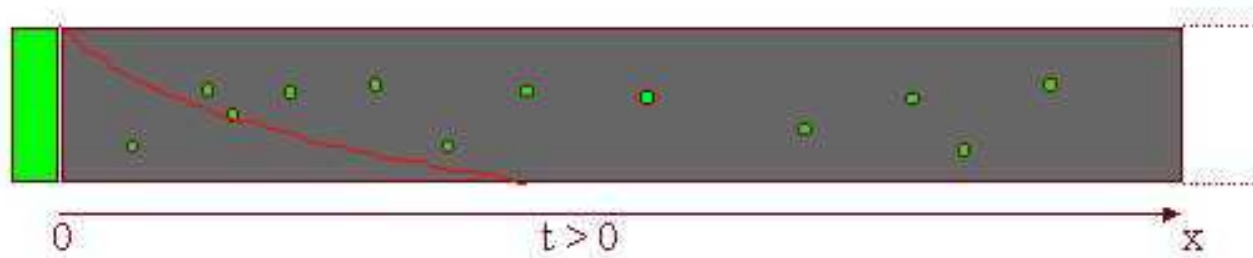
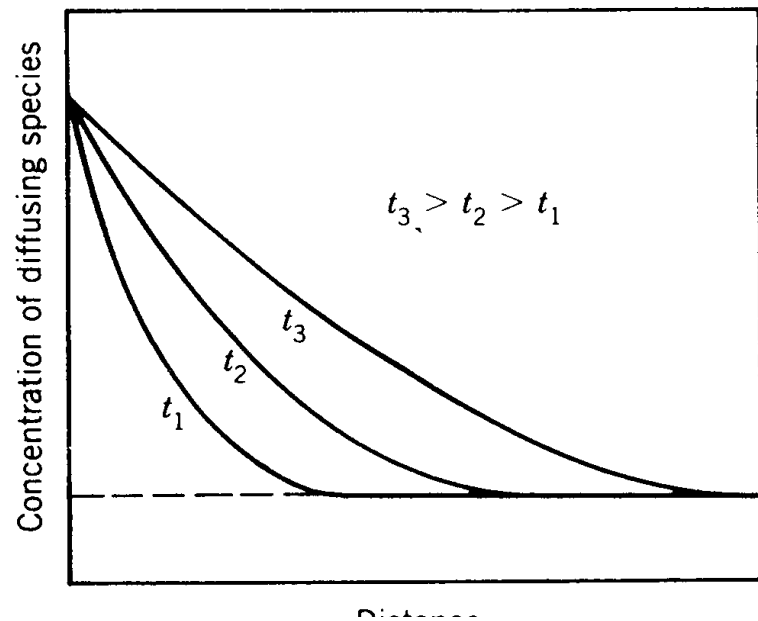
- ✓ *Na maioria das ligas a difusão intersticial ocorre mais rapidamente que a difusão de vacâncias, pois os átomos intersticiais são menores e então tem maior mobilidade. (Ex.: hidrogênio, carbono e oxigênio)*
- ✓ *Há mais posições intersticiais que vacâncias na rede, logo, a probabilidade de movimento intersticial é maior que a difusão de vacâncias.*

Difusão estacionária



Fluxo de Difusão (J): a massa (ou número de átomos) “ M ” difunde através de uma área unitária de seção reta “ A ” de um sólido, por unidade de tempo.

Difusão não estacionária



Difusão em Estado Não-Estacionário

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Condições de Contorno:

A equação diferencial de segunda ordem só pode ser resolvida se forem fornecidas as condições de contorno:

- Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão estão uniformemente distribuídos, mantendo uma concentração " C_0 ";
- O valor de " x " na superfície é zero e aumenta a medida que avança-se em profundidade no sólido
- O coeficiente de difusão permanece constante (não muda com a concentração)
- $t = 0$ imediatamente antes do início da difusão

Carbonetação: *Exercício 2*

- ↳ É possível endurecer uma camada superficial de uma peça de aço através da difusão de carbono. Isto é obtido expondo a peça a uma atmosfera rica em hidrocarbonetos (ex. CH_4) a alta temperatura.
- ↳ Dados: Concentração inicial de C no aço $C_0 = 0.25\text{wt}\%$
Concentração na superfície (constante) $C_s = 1.20\text{wt}\%$
Temperatura $T=950^\circ\text{C} \Rightarrow D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
- ↳ Pergunta: Quanto tempo é preciso para atingir uma concentração de $0.80\text{wt}\%$ a uma profundidade de 0.5mm ?

Função "erf": *Interpolação*

z	erf (z)
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284



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



$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$



$$z = 0,392$$

Difusão: Exercício 3

- Os coeficientes de difusão para o cobre no alumínio a 500 e 600 °C são de $4,8 \times 10^{-14}$ e $5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Determine o tempo aproximado a 500 °C que irá produzir o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração de Cu em algum ponto específico no Al) que um tratamento térmico a 600 °C com duração de 10 h.

Solução:

Como o resultado da difusão é o mesmo nos dois casos, ou seja, a composição em ambos os casos será igual na mesma posição "x" → "x" é constante. Deste modo pode-se aplicar a relação:

$$x^2/Dt = \text{cte} \rightarrow Dt = \text{cte} \rightarrow (Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

$$t_{500} = (Dt)_{600} / D_{500} = (5,3 \times 10^{-13}).(10) / 4,8 \times 10^{-14}$$

$$t_{500} = 110,4 \text{ h}$$

Difusão: *Efeitos da Estrutura*

FATORES QUE FAVORECEM A DIFUSÃO:

- Baixo empacotamento atômico
- Baixo ponto de fusão
- Ligações fracas (Van der Waals)
- Baixa densidade
- Raio atômico pequeno
- Presença de imperfeições

FATORES QUE DIFICULTAM A DIFUSÃO:

- Alto empacotamento atômico
- Alto ponto de fusão
- Ligações fortes (iônica e covalentes)
- Alta densidade
- Raio atômico grande
- Alta qualidade cristalina

Tabela 5.2 Uma Tabulação de Dados de Difusão

<i>Espécie Difusível</i>	<i>Metal Hospedeiro</i>	$D_0(m^2/s)$	<i>Energia de Ativação Q_d</i>		<i>Valores Calculados</i>	
			<i>kJ/mol</i>	<i>$eV/átomo$</i>	<i>$T(^{\circ}C)$</i>	<i>$D(m^2/s)$</i>
Fe	Fe α (CCC)	$2,8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \times 10^{-21}$
					900	$1,8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe γ (CFC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
					1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \times 10^{-12}$
					900	$1,7 \times 10^{-10}$
C	Fe γ	$2,3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \times 10^{-12}$
					1100	$5,3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

Fonte: E. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

👉 O "**Coeficiente de Difusão**" dá uma idéia da "velocidade de difusão"

👉 Depende: da natureza dos átomos em questão
 do tipo de estrutura cristalina
 da temperatura

👉 O Coeficiente de Difusão, depende da temperatura, e é calculado pela equação:

$$D = D_0 (e^{-Q/RT})$$

onde:

D_0 = constante independente da temperatura [m^2/s]

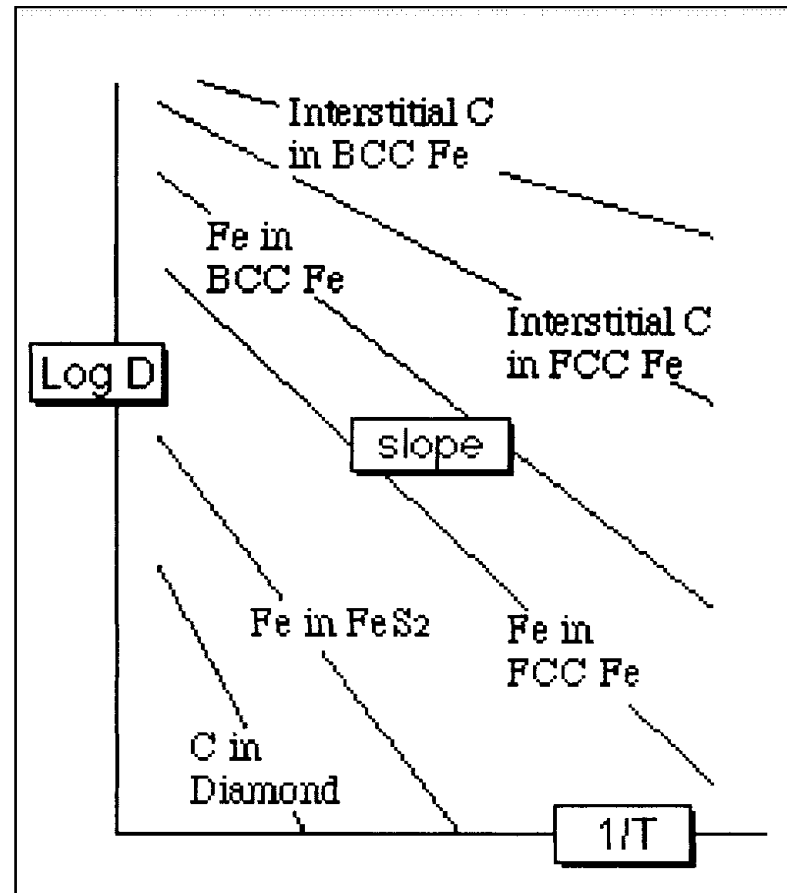
Q = energia de ativação para a difusão [J/mol ; cal/mol ou $eV/átomo$]

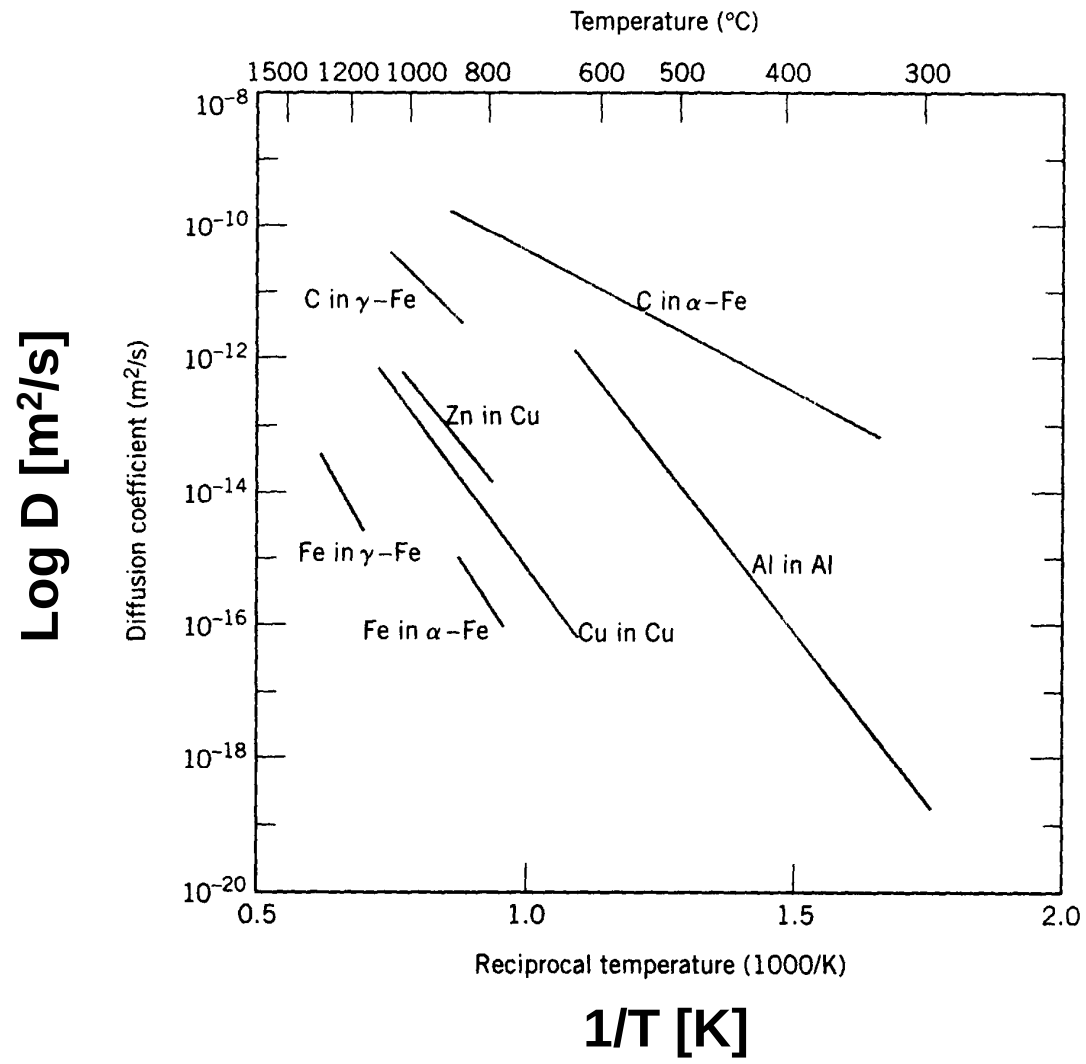
R = cte dos gases, $8,31 J/mol.K$; $1,987 cal/mol.K$ ou $8,62 \times 10^{-5} eV/átomo$

$$D = D_0 (e^{-Q/RT}) \rightarrow \ln D = \ln D_0 - [Q/RT]$$

Sendo " D_0 ", " Q " e " R " constantes, a equação acima equivale a equação de uma reta:

$$Y = A + Bx$$





Difusão: *Exercício 4*

- Usando os dados da Tabela 5.2, calcule o coeficiente de difusão para o magnésio no alumínio a 500 °C.

Solução:

Da tabela 5.2 temos que D_0 e Q_d são respectivamente, $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ e 131 kJ/mol . Desta forma,

$$D = (1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[\frac{-131.000 \text{ J/mol}}{(8,31 \text{ J/mol.K})(550 + 273 \text{ K})} \right]$$

$$\mathbf{D = 5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}}$$

Difusão: *Efeitos da Estrutura*

Exemplo: Carbono em Ferro (alotropia)

👉 O coeficiente de difusão dos átomos de Carbono no Fe CCC é maior que no CFC, pois o sistema CCC tem um fator de empacotamento menor:

$$FEA_{CCC} = 0,68$$

$$FEA_{CFC} = 0,74$$

