

CAPÍTULO 8

DIFUSÃO E MOVIMENTOS ATÔMICOS: TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Sumário

Objetivos deste capítulo	170
8.1 Difusão atômica em sólidos - introdução.....	170
8.2 Difusão atômica em sólido - tipos de difusão molecular em fluidos	174
8.2.1 Processos termicamente ativados.....	175
8.3 O fenômeno da difusão	175
8.4 Mecanismos da difusão.....	177
8.4.1 Mecanismo de difusão substitucional ou por lacunas	178
8.4.2 Difusão intersticial	179
8.5 Difusão em estado estacionário - I lei de Fick.....	180
8.6 Difusão em estado não-estacionário	183
8.7 Fatores que influenciam a difusão.....	186
8.7.1 Espécies difusivas	186
8.7.2 Temperatura.....	186
8.8 Aplicações industriais de processos de difusão	190
8.8.1 Cementação do aço com carbono.....	190
8.8.2 Difusão de impurezas em bolachas de silício para circuitos integrados.....	193
8.9 Resumo	196
8.10 Algumas definições	196
8.11 Referências bibliográficas do capítulo	197
Exercícios.....	197

8 DIFUSÃO E MOVIMENTOS ATÔMICOS: TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- descrever os mecanismos de difusão atômica;
- interpretar a lei de Fick;
- discutir a influencia da temperatura e natureza das espécies que se difundem na taxa de difusão.

8.1 Difusão atômica em sólidos - introdução

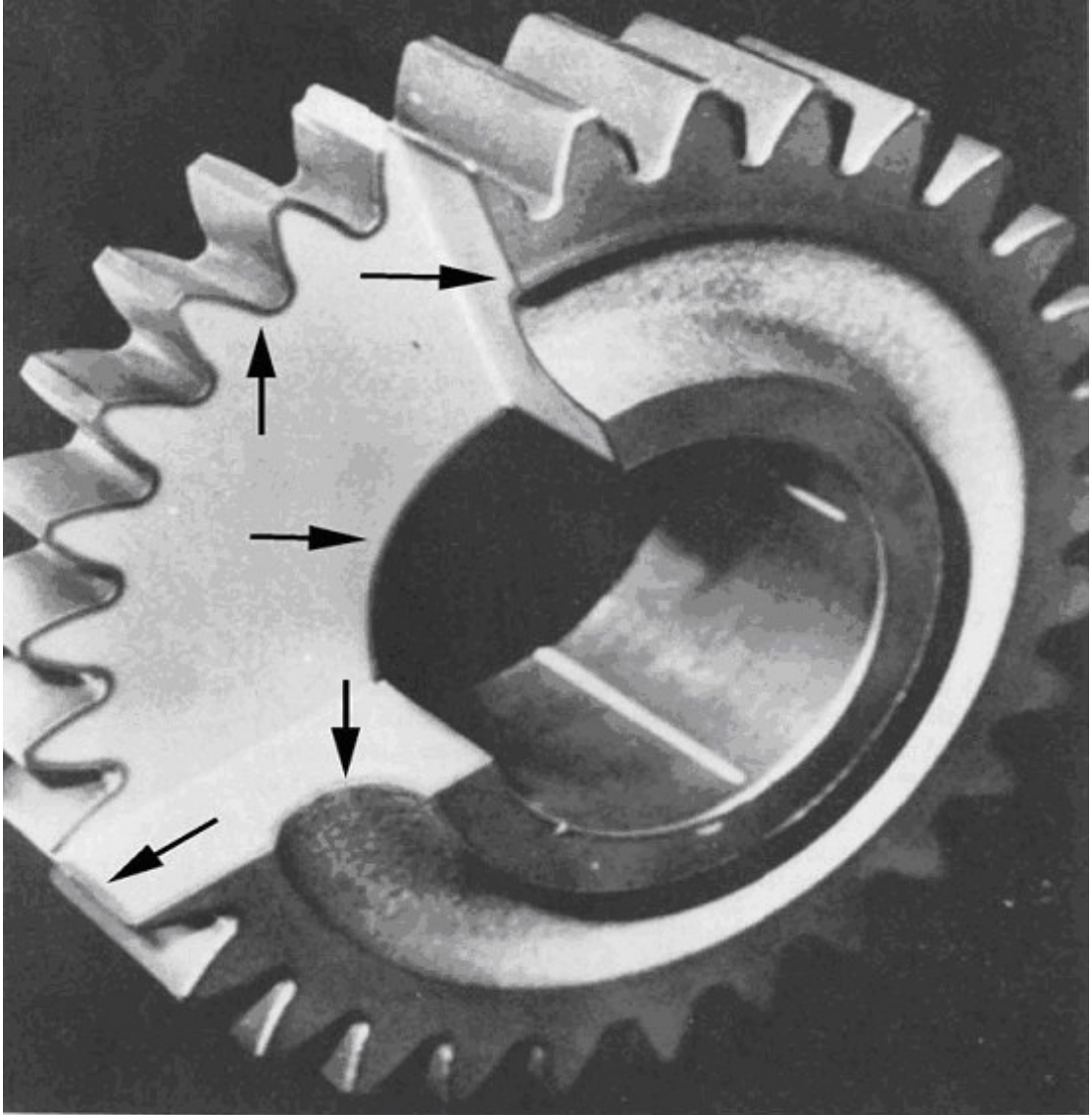
Difusão é o transporte de matéria no estado sólido, induzido por agitação térmica. Outra definição: é o movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração

Muitas reações e processos industriais importantes no tratamento de materiais dependem do transporte de massa de uma espécie sólida, líquida ou gasosa (a nível microscópico) em outra fase sólida. Isso é realizado obrigatoriamente através da difusão.

A difusão pode ser definida então, como sendo o mecanismo pelo qual a matéria é transportada através da matéria. Os átomos, em gases, líquidos e sólidos, estão em movimento constante e migram ao longo do tempo. Nos gases, os movimentos atômicos são relativamente rápidos, conforme mostra o movimento rápido dos odores culinários ou do fumo. Nos líquidos, os movimentos atômicos são, em geral, mais lentos do que nos gases, como é evidenciado pelo movimento da tinta em água líquida (lembra do KMnO_4 em H_2O). Nos sólidos, os movimentos atômicos são dificultados devido à ligação dos átomos em posições de equilíbrio. Contudo, as vibrações térmicas que ocorrem nos sólidos permitem o movimento de alguns átomos. Nos metais e ligas metálicas, a difusão dos átomos é particularmente importante, já que a maior parte das reações no estado sólido envolve movimentos atômicos. Como exemplos de reações no estado sólido, temos a precipitação de uma segunda fase a partir de uma solução sólida e a nucleação e crescimento de novos grãos, durante a recristalização de um metal deformado a frio.

Como exemplos importantes do efeito da difusão na Engenharia Mecânica pode-se citar a cementação, a sinterização, a soldagem por difusão, tratamentos térmicos, (galvanização e tempera) e as operações de transferência de massa na Engenharia Química. Na Engenharia Elétrica a difusão de impurezas em bolachas de silício, de modo a alterar as propriedades elétricas, é importante na produção dos circuitos integrados. Alguns desses exemplos serão ilustrados nas Figuras 8.1 a 8.3.

Na fotografia da Figura 8.1 é mostrada uma engrenagem de aço que foi “endurecida superficialmente”. A camada externa da superfície foi endurecida seletivamente por tratamento térmico a alta temperatura, durante o qual o carbono da atmosfera circundante difundiu-se para o interior da superfície. A caixa (superfície) aparece como a borda escura mais externa daquele segmento da engrenagem que foi selecionado.).



**ENGRENAGEM DE AÇO CEMENTADA.
CAMADA EXTERNA RICA EM CARBONO**

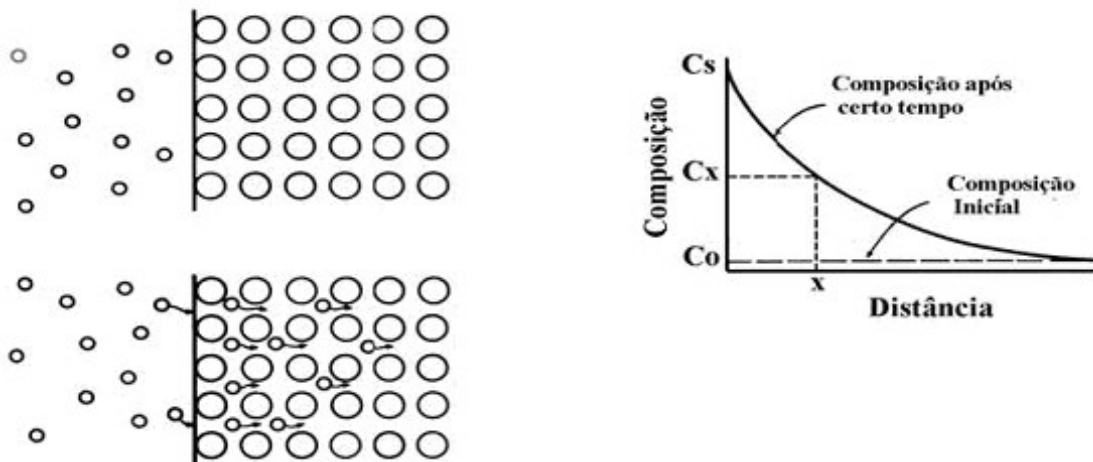
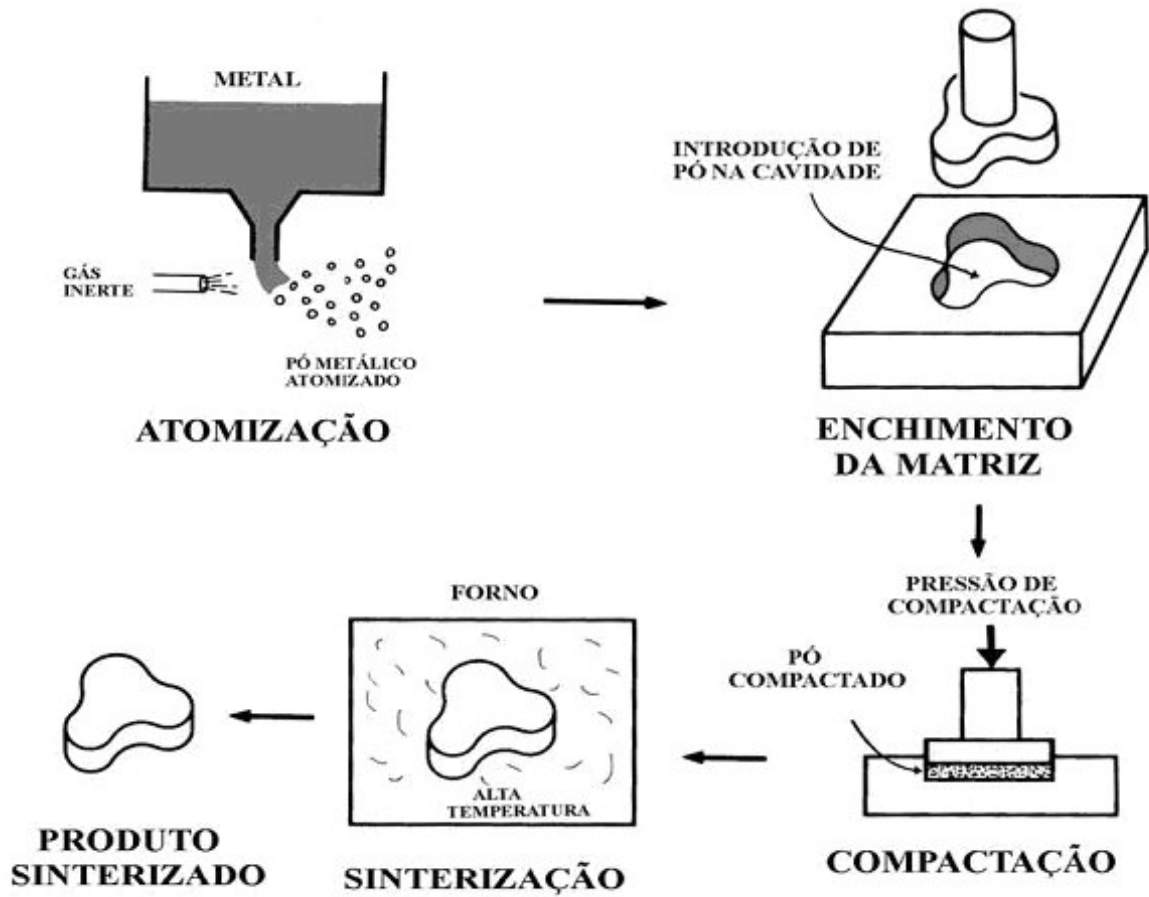
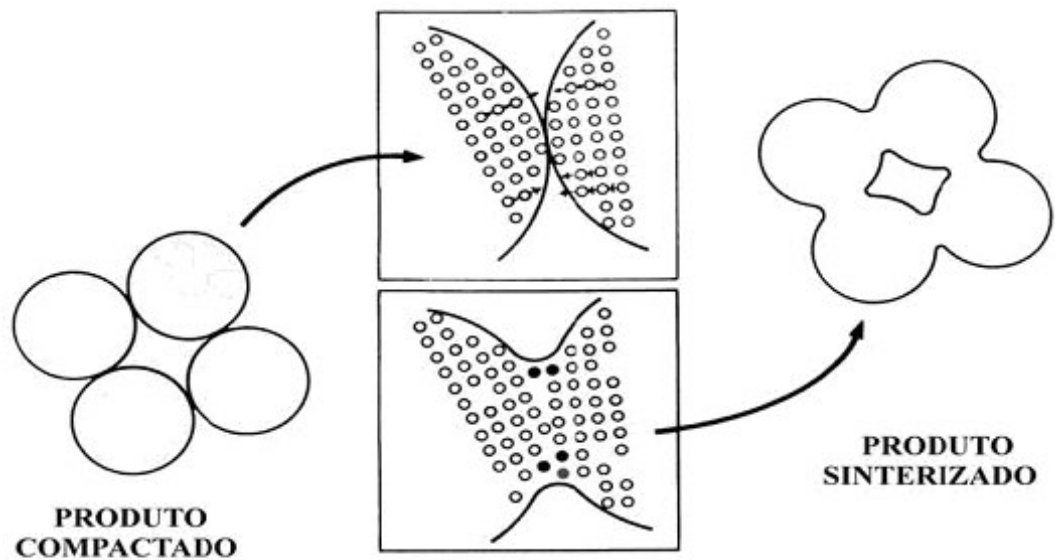


Figura 8.1 - Difusão de átomos na superfície na cementação.



DIFUSÃO É FUNDAMENTAL NA SINTERIZAÇÃO



PROCESSO DE DIFUSÃO DURANTE A SINTERIZAÇÃO. ÁTOMOS SE DIFUNDEM ATRAVÉS DOS CONTATOS FORMANDO PESCOÇO (Neck)

Figura 8.2 - Processamento por metalurgia do pó.

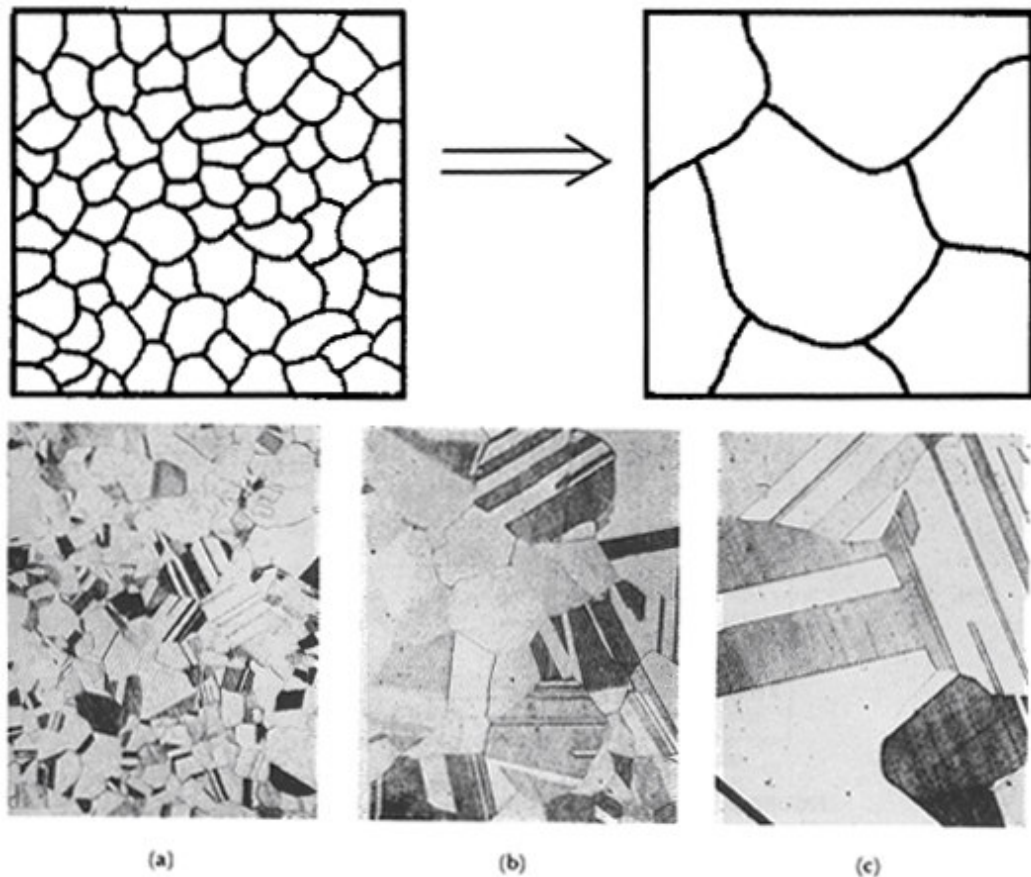


Figura 8.3 - Coalescimento. Efeito da temperatura de recozimento no tamanho de grão no latão: (a) 400 °C, (b) 650 °C e (c) 800 °C.

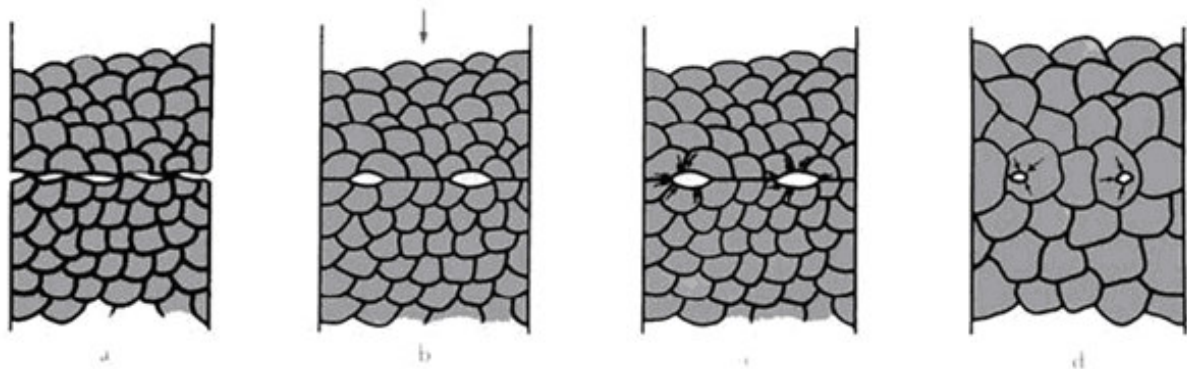


Figura 8.4 - Solda por difusão.

Outros processo importante são:

- A galvanização consiste na deposição de Zn sobre aço, sendo que parte do Zn difunde para o interior do aço, gerando adesão.
- A têmpera que consiste em evitar a difusão do carbono para fora da austenita (Fe - FCC) (ao invés de gerar ferrita (BCC) e perlita (BCC + Fe₃C), gera martensita (TCC) todo o C permanece intersticial.
- O revenido que consiste em oportunizar saída parcial do carbono da martensita temperada, visando reduzir tensões internas.

8.2 Difusão atômica em sólido - tipos de difusão molecular em fluidos

De uma perspectiva atômica, a difusão é a migração de átomos de um sítio da rede para outro. De fato os átomos nos sólidos estão em constante movimento, assim para que um átomo sofra movimento de translação duas condições devem ser satisfeitas:

- 1) Deverá haver um sítio adjacente vago;
- 2) O átomo deve ter suficiente energia (vibracional) para romper sua ligação com a rede e poder causar alguma distorção.

Esta energia vibracional será expressa em cal/mol ou J/mol. A 20 °C é improvável que um átomo de carbono ($r=0,07$ nm) seja capaz de posicionar-se intersticialmente nos vazios da rede FCC do ferro, precisa-se 1,5 eV/átomo para acontecer esse salto (mecanismo intersticial).

Tabela 8.1 - Mecanismos de difusão.

	Tipo	Força motriz	Exemplos
<u>Difusão térmica:</u> implica na formação de um gradiente de concentração de uma única fase de fluido ao submeter o fluido a um gradiente de temperatura.	Térmica, $E=kT$	Com o aumento de T há aumento da Amplitude de vibrações, gera salto de átomos através do reticulado.	A "Self-diffusion" não é analisado do ponto de vista da diferença de concentração. Ex: água, vidros.
<u>Difusão de pressão:</u> o movimento se deve a um gradiente de pressão.	Mecânica + T	Tensões externas ou internas geram movimento de átomos visando aliviar tensões	Recristalização (tensões internas). Fluência (tensões externas) é um mecanismo de falha que causa uma variação contínua de deformação sob carga constante, é muito importante em altas T ($T>0.3T_m$) para metais.
<u>Difusão ordinária</u> devido a um gradiente de concentração.	Química + T	Gradiente de potencial (químico) $\mu=\partial G/\partial n_i$	Em sistemas multifásicos, segregação em contorno de grão. Em sistemas monofásicos gradientes de concentração. Átomos de um metal se difundem em outro : interdifusão ou difusão de impurezas. Elétrons em semi-condutores.

* Difusão por convecção: macroscópica, porções do fluido são transportadas de uma região para outra do escoamento, pode ser obtida para espécies moleculares que possuem mesma massa, forma e tamanho= $U^{235}F_6$ e $U^{238}F_6$. (Bird, 16 e 17).

8.2.1 Processos termicamente ativados

Um grande número de processos em ciência e engenharia de materiais compartilham uma característica em comum - a rapidez do processo aumenta exponencialmente em função da temperatura. A capacidade de difusão dos elementos numa liga metálica, a rapidez de deformação por fluência em materiais estruturais (Shackelford p.363) e a condutividade dos semicondutores (Shackelford p.575) são alguns desses exemplos. A Equação geral que descreve esses processos é

$$\text{Rapidez} = Ce^{-Q/RT} \quad (8.1)$$

Onde C é uma constante pré-exponencial (independente) T a absoluta, Q a energia de ativação, R a constante dos gases. Aplicando o logaritmo,

$$\ln(\text{rapidez}) = \ln C - Q/RT \quad (8.2)$$

A Equação 8.2 representa uma linha reta para os dados da rapidez em função do $1/T$. A inclinação da reta que resulta é $-Q/R$, e extrapolando o gráfico até $1/T=0$ ($T=\infty$) obtemos a intersecção igual a $\ln C$. O valor de Q pode indicar o mecanismo do processo.

8.3 O fenômeno da difusão

O fenômeno da difusão pode ser demonstrado mediante o uso de um par de difusão, que é formado ao se colocarem juntas as barras de dois metais diferentes, de modo que exista um contato íntimo entre as duas faces; isso está ilustrado para o cobre e o níquel na Figura 8.5, que inclui representações esquemáticas das posições atômicas e da composição através da interface. Esse par de difusão é aquecido a uma temperatura elevada (porém abaixo da temperatura de fusão para ambos os metais) por um período de tempo prolongado, e resfriado até a temperatura ambiente. Uma análise química revelará uma condição semelhante àquela apresentada na Figura 8.6, qual seja, cobre e níquel puros localizados nas duas extremidades das barras, separados por uma região onde existe a liga dos dois metais. As concentrações de ambos os metais variam de acordo com a posição, conforme está mostrado na Figura 8.6c. Esse resultado indica que os átomos de cobre migraram ou se difundiram para o interior do níquel, e que o níquel se difundiu para o interior do cobre. Neste processo, no qual os átomos de um metal se difundem para o interior do outro, é chamado de interdifusão, ou difusão de impurezas.

A interdifusão pode ser observada de uma perspectiva macroscópica pelas mudanças que ocorrem ao longo do tempo, como no exemplo do par de difusão Cu-Ni. Existe uma tendência do transporte dos átomos da região de alta concentração para a região de baixa concentração. A difusão também ocorre nos metais puros, porém neste caso todos os átomos que estão mudando de posição são do mesmo tipo; isso é conhecido por autodifusão. Obviamente, a autodifusão não está normalmente sujeita a observação pelo acompanhamento de mudanças na composição.

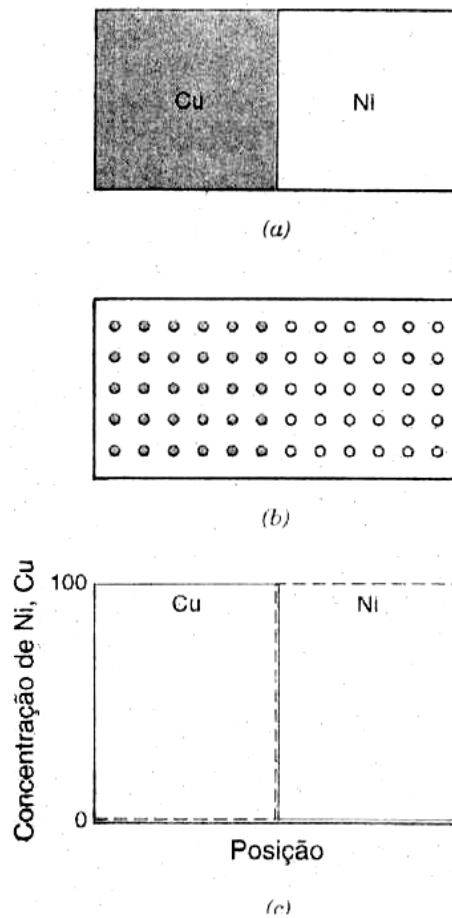


Figura 8.5 - (a) Um par de difusão cobre-níquel antes de ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada. (b) Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos à esquerda) e Ni (círculos à direita) no interior do par de difusão. (c) Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

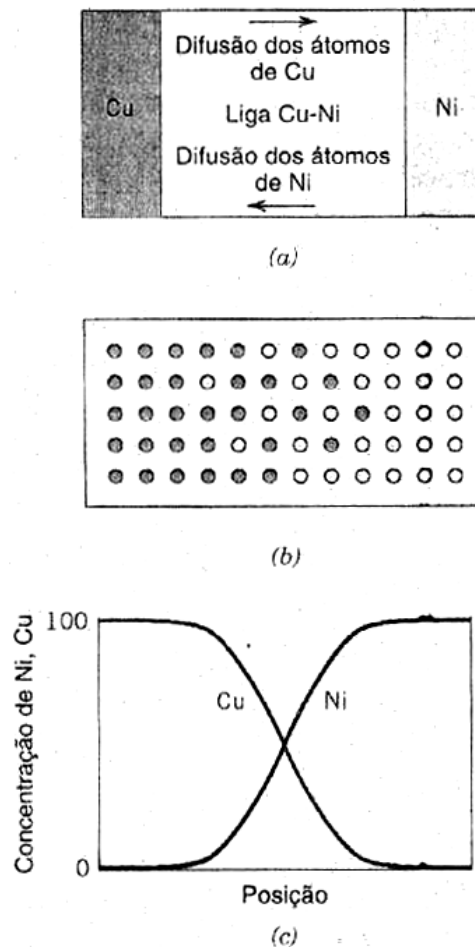


Figura 8.6 - (a) Um par de difusão cobre-níquel após ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada, mostrando a zona de difusão com formação de liga. (b) Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos em cinza claro) e Ni (círculos em cinza escuro) no interior do par de difusão. (c) Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

8.4 Mecanismos da difusão

De uma perspectiva atômica, a difusão é tão-somente a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro do retículo cristalino ou o transporte de matéria no estado sólido por movimento atômico, induzido por agitação térmica. De fato, os átomos em materiais sólidos estão em movimento constante, mudando rapidamente as suas posições. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir um sítio adjacente vazio e (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. Essa energia é de natureza vibracional. A uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimento por difusão, em virtude das magnitudes das suas energias vibracionais. Essa fração aumenta em função do aumento da temperatura. Foram propostos vários modelos diferentes para este movimento atômico; dessas possibilidades, duas são dominantes para a difusão em metais:

- (1) Mecanismo de difusão de átomos substitucional ou por lacunas (envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede para um sítio vago do retículo, ou lacuna adjacente, exige a existência de lacunas).
- (2) Mecanismo intersticial (se dá pelo movimento através dos interstícios. Nas 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 não exige lacunas) (Figura 8.7).

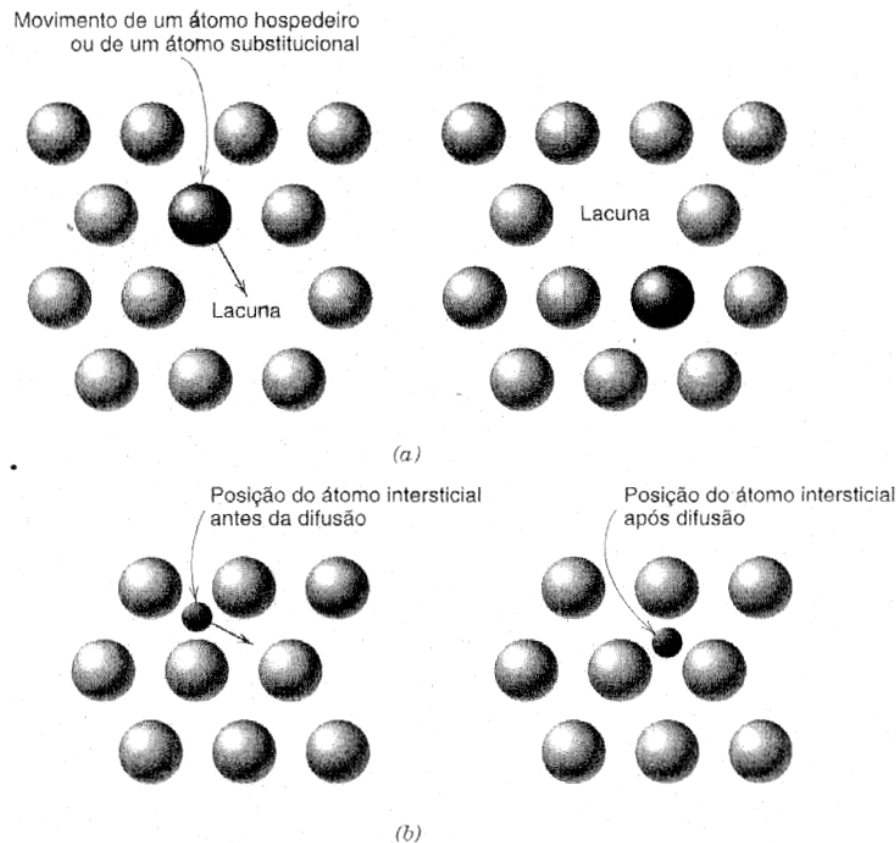


Figura 8.7 - Representações esquemáticas da (a) difusão por lacuna e (b) difusão intersticial.

8.4.1 Mecanismo de difusão substitucional ou por lacunas

Nas redes cristalinas, os átomos podem mover-se de uma posição atômica para outra, se a energia de ativação fornecida pela vibração térmica dos átomos for suficiente e se existirem, na rede, lacunas ou outros defeitos cristalinos para os quais os átomos se possam mover. Nos metais e ligas metálicas, as lacunas são defeitos de equilíbrio e, por conseguinte, existem sempre algumas lacunas, o que permite a ocorrência de difusão atômica substitucional. À medida que a temperatura do metal aumenta, o número de lacunas presentes aumenta, assim como a energia térmica disponível e, por isso, a velocidade de difusão é maior a temperaturas mais elevadas. Tanto a autodifusão como a interdifusão ocorrem por este mecanismo; no caso desta última, os átomos de impureza devem substituir os átomos hospedeiros. Considere-se o exemplo de difusão por lacunas dos átomos do plano (1 1 1) da rede cristalina do Cobre, representado na Figura 8.8. Se um átomo que está junto a uma

lacuna tiver energia de ativação suficiente, pode mover-se para a posição da lacuna e, com isso, contribuir para a autodifusão dos átomos de Cobre na rede. A energia de ativação para a autodifusão é igual à soma da energia de formação de uma lacuna com a energia de ativação para mover a lacuna. Na Tabela 8.2, estão indicadas as energias de ativação para a autodifusão de alguns metais puros. Note-se que, de um modo geral, à medida que a temperatura de fusão aumenta, a energia de ativação também aumenta. Existe esta relação porque os metais com temperaturas de fusão mais elevadas têm tendência a ter maiores energias de ligação entre os átomos.

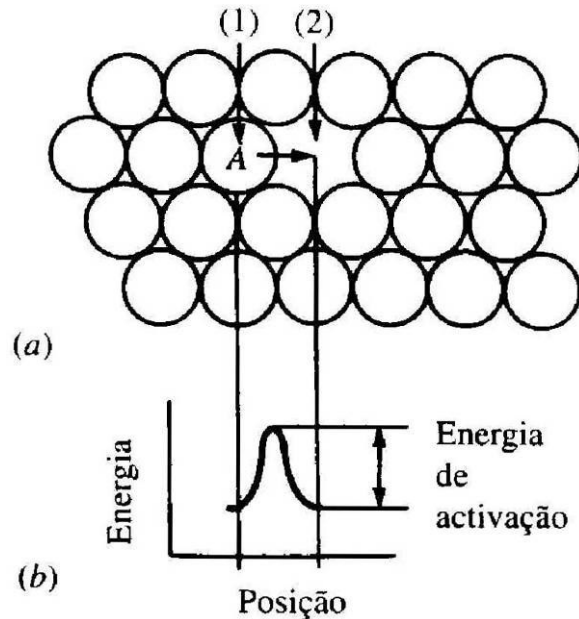


Figura 8.8 - Energia de ativação associada aos movimentos atômicos, num metal.

(a) Difusão do átomo de Cobre A da posição (1), no plano (111) da estrutura cristalina do cobre, para a posição (2) (lacuna), desde que seja fornecida energia de ativação suficiente, conforme se indica em (b).

Tabela 8.2 - Energias de ativação para a autodifusão de alguns metais puros.

Metal	Temperatura de fusão (°C)	Estrutura cristalina	Gama de temperaturas estudadas (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)
Zinco	419	HC	240 - 418	91,6
Alumínio	660	CFC	400 - 610	165
Cobre	1083	CFC	700 - 990	196
Níquel	1452	CFC	900 - 1200	293
Ferro- α	1530	CCC	808 - 884	240
Molibdênio	2600	CCC	2155 - 2540	460

A velocidade de difusão é afetada pelas diferenças de tamanho atômico e de energias de ligação entre os átomos.

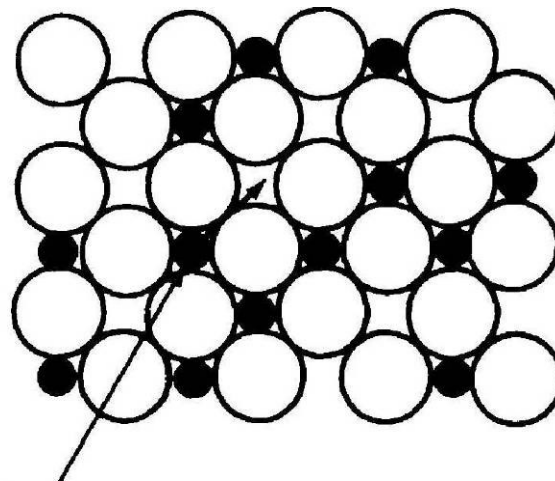
8.4.2 Difusão intersticial

O segundo tipo de difusão envolve átomos que migram de uma posição para uma outra vizinha que esteja vazia. Esse mecanismo é encontrado para a

interdifusão de impurezas tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que possuem átomos pequenos o suficiente para se encaixarem no interior das posições intersticiais. Os átomos hospedeiros e os átomos de impurezas substitucionais raramente formam intersticiais e normalmente não se difundem através deste mecanismo. Esse fenômeno é chamado apropriadamente de difusão intersticial (Figura 8.7b).

Na maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores, e dessa forma são também mais móveis. Além disso, existem mais posições intersticiais vazias do que lacunas; portanto, a probabilidade de um movimento atômico intersticial é maior do que para a difusão por lacunas.

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 (Figura 8.9). Átomos pequenos, tais como o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono, podem difundir-se intersticialmente nas redes cristalinas de alguns metais. Por exemplo, o carbono pode difundir-se intersticialmente no ferro- α CCC e no Ferro- γ CFC. 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.



Átomo intersticial
em difusão para lacuna

Figura 8.9 - Esquema de uma solução sólida intersticial. Os círculos maiores representam átomos num plano (100) de uma rede cristalina CFC. Os círculos escuros mais pequenos são átomos intersticiais que ocupam os interstícios. Os átomos intersticiais podem mover-se para os interstícios adjacentes que estão vazios. Há uma energia de ativação associada à difusão intersticial.

8.5 Difusão em estado estacionário - I lei de Fick

A difusão é um processo que depende do tempo, isto é, em um sentido macroscópico, a quantidade de um elemento que é transportado no interior de outro elemento é uma função do tempo. Frequentemente torna-se necessário saber o quão rápido ocorre a difusão, ou seja, a taxa de transferência de massa. Essa taxa é, com frequência, expressa como um fluxo de difusão (J), definido como sendo a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que está em difusão

através e perpendicularmente a uma área unitária de seção reta do sólido por unidade de tempo. Matematicamente, isso pode ser representado como

$$J = \frac{M}{At} \quad (8.3)$$

onde A representa a área através da qual a difusão está ocorrendo, e t é o tempo de difusão decorrido. Em formato diferencial, essa expressão se torna

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (8.4)$$

As unidades para J são quilogramas ou átomos por metro quadrado por segundo ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$ ou $\text{átomos}/\text{m}^2\text{-s}$).

Se o fluxo difusivo não variar ao longo do tempo, existe uma condição de estado estacionário. Um exemplo comum de difusão em estado estacionário é a difusão dos átomos de um gás através de uma placa metálica para a qual as concentrações (ou pressões) do componente em difusão em ambas as superfícies da placa são mantidas constantes. Isso está representado esquematicamente na Figura 8.10a.

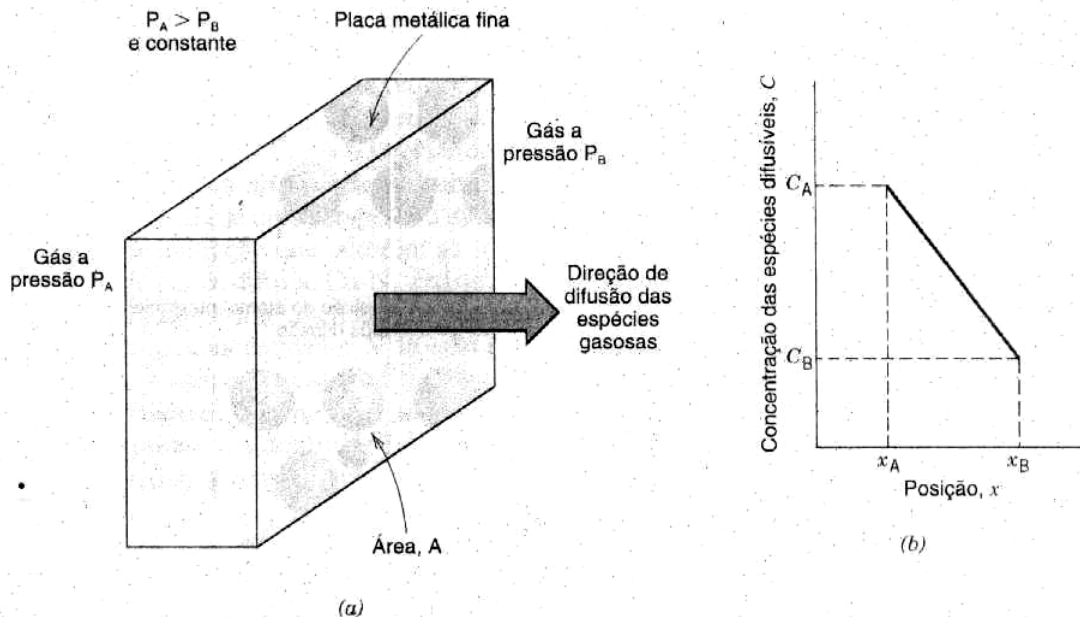


Figura 8.10 - (a) Difusão em estado estacionário através de uma placa fina. (b) Um perfil de concentração linear para a situação de difusão representada em (a).

Quando a concentração C é plotada em função da posição (ou distância) no interior do sólido, x, a curva resultante é conhecida por perfil de concentração; a inclinação, ou coeficiente angular, em um ponto particular sobre esta curva é o gradiente de concentração:

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{dC}{dx} \quad (8.5a)$$

No tratamento em questão, admite-se que o perfil de concentração é linear, conforme mostrado na Figura 8.6b, e

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (8.5b)$$

Para problemas de difusão, algumas vezes torna-se conveniente expressar a concentração em termos da massa do componente em difusão por unidade de volume do sólido (kg/m^3 ou g/cm^3).

A matemática da difusão em estado estacionário ao longo de uma única direção (x) é relativamente simples, pelo fato de o fluxo ser proporcional ao gradiente de concentração, de acordo com a expressão

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (8.6)$$

A constante de proporcionalidade D é chamada de coeficiente de difusão, e é expressa em metros quadrados por segundo. O sinal negativo nessa expressão indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa. A Equação anterior é algumas vezes chamada de primeira lei de Fick.

Algumas vezes o termo força motriz é usado no contexto de ser aquilo que induz a ocorrência de uma reação. Para reações de difusão, várias dessas forças são possíveis, entretanto, quando a difusão se dá de acordo com a Equação 8.6, o gradiente de concentração é a força motriz.

Um exemplo prático da difusão em estado estacionário é encontrado na purificação do gás hidrogênio. Um dos lados de uma chapa fina de paládio metálico é exposta ao gás impuro, composto pelo hidrogênio e por outros componentes gasosos, como o nitrogênio, o oxigênio e o vapor d'água. O hidrogênio se difunde seletivamente através da chapa, para o lado oposto, que é mantido sob uma pressão de hidrogênio constante e inferior.

Exemplo 1: Purificação do Hidrogênio. Uma mistura gasosa contendo H_2 , N_2 , O_2 e vapor d'água é pressurizada contra uma lamina de 6mm de espessura de Paládio cuja área é $0,25\text{m}^2$ a 600°C . O coeficiente de difusão é $D_{\text{H}_2/\text{Pd}}(600^\circ\text{C}) = 1,7 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ e a concentração no lado da placa de alta e baixa pressão é respectivamente 2,0 e 0,4 $\text{KgH}_2/\text{m}^3\text{Pd}$ a difusão acontece em estado estacionário. H_2 é purificado por difundir-se mais rapidamente que os demais gases, atingindo a outra face da lamina que esta mantida sob pressão atmosférica. Calcular o fluxo de difusão do H_2 (purificação) em kg/hora.

Dados:

$$\text{Área} = 0,25\text{m}^2$$

$$T = 600^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{H}_2/\text{Pd}}(600^\circ\text{C}) = 1,7 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$$

$$\text{Espessura da placa, } \Delta X = 6\text{mm}$$

$$C_2 = 2,0 \text{ KgH}_2/\text{m}^3\text{Pd}$$

$$C_1 = 0,4 \text{ KgH}_2/\text{m}^3\text{Pd}$$

Resolução: igualando (8.3) $J = \frac{M}{At}$ e (8.6) $J = -D \frac{\Delta C}{\Delta X}$

$$M = JAt \text{ e assim } M = -DA \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{(1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s})(0,25 \text{ m}^2)(3600 \text{ s/h}) \left[\frac{0,4 - 2,0 \text{ kg/m}^3}{6 \times 10^{-3} \text{ m}} \right]}{1} =$$

$$J = 4,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

8.6 Difusão em estado não-estacionário

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não-estacionário (condições transientes). Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão. Isso está ilustrado na Figura 8.11, que mostra os perfis de concentração em três momentos diferentes do processo de difusão. Sob condições de estado não-estacionário, o uso da Equação 8.6 não é mais conveniente, em lugar disso, é usada a Equação diferencial parcial

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8.7a)$$

conhecida por segunda lei de Fick. Se o coeficiente de difusão for independente da composição (o que deve ser verificado para cada caso específico de difusão), a Equação 8.7a se simplifica para

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8.7b)$$

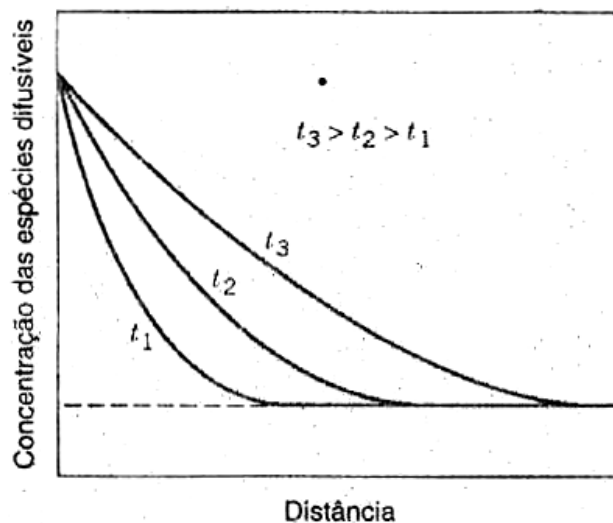


Figura 8.11 - Perfis de concentração para um processo de difusão em estado não estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo, t_1 , t_2 e t_3 . Os parâmetros de concentração estão relacionados à Equação 8.7.

Quando são especificadas condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obterem-se soluções para essa expressão (concentração em termos tanto da posição quanto do tempo).

Uma solução importante na prática é aquela para um sólido semi-finito em que a concentração na superfície é mantida constante. Com frequência, a fonte do componente que está se difundindo é uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida em um valor constante. Além disso, as seguintes hipóteses são adotadas:

- Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão que estejam presentes no sólido estão ali distribuídos uniformemente, mantendo uma concentração C_0 .
- O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para dentro do sólido.
- O tempo é tomado como sendo o instante imediatamente anterior ao início do processo de difusão.

Essas condições de contorno são representadas simplesmente pelas expressões

Para $t = 0$, $C = C_0$ em $0 \leq x < \infty$

Para $t > 0$, $C = C_s$ (a concentração superficial constante) em $x = 0$

$C = C_0$ em $x = \infty$

A aplicação dessas condições de contorno à Equação 8.7b fornece a solução

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8.8)$$

onde C_x representa a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t . A expressão $\operatorname{erf}[x/2\sqrt{Dt}]$ é a função erro de Gauss¹, cujos valores são dados em Tabelas matemáticas para diversos valores de $x/2\sqrt{Dt}$; uma lista parcial é dada na Tabela 8.3. Os parâmetros de concentração que aparecem na Equação 8.8 estão observados na Figura 8.8, que apresenta o perfil de concentrações em um instante específico do tempo. A Equação 8.8 demonstra, dessa forma, a relação que existe entre a concentração, a posição e o tempo, qual seja, que C_x , sendo uma função do parâmetro adimensional x/\sqrt{Dt} , pode ser determinado em qualquer tempo e para qualquer posição, bastando para tal que os parâmetros C_0 , C_s e D sejam conhecidos.

¹ Essa função erro de Gauss é definida pela expressão

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

onde $x/2\sqrt{Dt}$ foi substituído pela variável z .

Tabela 8.3 - Tabulação de valores da função erro.

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

Suponha que se deseje atingir uma determinada concentração de soluto, C_1 , em uma liga; o lado esquerdo da Equação 8.8 se torna então

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{cons tan te}$$

Sendo este o caso, o lado direito dessa mesma expressão também é uma constante, e subseqüentemente,

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{cons tan te} \quad \text{ou} \quad \frac{x^2}{Dt} = \text{cons tan te}$$

Alguns cálculos de difusão são portanto facilitados com base nesta relação. No Exemplo 2 é apresentada uma aplicação da equação de difusão em estado não estacionário.

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

Resolução:

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

Usando $\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ tem-se

$$\frac{0,45 - 0,1}{1,2 - 0,1} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \Rightarrow \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0,68 \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,71 \Rightarrow \frac{0,002}{2\sqrt{2 \times 10^{-11} t}} = 0,71 \Rightarrow$$

$$t = 27,6 \text{ horas}$$

Exemplo 3: 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 a 900 °C? Dado: Q para difusão de C de ferro $\text{CFC} = 137859 \text{ J/mol}$.

Resolução:

$$D_{1073} t_{1073} = D_{1173} t_{1173} \Rightarrow t_{1173} = \frac{D_{1073} t_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{\exp(-Q/1073R)}{\exp(-Q/1173R)} = 10h \frac{\exp(-137850/1073 \times 1073)}{\exp(-137850/1173 \times 1173)}$$

$$= 10 \exp(-1,315) = 2,68 \text{ horas}$$

Exemplo 4: Sabe-se que $D_{Al/Cu}(200 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,5 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D_{Al/Cu}(500 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,1 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Calcular a energia de ativação para difusão do alumínio no cobre.

Resolução:

$$\frac{D_{773}}{D_{473}} = \frac{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{8,314 \times 773}\right)}{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{8,314 \times 473}\right)} = \frac{3,1 \times 10^{-17}}{2,5 \times 10^{-24}} \Rightarrow Q = 166000 \text{ J/mol}$$

8.7 Fatores que influenciam a difusão

8.7.1 Espécies difusivas

A magnitude do coeficiente de difusão D é um indicativo da taxa segundo a qual os átomos se difundem. Os coeficientes, tanto de autodifusão como de interdifusão, para vários sistemas metálicos estão listados na Tabela 8.4. As espécies difusivas, bem como o material hospedeiro, influenciam o coeficiente de difusão. Por exemplo, existe uma diferença significativa na magnitude entre a autodifusão e a interdifusão do carbono no ferro α a 500°C , e o valor de D é maior para a interdifusão do carbono ($3,0 \times 10^{-21}$ contra $2,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Essa comparação também proporciona um contraste entre as taxas de difusão por lacuna e intersticial. A autodifusão ocorre mediante um mecanismo de lacunas, enquanto a difusão do carbono no ferro é intersticial.

8.7.2 Temperatura

A temperatura apresenta uma influência das mais profundas sobre os coeficientes e taxas de difusão. Por exemplo, para a autodifusão do Fe no Fe α , o coeficiente de difusão aumenta em aproximadamente seis ordens de magnitude (de $3,0 \times 10^{-21}$ para $1,8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) ao se elevar a temperatura de 500 para 900°C . A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura se dá de acordo com a expressão

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (8.9)$$

onde: D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s), Q_d é a energia de ativação para a difusão (J/mol , cal/mol ou eV/átomo), R é a constante dos gases, $8,31 \text{ J/mol-K}$, $1,987 \text{ cal/mol-K}$ ou $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$ e T é a temperatura absoluta (K).

A energia de ativação pode ser considerada como aquela energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Uma energia de ativação

elevada resulta em um coeficiente de difusão relativamente pequeno. A Tabela 8.4 contém uma listagem dos valores de D_0 e Q_d para vários sistemas de difusão.

Tabela 8.4 - Uma tabulação de dados de difusão.

Espécie difusível	Metal hospedeiro	D_0 (m ² /s)	Energia de ativação Q_d		Valores calculados	
			kJ/mol	eV/átomo	T (°C)	D (m ² /s)
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	$1,9 \times 10^{-23}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

Tomando os logaritmos naturais da Equação 8.9, tem-se

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8.10a)$$

ou, em termos de logaritmos na base 10

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8.10b)$$

Uma vez que D_0 , Q_d e R são valores constantes, a Equação 8.10b assume a forma de Equação de uma reta:

$$y = b + mx$$

onde y e x são análogos, respectivamente, às variáveis $\log D$ e $1/T$. Dessa forma, se o valor de $\log D$ for plotado em função do inverso da temperatura absoluta, o que resulta deve ser uma linha reta, possuindo coeficientes angular e linear (inclinação e interseção com o eixo y) de $-Q_d/2,3R$ e $\log D_0$, respectivamente. Isso é, na realidade, a maneira como os valores de Q_d e D_0 são determinados experimentalmente. A partir desse tipo de gráfico para diversos sistemas de ligas (Figura 8.12), pode-se observar que existem relações lineares para todos os casos mostrados.

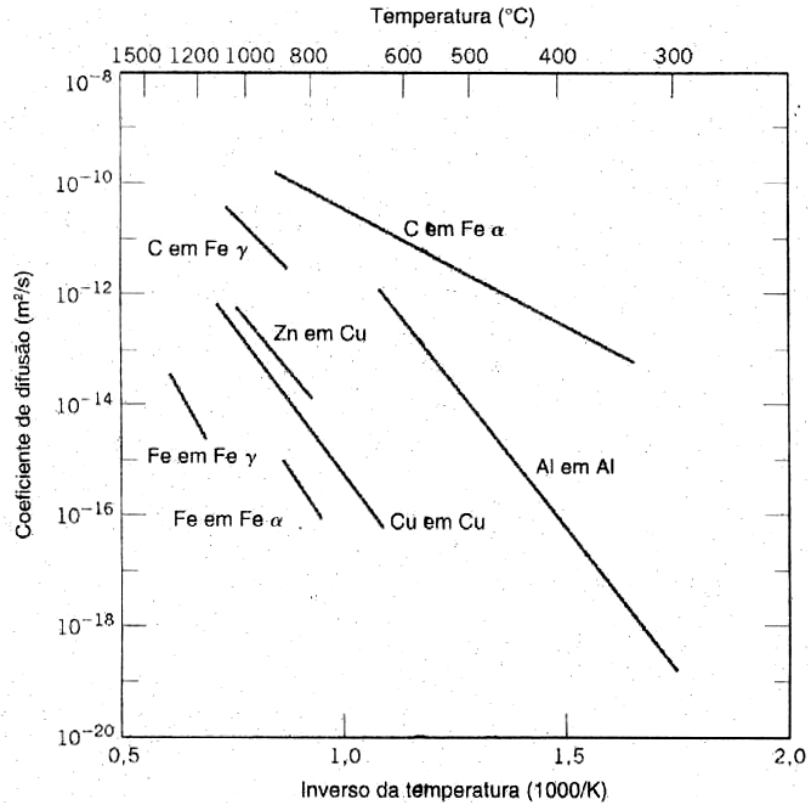


Figura 8.12 - Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para diversos metais.

Exemplo 5: A constante pré-exponencial e a energia de ativação do Fe em cobalto são dados. Em qual temperatura o coeficiente de difusão terá o valor de $2,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$?

Dados:

$$D_0 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$Q_D = 253300 \text{ J/mol}$$

$$D = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Resolução:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right)$$

$$\ln 2,1 \cdot 10^{-14} = \ln 1,1 \cdot 10^{-5} - \left(\frac{253300}{8,31 \cdot T}\right)$$

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

Exemplo 6: A energia de ativação para difusão do C em cromo é dada. Calcule o coeficiente de difusão na temperatura de 1100K se esse coeficiente é $6,25 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1400K.

Dados:

$$Q_d = 111000 \text{ J/mol}$$

$$T_1 = 1100 \text{ K}$$

$$T_2 = 1400 \text{ K}$$

$$D_2 = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Resolução:

Calculamos o D_0 da Equação (8.9) $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) = 8.69 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

Calculamos D_1

$$D = (8.69 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left(-\frac{111000 \text{ J}/\text{MOL}}{8.31 \text{ J}/\text{molK} (1100\text{K})}\right) = 4.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

Ou também

$$\log D_1 = \log D_2 - \frac{Q_d}{2.3R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log D_1 = \log(6.25 \cdot 10^{-11}) - \frac{111000}{2.3 \cdot 8.31} \cdot \left(\frac{1}{1100} - \frac{1}{1400}\right)$$

$$D_1 = 4.62 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

8.7.4 A energia de ativação

Quanto maior a energia de ativação, menor é a velocidade do processo e maior a sensibilidade da velocidade com a temperatura.

Exemplo 7: 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. $G_A=83,7 \text{ kJ/mol}$ e $G_B=251 \text{ kJ/mol}$.

Resolução:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-G_a}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-G_a}{RT_1}}} = \exp\left[\frac{G_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = \exp\left[\frac{G_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1}\right)\right]$$

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

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

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 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 a 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).

A energia de ativação depende do tipo de átomo, estrutura e do mecanismo:

- a energia de ativação de átomo intersticial é menor que substitucional (resultando em uma, ou mais, ordem de grandeza mais rápida de difusão);
- a energia de ativação é menor para estruturas mais abertas (C em Fe- α é mais rápido que em Fe- γ);
- em átomos substitucionais, a energia de ativação é menor para átomos menores;

- em materiais com menor temperatura de fusão, a energia de ativação é menor (na verdade, maior $T_h = T/P.F.$).

8.7.5 A energia de ativação

Deve também ser considerada a influência do circuito de difusão. Assim é possível demonstra-se que a Difusão superficial, D_{sup} , é maior que a Difusão no contorno de grão $D_{c.g.}$ maior que a Difusão no volume do grão, $D_{vol.}$. Essas dependências são mostradas na Figura 8.13.

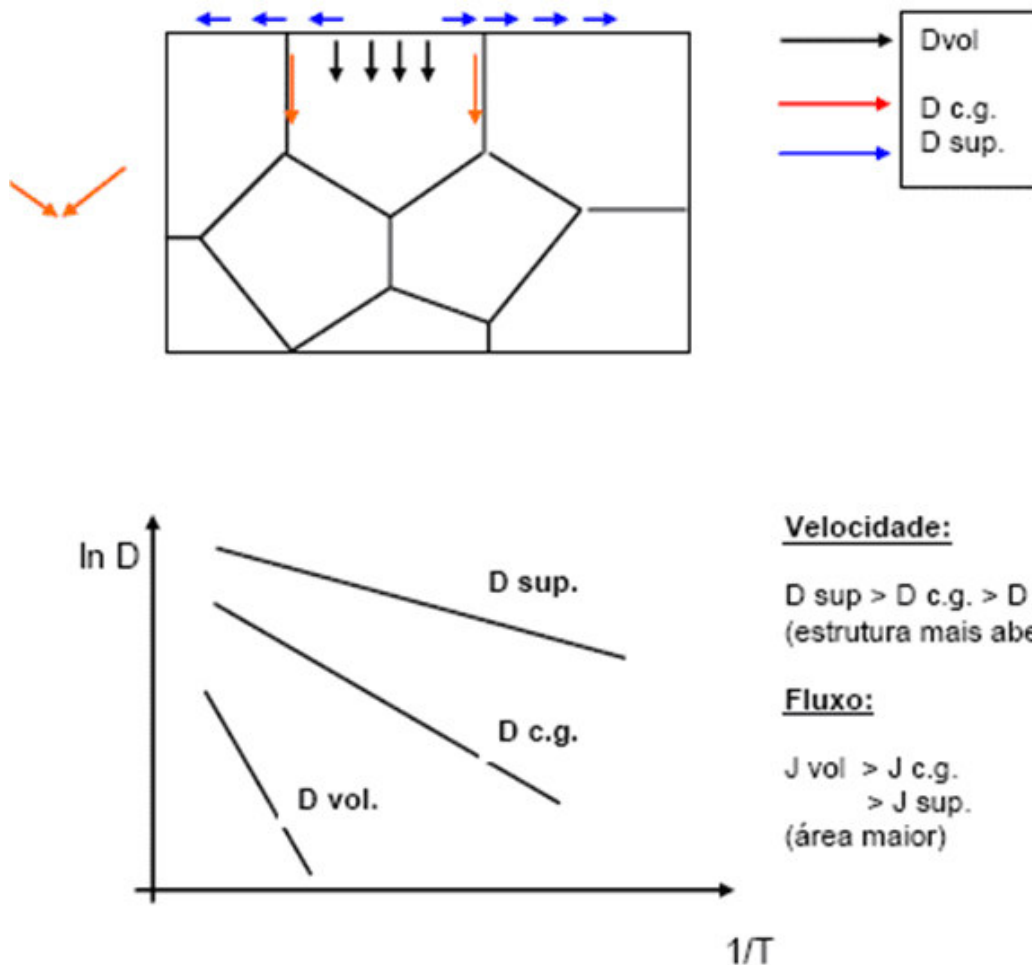


Figura 8.13 - Influência dos circuitos de difusão.

8.8 Aplicações industriais de processos de difusão

Muitos processos industriais usam a difusão no estado sólido. Nesta seção, consideraremos os processos de difusão seguintes: (1) cementação do aço com carbono e a (2) dopagem, com impurezas, de bolachas de Silício para circuitos integrados.

8.8.1 Cementação do aço com carbono

Muitas peças em aço que rodam ou escorregam, tais como rodas dentadas e veios (Figura 8.1), devem ter uma camada superficial dura, de modo a aumentar a

resistência ao desgaste, e um núcleo interior tenaz, para aumentar a resistência à fratura. De um modo geral, a manufatura de uma peça de aço cementada, é primeiramente maquinada no estado macio; em seguida, depois da maquinagem, a camada superficial é endurecida através de um tratamento de cementação com Carbono. Os aços para cementação são aços de baixo Carbono com cerca de 0,10 a 0,25 %C. Contudo, o teor de elementos de liga dos aços para cementação pode variar consideravelmente, dependendo da aplicação que irá ser dada ao aço. Na Figura 8.14, podem ver-se mais algumas peças cementadas típicas.

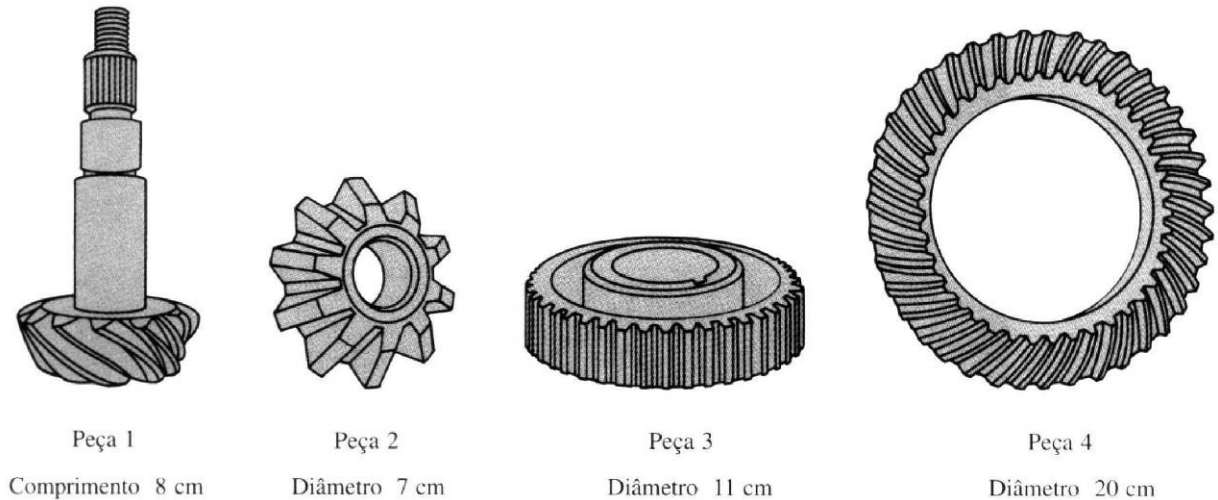


Figura 8.14 - Peças típicas de aço cementadas.

Na primeira etapa do processo de cementação, as peças de aço são colocadas num forno em contato com gases contendo metano (CH_4) ou outros hidrocarbonetos gasosos, a uma temperatura de cerca de 927°C . Na Figura 8.15, podem ver-se algumas rodas dentadas a serem cementadas num forno, com uma atmosfera contendo uma mistura de Nitrogênio-Metanol. O Carbono da atmosfera difunde-se para o interior das rodas dentadas, de modo que, depois dos tratamentos térmicos subseqüentes, elas ficam com uma camada superficial endurecida, com alto teor de carbono, conforme se pode observar pela camada superficial escurecida da macroseção da roda dentada apresentada na Figura 8.16.



Figura 8.15 - Cementação de peças numa atmosfera de Nitrogênio-Metanol.

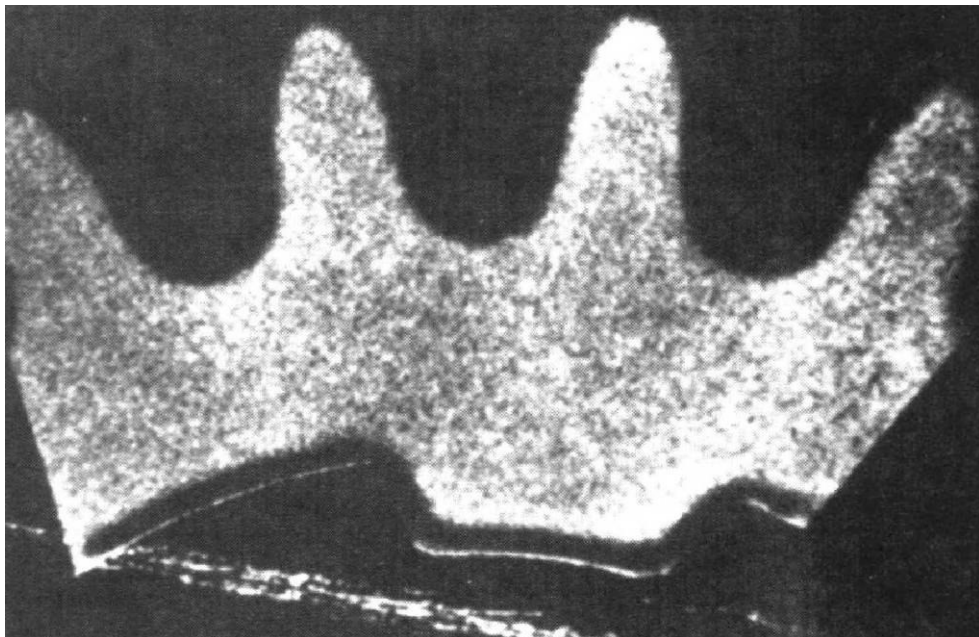


Figura 8.16 - Macrofotografia de uma roda dentada de aço SAE 8620, cementada numa atmosfera de Nitrogênio-Metanol.

A Figura 8.17 mostra alguns perfis típicos do teor de carbono, medidos num aço-carbono AISI 1022 (0,22% C), cementado à 918°C numa atmosfera contendo 20% CO. Note-se como o tempo de cementação afeta fortemente as curvas do teor de Carbono em função da distância à superfície.

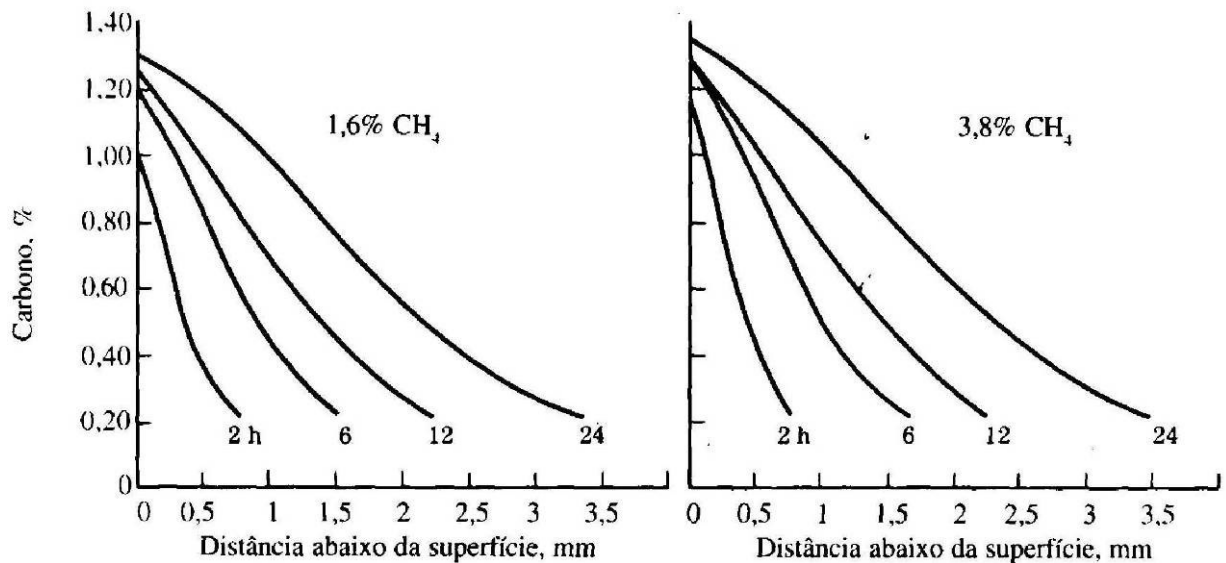
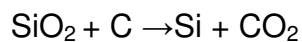


Figura 8.17 - Perfis do teor de Carbono em corpos de prova de aço 1022, cementados à 918 °C, numa atmosfera gasosa com 20% CO - 40% H₂ e 1,6 ou 3,8% de metano (CH₄).

8.8.2 Difusão de impurezas em bolachas de silício para circuitos integrados

O silício comercial é obtido a partir da sílica de alta pureza em fornos de arco elétrico reduzindo o óxido com eletrodos de carbono numa temperatura superior a 1900 °C:



O silício produzido por este processo é denominado metalúrgico apresentando um grau de pureza superior a 99%.

Para a construção de dispositivos semicondutores é necessário um silício de maior pureza, silício ultra puro, que pode ser obtido por métodos físicos e químicos. A difusão de impurezas em bolachas de silício, de modo a alterar as propriedades elétricas, constitui uma fase importante da produção dos atuais circuitos integrados. Num dos métodos de difusão de impurezas em bolachas de Silício, a superfície destas é exposta ao vapor de uma impureza adequada (um metal em estado gasoso o boro, por exemplo), a uma temperatura superior a 1100 °C, num forno tubular de quartzo, como se encontra esquematizado nas Figura 8.18 e 8.19.

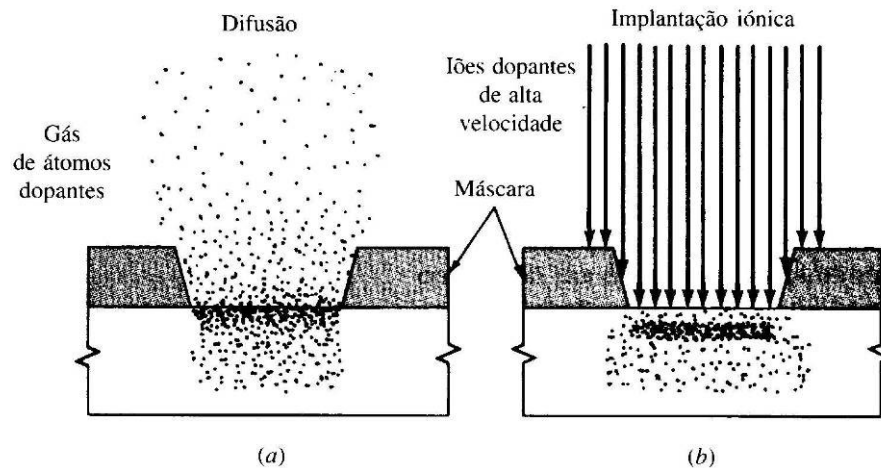


Figura 8.18 - Processos de dopagem seletiva de superfícies expostas de Si: (a) difusão à alta temperatura de átomos de impurezas; (b) implantação iônica.

Os átomos do metal em estado gasoso se difundem no cristal. Sendo o material sólido do tipo n. As regiões da superfície onde não deverá haver difusão de impurezas têm de ser cobertas com uma máscara, de modo a que as impurezas, que vão provocar a alteração da condutividade, apenas se difundam nas regiões selecionadas pelo engenheiro projetista. A Figura 8.20 mostra um técnico a introduzir, num forno tubular, uma grelha com bolachas de silício em que vão ser difundidas impurezas.

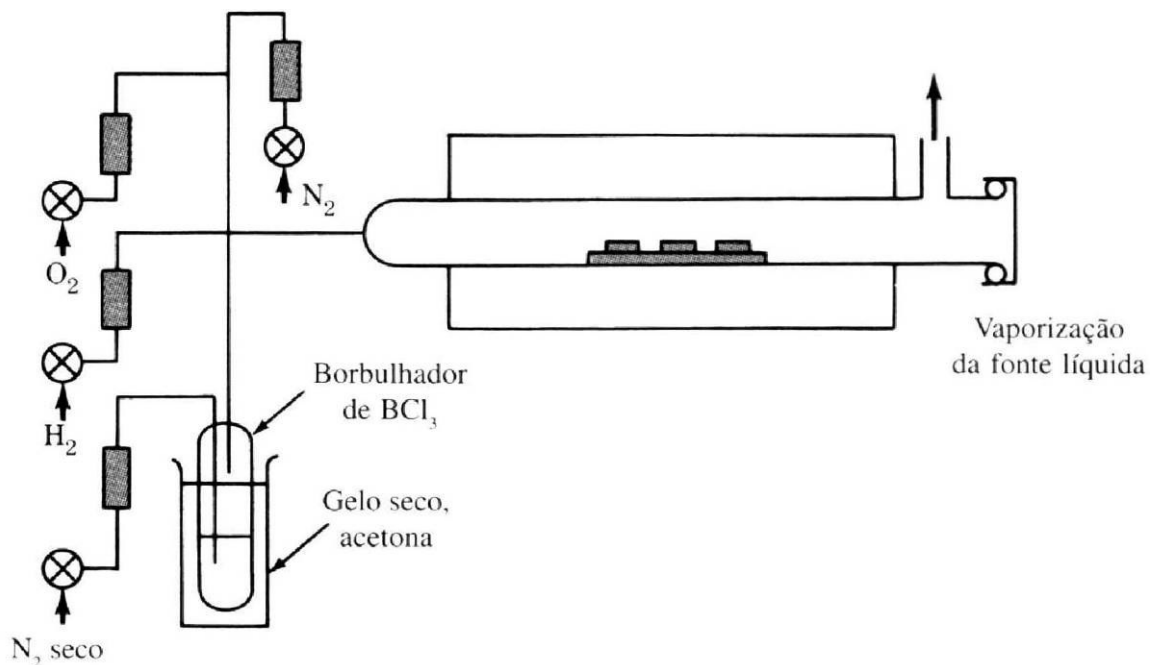


Figura 8.19 - Método para difundir boro em bolachas de silício.



Figura 8.20 - Introdução, num forno tubular, de uma grelha com bolachas de Silício, para difusão de impurezas.

Tal como no caso da cementação da superfície de um aço, a concentração de impurezas difundidas para o interior da superfície do Silício diminui à medida que a profundidade de penetração aumenta, conforme se mostra na Figura 8.21. Variando o tempo de difusão, varia a curva da concentração de impurezas em função da profundidade de penetração.

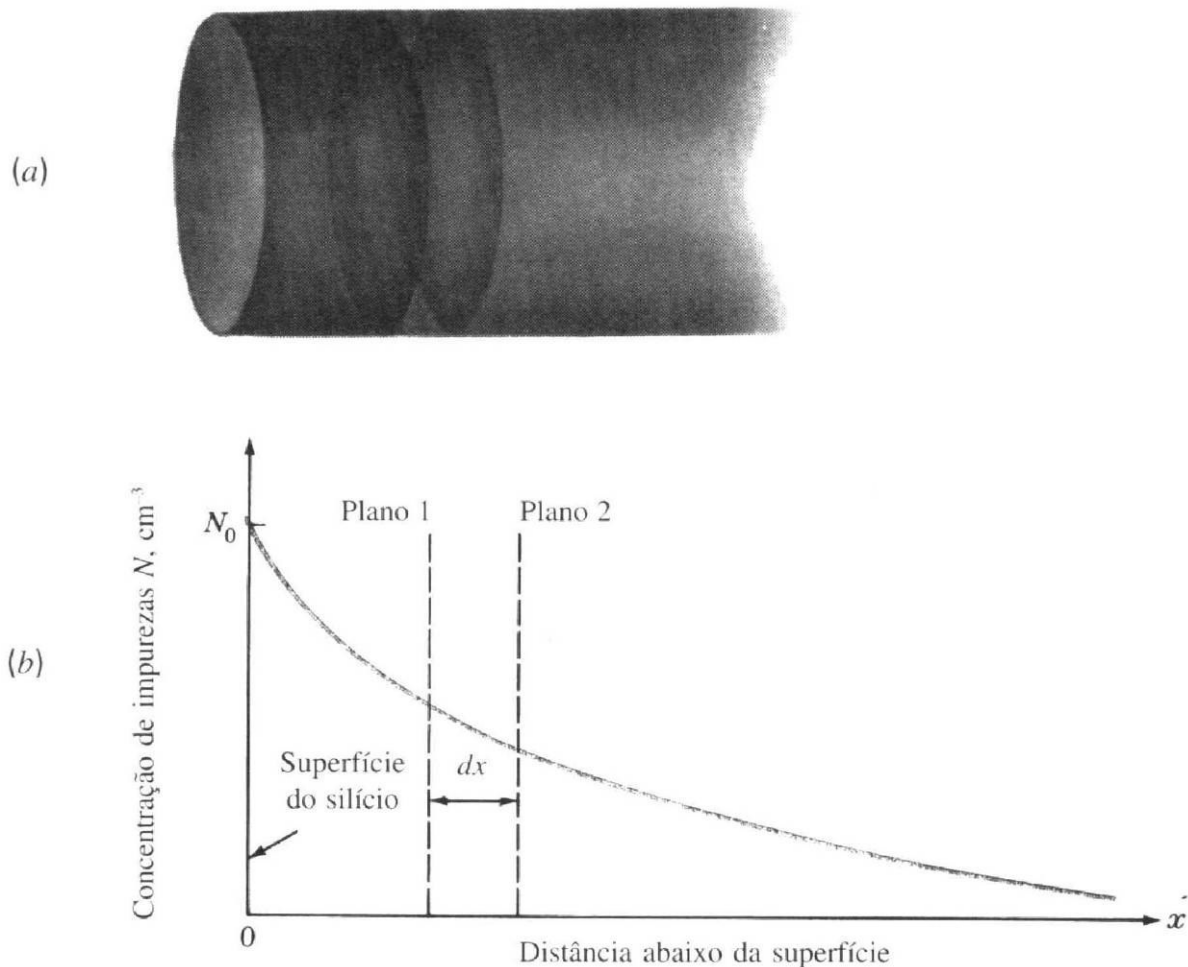


Figura 8.21 - Difusão de impurezas numa bolacha de Silício, a partir de uma face.

(a) Bolacha de Silício com uma espessura muito exagerada e com uma concentração de impurezas que diminui a partir da face esquerda em direção ao interior. (b) Representação gráfica dessa concentração de impurezas.

8.9 Resumo

Nos sólidos metálicos, a difusão atômica ocorre principalmente pelos mecanismos de (1) difusão por lacunas ou substitucional e (2) difusão intersticial. No mecanismo de difusão por lacunas, átomos com tamanhos aproximadamente iguais saltam de uma posição para outra, usando as posições atômicas não ocupadas. No mecanismo de difusão intersticial, os átomos de pequenas dimensões movem-se pelos interstícios entre os átomos da matriz, de maiores dimensões. Os processos de difusão são utilizados freqüentemente na indústria. Nesta aula vimos o processo de cementação, que tem como objetivo o endurecimento superficial dos aços, e a difusão de quantidades controladas de impurezas em bolachas de Silício para circuitos integrados.

8.10 Algumas definições

Galvanização: deposição de Zn sobre aço (parte do Zn difunde para interior do aço, gerando adesão).

Têmpera: Consiste em evitar difusão do carbono para fora da austenita (fase FCC) ao invés de gerar ferrita (bcc, $Fe\alpha$) e perlita (camadas alternadas de ferrita e cementita (Fe_3C), gera martensita). A perlita seria então $Fe\alpha + Fe_3C$.

Martensita: solução sólida $Aço-C$, em forma de agulhas produzida sem difusão por tempera da austenita.

Revenir: consiste em oportunizar saída parcial do carbono da martensita temperada, visando reduzir tensões internas.

8.11 Referências bibliográficas do capítulo

BARRETT, C. R.; NIX, W. D.; TETELMAN, A. S. **The principles of materials engineering**. Prentice-Hall, 1973.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

INCROPERA, F. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 2. ed. John Wiley & Sons, 1985.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

RUNYAN, W. R. **Silicon semiconductor technology**. McGraw-Hill, 1965.

SCHACKELFORD, J. F. **Ciencia de materiales para ingenieros**. PHH, 1995.

SMITH, W. F. **Principio de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

Exercícios

1.) Escreva as equações da primeira e segunda lei de Fick, defina cada um dos termos. Diga quais os fatores que afetam a velocidade de difusão em sólidos, ilustre a influencia desses fatores na difusão do carbono no $Fe-\alpha$ e $Fe-\gamma$.

2.) Foi determinado que o fluxo de difusão de nitrogênio através de uma placa de aço é $J = 1,5 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ para um gradiente de concentração $\Delta C/\Delta X = -300 \text{ kg/m}^4$, a 1027°C . Qual seria o gradiente de concentração a 1127°C se o fluxo de difusão é $4,0 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ e a energia de ativação para difusão do nitrogênio em aço é $Q_d = 124000 \text{ J/mol}$?

Lembre-se que $J = -D(\Delta C/\Delta X)$; $D = D_0 e^{(-\Delta G_D/RT)}$; $R = 8,314 \text{ J/molK}$.

3.) Os coeficiente de difusão de prata em cobre são dados em duas temperaturas

T(°C)	D(m ² /s)
650	$5,5 \times 10^{-16}$
900	$1,3 \times 10^{-13}$

a) Determine os valores do pré-exponencial de difusão D_0 , e a energia de ativação ΔG_D .

b) Qual é o valor de D a 875°C ?

Lembre que $\ln D = \ln D_0 - \Delta G_D / RT$;

4.) Purificação do hidrogênio. Uma mistura gasosa, contendo H_2 , N_2 , O_2 e vapor de água, é pressurizada contra uma lâmina de 5mm de espessura de paládio. O H_2 é purificado por difundir-se mais rapidamente que os demais gases, atingindo a outra face da lâmina que está mantida sob pressão atmosférica. Calcular o fluxo de difusão do H_2 (purificação) em litros/h.

Dados:

Área = $0,2\text{m}^2$, $T=500^\circ\text{C}$

$D_{\text{H}/\text{Pd}}(500^\circ\text{C}) = 1 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$

$C_2 = 2,4 \text{KgH}_2/\text{m}^3\text{Pd}$

$C_1 = 0,6 \text{KgH}_2/\text{m}^3\text{Pd}$

5.) Explique sucintamente a diferença entre autodifusão e interdifusão.

6.) A autodifusão envolve o movimento de átomos que são todos do mesmo tipo; portanto, ela não está sujeita a observação mediante mudanças na composição do material, como acontece com a interdifusão. Sugira uma maneira pela qual a autodifusão pode ser monitorada.

7.) (a) compare os mecanismos atômicos de difusão intersticial e por lacunas. (b) cite duas razões pelas quais a difusão intersticial é normalmente mais rápida que a difusão por lacunas.

8.) Explique sucintamente o conceito de estado estacionário e sua aplicação à difusão.

9.) Explique sucintamente o conceito de força motriz.

10.) Uma chapa de aço com 1.5 mm de espessura e a 1200°C possui atmosferas de nitrogênio em ambos os lados, e se lhe permite atingir uma condição de difusão em estado estacionário. O coeficiente de difusão para o nitrogênio no aço é de $6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, e se determina o fluxo de difusão de $1,2 \times 10^{-7} \text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$. Sabe-se ainda que a concentração do nitrogênio no aço na superfície com alta pressão é de $4 \text{kg}/\text{m}^3$. A que profundidade para o interior da chapa, a partir deste lado com pressão elevada, a concentração será de $2,0 \text{kg}/\text{m}^3$? Considere um perfil de concentrações linear.

11.) Determine o tempo de carbonetação necessário para atingir uma concentração de carbono de 0,45%p em uma posição 2mm em direção ao interior de uma liga ferro-carbono contendo inicialmente 0,20%pC. A concentração na superfície deve ser mantida em 1,30%pC, e o tratamento deve ser conduzido a uma temperatura de 1000°C . Utilize os dados de difusão para o Fe γ apresentados na Tabela 5.2 Callister.

12.) Cite os valores dos coeficientes de difusão para a interdifusão do carbono no ferro-alfa (CCC) e do ferro-gama (CFC) a 900°C . Qual valor é maior? Explique o porque.

13.) Usando os dados da Tabela 5.2, calcule o valor de D para a difusão de zinco no cobre a 650°C .

14.) A que temperatura o coeficiente de difusão para a difusão do cobre no níquel terá o valor de $6,5 \cdot 10^{-17}$? Usar a Tabela 5.2.

Fazer também: 4.5.1-4.6.3, 4.6.5-4.6.7, 4.7.1-4.7.13; 4.8.1-4.8.6 de Smith (1998) e 5.1-5.7, 5.11-5.14, 5.16-5.18, 5.20, 5.22 de Callister (1997).