

## UNIDADE 7 Difusão

1. A purificação de hidrogênio pode ser feita por difusão do gás através de uma chapa de paládio a 600°C. Calcule a quantidade de hidrogênio que passa por hora através de uma chapa de paládio com 6mm de espessura e área de 0,25 m<sup>2</sup> a 600°C. Assumir que o coeficiente de difusão é 1,7×10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s e que as concentrações de hidrogênio dos dois lados da chapa são 2,0 e 0,4 kg/m<sup>3</sup> e que o sistema está em regime estacionário.

2. É feita a difusão de boro numa pastilha de silício durante 7h a 1100°C. A pastilha de silício inicialmente é isenta de boro. Qual será a profundidade abaixo da superfície na qual a concentração em boro será de 10<sup>17</sup> átomos/cm<sup>3</sup>, se a concentração de boro na superfície for mantida constante e igual a 10<sup>18</sup> átomos/cm<sup>3</sup>?

Dados : • Solução da 2ª Lei de Fick para difusão não estacionária para as condições de contorno do exercício:

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

- Coeficiente de difusão do B no Si a 1100°C: 4,0 x 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s

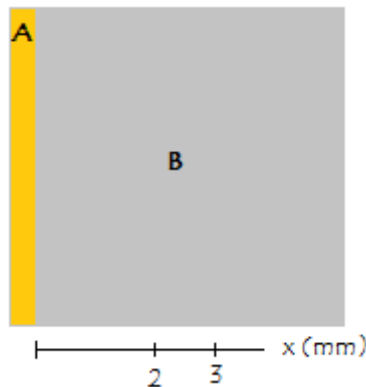
| Tabela da função de erro |                |          |                |          |                |          |                |
|--------------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| <i>z</i>                 | <i>erf (z)</i> | <i>z</i> | <i>erf (z)</i> | <i>z</i> | <i>erf (z)</i> | <i>z</i> | <i>erf (z)</i> |
| 0                        | 0              | 0,40     | 0,4284         | 0,85     | 0,7707         | 1,6      | 0,9763         |
| 0,025                    | 0,0282         | 0,45     | 0,4755         | 0,90     | 0,7970         | 1,7      | 0,9838         |
| 0,05                     | 0,0564         | 0,50     | 0,5205         | 0,95     | 0,8209         | 1,8      | 0,9891         |
| 0,10                     | 0,1125         | 0,55     | 0,5633         | 1,0      | 0,8427         | 1,9      | 0,9928         |
| 0,15                     | 0,1680         | 0,60     | 0,6039         | 1,1      | 0,8802         | 2,0      | 0,9953         |
| 0,20                     | 0,2227         | 0,65     | 0,6420         | 1,2      | 0,9103         | 2,2      | 0,9981         |
| 0,25                     | 0,2763         | 0,70     | 0,6778         | 1,3      | 0,9340         | 2,4      | 0,9993         |
| 0,30                     | 0,3286         | 0,75     | 0,7112         | 1,4      | 0,9523         | 2,6      | 0,9998         |
| 0,35                     | 0,3794         | 0,80     | 0,7421         | 1,5      | 0,9661         | 2,8      | 0,9999         |

3. As expressões dos coeficientes de difusão do carbono no Fe-α (ferrita) e no Fe-γ (austenita) são apresentadas abaixo.

$$D_\alpha = (0,0079 \text{ cm}^2/\text{s})e^{\left(\frac{-18100 \text{ cal/mol}}{RT}\right)} \quad D_\gamma = (0,21 \text{ cm}^2/\text{s})e^{\left(\frac{-33800 \text{ cal/mol}}{RT}\right)}$$

- Determine  $D_\alpha$  e  $D_\gamma$  a 800°C e a 1000°C.
- Comparando os coeficientes de difusão do carbono no Fe-α e no Fe-γ (na temperatura de 800°C, por exemplo), você notará que existe uma diferença. Explique essa diferença com base na estrutura cristalina do Fe-α (CCC) e do Fe-γ (CFC).

4. Deseja-se difundir o metal A numa barra de metal B a partir de um filme de A depositado em uma face da barra de B, conforme indicado na figura abaixo. Após um tratamento a 1000°C por 700h, a concentração A a uma distância de 3mm a partir da interface é de 2,5%. Qual deveria ser a temperatura para que a mesma concentração (2,5% A) fosse atingida em uma posição de 2mm a partir da interface, supondo o mesmo tempo de tratamento? Considerar as hipóteses e condições de contorno apresentadas abaixo.



- Hipóteses e Condições de Contorno**
- A concentração inicial de A em B é igual a  $C_0$  é constante ao longo do corpo B.
  - Nenhum átomo de B atinge a extremidade da barra de metal B oposta à face que recebeu o depósito de metal A, ou seja, a concentração de A nessa extremidade da barra de B é igual a  $C_0$  durante todo o tratamento térmico de difusão.
  - A concentração de A na interface AB é mantida constante durante todo o tempo de tratamento térmico de difusão e é igual a  $C_s$ .
  - A difusão de B em A pode ser considerada desprezível nas condições de tratamento térmico.

**Equações :**

- Utilizar a seguinte solução para a 2ª Lei de Fick para difusão não estacionária:

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

- A equação para o coeficiente de difusão é a seguinte:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)}$$

- Dados :**
- $D_0 = 2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
  - $\Delta G_d = Q_d = 256 \text{ kJ/mol}$
  - $R = 8,31 \text{ J/mol}$

5. Para qual dos dois “caminhos” abaixo a energia de ativação para a difusão é maior?

- ao longo de defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grão
- no volume dos cristais.

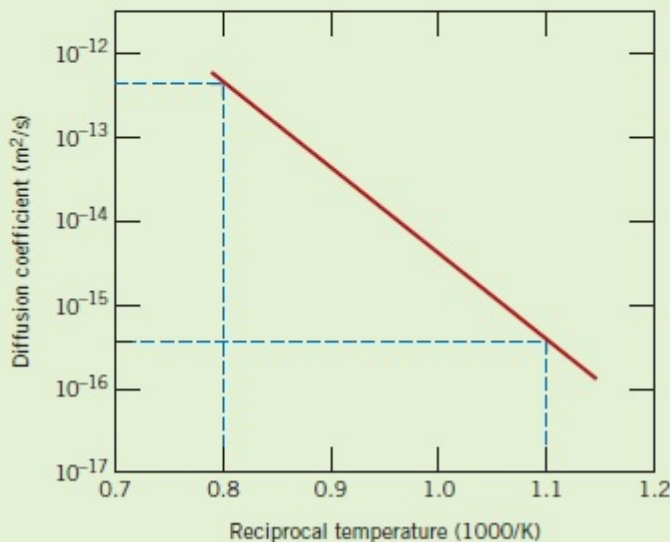
Justifique a sua resposta.

6. Exercício reproduzido do livro de Callister (**Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2007. Cap.5).

### EXAMPLE PROBLEM 5.5

#### Diffusion Coefficient Activation Energy and Preexponential Calculations

In Figure 5.8 is shown a plot of the logarithm (to the base 10) of the diffusion coefficient versus reciprocal of absolute temperature, for the diffusion of copper in gold. Determine values for the activation energy and the preexponential.



**Figure 5.8** Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for the diffusion of copper in gold.

7. Exercício do livro de Callister (**Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2007. Cap.5).

**5.7** A sheet of steel 1.5 mm thick has nitrogen atmospheres on both sides at 1200°C and is permitted to achieve a steady-state diffusion condition. The diffusion coefficient for nitrogen in steel at this temperature is  $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , and the diffusion flux is found to be  $1.2 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ . Also, it is known that the concentration of nitrogen in the steel at the high-pressure surface is  $4 \text{ kg/m}^3$ . How far into the sheet from this high-pressure side will the concentration be  $2.0 \text{ kg/m}^3$ ? Assume a linear concentration profile.

8. Exercício do livro de Callister (**Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2007. Cap.5).

**5.11** Determine the carburizing time necessary to achieve a carbon concentration of 0.45 wt% at a position 2 mm into an iron–carbon alloy that initially contains 0.20 wt% C. The surface concentration is to be maintained at 1.30 wt% C, and the treatment is to be conducted at 1000°C. Use the diffusion data for  $\gamma$ -Fe in Table 5.2.

**Table 5.2** A Tabulation of Diffusion Data

| Diffusing Species | Host Metal         | $D_0(\text{m}^2/\text{s})$ | Activation Energy $Q_d$ |                  | Calculated Value      |                          |
|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
|                   |                    |                            | $\text{kJ/mol}$         | $\text{eV/atom}$ | $T(^{\circ}\text{C})$ | $D(\text{m}^2/\text{s})$ |
| Fe                | $\alpha$ -Fe (BCC) | $2.8 \times 10^{-4}$       | 251                     | 2.60             | 500                   | $3.0 \times 10^{-21}$    |
|                   |                    |                            |                         |                  | 900                   | $1.8 \times 10^{-15}$    |
| Fe                | $\gamma$ -Fe (FCC) | $5.0 \times 10^{-5}$       | 284                     | 2.94             | 900                   | $1.1 \times 10^{-17}$    |
|                   |                    |                            |                         |                  | 1100                  | $7.8 \times 10^{-16}$    |
| C                 | $\alpha$ -Fe       | $6.2 \times 10^{-7}$       | 80                      | 0.83             | 500                   | $2.4 \times 10^{-12}$    |
|                   |                    |                            |                         |                  | 900                   | $1.7 \times 10^{-10}$    |
| C                 | $\gamma$ -Fe       | $2.3 \times 10^{-5}$       | 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                   | $1.3 \times 10^{-22}$    |

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

9. Exercício do livro de Tilley (Tilley, R.J.D. Understanding Solids. The Science of Materials. 2<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2013).

Coeficientes de difusão de impurezas de  $\text{Fe}^{2+}$  em monocristais de óxido de magnésio em diversas temperaturas são apresentados na tabela abaixo.

7.17 The impurity diffusion coefficient of  $\text{Fe}^{2+}$  impurities in a magnesium oxide single crystal is given in the table. Estimate the activation energy for diffusion.

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $D^*/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ |
|----------------------|-------------------------------|
| 1150                 | $2.0 \times 10^{-14}$         |
| 1200                 | $3.2 \times 10^{-14}$         |
| 1250                 | $5.0 \times 10^{-14}$         |
| 1300                 | $7.5 \times 10^{-14}$         |
| 1350                 | $1.0 \times 10^{-13}$         |

Com base nos dados apresentados, indique e estime a energia de ativação para a difusão do  $\text{Fe}^{2+}$  no óxido de magnésio.

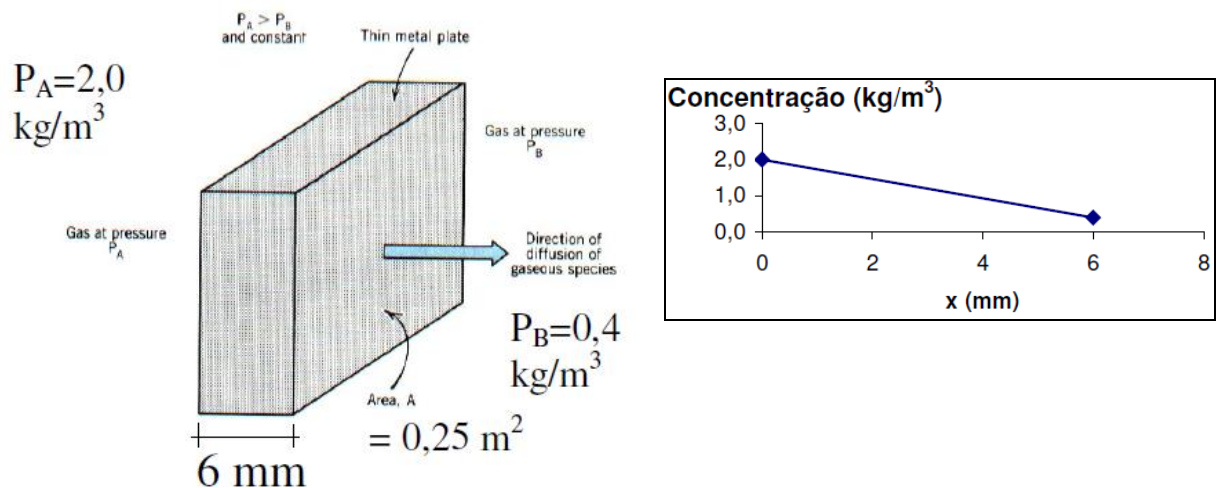
Dados:  $D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right)}$ , onde  $T$  é dado em K e o valor de  $k$  é igual a  $86 \times 10^{-6} \text{ eV / átomo}$

## GABARITO

### UNIDADE 7 Difusão

1. A purificação de hidrogênio pode ser feita por difusão do gás através de uma chapa de paládio a 600°C. Calcule a quantidade de hidrogênio que passa por hora através de uma chapa de paládio com 6mm de espessura e área de 0,25 m<sup>2</sup> a 600°C. Assumir que o coeficiente de difusão é 1,7×10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s e que as concentrações de hidrogênio dos dois lados da chapa são 2,0 e 0,4 kg/m<sup>3</sup> e que o sistema está em regime estacionário.

*O processo de difusão acontece em regime estacionário. Assim sendo, deve ser empregada, para o cálculo, a Primeira Lei de Fick:*



Área = 0,25 m<sup>2</sup>

$T = 600^\circ\text{C} = 873 \text{ K}$   
 $e = 6 \text{ mm} = 6 \times 10^{-3} \text{ m}$   
 $D = 1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$   
 $1\text{h} = 3600\text{s}$

Quantos kg de hidrogênio atravessam a placa por hora?

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

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{(C_A - C_B)}{(x_A - x_B)} = \frac{(2,0 - 0,4)}{(0 - 6 \times 10^{-3})} = -2,66 \times 10^2 \text{ kg/m}^4$$

$$J = (-1,7 \times 10^{-8})(-2,66 \times 10^2) = 4,53 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$\text{Quantidade de hidrogênio/hora} = 4,53 \times 10^{-6} \times 3600 \times 0,25 = 4,08 \times 10^{-3} \text{ kg/h}$$

2. É feita a difusão de boro numa pastilha de silício durante 7h a 1100°C. A pastilha de silício inicialmente é isenta de boro. Qual será a profundidade abaixo da superfície na qual a concentração em boro será de  $10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup>, se a concentração de boro na superfície for mantida constante e igual a  $10^{18}$  átomos/cm<sup>3</sup>?

O processo de difusão acontece em regime não estacionário. Assim sendo, deve ser empregada para o cálculo a segunda lei de Fick :

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

Assumindo-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração de boro (e, portanto, não depende da posição no interior da pastilha de silício), a equação da segunda lei de Fick pode ser escrita como:

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

Sendo assumidas as seguintes condições de contorno:

- O teor de boro na superfície da pastilha de silício é constante (ou seja,  $C_s = \text{constante}$ )
- O coeficiente de difusão para uma dada temperatura não varia com a concentração ( $D = \text{constante}$ )
- O teor de boro da pastilha antes do processo de difusão é constante e igual a  $C_o$  (no caso do exercício,  $C_o = 0$ )

A solução para a 2ª Lei de Fick para as condições de contorno acima é dada por uma das equações abaixo (que, no fundo, são duas formas de escrever a mesma equação):

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_o} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

onde erf é a função erro de Gauss.

| Dados                                 |                                                                        |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| • Temperatura = 1100°C                | • Coeficiente de difusão = $4,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| • Tempo de tratamento = 7h = 25200 s  | • $C_o = 0$ (não há boro inicialmente no Si)                           |
| • $C_s = 10^{18} \text{ átomos/cm}^3$ | • $C_x = 10^{17} \text{ átomos/cm}^3$                                  |

Substituindo os valores dos dados numa das equações acima, vem :

$$\frac{10^{18} - 10^{17}}{10^{18} - 0} = 0,90 = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Com esse valor, entra-se na tabela da função erro. O valor calculado (0,90), está entre os dois valores assinalados na tabela:

| Tabela da função de erro |        |      |        |      |        |
|--------------------------|--------|------|--------|------|--------|
| z                        | erf(z) | z    | erf(z) | z    | erf(z) |
| 0                        | 0      | 0,40 | 0,4284 | 0,85 | 0,7707 |
| 0,025                    | 0,0282 | 0,45 | 0,4755 | 0,90 | 0,7970 |
| 0,05                     | 0,0564 | 0,50 | 0,5205 | 0,95 | 0,8209 |
| 0,10                     | 0,1125 | 0,55 | 0,5633 | 1,0  | 0,8427 |
| 0,15                     | 0,1680 | 0,60 | 0,6039 | 1,1  | 0,8802 |
| 0,20                     | 0,2227 | 0,65 | 0,6420 | 1,2  | 0,9103 |
| 0,25                     | 0,2763 | 0,70 | 0,6778 | 1,3  | 0,9340 |
| 0,30                     | 0,3286 | 0,75 | 0,7112 | 1,4  | 0,9523 |
| 0,35                     | 0,3794 | 0,80 | 0,7421 | 1,5  | 0,9661 |
|                          |        |      |        | 1,6  | 0,9763 |
|                          |        |      |        | 1,7  | 0,9838 |
|                          |        |      |        | 1,8  | 0,9891 |
|                          |        |      |        | 1,9  | 0,9928 |
|                          |        |      |        | 2,0  | 0,9953 |
|                          |        |      |        | 2,2  | 0,9981 |
|                          |        |      |        | 2,4  | 0,9993 |
|                          |        |      |        | 2,6  | 0,9998 |
|                          |        |      |        | 2,8  | 0,9999 |

Podemos calcular o valor de z, *interpolando* o valor calculado da seguinte forma:

| z   | erf(z) |
|-----|--------|
| 1,1 | 0,8802 |
| z   | 0,9    |
| 1,2 | 0,9103 |

 $\longrightarrow$ 

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| (1,2 – 1,1) | (0,9103–0,8802) |
| (z – 1,1)   | (0,9 – 0,8802)  |

|                                              |                              |
|----------------------------------------------|------------------------------|
| $z - 1,1 = \frac{0,10 \cdot 0,0198}{0,0301}$ | e, portanto,<br>$z = 1,1658$ |
|----------------------------------------------|------------------------------|

...resumindo:

$$\text{erf}(z) = 0,90 \rightarrow z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1,1658$$

|                                                                                                                                                       |                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Assim:<br>$1,1658 = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{x}{2\sqrt{4 \times 10^{-13} \times 25200}} = \frac{x}{2\sqrt{10^{-8}}} = \frac{x}{2 \times 10^{-4}}$ | o que resulta num valor de profundidade x,<br>$x = 2,33 \times 10^{-6} \text{ m}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|

3. As expressões dos coeficientes de difusão do carbono no Fe- $\alpha$  (ferrita) e no Fe- $\gamma$  (austenita) são apresentadas abaixo.

$$D_{\alpha} = (0,0079 \text{ cm}^2/\text{s})e^{\left(\frac{-18100 \text{ cal/mol}}{RT}\right)}$$

$$D_{\gamma} = (0,21 \text{ cm}^2/\text{s})e^{\left(\frac{-33800 \text{ cal/mol}}{RT}\right)}$$

- Determine  $D_{\alpha}$  a  $800^{\circ}\text{C}$  e a  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- Determine  $D_{\gamma}$  a  $800^{\circ}\text{C}$  e a  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- Comparando os coeficientes de difusão do carbono no Fe- $\alpha$  e no Fe- $\gamma$  (na temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ , por exemplo), você notará que existe uma diferença. Explique essa diferença com base na estrutura cristalina do Fe- $\alpha$  (CCC) e do Fe- $\gamma$  (CFC).

#### a) $D_{\alpha}$ a $800^{\circ}\text{C}$ e a $1000^{\circ}\text{C}$

$$D_{\alpha-800^{\circ}\text{C}} = 0,0079 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-18100 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \times 1073\text{K}}\right) = 1,62 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\alpha-1000^{\circ}\text{C}} = 0,0079 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-18100 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \times 1273\text{K}}\right) = 6,16 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

#### b) $D_{\gamma}$ a $800^{\circ}\text{C}$ e a $1000^{\circ}\text{C}$

$$D_{\gamma-800^{\circ}\text{C}} = 0,21 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-33800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \times 1073\text{K}}\right) = 2,74 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{\gamma-1000^{\circ}\text{C}} = 0,21 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-33800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \times 1273\text{K}}\right) = 3,30 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

c)

| Temperatura (°C) | $D_{\alpha}$ (cm <sup>2</sup> /s) | $D_{\gamma}$ (cm <sup>2</sup> /s) |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 800              | $1,62 \times 10^{-6}$             | $2,74 \times 10^{-8}$             |
| 1000             | $6,16 \times 10^{-6}$             | $3,30 \times 10^{-7}$             |

O coeficiente de difusão do carbono no Fe- $\alpha$  (ferrita) é maior do que o coeficiente de difusão do carbono no Fe- $\gamma$  (austenita) porque a estrutura cristalina da ferrita é CCC, menos compacta (FEA = 0,68) do que a estrutura cristalina da austenita (CFC; FEA = 0,74). Existe, portanto, mais “espaço” para o carbono “difundir” na ferrita do que na austenita, e assim o coeficiente de difusão é maior, dado que o mecanismo de difusão do carbono no ferro é intersticial.

4. Deseja-se difundir o metal A numa barra de metal B a partir de um filme de A depositado em uma face da barra de B, conforme indicado na figura abaixo. Após um tratamento a 1000°C por 700h, a concentração A a uma distância de 3mm a partir da interface é de 2,5%. Qual deveria ser a temperatura para que a mesma concentração (2,5% A) fosse atingida em uma posição de 2mm a partir da interface, supondo o mesmo tempo de tratamento?

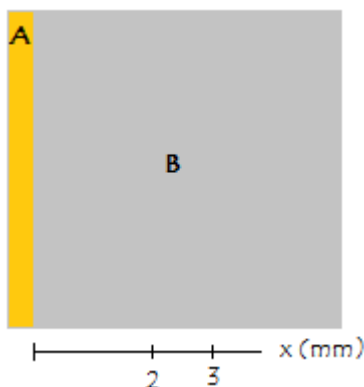
Equações: • Utilizar a seguinte solução para a 2ª Lei de Fick para difusão não estacionária:

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

- A equação para o coeficiente de difusão é a seguinte:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)}$$

- Dados:
- $D_0 = 2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
  - $\Delta G_d = Q_d = 256 \text{ kJ/mol}$
  - $R = 8,31 \text{ J/mol}$



$x = 2 \text{ mm}$   
 $t = 700 \text{ h}$   
 $\text{Cu} = 2,5 \%$   
 $T = ?$

Tratamento 2

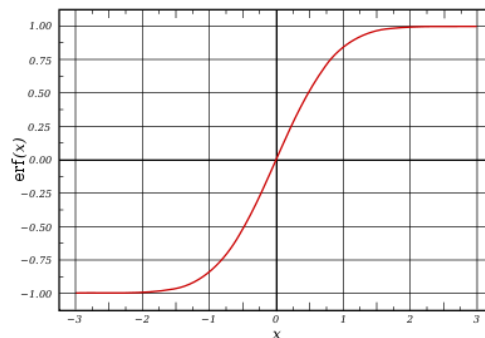
$x = 3 \text{ mm}$   
 $t = 700 \text{ h}$   
 $\text{Cu} = 2,5 \%$   
 $T = 1000 \text{ °C}$

Tratamento 1

Como ao longo de todo o ensaio  $C_s$  e  $C_0$  são constantes, e o que desejamos calcular é um tempo para que a mesma concentração  $C_x$  seja estabelecida em dois pontos diferentes da barra, temos que:

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

Portanto, se nas duas condições a função erro de Gauss é a mesma, o argumento da função nas duas condições tem que ser o mesmo, devido às características da função erf como pode ser visto na figura abaixo:



Assim, temos:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t_1}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{x_2}{2\sqrt{D_2 t_2}}\right) \rightarrow \frac{x_1}{\sqrt{D_1 t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_2 t_2}}$$

Como os tempos de tratamento são os mesmos, temos que:

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_2}}$$

Vamos agora calcular o valor do coeficiente de difusão para o tratamento 1.

$$D_1 = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)} = 2,7 \times 10^{-5} e^{\left(-\frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times 1273}\right)} = 8,35 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

Agora, vamos calcular o valor da expressão que relaciona  $x_1$  e  $D_1$ :

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_1}} = \frac{3}{\sqrt{8,35 \times 10^{-16}}} = 1,038 \times 10^8$$

A seguir, vamos calcular  $D_2$ :

$$\frac{x_2}{\sqrt{D_2}} = \frac{2}{\sqrt{D_2}} = 1,038 \times 10^8 \rightarrow D_2 = \frac{4}{1,0778 \times 10^{16}} = 3,711 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

Agora, como calculamos  $D_2$ , vamos poder calcular finalmente  $T_2$ :

$$D_2 = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT_2}\right)} = 2,7 \times 10^{-5} e^{\left(-\frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times T_2}\right)} = 3,711 \times 10^{-16}$$

$$e^{\left(-\frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times T_2}\right)} = \frac{3,711 \times 10^{-16}}{2,7 \times 10^{-5}} = 1,374 \times 10^{-11}$$

$$e^{\left(-\frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times T_2}\right)} = \frac{3,711 \times 10^{-16}}{2,7 \times 10^{-5}} = 1,374 \times 10^{-11}$$

$$-\frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times T_2} = -25,01$$

$$T_2 = \frac{2,56 \times 10^5}{8,31 \times 25,01} = 1232 \text{ K} = 959^\circ\text{C}$$

5. Para qual dos dois “caminhos” abaixo a energia de ativação para a difusão é maior?

- i. ao longo de defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grão
- ii. no volume dos cristais.

Justifique a sua resposta.

*Além dos mecanismos de difusão que podem se dar no volume do sólido (autodifusão, difusão substitucional, difusão intersticial), existe a possibilidade de difusão ao longo de defeitos cristalinos tais como os contornos de grão e os defeitos lineares (discordâncias).*

*A difusão ocorre mais rapidamente nessas regiões de defeitos, em virtude das imperfeições inerentes a essas regiões, que fazem com que nelas haja um menor empacotamento atômico (ver a representação esquemática de regiões de contorno de grão, onde podem ser vistas as suas imperfeições, apresentada a seguir).*

*A contribuição desses defeitos para o processo global de difusão só é importante em algumas situações, uma vez que os defeitos ocupam normalmente um volume relativamente pequeno em relação às regiões mais “ordenadas” dos cristais.*

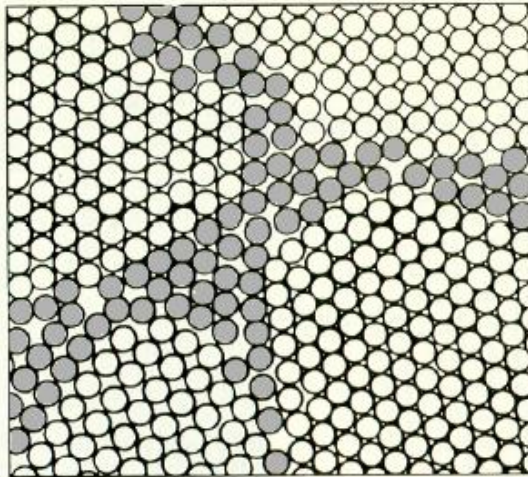


Fig. 4-15. Contornos de grão. Observe a área de desordem na transição de um grão para outro. (Clyde Mason, *Introductory Physical Metallurgy*. Cleveland: American Society for Metals, 1947).

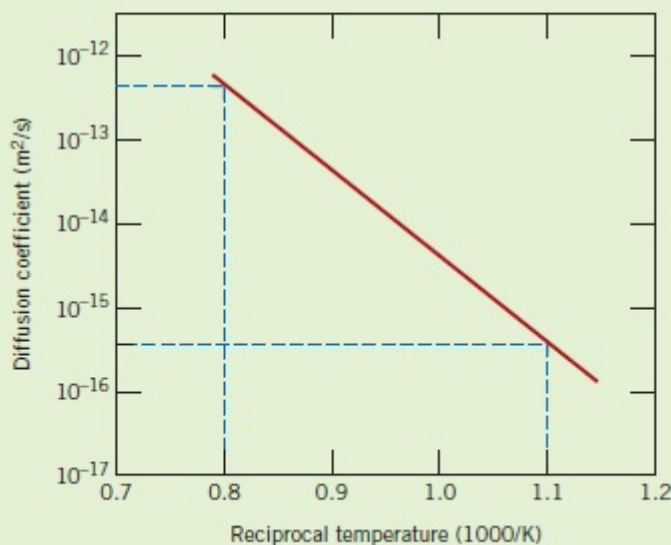
Representação esquemática de regiões de contorno de grão (adaptada do livro de Van Vlack) onde podem ser vistas as imperfeições nos contornos de grão.

6. Exercício reproduzido do livro de Callister (**Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2010. Cap.5).

#### EXAMPLE PROBLEM 5.5

##### Diffusion Coefficient Activation Energy and Preexponential Calculations

In Figure 5.8 is shown a plot of the logarithm (to the base 10) of the diffusion coefficient versus reciprocal of absolute temperature, for the diffusion of copper in gold. Determine values for the activation energy and the preexponential.



**Figure 5.8** Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for the diffusion of copper in gold.

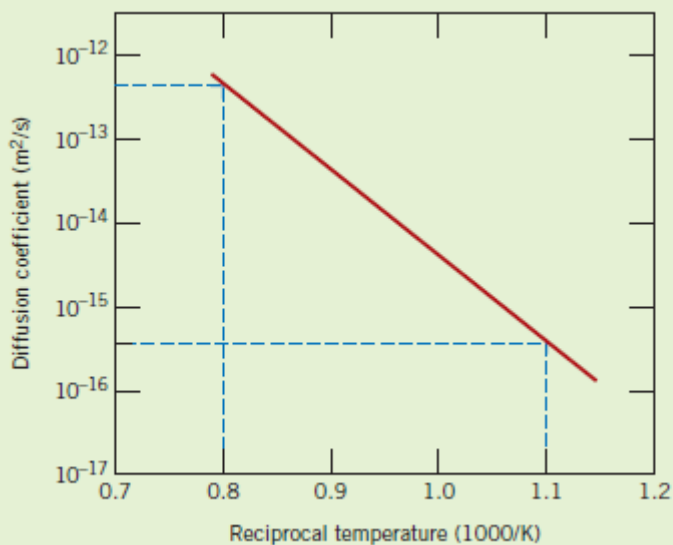
**Solution**

From Equation 5.9b the slope of the line segment in Figure 5.8 is equal to  $-Q_d/2.3R$ , and the intercept at  $1/T = 0$  gives the value of  $\log D_0$ . Thus, the activation energy may be determined as

$$\begin{aligned} Q_d &= -2.3R (\text{slope}) = -2.3R \left[ \frac{\Delta(\log D)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \right] \\ &= -2.3R \left[ \frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \end{aligned}$$

where  $D_1$  and  $D_2$  are the diffusion coefficient values at  $1/T_1$  and  $1/T_2$ , respectively. Let us arbitrarily take  $1/T_1 = 0.8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$  and  $1/T_2 = 1.1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ . We may now read the corresponding  $\log D_1$  and  $\log D_2$  values from the line segment in Figure 5.8.

[Before this is done, however, a parenthetic note of caution is offered. The vertical axis in Figure 5.8 is scaled logarithmically (to the base 10); however, the actual diffusion coefficient values are noted on this axis. For example, for  $D = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , the logarithm of  $D$  is  $-14.0$ , *not*  $10^{-14}$ . Furthermore, this logarithmic scaling affects the readings between decade values; for example, at a location midway between  $10^{-14}$  and  $10^{-15}$ , the value is not  $5 \times 10^{-15}$  but, rather,  $10^{-14.5} = 3.2 \times 10^{-15}$ .]



**Figure 5.8** Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for the diffusion of copper in gold.

Thus, from Figure 5.8, at  $1/T_1 = 0.8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ ,  $\log D_1 = -12.40$ , while for  $1/T_2 = 1.1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ ,  $\log D_2 = -15.45$ , and the activation energy, as determined from the slope of the line segment in Figure 5.8, is

$$\begin{aligned} Q_d &= -2.3R \left[ \frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \\ &= -2.3(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \left[ \frac{-12.40 - (-15.45)}{0.8 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1} - 1.1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}} \right] \\ &= 194,000 \text{ J/mol} = 194 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

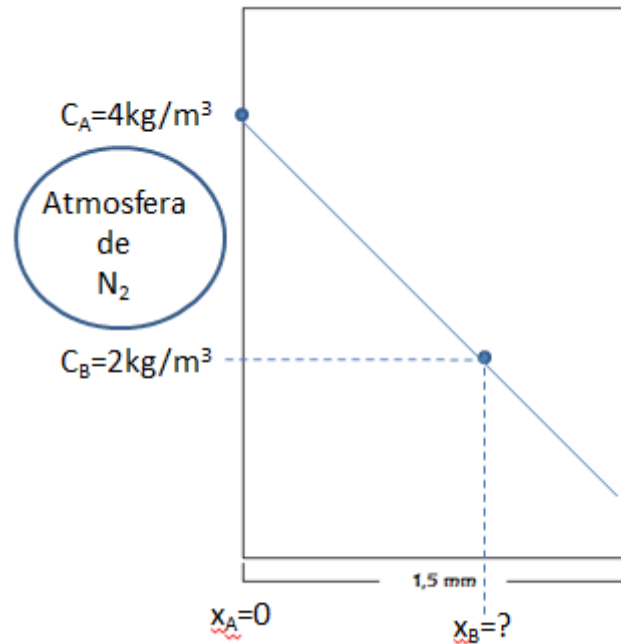
Now, rather than trying to make a graphical extrapolation to determine  $D_0$ , a more accurate value is obtained analytically using Equation 5.9b, and a specific value of  $D$  (or  $\log D$ ) and its corresponding  $T$  (or  $1/T$ ) from Figure 5.8. Because we know that  $\log D = -15.45$  at  $1/T = 1.1 \times 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ , then

$$\begin{aligned} \log D_0 &= \log D + \frac{Q_d}{2.3R} \left( \frac{1}{T} \right) \\ &= -15.45 + \frac{(194,000 \text{ J/mol})(1.1 \times 10^{-3} [\text{K}]^{-1})}{(2.3)(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} \\ &= -4.28 \end{aligned}$$

Thus,  $D_0 = 10^{-4.28} \text{ m}^2/\text{s} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

7. Exercício do livro de Callister (**Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2007. Cap.5).

A sheet of steel 1.5 mm thick has nitrogen atmospheres on both sides at 1200°C and is permitted to achieve a steady-state diffusion condition. The diffusion coefficient for nitrogen in steel at this temperature is  $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , and the diffusion flux is found to be  $1.2 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ . Also, it is known that the concentration of nitrogen in the steel at the high-pressure surface is  $4 \text{ kg/m}^3$ . How far into the sheet from this high-pressure side will the concentration be  $2.0 \text{ kg/m}^3$ ? Assume a linear concentration profile.



Dados:

- Temperatura = 1200°C
- $D = 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
- $J = 1,2 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$

A equação a ser usada é a da 1ª Lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \left( \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \right)$$

$$1,2 \times 10^{-7} = -(6 \times 10^{-11}) \left( \frac{2 - 4}{0 - x_B} \right)$$

$$x_B = \frac{12 \times 10^{-11}}{1,2 \times 10^{-7}} = 10^{-3} \text{ m} = 1 \text{ mm}$$

8. Exercício do livro de Callister (Callister, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction. 8<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2007. Cap.5).

Determine the carburizing time necessary to achieve a carbon concentration of 0.45 wt% at a position 2 mm into an iron–carbon alloy that initially contains 0.20 wt% C. The surface concentration is to be maintained at 1.30 wt% C, and the treatment is to be conducted at 1000°C.

Dados:

- $C_s = 1,30\% \text{ C}$
- $C_0 = 0,20\% \text{ C}$
- $C_x = 0,45\% \text{ C}$
- $X = 2 \text{ mm} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$
- $D_0 = 2,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
- $Q_d = 148 \text{ kJ/mol}$
- $T = 1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$
- $R = 8,31 \text{ J/mol}$

**Table 5.2 A Tabulation of Diffusion Data**

| Diffusing Species | Host Metal         | $D_0(\text{m}^2/\text{s})$ | Activation Energy $Q_d$ |                  | Calculated Value      |                          |
|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
|                   |                    |                            | $\text{kJ/mol}$         | $\text{eV/atom}$ | $T(^{\circ}\text{C})$ | $D(\text{m}^2/\text{s})$ |
| C                 | $\gamma\text{-Fe}$ | $2.3 \times 10^{-5}$       | 148                     | 1.53             | 900                   | $5.9 \times 10^{-12}$    |
|                   |                    |                            |                         |                  | 1100                  | $5.3 \times 10^{-11}$    |

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

Nas condições de contorno do exercício, a resolução da 2ª Lei de Fick é:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{1,3 - 0,45}{1,3 - 0,2} = 0,7727 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

O valor de  $z$  é calculado interpolando-se o valor de 0,7727 na tabela da função erro de Gauss...

| Tabela da função de erro |                 |      |                 |      |                 |     |                 |
|--------------------------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|-----------------|
| $z$                      | $\text{erf}(z)$ | $z$  | $\text{erf}(z)$ | $z$  | $\text{erf}(z)$ | $z$ | $\text{erf}(z)$ |
| 0                        | 0               | 0,40 | 0,4284          | 0,85 | 0,7707          | 1,6 | 0,9763          |
| 0,025                    | 0,0282          | 0,45 | 0,4755          | 0,90 | 0,7970          | 1,7 | 0,9838          |
| 0,05                     | 0,0564          | 0,50 | 0,5205          | 0,95 | 0,8209          | 1,8 | 0,9891          |
| 0,10                     | 0,1125          | 0,55 | 0,5633          | 1,0  | 0,8427          | 1,9 | 0,9928          |
| 0,15                     | 0,1680          | 0,60 | 0,6039          | 1,1  | 0,8802          | 2,0 | 0,9953          |
| 0,20                     | 0,2227          | 0,65 | 0,6420          | 1,2  | 0,9103          | 2,2 | 0,9981          |
| 0,25                     | 0,2763          | 0,70 | 0,6778          | 1,3  | 0,9340          | 2,4 | 0,9993          |
| 0,30                     | 0,3286          | 0,75 | 0,7112          | 1,4  | 0,9523          | 2,6 | 0,9998          |
| 0,35                     | 0,3794          | 0,80 | 0,7421          | 1,5  | 0,9661          | 2,8 | 0,9999          |

$$(z - 0,85) = \frac{(0,90 - 0,85) \times (0,7727 - 0,7707)}{(0,7970 - 0,7707)} = \frac{0,05 \times 0,002}{0,0263} \rightarrow z = 0,8538$$

... ou seja:

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,8538$$

Agora é necessário calcular o valor de  $D$ . A equação usada é a seguinte:

$$D = (2,30 \times 10^{-5}) e^{\left(\frac{-148000}{8,31 \times 1273}\right)} = 1,9308 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Assim, temos que:

$$z = \frac{2 \times 10^{-3}}{2\sqrt{Dt}} = 0,8538 \rightarrow t = \frac{10^{-6}}{D \times (0,8538)^2}$$

$$t = \frac{10^{-6}}{1,9308 \times 10^{-11} \times 0,7290} = 71048 \text{ s} \approx 19,7 \text{ h}$$

**9.** Exercício do livro de Tilley (**Tilley, R.J.D.** Understanding Solids. The Science of Materials. 2<sup>th</sup> Ed. Wiley. 2013).

Coeficientes de difusão de impurezas de  $\text{Fe}^{2+}$  em monocristais de óxido de magnésio em diversas temperaturas são apresentados na tabela abaixo.

**7.17** The impurity diffusion coefficient of  $\text{Fe}^{2+}$  impurities in a magnesium oxide single crystal is given in the table. Estimate the activation energy for diffusion.

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $D^*/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ |
|----------------------|-------------------------------|
| 1150                 | $2.0 \times 10^{-14}$         |
| 1200                 | $3.2 \times 10^{-14}$         |
| 1250                 | $5.0 \times 10^{-14}$         |
| 1300                 | $7.5 \times 10^{-14}$         |
| 1350                 | $1.0 \times 10^{-13}$         |

Com base nos dados apresentados, indique e estime a energia de ativação para a difusão do  $\text{Fe}^{2+}$  no óxido de magnésio.

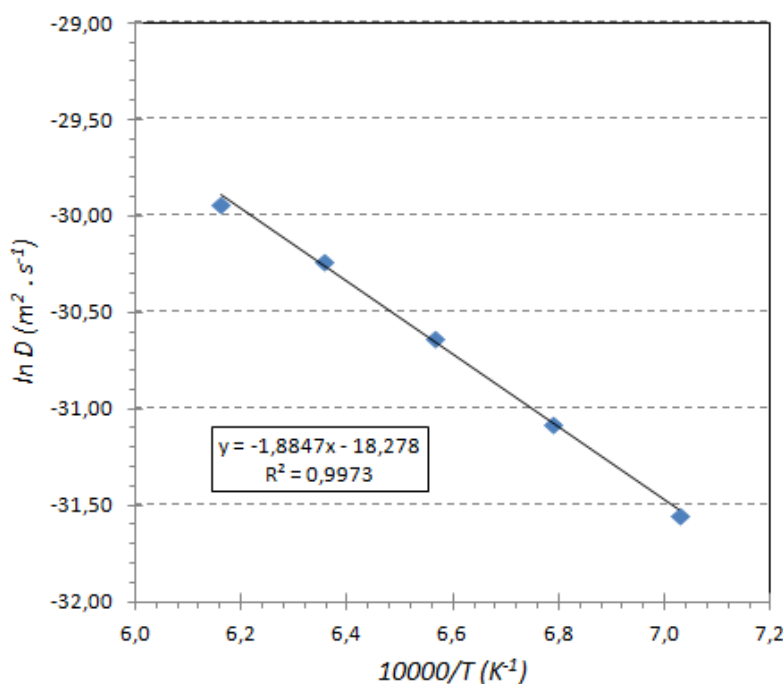
O primeiro passo para a resolução é “linearizarmos” a equação dada, ou seja, é aplicar o logaritmo neperiano nos dois lados da igualdade para que ela possa ser representada por uma reta :

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right)}$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta G_d}{k} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Se colocarmos num gráfico ( $\ln D$ ) no eixo y (eixo das ordenadas) e ( $1/T$ ) no eixo x (eixo das abscissas) devemos obter uma reta, onde o coeficiente linear será ( $\ln D_0$ ) e o coeficiente angular será igual a ( $\Delta G_d/k$ ).

O gráfico abaixo apresenta os resultados da tabela dada no enunciado do exercício. Os resultados de temperatura foram representados não na forma ( $1/T$ ), mas na forma ( $10000/T$ ), para que os valores fossem mais facilmente representados.



Assim:

$$\frac{\Delta G_d}{k} = \frac{1,8847}{10000 \times 86 \times 10^{-6}} = 2,19 \text{ eV/átomo}$$