

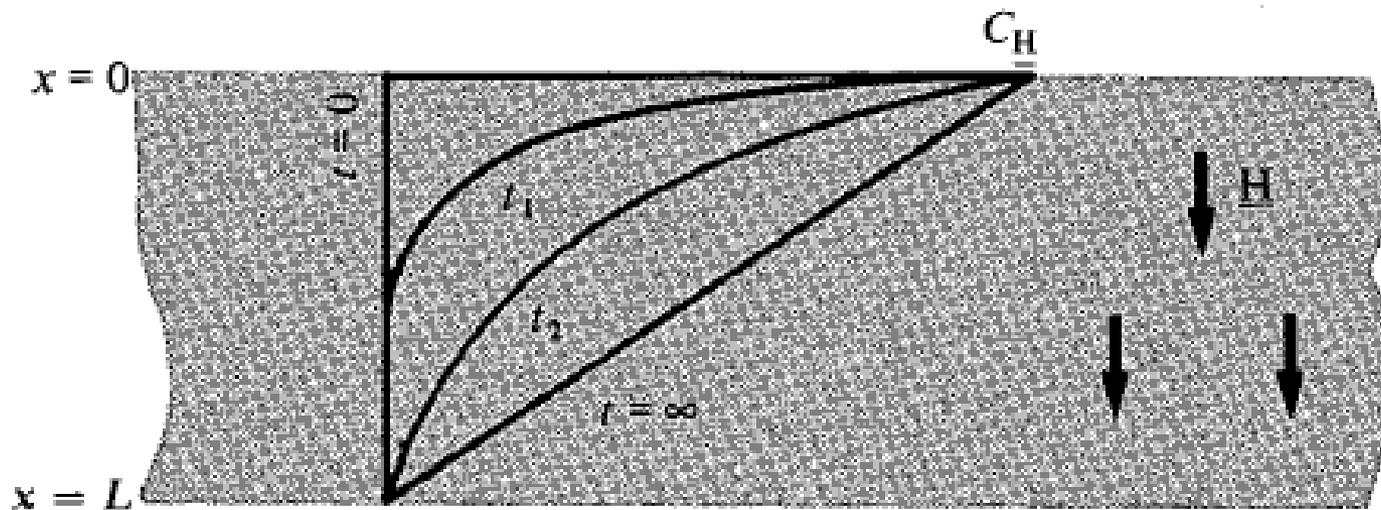


METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

DIFUSÃO

- Movimentação de átomos ou moléculas na ausência de força mecânica
- Ela pode ocorrer em qualquer sistema físico



Primeira Lei de Fick

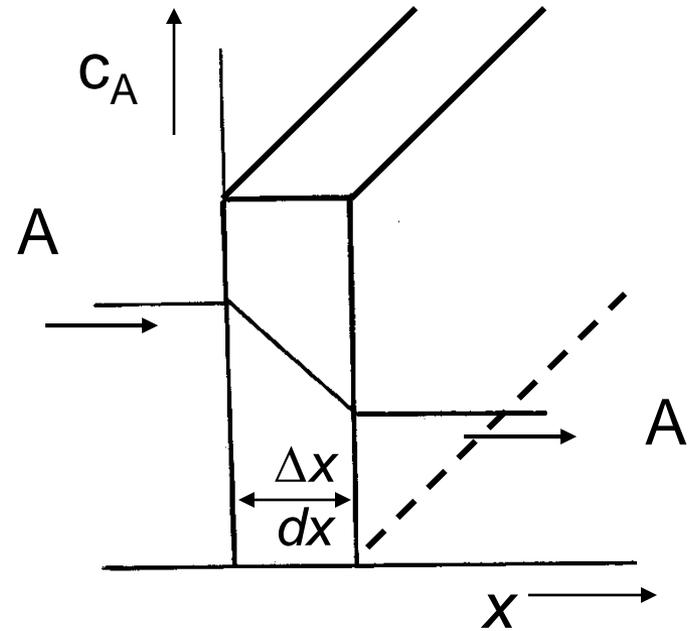
- Para o **estado estacionário**:

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)$$

$[J_A] = [\text{massa}].[\text{tempo}]^{-1}.[\text{superfície}]^{-1}$; ex.: $\text{g}/(\text{cm}^2.\text{s})$

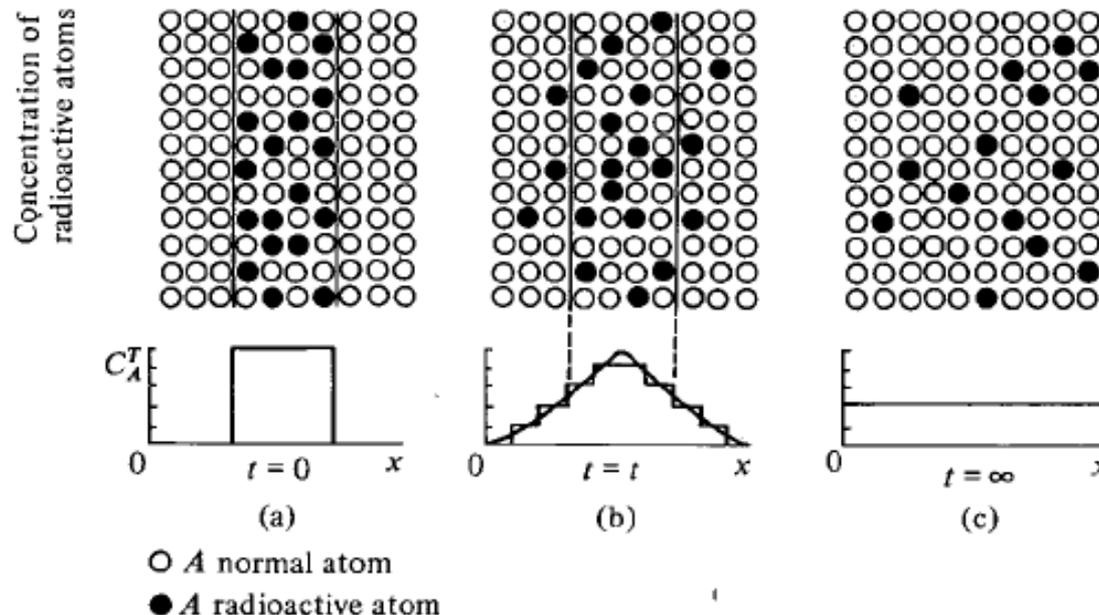
$[D] = [\text{superfície}].[\text{tempo}]^{-1}$; ex.: cm^2/s

Conveniente para sistemas de densidade uniforme (sólidos e líquidos) ou em gases diluídos



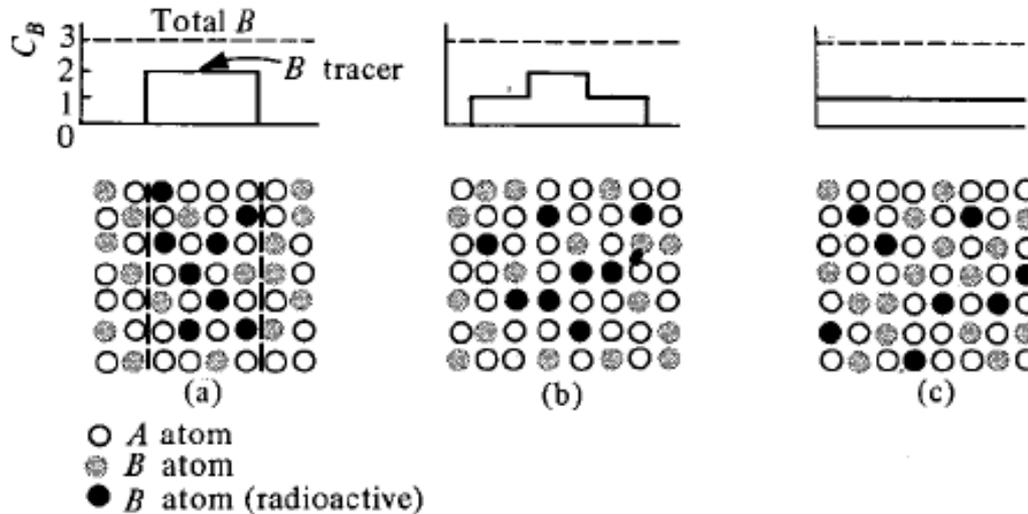
Auto-difusão

- Se fosse possível ficar dentro de um reticulado cristalino:
 - Movimentação (vibração) de átomos na sua posição
 - Posições vazias (lacunas)
 - Átomos ocupando posições vazias
- Movimentação de átomos e de lacunas
- Essa movimentação de átomos é chamada de auto-difusão e pode ser medida por isótopos radioativos



Auto-difusão

- A mesma movimentação ou taxa de auto-difusão pode ser definida para ligas homogêneas



$$D^* = B^* \cdot k_B \cdot T$$

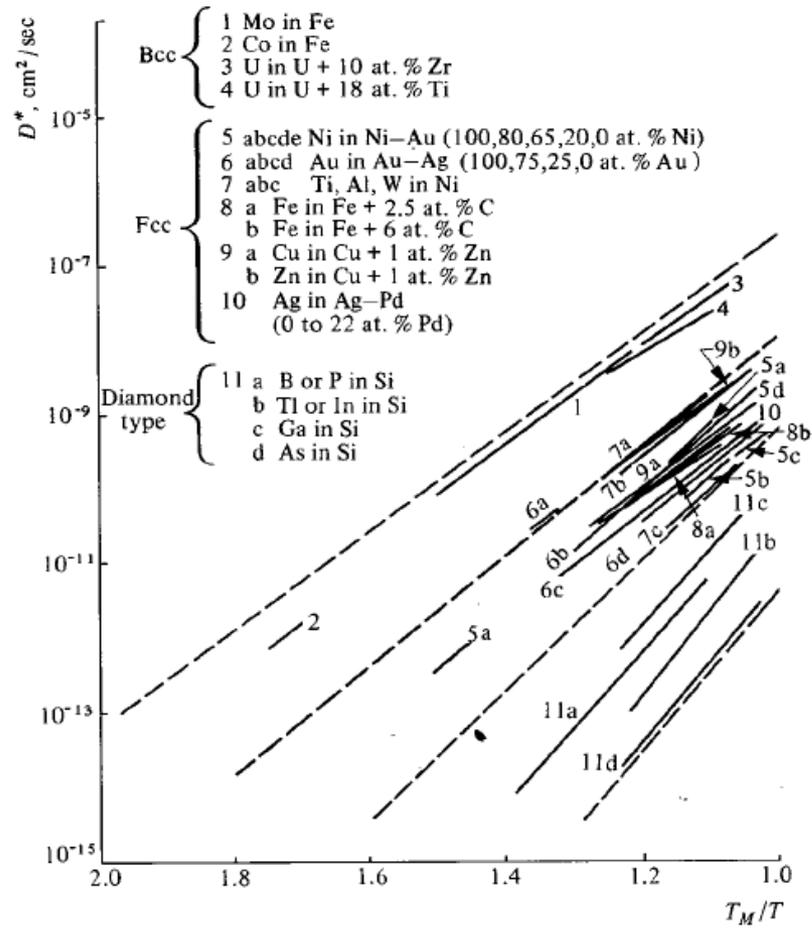
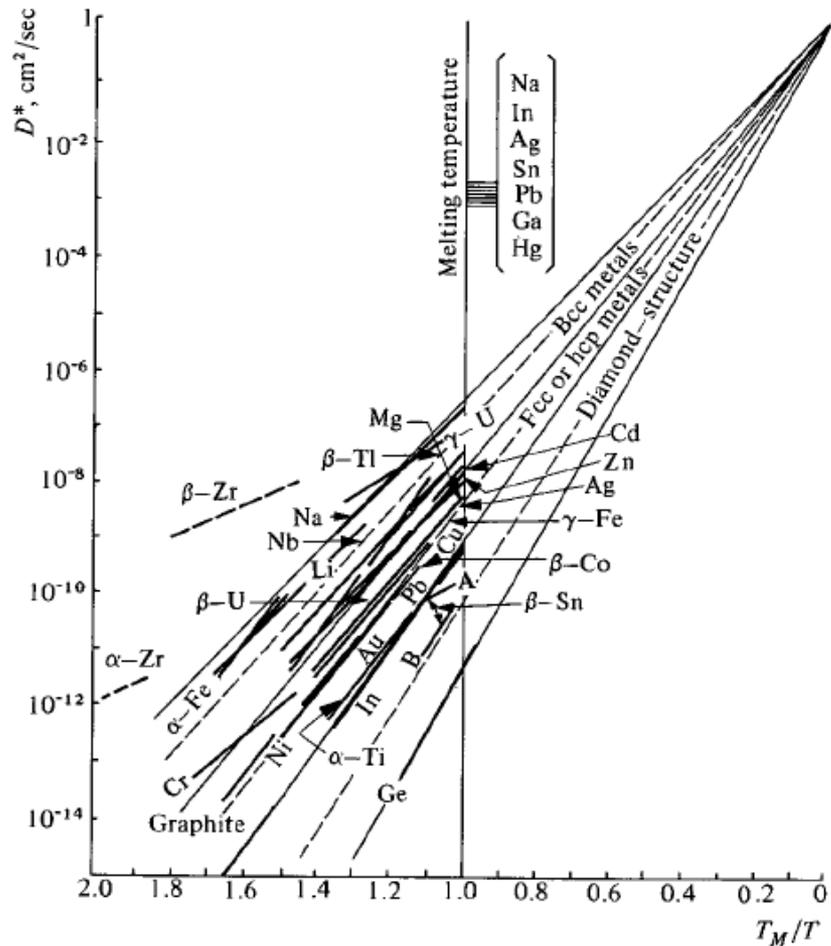
Equação de Einstein

B^* =Mobilidade de auto-difusão:
 habilidade do átomo se movimentar
 sem gradiente

$$D^* = \frac{1}{6} \cdot \delta^2 \cdot \nu$$

Para um cúbico simples
 δ =Espaçamento interatômico
 ν =Frequência de salto (10^8 - 10^{10} s⁻¹)

Auto-difusão



MECANISMOS

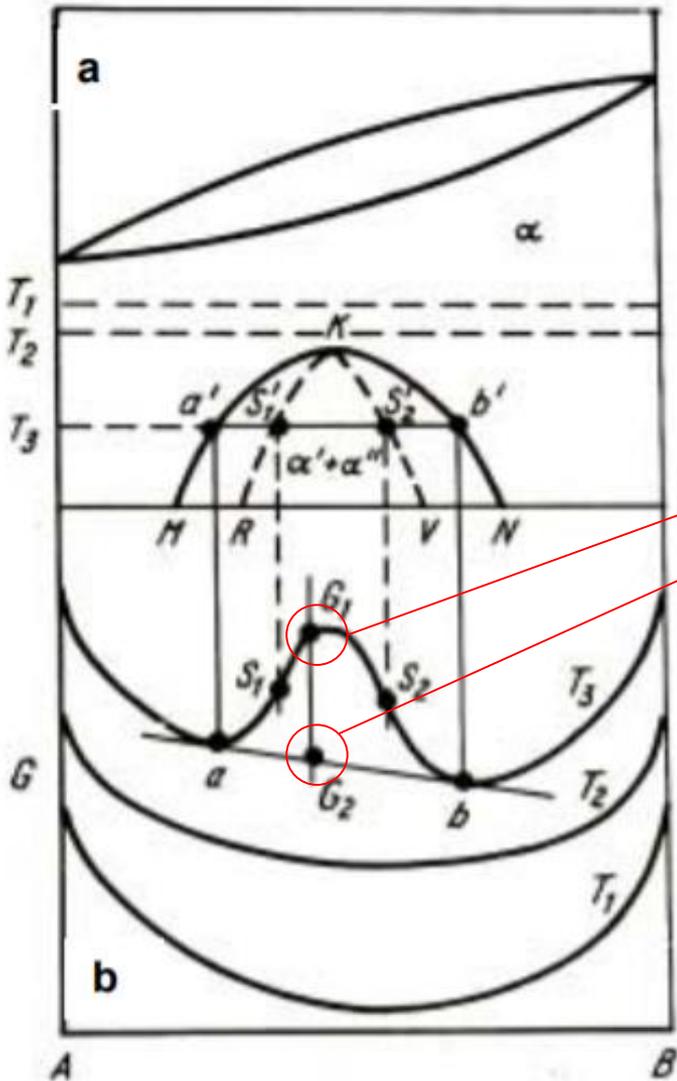
Lei de Fick:

- Está implícito que a força motriz é o gradiente de concentração
- Eram observados casos onde não havia essa correspondência (inversão)

Darken

- Estabeleceu que a força motriz é o gradiente de potencial químico
- Consegue explicar a chamada “up-hill diffusion” ou “difusão ladeira acima”

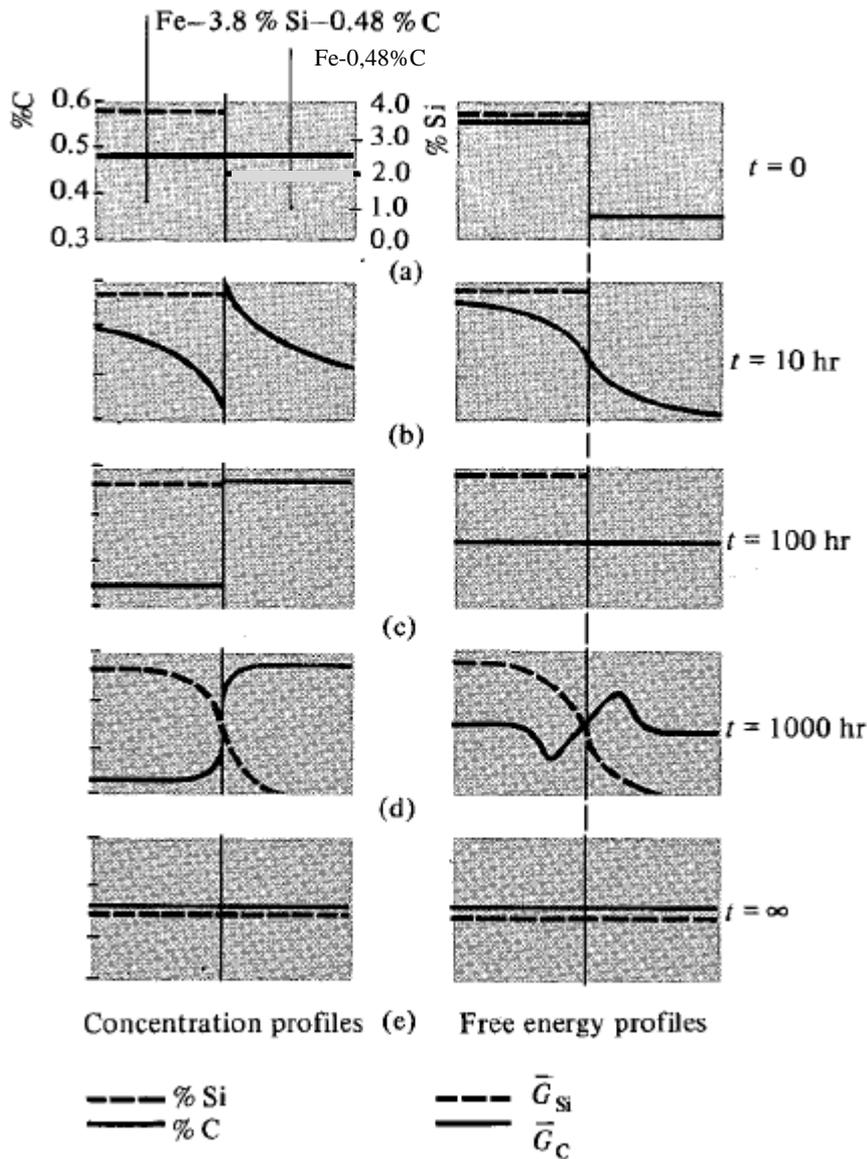
MECANISMOS



Decomposição espinodal:

- Energia livre da MM é menor do que a da liga

MECANISMOS

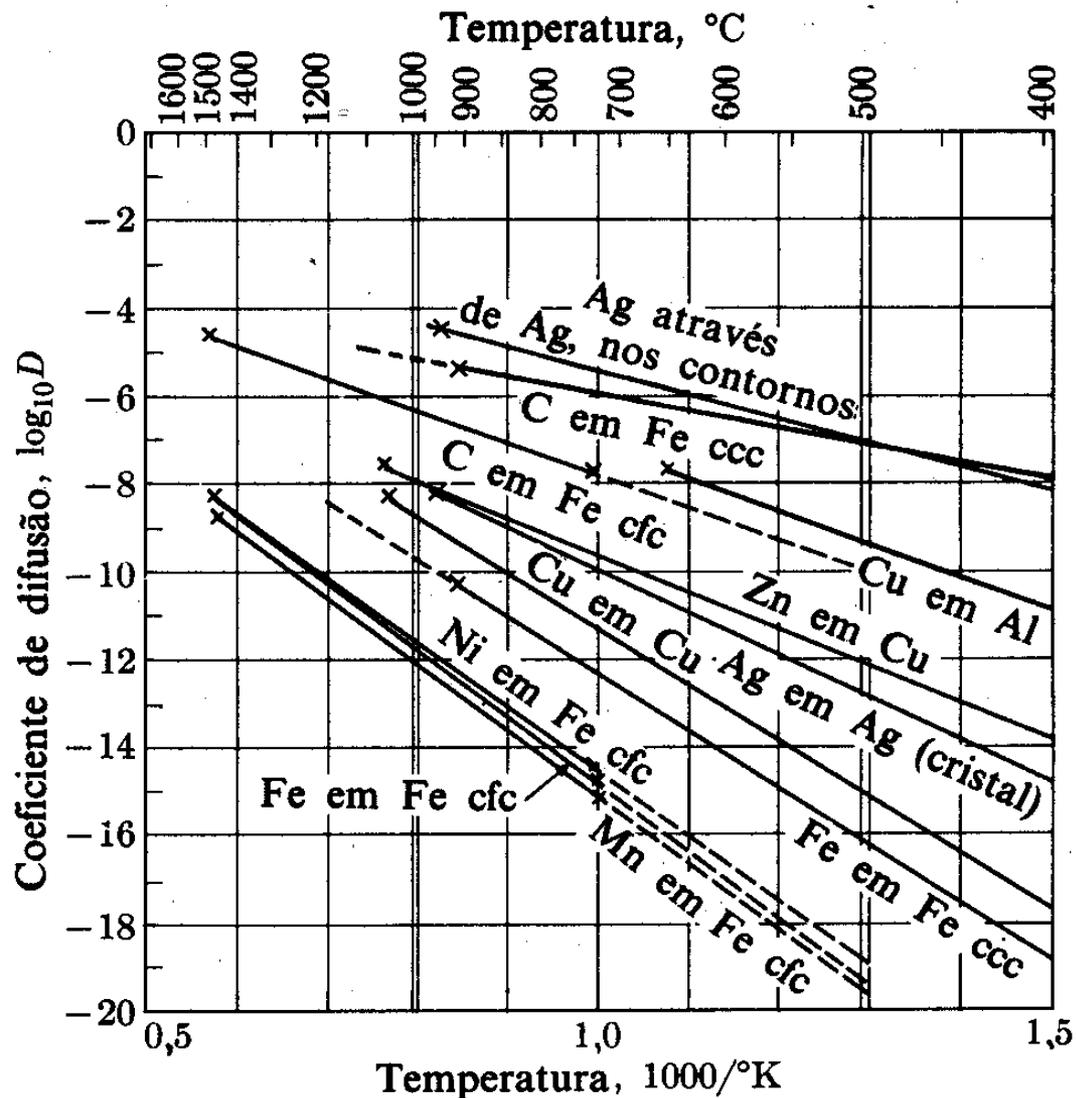


- O Si é substitucional:
 - Difusão muito mais lenta que o C (intersticial)
- O Si aumenta a atividade do C (interação positiva)
- Se o Si não difunde (em relação ao C):
 - a – b – c
 - Ocorre difusão da esquerda para direita (“up-hill”)
 - Potenciais se igualam a %C diferentes na interface
- Se o Si difunde (d-e)
 - Potenciais se igualam a %C e %Si iguais na interface

Dependência da Temperatura

$$D_A = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right)$$

- D_A para metais puros e ligas:
 - é função da frequência média de salto de átomos de **A**
 - é função do tipo de soluto:
 - substitucional
 - intersticial
- **difusão**: processo termicamente ativado

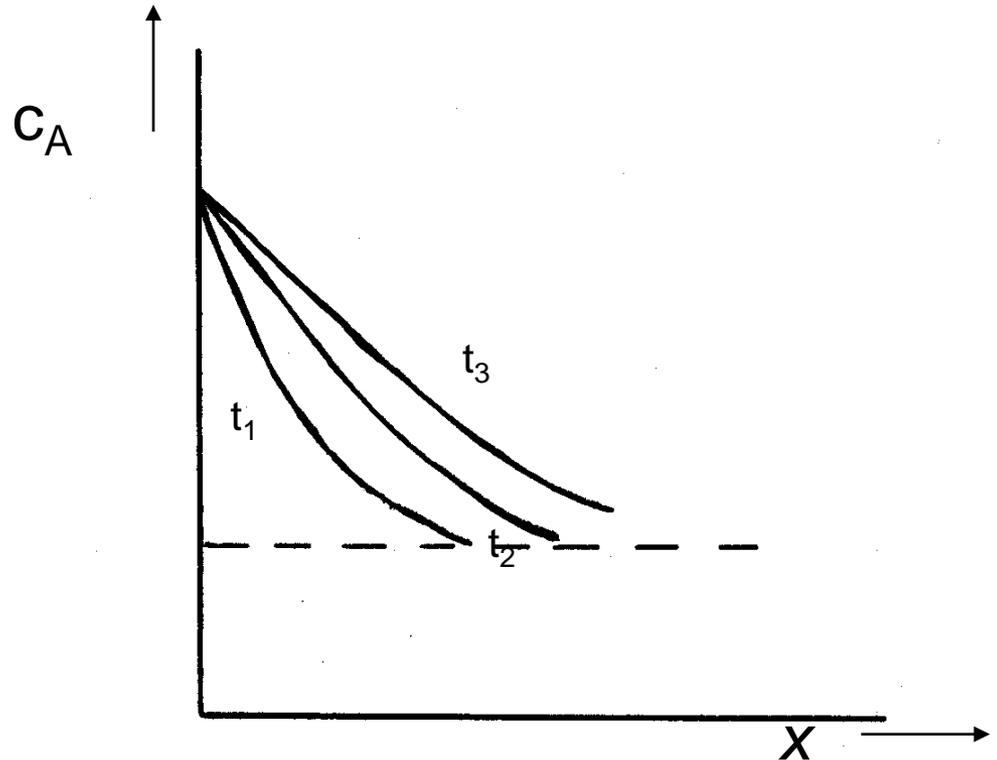


Segunda Lei de Fick

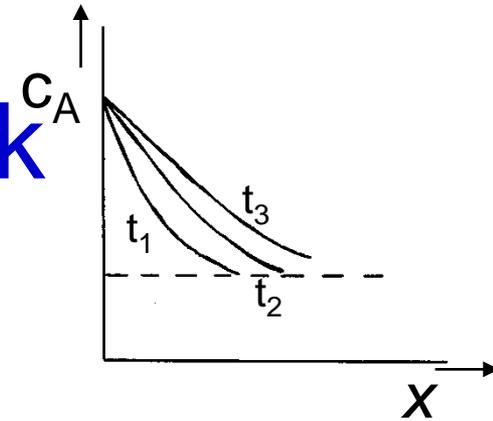
- O perfil de concentração muda com o tempo: o gradiente de concentração *não é constante* no interior do volume considerado.
- Quando:

$$J_{A, \text{ENTRADA}} > J_{A, \text{SAÍDA}}$$

há acúmulo da espécie difundida no volume considerado.



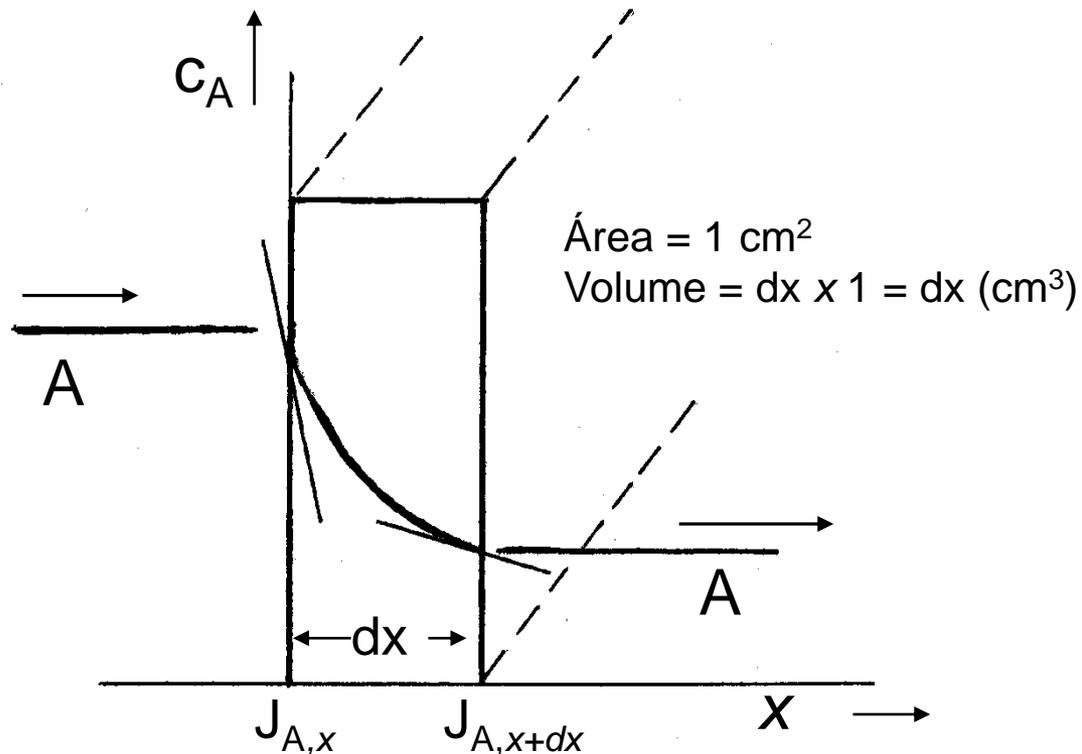
Segunda Lei de Fick



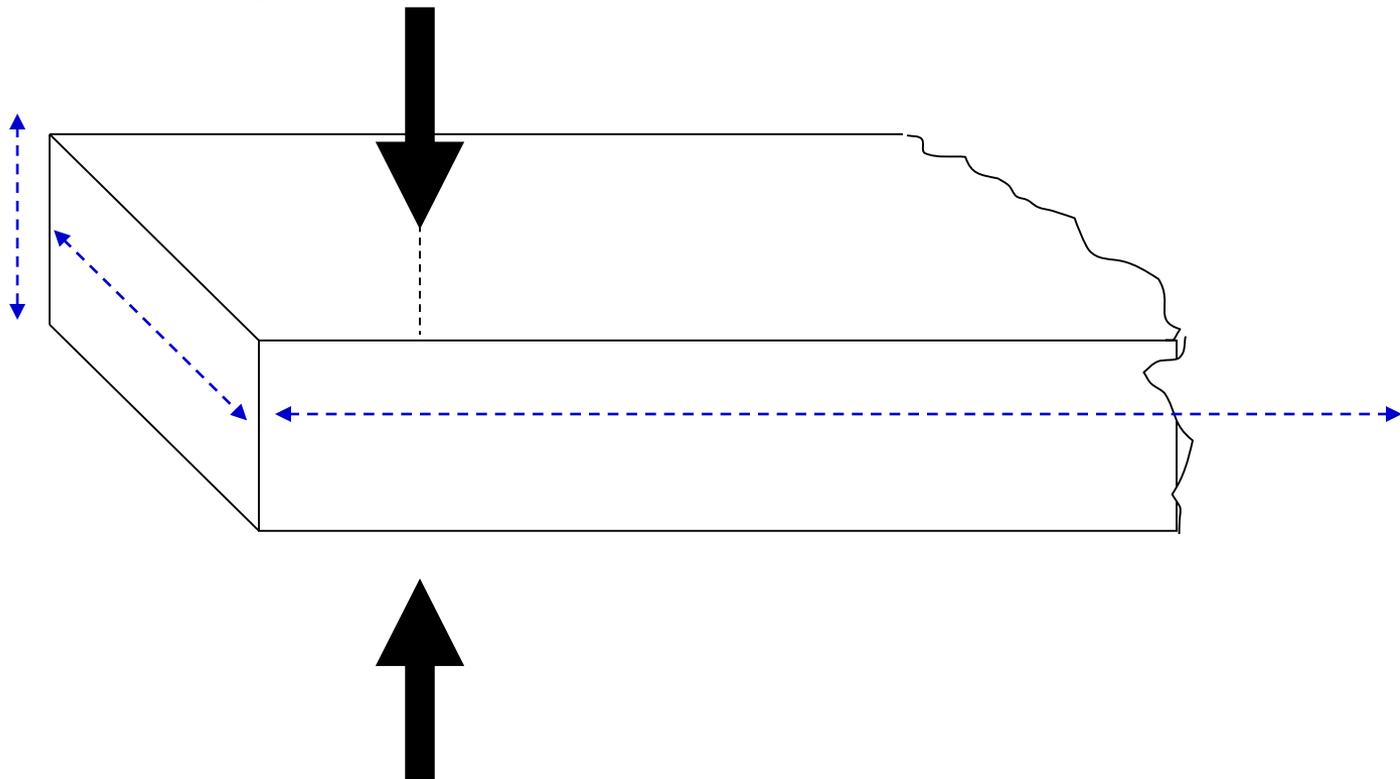
$$J_{A,ENTRADA} > J_{A,SAÍDA}$$

A massa acumulada da espécie que se difunde é calculada através da integração da **Segunda Lei de Fick**:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}$$



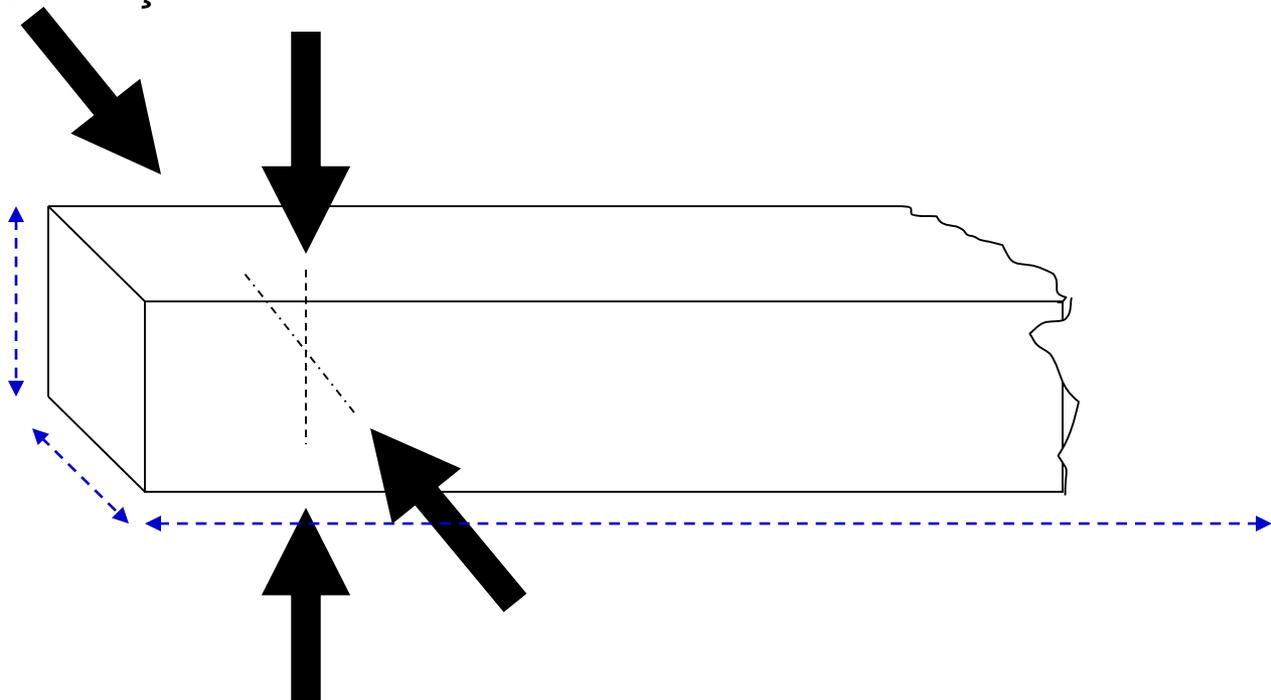
- **Importância das Direções de Difusão:**
 - Meio semi-infinito: Largura e Comprimento infinitos comparados com a *Espessura* → placas; chapas
 - Apenas uma direção de Difusão contribui para a mudança de concentração



- **Importância das Direções de Difusão:**

- Meio semi-infinito: Comprimento infinito comparado com a *Largura e Espessura* → tiras, perfis (cilíndricos, quadrados, cantoneiras, *nervurados*)

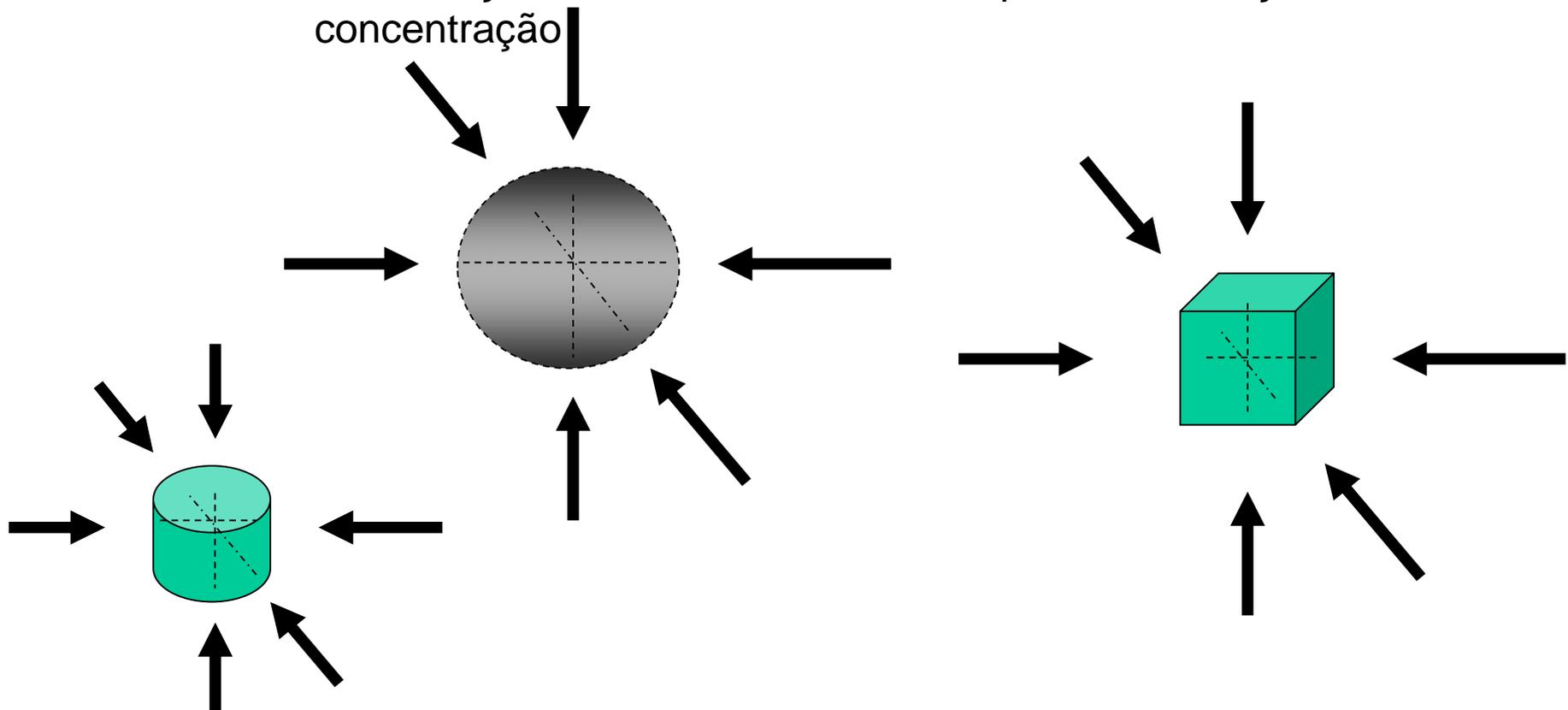
- Duas direções de Difusão contribuem para a mudança de concentração



- **Importância das Direções de Difusão:**

- *Comprimento, a Largura e Espessura* com mesmas dimensões → esferas, cubos, cilindros, etc.

- Três direções de Difusão contribuem para a mudança de concentração



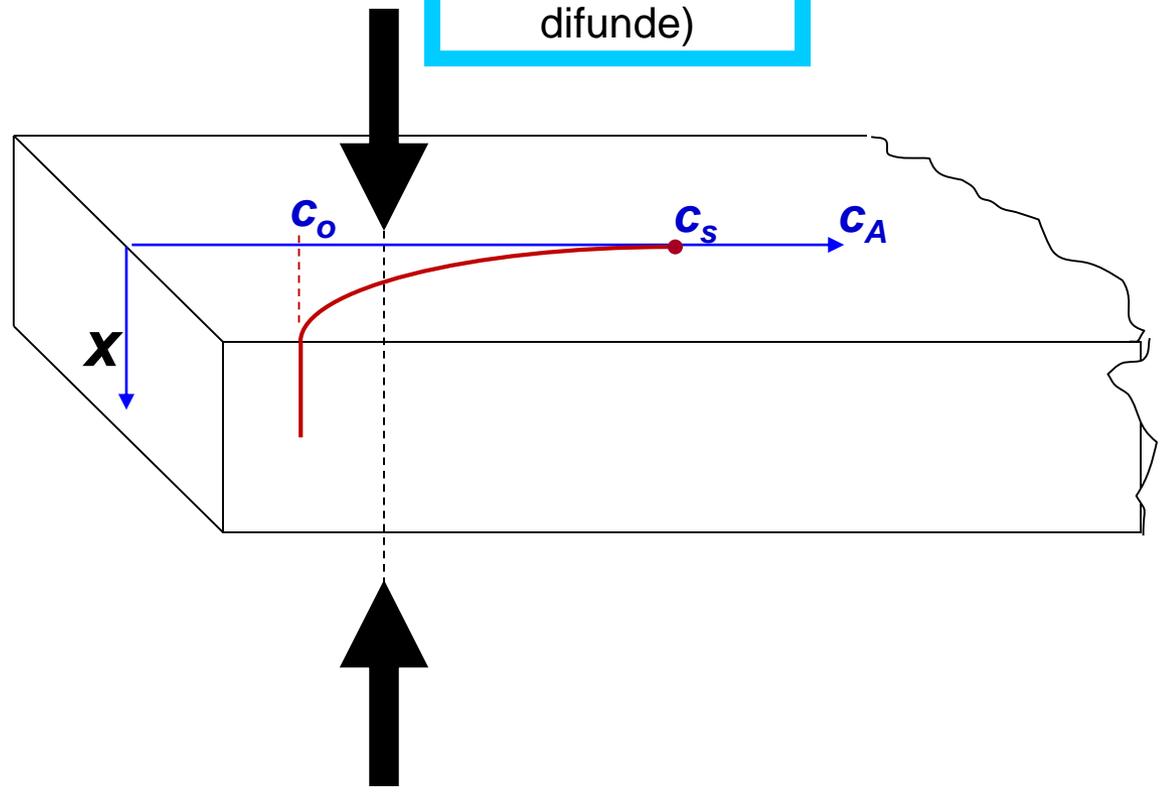
Aplicação direta das Leis de Fick:

- Tratamentos de superfície:
 - Cementação
 - Nitretação
 - Nitrocarbonetação
 - Boretção
- Outras aplicações:
 - Desidrogenação de Aço – líquido e sólido
 - Desoxidação do Aço líquido a vácuo
 - Reação metal-escória

Importância das Direções de Difusão e Condições de Contorno:

– Meio semi-infinito

A
(espécie que se difunde)



Para o tempo t :

c_A = concentração na distância x

c_o = concentração inicial; constante para $x = \infty$

c_s = concentração na superfície; constante (equilíbrio)

Essas condições de contorno são representadas pelas expressões:

$$\text{For } t = 0, C = C_0 \text{ at } 0 \leq x \leq \infty$$

$$\text{For } t > 0, C = C_s \text{ (the constant surface concentration) at } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ at } x = \infty$$

As seguintes hipóteses são adotadas:

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

- As aplicações das condições de contorno acima na segunda lei de Fick fornece a solução:

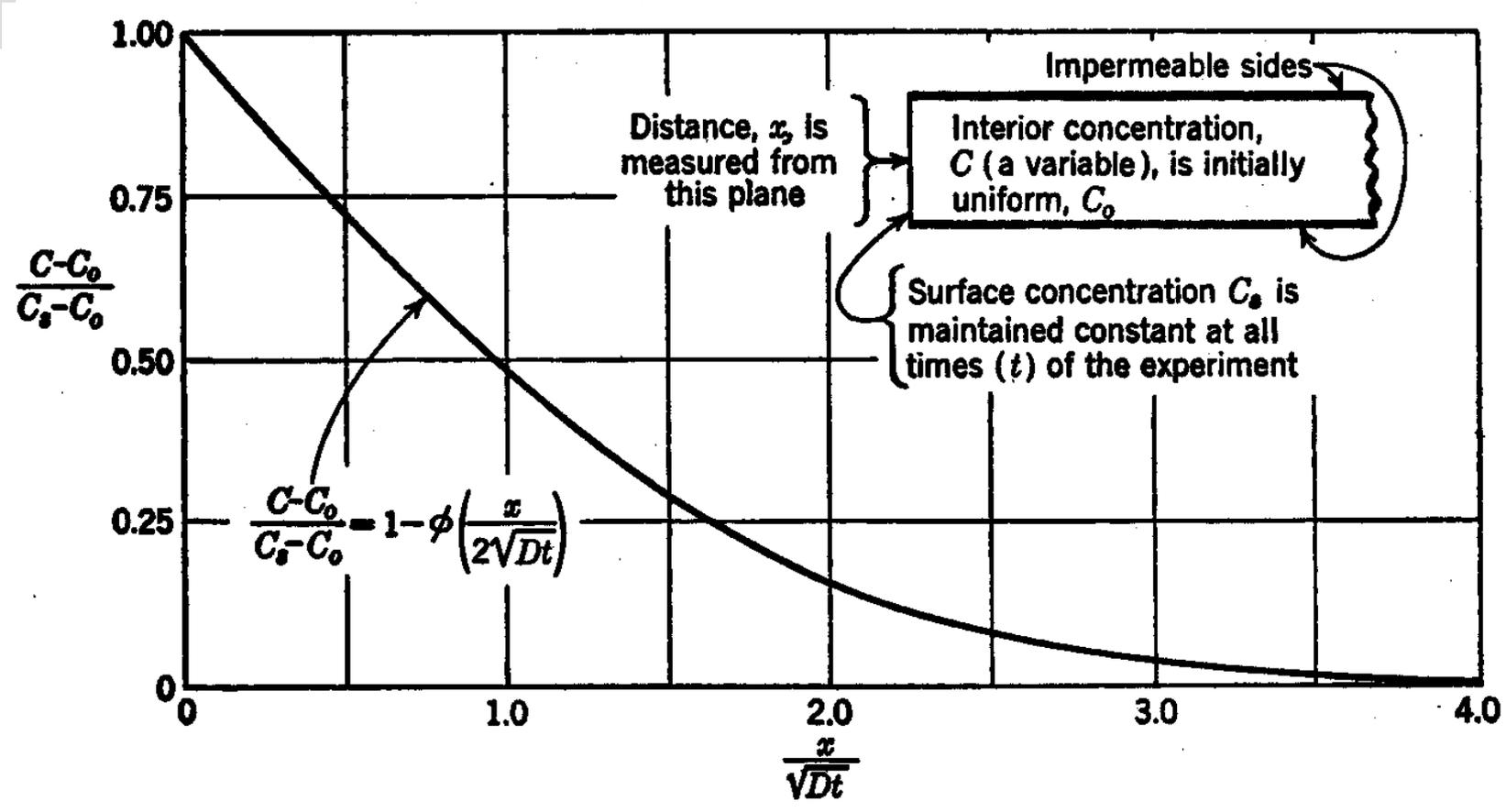
$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- Onde C_x fornece a concentração em uma profundidade x após decorrido um tempo t .
- O termo a direita é a função erro de Gauss cujos valores são dados em tabelas matemáticas.



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

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
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



Curva de penetração para a difusão em uma dimensão num **meio semi-infinito**. Coeficiente de difusão constante; condições de contorno indicadas. [Referência: Darken & Gurry - *Physical Chemistry of Metals*, Figura 18-4, p.443]

Condições de contorno:

$t = 0 \Rightarrow c = c_0$ para $0 < x < \infty$

$x = 0 \Rightarrow c = c_s$ para $0 \leq t < \infty$

$(Dt)^{1/2}$: chamado de Distância de Difusão



TABLE 18-1. CONCENTRATION DURING DIFFUSION IN A SEMI-INFINITE MEDIUM*

 C = local concentration at distance x from surface after time t C_0 = initial uniform concentration C_s = concentration maintained at surface

$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$
0	1.0000	0.9538	0.5000	2.8	0.0477
0.1	0.9436	1.0	0.4795	3.0	0.0399
0.2	0.8875	1.2	0.3961	3.2	0.0236
0.3	0.8320	1.4	0.3222	3.4	0.0162
0.4	0.7773	1.6	0.2579	3.6	0.0109
0.5	0.7237	1.8	0.2031	3.8	0.0072
0.6	0.6714	2.0	0.1573	4.0	0.0047
0.7	0.6206	2.2	0.1198	4.4	0.0019
0.8	0.5716	2.4	0.0897	4.8	0.0007
0.9	0.5245	2.6	0.0660	5.2	0.0002
				5.6	0.0001
				6.0	0.0000

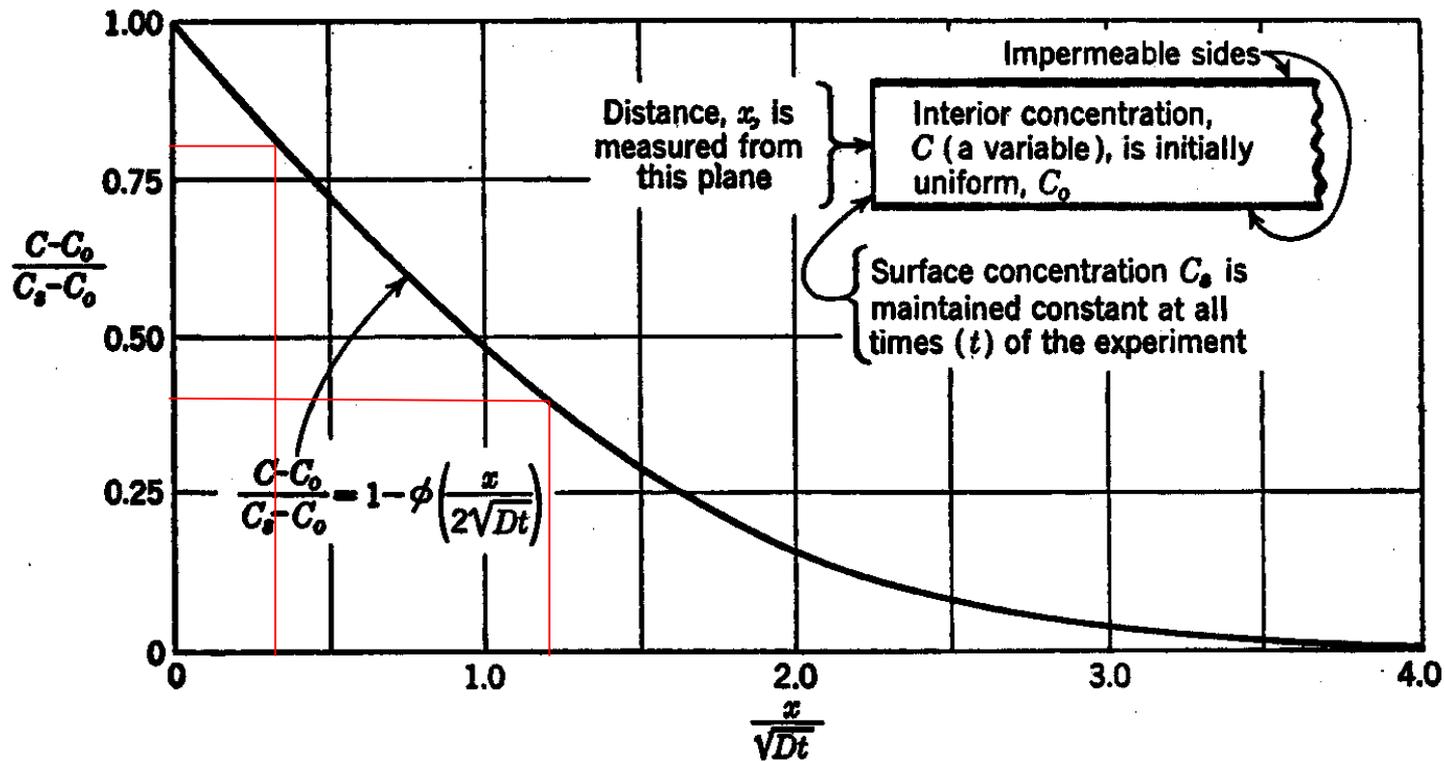
* As in Fig. 18-4.

Uma placa de aço com concentração inicial de carbono $c_o = 0,20\%$ é exposta a 925°C por 1 hora a um gás que mantém a concentração na superfície da peça num valor constante $c_s = 0,50\%$. Utilizando a curva mestra (*Darken & Gurry, cap.18*), calcular a concentração de carbono para $x = 0,01\text{ cm}$ e $x = 0,04\text{ cm}$, sabendo-se que $D = 3 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$.

$$\frac{x}{\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,01}{\sqrt{3 \times 10^{-7} \times 3600}} = 0,304$$

$$\frac{x}{\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,04}{\sqrt{3 \times 10^{-7} \times 3600}} = 1,217$$

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = \frac{C_x - 0,2}{0,5 - 0,2}$$



- Para 0,01 cm: 0,45%C;
- Para 0,04 cm: 0,317%C



TABLE 18-1. CONCENTRATION DURING DIFFUSION IN A SEMI-INFINITE MEDIUM*

C = local concentration at distance x from surface after time t

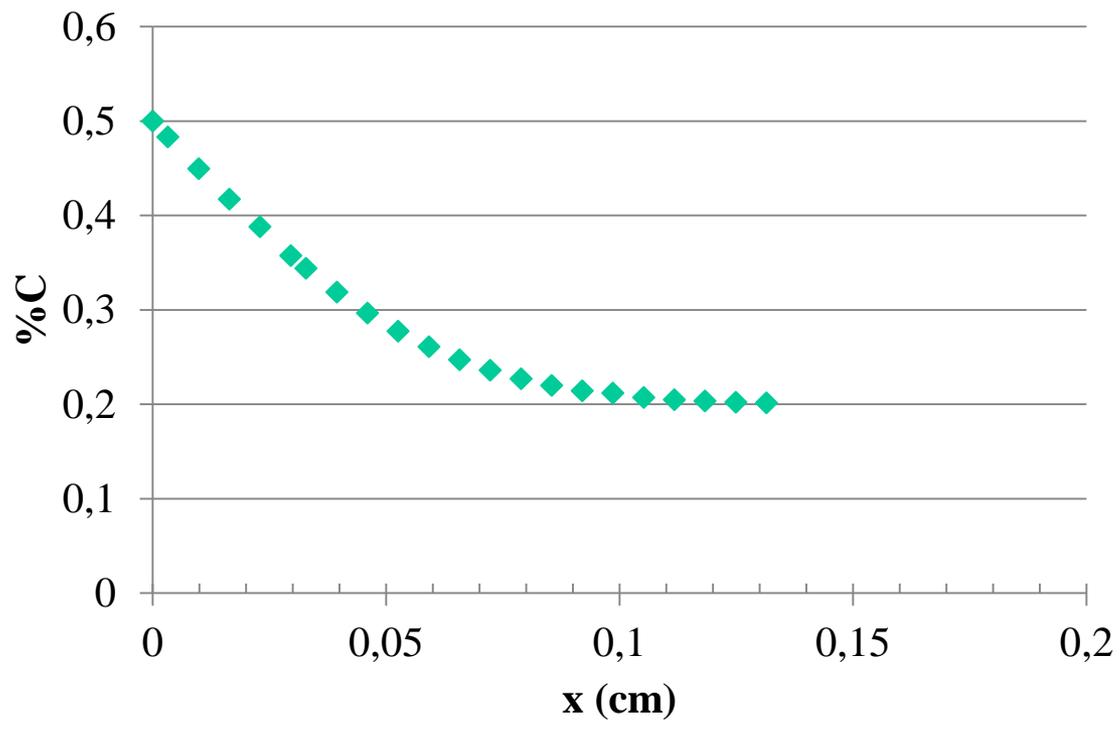
C_0 = initial uniform concentration

C_s = concentration maintained at surface

$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$
0	1.0000	0.9538	0.5000	2.8	0.0477
0.1	0.9436	1.0	0.4795	3.0	0.0399
0.2	0.8875	1.2	0.3961	3.2	0.0236
0.3	0.8320	1.4	0.3222	3.4	0.0162
0.4	0.7773	1.6	0.2579	3.6	0.0109
0.5	0.7237	1.8	0.2031	3.8	0.0072
0.6	0.6714	2.0	0.1573	4.0	0.0047
0.7	0.6206	2.2	0.1198	4.4	0.0019
0.8	0.5716	2.4	0.0897	4.8	0.0007
0.9	0.5245	2.6	0.0660	5.2	0.0002
				5.6	0.0001
				6.0	0.0000

* As in Fig. 18-4.

x	0,01 cm	0,04 cm
$x/(\sqrt{Dt})$	0,3	1,2
$(c-c_0)/(c_s-c_0)$	0,8	0,4
c	0,44 %C	0,32 %C



A extremidade de uma barra semi-infinita (*barra chata: apenas uma direção significativa de fluxo*) de **ferro puro** é colocada em equilíbrio com **grafite pura a 1000°C**, correspondendo a uma concentração superficial $c_s = 1,5\%$ em peso. A difusividade do carbono no ferro a 1000°C é $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

(a) Utilizando a curva mestra, calcular a concentração de carbono na barra a **1mm** da superfície após **1h** e após **100h**.

(b) Repetir o cálculo para o caso em que o ferro contém inicialmente **0,5%C**.

(c) Uma vez que a profundidade é sempre a mesma, faça um gráfico do teor de C em função do tempo para as duas concentrações iniciais. A inclinação é a velocidade de carbonetação. Por que a inclinação é diferente?

[Resposta: (a) 0,06%C; 1,2%C; (b) 0,54%C; 1,3%C]



Considere uma liga de Fe com composição uniforme 0,2% em massa de carbono, e que deve ser tratada a 950 °C, com atmosfera que seja correspondente a 1,2% em massa de carbono. Qual o tempo necessário para se atingir um teor de carbono de 0,80% em massa em posição a 0,5 mm da superfície. $C_o=0,25\%C$; $D_o=2,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $E^*=148000 \text{ J/mol}$; $R=8,31 \text{ J/molK}$



Em um processo de cementação em um aço com 0.25 % de carbono a 950°C com uma concentração de carbono na superfície externa de 1.2% , qual deve ser o tempo de cementação para atingir um teor de carbono de 0.8% na posição de 0.5 mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão do carbono no ferro nessa temperatura é de $1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$;

- Solução: Problema de difusão no estado não estacionário sendo a composição da superfície mantida constante . As condições de contorno do problema são as seguintes:

$$\begin{aligned}C_0 &= 0.25 \text{ wt\% C} \\C_s &= 1.20 \text{ wt\% C} \\C_x &= 0.80 \text{ wt\% C} \\x &= 0.50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m} \\D &= 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}\end{aligned}$$

- Então

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}} \right]$$
$$0.4210 = \operatorname{erf} \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

- Necessitamos determinar agora o valor de z cuja função erro é 0.4210. Deve-se usar uma interpolação:

z	$\operatorname{erf}(z)$
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

or

$$z = 0.392$$

Therefore,

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

and solving for t ,

$$t = \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25,400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$

Exemplo

- O coeficiente de difusão do cobre no alumínio a 500°C e 600°C são, respectivamente, $4,8 \times 10^{-14}$ e de 5.3×10^{-13} m²/s . Determine o tempo aproximado a 500°C que produzirá o mesmo resultado de difusão em termos de concentração de cobre em um ponto específico no alumínio equivalente a 10 h de tratamento térmico a 600°C

- Solução: Na mesma posição teremos a mesma concentração de cobre. Logo x é constante assim:

$$Dt = \text{constant}$$

at both temperatures. That is,

$$D_{500}t_{500} = D_{600}t_{600}$$

or

$$t_{500} = \frac{D_{600}t_{600}}{D_{500}} = \frac{(5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})(10 \text{ h})}{4.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}} = 110.4 \text{ h}$$

A solubilidade do CO_2 em borracha a 20°C e P_{CO_2} de 1 atm é $0,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 / \text{cm}^3 \text{ borracha}$ e sua difusividade é $1,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Deseja-se manter CO_2 num balão de borracha de diâmetro 40 cm e espessura de parede $0,03 \text{ cm}$. A pressão de CO_2 no interior do balão é igual a 1 atm e fora do balão é *nula*. Calcular a quantidade de CO_2 que se difunde para fora do balão em 1 hora , expressando-a como *fração da quantidade inicial*.

Dado: $R = 82 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$; $\pi = 3,1416$

[Resposta: 1,8%]

Hidrogênio dissolve-se em paládio segundo a reação: $H_{2(g)} = 2\bar{H}$. A 300°C e a 1 atm de pressão de H_2 , a solubilidade do hidrogênio no paládio é de $164\text{ cm}^3\text{ (CNPT)}\ H_2 / 100\text{ g Pd}$. Uma membrana de Pd a 300°C separa dois recipientes contendo hidrogênio: um com p_{H_2} de 1 atm e outro com P_{H_2} de $0,1\text{ atm}$. Calcular o fluxo de hidrogênio em $\text{cm}^3\text{ (CNPT)}\ H_2 / (\text{cm}^2\text{Pd.h})$ sabendo-se que a espessura da membrana é $0,1\text{ mm}$, a densidade do Pd é $11,9\text{ g/cm}^3$ e a difusividade do hidrogênio no Pd é $3,8 \times 10^{-3}\text{ cm}^2\text{Pd/s}$.

[Resposta: $18255\text{ cm}^3\text{ (CNPT)}\ H_2 / (\text{cm}^2\text{Pd.h})$]



- 22^a AULA