



METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Primeira Lei de Fick

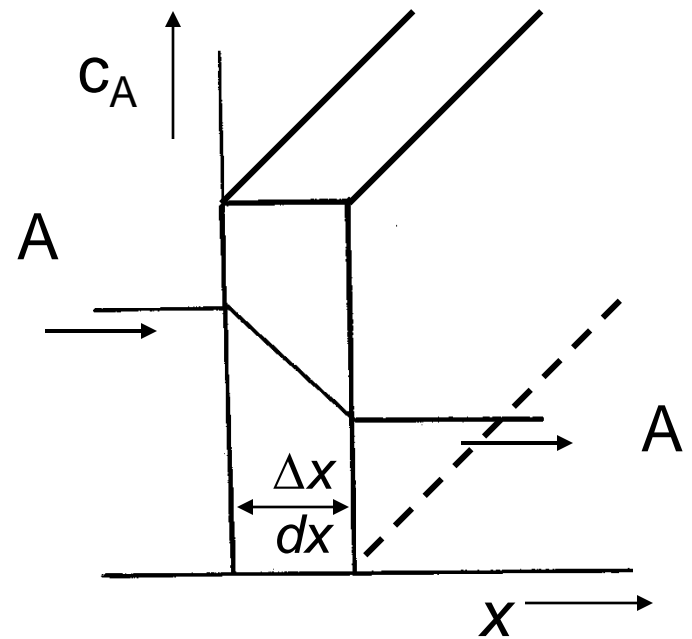
- Para o **estado estacionário**:

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

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

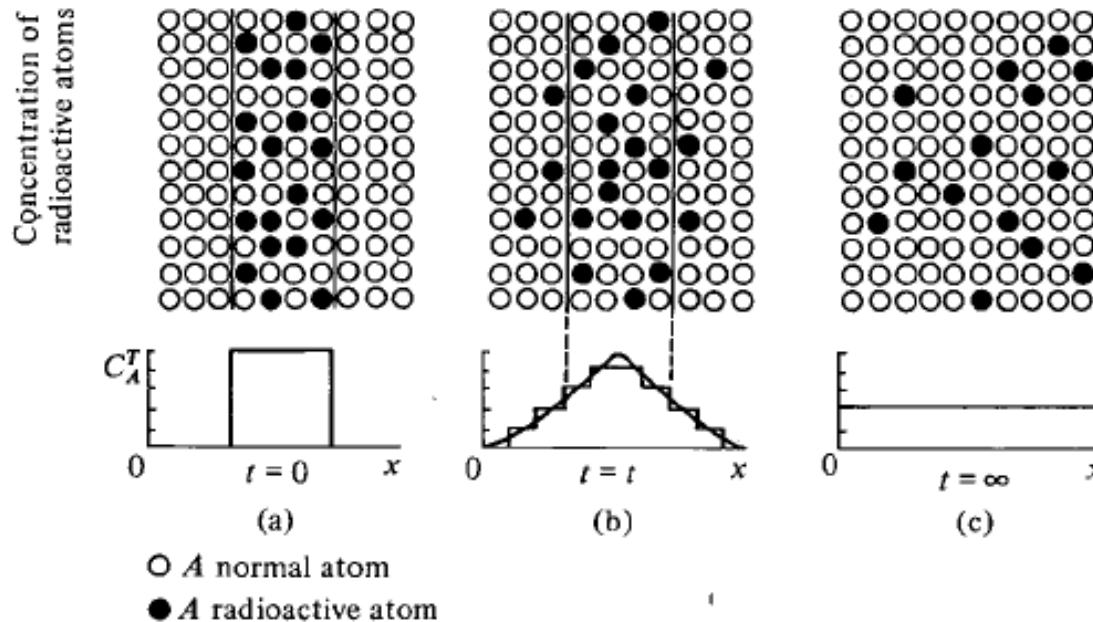
$[D] = [\text{superfície}].[\text{tempo}]^{-1}$; ex.: cm^2/s

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



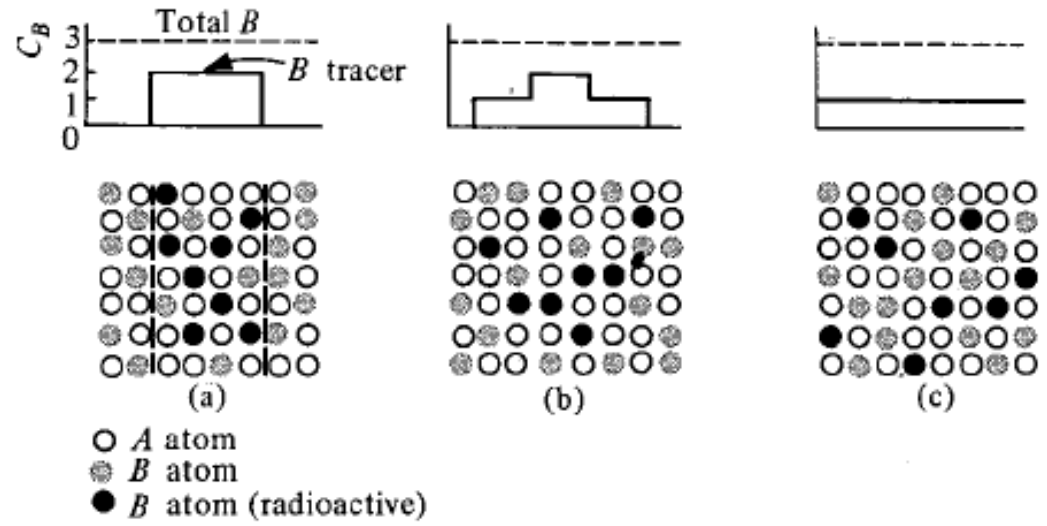
Auto-difusão

- 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)

MECANISMOS

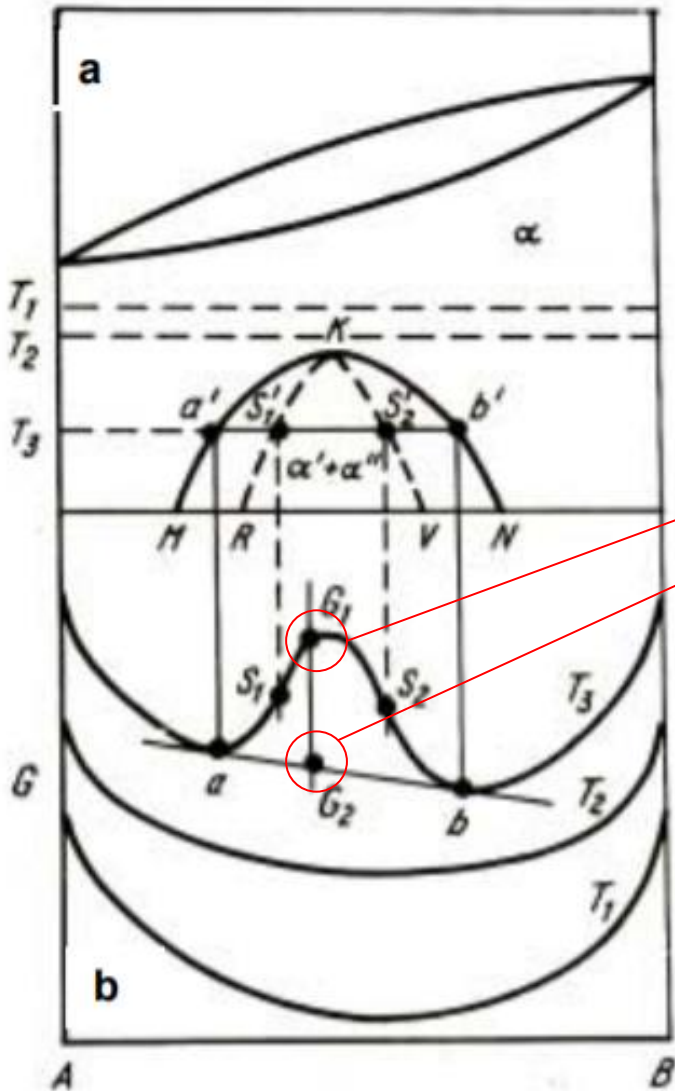
Lei de Fick:

- 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”

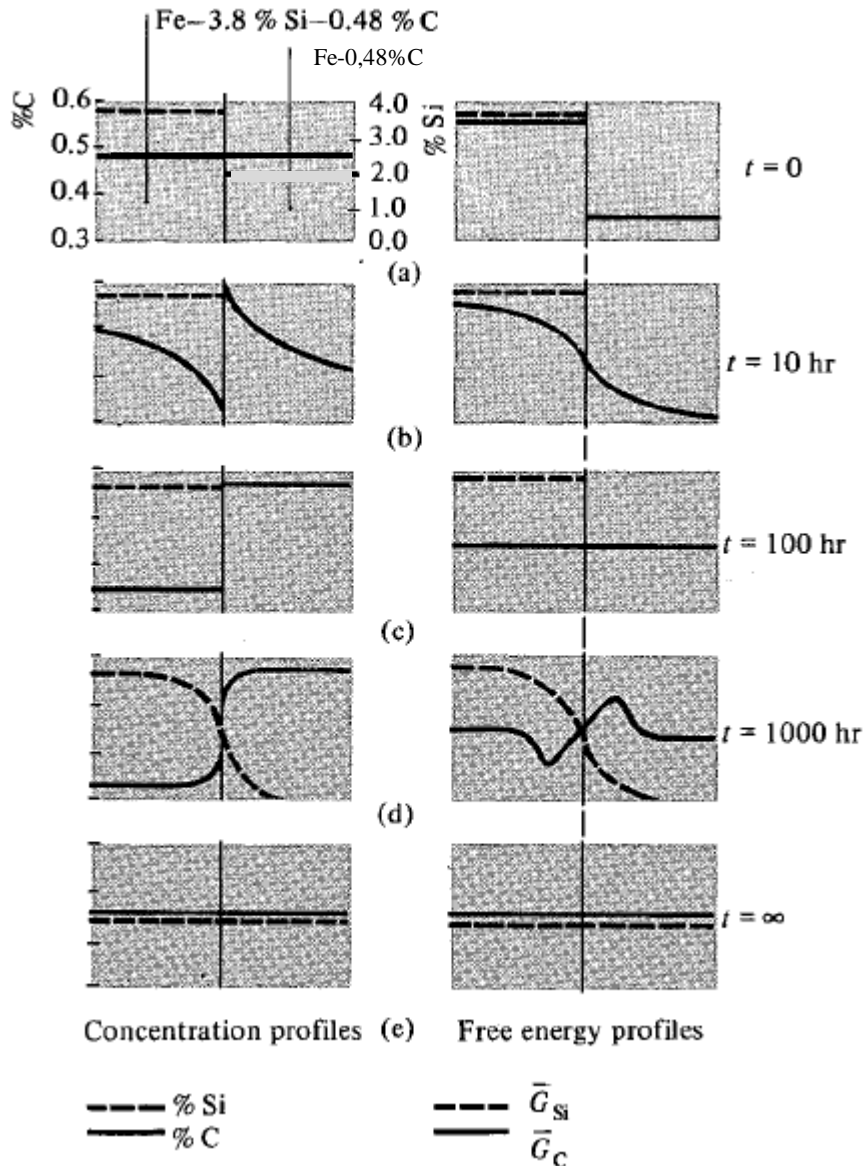
MECANISMOS



Decomposição espinodal:

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

MECANISMOS

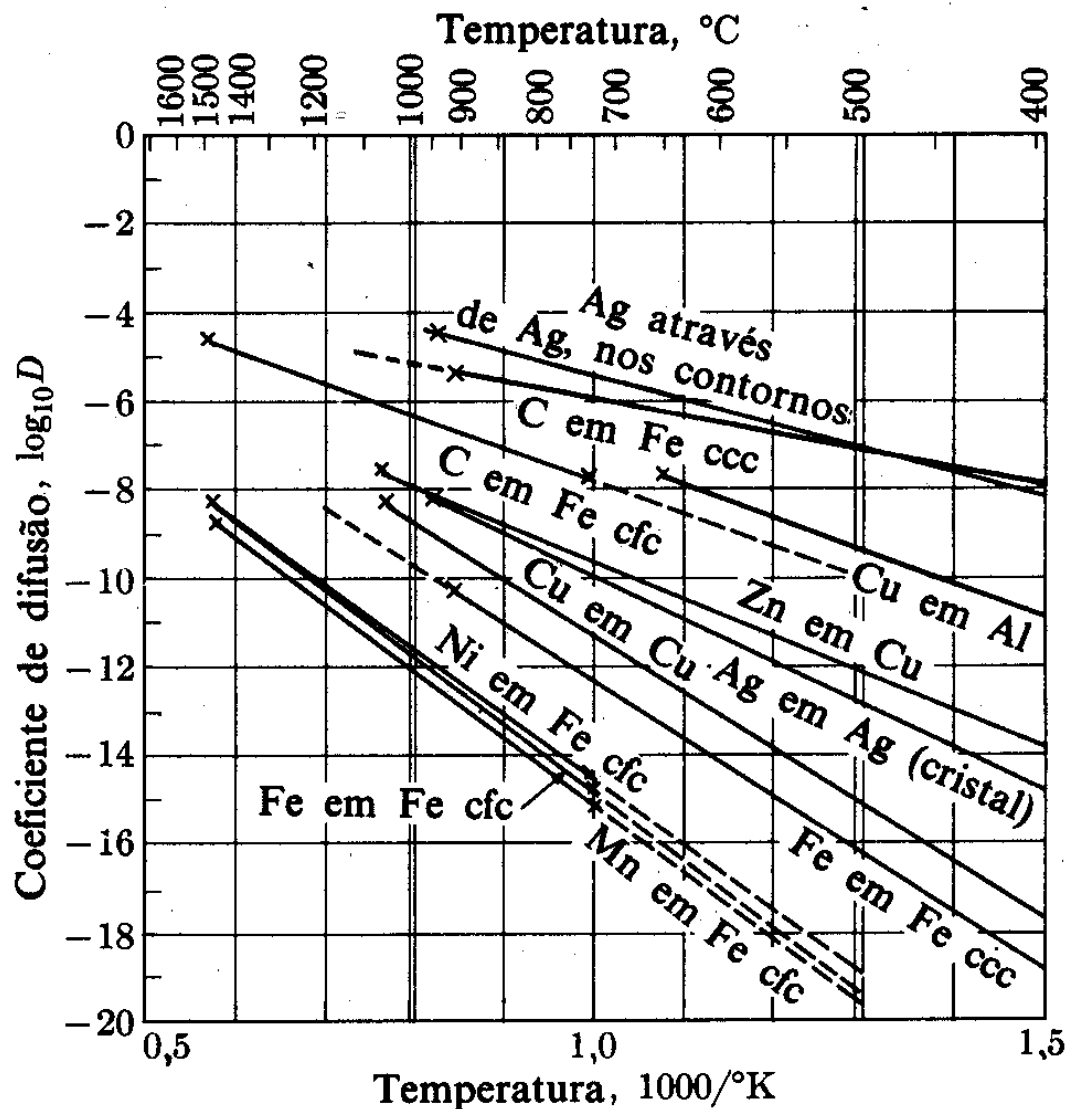


- O Si é substitucional:
 - Difusão muito mais lenta que o C (intersticial)
- O Si aumenta a atividade do C (interação positiva)
- Se o Si não difunde (em relação ao C):
 - a – b – c
 - Ocorre difusão da esquerda para direita (“up-hill”)
 - Potenciais se igualam a %C diferentes na interface
- Se o Si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

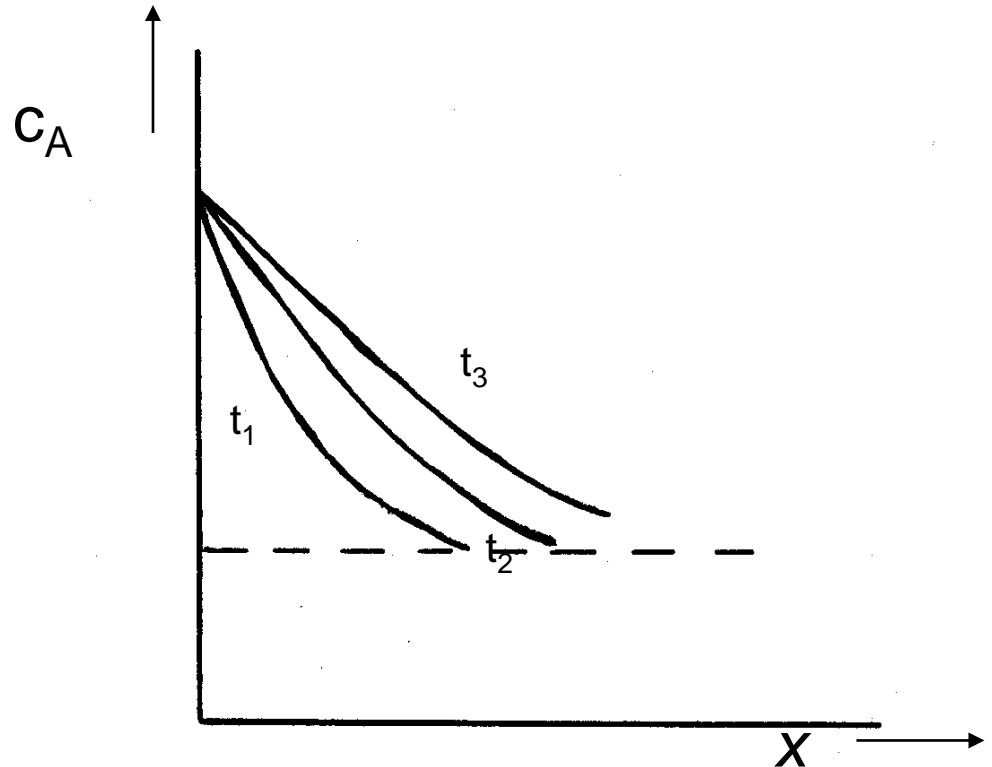


Segunda Lei de Fick

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

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

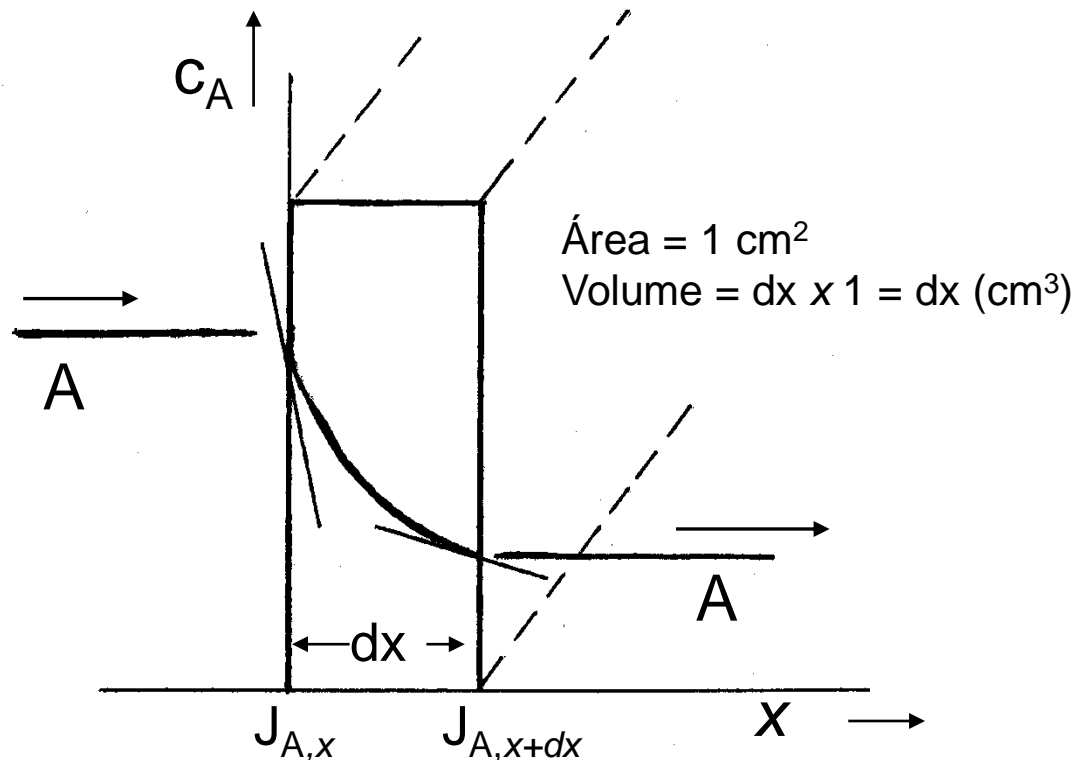
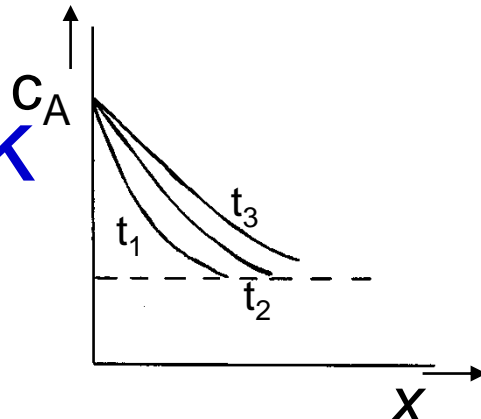
há acúmulo da espécie difundida no volume considerado.



Segunda Lei de Fick

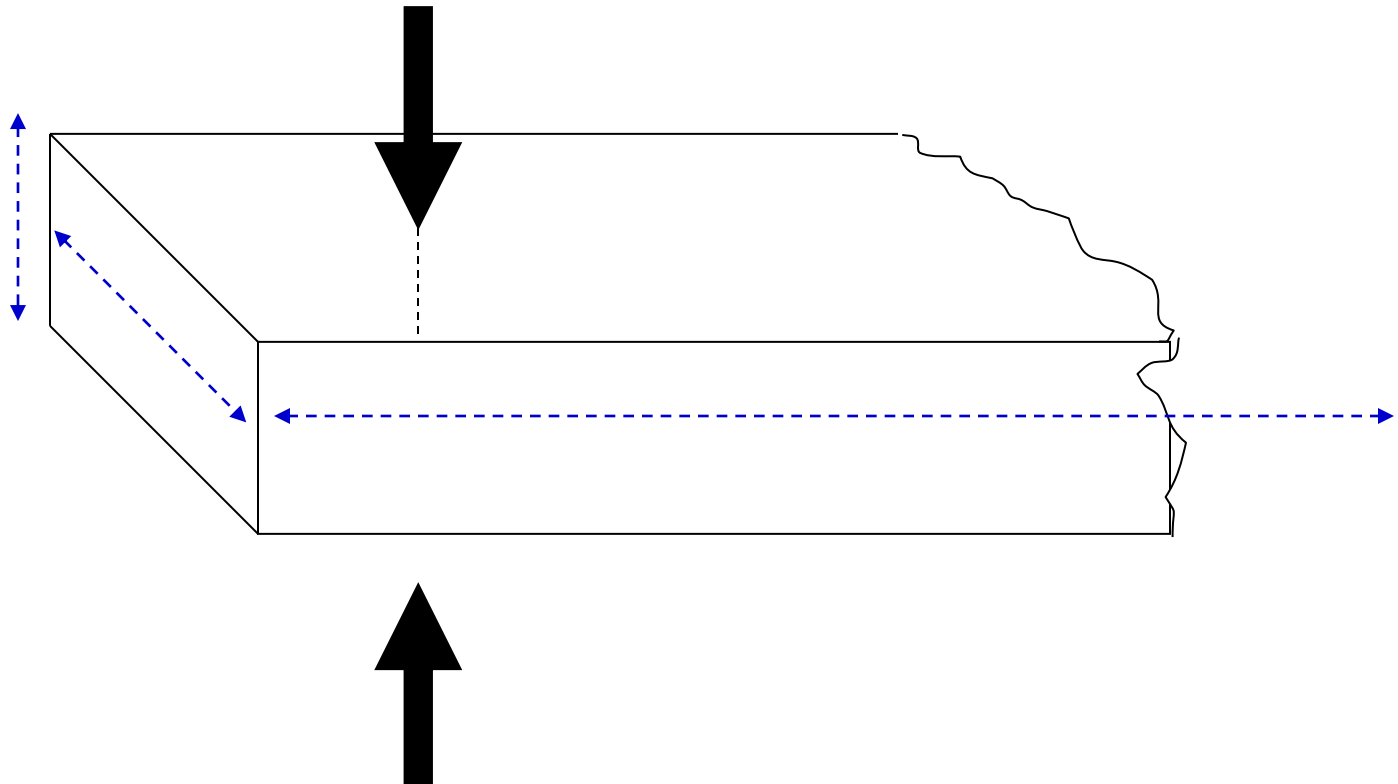
$$J_{A,ENTRADA} > J_{A,SAÍDA}$$

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



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

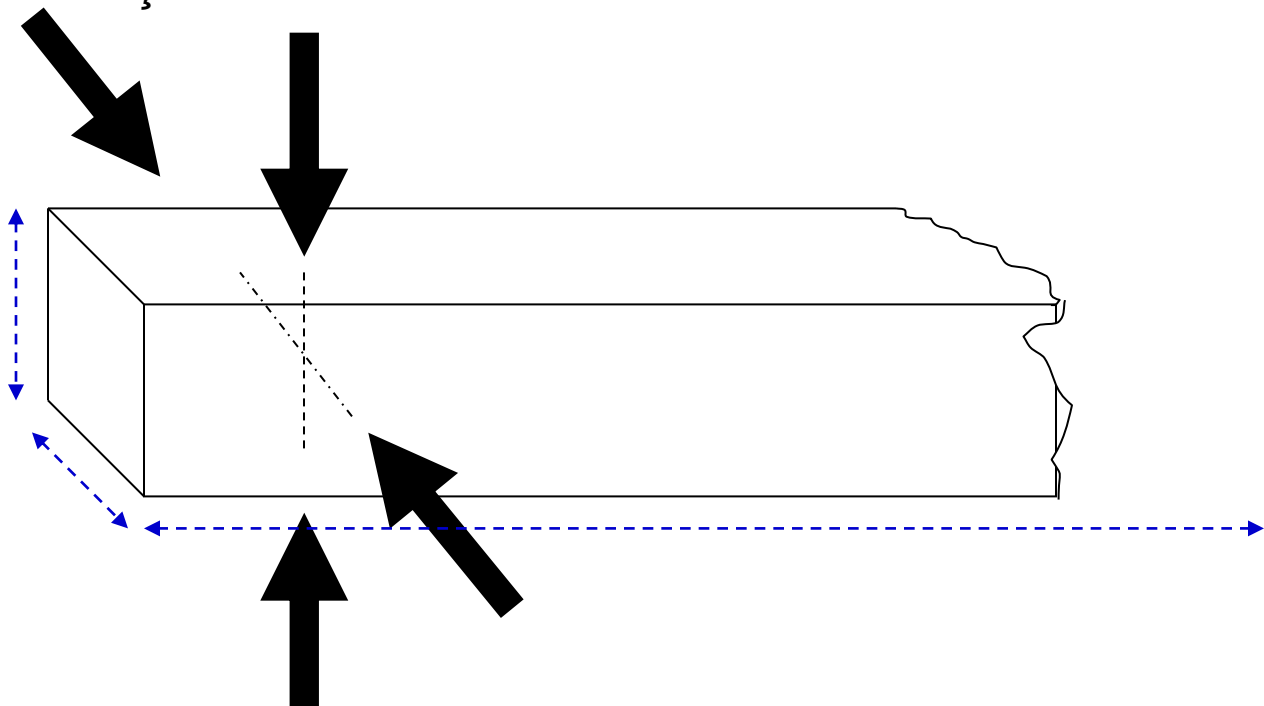
- **Importância das Direções de Difusão:**
 - Meio semi-infinito: Largura e Comprimento infinitos comparados com a *Espessura* → placas; chapas
 - Apenas uma direção de Difusão contribui para a mudança de concentração



- **Importância das Direções de Difusão:**

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

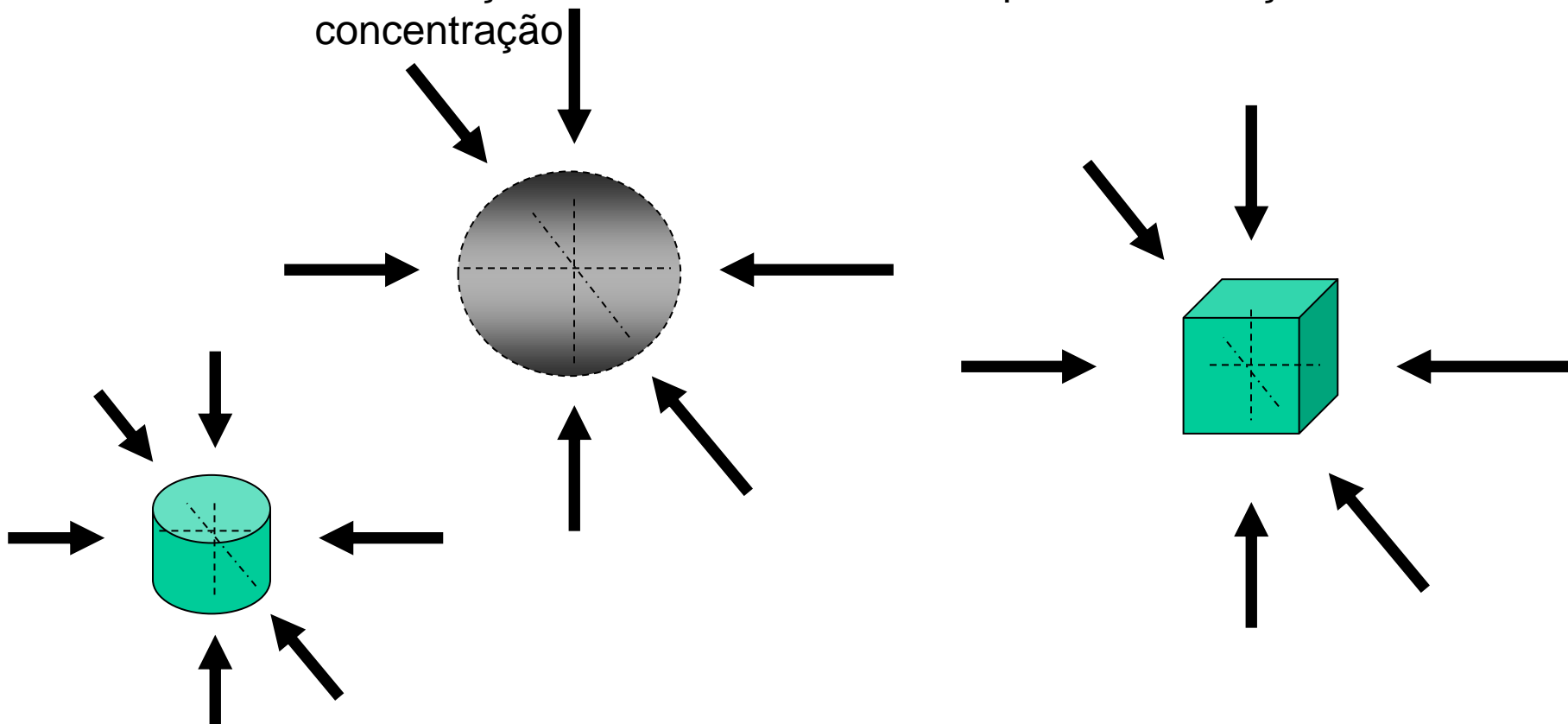
- Duas direções de Difusão contribuem para a mudança de concentração



- **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

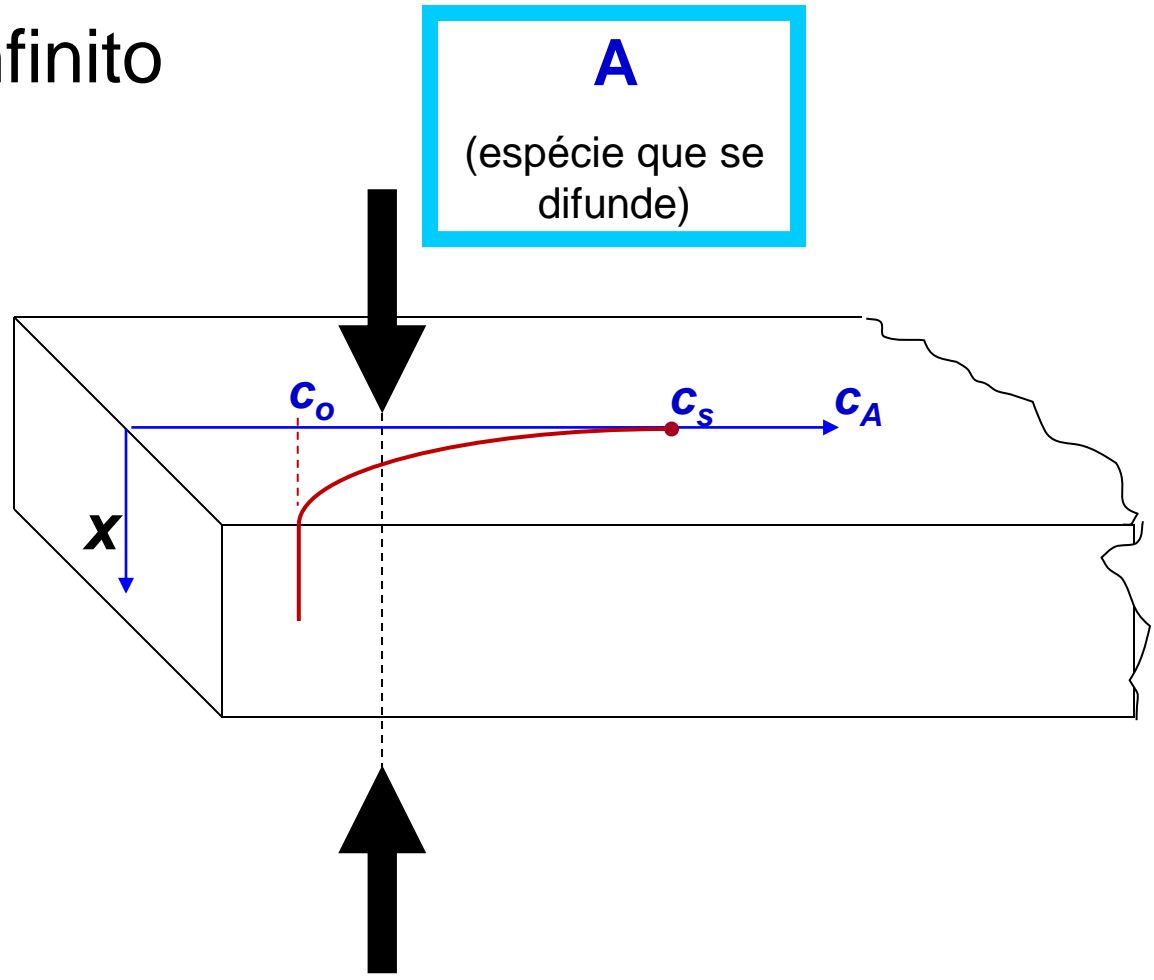


Aplicação direta das Leis de Fick:

- 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



Para o tempo t :

c_A = concentração na distância x

c_0 = 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:

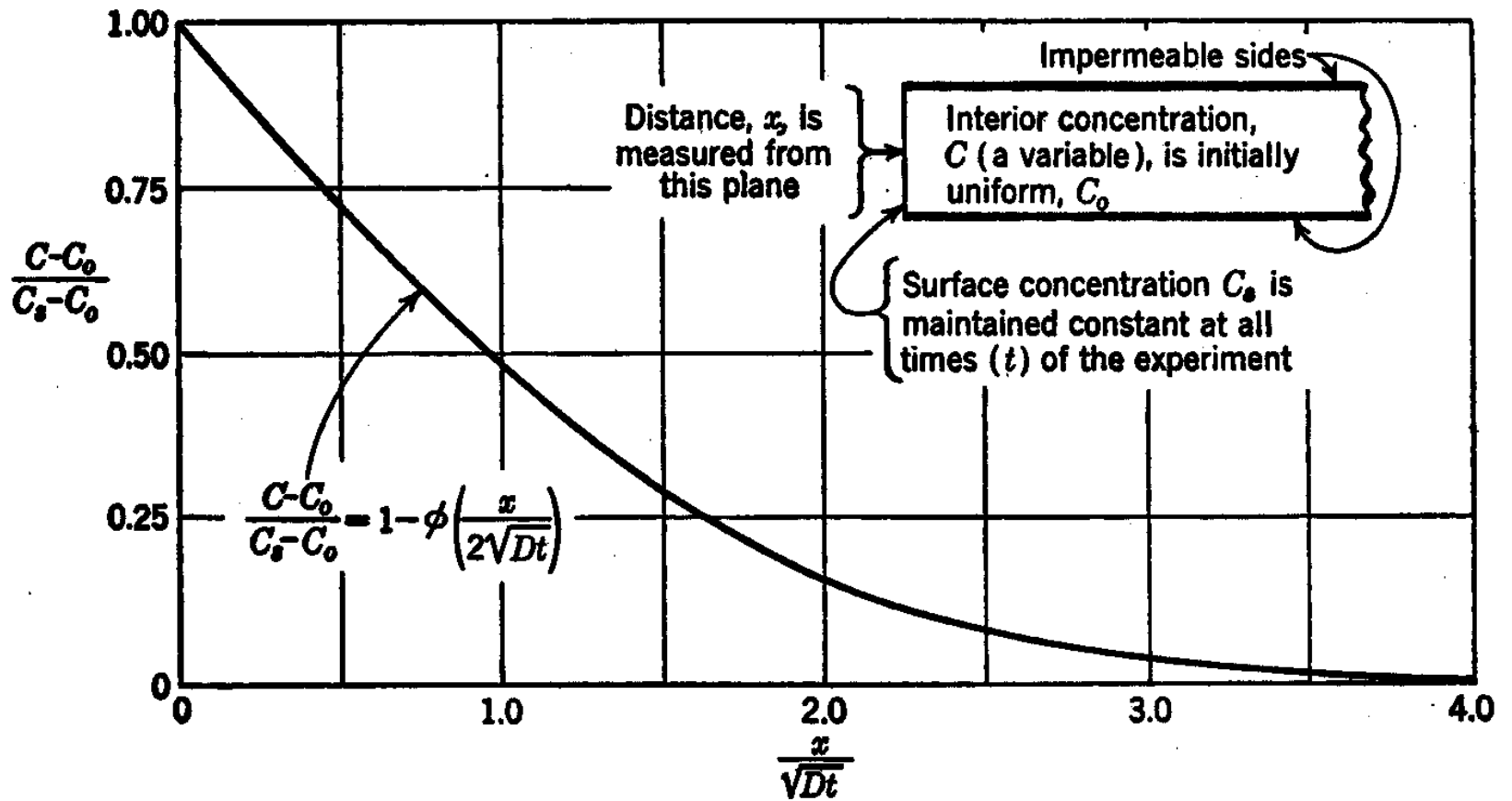
$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- 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:

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

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

$(Dt)^{1/2}$: 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

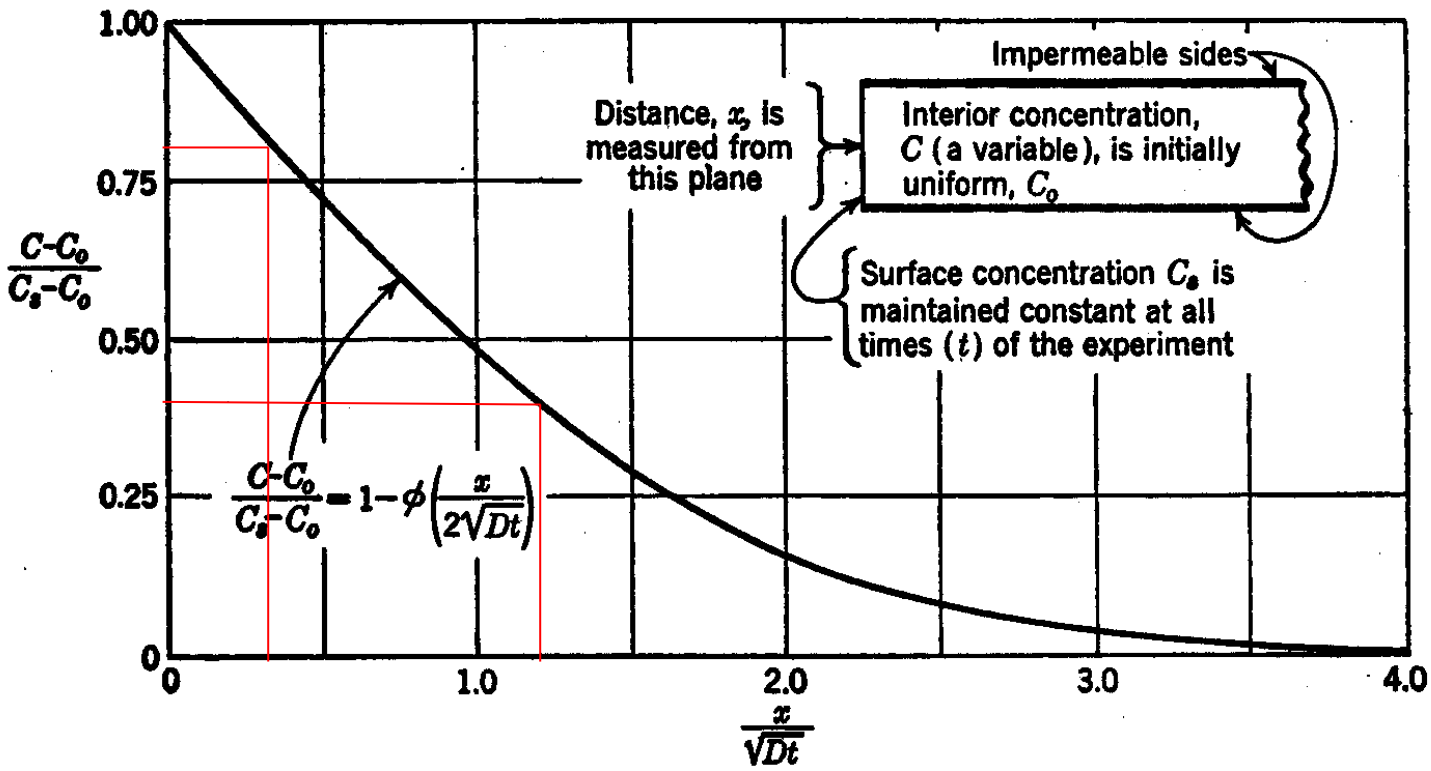
* As in Fig. 18-4.

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

