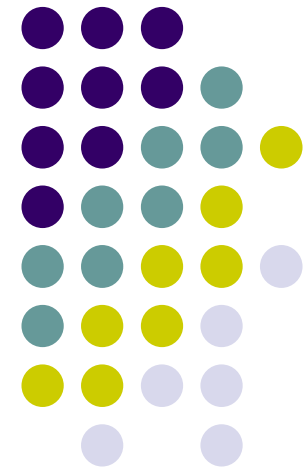


Difusão



Sumário



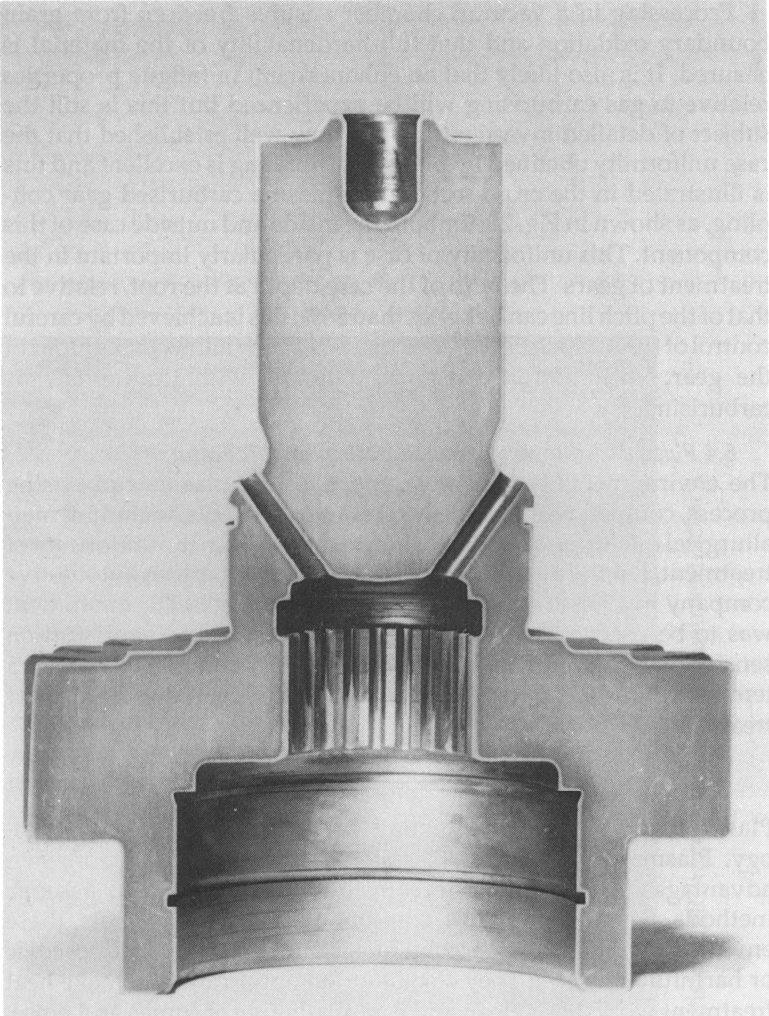
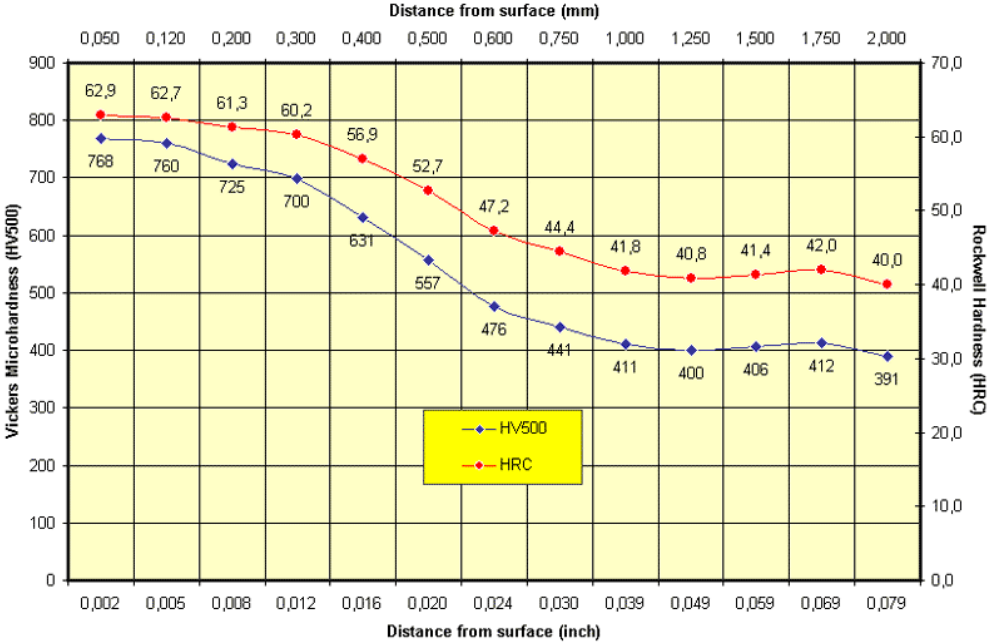
- Difusão de Intersticiais
 - Movimento dos átomos
 - Regime estacionário (1ª lei de Fick)
 - Exemplo de uso
 - O coeficiente de difusão
 - Regime transiente (2ª lei de Fick)
 - Solução para um sólido semi-infinito
 - Exemplo de uso
- Autodifusão
 - Mecanismo
- Difusão de Substitucionais
 - Criação e aniquilação de vacâncias
 - Efeito Kirkendall
 - Equações de Darken (coeficiente de interdifusão)
 - Análise de Matano
- Referências

Exemplo

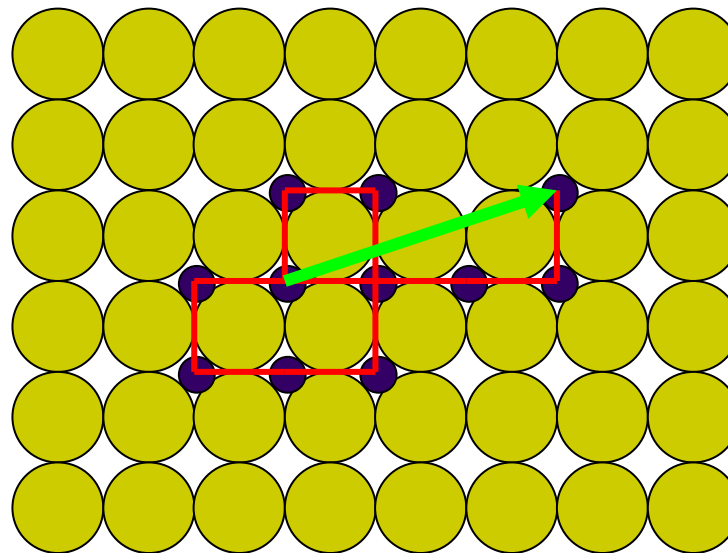
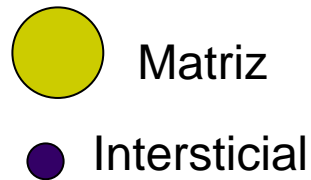


Cementação de aços

Hardness Profile on Carburized Part
Ref M0123456, AISI 9310 (AMS 6265)
P/N abcd



Movimentação de átomos nos materiais



Movimento aleatório

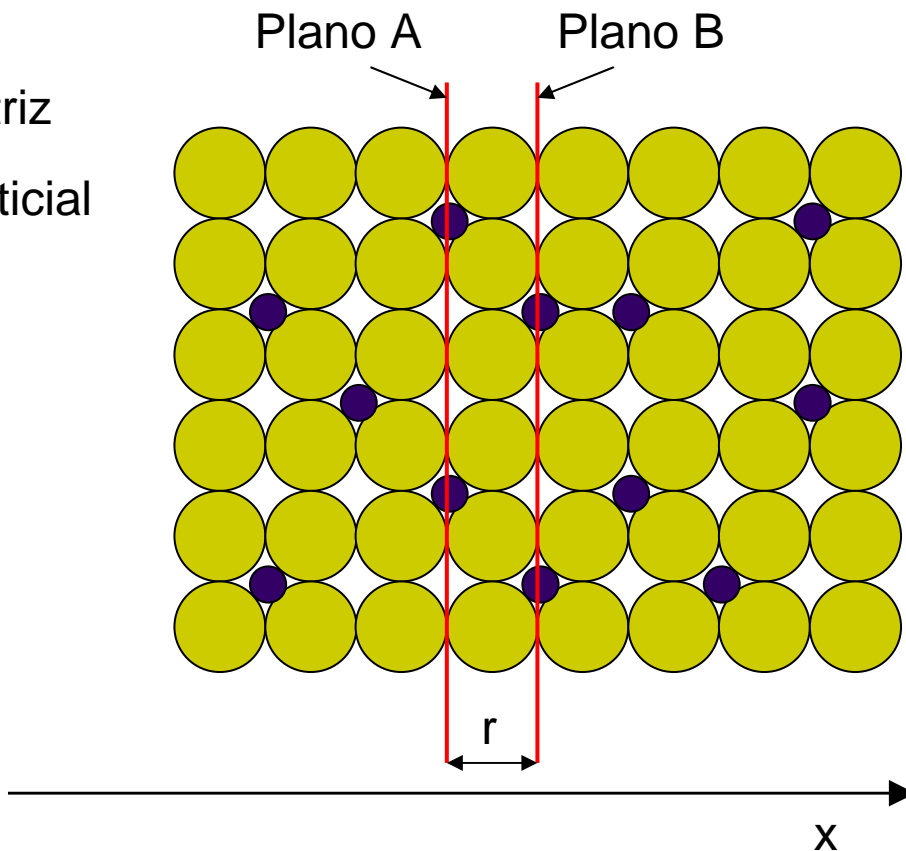
Exemplo: C em Fe

- 35°C - 1 salto/s - 0,25 nm
- 700°C – 5,9 bilhões de saltos/s – 1,46 m percorridos – ΔS de 19 μm

Difusão de Intersticiais



-  Matriz
-  Intersticial



Número de Intersticiais no plano
 Área do Plano
 Saltos/segundo

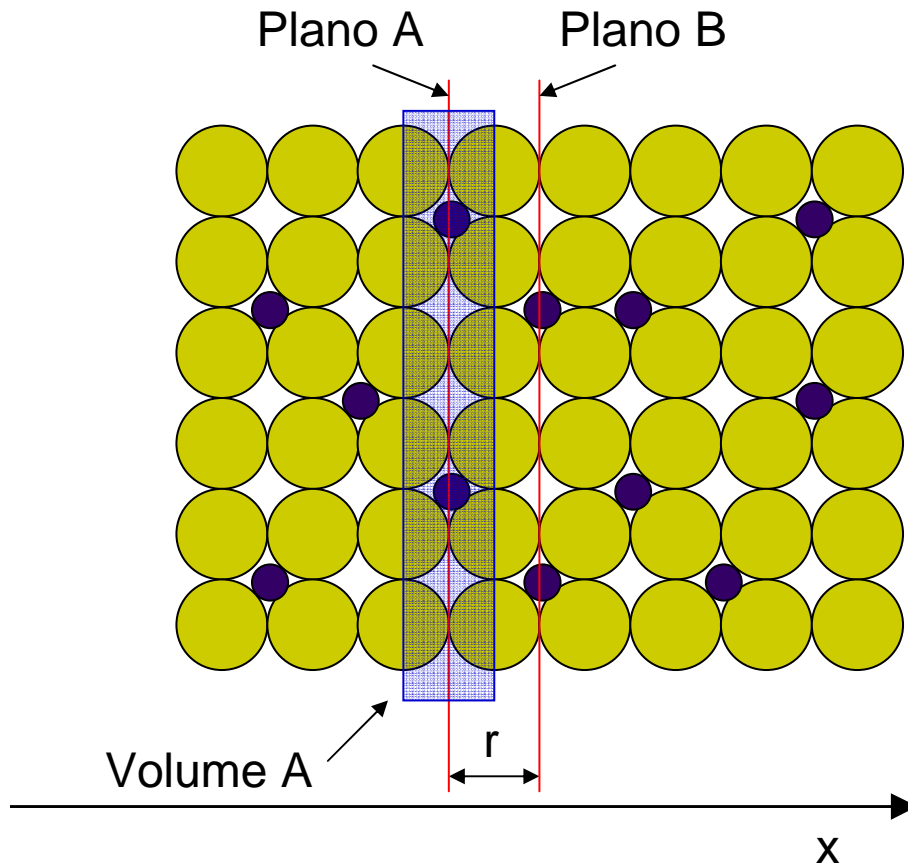
$$\vec{J}_x = \frac{1}{6} \Gamma \frac{n_A}{A}$$

$$\vec{J}_x = -\frac{1}{6} \Gamma \frac{n_B}{A}$$

$$J_x = \frac{1}{6} \Gamma \frac{(n_A - n_B)}{A}$$

(átomos/m²/s)

Difusão de Instersticiais



$$C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{n_A}{r \cdot A}$$

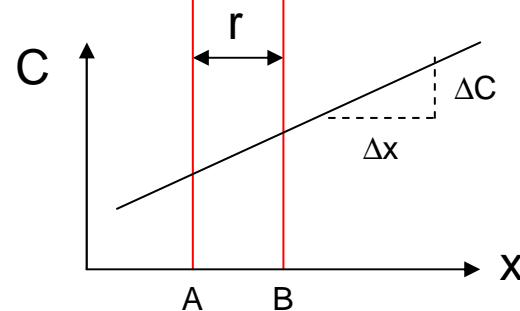
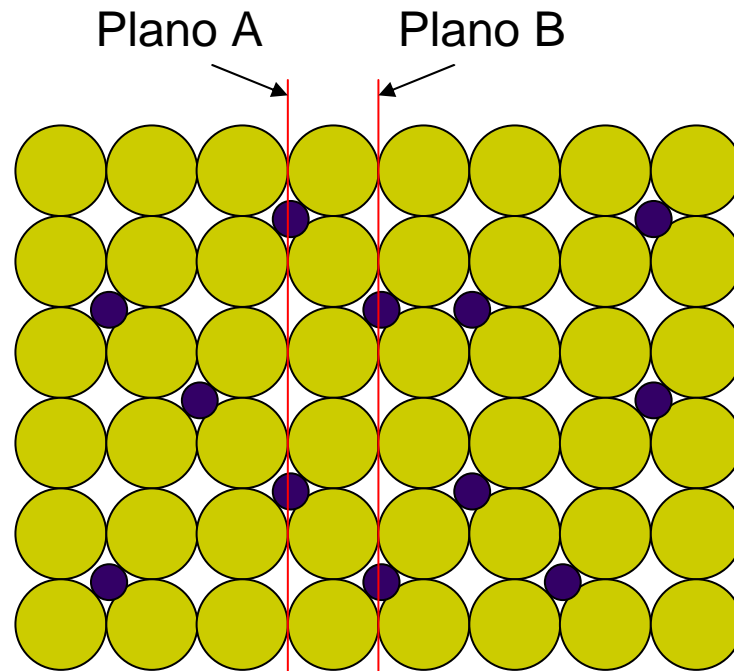
$$C_B = \frac{n_B}{r \cdot A}$$

$$J_x = \frac{1}{6} \Gamma \frac{(n_A - n_B)}{A}$$

$$J_x = \frac{1}{6} \Gamma r \cancel{A} \frac{(C_A - C_B)}{\cancel{A}}$$

$$J_x = \frac{1}{6} \Gamma r (C_A - C_B)$$

Difusão de Instersticiais



$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_B - C_A}{r}$$

$$C_A - C_B = -r \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$J_x = \frac{1}{6} \Gamma r (C_A - C_B)$$

$$J_x = -\frac{1}{6} \Gamma r^2 \frac{\Delta C}{\Delta x}$$



1ª lei de Fick

$$J_x = -\frac{1}{6} \Gamma r^2 \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$\Delta x \rightarrow 0 \quad J_x = -\frac{1}{6} \Gamma r^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

↖
D

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

$$J = -D \nabla C$$

A força motriz para a difusão é o gradiente de concentração

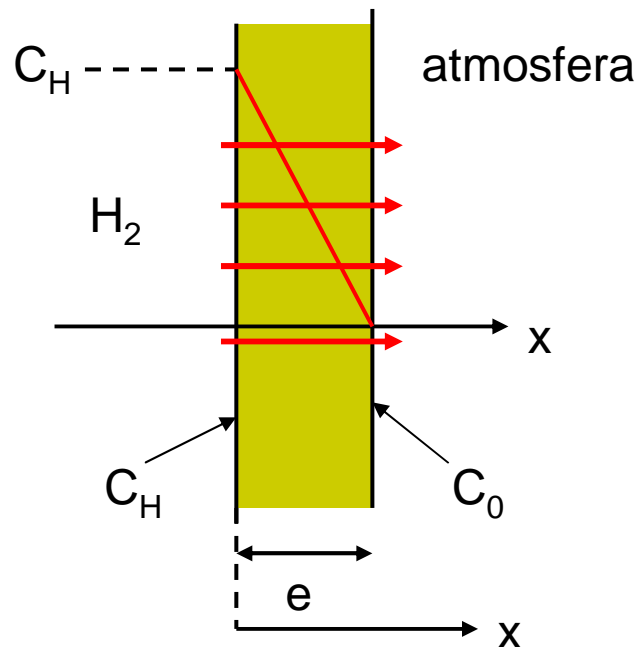


Aplicação da 1ª lei de Fick

- Regimes estacionários

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \text{constante} \quad J_x = \text{constante}$$

- Exemplo



$$C_H = \underline{cte}$$

$$C_0 = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \underline{cte} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_0 - C_H}{e} = \frac{-C_H}{e}$$

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{-C_H}{e}$$

$$J_x = D \frac{C_H}{e}$$

O coeficiente de difusão



$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2$$

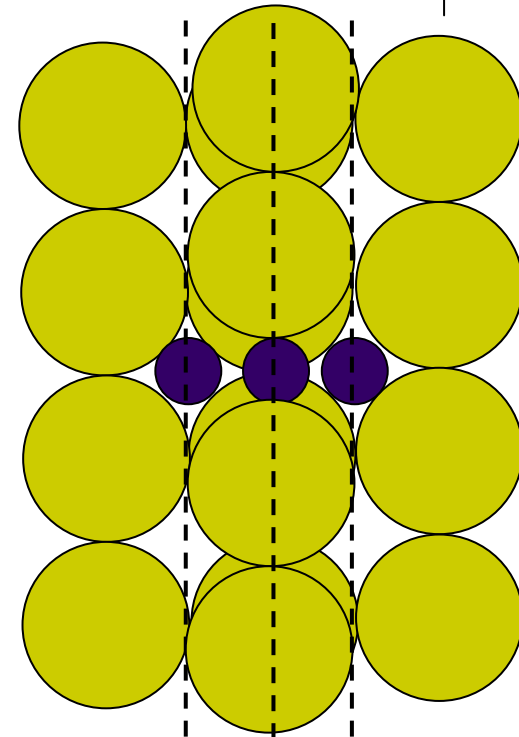
$$\Gamma = z \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Configuração do interstício
 Freqüência de vibração atômica
 Probabilidade de sucesso

$$D = \frac{1}{6} r^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right)$$

A temperatura ativa a difusão

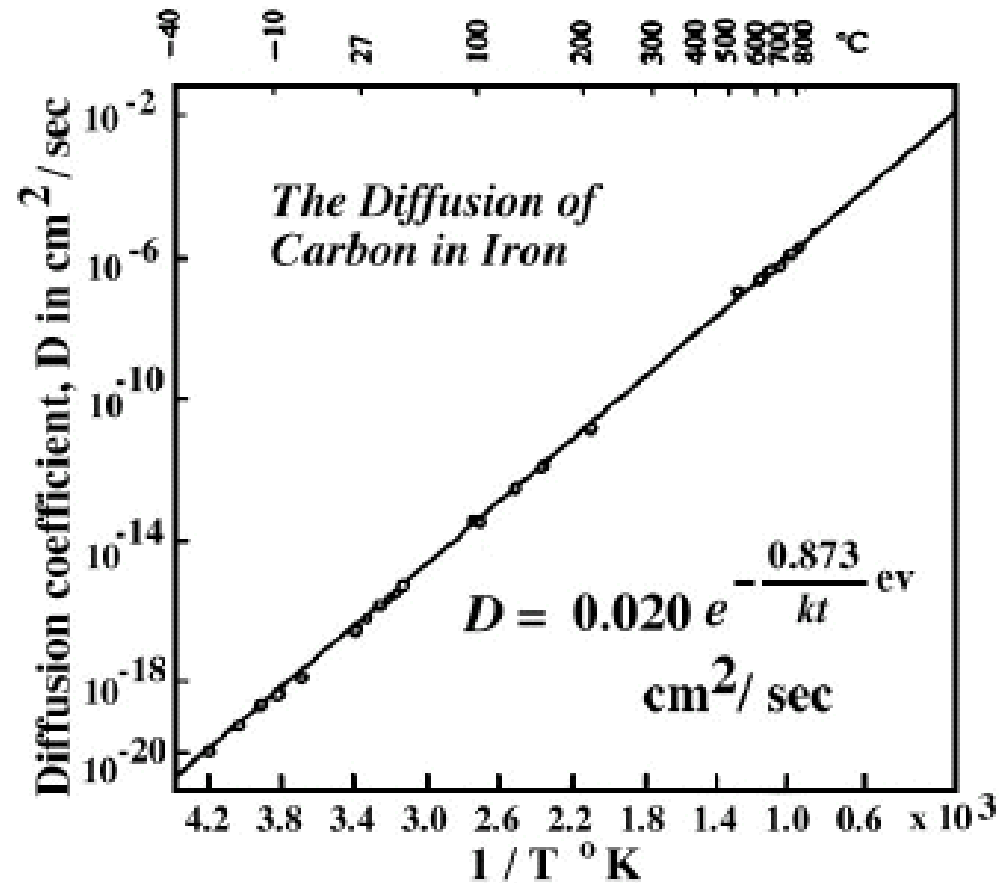


O coeficiente de difusão

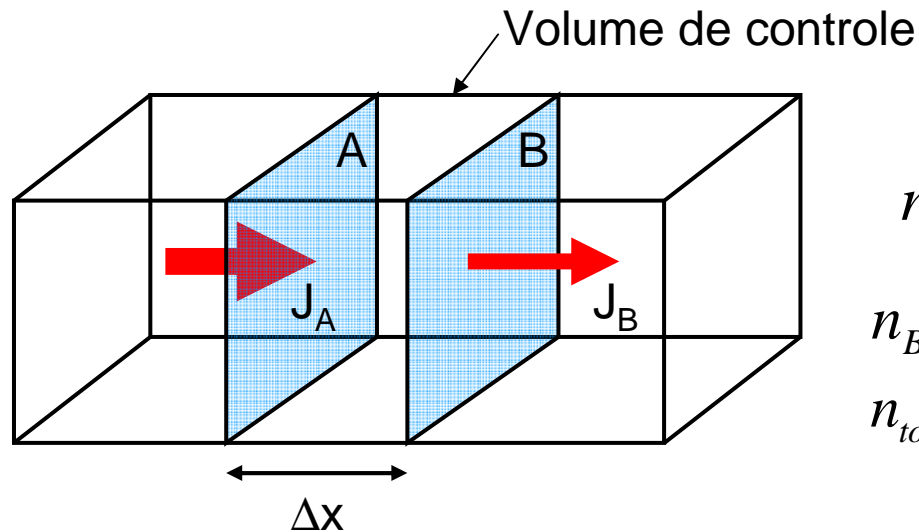


$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta H}{RT}$$



Difusão em regime transiente



$$n_A = J_A \cdot A \cdot \Delta t$$

$$n_B = J_B \cdot A \cdot \Delta t$$

$$n_{total} = n_A - n_B = (J_A - J_B) \cdot A \cdot \Delta t$$

$$\Delta C = \frac{n_{total}}{V}$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = - \frac{\Delta J}{\Delta x} \quad \begin{array}{l} \Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0 \end{array}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$



2ª lei de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

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

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

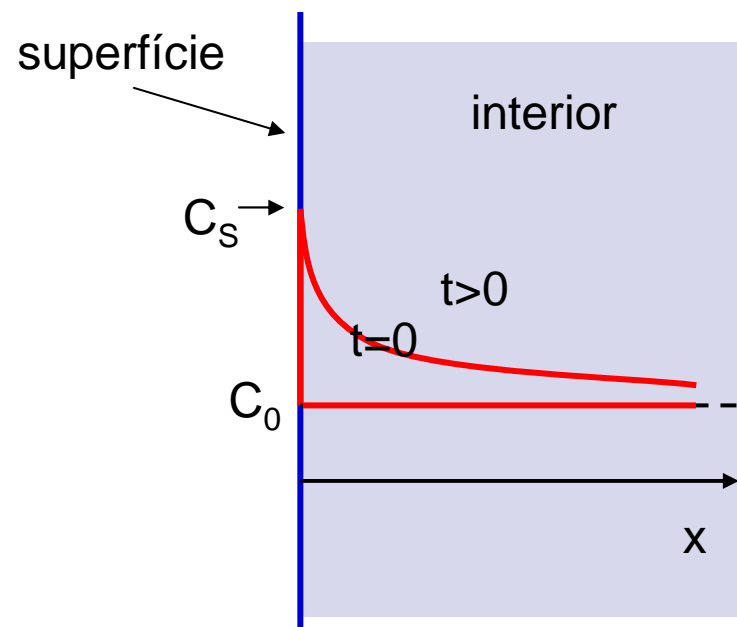
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$



Uma solução da segunda lei

- Sólido semi-infinito de superfície plana
- $C_s = \text{cte}$
- $C_{(x)} = C_0$ para qualquer $x > 0$ quando $t = 0$
- Para $t > 0$, $C_{(\text{infinito})} = C_0$

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



Função erro



| z | erf(z) | z | erf(z) | z | erf(z) |
|--------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|
| 0 | 0.0000 | 0.55 | 0.5633 | 1.3 | 0.9340 |
| 0.025 | 0.0282 | 0.60 | 0.6038 | 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 | 0.7111 | 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 | 0.7969 | 2.0 | 0.9953 |
| 0.35 | 0.3794 | 0.95 | 0.8209 | 2.2 | 0.9981 |
| 0.40 | 0.4284 | 1.00 | 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 |



Aplicação da segunda lei

- Cementação

- $C_0 = 0,2\%$
- $C_S = 1\%$
- $T = 900^\circ\text{C}$
- $t = 6$ horas
- C a 1 mm da superfície?

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{C_{(x,t)} - 0,2}{1 - 0,2} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_{(x,t)} = 1 - 0,8 \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0,1\text{cm}}{2\sqrt{3,55 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 6.3600\text{s}}} = 0,255$$

$$\text{erf}(0,255) \cong 0,28$$

$$C_{(x,t)} \cong 1 - 0,8 \cdot 0,28 \cong 0,77\%$$



Solução numérica

- Pode-se usar qualquer algoritmo que solucione numericamente equações do tipo:

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

- A equação de condução de calor é um exemplo, portanto qualquer programa que solucione a transferência de calor por condução pode ser usado para difusão.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\nabla^2 T$$

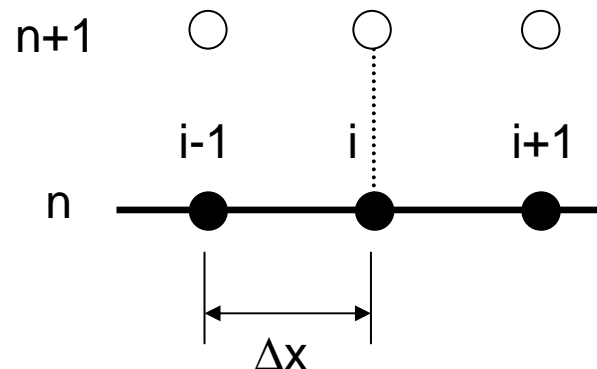
Exemplo mais simples de solução numérica



- Método das diferenças finitas
- Esquema FTCS (*Forward in Time and Centered in Space*)
 - Em uma direção:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta x)^2} (C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n)$$

n – posição no tempo (passo)
i – posição no espaço



Estabilidade: $\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2D}$

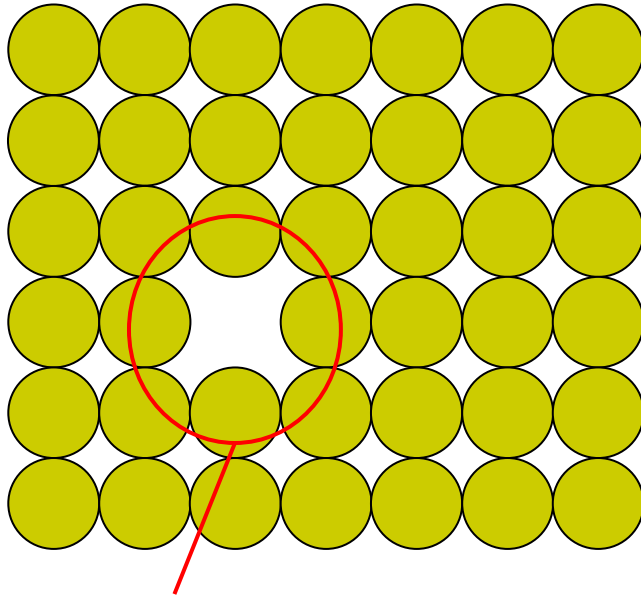
Erro de truncagem: $\frac{\Delta t}{2} \frac{\partial^2 C_i^n}{\partial t^2} + D \frac{(\Delta x)^2}{4!} \frac{\partial^4 C_i^n}{\partial x^4}$



Exemplo de uso do FTCS

- Difusão de carbono para o interior de uma lâmina fina de ferro com concentração constante na superfície
- [Implementado em uma planilha de Excel](#)

Autodifusão



Átomos que podem mudar de posição

$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2$$

$$\Gamma = z \nu \cdot C_v \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

Concentração de vacâncias

$$C_v = \exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right)$$

$$\Gamma = z \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$D = \frac{1}{6} r^2 z \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m - \Delta G_v}{RT}\right)$$



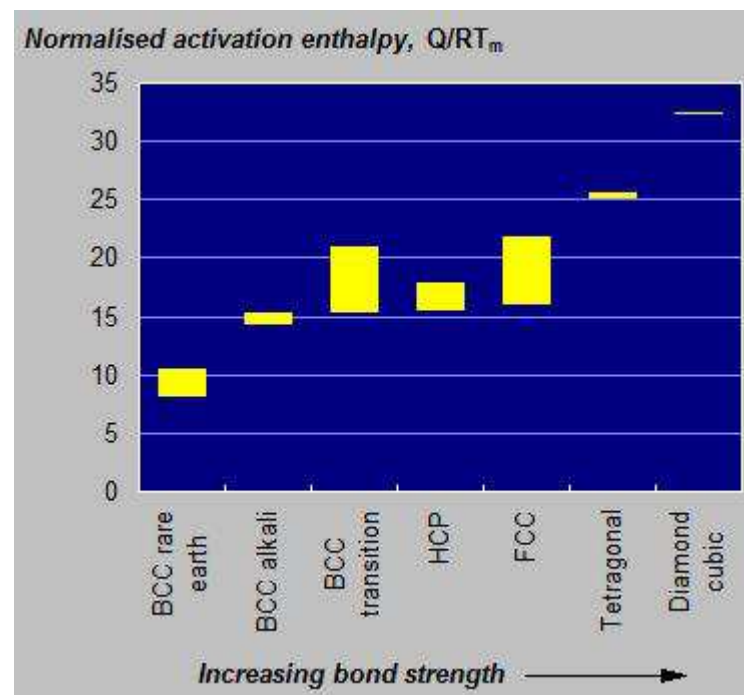


Autodifusão

$$D = \frac{1}{6} r^2 z \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_m - \Delta G_v}{RT}\right)$$

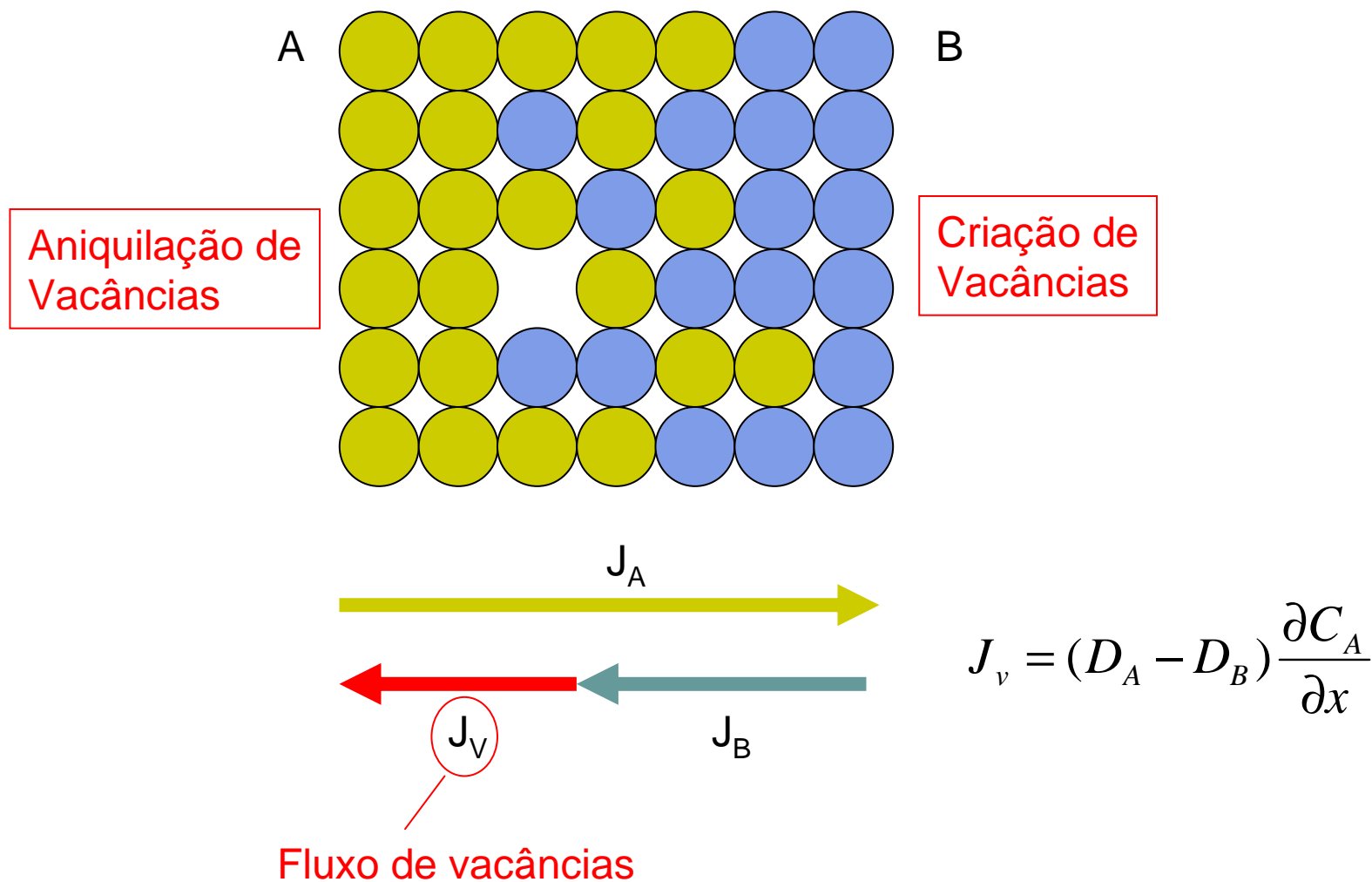
$$D = \frac{1}{6} r^2 z \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m - \Delta H_v}{RT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_A}{RT}\right)$$

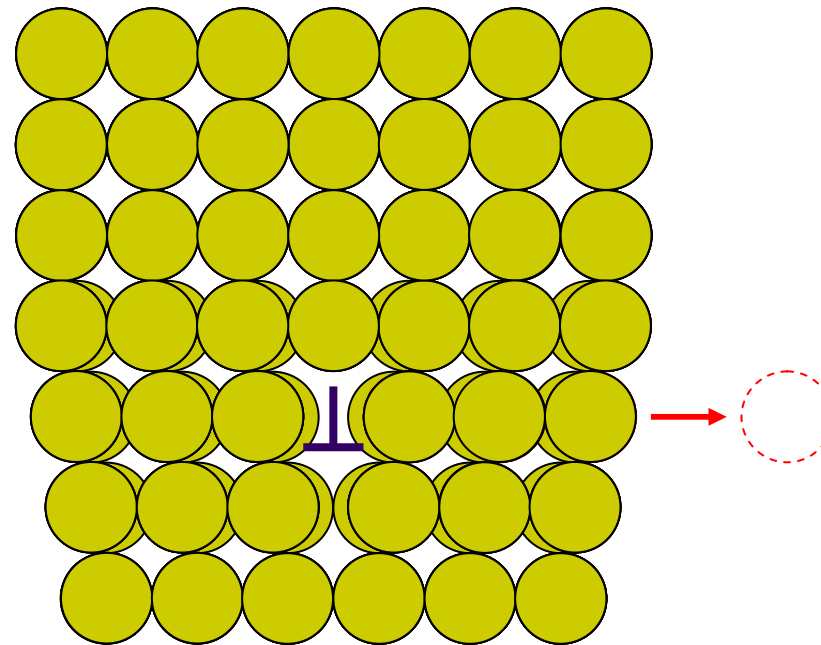




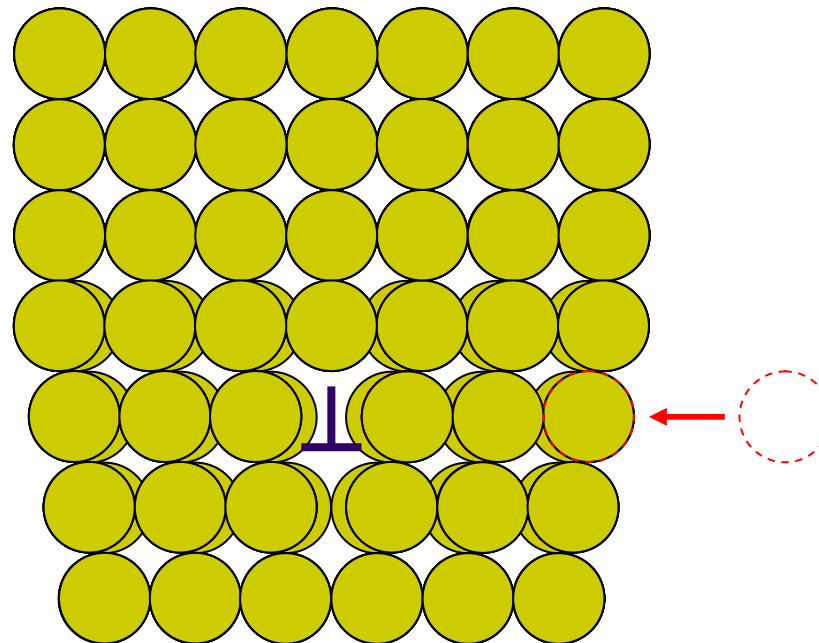
Difusão de Substitucionais



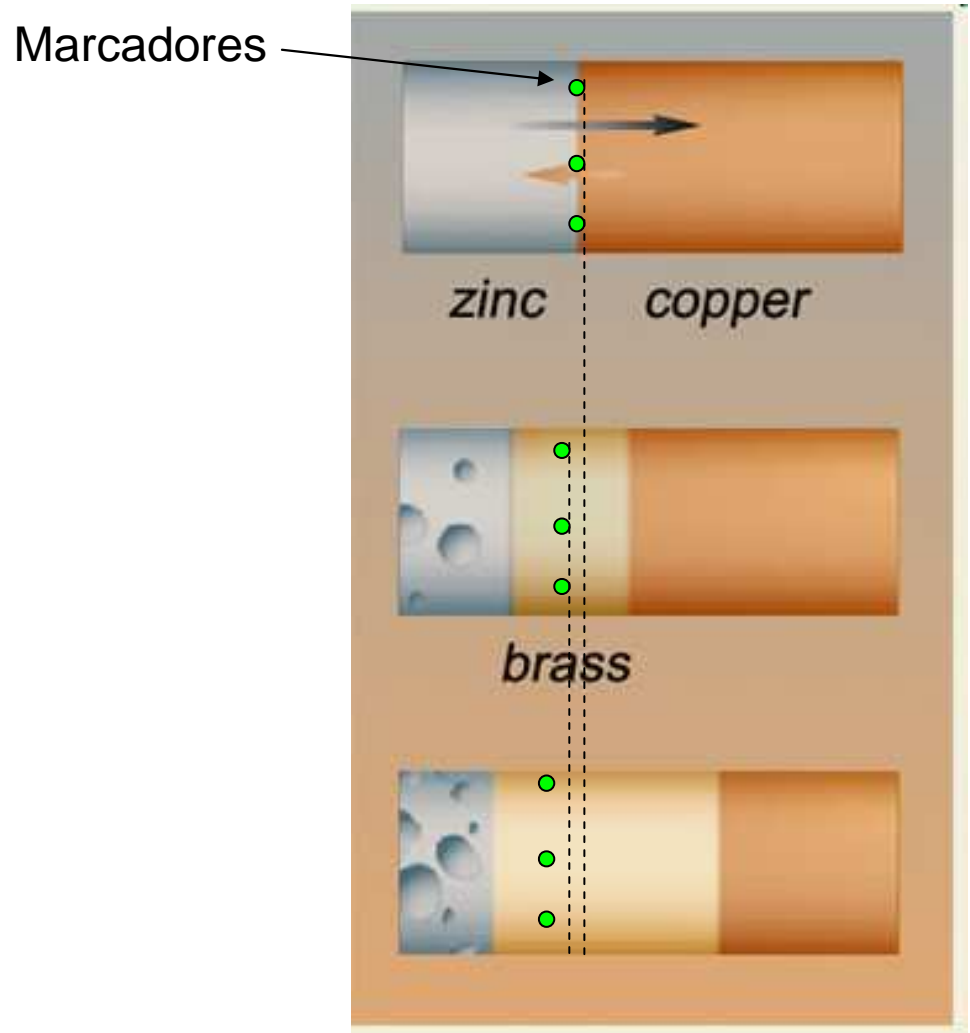
Criação de Vacâncias



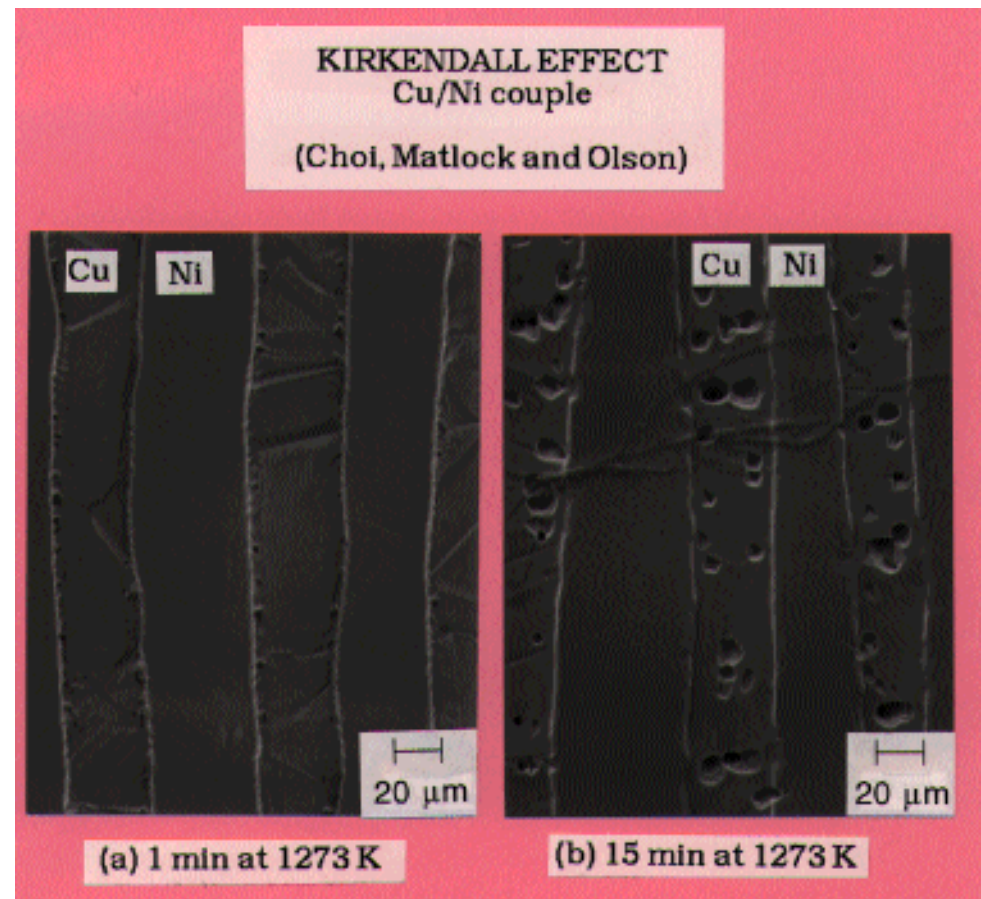
Aniquilação de Vacâncias



Efeito Kirkendall



Efeito Kirkendall



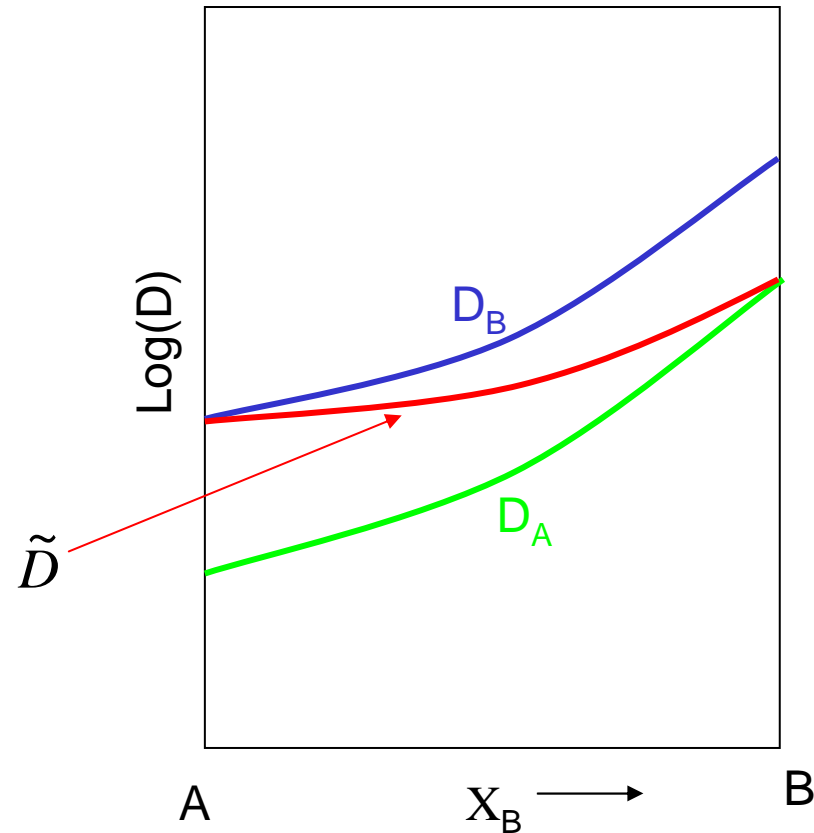
Equações de Darken



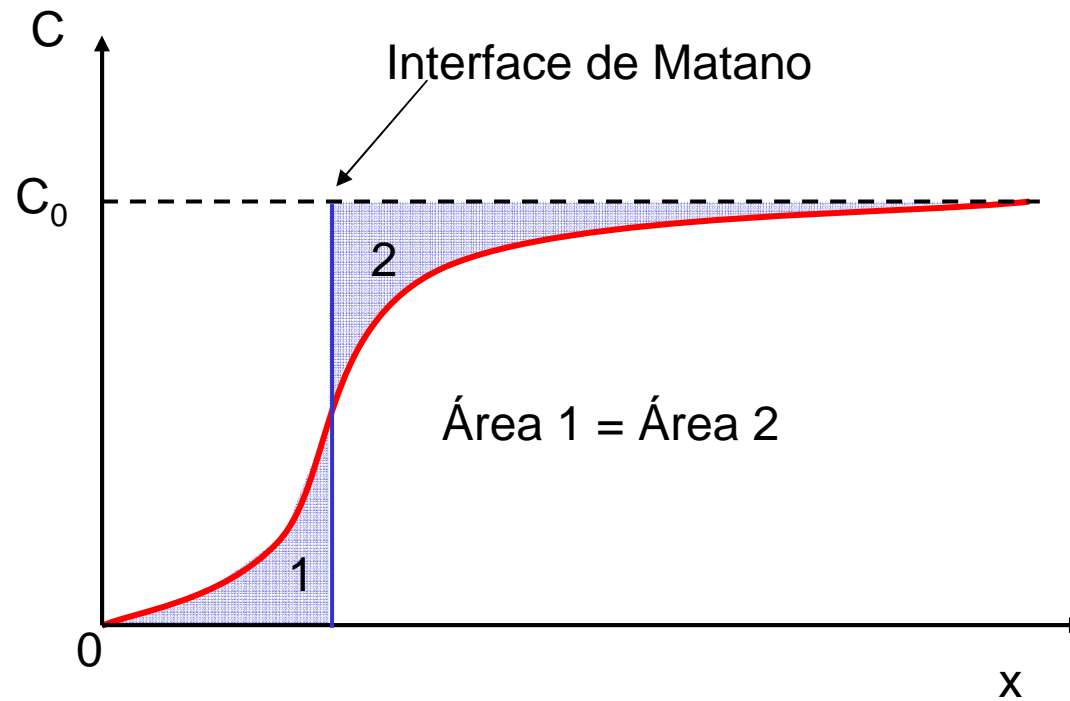
$$J_A = -(\chi_A D_A + \chi_B D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_A = -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

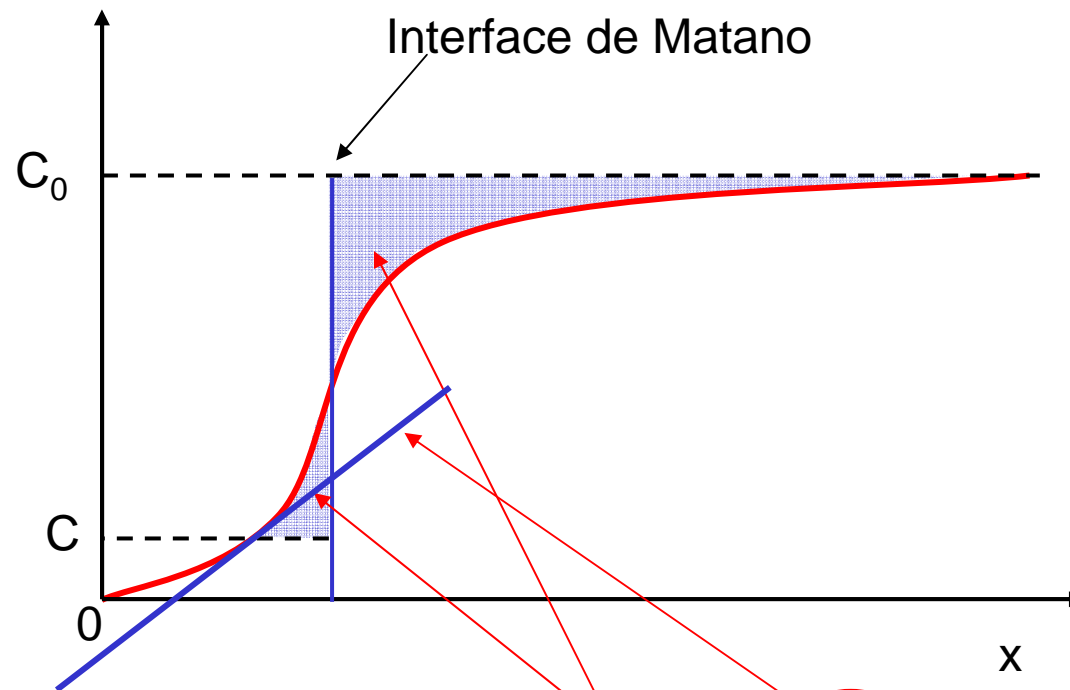
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)$$



Análise de Matano



Análise de Matano



$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \int_{C_0}^C x dC \left(\frac{dx}{dC} \right)$$



Referências

- Callister, W.D.; Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução, 7^a ed., LTC, 2008.
- Abbaschian, R.; Abbaschian L. e Reed-Hill, R.E. – Physical Metallurgy Principles, 4^a ed., Cengage Learning, 2009.
- Smallman, R.E. e Bishop, R.J. – Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, 6^a ed., Butterworth-Heinemann, 1999.
- Verhoeven, J.D. – Fundamentals of Physical Metallurgy, Wiley, 1989.
- MATTER – Materials Science on CD-ROM, Liverpool University Press, 1997.