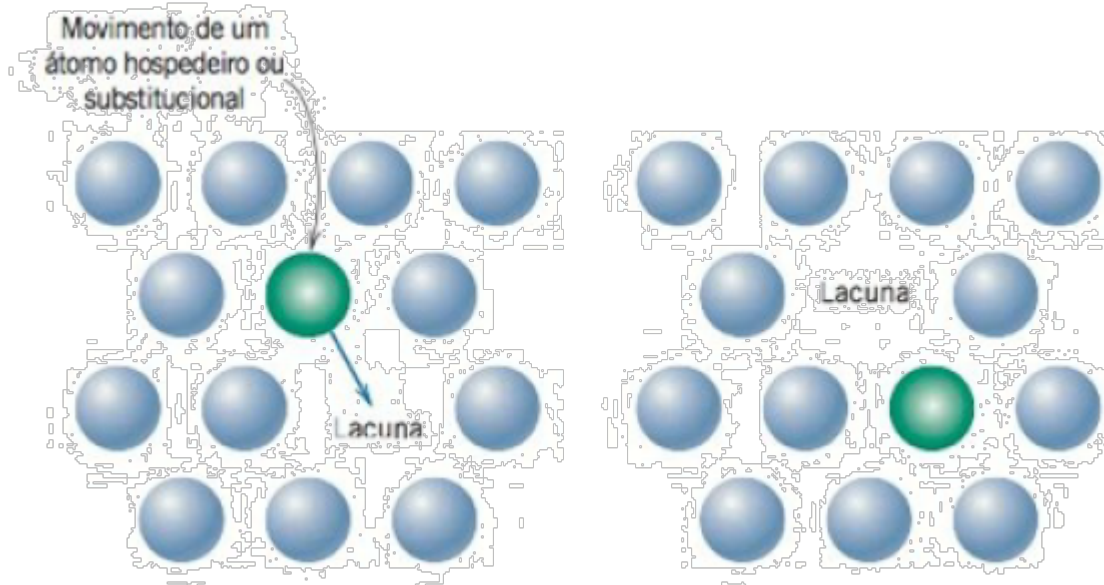


DIFUSÃO

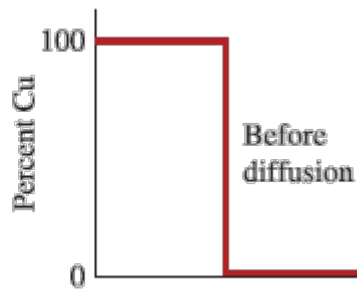
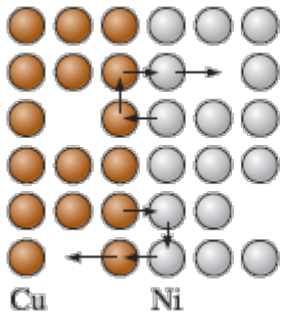
Ao fenômeno do movimento, de forma previsível, de átomos (ou íons) dentro de um material dá-se o nome de **difusão**

Para que a difusão ocorra, são necessárias lacunas e energia

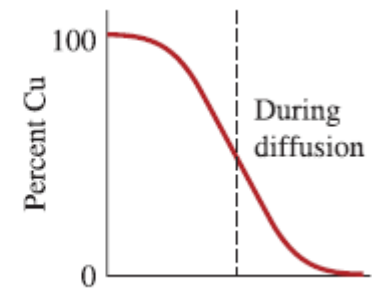
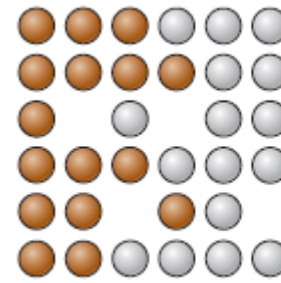


DIFUSÃO

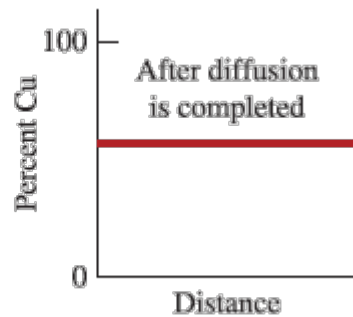
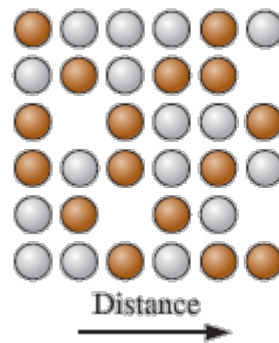
Para melhor observar esse fenômeno é possível utilizar um par de difusão, como o níquel-cobre



$t = 0$



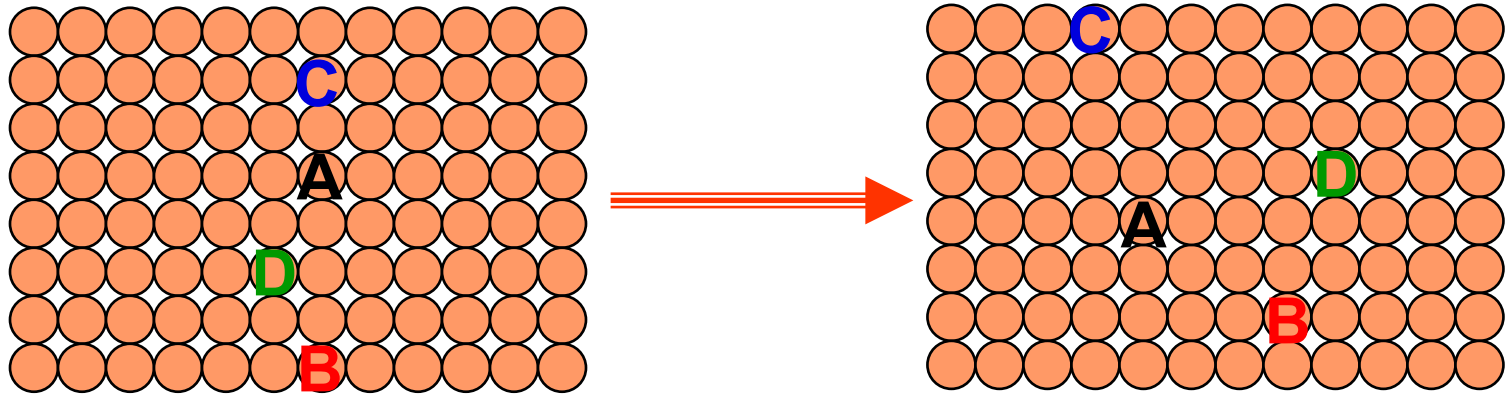
$0 < t < \infty$



$t = \infty$

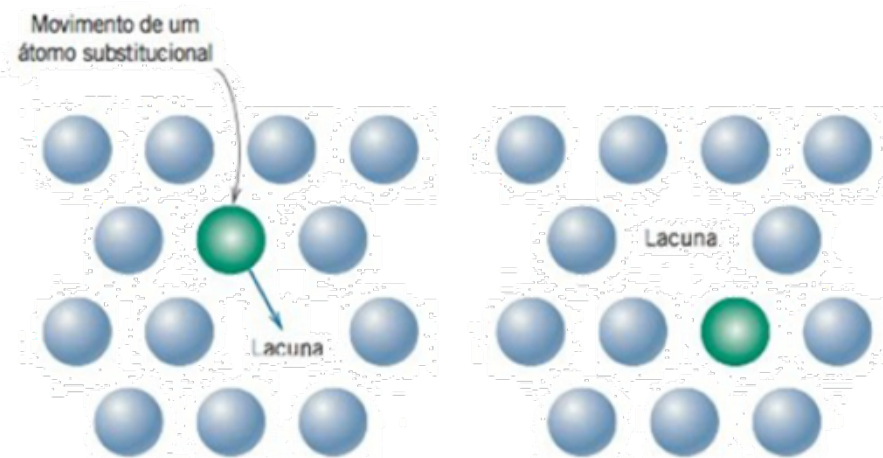
DIFUSÃO

Os átomos (e íons) dentro de um material podem se mover (“saltar”) de uma posição na rede para outra. Esse processo é conhecido como **autodifusão**, onde só átomos de uma mesma espécie se movimentam

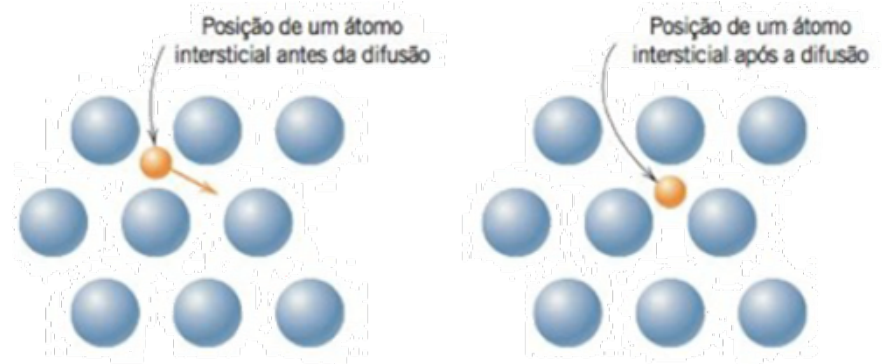


DIFUSÃO

O processo de **interdifusão** ocorre quando átomos de um material se difundem pela rede de outro material diferente. Esse movimento pode ocorrer por meio de **vacâncias (a)** ou **interstícios (b)**

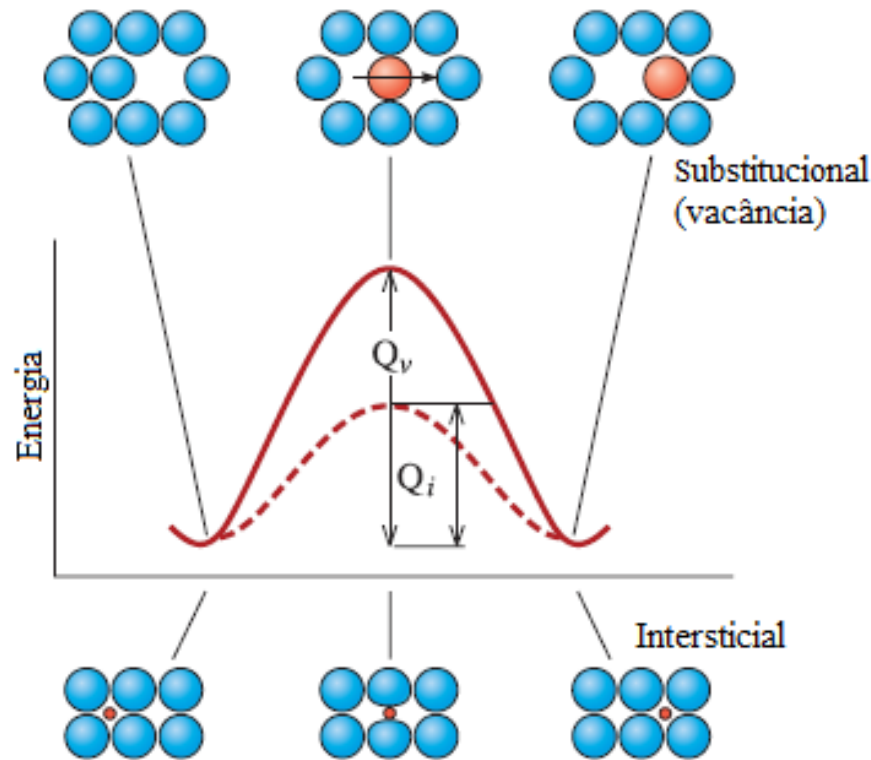


(a)



(b)

DIFUSÃO

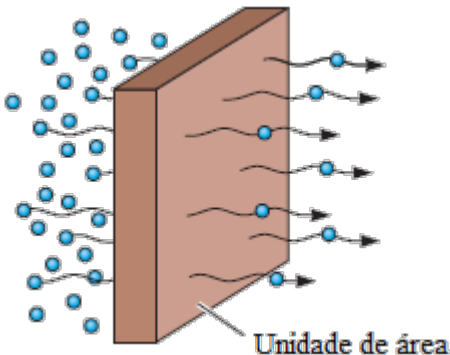


Geralmente a **difusão intersticial** ocorre **mais rápido** (menor energia necessária), já que:

- os átomos intersticiais são menores (mais móveis)
- há mais interstícios do que vacâncias

DIFUSÃO

A difusão é um processo que depende 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 difusional (J), definido como sendo a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que difunde, perpendicularmente, através de uma área unitária (A) de seção reta do sólido por unidade de tempo (t). Matematicamente, isso pode ser representado como):



$$J = \frac{M}{A * t} = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad \left(\frac{kg}{m^2 * s} \right) \text{ ou } \left(\frac{\text{átomos}}{m^2 * s} \right)$$

DIFUSÃO

Quando o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo, dá-se o nome de difusão em **estado estacionário**. Nesse estado, a difusão pode ser calculada segundo a 1ª Lei de Fick (para fluxo difusivo em uma única direção):

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Onde:

D é o coeficiente de difusão (m^2/s)

C_A é a concentração no ponto A

C_B é a concentração no ponto B

x_A é a posição do ponto A

x_B é a posição do ponto B

DIFUSÃO

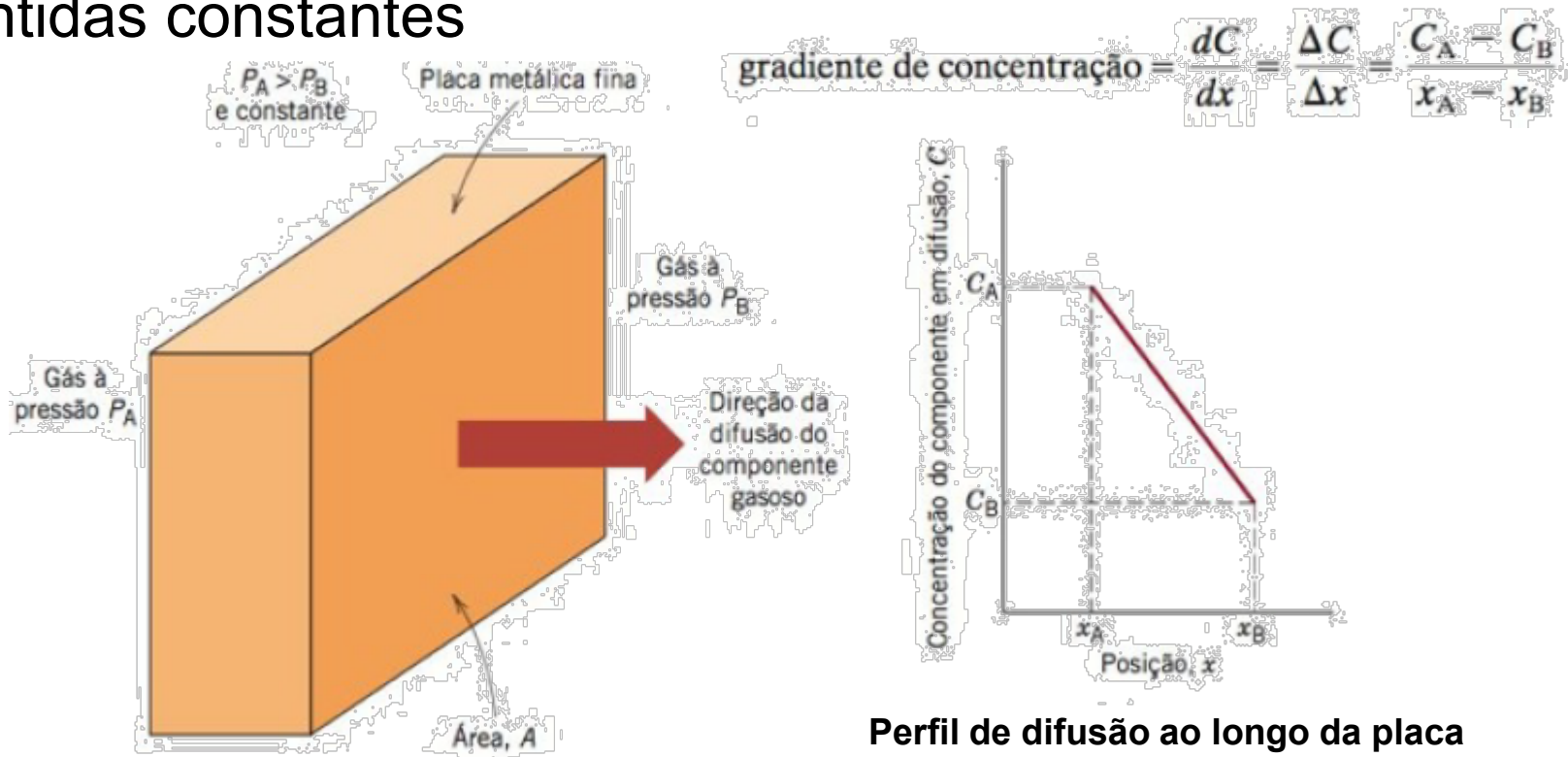
$$J = -D \frac{dC}{dx} = \ominus D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Quando a difusão se comporta como expressa a 1ª Lei de Fick, a força motriz do processo é o gradiente de concentração

O sinal negativo da expressão indica que a difusão se dá no sentido da região de maior concentração para a de menor concentração

DIFUSÃO

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



DIFUSÃO

Exemplo (1ª Lei de Fick)

Uma placa de ferro é exposta a uma atmosfera carbonetante (rica em carbono) por um de seus lados, e a uma atmosfera descarbonetante (deficiente em carbono) pelo outro lado, a 700°C. Se uma condição de estado estacionário é atingida, calcule o fluxo de difusão do carbono através da placa, sabendo-se que as concentrações de carbono nas posições a 5 e a 10 mm abaixo da superfície carbonetante são de 1,2 e 0,8 kg/m³, respectivamente. Suponha um coeficiente de difusão de $3 \cdot 10^{-11}$ m²/s a essa temperatura.

DIFUSÃO

$$D = 3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$C_A = 1,2 \text{ kg/m}^3$$

$$C_B = 0,8 \text{ kg/m}^3$$

$$x_A = 5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

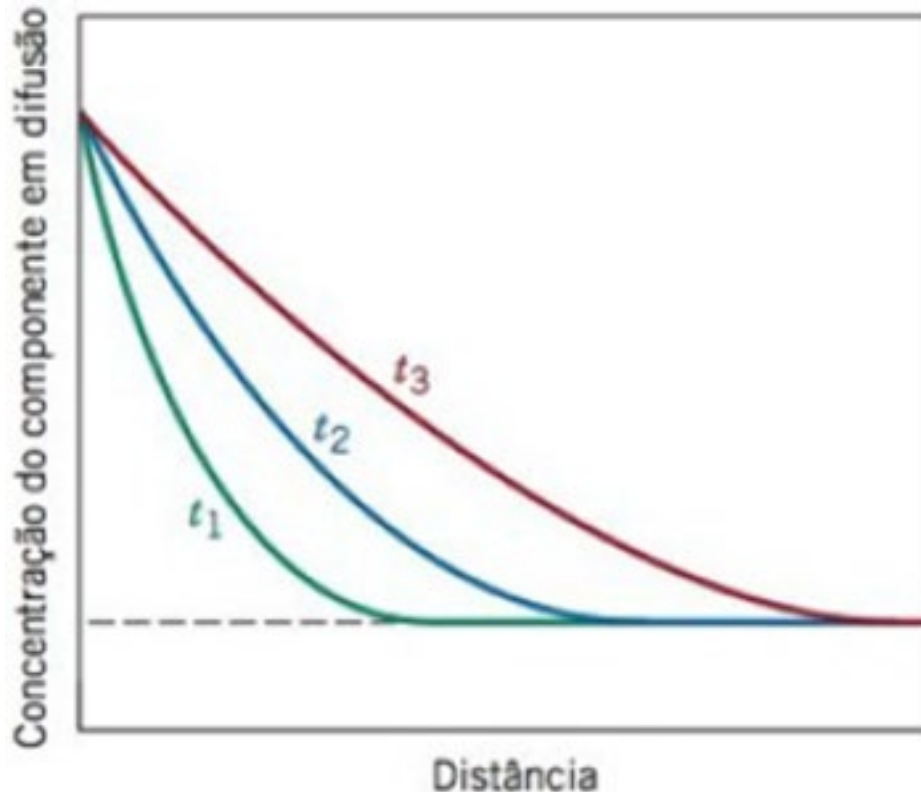
$$x_B = 10 \text{ mm} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Utilizando a 1ª Lei de Fick:

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) \frac{(1,2 - 0,8) \text{ kg/m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}}$$
$$= 2,4 \times 10^{-9} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

DIFUSÃO

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



$$t_3 > t_2 > t_1$$

DIFUSÃO

A equação que rege a difusão em estado não-estacionário é a 2ª Lei de Fick:

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

Caso se verifique (ou se assuma) que o **coeficiente de difusão D independe da composição (C)** e da posição (x), a equação pode ser simplificada como:

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

DIFUSÃO

Uma solução importante na prática é aquela para um **sólido semi-infinito** ($l > 10\sqrt{Dt}$) 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:

1. Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão que estejam presentes no sólido estão ali distribuídos uniformemente, 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.

DIFUSÃO

Essas condições de contorno são representadas simplesmente como:

- Para $t = 0$, $C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$
- Para $t > 0$, $C = C_s$ (a concentração constante na superfície do sólido) em $x = 0$
- $C = C_0$ em $x = \infty$

Com essas condições, a 2ª Lei de Fick fornece a solução:

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

DIFUSÃO

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

Onde:

C_s é a concentração constante na superfície do material

C_0 é a concentração uniforme inicial

C_x representa a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t

D é o coeficiente de difusão

erf representa a função erro de Gauss que possui resultados tabelados para diversos valores de $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

DIFUSÃO

Função erro de Gauss (erf)

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

DIFUSÃO

Exemplo (2ª Lei de Fick)

Considere uma liga que contenha inicialmente uma concentração uniforme de carbono de 0,25%p e que deva ser tratada a uma temperatura de 950°C. Se a concentração de carbono na superfície for repentinamente elevada e mantida em 1,2%p, quanto tempo será necessário para se atingir um teor de carbono de 0,8%p em uma posição localizada 0,5 mm abaixo da superfície? O coeficiente de difusão para o carbono no ferro a essa temperatura é de $1,6 \cdot 10^{-11}$ m²/s. Suponha que a peça de aço seja semi-infinita.

DIFUSÃO

$$D = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$C_0 = 0,25 \text{ \%p C}$$

$$C_s = 1,2 \text{ \%p C}$$

$$C_x = 0,80 \text{ \%p C}$$

$$x = 0,5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Utilizando a 2ª Lei de Fick:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}} \right]$$

$$0,4210 = \operatorname{erf} \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

DIFUSÃO

Agora devemos determinar o valor de z para o qual a função erro vale 0,4210:

z	$\text{erf}(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

Como esse valor não está presente, é necessário fazer uma interpolação com os valores de 0,35 e 0,40:

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$

$$z = 0,392$$

DIFUSÃO

Assim temos que:

$$0,4210 = \operatorname{erf} \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

$$z = 0,392$$

$$\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0,392$$

E resolvendo para t temos que:

$$t = \left(\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{0,392} \right)^2 = 25.400 \text{ s} = 7,1 \text{ h}$$

Ou seja, é necessário um tratamento de aproximadamente **7 horas** para alcançar a concentração de carbono desejada

DIFUSÃO

O processo difusivo pode ser influenciado por:

Espécie difusiva: A magnitude do coeficiente de difusão D é um indicativo da taxa segundo a qual os átomos se difundem. 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 a 500°C , sendo o valor de D maior para a interdifusão do carbono ($3,0 \cdot 10^{-21}$ contra $2,4 \cdot 10^{-12}$ m^2/s). Essa comparação também proporciona um contraste entre as taxas de difusão por lacuna e intersticial, conforme discutido anteriormente. A autodifusão ocorre por meio de lacunas, enquanto a difusão do carbono no ferro é intersticial.

DIFUSÃO

O processo difusivo é influenciado por:

Temperatura: a temperatura apresenta uma influência das mais profundas sobre os coeficientes e taxas de difusão. A dependência dos coeficientes de difusão em relação à temperatura se dá de acordo com a expressão:

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{Q_d}{R.T}\right)}$$

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 ou eV/átomo)
- R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol.K}$ ou $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo.K}$)
- T é a temperatura absoluta (K)

DIFUSÃO

Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão *versus* o inverso da temperatura absoluta para vários metais

