Difusão em Sólidos

TM229 - DEMEC

Prof Adriano Scheid

O que é Difusão?

É o fenômeno de transporte de material pelo movimento de átomos.

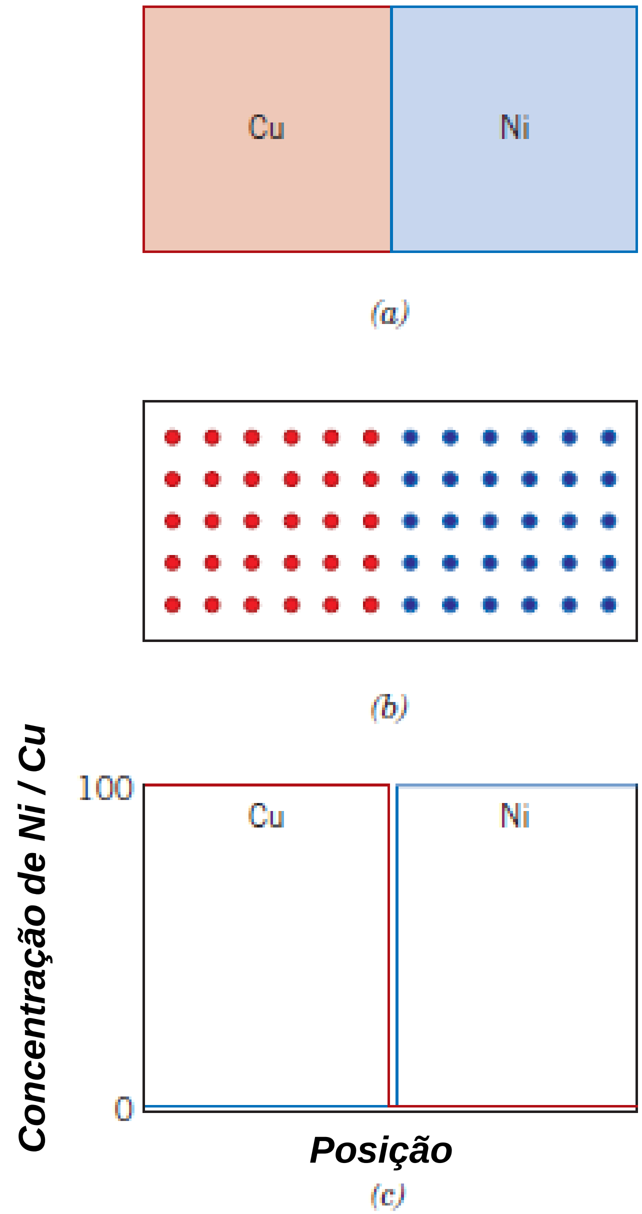
Importância?

Diversas reações e processos que ocorrem nos materiais dependem da transferência de massa no interior de sólidos ou a partir de líquido, gás ou outra fase sólida.

Par de difusão – modelo ou condição inicial

A figura mostra um par de difusão (Ni-Cu) que é formada por dois metais diferentes ao serem juntados ou com faces postas em contato.

Este par é aquecido em alta temperatura, mas abaixo da temperatura de fusão dos dois metais, mantido durante longo tempo e depois resfriado até a temperatura ambiente.



Par de difusão – modelo ou condição inicial

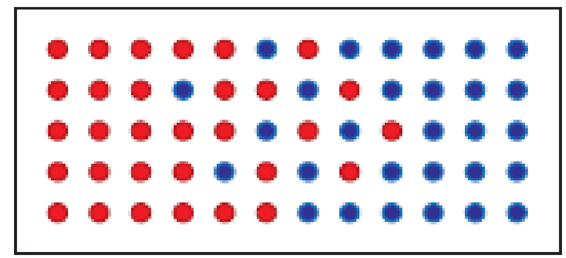
A figura mostra o par de difusão (Ni-Cu) após a exposição à temperatura.

A figura mostra a formação de uma liga na região intermediária, como consequência da difusão das espécies (Ni e Cu).

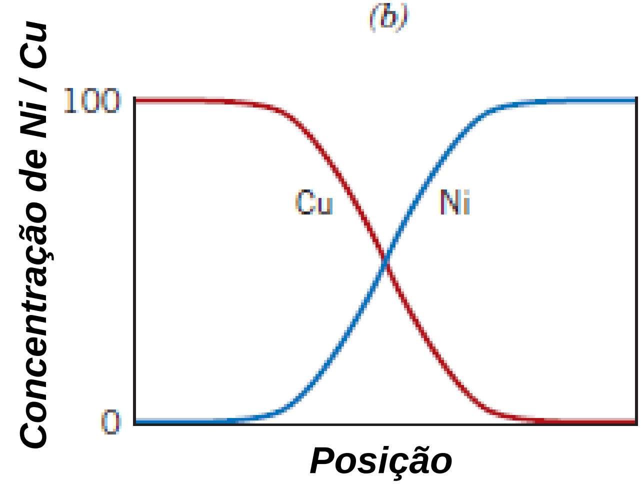
A difusão de átomos para o interior do outro metal é chamado de "Interdifusão".

Quando a difusão ocorre em um metal puro, o processo é chamado de "Autodifusão"

(a)



(b)



(c)

Mecanismos de Difusão

Difusão é simplesmente a migração dos átomos de uma posição para outra na rede cristalina. Os átomos dos materiais sólidos estão em constante movimento, podendo mudar de posição.

Condições para a mudança de posição:

1- Existência de uma posição adjacente vazia (vacância);

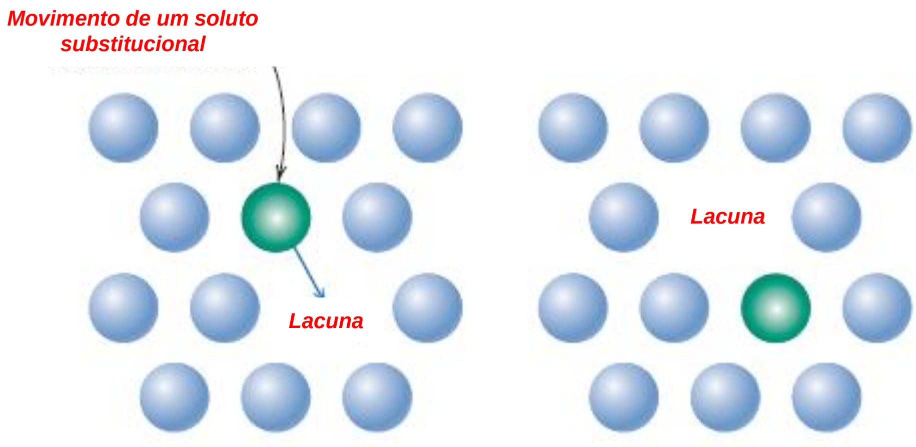
2- O átomo deve possuir energia suficiente para romper a ligação atômica com os átomos vizinhos e então causar uma distorção na rede cristalina durante o seu deslocamento.

Mecanismos de Difusão – Modelos Propostos

a- Difusão por Lacunas:

Mecanismo que envolve a troca de um átomo de uma posição normal da rede para um sítio adjacente vago (vazio, lacuna ou vacância).

Este mecanismo é conhecido como difusão por lacunas. Neste caso, os átomos difundem numa direção e as lacunas na direção contrária.



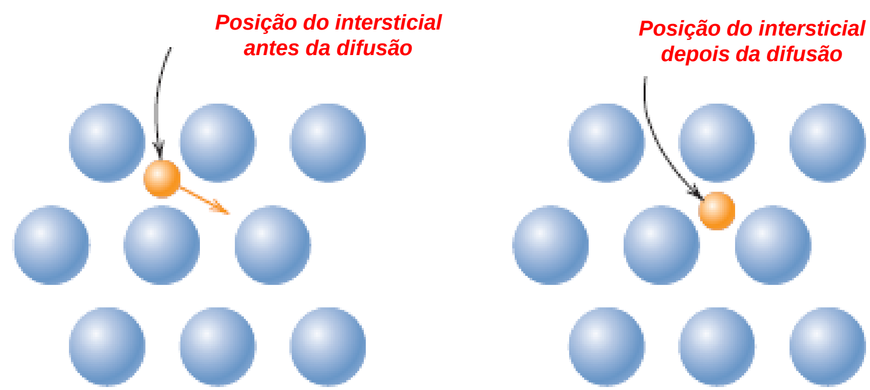
(a)

Mecanismos de Difusão – Modelos Propostos

b- Difusão Intersticial:

Modelo em que os átomos migram de uma posição intersticial para uma posição intersticial vizinha que encontra-se vazia (livre de átomos). Este mecanismo é encontrado para a interdifusão de átomos com pequeno raio atômico que são capazes de se alojar nos espaços vazios da estrutura cristalina, como: hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio. Este processo é chamado de difusão intersticial.

Este processo ocorre mais rapidamente que a difusão por lacunas, pela maior mobilidade dos átomos pequenos e maior disponibilidade de vazios intersticiais (em relação às lacunas).



(b)

Difusão em Regime Estacionário

A difusão é um processo que depende de tempo e, com frequência, é necessário saber o quão rápido ocorre. Em outras palavras, muitas vezes é preciso conhecer a Taxa de Transferência de Massa e é expressa como um fluxo de difusão (J), que é a massa (M) que difunde através e perpendicularmente a uma área de seção transversal unitária do sólido por unidade de tempo.

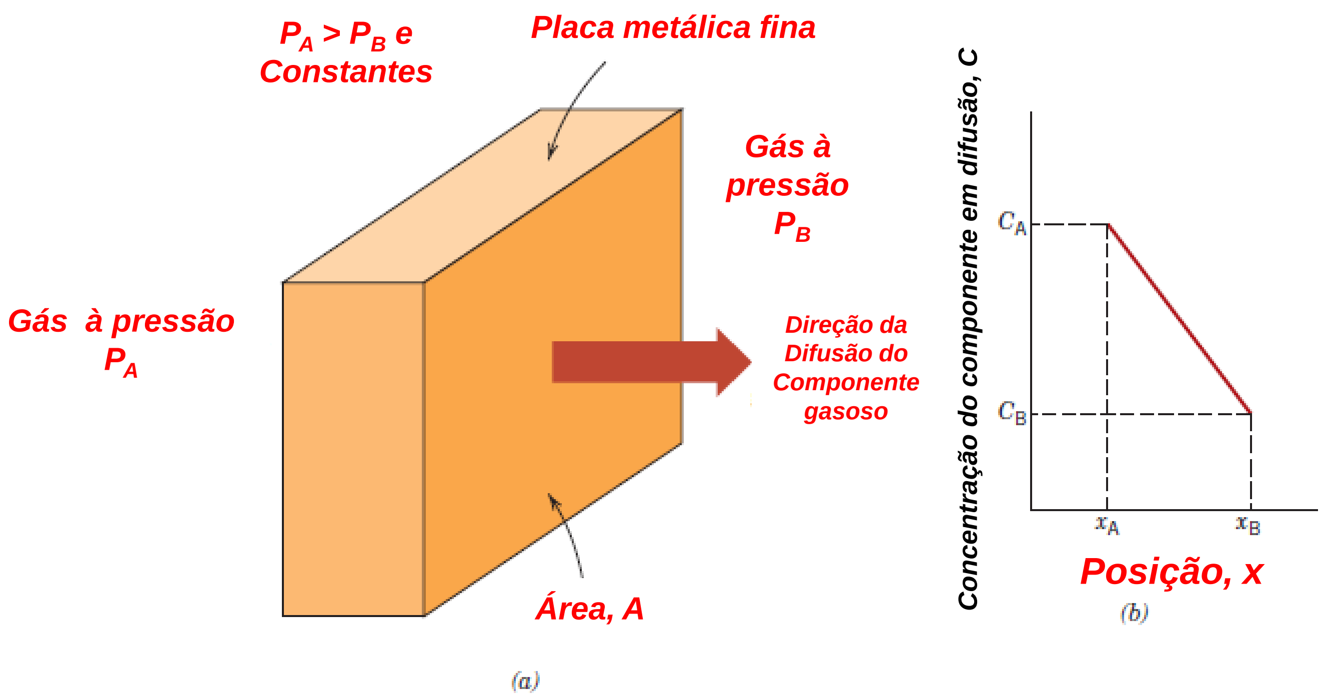
$J = M/At$, onde:

A é a área através da qual a difusão está ocorrendo
t é o tempo de difusão decorrido.

Ou ainda: $J = 1/A(dM/dt)$ ($kg/m^2.s$ ou $átomos/m^2.s$)

Difusão em Regime Estacionário

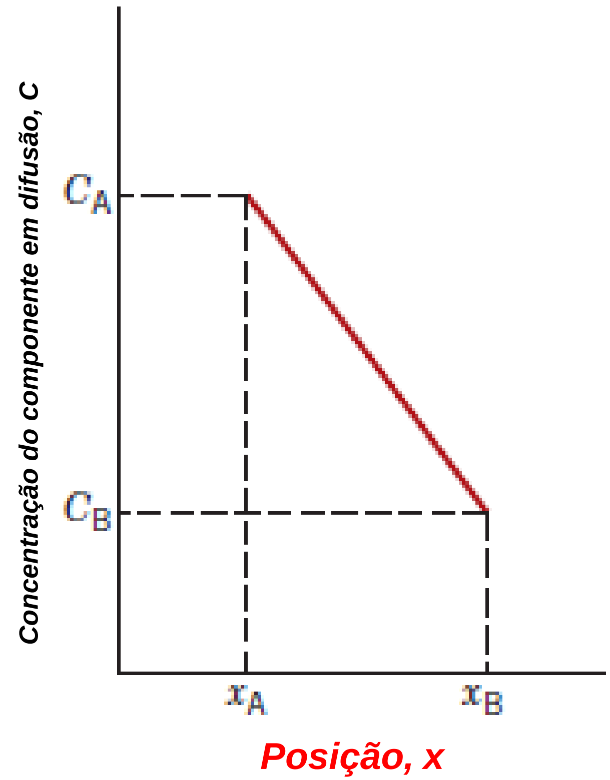
Quando o fluxo de difusão não variar ao longo do tempo, existe uma condição de regime estacionário. Um exemplo é a difusão de átomos de um gás através de uma placa metálica, para a qual as concentrações (ou pressões) do componente em difusão sobre ambas as superfícies da placa são mantidas constantes.



Difusão em Regime Estacionário

Quando a concentração C é plotada em relação à espessura do sólido em uma posição x, a curva resultante é denominada de perfil de concentração. A inclinação em um ponto da curva é o gradiente de concentração, dC/dx.

No perfil apresentado, a concentração apresenta variação linear, sendo calculado como:



Gradiente de Concentração:

$$\Delta C/\Delta x = (C_A - C_B)/(x_A - x_B)$$

Primeira Lei de Fick:

O equacionamento do processo de difusão em regime estacionário em uma única direção (x) é proporcional ao gradiente de concentração:

$$J = -D\,(dC/dx)$$

Onde:

D é a constante de proporcionalidade ou Coeficiente de Difusão

Unidade: m^2/s

O sinal negativo indica que a difusão se dá da concentração mais alta para a mais baixa.

O gradiente de concentração é a força motriz do processo de difusão.

Difusão em Regime Não-Estacionário (Regime Transiente)

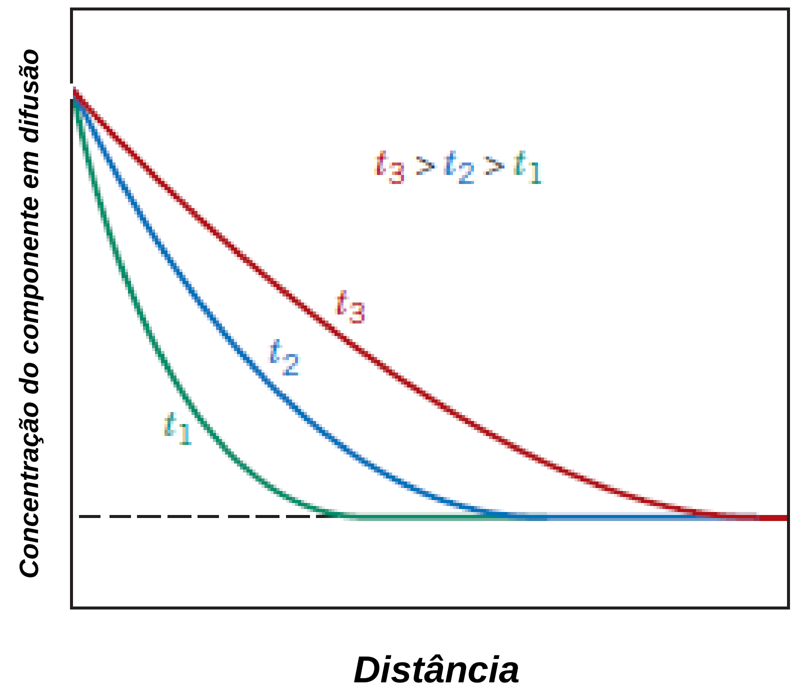
Neste regime, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no sólido variam com o tempo, resultando em acúmulo ou esgotamento do componente que está se difundindo.

A figura mostra os perfis de concentração para três tempos diferentes de difusão.

Assim, torna-se necessário o uso da Equação diferencial parcial:

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

Segunda Lei de Fick



Difusão em Regime Não-Estacionário (Regime Transiente)

Quando o coeficiente de difusão é independente da composição (necessidade de avaliar caso a caso), podemos reescrever:

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

Solução prática importante para a equação:

Considere um sólido semi-infinito onde a concentração na superfície é mantida constante. Assim, nos casos onde a fonte da espécie em difusão é uma fase gasosa, cuja pressão parcial é mantida constante (casos de tratamentos termoquímicos), podemos considerar as seguintes hipóteses:

CONDIÇÕES DE CONTORNO:

1- Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão presentes no sólido estão uniformemente distribuídos com uma concentração C_0.

2- O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para o interior do sólido.

3- O tempo zero é tomado como o instante imediatamente anterior ao início do processo de difusão.

Solução prática importante para a equação:

De forma simplificada, podemos reescrever:

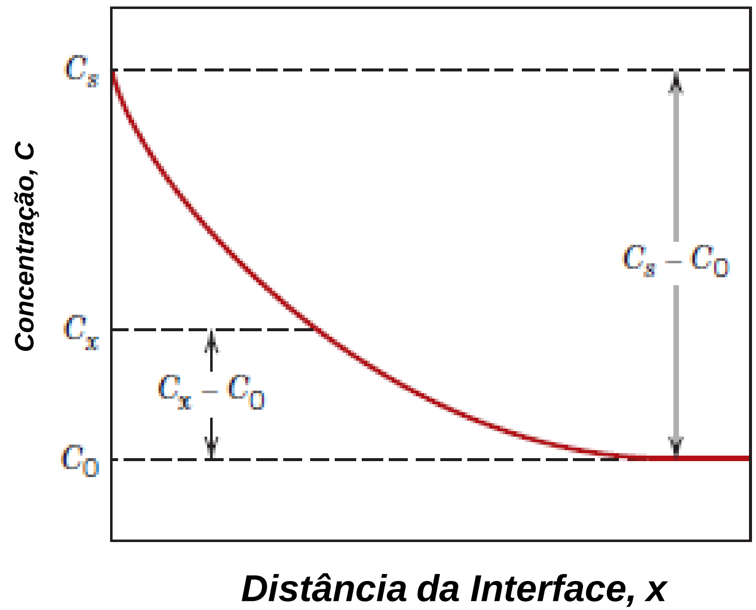
1- Para t = 0, C = C_0 em $0 \leq x \leq \infty$

2- Para t > 0, C = C_S (a concentração constante na superfície do sólido) em x = 0.

3- C = C_0 em $x = \infty$

Aplicando as condições de contorno à equação anterior, temos:

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



C_x é a concentração em uma profundidade x, decorrido um tempo t.
erf é a função erro de Gauss, para valores tabelados e dependentes da razão: $x/2\sqrt{Dt}$

Solução prática importante para a equação:

Tabela da função erro de Gauss, sendo z = $x/2\sqrt{Dt}$

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-y^2}\,dy$$

Tabela dos valores da função erro

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
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

Assim, $x/\sqrt{Dt}$, **é um parâmetro adimensional, e** C_x **pode ser determinado a qualquer tempo e em qualquer posição, desde que se conheça** C_0, C_s **e D.**

Solução prática importante para a equação:

Quando consideramos uma determinada concentração de soluto C_1, as expressões abaixo tornam-se constantes:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{Constante}$$

Assim como:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{Constante}$$

FATORES QUE INFLUENCIAM A DIFUSÃO:

Espécie em Difusão:

A magnitude do coeficiente de difusão (D) é um indicativo da taxa na qual os átomos se difundem.

Tanto a Espécie em Difusão quanto o material através do qual a espécie difunde ou "Hospedeiro", influenciam o coeficiente de difusão.

Temperatura:

A temperatura tem uma das mais significativas influências sobre o coeficiente de difusão. A dependência com a temperatura será dada por:

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

COEFICIENTE DE DIFUSÃO:

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

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/mol);

R é a Constante dos Gases: 8,31 J/mol-K ou 8,62 x 10^{-5} eV/átomo-K;

T é a temperatura absoluta.

COEFICIENTE DE DIFUSÃO:

Se Q_d é a energia de ativação para promover o movimento difusivo em um mol de átomos, uma alta energia Q_d representa pequeno coeficiente de difusão.

Espécie em Difusão	Metal Hospedeiro	D_0 (m²/s)	Energia de Ativação Q_d KJ/mol	Energia de Ativação Q_d eV/átomo	Valores Calculados T (ºC)	Valores Calculados D (m²/s)
Fe	α-Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ-Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α-Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ-Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

COEFICIENTE DE DIFUSÃO:

Aplicando logaritmos naturais, temos:

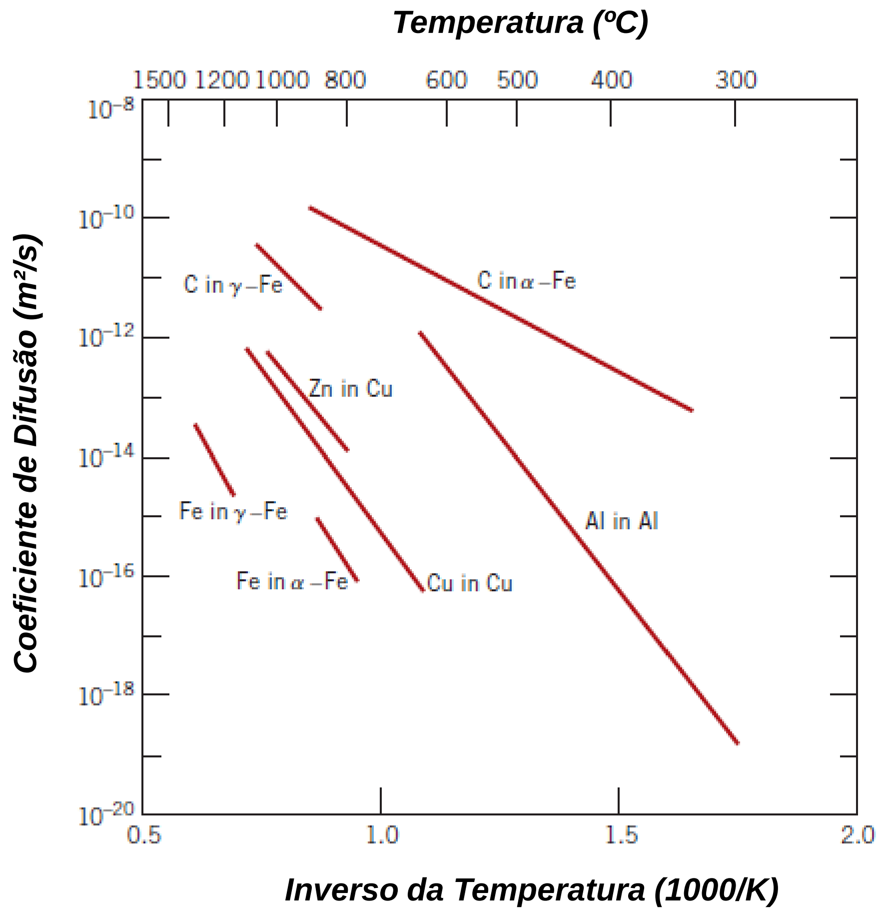
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

ou

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Uma vez que D_0, Q_d e R são constantes, a equação torna-se linear do tipo:

$$y = b + mx$$



OUTROS CAMINHOS DE DIFUSÃO:

A migração atômica também pode ocorrer ao longo de defeitos internos do material, como:

1- Discordâncias;

2- Contornos de Grão;

3- Superfícies externas.

Estes são chamados de caminhos de difusão de curto-circuito, uma vez que as taxas de difusão são muito maiores em relação aos outros mecanismos tratados anteriormente.

Estes caminhos especiais na maior parte dos casos é insignificante perante o mecanismo de lacunas ou intersticiais, considerando a baixa densidade destes defeitos.

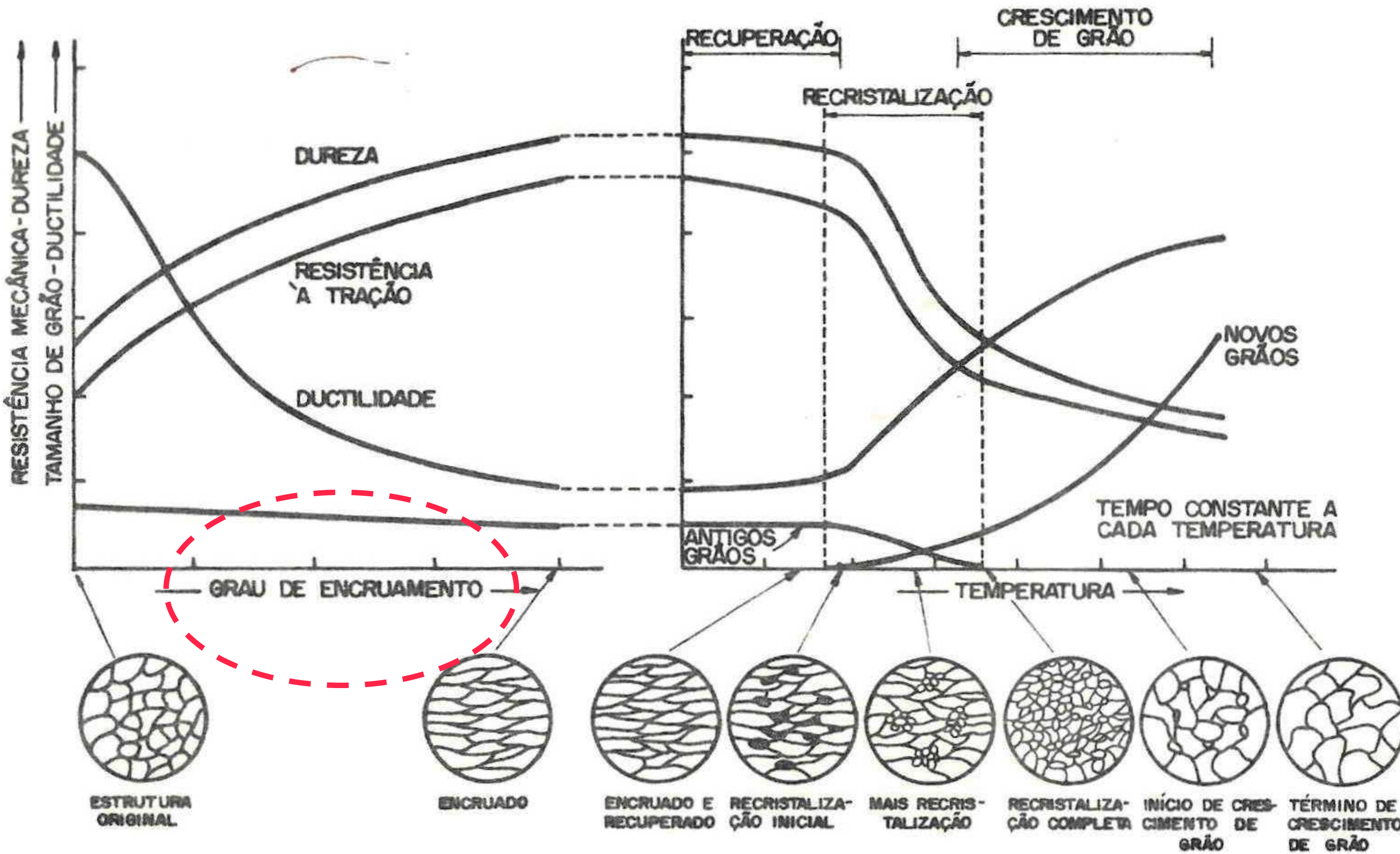
Encruamento, Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Encruamento – **Endurecimento por deformação a frio. A resistência à movimentação de discordâncias se eleva como resultado do aumento da densidade de discordâncias no material.**

Trabalho a Frio (T < Trec.) x Trabalho a Quente (T> Trec.)

$$T_{recristalização} \sim (0,3 - 0,5)\ T_{fusão}\ (K)$$

Metal	Temperatura de Recristalização °C	Temperatura de Recristalização °F	Temperatura de Fusão °C	Temperatura de Fusão °F
Chumbo	−4	25	327	620
Estanho	−4	25	232	450
Zinco	10	50	420	788
Alumínio (99,999%)	80	176	660	1220
Cobre (99,999%)	120	250	1085	1985
Latão (60Cu – 40Zn)	475	887	900	1652
Níquel (99,99%)	370	700	1455	2651
Ferro	450	840	1538	2800
Tungstênio	1200	2200	3410	6170


RESISTÊNCIA MECÂNICA - DUREZA
TAMANHO DE GRÃO - DUCTILIDADE
DUREZA
RESISTÊNCIA 'A TRAÇÃO
DUCTILIDADE
GRAU DE ENCRUAMENTO
RECUPERAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO
CRESCIMENTO DE GRÃO
NOVOS GRÃOS
ANTIGOS GRÃOS
TEMPO CONSTANTE A CADA TEMPERATURA
TEMPERATURA
ESTRUTURA ORIGINAL
ENCRUADO
ENCRUADO E RECUPERADO
RECRISTALIZAÇÃO INICIAL
MAIS RECRISTALIZAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO COMPLETA
INÍCIO DE CRESCIMENTO DE GRÃO
TÉRMINO DE CRESCIMENTO DE GRÃO

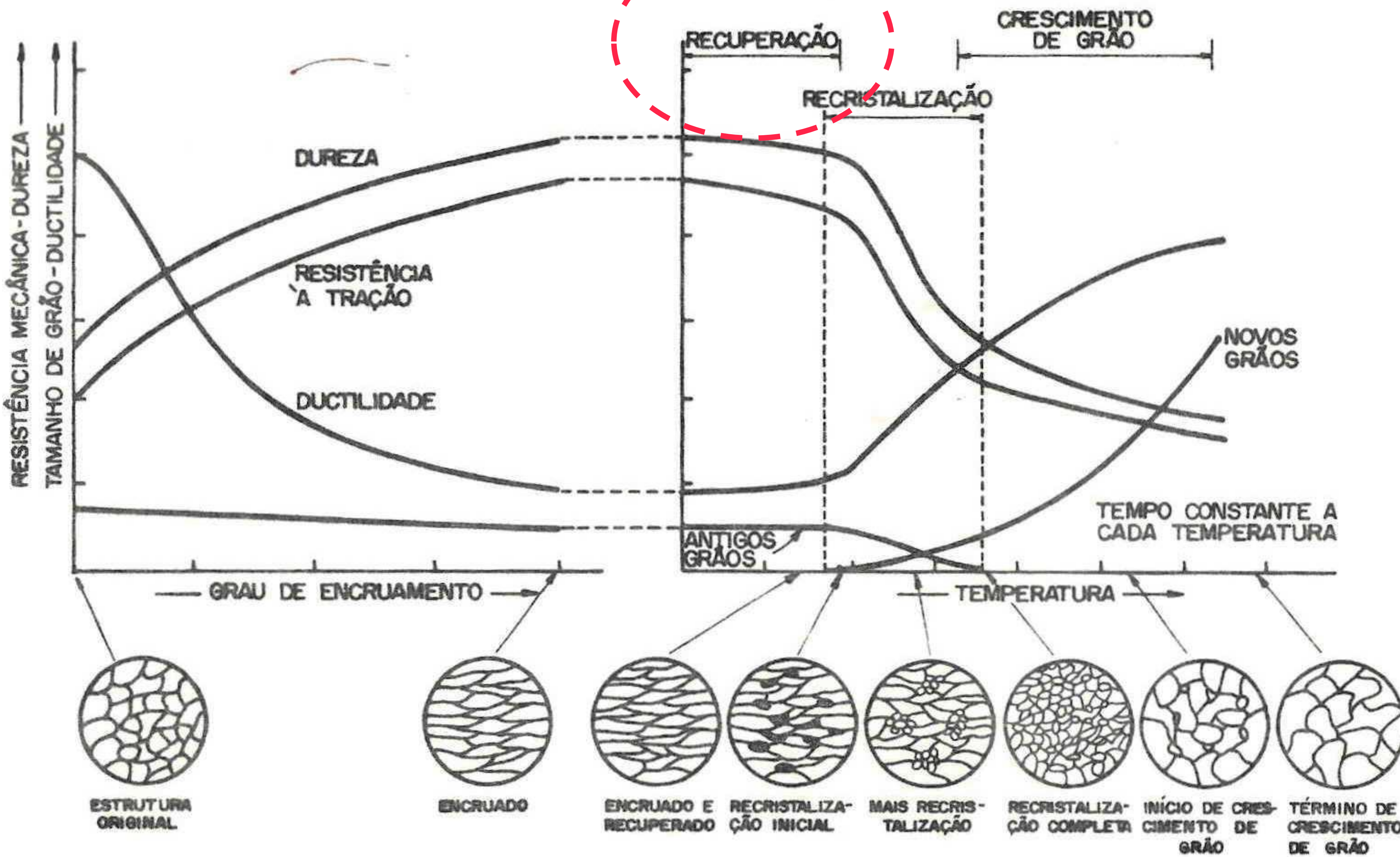
Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Recuperação

Ocorre para temperaturas abaixo das de recristalização. Consiste de um alívio de tensões no material encruado. Durante o processo de recuperação, discordâncias de diferente sinal e vazios são eliminados da estrutura deformada a frio.

Nesta etapa, apenas uma pequena redução da resistência mecânica é observada e pequena elevação da ductilidade (medida pelo alongamento, A(%)).

Na faixa de temperatura de recuperação, os grãos do material mantém o estado deformado (alongado na direção de conformação).



RECUPERAÇÃO
CRESCIMENTO DE GRÃO
RECRISTALIZAÇÃO
RESISTÊNCIA MECÂNICA - DUREZA
TAMANHO DE GRÃO - DUCTILIDADE
DUREZA
RESISTÊNCIA `A TRAÇÃO
DUCTILIDADE
NOVOS GRÃOS
ANTIGOS GRÃOS
TEMPO CONSTANTE A CADA TEMPERATURA
GRAU DE ENCRUAMENTO
TEMPERATURA
ESTRUTURA ORIGINAL
ENCRUADO
ENCRUADO E RECUPERADO
RECRISTALIZAÇÃO INICIAL
MAIS RECRISTALIZAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO COMPLETA
INÍCIO DE CRESCIMENTO DE GRÃO
TÉRMINO DE CRESCIMENTO DE GRÃO

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Recristalização

Consiste na formação de um novo conjunto de grãos equiaxiais (tamanho aproximadamente igual em todas as direções). Estes grãos estão livres de deformação, ou seja, com baixa densidade de discordâncias. Estas condições são características do material antes do trabalho à frio.

A força motriz da recristalização é o encruamento do material, ou seja, a diferença de energia da estrutura deformada em relação à estrutura não deformada.

Os novos grãos se formam como núcleos muito pequenos e crescem até que a estrutura encruada desapareça a partir de um processo de difusão de curto alcance.

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Recristalização

Na recristalização, ocorre uma grande redução na resistência mecânica e elevação da ductilidade. A resistência mecânica retorna a valores próximos aos do material antes do trabalho à frio. Pequenas diferenças são observadas em decorrência da redução do tamanho dos grãos.

Por tratar-se de um processo dependente de difusão atômica, é dependente do tempo e da temperatura.

**Também influenciam neste processo a composição química do aço e o grau de trabalho a frio.

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

Recristalização

Temperatura de recristalização:

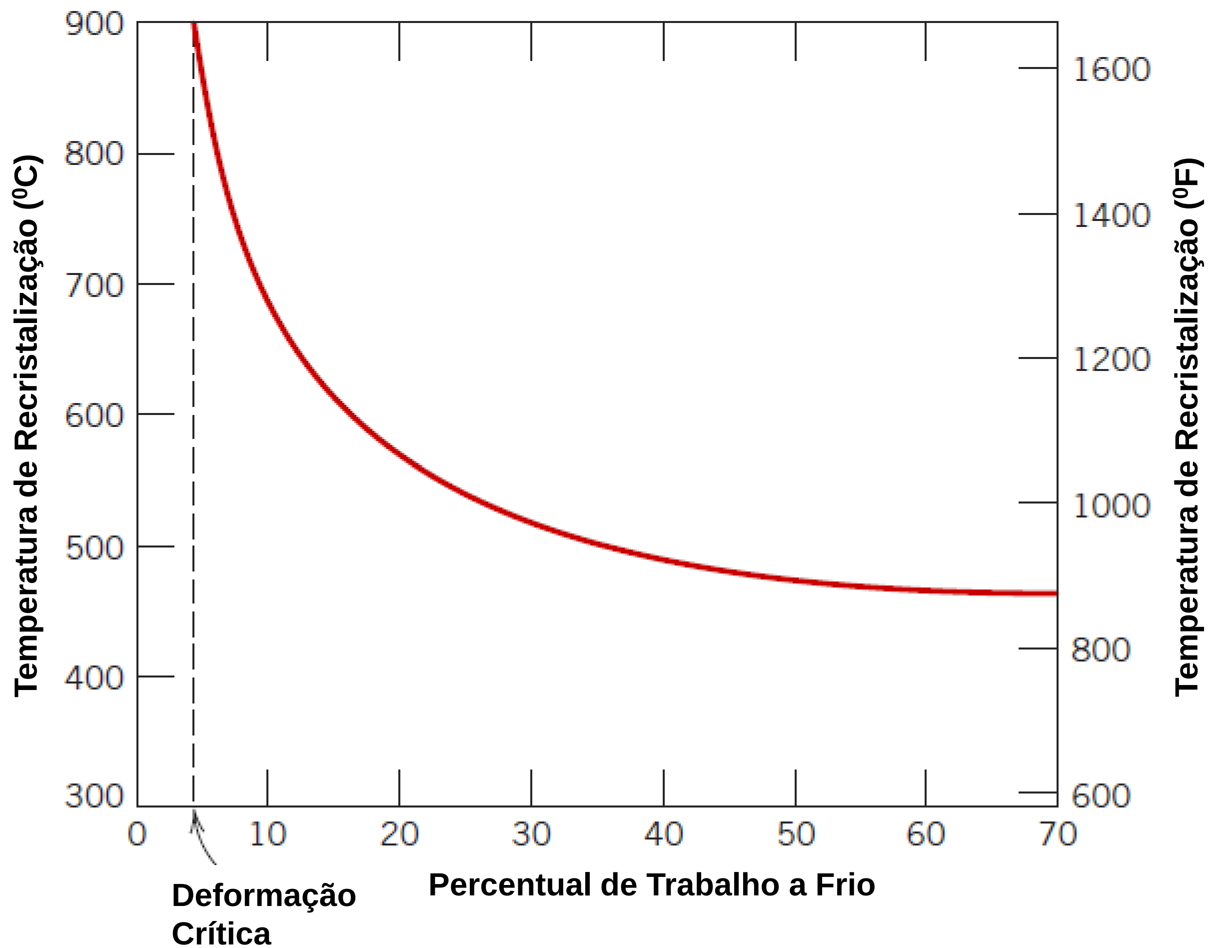
$T_{recristalização} \sim (0{,}3 - 0{,}5)\ T_{fusão}\ (K)$

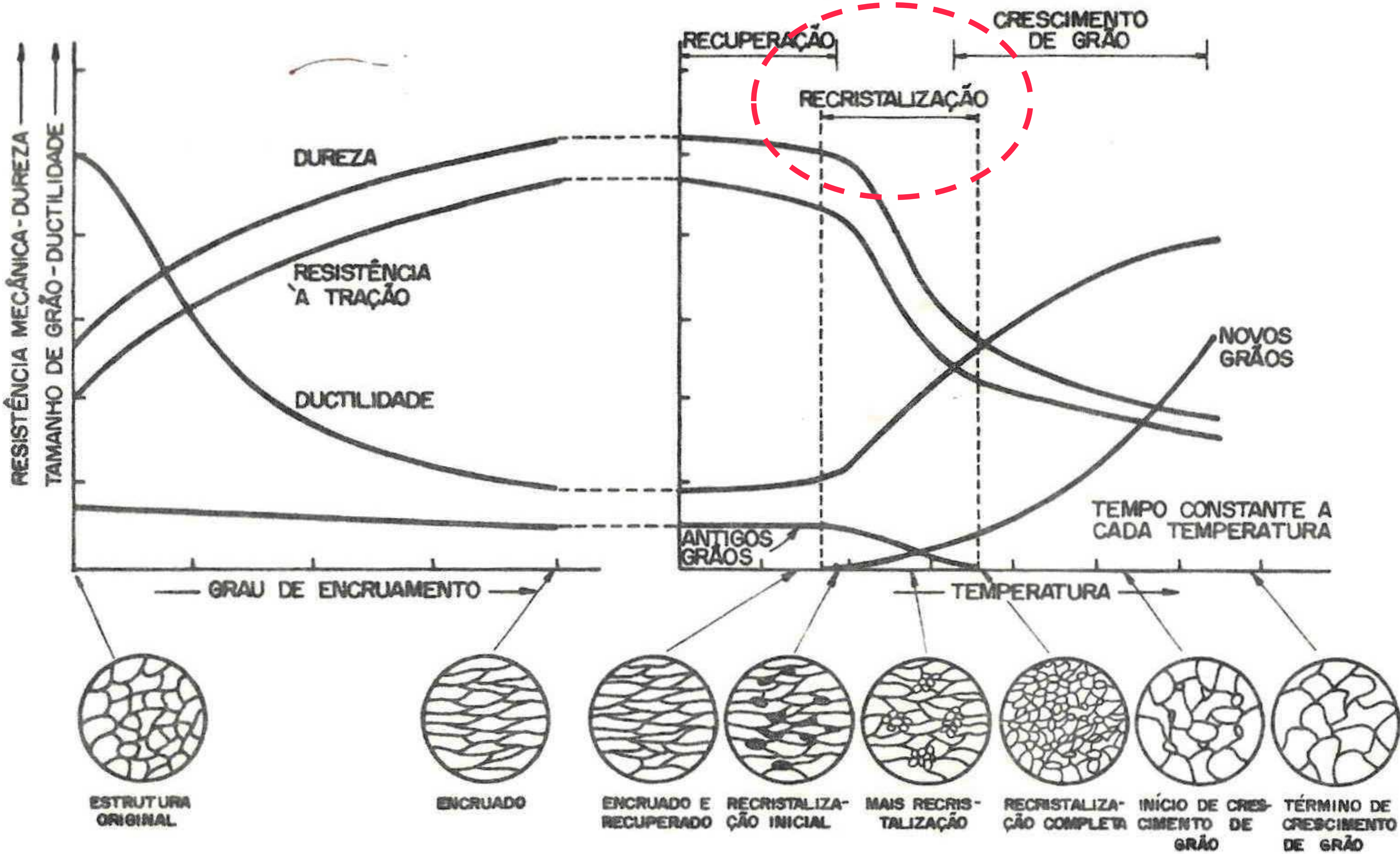
Depende:

- do grau de encruamento: Existe um percentual de encruamento mínimo para que a recristalização ocorra. Este valor pode estar entre 2 e 20%. A partir daí, quanto maior o encruamento, mais rápida e fácil a recristalização.

- da composição química da liga: Metais puros apresentam maior taxa de recristalização. Isto porque as impurezas interagem com os contornos dos grãos recristalizados (novos grãos), reduzindo a sua mobilidade.

Recristalização - Dependência do grau de encruamento




RESISTÊNCIA MECÂNICA - DUREZA
TAMANHO DE GRÃO - DUCTILIDADE
DUREZA
RESISTÊNCIA `A TRAÇÃO
DUCTILIDADE
RECUPERAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO
CRESCIMENTO DE GRÃO
NOVOS GRÃOS
ANTIGOS GRÃOS
TEMPO CONSTANTE A CADA TEMPERATURA
GRAU DE ENCRUAMENTO
TEMPERATURA
ESTRUTURA ORIGINAL
ENCRUADO
ENCRUADO E RECUPERADO
RECRISTALIZAÇÃO INICIAL
MAIS RECRISTALIZAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO COMPLETA
INÍCIO DE CRESCIMENTO DE GRÃO
TÉRMINO DE CRESCIMENTO DE GRÃO

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão

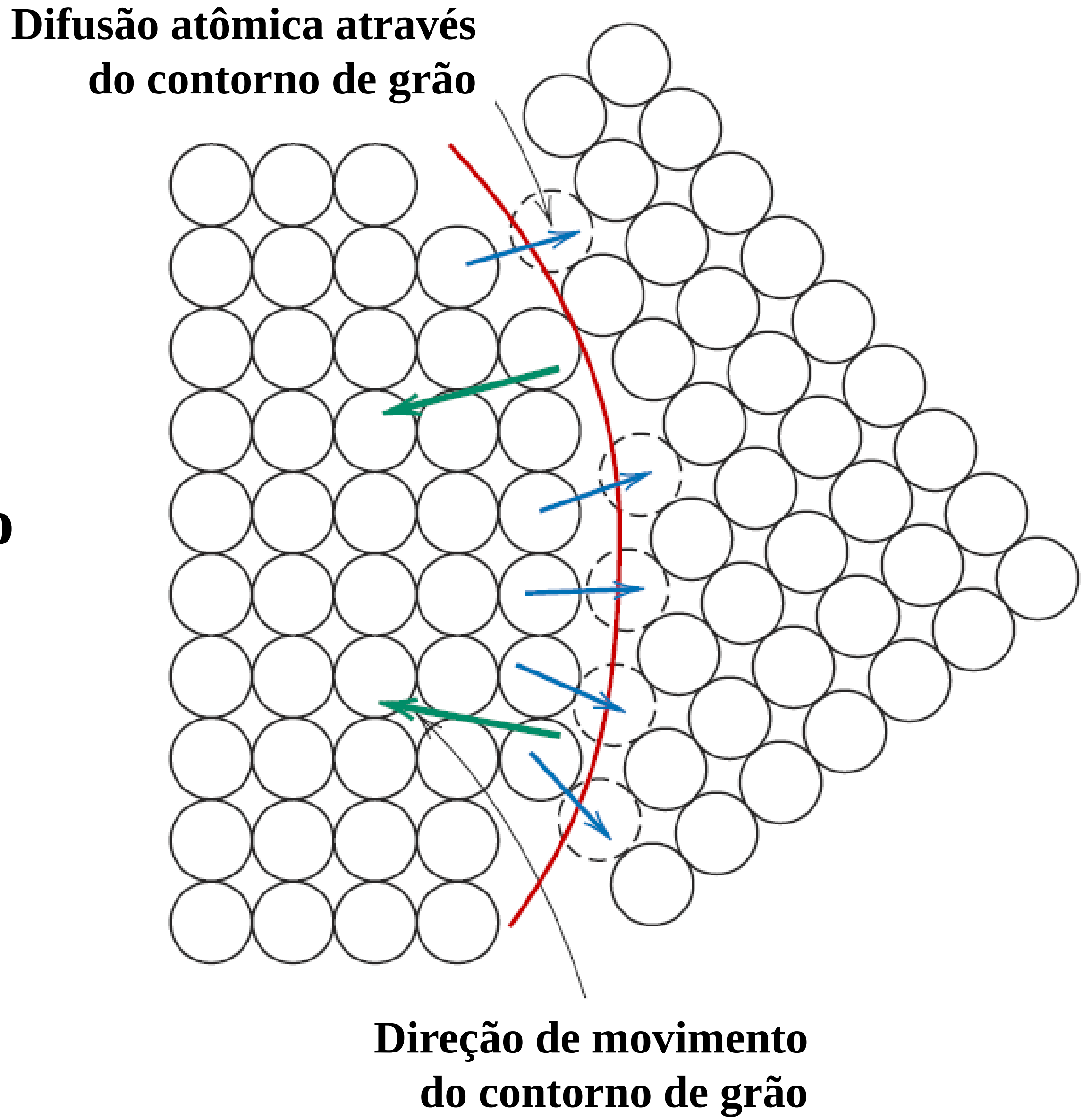
Crescimento de grão

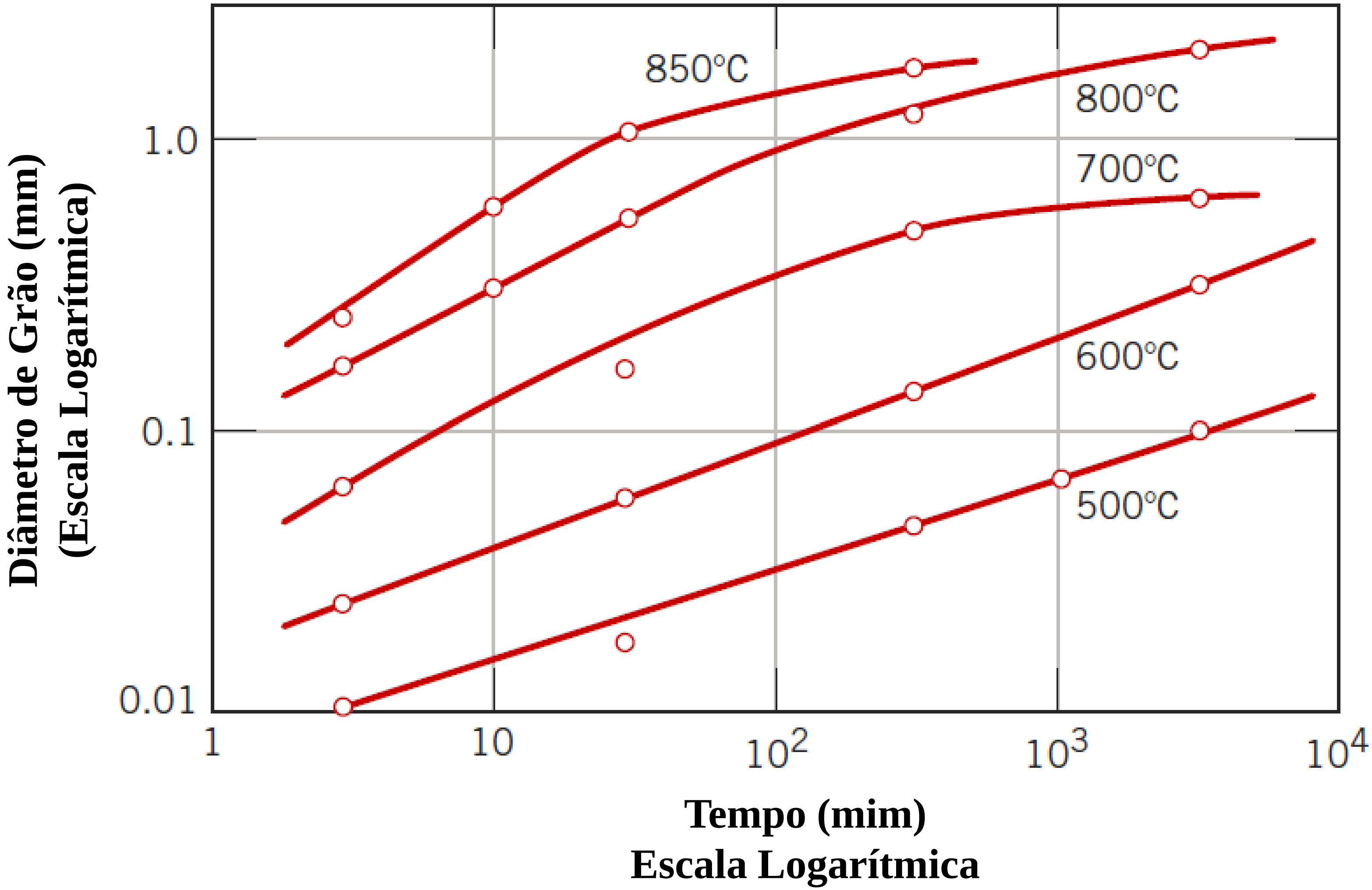
Ao final da recristalização, os grãos livres de deformação continuarão a crescer, caso o material permaneça em temperatura elevada.

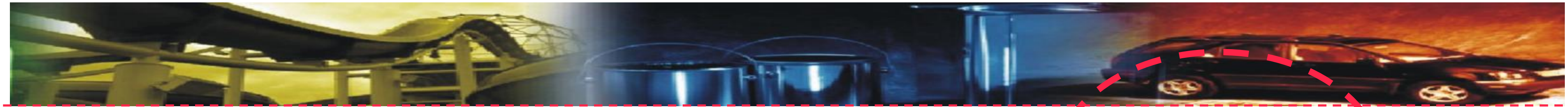
Na medida em que os grãos aumentam de tamanho, a área total de contornos de grão é reduzida, reduzindo a energia total. Esta é a força motriz do crescimento de grão.

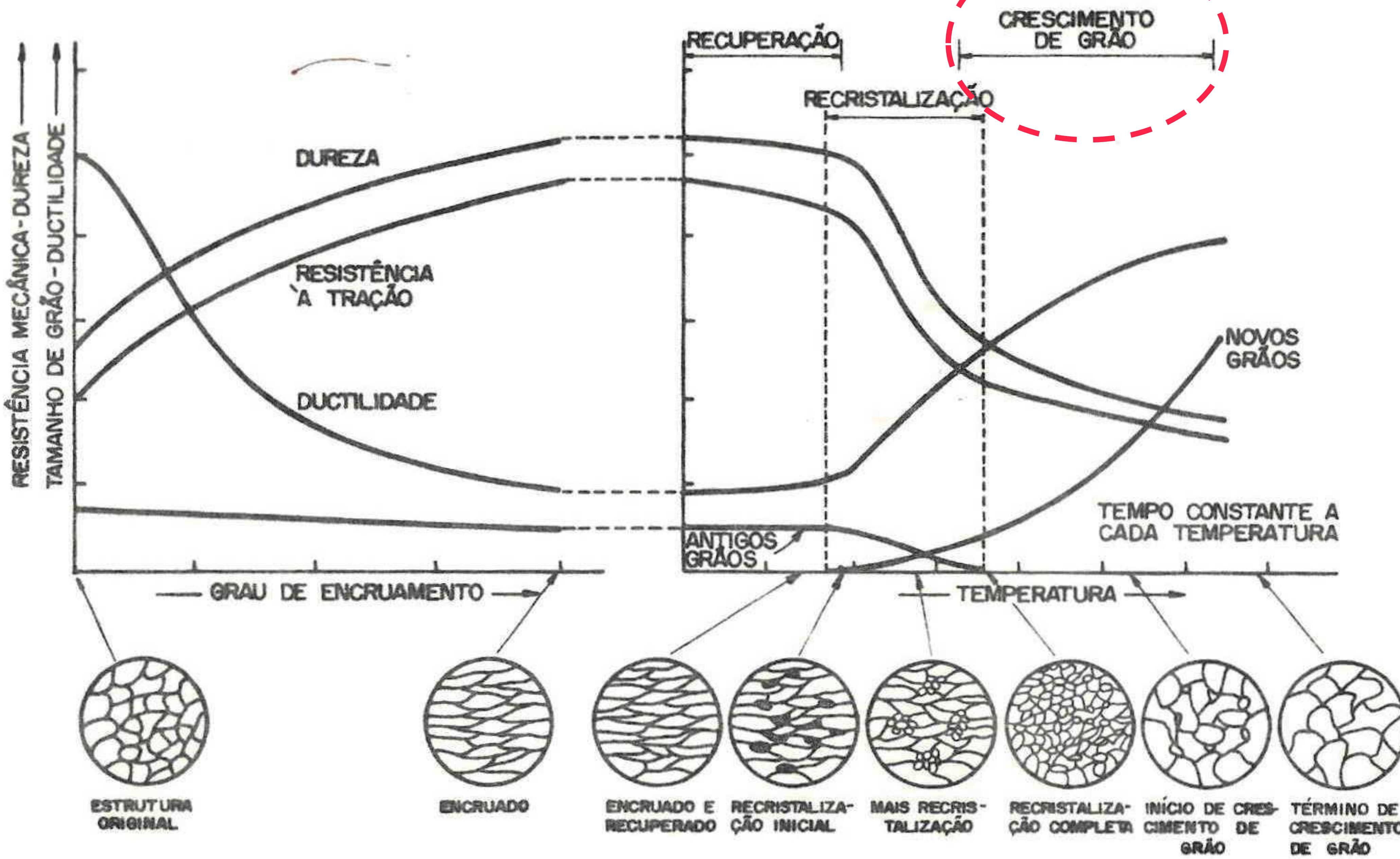
É um processo que ocorre pela migração dos contornos de grão. Os grãos maiores crescem às custas dos menores. Os átomos migram de um lado do contorno do grão para o outro.

Crescimento de Grão




Diâmetro de Grão (mm)
(Escala Logarítmica)
1.0
0.1
0.01
850°C
800°C
700°C
600°C
500°C
1
10
10^2
10^3
10^4
Tempo (mim)
Escala Logarítmica





CRESCIMENTO DE GRÃO
RECUPERAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO
RESISTÊNCIA MECÂNICA - DUREZA
TAMANHO DE GRÃO - DUCTILIDADE
DUREZA
RESISTÊNCIA `A TRAÇÃO
DUCTILIDADE
NOVOS GRÃOS
TEMPO CONSTANTE A CADA TEMPERATURA
ANTIGOS GRÃOS
GRAU DE ENCRUAMENTO
TEMPERATURA
ESTRUTURA ORIGINAL
ENCRUADO
ENCRUADO E RECUPERADO
RECRISTALIZAÇÃO INICIAL
MAIS RECRISTALIZAÇÃO
RECRISTALIZAÇÃO COMPLETA
INÍCIO DE CRESCIMENTO DE GRÃO
TÉRMINO DE CRESCIMENTO DE GRÃO

EXERCÍCIOS:

1- Uma placa de ferro está exposta a 700^{0}C a uma atmosfera cementante (rica em Carbono) em um dos seus lados e a uma atmosfera descarbonetante (deficiente em carbono) no outro lado. Se uma condição de regime estacionário é atingido, calcule o fluxo de difusão do carbono através da placa, dado que as concentrações de carbono nas posições a 5 e a 10mm de profundidade (5×10^{-3} e 10^{-2}m) abaixo da superfície são 1,2 e 0,8 kg/m³, respectivamente. Considere o coeficiente de difusão de 3×10^{-11} m²/s nessa temperatura.

$$J = -D\,(dC/dx)$$

$$J = -D((C_A - C_B)/(x_A - x_B))$$

EXERCÍCIOS:

1- Solução:

$$J = -D\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11}\ \mathrm{m^2/s})\frac{(1.2 - 0.8)\ \mathrm{kg/m^3}}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2})\ \mathrm{m}}$$

$$= 2.4 \times 10^{-9}\ \mathrm{kg/m^2\text{-}s}$$

EXERCÍCIOS:

2- Considere o método de endurecimento do aço obtido a partir de processo de difusão de carbono (cementação). O aço a ser cementado apresenta 0,25wt% de carbono na composição nominal, e será tratado na temperatura de 950^{0}C. A atmosfera do forno de cementação apresenta potencial de carbono de 1,2 wt%. Calcule o tempo necessário para que o aço tenha 0,8 wt% de carbono a 0,5mm de profundidade. O coeficiente de difusão para o carbono no ferro é de 1,6 X 10^{-11} m²/s. A peça apresenta espessura semi-infinita.

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

EXERCÍCIOS:

2- Solução:

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

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

$$0.4210 = \text{erf}\left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}}\right)$$

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

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

$$z = 0.392$$

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

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