

# UNIDADE 6 - VIBRAÇÕES ATÔMICAS E DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

## 6.1. TAXA DE UM PROCESSO

- Um grande número de processos que tem a temperatura como força motriz são regidos pela Equação de Arrhenius

$$\text{taxa} = C e^{-Q/RT} \quad (6.1)$$

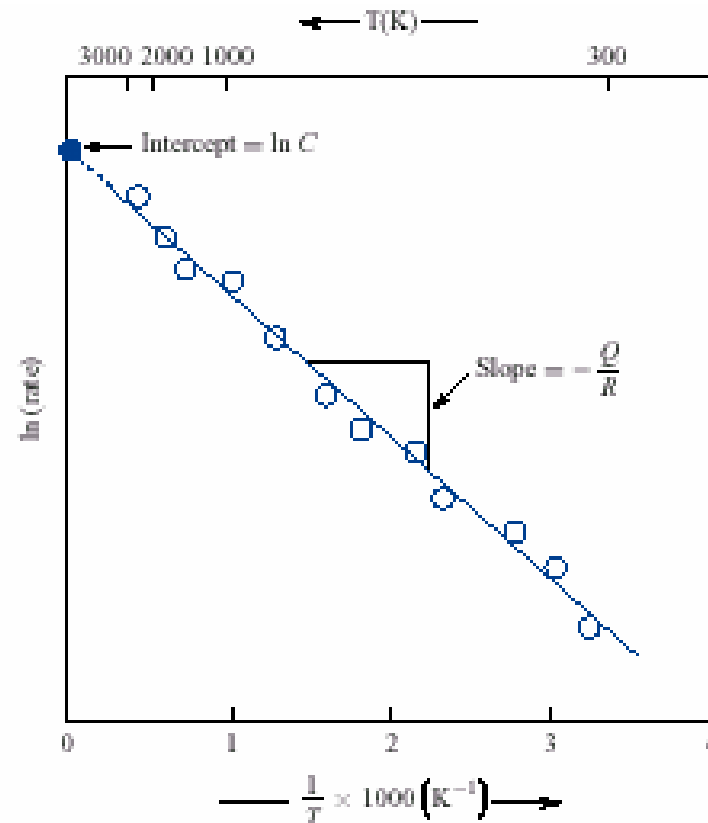
onde  $C$  é uma constante independente da temperatura,  $Q$  é a energia de ativação,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K}) = 1,987 \text{ cal}/(\text{mol.K})$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

- Este tipo de expressão rege processos como a difusão de elementos em ligas metálicas e a condutividade elétrica em semicondutores, dentre muitos outros.

- A equação 6.1 pode ser reescrita como

$$\ln(\text{taxa}) = \ln C - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (6.2)$$

- Um gráfico semilogarítmico de  $\ln(\text{taxa})$  versus  $1/T$  possibilita encontrar a inclinação como  $-Q/R$  e o valor de  $\ln C$  como a interseção onde  $1/T = 0$  (ou  $T \rightarrow \infty$ ).



- A energia de ativação  $Q$  pode ser melhor entendida dividindo-se  $Q$  e  $R$  pelo Número de Avogadro  $N_{AV}$  na Eq. 6.1:

$$\text{taxa} = C e^{-q/kT} \quad (6.3)$$

onde  $q=Q/N_{AV}$  é a energia de ativação atômica e  $k=R/N_{AV}=1,38 \times 10^{-23}$  J/K é a constante de Boltzmann.

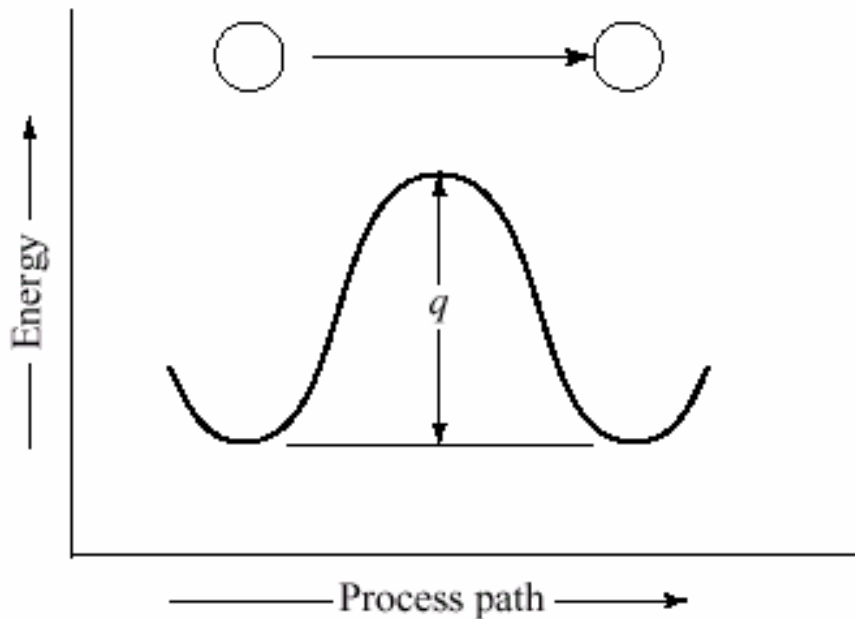
- A equação 6.3 pode ser comparada à Distribuição de Maxwell-Boltzmann das energias moleculares em gases

$$P(\Delta E) \propto e^{-\Delta E/kT} \quad (6.4)$$

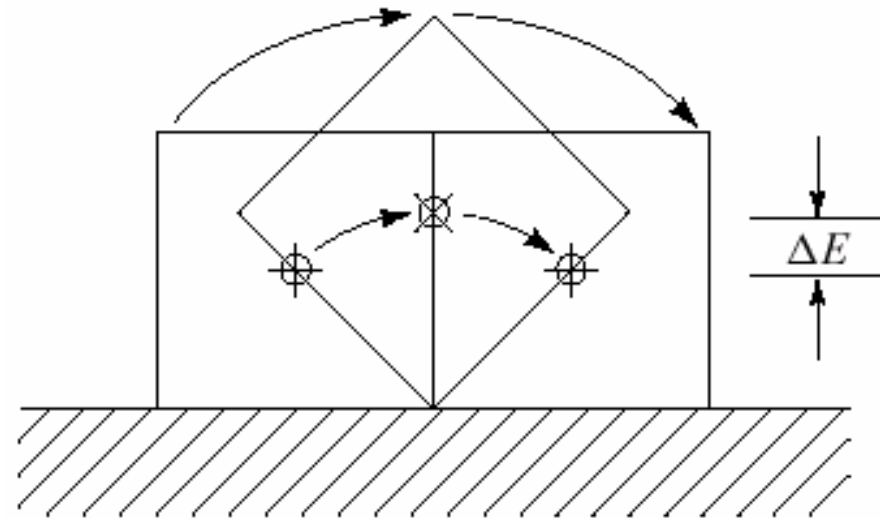
onde  $P$  é a probabilidade de encontrar uma molécula com energia acima, por um fator  $\Delta E$ , da energia média característica a uma dada temperatura  $T$ .

- Apesar desta expressão ter sido originalmente desenvolvida para gases, ela pode ser aplicada diretamente aos sólidos.

- Portanto, a energia de ativação  $q=Q/N_{AV}$  é a barreira de energia que deve ser vencida para ocorrer ativação térmica de um processo, e o mesmo acontecer.



Esquema de como um átomo deve vencer a energia de ativação  $q$  para se mover entre duas posições estáveis.



Análogo mecânico mostrando como uma caixa deve vencer um aumento de energia potencial  $\Delta E$  para se mover entre duas posições estáveis.

## 6.2. DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA

- Com a termodinâmica pode-se demonstrar que a energia cinética total  $E_c$  de um mol de gás é dada por

$$E_c = \frac{3}{2} R T = \frac{3}{2} (kT) N \quad (6.5)$$

- Esta equação não implica que todas as moléculas de um gás tenham a mesma energia. As moléculas seguem uma distribuição estatística de energia, ou distribuição de Maxwell-Boltzmann, como dado pela equação 6.4.
- Conforme a temperatura aumenta, a energia média das moléculas aumenta e existe um maior número de moléculas com energias superiores a um dado valor.
- O mesmo princípio se aplica para a distribuição de energia vibracional dos átomos em um líquido ou sólido.

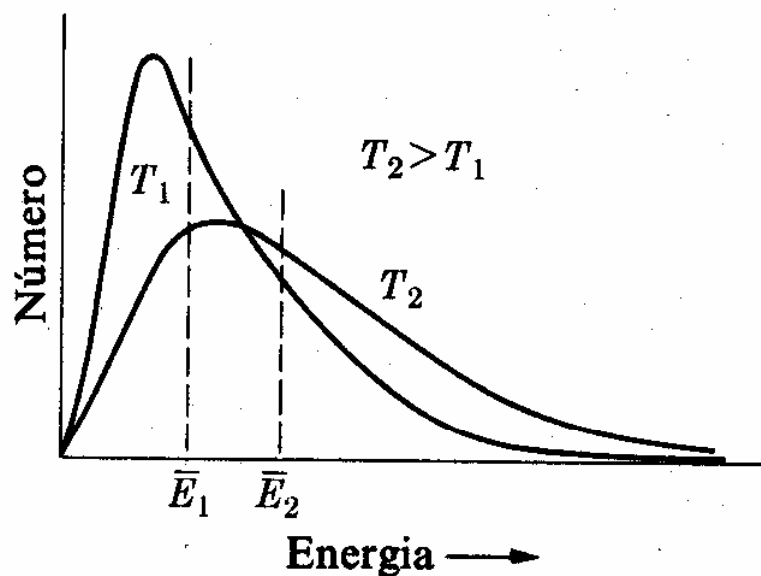


Fig. 4-22. Distribuição de energia. Tanto a energia média  $\bar{E}$  como a fração com energia superior a um determinado valor aumentam com a elevação da temperatura.

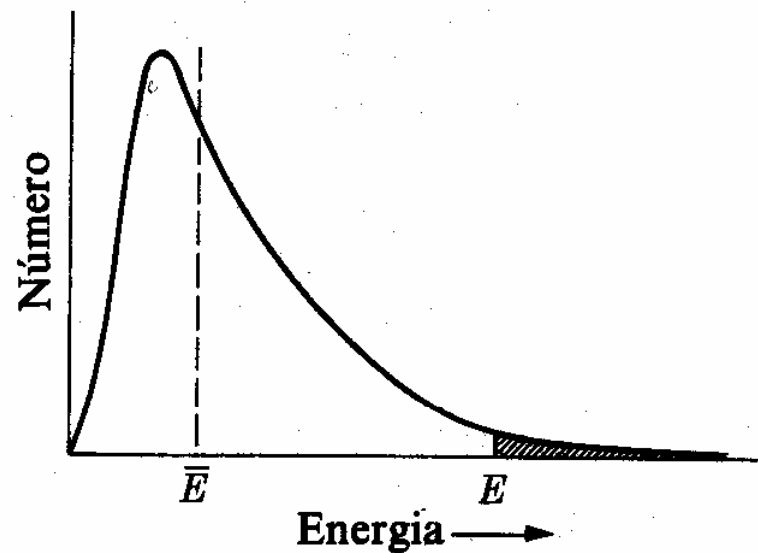


Fig. 4-23. Energias. A razão do número de átomos de alta energia (área assinalada) para o número total de átomos é uma função exponencial de  $(-\bar{E}/KT)$ , quando  $E \gg \bar{E}$ .

- Nos processos de movimentos atômicos o maior interesse é na análise do número de átomos  $\underline{n}$  com altas energias superiores a um dado valor  $\underline{E}$  (ou o número  $n$  de defeitos). A solução estatística do problema foi elaborado por Boltzmann

$$\frac{\underline{n}}{N_{\text{total}}} = f(e^{-(E-\bar{E})/kT}) \quad (6.6)$$

onde  $N_{\text{total}}$  é o número total de átomos e  $\underline{n}$  é função da temperatura.

- Se  $E \gg \bar{E}$ , a equação 6.6 pode ser reduzida a

$$\frac{\underline{n}}{N_{\text{total}}} = M e^{-E/kT} \quad (6.7)$$

onde  $M$  é uma constante. Esta expressão nos dá a fração de átomos com energia acima de  $E$ .

- Defeitos pontuais ocorrem como um resultado direto da vibração térmica dos átomos na estrutura cristalina.
- Quando a temperatura aumenta, aumentam a intensidade das vibrações e a possibilidade de rompimentos estruturais, causando o desenvolvimento de mais defeitos pontuais.
- Seguindo a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a concentração de defeitos pontuais pode ser escrita como

$$\frac{n_{\text{defeitos}}}{n_{\text{sítios}}} = K e^{-E_{\text{defeito}}/kT} \quad (6.8)$$

onde  $n_{\text{defeitos}}$  é o número de defeitos na estrutura cristalina contendo  $n_{\text{sítios}}$  sítios,  $E_{\text{defeito}}$  é a energia necessária para criar um defeito pontual simples no cristal e  $K$  é uma constante.

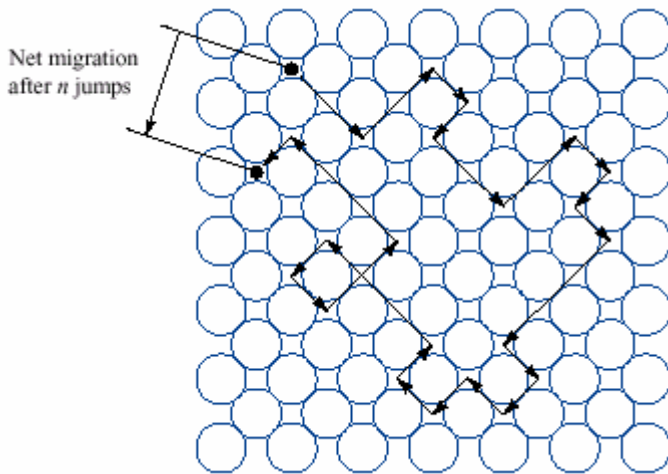
- A expressão 6.8, que é do tipo Arrhenius também pode ser usada para vazios ou lacunas, da mesma forma que para qualquer defeito pontual.



# **EXERCÍCIOS 1 a 3**

## 6.3. DIFUSÃO ATÔMICA

- Sob a ação da temperatura, a ativação térmica pode ser suficiente para que átomos se movam dentro dos sólidos. Para isto acontecer é necessário que a energia dos átomos seja superior à energia de ativação de difusão.
- A difusão também pode acontecer para os defeitos pontuais.
- Acontecerá difusão também em sistemas que tenham um gradiente de concentração de elementos químicos.



**Difusão por um mecanismo intersticial.**

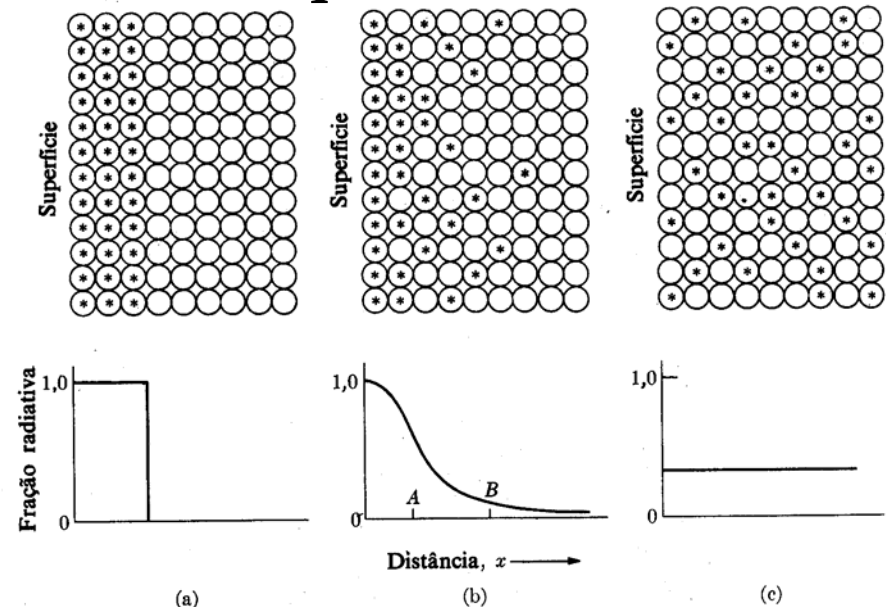
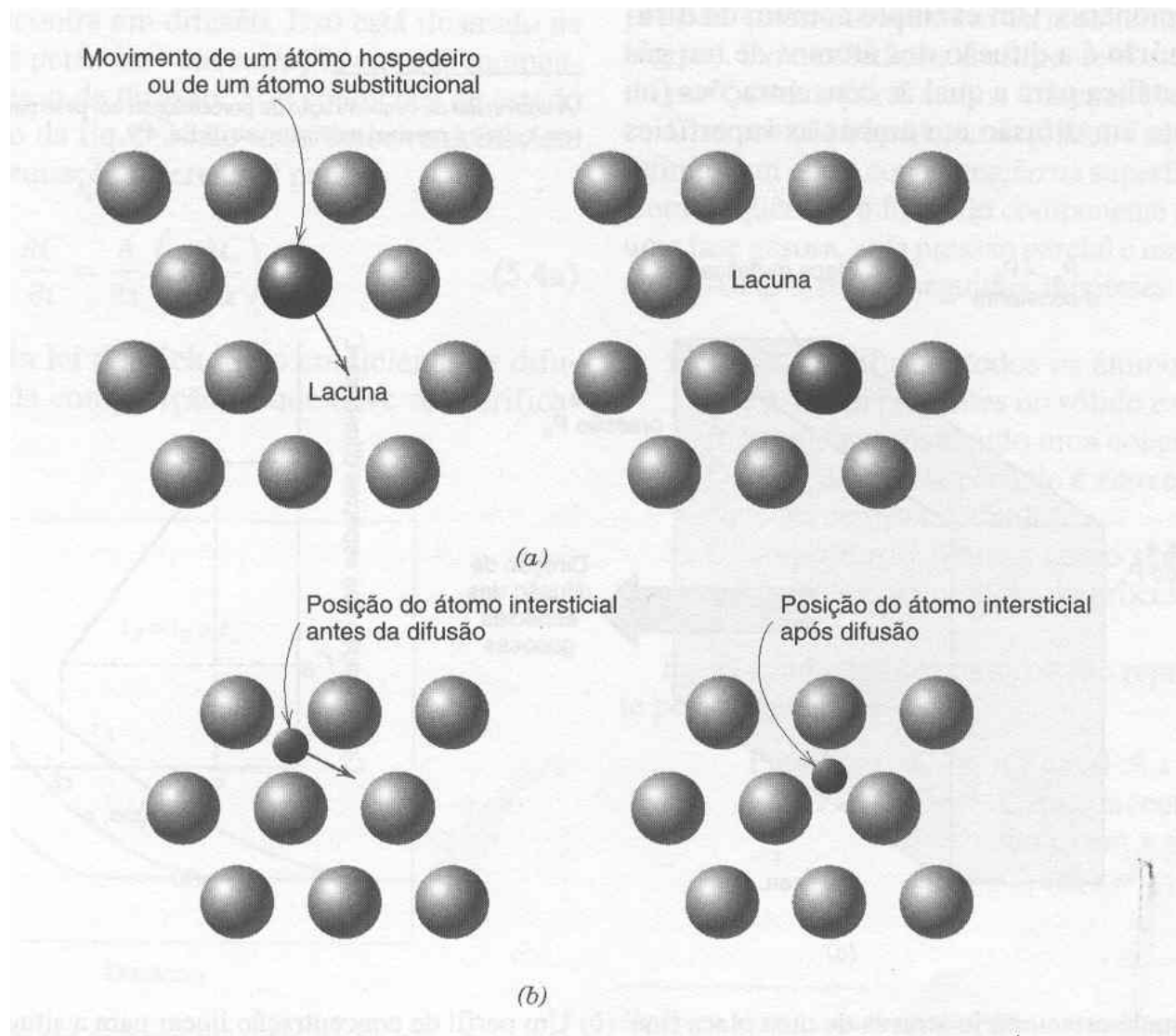


Fig. 4-24. Autodifusão. Neste exemplo, níquel radiativo (Ni59) foi depositado sobre uma superfície de níquel não radiativo. (a) Tempo  $t = t_0$  (b) Gradiente de difusão,  $t_0 < t < t_\infty$ . (c) Homogenizado,  $t = t_\infty$ .



**Fig. 5.3** Representações esquemáticas da (a) difusão por lacuna e (b) difusão intersticial.

## DIFUSIVIDADE (1ª LEI DE FICK)

- Quando existe um gradiente de concentração, o fluxo  $J$  de átomos, expresso em átomos/m<sup>2</sup>s, é proporcional ao gradiente de concentração  $C$  de um elemento seguindo a 1ª Lei de Fick

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6.9)$$

A constante  $D$  é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade.

O sinal negativo indica que o fluxo se dá na direção decrescente do gradiente.

- O coeficiente de difusão varia com a natureza dos átomos solutos, com o tipo de estrutura cristalina e com a temperatura.

Tabela 4-7.1

Coeficientes de difusão \*

| Soluto      | Solvente<br>(Estrutura matriz) | Coeficientes de difusão, m <sup>2</sup> /s |                                 |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
|             |                                | 500°C<br>(930°F)                           | 1000°C<br>(1830°F)              |
| 1. Carbono  | ferro CFC                      | $(5 \times 10^{-15})^{\dagger}$            | $3 \times 10^{-11}$             |
| 2. Carbono  | ferro CCC                      | $10^{-12}$                                 | $(2 \times 10^{-9})$            |
| 3. Ferro    | ferro CFC                      | $(2 \times 10^{-23})$                      | $2 \times 10^{-16}$             |
| 4. Ferro    | ferro CCC                      | $10^{-20}$                                 | $(3 \times 10^{-14})$           |
| 5. Níquel   | ferro CFC                      | $10^{-23}$                                 | $2 \times 10^{-16}$             |
| 6. Manganês | ferro CFC                      | $(3 \times 10^{-24})$                      | $10^{-16}$                      |
| 7. Zinco    | Cobre                          | $4 \times 10^{-18}$                        | $5 \times 10^{-13}$             |
| 8. Cobre    | Alumínio                       | $4 \times 10^{-14}$                        | $10^{-10} \text{ M}^{\ddagger}$ |
| 9. Cobre    | Cobre                          | $10^{-18}$                                 | $2 \times 10^{-13}$             |
| 10. Prata   | Prata (cristal)                | $10^{-17}$                                 | $10^{-12} \text{ M}$            |
| 11. Prata   | Prata (contorno de grão)       | $10^{-11}$                                 | —                               |
| 12. Carbono | Titânio HC                     | $3 \times 10^{-16}$                        | $(2 \times 10^{-11})$           |

\* Calculados a partir dos dados da Tabela 4-7.2.

<sup>†</sup> Parênteses indicam fases metaestáveis.<sup>‡</sup> M – Calculado, embora a temperatura seja superior à de fusão.

## COMENTÁRIOS

- D aumenta quando T aumenta porque os átomos têm maior energia térmica e maior ativação térmica.
- O carbono tem difusividade no Fe maior que o Ni devido ao menor tamanho dos átomos de carbono.
- O Cu se difunde mais facilmente no Al do que no próprio Cu devido às mais fortes ligações no cristal Cu-Cu do que no cristal Al-Al.
- A difusão é maior em sistemas com menor empacotamento. Ex. difusão no ferro CCC é mais fácil do que no ferro CFC.
- A difusão acontece com mais facilidade pelos contornos de grãos e outras imperfeições cristalinas.

## COEFICIENTES DE DIFUSÃO

- A expressão comumente utilizada para o Coeficiente de Difusão D é talvez o mais conhecido exemplo de equação de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E/kT} = D_0 e^{-Q/RT} \quad (6.10)$$

onde E é a energia de ativação para os movimentos atômicos da difusão, Q é a energia de ativação por mol de átomos,  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}/(\text{átomo.K})$  é a constante de Boltzmann,  $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K}) = 1,987 \text{ cal}/(\text{mol.K})$  é a constante universal dos gases e  $D_0$  é uma constante independente da temperatura.

- Os coeficientes de difusão  $D_0$ , Q e E são tabelados para inúmeros sistemas soluto-solvente, como veremos a seguir.

Tabela 4-7.2

Constantes para o cálculo do coeficiente de difusão\* ( $\ln D = \ln D_0 - Q/RT = \ln D_0 - E/kT$ )†

| Soluto      | Solvente<br>(Estrutura matriz) | $D_0$ ,<br>$\text{m}^2/\text{s}$ | $Q$ ,<br>$\text{cal/mol}$ | $E$ ,<br>$\text{J/átomo}$ |
|-------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1. Carbono  | ferro CFC                      | $0,2 \times 10^{-4}$             | 34.000                    | $0,236 \times 10^{-18}$   |
| 2. Carbono  | ferro CCC                      | $2,2 \times 10^{-4}$             | $29.300^\ddagger$         | $0,204 \times 10^{-18}$   |
| 3. Ferro    | ferro CFC                      | $0,22 \times 10^{-4}$            | 64.000                    | $0,445 \times 10^{-18}$   |
| 4. Ferro    | ferro CCC                      | $2,0 \times 10^{-4}$             | 57.500                    | $0,400 \times 10^{-18}$   |
| 5. Níquel   | ferro CFC                      | $0,77 \times 10^{-4}$            | 67.000                    | $0,465 \times 10^{-18}$   |
| 6. Manganês | ferro CFC                      | $0,35 \times 10^{-4}$            | 67.500                    | $0,469 \times 10^{-18}$   |
| 7. Zinco    | Cobre                          | $0,34 \times 10^{-4}$            | 45.600                    | $0,317 \times 10^{-18}$   |
| 8. Cobre    | Alumínio                       | $0,15 \times 10^{-4}$            | 30.200                    | $0,210 \times 10^{-18}$   |
| 9. Cobre    | Cobre                          | $0,2 \times 10^{-4}$             | 47.100                    | $0,327 \times 10^{-18}$   |
| 10. Prata   | Prata (cristal)                | $0,4 \times 10^{-4}$             | 44.100                    | $0,306 \times 10^{-18}$   |
| 11. Prata   | Prata (contorno de grão)       | $0,14 \times 10^{-4}$            | 21.500                    | $0,149 \times 10^{-18}$   |
| 12. Carbono | Titânio HC                     | $5,1 \times 10^{-4}$             | 43.500                    | $0,302 \times 10^{-18}$   |

\* Veja J. Askill, *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, New York: Plenum (1970), para uma listagem mais completa de dados de difusão.

†  $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ ;  $k = 13,8 \times 10^{-24} \text{ J/átomo} \cdot \text{K}$ .

‡ Menor, abaixo de  $400^\circ\text{C}$ .

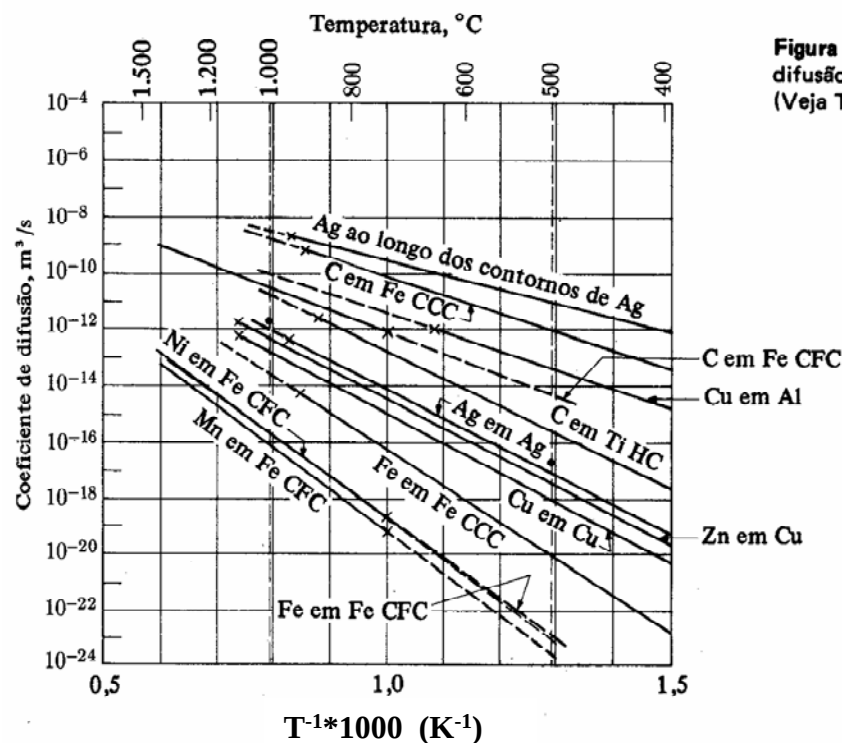
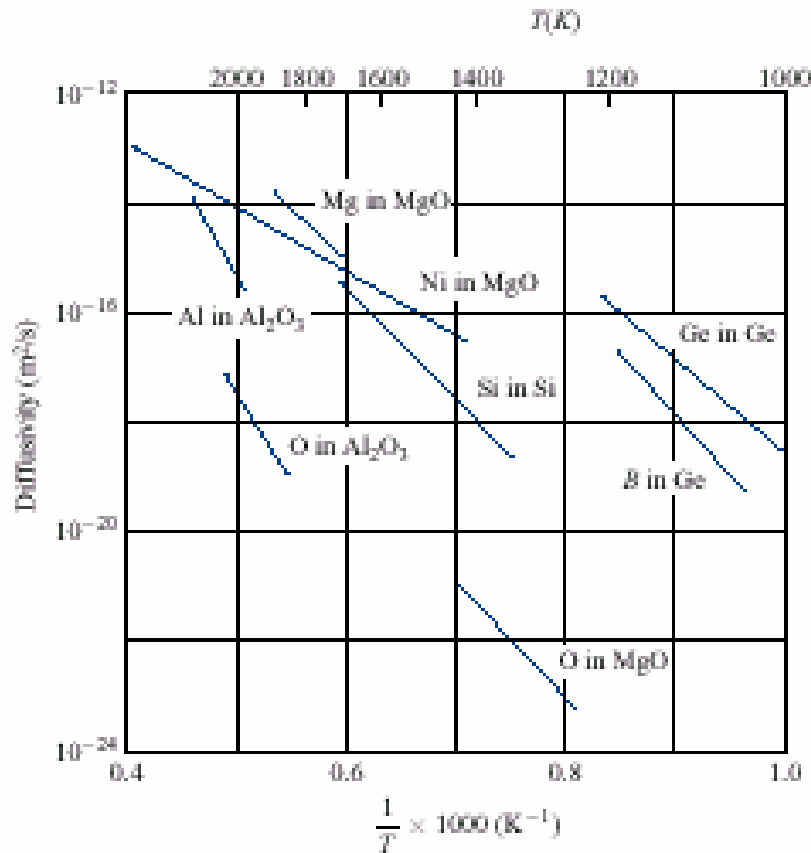
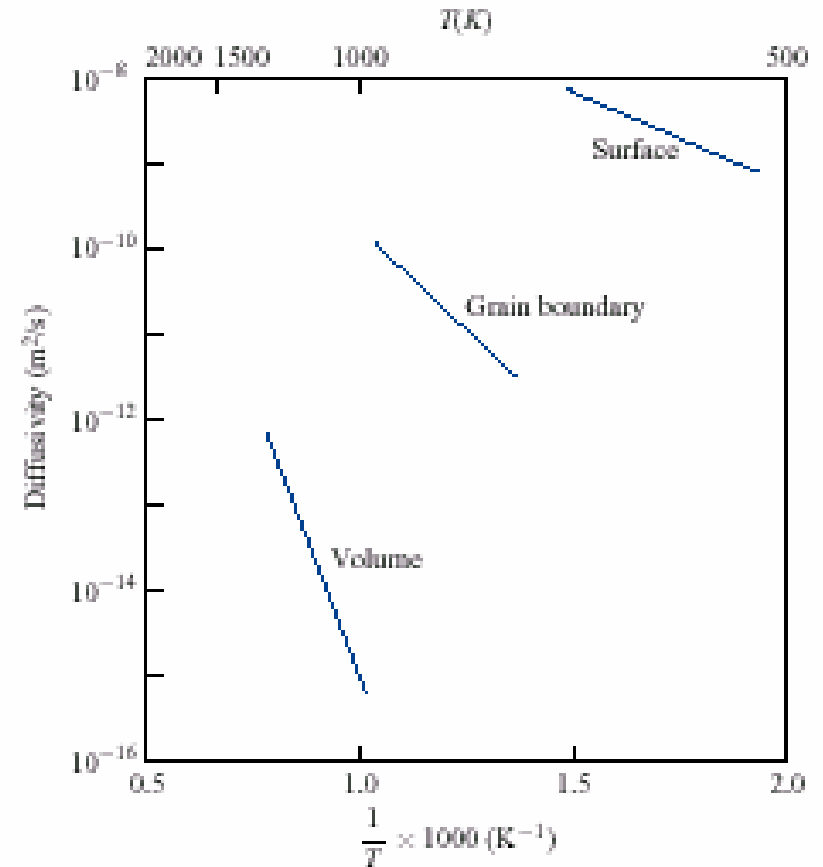


Figura 4-7.3 Coeficientes de difusão "versus" temperatura. (Veja Tabelas 4-7.1 e 4-7.2.)

# DIFUSIVIDADE PARA SISTEMAS NÃO-METÁLICOS



# AUTODIFUSÃO EM DEFEITOS ESTRUTURAIS





## SEGUNDA LEI DE FICK

- A Figura 4-24 mostrou que o gradiente de concentração em um determinado ponto ao longo do passo de difusão muda com o tempo t.
- Esta condição dinâmica é representada pela 2ª Lei de Fick

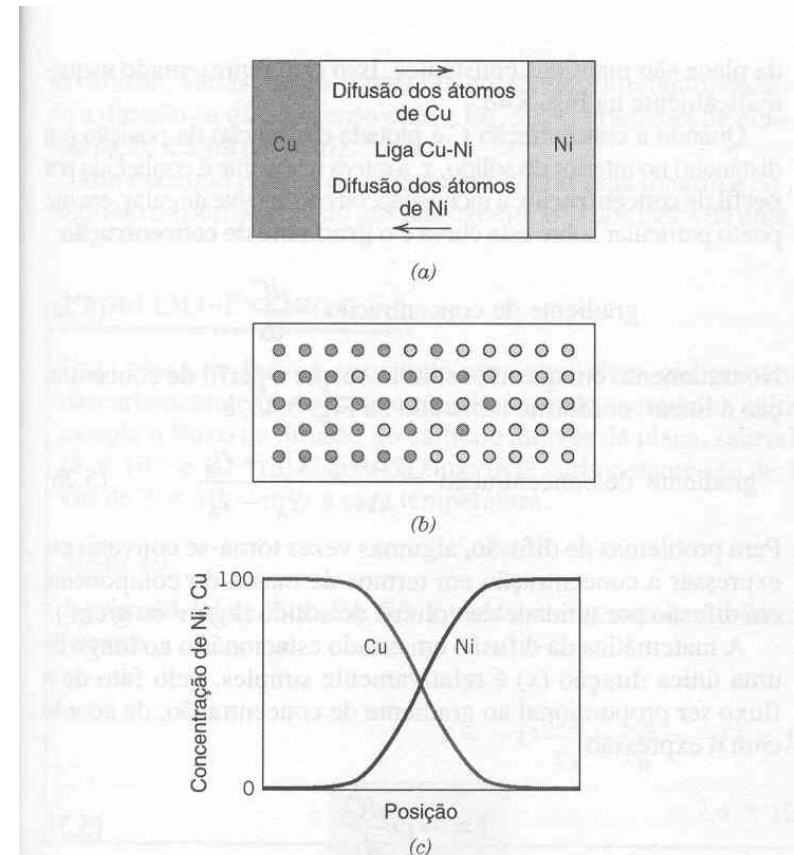
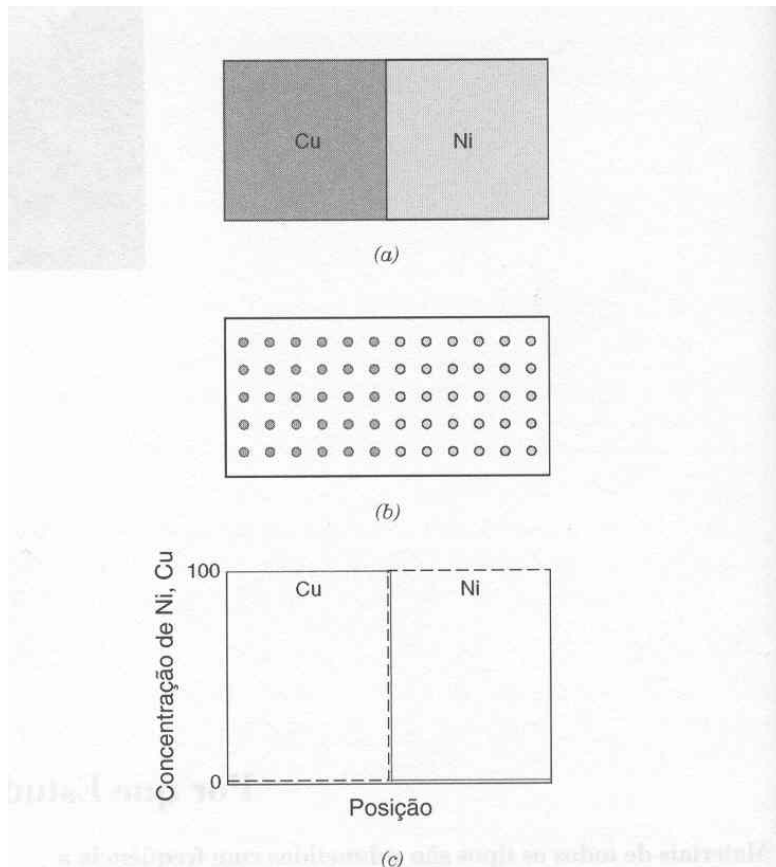
$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C_x}{\partial x} \right) \quad (6.11)$$

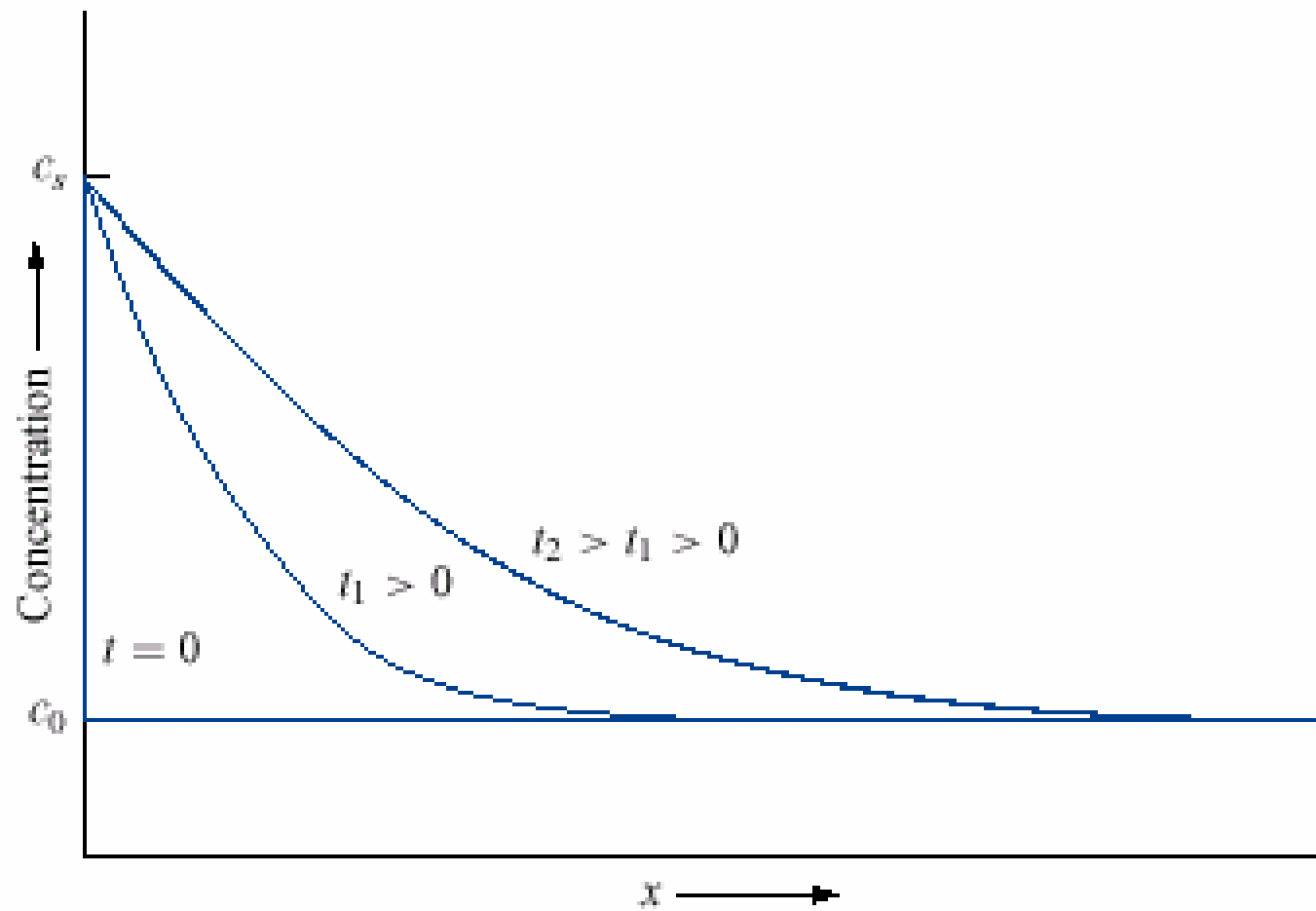
onde  $C_x$  é a concentração na distância x dentro do material.

- Para muitos problemas práticos, D é independente da concentração e da distância x, levando à expressão

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} \quad (6.12)$$

- As Figuras abaixo mostram uma aplicação comum da Equação 6.12: a difusão de material em um sólido semi-infinito enquanto as concentrações nas superfícies  $C_s$  permanecem constantes.



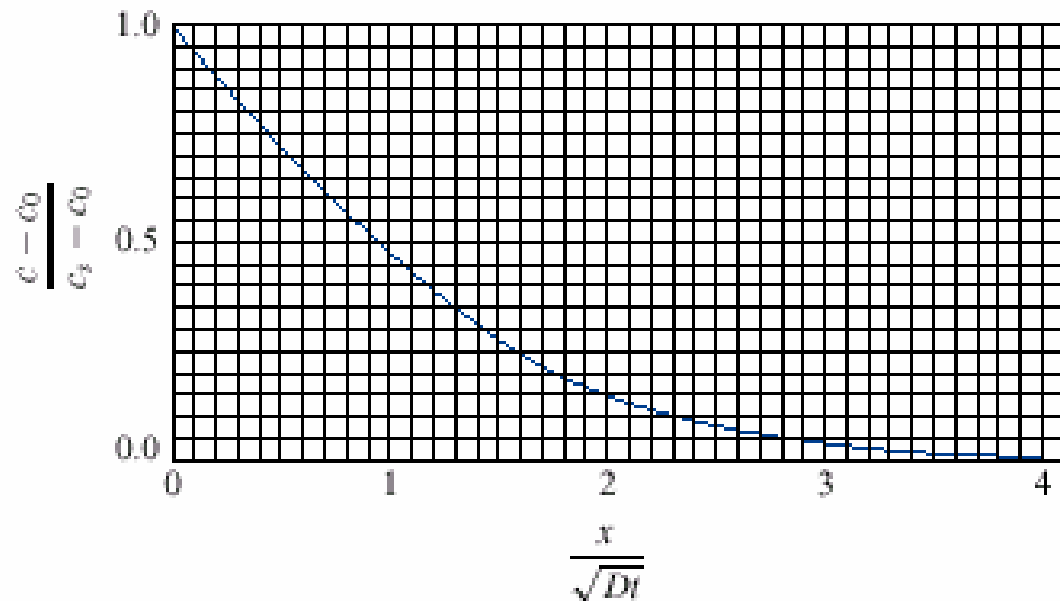


- A solução da equação diferencial dada pela 2ª Lei de Fick com as condições de contorno acima resulta em

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6.13)$$

onde  $C_s$  é a concentração na superfície,  $C_0$  é a concentração inicial no interior do material,  $C_x$  é a concentração na distância  $x$  dentro do material e  $\operatorname{erf}$  é a função erro Gaussiana (tabela nas próximas páginas).

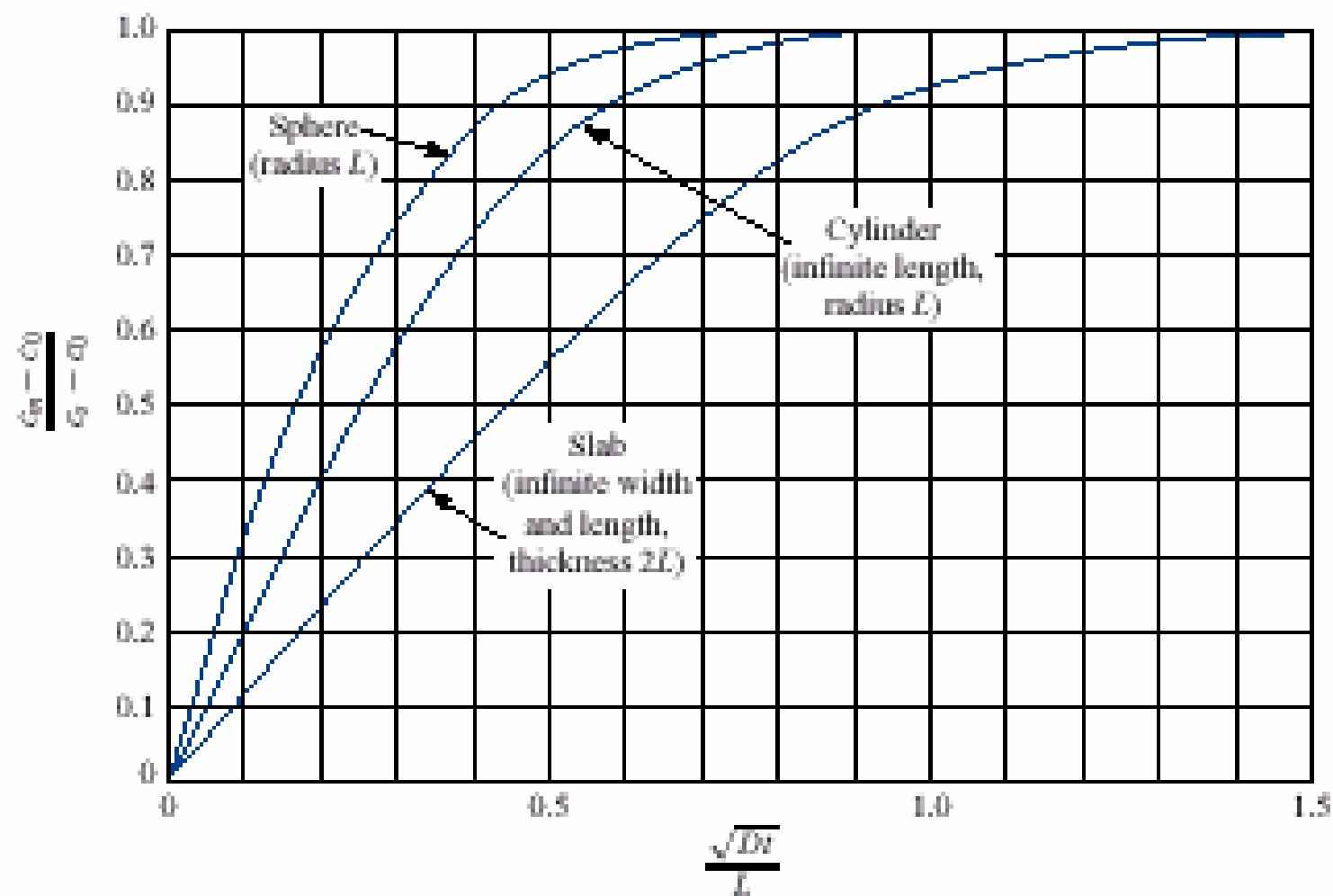
- Os resultados de difusão em função do tempo poderiam ser resumidos pela figura ao lado.



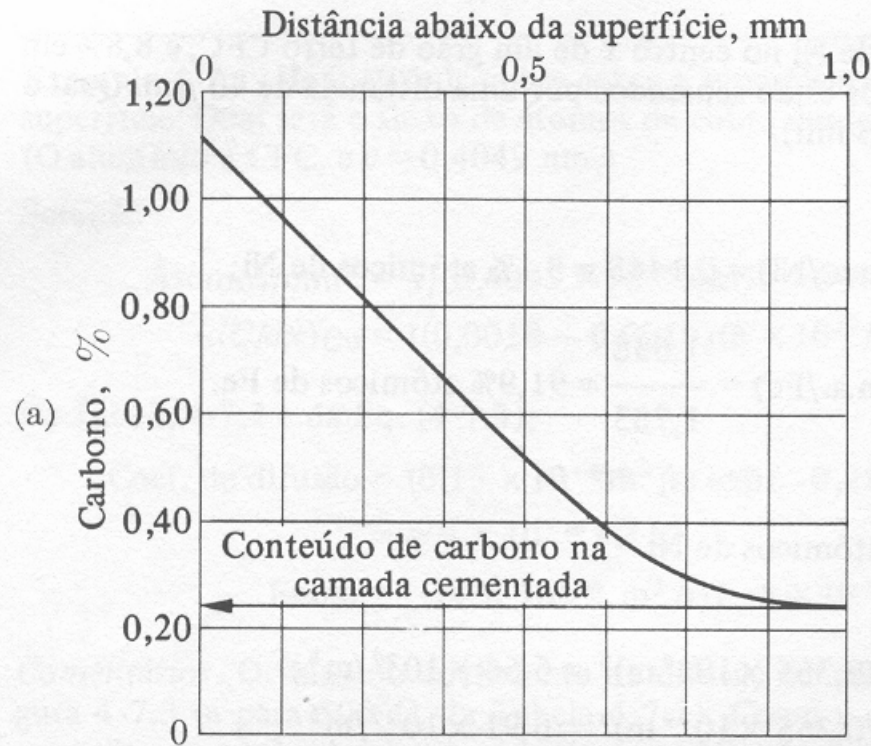
**TABLE 4.1** THE ERROR  
FUNCTION

| $x$  | $\operatorname{erf}(x)$ | $x$  | $\operatorname{erf}(x)$ |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| 0.00 | 0.0000                  | 0.70 | 0.6778                  |
| 0.01 | 0.0113                  | 0.75 | 0.7112                  |
| 0.02 | 0.0226                  | 0.80 | 0.7421                  |
| 0.03 | 0.0338                  | 0.85 | 0.7707                  |
| 0.04 | 0.0451                  | 0.90 | 0.7969                  |
| 0.05 | 0.0564                  | 0.95 | 0.8209                  |
| 0.10 | 0.1125                  | 1.00 | 0.8427                  |
| 0.15 | 0.1680                  | 1.10 | 0.8802                  |
| 0.20 | 0.2227                  | 1.20 | 0.9103                  |
| 0.25 | 0.2763                  | 1.30 | 0.9340                  |
| 0.30 | 0.3286                  | 1.40 | 0.9523                  |
| 0.35 | 0.3794                  | 1.50 | 0.9661                  |
| 0.40 | 0.4284                  | 1.60 | 0.9763                  |
| 0.45 | 0.4755                  | 1.70 | 0.9838                  |
| 0.50 | 0.5205                  | 1.80 | 0.9891                  |
| 0.55 | 0.5633                  | 1.90 | 0.9928                  |
| 0.60 | 0.6039                  | 2.00 | 0.9953                  |
| 0.65 | 0.6420                  |      |                         |

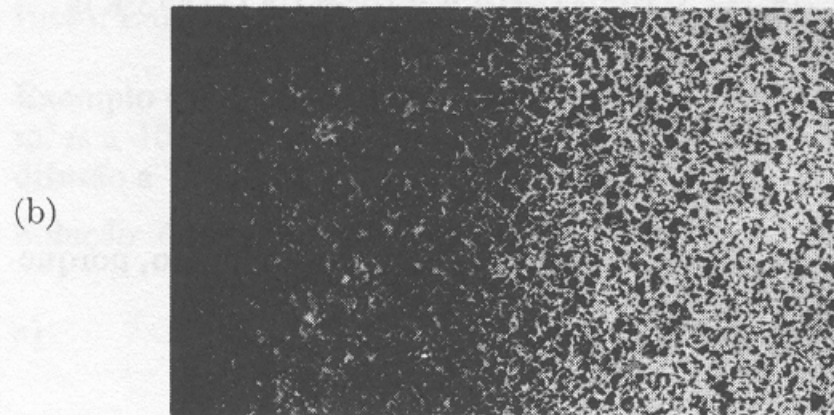
SOURCE: *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz and I. A. Stegun, eds., National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 55, Washington, D.C., 1972.



# CEMENTAÇÃO



**Figura 4-8.1** Aço cementado (a superfície da barra está à esquerda). Barra de aço ( $\phi 25$  mm) com 0,24% de carbono inicial. Foi aquecida a  $870^{\circ}\text{C}$  ( $1600^{\circ}\text{F}$ ) na presença de carbono em excesso para difundi-lo a partir da superfície. (As áreas ricas em carbono foram escurecidas com o ataque químico.) (F. Harris, Buick Motor Div., General Motors Corporation.)



# **EXERCÍCIOS 4 e 5**



