1ª
EDIÇÃO

DIFUSÃO EM METAIS

Fundamentos Teóricos e
Práticos

Roberto Paulo Barbosa Ramos
Emiliane Advincula Malheiros

Editora Poisson

Roberto Paulo Barbosa Ramos-IFPA
Emiliane Advincula Malheiros-IFPA

DIFUSÃO EM METAIS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS

Belo Horizonte
Poisson
2021

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais

Ms. Davilson Eduardo Andrade

Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas

Msc. Fabiane dos Santos

Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia

Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC

Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy

Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57

Difusão em Metais: Fundamentos Teóricos e Práticos; Roberto Paulo Barbosa Ramos,
Emiliane Advincula Malheiros – Belo Horizonte - MG: Poisson, 2021

Formato: PDF

ISBN: 978-65-5866-133-7

DOI: 10.36229/978-65-5866-133-7

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

1. Engenharia 2. Metais I. RAMOS, Roberto Paulo Barbosa II. MALHEIROS,
Emiliane Advincula. III. Título

CDD-620

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.

Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

Autores

ROBERTO PAULO BARBOSA RAMOS

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Estadual do Maranhão-UEMA (1997), especialização em estradas pela FEAMIG(2012), Especialização em Docência para Educação Profissional, Técnica e Tecnológica-IFPA(2018), Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares pela Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG (2000) e Doutorado em Engenharia de Materiais REDEMAT-UFOP(2014). Atualmente é professor do ensino técnico e tecnológico do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará. Tem experiência na área de Engenharia Ambiental, Rodoviária, Nuclear e Materiais, além de experiência em modelagem computacional, física, planejamento energético e geodésia. Ao longo de sua carreira profissional foi coordenador de pesquisa e de curso, além de diretor de pesquisa substituto. Atualmente atua na área de inovação e na possibilidade de implantação de empresas de base tecnológica nos institutos.

EMILIANE ADVINCULA MALHEIROS

Possui graduação em Engenharia Elétrica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais-CEFET-MG (1999), Especialização em Docência para Educação Profissional, Técnica e Tecnológica IFPA(2018) Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares pela Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG (2002) e Doutorado em Engenharia de Materiais-REDEMAT-UFOP-2014. Atualmente é professora de ensino Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará(IFPA). Atuo nas áreas de Engenharia de Materiais, Engenharia Ambiental, Engenharia Nuclear, Engenharia Elétrica e Planejamento Energético. Ao longo de sua carreira profissional fui coordenadora de inovação. Atualmente atua na área inovação.

Prefácio

A idéia de escrever este livro nasceu da necessidade de se ter uma obra em português que englobasse grande parte da matéria referente a difusão em metais, e assim auxiliar o ensino de difusão a nível técnico, graduação e pós-graduação nas universidades e instituto de tecnologia e desta forma auxiliar os laboratórios de pesquisa no que se refere a difusão em metais.

Procurou-se relatar de maneira simples como se realizam os experimentos de difusão em metais para se obter os melhores resultados a partir de técnicas adequadas de acordo com a finalidade da pesquisa, além de mostrar as vantagens e limitações das técnicas apresentadas.

A interpretação das propriedades física da difusão constitui conhecimento fundamental na área de materiais, pois é responsável pelo controle de numerosos processos tais como: sinterização, fluência, condutividade iônica, transformações de fases, corrosão de metais por oxidação a alta temperatura, etc. o estudo da difusão apresenta também interesse científico, pois, permite a caracterização dos defeitos pontuais da estrutura da matéria.

Devido a sofisticação das técnicas foi apresentado de maneira sucinta os princípios físicos mais importante relacionados a difusão e também apresentou-se as técnicas radioativas e não radioativas destacando a técnica de espectrometria de massa íons secundários(SIMS) que constitui uma das técnica direta mais avançadas para cálculo do coeficiente de difusão.

Assim o objetivo deste trabalho é divulgar a importância de estudos na área de difusão para o entendimento do comportamento de materiais e principalmente em metais, devido ao processo de corrosão ser um problema mundial. Agradecemos em especial ao Professor Doutor Antônio Claret Soares Sabioni pelos ensinamentos e apoio nas pesquisas de difusão realizadas em seu laboratório na UFOP durante o doutorado.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO - NOÇÕES PRELIMINARES.....	07
CAPÍTULO 2 - TIPOS DE CINÉTICA DE DIFUSÃO INTERGRANULAR.....	39
CAPÍTULO 3 - DIFUSÃO EM CONTORNOS DE GRÃOS.....	80
CAPÍTULO 4 - CINÉTICA DE OXIDAÇÃO	81
CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES DOS FILMES DE OXIDOS	86
CAPÍTULO 6 - DEFEITOS PONTUAIS E DIFUSÃO NO Cr₂O₃	89
CAPÍTULO 7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	92
CAPÍTULO 8 - ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS- SIMS.....	101
CAPÍTULO 9 - MEDIDA DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO A PARTIR DE CURVAS CONCENTRAÇÃO – DISTÂNCIA	118
CAPÍTULO 10 - DETERMINAÇÃO DE PERFIS DE DIFUSÃO	129
CAPÍTULO 11 - ALGUNS EXEMPLOS DE DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO	142
REFERÊNCIAS	147

CAPÍTULO

01

Introdução - Noções preliminares

1.1-TEORIA DA DIFUSÃO

A difusão é um dos processos mais importantes de transferência de massa em metais. A teoria da difusão para corpos sólidos estão baseadas nas idéias fundamentais da cinética física e termodinâmica desequilibrada e esta estreitamente vinculada ao estudo de defeito em cristais e sua estrutura e é uma parte importante da física do estado sólido.

Pode-se afirmar que a frase “a velocidade do processo é controlada pela difusão” é repetida por especialista em metalografia e físico-químicos e área afins.

O conhecimento das leis dos processos de difusão permite aos especialistas em ciência de materiais aumentar consideravelmente a eficiência na busca de novos materiais e uma nova ótica para sua elaboração.

1.2-LEIS DE FICK

A compreensão de numerosos fenômenos físico-químicos, tais como, sinterização, corrosão, fluência, etc, está diretamente relacionada à interpretação dos valores obtidos para uma variável física contida nessa teoria, denominada de coeficiente de difusão.

Difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada, de uma região do sistema para outra, como resultado de movimentos atômicos ou moleculares ao acaso, a difusão de átomos é necessária para que ocorram mudanças na microestrutura como densificação durante o processo de sinterização, deformação por fluência à altas temperaturas, crescimento de grão e a formação de produtos por reações de estado sólido.

Nos sólidos cristalinos, a difusão ocorre quando íons ou átomos migram através dos defeitos presentes na rede.

a) Primeira lei de Fick

A primeira lei de Fick foi inspirada nas leis de Ohm e Fourier, isto é, eletricidade e calor. A lei de Ohm estabelece que a densidade de corrente é proporcional ao gradiente de potencial elétrico, ou seja, $J = -\sigma \cdot dv/dx$, onde σ é a condutividade elétrica e dv/dx é o gradiente de potencial elétrico.

A lei de Fourier mostra que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja, $J = -k \cdot dT/dx$, onde k é a condutividade térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura.

A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo de íons, ou a quantidade de material que se difunde, por segundo, na direção normal a um plano, de área unitária, em uma amostra, é proporcional ao gradiente de concentração.

Figura 1-Ilustração da primeira Lei Fick

A primeira lei de Fick é descrita pela expressão:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

O parâmetro D é denominado de difusividade ou coeficiente de difusão e é

expresso em cm^2/s ou m^2/s ; J representa o fluxo de íons, ou seja, o número de íons que atravessa um plano de área unitária por unidade de tempo (J : átomo/ $\text{cm}^2.\text{s}$); C é a concentração do material que se difunde através do plano e $(\partial C/\partial x)$ é o gradiente de concentração na direção normal ao plano e é expresso em átomos ou íons, por cm^4 ou m^4 .

O sinal negativo na equação (1.0) indica que o fluxo de íons ocorre da região de concentração mais alta para aquela de concentração mais baixa.

A primeira lei de Fick aplica-se a sistemas estacionários, ou seja, ela é aplicada quando não ocorre variação da concentração com o tempo.

Todavia, experiências desse tipo são limitadas e aquelas que apresentam maior interesse ocorrem em estado não-estacionário mediante o uso da equação referente à segunda lei de Fick.

b) Segunda lei de Fick

Em estudos de autodifusão e heterodifusão no estado não-estacionário, em uma dimensão, a evolução da concentração do traçador, em função da posição e do tempo, pode ser prevista pela equação da difusão da segunda lei de Fick.

Considere uma barra de área de seção transversal unitária com eixo x ao longo do seu centro. Um elemento de espessura dx ao longo do eixo x dessa barra possui fluxo J_1 em uma de suas extremidades e fluxo J_2 na outra, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2- Obtenção da 2ª Lei de Fick.

O fluxo de íons através do primeiro plano da barra é dado por:

$$J_1 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

e o fluxo através do segundo plano é:

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \quad (3)$$

Por subtração das equações (2) e (3), tem-se:

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

Como a diferença de fluxo, $(\partial J / \partial x)$, corresponde à variação de concentração no interior do volume delimitado pelos planos que cortam a barra, $-\frac{\partial C}{\partial t}$, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

A equação (4.0) é conhecida como Segunda lei de Fick, e estabelece que a taxa de variação da concentração com o tempo, é igual ao gradiente do fluxo.

Se o coeficiente D é independente da concentração, a equação (4) da Segunda lei de Fick torna-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Como C é função de x e t, a forma usual para a equação (5.0) é:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

Na equação (6.0), C (x, t) é a concentração do traçador a uma distância x da superfície, t é o tempo de tratamento térmico de difusão e D é o coeficiente de difusão ou difusividade do traçador.

A solução da equação (6.0), C (x, t), corresponde ao perfil de difusão teórico, e sua

representação analítica depende da distribuição inicial do traçador (condições iniciais) e da distribuição do traçador nos contornos da amostra (condições de contorno) durante o tratamento térmico de difusão, ou seja, a solução depende das condições experimentais.

A determinação do coeficiente de difusão (D), nos métodos diretos, consiste no ajustamento de uma solução adequada da equação (6), $C(x, t)$, ao perfil de difusão experimental, sendo D um dos parâmetros ajustáveis.

1.3-SOLUÇÃO DA 2ª LEI DE FICK PARA DIFUSÃO EM UM MEIO SEMI-INFINITO COM CONCENTRAÇÃO SUPERFICIAL CONSTANTE

Esse tipo de difusão, e de grande interesse, ocorre quando a cinética de incorporação do traçador à superfície da amostra é rápida, de modo que pode-se considerar como válida a seguinte condição de contorno: $C(0, t) = C_s$, para $t > 0$. Essa condição mostra que a concentração do traçador na superfície da amostra, $C(0, t)$, é igual à concentração do traçador na atmosfera, em qualquer instante $t > 0$. Para esse tipo de experiência, deve ser observada também a condição inicial: $C(x, 0) = C_o$, para $t = 0$. Essa condição mostra que, antes do início da difusão, já existe na amostra uma concentração C_o do traçador, que corresponde à sua abundância natural.

A solução da equação de difusão, nesse caso, é dada por Philibert:

$$\frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7)$$

Onde C é a concentração do traçador à profundidade x , t é o tempo de tratamento térmico de difusão, C_s é a concentração superficial do traçador, C_o é a sua abundância natural, D é o coeficiente de difusão e erf é a função erro de Gauss.

Considerando que o argumento da função erro é proporcional a x , temos:

$$\text{Argerf}\left(\frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o}\right) = \alpha x \quad (8)$$

A representação gráfica da equação (8) é uma reta de coeficiente angular $\alpha = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$, que permite a determinação do coeficiente de difusão através da expressão:

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t} \quad (9)$$

Solução da equação da difusão para um sólido semi-infinito:

As condições de contorno são ilustrada na figura 3 e 4 abaixo:

$c = 0$ para $x < 0, t = 0$

Figura 3-condição de contorno A

$c = c_B$ para $x < 0, t = 0$

$$c_i(x, t) = \frac{c_B \Delta \alpha_i}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{(x - \alpha_i)^2}{4Dt}\right)$$

Para n fatias:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_B \Delta \alpha_i}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{(x - \alpha_i)^2}{4Dt}\right)$$

$$c(x, t) = \frac{c_B}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \sum \Delta \alpha_i \exp\left(-\frac{(x - \alpha_i)^2}{4Dt}\right) d\alpha$$

Fazendo: $\eta = \frac{(x - \alpha)}{2\sqrt{Dt}}$, vem:

$$d\eta = -\frac{d\alpha}{2\sqrt{Dt}} \rightarrow d\alpha = 2\sqrt{Dt}d\eta$$

$$c(x, t) = -\frac{c_B}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \exp(-\eta)^2 d\eta$$

$$\eta = \frac{(x - \alpha)}{2\sqrt{Dt}} \quad \alpha \rightarrow 0, \eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \alpha \rightarrow \infty, \eta = -\infty$$

$$c(x, t) = -\frac{c_B}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta)^2 d\eta$$

$$c(x, t) = -\frac{c_B}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta)^2 d\eta$$

$$c(x, t) = -\frac{c_B}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-\infty}^0 \exp(-\eta)^2 d\eta + \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta)^2 d\eta \right]$$

$$c(x, t) = -\frac{c_B}{\sqrt{\pi}} \left[-\int_0^{-\infty} \exp(-\eta)^2 d\eta + \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta)^2 d\eta \right]$$

Sendo a função igual a $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$:

$$c(x, t) = \frac{c_B}{2} \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-\infty} \exp(-\eta)^2 d\eta + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta)^2 d\eta \right]$$

$$c(x, t) = \frac{c_B}{2} \left[-\operatorname{erf}(-\infty) + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (10)$$

$$c(x, t) = \frac{c_B}{2} \left[\operatorname{erf}(\infty) + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = \frac{c_0}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (11)$$

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z); \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad (12)$$

$$c(x, t) = \frac{c_B}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (13)$$

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) \quad (14)$$

A solução de um filme fino aplicado quando a difusividade é constante é dada por $c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ é também chamada de solução Grube-Jedele.

A difusão a concentração superficial constante: aplica-se as seguintes condições de contorno para $x = 0$ é mantida a concentração igual $C_s = \frac{c_0}{2}$ no meio do plano a concentração é mantida constante no meio do plano da difusão, isto é, explicado pela solução da equação da difusão para um meio semi-infinito médio onde fixa-se a concentração C_s dada pela equação:

$$c(x, t) = C_s \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (15)$$

Uma forma de distribuição da concentração é dada pela figura 3, para um problema de difusão de um filme fino dada pela equação acima.

Figura 3- Solução gaussiana da equação da difusão para um meio semi-infinito.

A quantidade de material que se difunde dentro do sólido por unidade de área é:

$$M(t) = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (16)$$

A equação (15) é ilustrada na figura 4. O comportamento desta solução revela várias características gerais dos problemas de difusão para um meio infinito ou semi-infinito, onde a concentração inicial é constante para todos os tempos: o campo de concentração $C(x,t)$ nestes caso podem ser expressos em função de uma só variável $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, que é combinação linear de espaço tempo para um campo de variáveis. A quantidade z é algumas vezes chamada de variável de semelhança que envolve característica temporal e espacial do campo de concentração. Esta solução é aplicada em diversas soluções de problemas de difusão em diversas situações. As aplicações da solução de um filme fino semi-infinito de concentração constante é aplicado em casos como carburização e nitridação de metais, onde a difusão para dentro de C ou N ocorre da atmosfera, que mantêm a concentração constante na superfície. Outros exemplos concerne a difusão de átomos estranhos para dentro do metal, que tem limitado a solubilidade de C_s na matriz.

A função de probabilidade integral foi introduzida por Gauss e é definida por:

$$\phi(a) \equiv \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a \exp\left(-\frac{\eta^2}{2}\right) d\eta \quad (17)$$

A função erro e probabilidade integral relatada pela relação:

$$\text{erf}(z) = \phi(\sqrt{2}z) \quad (18)$$

Figura 4-Solução da equação da difusão para concentração superficial constante C_s e para vários valores de comprimento de difusão $2\sqrt{2Dt}$

1.4-A SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DIFUSÃO PARA UM FILME ESPESSO

Um filme espesso é definido quando um traçador não consegue ultrapassar a espessura do mesmo no processo de difusão através do filme.

Para resolver o problema para um filme espesso pela solução da equação de difusão pode-se estudar a difusão da substância inicialmente confinado na região de $(-h < x < h)$, como mostra a figura 5, onde por integração dos limites de $x-h$ a $x+h$ em vez de x a ∞ , tem-se a seguinte solução:

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left\{ \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \quad \left(C = \frac{1}{2} C_0 \right) \quad (19)$$

Figura 5-difusão na barra a profundidade $2h$ para vários valores de $\frac{\sqrt{Dt}}{h}$

1.5-DIFUSÃO A PARTIR DE UM FILME FINO EM UM MEIO SEMI-INFINITO

A priori, o filme é considerado fino quando a profundidade alcançada pelo traçador no interior da amostra for maior que a espessura desse filme depositado sobre a mesma e, o termo semi-infinito significa que o traçador se difundirá preferencialmente em uma única direção através da amostra.

Condições de contorno:

Normalmente, coloca-se duas amostras com as superfícies em contato, contendo filme fino, formando um sanduíche como mostra a figura 6.

Figura 6-Ilustração esquemática do princípio de difusão de traçadores radioativos(segundo A.G.Guy)

A espécie que se difunde é, inicialmente depositada sob a forma de um filme fino na superfície da amostra, ou seja, toda a substância que se difunde esta concentrada no plano $x=0$, no tempo $t=0$.

Q é a quantidade do traçador por unidade de área depositada sobre a superfície no plano $x=0$, em $t=0$.

A condição inicial será:

$$t = 0, C(x, 0) = Q\delta(x) \quad (20)$$

Onde δ indica a função de Dirac é assim definida:

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0 \text{ e } \forall t, \int_{-\infty}^{+\infty} C dx = Q \quad (21)$$

Para este tipo de difusão que a concentração vai apresentar uma distribuição Gaussiana de uma fonte plana instantânea em filme fino superficial:

Segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (22)$$

Distribuição gaussiana é dada por:

$$C = \frac{A}{t^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (23)$$

A = é uma constante;

Condições de contorno para um filme fino:

É simétrica com relação $x=0$

Tende para “a”, quando $x \rightarrow \pm\infty, t > 0$

$$\{c = 0; t = 0; x > 0\}$$

$$\{c \rightarrow \infty; t = 0; x = 0\}$$

Determine em um cilindro de comprimento infinito a quantidade Q da substância que se difunde ao longo de uma seção transversal de área unitária:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx$$

$$c = \frac{A}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\eta^2 = \frac{x^2}{4Dt} \therefore dx = 2(Dt)^{\frac{1}{2}} d\eta$$

$$Q = \frac{2A(Dt)^{1/2}}{t^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\eta^2) d\eta \text{ sendo } \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\eta^2) d\eta = \pi \right)$$

$$Q = 2A\sqrt{D\pi}$$

$$A = \frac{Q}{2(\pi D)^{1/2}}$$

Deduz-se:

$$C = \frac{Q}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (24)$$

Conclui-se que:

Para um cilindro infinito a solução é dada:

$$C = \frac{Q}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (25)$$

Para determinar a difusão a partir de uma fonte plana infinitamente fina em uma amostra semi-infinita (cilindro semi-infinito), a equação acima é multiplicada por dois, sendo utilizada na forma da equação 26, para a seguinte condição $x = 0$ e $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ dada pela equação abaixo que está representado na figura 4.

$$C = \frac{Q}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (26)$$

Figura 7- Solução gaussiana da equação da difusão para vários valores de comprimento de difusão $2\sqrt{Dt}$.

Essa expressão mostra a quantidade Q de substância que se difunde e ao mesmo tempo permanece constante e igual a quantidade de substância originalmente depositada para um $t=0$ e para o plano $x=0$.

Onde Q é a quantidade de traçador por unidade de área, D é o coeficiente de difusão em volume, $C(x)$ é a concentração a profundidade x e t é o tempo de difusão a figura 8, mostra a típica distribuição sucessivas de três tempos sucessivos.

A equação pode ser representada em forma de uma função de primeiro grau a partir da multiplicação de ambos os membros pelo logaritmo neperiano ($\ln$) que resulta na função como mostra a equação 27 e cujo o coeficiente angular é dado pela equação 28.

$$A = \frac{Q}{2(\pi D)^{1/2}}$$

$$C = A \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\ln C(x, t) = \ln A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (y = a - bx)$$

$$\ln C(x, t) = \ln A + \left(-\frac{1}{4Dt}\right)x^2 \left(b = -\frac{1}{4Dt}\right) = (\text{inclinação da reta}) \quad (27)$$

$$D = -\frac{1}{4bt} \quad (\text{coeficiente de difusão}) \quad (28)$$

O gráfico assemelha-se a uma reta e é dado pela $\ln C$ verso x^2 , que constitui concentração pela profundidade que é linearizada a partir dos pontos experimentais aproximando-se de uma reta.

A figura 8, mostra as curvas concentração verso distância para uma fonte instantânea plana.

Figura 8-Curva concentração versus distância para uma fonte instantânea plana . O número de curvas são os valores de Dt .

A figura 5, representa Solução gaussiana da equação da difusão e suas derivadas.

Figura 5- Solução gaussiana da equação da difusão e suas derivadas .

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

01) Traçar uma curva $c(x,t)$ em função de x com $D=10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$ e $t=20\text{h}$.

1.6-DIFUSÃO EM UM MEIO SEMI-INFINITO COM EVAPORAÇÃO

Quando um problema de difusão a alta temperatura envolve taxa de evaporação rápida comparável com a taxa de difusão é necessário levar em consideração a evaporação para a determinação do coeficiente de difusão. Os pesquisadores propõem uma solução aproximada da equação de difusão para resolver este problema fundamental. A primeira aproximação negligencia a possibilidade de alguma acumulação de material difundido em uma camada fina próximo a superfície, assim pode ser formulado matematicamente como segue.

O coeficiente de difusão D ocorre da fase gasosa para o meio sólido semi-infinito homogêneo. A concentração C_0 sobre a superfície de separação é constante no tempo, portanto a superfície é deslocada a uma velocidade v enquanto permanece paralelo a posição inicial.

É importante determinar a concentração $C(x,t)$ da difusão do material num meio semi-infinito a uma distancia x do contorno inicial de separação e a um determinado tempo arbitrário que obedece a relação $x > vt$.

$C(x,t)$ pode ser determinado pela solução da equação ordinária unidimensional da segunda lei de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (29)$$

A equação acima obedece as seguintes condições de contorno:

Condição inicial para $t=0$, $C(x,0)=0$, para todo $x > 0$

Para o contorno $C(vt,t)=C_0$ para todo tempo t .

Para obter uma solução é necessário trazer algumas transformações simples, isto é, substituir a função $C(x,t)$ procurada para uma nova relação dada por $\mu(x,t)=C(x,t)-C_0$

A figura 6, representa o diagrama do experimento I-fase gasosa; II- amostra fase sólida. O eixo de x em direção da difusão. v é o vetor velocidade de mudança de limite de separação onde "A" é um ponto arbitrário dentro da fase sólida ; x e $x'=x-vt$ são coordenadas relativas para as superfícies $x=0$ e $x'=0$ o qual descreve a posição limite da

amostra no início e em todos os tempos posteriores.

A substituição pode não alterar a equação (29), e a condição de contorno tornar-se:

$$\mu(x, 0) = -C_0 (x > 0) \text{ para } t = 0 \text{ e } \mu(vt, t) = 0 \text{ para } t \geq 0$$

Procedendo a mudança de variável:

$$x' = x - vt \text{ e } t' = t$$

Assim obtêm-se a seguinte equação:

$$D \frac{\partial^2 \mu(x', t)}{\partial x'^2} + v \frac{\partial \mu(x', t)}{\partial x'} = \frac{\partial \mu}{\partial t} \quad (30)$$

$$\text{Para } t = 0 \quad \mu(x', t) = -C_0 (x' > 0) \text{ e para } t \geq 0 \quad \mu(0, t) = 0$$

Deve-se obter uma solução na forma:

$$\mu(x', t) \equiv z(x', t) e^{\alpha x' + \beta t} \quad (31)$$

Onde α e β são arbitrários:

Substituindo (31) em (30), determina-se o coeficiente α e β a partir das funções z e $\frac{\partial z}{\partial x'}$:

Isto é verdadeiro para a seguinte condição:

$$\alpha = -\frac{v}{2D} \quad , \quad \beta = -\frac{v^2}{4D} \quad (32)$$

E para z obtêm-se a partir da equação (28) a solução pelas condições de iniciais e de contorno abaixo:

$$\text{Para } t = 0 \quad z(x', 0) = -C_0 e^{-\alpha x'} \text{ e para qualquer } t \quad z(0, t) = 0 \quad (33)$$

A solução da equação (29) com as condições de contorno (33) obtêm-se:

$$z(x', 0) = \Phi(x') = -C_0 e^{-\alpha x'}$$

$$z(x', t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x'}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \Phi[2\xi\sqrt{vt} + x'] e^{-\xi} d\xi - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x'}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \Phi[2\xi\sqrt{vt} - x'] e^{-\xi} d\xi$$

Integrando a equação acima obtêm-se:

$$C(x', t) \equiv C(x - vt, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{x' + vt}{2\sqrt{Dt}} \right] + C e^{\frac{-x'v}{D}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x' - vt}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (34)$$

Devido a determinação do coeficiente de difusão ser muito complexa a partir da equação acima faz-se uma representação a partir de uma família de curvas padrões, através de uma nova forma mais simplificada com variáveis adimensionais dado pelas equações :

$$z = \frac{x'}{2\sqrt{Dt}}; a = \frac{v}{2} \quad (35)$$

Onde obtêm-se:

$$y(a, z) \equiv \frac{C(a, x)}{C_0} = \frac{1}{2} \{ \operatorname{erfc}(z + a) + e^{-4az} \operatorname{erf}(z - a) \} \quad (36)$$

O coeficiente de difusão D pode ser calculado a partir dos valores do parâmetro “a” a partir da curva padrão escolhida pela equação abaixo.

$$D = \frac{v^2 t}{2a} \quad (37)$$

A partir da solução do problema para determinação da quantidade de D e C₀ para o coeficiente de difusão e concentração inicial da fase gasosa na evaporação do meio sólido fica resolvido.

Figura 6-Representa o diagrama do experimento I-fase gasosa; II- amostra fase sólida. O eixo de x em direção da difusão. v é o vetor velocidade de mudança de limite de separação onde "A" é um ponto arbitrário dentro da fase sólida

1.7-MECANISMOS DA DIFUSÃO

De uma perspectiva atômica, a difusão corresponde à migração de átomos de um sítio para outro da rede cristalina. Alguns dos possíveis mecanismos da difusão de átomos na rede cristalina são:

Mecanismo de troca direta; mecanismo de anel; mecanismo lacunar; mecanismo intersticial (direto); mecanismo intersticial (indireto) e intersticial estendido ou cordão (Figura 7.0).

1.7.1-MECANISMOS DE TROCA DIRETA E DE ANEL

São mecanismos de difusão atômica realizados através do intercâmbio entre os átomos, tais que o primeiro mecanismo realiza-se através da troca direta com o átomo vizinho e o segundo pela rotação de um anel entre três ou mais átomos – Figura 7, (1) e (2).

1.7.2-MECANISMO LACUNAR

Este mecanismo tem origem quando um átomo de um sítio adjacente salta em direção a uma lacuna; conseqüentemente, a lacuna aparecerá no sítio desocupado pelo átomo – Figura 7 (3).

1.7.3-MECANISMO INTERSTICIAL

Diz-se que um átomo se difunde por mecanismo intersticial quando ele passa de um sítio intersticial para outro mais próximo, sem deslocar permanentemente qualquer dos átomos da matriz. Logo este mecanismo é provável somente quando o átomo intersticial é menor que os átomos normais da rede – Figura 7.0, (4).

1.7.4- MECANISMO INTERSTICIAL INDIRETO

Este mecanismo é uma variante do mecanismo intersticial e pode ocorrer quando um átomo de um sítio regular da rede troca sua posição por uma posição intersticial – Figura 7, (5).

1.7.5-MECANISMO INTERSTICIAL ESTENDIDO OU DE CORDÃO

Este mecanismo corresponde ao deslocamento atômico ao longo de uma fila de átomos, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando assim vários átomos de suas posições de equilíbrio – Figura 7, (6).

Os dois principais mecanismos de difusão são lacuna e intersticiais. Esses mecanismos dão origem às duas principais classes de defeitos presentes nos óxidos dos tipos MO, Frenkel e Schottky.

Figura 7-Mecanismo de difusão: (1) Troca Direta; (2) Anel; (3) Lacunar; (4) Intersticial; (5) Intersticial Indireto; (6) Intersticial estendido ou Cordão.

1.8-RELAÇÃO ENTRE DEFEITOS PONTUAIS E DIFUSÃO

Examinando as diferentes soluções para a segunda lei Fick é fácil perceber que a distância do caminho de difusão é pequena comparada ao tamanho a percorrer no sólido, então c_0/c é função de $\frac{x}{\sqrt{dt}}$. O caminho de difusão depende das condições de contorno do meio e do plano de concentração constante que se moverá proporcionalmente a raiz quadrada do tempo de difusão obedecendo a seguinte lei $x(c) \sim t^{1/2}$.

Este resultado não é casual é resultado do movimento aleatório, que é baseado na ausência de correlação com o movimento das partículas que se difundem, isto quer dizer que o movimento de cada partícula independente da outra e cada deslocamento independe do movimento anterior.

Pela primeira vez foi demonstrado que o caminho de difusão é igual ao deslocamento médio quadrático da partícula que se difunde da posição inicial em um tempo t é proporcional a $t^{1/2}$ esta relação foi obtida por Einstein que foi mais tarde

empregada para descrever o movimento Browniano que é o movimento de partículas em suspensão nos líquidos que executam o movimento aleatório. A figura xxx representa as trajetórias de partículas de cerca de $1\mu\text{m}$ de diâmetro que estão em suspensão e estão sendo observadas no microscópio. Os pontos representam posições sucessivas de partículas. O vetor deslocamento $L(t)$

Em um caso unidimensional o deslocamento da partícula obedece a igual probabilidade de deslocar-se δx na direção positiva ou negativa do eixo x . Suponha que o salto tenha magnitude constante e igual $(\delta x_i) = \lambda = \text{constante}$;

O deslocamento da partícula depois de $(n+1)$ saltos esta descrito pela relação:

$$x_{n+1} = x_n \pm \lambda \quad (38)$$

Elevando ambos os membros ao quadrado obtêm-se:

$$x_{n+1}^2 = x_n^2 + \lambda^2 \pm 2x_n \lambda \quad (39)$$

Generalizando a equação para grande quantidade de partículas difundindo no meio tem-se que $\langle 2x_n \Delta \rangle$ é igual a zero o que resulta:

$$\langle x_{n+1}^2 \rangle = \langle x_n^2 \rangle + \lambda^2 \quad (40)$$

Para o deslocamento de uma de partícula em um sólido pode descrever o seu deslocamento depois de n saltos como $(x_n^2 = n\lambda)$, e pode – se definir a frequência(Γ) de saltos do átomo como $\Gamma = n/t$, sendo n número de saltos e t intervalo de tempo do salto.

Assim obtêm a relação partir das equações acima:

$$\langle x_n^2 \rangle = \lambda^2 \Gamma t \quad (41)$$

O resultado pode ser obtido em tempo médio de saltos pela relação:

$$\langle x_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{\tau} t \quad (42)$$

Ambas as equações expressam o caminho da difusão de partículas se difundindo no meio em determinado intervalo de tempo t da posição inicial em um cristal sendo o deslocamento médio $(\langle x_n^2 \rangle)^{1/2}$ é proporcional a raiz quadrada do tempo no movimento aleatório.

Figura 8-Modelo atômico da primeira lei de Fick

O salto de átomos em planos paralelos na rede a partir da primeira lei de Fick é $(x - \frac{\Delta}{2}; x + \frac{\Delta}{2})$. Assim o fluxo total de átomos na direção positiva do eixo x por unidade de área no plano da superfície e x é igual a diferença de fluxo dado para J_{12} e J_{21} pelas relações a seguir:

$$J_{12} = \frac{1}{2} \frac{c(x - \frac{\lambda}{2})\lambda}{\tau} \quad (43)$$

$$J_{21} = \frac{1}{2} \frac{c(x + \frac{\lambda}{2})\lambda}{\tau} \quad (44)$$

Neste caso $c(x)$ é a concentração de número de átomos por unidade de volume no plano x ; λ é a distância de planos paralelos da rede, isto é, distância do salto, o fator $1/2$ surge como consequência da mesma probabilidade de saltos serem efetuados para direita ou para esquerda

Segundo o teorema do valor médio:

$$c\left(x - \frac{\lambda}{2}\right) - c\left(x + \frac{\lambda}{2}\right) = - \frac{\partial c}{\partial x} \cdot \lambda \quad (45)$$

Substituindo esta equação na expressão $J = J_{12} - J_{21}$, obtêm-se a relação:

$$J = - \frac{\lambda^2}{2\tau} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\tau = \Gamma^{-1}) \quad (46)$$

Comparando este resultado com a primeira lei de Fick, obtêm-se:

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} = \frac{\lambda^2}{2} \Gamma \quad (47)$$

Em um caso geral podemos generalizar para uma rede cúbica tridimensional:

$$D_v = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (48)$$

Onde:

D_v = coeficiente de difusão lacunar;

γ = fator que depende da estrutura do material;

λ = distância de salto (distância entre a posição inicial e final);

Γ_v = frequência de salto da lacuna (número de saltos por segundo).

Como a cada salto de uma lacuna corresponde o salto de um átomo e, como este só ocorre se houver uma lacuna na vizinhança do átomo, sua frequência de salto será inferior à de uma lacuna.

O coeficiente de difusão varia diretamente com o fator (γ), com o quadrado da distancia do salto (λ) e com a frequência dos átomos em difusão.

Em lugar da frequência do salto total dos átomos (Γ) pode-se introduzir a frequência de único átomo próximo a rede que tem a seguinte forma:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^Z \Gamma_i = Z \Gamma_i \quad (49)$$

Onde Z é o número de coordenação próximo ao vértice onde para estrutura de redes de distintas frequências e diferentes distância de saltos. Assim para uma distancia próxima

ao vértice da rede do tipo CCC. $\lambda = \left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right)a$, onde “a” é o período da rede, ou a distância da diagonal do cubo elementar. Para os oito vértices obtêm-se a seguinte relação $\Gamma = 8\Gamma_i$, substituindo na equação anterior tem-se a seguinte relação $D = a^2 \Gamma_i$, este resultado pode analogamente ser utilizado para uma cúbica de face centrada (CFC) para $\lambda = \frac{a}{\sqrt{2}}$ e $\Gamma = 12\Gamma_i$.

Para cristais diferentes na rede cúbica se pode obter resultado semelhante. Como por exemplo para cristais hexagonais $D_{\perp} = \frac{3}{2} \Gamma_{\perp} a^2$ e $D_{\parallel} = \Gamma_{\parallel} c^2$. O índice perpendicular e paralelo indicam que os saltos ocorrem nesta direção.

Os coeficientes de difusão variam com a temperatura mais pode-se determinar a magnitude de grandeza desta variação para as temperaturas próximo do ponto de fusão, para os coeficientes de autodifusão em caso de metais é aproximadamente iguais: $D \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. desprezando o valor de γ e tomando $\lambda = 3\text{Å}$ e $\lambda^2 = 10^{-15} \text{ cm}^2$, tomando $\Gamma \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$. Deste modo na temperatura de fusão do átomo realiza em média 10 milhões de saltos difusivos por segundo. Isto é muito pouco para responder esta questão fundamental, assim comparar uma frequência característica desta forma uma frequência natural de átomos depende da temperatura o toma como a frequência de Debye que varia de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} . desta forma concluir-se que o salto difusivo ocorre bastante raramente incluindo a temperatura de fusão em sólidos.

É importante comparar o deslocamento do átomo da posição inicial durante o caminho de difusão L_{dif} para uma distancia total para o mesmo tempo. De acordo com as equações tem-se a seguinte magnitude $L_{dif} = (x_n^2) = \lambda \sqrt{\Gamma t}$ e a segunda é igual $L = \Delta_n = \Delta \Gamma_i$.

Tomando $\lambda = 3\text{Å}$ e $\Gamma \approx 10^7 \text{ cm}^2$ para a temperatura de fusão do metal durante a difusão por 100 horas, tem-se $L_{dif} \approx 0,6 \text{ mm}$, e $L \approx 1 \text{ km}$ para a distancia de todos os átomos deslocado a partir de menos de um milímetro. Esta estimativa mostra a efetividade mínima do movimento desordenado (movimento caótico), isto explica a insignificante profundidade penetração da substância difundente durante o recozimento durante a homogeneização prolongada.

Nota-se que a velocidade de deslocamento difusivo decresce com o tempo: se $x_{dif} \sim \sqrt{t}$, então $v_{dif} = (dx_{dif}/dt) \sim t^{(1/2)}$, os cálculos realizados são válidos para átomos difundentes na ausência de forças exteriores. Do contrario $\langle L^2 \rangle \neq 0$. Para contar com

forças exteriores tem-se de substituir a segunda lei de Fick pela equação de Planck-Focker dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial(\langle v \rangle c)}{\partial x} \quad (50)$$

Onde v é a velocidade média das partículas adquirida de uma força exterior, assim existe um efeito do fluxo em direção a ação da força.

Figura 9-Estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

Para evidenciar a relação entre defeitos pontuais e difusão, considera-se a ocorrência da difusão por um mecanismo lacunar. Para esse tipo de mecanismo, a cada salto atômico corresponde o salto de uma lacuna.

Se for considerado o movimento de lacunas como aleatório, o seu coeficiente de difusão será dado pela equação:

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (51)$$

Como a cada salto de uma lacuna corresponde o salto de um átomo e, como este só ocorre se houver uma lacuna na vizinhança do átomo, sua frequência de salto será inferior à de uma lacuna, ou seja:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (52)$$

Onde:

$[V]$ = concentração de lacunas;

Γ = frequência de salto do átomo;

Γ_v = frequência de salto da lacuna.

A concentração de lacunas na equação (52) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna em sua vizinhança.

Definindo-se o coeficiente de difusão do átomo pela equação:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (53)$$

e levando (52) em (53), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma_v [V]$$

$$\text{Finalmente, } D = D_v [V] \quad (54)$$

A equação (54) mostra que o coeficiente de difusão atômica, D , é proporcional à concentração de lacunas, $[V]$, que, neste caso, é o defeito responsável pela difusão.

A equação (54) pode ser generalizada na forma:

$$D = D_d [d] \quad (55)$$

Sendo $[d]$ a concentração do defeito responsável pela difusão. Portanto, quanto maior for a concentração de defeitos, maior será a difusividade.

1.7-INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO SOBRE A DIFUSÃO EM ÓXIDOS

Uma partícula efetua um salto difusivo uma vez para cada milhão de oscilação e o restante 999.999 não varia o estado equilíbrio, o que demonstra que o processo de difusão é um processo ativado que exige um gasto energético, e a ação de difusão exige a

superação de uma barreira energética potencial a uma determinada altura. A maior parte do tempo o átomo encontra-se em equilíbrio no nó do interstício da rede realizando oscilações térmicas de pequena amplitude em comparação a distância do salto. A medida que o átomo desloca da posição de equilíbrio, experimenta uma força de reação que parte dos vértices mais próximos, portanto tende a subir a barreira potencial. Por meio de uma flutuação o átomo adquire energia suficiente e impulso na direção necessária, que permite superar a barreira potencial e ocupar uma nova posição de equilíbrio no interstício, assim tem lugar o salto difusivo.

Considera-se o mesmo exemplo anterior descrito, ou seja, aquele em que a difusão ocorre através de lacunas. O salto de um átomo, para um sítio vazio (lacuna), consome uma certa quantidade de energia potencial (Figura 10). Apenas uma certa quantidade de átomos da rede possui energia suficiente para vencer essa barreira.

A probabilidade (P) de um átomo possuir essa energia suficiente para saltar é dada por Chiang et al:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (56)$$

Onde ΔG_m é a energia livre de migração.

Considerando a frequência de vibração de um átomo em torno de sua posição de equilíbrio (ν), vizinha a uma lacuna, a frequência de saltos de uma lacuna será:

$$\Gamma_v = \nu P \quad (57)$$

Figura 10-Energia Potencial associada ao salto de um átomo

Substituindo (3.12) em (3.13), resulta:

$$\Gamma_v = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Substituindo a equação (3.14) na equação (3.7), vem:

$$D_v = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Substituindo agora a equação (3.39) na equação (3.34), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [V] \quad (3.16)$$

A equação (3.16) pode ser generalizada na forma:

$$D = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [d] \quad (3.17)$$

onde [d] representa a concentração do defeito responsável pela difusão.

Retomando a equação (3.15):

$$[d] = A (P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right)$$

e substituindo na equação (3.17), resulta:

$$D = \gamma \lambda^2 v A (P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.18)$$

$$\text{Por outro lado,} \quad G = H - T S \quad (3.19)$$

onde:

G = energia livre de Gibbs; H = entalpia; S = entropia e T = temperatura absoluta.

Combinando agora as exponenciais da equação (3.12) com a equação (3.19), vem:

$$\exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_V^f}{RT}\right) \quad (3.20)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (3.21)$$

Substituindo (3.20) e (3.21) em (3.18), resulta:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta\tilde{H}_V^f}{RT}\right) (PO_2)^n \quad (3.22)$$

Da equação (3.22), tem-se:

$$D_o = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \quad (3.23)$$

e na equação (3.23) pode-se fazer:

$$Q = \Delta H_m + \Delta\tilde{H}_V^f \quad (3.24)$$

Substituindo as equações (3.23) e (3.24) na equação (3.18), obtém-se:

$$D = D_o (PO_2)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.25)$$

onde, D_o é o fator pré-exponencial, que inclui fatores entrópicos e outras propriedades do sólido; Q é a energia de ativação, que é igual à soma das entalpias de formação e de migração do defeito responsável pela difusão; T é a temperatura absoluta; R é a constante dos gases e n é uma constante adimensional que pode ser positiva, negativa ou nula. O valor de n depende do tipo de defeito pontual responsável pela difusão (lacuna, intersticial,...) e da carga efetiva desse defeito.

A equação (3.49) é denominada de equação de Arrhenius e mostra a dependência da difusão com a temperatura e a pressão de oxigênio. Em geral, as experiências de difusão são realizadas a uma dada pressão de oxigênio, com temperatura variável. Nesse caso, a equação (3.26) é utilizada na forma usual:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.26)$$

02 Tipos de cinética de difusão intergranular

2.1- Cinética de Difusão do tipo A

A cinética do tipo A é definida pela seguinte relação:

$$D \cdot t^{1/2} \gg \Phi \quad (3.27)$$

onde: $D \cdot t^{1/2} \rightarrow$ é o deslocamento médio quadrático, que corresponde, na verdade, a difusão em volume e, D e t têm seus significados usuais, qual seja, coeficiente de difusão em volume e tempo de difusão, e Φ é o diâmetro médio dos grãos. O esquema representando a cinética do tipo A é apresentado na Figura 3.11. As linhas da parte inferior da região pontilhada dessa figura são contornos de isoconcentrações.

Os perfis de concentração normalmente seguem a solução da equação de Fick para um sistema homogêneo, dando origem a uma gaussiana como no caso de um filme fino, mas o coeficiente de difusão medido é, de fato, um coeficiente de difusão aparente ou efetivo, dado pela equação de (Hart, 1957):

$$D_{efetivo} = 1 - f \cdot D + f \cdot D' \quad (3.28)$$

onde: f é a fração volumétrica de sítios atômicos situados nos contornos de grãos e D' é o coeficiente de difusão em contornos de grãos. Para um policristal, $f = 3\delta/\Phi$, sendo δ a largura do contorno de grão, considerado em torno de 1 nm (Athinson, 1981).

Figura 4.0-Cinética de difusão no regime do tipo A

2.1 Cinética de difusão do tipo B

Este é o caso de maior interesse prático para estudos em contornos de grão. Nesse tipo, há difusão simultânea em volume, partindo da superfície, difusão ao longo do contorno de grão e difusão lateral para dentro de grãos, a partir do contorno.

A cinética do tipo B, Figura 3.12, é definida da seguinte forma (Harrison, 1961):

$$\delta \ll (D \cdot t)^{1/2} < \frac{\Phi}{2} \quad (3.29)$$

Através de experiências de difusão do tipo B é possível determinar o produto $D'\delta$.

Figura 5.0- Cinética de difusão no regime do tipo B (prevalece a difusão em volume e em contorno de grão)

2.1.2- Cinética de difusão do tipo C

Ocorre quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos de difusão, em um curto intervalo de tempo e/ou quando as espécies que se difundem apresentam coeficientes de difusão em volume desprezíveis, quando comparados aos de difusão intergranular, ou seja, quando a difusão ocorre essencialmente nos contornos de grão.

A cinética do tipo C é definida por:

$$D \cdot t^{1/2} \ll \delta \quad (3.30)$$

Esse tipo de cinética tem grande interesse prático, uma vez que ele permite a medida direta do coeficiente de difusão intergranular D' e não do produto $D'\delta$ como no regime B.

Entretanto, é muito difícil obter as condições experimentais para tal regime devido à baixíssima penetração e pequena quantidade de traçador nos contornos de grão.

Nesta pesquisa se levará em consideração apenas a cinética de difusão do tipo B.

2.2-DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO INTERGRANULAR

As principais equações para o estudo da difusão intergranular foram obtidas por (Fisher,1951; Whipple,1954;Le Claire, 1963 e Suzuoka,1964).

A complexidade da análise matemática exige que os experimentos ocorram sob determinadas condições de modo a simplificar as equações que permitem obter o valor do coeficiente de difusão intergranular.

As expressões da concentração, $C(x,t)$, contêm três componentes:

- C_I devido à difusão em volume a partir da superfície;
- C_{II} devido à difusão lateral em volume a partir do contorno de grão;
- C_{III} devido à difusão no próprio contorno de grão.

Normalmente, a contribuição de C_{III} é desprezível. Após um longo período de difusão, além de uma certa profundidade, C_I torna-se desprezível em relação a C_{II} .

Portanto, levando-se em consideração o caso mais simples, podemos decompor o perfil de difusão em duas partes, a saber:

- Primeira parte: pequenas penetrações que produzem D (ou Defetivo em amostras policristalinas);
- Segunda parte: grandes penetrações (cauda da curva), de onde se obtém o produto $D'\delta$.

Pode-se separar estas duas partes através da representação gráfica apropriada da concentração versus profundidade, baseando-se na solução analítica do problema.

i) Modelo de Fisher

O modelo de Fisher (Fisher, 1951) permite-nos analisar a difusividade em contornos de grão para experimentos que ocorram em condições que caracterizem o regime B de difusão intergranular.

Atribuindo-se um valor δ à largura do contorno de grão, a equação segundo esse modelo é dada por:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{D}{\frac{\delta}{2}} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \text{ onde: } x = \pm \frac{\delta}{2} \quad (3.31)$$

O termo $D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ está relacionado com a divergência do fluxo na direção de penetração z. O outro, $\frac{D}{\frac{\delta}{2}} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$, expressa a difusão lateral a partir dos contornos de grão.

A concentração do traçador numa posição qualquer $C(x,z)$ pode ser determinada pela solução de um sistema de equações 3.6 e 3.31.

ii) Modelo de Whipple

Whipple, em seu modelo, realiza soluções exatas para difusão intergranular do tipo B com concentração superficial constante C_0 através da equação:

$$C(z, t) = C_0 \left\{ \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{2\eta}{\lambda \cdot \sqrt{2}} (C_{II} + C_{III}) \right\} \quad (3.32)$$

Onde: $C \rightarrow$ é a concentração na profundidade (z), com as seguintes variáveis adimensionais:

$$\eta = \frac{x}{(D \cdot t)^{1/2}} \quad \text{e} \quad \lambda = \left(\frac{\Phi}{2} \right) (D \cdot t)^{1/2} \quad (3.33)$$

Esse modelo apresenta uma solução analítica muito complexa e, por isso, tem pouca utilização prática.

iii) Modelo de Whipple-Le Claire

Trata-se de um modelo simplificado em relação ao modelo Whipple devido às modificações introduzidas por Le Claire, tornando-o mais interessante do ponto de vista prático (Le Claire, 1963).

Na equação 3.32 para penetrações do traçador suficientemente grandes, C_I torna-se desprezível e a contribuição de C_{II} pode ser medida. A contribuição do termo C_{III} geralmente é desprezível.

Em sua abordagem para regime de difusão do tipo B, Le Claire introduz o parâmetro β diretamente relacionado com a forma do perfil de difusão. Este parâmetro pode ser calculado por:

$$\beta = \frac{D' - D}{D} \times \frac{\delta}{2.(D.t)^{1/2}} \cong \frac{D'}{D} \times \frac{\delta}{2.(D.t)^{1/2}} \quad (3.34)$$

Para distinguir as concentrações C_I e C_{II} sobre o perfil de concentração, β tem que suficientemente grande; de acordo com a teoria de Le Claire, a condição para que isso ocorra é $\beta > 10$.

Desse modo, a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grão pode ser calculado pela relação abaixo:

$$D'\delta = \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/2} \left[-\frac{\partial \ln C}{\partial (\eta\beta)^{6/5}}\right]^{5/3} \quad (3.35)$$

Considerando-se que o terceiro termo dessa equação seja igual a 0,78, deduz-se que:

$$D'\delta = 0,661 \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \quad (3.36)$$

O gradiente $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)$ da equação 3.36 é determinado a partir de um gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ e representa o coeficiente angular de cauda da curva obtida quando se traça esse gráfico.

O sinal negativo desse gradiente, significa que ele é decrescente.

iv) Modelo de Suzuoka

Suponha dois cristais 1 e 2, figura 3.12, separados por uma região, de largura δ uniforme, suposta normal a superfície livre dos dois cristais (Suzuoka, 1964), supõe que inicialmente a substância que se difunde está localizada no plano $y=0$ e que a sua concentração superficial varia em função do tempo, com a quantidade total de matéria que se difunde conservada dentro das quais a substância que se difunde é depositada em uma camada fina na superfície da amostra em um filme fino.

Figura 6.0-Modelo de Contornos de Grão (Suzuoka,1964).

A solução analítica exata, para a equação de difusão proposta por Susuoka, é, sob o ponto de vista matemático, muito complexa e exige integração numérica. Nesta solução, a concentração é a soma de dois termos:

$$\bar{C} = C_I \eta + C_{II} \xi \cdot \eta \cdot \beta \quad (3.37)$$

$$C_I = \frac{Q}{(\pi Dt)^{1/2}} \left[\exp(-) \frac{\eta^2}{4} \right] \quad (3.38)$$

e

$$C_{II} = \int_I^\Delta \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} - \frac{1}{2} \right) \exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{\Delta - \sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma - 1}{\beta} + \xi \right) \right) \frac{d\sigma}{\sigma^{1/2}} \quad (3.39)$$

Onde:

- $\bar{C}$ =a concentração média em uma seção à profundidade [y];
- C_I = a contribuição da difusão direta em volume a partir da superfície;
- C_{II} = a contribuição da difusão ao longo do contorno e lateralmente a partir do mesmo;

Os parâmetros η , ξ , β e Δ são definidos através das expressões(Kaur, I. e Gust, 1998):

$$\eta = \frac{y}{(D \cdot t)^{1/2}}; \quad (3.40)$$

$$(3.41)$$

$$\eta = \frac{x - \frac{\delta}{2}}{(D \cdot t)^{1/2}};$$

$$\eta = \frac{x - l \frac{\delta}{2}}{(D \cdot t)^{1/2}} \quad \text{e} \quad (3.42)$$

$$\Delta = \frac{D'}{D} \quad (3.43)$$

Susuoka demonstrou que próximo da superfície, $\bar{C} = C_i$ e $\ln \bar{C} \propto y^2$, a partir de uma certa profundidade, a contribuição do contorno torna-se preponderante e constata-se que $\ln \bar{C} = \ln C_{11}$ é proporcional a $y^{6/5}$.

O modelo de Susuoka permite o cálculo de $D'\delta$, através de diferentes expressões que dependendo do valor do parâmetro β .

Para $\beta < 100$, temos:

$$\delta \cdot D' = 2 \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} - \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \cdot (0,70 \cdot \beta^{0,018})^{5/3} \quad (3.44)$$

Para $10^2 < \beta < 10^4$

$$\delta \cdot D' = 2 \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} - \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \cdot (0,70 \cdot \beta^{0,008})^{5/3} \quad (3.45)$$

O valor de β , que aparece nas expressões acima 3.44 e 3.45, pode ser determinado através da expressão (Kaur, I e Gust, 1998):

$$\beta = \left[(0,70)^{-1} \left(\frac{\partial \ln C}{\partial (y)^{6/5}} \right) (Dt)^{3/5} \right]^{-\frac{1}{0,582}} \quad (3.46)$$

O gráfico de $\ln C$ versus $(y)^{6/5}$ permite a determinação do gradiente $\frac{\partial \ln C}{\partial (y)^{6/5}}$ com o qual é possível determinar o produto $\delta D'$.

O parâmetro β é de grande importância em estudos de difusão intergranular, pois do seu valor depende a forma do perfil de difusão junto ao contorno do grão.

2.3-DIFUSÃO EM VOLUME

O tipo de difusão que ocorre em uma estrutura tridimensional, ou seja, na rede cristalina do material. A medida de coeficientes de difusão em volume, em óxidos metálicos cristalinos, é feita, preferencialmente, em amostras monocristalinas. A direção cristalográfica, ao longo do qual é feita a medida, deve ser especificada, pois a difusividade pode variar com a direção cristalográfica.

Eventualmente, amostras policristalinas podem ser utilizadas também para a medida de coeficientes de difusão em volume. Entretanto, nesse caso específico, o cálculo de coeficientes de difusão em volume requer cuidadosa interpretação dos perfis de difusão.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1- Dado um aço inoxidável crescido por oxidação por 96 horas e que depositou um filme de ^{56}Fe por epitaxia de feixe molecular por um tempo de difusão $T_d=2,4 \times 10^4 \text{s}$ e para uma temperatura de 800°C , dado um perfil de difusão construído por espectrometria de massa de íons secundários(SIMS) que resultou em um gráfico de concentração do traçador verso profundidade com duas regiões distintas para difusão. Dado a inclinação na primeira região do perfil igual a $1,33 \times 10^{-4}$ e na segunda parte do perfil o gradiente de concentração é igual $\frac{d \ln c}{dx^{6/5}} = 3,32961 \times 10^{-4}$, o diâmetro do grão igual $1 \mu\text{m}$ e largura do contorno de grão 1nm . Determine o coeficiente de difusão efetivo, em volume e em contorno do grão no filme de óxido.

Determinação do coeficiente de difusão efetivo a partir da solução da lei de Fick para difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante é dado por:

$$C(x, t) = k \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$D_{ef} = \frac{1}{4\alpha t} (\text{coeficiente angular})$$

$$D_{ef} = \frac{1}{4 \times 1,33 \times 10^{-4} \times 2,4 \times 10^4 \times 10^{-14}}$$

$$D_{ef} = 7,83 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Aplicação da relação de Le Claire para determinação da difusão em contorno do grão (D_{gb}).

$$\delta D_{gb} = 1,32 \left(\frac{D_b}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{d \ln c}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3}$$

$$D_{gb} = 1,32 \times 0,0065 \times 6,2536 \times 10^5 \times (D_b)^{1/2} \times 10^{-14}$$

$$D_{gb} = 5,36 \times 10^{-4} (D_b)^{1/2}$$

$$D_b = 3,48 \times 10^6 (D_{gb})^2$$

Utilização da relação de Hart:

$$D_{ef} = f D_{gb} + (1 - f) D_b \quad \left(f = \frac{3\delta}{\phi} \right)$$

$$3,46 \times 10^6 D_{gb}^2 + 3 \times 10^{-3} D_{gb} - 7,83 \times 10^{-16} = 0$$

$$D'_{gb} = 2,61 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D''_{gb} = -8,67 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{desprezado})$$

$$D_b = 3,48 \times (2,61)^2$$

$$D_b = 2,37 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A equação da difusão em coordenadas retangulares:

Difusão em uma dimensão:

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

Difusão em duas dimensões:

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

Difusão em três dimensões:

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

Equação da difusão em coordenadas cilíndricas:

$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

$$z = z$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(r D \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial}{\partial z} \right) \right\}$$

Para difusão puramente radial:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\}$$

Coordenadas esféricas:

$$x = \rho \cos \theta \cos \phi$$

$$y = \rho \sin \theta \sin \phi$$

$$z = \rho \cos \theta$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right\}$$

Para a difusão puramente radial:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\}$$

02-Considere o caso da difusão através de uma placa ou membrana de espessura l , cujas superfícies são mantidas a concentração constante C_1 em $x=0$ e C_2 em $x=l$. O coeficiente de difusão é D . Depois de um certo tempo, um estado estacionário é atingido e as concentrações permanecem constantes em todos os pontos da placa. Determine :

a) A expressão da concentração em função da posição x .

b) A quantidade da substância que se difunde, que atravessa a placa em um tempo t .

$$x = 0 \rightarrow C = C_1$$

$$x = l \rightarrow C = C_2$$

$$a) C = f(x)$$

$$b) Q(t)$$

$$Q = J \cdot A_{placa} \cdot t$$

Para uma dimensão a lei Fick ao longo da direção x:

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

Condições de contorno:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \text{ ou } \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \text{constante}$$

Como $\frac{\partial c}{\partial x} < 0$, vem:

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = A (A = \text{constante, positivo})$$

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = A \quad \text{ou} \quad dc = -A dx; \quad \int dc = \int -A dx$$

$$C = -Ax + B (B = \text{constante})$$

$$x = 0 \quad C = -Ax + B \quad (B = \text{constante})$$

$$x = 0 \rightarrow 0 \quad C = C_1 \rightarrow C_1 = -A \cdot 0 + B$$

$$x = l \rightarrow 0 \quad C = C_2 \rightarrow C_2 = -A \cdot l + B$$

$$B = C_1$$

$$A = \frac{C_1 - C_2}{l}$$

a)

$$C = \left(\frac{C_1 - C_2}{l} \right) x + C_1$$

Coefficiente angular

b)

$$Q = J \cdot A_{placa} \cdot t$$

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\text{logo: } J = D \frac{C_2 - C_1}{l} = D \frac{C_1 - C_2}{l}$$

$$Q = D \frac{C_2 - C_1}{l} A_p \cdot t$$

3) Determine a difusão através de uma esfera oca em estado estacionário:

a) A expressão da concentração em função da posição x .

b) A quantidade da substância que se difunde, que atravessa a placa em um tempo t .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\}$$

Condições de contorno:

$$C = C_1 \text{ em } r = a$$

$$C = C_2 \text{ em } r = b$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (\text{Difusão em estado estacionário})$$

$$r^2 \frac{\partial c}{\partial r} = \text{constante}$$

$$r^2 \frac{\partial c}{\partial r} = -A$$

$$C = f(r) \quad e \quad Q = f(t)$$

a)

$$dc = -A \left(\frac{1}{r^2} \right) dr$$

$$\int dc = -A \int \left(\frac{1}{r^2} \right) dr \rightarrow C = A \cdot \frac{1}{r} + B$$

$$C = C_1 \text{ em } r = a$$

$$C = C_2 \text{ em } r = b$$

$$C_1 = A \cdot \frac{1}{r} + B \rightarrow B = C_1 - \frac{A}{a}$$

$$C_2 = A \cdot \frac{1}{r} + B \rightarrow C_2 = C_1 + \frac{A}{b} - \frac{A}{a}$$

$$C_2 - C_1 = A \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)$$

$$A = \frac{C_2 - C_1}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}}$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}} \cdot \frac{1}{r} + C_1 - \frac{A}{a}$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}} \cdot \frac{1}{r} + C_1 + \frac{C_2 - C_1}{a \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)}$$

Coefficiente Angular

$$b) Q = J \cdot A_q \cdot \Delta t$$

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial r} \text{ (1ª lei de Fick)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{A}{r^2} \rightarrow \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{C_1 - C_2}{r^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)}$$

$$J = -D \frac{C_1 - C_2}{r^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)}$$

$$Q = D \frac{C_1 - C_2}{r^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)} \cdot A_q \cdot t$$

4) Determine a difusão através de um cilindro oco em estado estacionário.

a)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right\}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \text{ (difusão em estado estacionário)}$$

$$r \frac{\partial c}{\partial r} = \text{constante} \rightarrow r \frac{\partial c}{\partial r} = -A \rightarrow dc = -A \left(\frac{1}{r} \right) dr$$

$$\int dc = -A \int \frac{1}{r} dr \rightarrow c = -A \ln r + B$$

$$r = a \rightarrow c = c_1$$

$$r = b \rightarrow c = c_2$$

$$c_1 = -A \ln a + B \rightarrow B = +A \ln a + c_1$$

$$c_2 = -A \ln b + B$$

$$c_2 = -A \ln b + c_1 + A \ln a$$

$$c_2 - c_1 = A \ln a - A \ln b$$

$$A = \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b}$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b} \cdot \ln r + c_1 + A \ln a$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b} \cdot \ln r + c_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b} \ln a$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b} \cdot \ln r + c_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ln a - \ln b} \ln a$$

Coeficiente Angular

b) $Q = J \cdot A_q \cdot \Delta t$

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial r} \quad (1^{\text{a}} \text{ lei de Fick})$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{A}{r} \rightarrow \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{C_1 - C_2}{r(\ln a - \ln b)}$$

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{r(\ln a - \ln b)}$$

$$Q = D \frac{C_1 - C_2}{r(\ln a - \ln b)} \cdot A_q \cdot \Delta t$$

05-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. Calcule o tempo em minutos necessário para aumentar o conteúdo de carbono a 0,40% na

profundidade de 0,50mm abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 0,90% e que o aço e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0,20%. Dado: $D=1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 927°C .

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{erf}}t}}\right)$$

$$\frac{0,90 - 0,40}{0,90 - 0,20} = \text{erf}\left(\frac{5,0 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11}}} \times \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}\right) = 0,7143$$

$$z = \text{erf}\left(\frac{69,88}{\sqrt{t}}\right) \rightarrow \text{erf}(z) = 0,7143$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,7112	0,75
0,7143	x
0,7421	0,80

Interpolação:

$$\frac{0,7143 - 0,7112}{0,7421 - 0,7112} = \frac{x - 0,75}{0,80 - 0,75} \rightarrow x = 0,755$$

$$z = \text{erf}\left(\frac{69,88}{\sqrt{t}}\right) = 0,755 \rightarrow t = 143 \text{ minutos}$$

06-um filme fino de cobre radioativo foi eletrodepositado na extremidade de um cilindro de cobre. Depois de um tratamento térmico a alta temperatura por 20 h o espécime foi seccionado e a atividade de cada seção contada:

Dados:

α (contagem/min/mg)	Profundidade(μm)
5012	100
3981	200
2512	300
1413	400
524,8	500

a) Fazer um gráfico da atividade radioativa em função da profundidade.

b) Determinar o coeficiente de autodifusão do cobre.

Contagem/s/kg	Profundidade(m)-x	$\log_{10}^{C(x)}$	Profundidade(m)-x ²
83,5x10 ⁶	1,0x10 ⁻⁴	7,9	1,0x10 ⁻⁸
66,4x10 ⁶	2,0x10 ⁻⁴	7,8	4,0x10 ⁻⁸
41,9x10 ⁶	3,0x10 ⁻⁴	7,6	9,0x10 ⁻⁸
23,6x10 ⁶	4,0x10 ⁻⁴	7,4	16,0x10 ⁻⁸
8,75x10 ⁶	5,0x10 ⁻⁴	6,9	25,0x10 ⁻⁸

Equação da difusão:

$$C(x) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

$$\log C(x) = \log \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} + \log\left[\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)\right]$$

$$\log C(x) = \log \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \log e_{10}$$

$$\log C(x) = \log \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{\log e_{10}}{4Dt} \cdot x^2$$

$$y = A + B \cdot x$$

$$\log C(x) = \log \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{\log e_{10}}{4Dt} \cdot x^2$$

$$B = -\frac{\log_{10}^e}{4Dt} \rightarrow D = -\frac{\log_{10}^e}{4Bt}$$

$$e = 2,718 \rightarrow \log_{10}^e = \log_{10}^{2,718} = 0,43$$

$$B = -0,041 \times 10^8$$

$$D = -\frac{4,3 \times 10^{-3}}{4x(-4,1 \times 10^6)x20 \times 3,6 \times 10^3} = 3,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

07-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. Calcule o tempo em minutos necessário para aumentar o conteúdo de carbono a 0,30% na profundidade de 0,30mm abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 1,10% e que o aço e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0,20%. Dado: $D = 1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 927°C.

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}}\right)$$

$$\frac{1,10 - 0,30}{1,10 - 0,20} = \text{erf}\left(\frac{3,0 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11}}} \times \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$$0,8889 = \text{erf}\left(\frac{41,93}{\sqrt{t}}\right)$$

$$z = \text{erf}\left(\frac{41,93}{\sqrt{t}}\right) \rightarrow \text{erf}(z) = 0,8889$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,8802	1,1
0,8889	x
0,9103	1,2

Interpolação:

$$\frac{0,8889 - 0,8802}{0,9103 - 0,8802} = \frac{x - 1,1}{1,2 - 1,1} \rightarrow x = 1,13$$

$$z = \text{erf}\left(\frac{41,93}{\sqrt{t}}\right) = 1,13 \rightarrow t = 23 \text{ minutos}$$

08-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. Calcule o tempo em minutos necessário para aumentar o conteúdo de carbono a 0,025% na profundidade de $7,6 \times 10^{-4}$ m abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 1,20% e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 1,28 \times 10^{-11}$ m²/s a 927°C.

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{1,20 - 0,025}{1,20 - 0} = \operatorname{erf}\left(\frac{7,6 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11}}} \times \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$$0,9792 = \operatorname{erf}\left(\frac{106}{\sqrt{t}}\right)$$

$$z = \operatorname{erf}\left(\frac{106}{\sqrt{t}}\right) \rightarrow \operatorname{erf}(z) = 0,9792$$

Tabela da função erro:

$\operatorname{erf}(z)$	z
0,9763	1,6
0,9792	x
0,9838	1,7

Interpolação:

$$\frac{0,9792 - 0,9763}{0,9838 - 0,9763} = \frac{x - 1,6}{1,7 - 1,6} \rightarrow x = 1,64$$

$$z = \operatorname{erf}\left(\frac{106}{\sqrt{t}}\right) = 1,64 \rightarrow t = 69,6 \text{ minutos}$$

09-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. Calcule a concentração na profundidade de $7,6 \times 10^{-4}$ m abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 1,00% e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 1,28 \times 10^{-11}$ m²/s a 927°C.

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{1,00 - C(x, t)}{1,00 - 0} = \operatorname{erf}\left(\frac{7,6 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \times 1,08 \times 10^{-4}}}\right)$$

$$1,00 - C(x, t) = \operatorname{erf}\left(\frac{7,6 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \times 1,08 \times 10^{-4}}}\right)$$

$$1,00 - C(x, t) = \operatorname{erf}(1,0229) = \operatorname{erf}(1,0)$$

$$z = 1,0 \rightarrow \operatorname{erf}(z) = 0,8427$$

$$1,00 - C(x, t) = 0,8427$$

$$-C(x, t) = 0,8427 - 1,0000$$

$$C(x, t) = 0,1573$$

$$C(x, t) \cong 0,16\%$$

10-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. Calcule a concentração na profundidade de $1,14 \times 10^{-3} \text{ m}$ abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 1,20% e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 1,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 927°C e $t = 2,88 \times 10^4 \text{ s}$.

$$\frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{1,20 - C(x, t)}{1,20 - 0} = \operatorname{erf}\left(\frac{1,14 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \times 2,88 \times 10^4}}\right)$$

$$\frac{1,20 - C(x, t)}{1,20} = \operatorname{erf}\left(\frac{0,57 \times 10^{-3}}{\sqrt{1,28 \times 10^{-11} \times 2,88 \times 10^4}}\right)$$

$$\frac{1,20 - C(x, t)}{1,20} = \text{erf}(0,9388) = \text{erf}(0,94)$$

$$z = 0,94 = \text{erf}(z) = x$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,7970	0,90
x	0,94
0,8209	0,95

Interpolação:

$$\frac{x - 0,7870}{0,8209 - 0,7870} = \frac{0,84 - 0,90}{0,95 - 0,90} \rightarrow x = 0,82$$

$$\frac{1,20 - C(x, t)}{1,20} = 0,82$$

$$1,20 - C(x, t) = 0,82$$

$$C(x, t) = 0,22\%$$

11-Considera a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. sendo dado o tempo de $1,8 \times 10^4$ s para aumentar o conteúdo de carbono a 10^{17} átomos/cm³ calcule a profundidade x abaixo da superfície. Sabendo que o conteúdo de carbono na superfície é 10^{18} átomos/cm³ e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 1,28 \times 10^{-11}$ m²/s a 927°C.

$$\frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 10^{17}}{10^{18} - 0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{4,0 \times 10^{-13} \times 2,88 \times 10^4}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 0,1 \times 10^{18}}{10^{18}} = \text{erf}(5,9 \times 10^3 \cdot x)$$

$$0,9000 = \text{erf}(5,9 \times 10^3 \cdot x)$$

$$z = 5,9 \times 10^3 \cdot x \rightarrow \text{erf}(z) = 0,9000$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,8802	1,1
0,9000	z
0,8209	1,2

Interpolação:

$$\frac{0,9000 - 0,8802}{0,9103 - 0,8802} = \frac{z - 1,10}{1,20 - 1,10} \rightarrow z = 1,07$$

$$0,66 = \frac{z - 1,10}{0,10} \rightarrow z = 1,07$$

$$1,1 = 5,9 \times 10^3 \cdot x \rightarrow x = 1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

12-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 927°C. sendo dado o tempo de $2,16 \times 10^4 \text{ s}$ para aumentar o conteúdo de carbono a $10^{16} \text{ átomos/cm}^3$ calcule a profundidade x abaixo da superfície. Sabendo que o conteúdo de carbono na superfície é $10^{18} \text{ átomos/cm}^3$ e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 2,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 927°C.

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 10^{16}}{10^{18} - 0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{2,0 \times 10^{-12} \times 2,16 \times 10^4}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 0,01 \times 10^{18}}{10^{18}} = \text{erf}(2,4 \times 10^3 \cdot x)$$

$$0,99 = \text{erf}(5,9 \times 10^3 \cdot x)$$

$$z = 2,4 \times 10^3 \cdot x \rightarrow \text{erf}(z) = 0,99$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,9891	1,8
0,9900	z
0,9928	1,9

Interpolação:

$$\frac{0,9900 - 0,9891}{0,9103 - 0,9891} = \frac{z - 1,80}{1,90 - 1,80} \rightarrow z = 1,8$$

$$0,24 = \frac{z - 1,80}{0,10} \rightarrow z = 1,8$$

$$1,8 = 5,9 \times 10^3 \cdot x \rightarrow x = 7,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

13-Considere a carburação gasosa de uma engrenagem de um aço 1020 a 907°C. calcule o tempo para aumentar o conteúdo de carbono a 10^{15} átomos/cm³ a profundidade é 1×10^{-6} m abaixo da superfície. Sabendo que o conteúdo de carbono na superfície é 10^{18} átomos/cm³ e que o aço e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0%. Dado: $D = 3,0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ a 907°C.

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef}t}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 10^{15}}{10^{18} - 0} = \text{erf}\left(\frac{10^{-6}}{2\sqrt{3,0 \times 10^{-17}t}}\right)$$

$$\frac{10^{18} - 0,001 \times 10^{18}}{10^{18}} = \text{erf}\left(\frac{91,3}{\sqrt{t}}\right)$$

$$z = \text{erf}\left(\frac{91,3}{\sqrt{t}}\right) \rightarrow \text{erf}(z) = 0,9990$$

Tabela da função erro:

erf(z)	z
0,9881	2,2

0,9990 z

0,9993 2,4

Interpolação:

$$\frac{0,9990 - 0,9981}{0,9993 - 0,9981} = \frac{z - 2,20}{2,20 - 2,20} \rightarrow z = 2,35$$

$$0,75 = \frac{z - 2,2}{0,20} \rightarrow z = 2,35$$

$$\frac{91,3}{\sqrt{t}} = 2,35 \rightarrow \text{erf}(z) = 25 \text{ minutos}$$

14- Calcule o coeficiente de difusão a temperatura de 773 K, do aço AISI 304 sabendo que o fator de frequência é $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, a energia de ativação é de 126000 J/mol e a constante dos gases é 8,314 J/mol.K.

Resposta:

$$R = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$\log D = -\frac{Q}{2,3RT} + \log D_0$$

$$\log D = -\frac{126000}{2,3 \times 8,314 \times 773} + \log 1,5 \times 10^{-5}$$

$$D = 4,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

15- Calcule o coeficiente de difusão a temperatura de 773 K, do aço AISI 304 sabendo que o fator de frequência é $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, a energia de ativação é de 126000 J/mol e a constante dos gases é 8,314 J/mol.K.

Temperatura (K)	Coefficiente autodifusão(D)	1/T	logD
1273	$1,0 \times 10^{-16}$	$0,8 \times 10^{-3}$	-16
1573	$1,0 \times 10^{-13}$	$0,6 \times 10^{-3}$	-13

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

$$\log D = \left(-\frac{Q}{2,3R}\right) \frac{1}{T} + \log D_0 \rightarrow \text{Equação de uma reta}$$

$$y = ax + b \rightarrow \text{Equação de uma reta}$$

$$a = -\frac{Q}{2,3R} \rightarrow (\text{coeficiente angular})$$

$$a = \frac{-16 - (-13)}{(0,8 - 0,6) \times 10^{-3}} \rightarrow (\text{coeficiente angular})$$

$$Q = -15000$$

$$-\frac{Q}{2,3R} = -15000$$

$$Q = 286833 \text{ J/mol}$$

16-A tabela abaixo fornece o coeficiente de difusão oxigênio em um vidro de cordierita entre 650°C e 800°C, em uma atmosfera de N₂/H₂O/H₂. determinar a equação de Arrhenius para a difusão do oxigênio na cordierita nas condições experimentais dadas:

T(°C)	D(cm ² /s)
650	1,42x10 ⁻¹⁶
700	2,25x10 ⁻¹⁶
750	4,00x10 ⁻¹⁶
800	1,18x10 ⁻¹⁵

A partir dos dados, determinar D₀ e Q.

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

$$\log D = \left(-\frac{Q}{2,3R}\right) \frac{1}{T} + \log D_0 \rightarrow \text{Equação de uma reta}$$

$$y = ax + b \rightarrow \text{Equação de uma reta}$$

$$a = \log D_0 ; b = -\frac{Q}{2,3R}$$

solução:

1/T(x10 ⁻⁴)(K)	logD
10,8	-19,8
10,3	-19,6
9,8	-19,4
9,3	-18,9

$$a = \log D_0 ; b = -\frac{Q}{2,3R}$$

$$-0,54 \times 10^4 = -\frac{Q}{2,3 \times 8,314}$$

$$Q = 10,326 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$a = \log_{10} D_0 = -18,88$$

$$D_0 = 1,26 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$$

17-Considere a difusão do traçador ^{18}O em aço inoxidável a 927°C . Calcule a variação da concentração com a profundidade dado o tempo 10^5 s necessário para aumentar o conteúdo do traçador para 0,95% na profundidade x abaixo da superfície. Sabe-se que o conteúdo de carbono na superfície é 0,95% e que o aço tem conteúdo nominal de carbono de 0,204%. Dado: $D = 9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 927°C .

Resposta:

$$\frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}}\right)$$

$$\frac{0,95 - C(x, t)}{0,95 - 0,204} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{9,0 \times 10^{-15} \times 10^5}}\right)$$

$$\frac{0,95 - C(x, t)}{0,75} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{9,0 \times 10^{-15} \times 10^5}}\right)$$

$$\frac{0,95 - C(x, t)}{0,75} = \operatorname{erf}\left(\frac{x \cdot 10^5}{6}\right)$$

$$C(x, t) = \operatorname{erf}\left(\frac{x \cdot 10^5}{6}\right) \times 0,75 + 0,95$$

$$x' = \frac{x \cdot 10^5}{6}$$

$$x = 0 \rightarrow z = 0 \rightarrow \operatorname{erf}(z) = \operatorname{erf}(0) = 0$$

$$C(x, t) = 0,95$$

$$x = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,017 \rightarrow \operatorname{erf}(z) = \operatorname{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0	0
0,017	x'
0,025	0,0282

Interpolação:

$$\frac{x' - 0}{0,0282 - 0} = \frac{0,017 - 0}{0,025 - 0} \rightarrow x' = 0,019$$

$$C(x, t) = 0,019 \times 0,75 = 0,94$$

$$x = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,025	0,0282
0,033	x'

0,050 0,0564

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,0282}{0,0564 - 0,0282} = \frac{0,033 - 0,025}{0,050 - 0,025} \rightarrow x' = 0,037$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,037x0,75 = 0,92$$

$$x = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,050 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

z erf(z)

0,050 0,0564

$$C(x, t) = 0,95 - 0,0564x0,75 = 0,91$$

$$x = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$x = 0,083 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z erf(z)

0,005 0,0564

0,083 x'

0,100 0,1125

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,0564}{0,1125 - 0,0564} = \frac{0,083 - 0,050}{0,100 - 0,050} \rightarrow x' = 0,093$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,093x0,75 = 0,88$$

$$x = 8 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,133 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z erf(z)

0,100 0,1125

0,133 x'

0,150 0,168

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,1125}{0,1680 - 0,1125} = \frac{0,123 - 0,100}{0,150 - 0,100} \rightarrow x' = 0,147$$

$$C(x, t) = 0,95 + 0,147 \times 0,75 = 0,84$$

$$x = 10 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,167 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z erf(z)

0,150 0,1680

0,167 x'

0,200 0,2227

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,1680}{0,2227 - 0,1680} = \frac{0,167 - 0,150}{0,200 - 0,150} \rightarrow x' = 0,188$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,188 \times 0,75 = 0,81$$

$$x = 12 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,200 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z erf(z)

0,200 0,2227

Interpolação:

$$C(x, t) = 0,95 - 0,2227 \times 0,75 = 0,78$$

$$x = 16 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$x = 0,267 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,250	0,2763
0,267	x'
0,300	0,3286

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,2763}{0,3296 - 0,2793} = \frac{0,267 - 0,250}{0,300 - 0,250} \rightarrow x' = 0,294$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,294x0,75 = 0,73$$

$$x = 20x10^{-6}cm$$

$$x = 0,333 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,300	0,3286
0,333	x'
0,350	0,3794

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,3286}{0,3794 - 0,3796} = \frac{0,333 - 0,300}{0,350 - 0,300} \rightarrow x' = 0,362$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,362x0,75 = 0,68$$

$$x = 30x10^{-6}cm$$

$$x = 0,500 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,500	0,5205

Interpolação:

$$C(x, t) = 0,95 - 0,5205x0,75 = 0,56$$

$$x = 40x10^{-6}cm$$

$$x = 0,667 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,650	0,6420
0,667	x'
0,700	0,6778

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,6420}{0,6778 - 0,6420} = \frac{0,667 - 0,650}{0,700 - 0,650} \rightarrow x' = 0,654$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,678x0,75 = 0,46$$

$$x = 50x10^{-6}cm$$

$$x = 0,833 \rightarrow \text{erf}(z) = \text{erf}(x') = ?$$

Tabela da função erro:

z	erf(z)
0,800	0,7421
0,833	x'
0,850	0,7707

Interpolação:

$$\frac{x' - 0,7421}{0,7707 - 0,7421} = \frac{0,833 - 0,800}{0,850 - 0,800} \rightarrow x' = 0,761$$

$$C(x, t) = 0,95 - 0,761x0,75 = 0,38$$

Curva Concentração x Profundidade

18- Construa um gráfico de $(P_x z)$ a partir dos dados calculados abaixo e determine o coeficiente de difusão D :

$$\frac{I_s - I(x)}{I_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}t}}\right)$$

$$\frac{I_s - I(x)}{I_s} = \text{erf}(z)$$

$$\frac{140 - 96}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,3143; z_1 = 0,79; x_1 = 9,09 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,25	0,2763	
Z_1	0,3143	$Z_1 = 0,29$
0,30	0,3286	
:		

$$\frac{140 - 81}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,4214; z_2 = 0,39; x_2 = 21,81 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,35	0,3794	
Z_2	0,4214	$Z_2 = 0,38$
0,40	0,4284	
:		

$$\frac{140 - 61}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,5143; z_3 = 0,55; x_3 = 32,73 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,55	0,5632	
Z_3	0,5643	$Z_3 = 0,55$
0,60	0,8039	
:		

$$\frac{140 - 35}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,5143; z_4 = 0,55; x_4 = 32,73 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,80	0,7421	
Z_4	0,7500	$Z_4 = 0,55$
0,85	0,7707	
:		

$$\frac{140 - 27}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,8071; z_3 = 0,55; x_3 = 32,73 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,80	0,7421	
Z_4	0,7500	$Z_4 = 0,55$
0,85	0,7707	
:		

$$\frac{140 - 27}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,8071; z_5 = 0,92; x_5 = 58,13 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
0,80	0,7970	
Z_5	0,7071	$Z_5 = 0,92$
0,85	0,8209	
:		

$$\frac{140 - 12}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,9143; z_6 = 1,23; x_6 = 77,81 \times 10^{-9} m$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
1,20	0,9103	
Z_6	0,9143	$Z_6 = 1,23$
1,30	0,9340	
:		

$$\frac{140 - 7}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,9500; z_7 = 1,39; x_7 = 96,56 \times 10^{-9} \text{m}$$

Tabela da função erro:

z	f(z)	
1,30	0,9340	
Z_7	0,9500	$Z_7 = 1,39$
1,30	0,9523	
:		

$$\frac{140 - 1}{140} = \text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(z) = 0,9928; z_7 = 1,90; x_7 = 114,38 \times 10^{-9} \text{m}$$

X($\times 10^{-9} \text{m}$)	z
9,09	0,79
21,91	0,39
32,73	0,55
45,00	0,81
58,13	0,92
77,81	1,23
96,56	1,39
114,38	1,90

Gráfico de X em função de Z

$$\alpha = \frac{0,5}{33 \times 10^{-9}} = 1,5 \times 10^7 (\text{gráfico} - \text{analítico})$$

$$t = 3,27 \times 10^3 \text{ s (Dado)}$$

$$D = ?$$

$$z = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \cdot x$$

$$z = \alpha \cdot x$$

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t}$$

$$D = \frac{1}{4(1,5 \times 10^7)^2 \times 3,27 \times 10^3}$$

$$D = 3,0 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D = 3,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ajuste pelo computador:

$$\alpha = 1,219 \times 10^{-2}$$

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t}$$

$$D = \frac{1}{4(1,219 \times 10^7)^2 \times 3,27 \times 10^3}$$

$$D = 5,19 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D = 5,19 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$$

03

Difusão em contornos de grãos

Os movimentos dos átomos nos sólidos não se encontram restritos no interior dos cristais. Já é bem conhecido que o processo de difusão ocorre também na superfície e nos contornos de grãos dos materiais e que a difusão é mais rápida nos contornos de grãos do que no interior dos cristais (difusão em volume) e as velocidades de difusão em superfícies livres são maiores também.

Estas observações são compreensíveis, devido à estrutura progressivamente mais aberta encontrada nos contornos de grãos e nas superfícies externas. É bastante razoável que os movimentos dos átomos devam ocorrer com maior facilidade nas superfícies livres, com mais dificuldades em regiões de contorno e menos facilmente ainda no interior dos cristais. Ou seja, $D_s > D_{CG} > D_v$ (geralmente).

Devido aos movimentos bastante rápidos dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha importante função em um grande número de fenômenos metalúrgicos. Todavia, a difusão em contornos de grãos é de interesse mais imediato, porque, em uma amostra normal, a área de contorno de grão é muitas vezes maior que a da superfície; além disso, os contornos de grãos formam uma rede por toda a amostra. Esta última propriedade é que freqüentemente provoca grandes erros em medições de coeficientes de difusão volumétrica.

04 Cinética de Oxidação

A cinética é estabelecida a partir de medidas de ganho de massa por unidade de área superficial da liga, durante a oxidação, em função do tempo. A cinética pode ser descrita por uma lei onde o ganho de massa por unidade de área pode variar logarítmica, parabólica ou linearmente com o tempo, dependendo do grau de proteção oferecido pelo óxido formado [Jones,1992].

As leis empíricas que descrevem as cinéticas de oxidação para vários metais e ligas sob varias condições são ilustradas na figura, na qual um gráfico do ganho de massa por unidade de área em função do tempo esta representado. A relação empírica mais simples é a lei linear. Neste caso o crescimento de filme de óxidos superficial é controlado por uma reação química e segue uma relação do tipo [Huntz, 1996].

$$(\Delta M/S)=k_L t \quad (3.50)$$

Onde $(\Delta M/S)$ é o ganho de massa por unidade de área; t é o tempo e k_L é a constante linear. Oxidação linear é característica de metais para os quais se forma uma película porosa ou trincada, que não impede que a reação de oxidação continue. Sódio e potássio são bons exemplos desse tipo de comportamento [Fontana *et al*,1978].

No caso de filme que obedece uma lei logarítmica de crescimento, as camadas de oxido delgadas são formadas principalmente em temperaturas relativamente baixas e, portanto, raramente são aplicáveis aos problemas de engenharia a alta temperatura. Essa lei é representada através da seguinte relação(www.corrosionssource.com.2002).

$$(\Delta M/S)=k_e \log(ct + b) \quad (3.51)$$

Onde k_e é a constante logarítmica ; c e b são constante.

Se o crescimento de filme de oxido sobre a superfície metálica e controlado por um processo difusional (migração de íons metálicos e oxigênio através da película), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo.

Wagner, em 1933, propôs uma teoria fenomenológica para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos. A lei parabólica da seguinte expressão:

$$(\Delta M/S)^2 = cte + k_p t \quad (3.52)$$

A lei parabólica de crescimento de filme de oxido também pode ser expressa pela espessura do filme [Huntz,1996]:

$$x^2 = cte + k_c t \quad (3.53)$$

Onde x é a espessura, k_p é a constante parabólica de oxidação, expressa em cm^2/s , [Huntz,1996,Atkinson,1985]. O gráfico de x^2 , ou $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo fornece uma relação linear de coeficiente igual a k_c ou k_p , respectivamente.

A relação entre k_p e k_c , para um óxido M_aO_b , é a dada através da seguinte expressão [Huntz,1996]:

$$k_c = \left(\frac{M_{Ox}}{b \rho_{Ox} M_o} \right)^2 k_p \quad (3.54)$$

Onde M_{Ox} é a massa molar do oxido, ρ_{Ox} é a massa especifica do oxido, e M_o é a massa de um mol de oxigênio. Valores de k_c para formação de Cr_2O_3 são abundantes na literatura.

4.1-RELAÇÃO DA DIFUSÃO ATÔMICA COM A OXIDAÇÃO

Constata-se que os parâmetros cinéticos para a oxidação em alta temperatura de ligas que formam o óxido de cromo tem sido avaliados através da teoria de oxidação de

Wagner (Kofstad,1998). De acordo com essa teoria, o desenvolvimento de filmes de óxido de cromo obedece a uma cinética parabólica e com o crescimento do filme controlado por fenômenos difusionais.

O crescimento do filme de Cr_2O_3 , por oxidação, pode ser descrito pela seguinte equação.

$$x^2 = k_c t \quad (3.55)$$

Onde x é a espessura do filme, t é o tempo de oxidação e k_c é a constante parabólica de oxidação expressa em cm^2/s (Huntz,1996). A constante parabólica de oxidação está diretamente relacionada aos coeficientes de difusão das espécies atômicas que asseguram o crescimento de filme. Através da teoria de oxidação dos metais (Kofstad,1988) é possível mostrar que para o óxido de cromo, Cr_2O_3 , k_c é dado por (Huntz,1996).

$$k_c (\text{cm}^2/\text{s}) = \int_{P_{\text{O}_2(i)}}^{P_{\text{O}_2(e)}} (1,5D_{\text{Cr}}^{ef} + D_{\text{O}}^{ef}) d \ln P_{\text{O}_2} \quad (3.56)$$

Onde D_{Cr}^{ef} e D_{O}^{ef} são os coeficientes de difusão efetivos do cromo e do oxigênio, respectivamente e podem ser relacionados através da equação de Hart (Hart,1957).

$$D_{efetivo} = 1 - f \cdot D + f \cdot D' \quad (3.57)$$

Na equação 3.57, D é o coeficiente de difusão em volume, D' é o coeficiente de difusão intergranular e $f = 3\delta/\Phi$ é a fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão, sendo δ o espaçamento intergranular e Φ o tamanho médio do grão.

Na equação $(p\text{O}_2e)$ e $(p\text{O}_2i)$ são, respectivamente, as pressões parciais de oxigênio nas interfaces metal/óxido e óxido/gás, conforme mostrado na Figura 3.14. A lei de oxidação parabólica, baseada no transporte de íons de defeitos de ponto em um filme, não é de ocorrência geral para todos os óxidos.

Figura 16-Interface metal/óxido e óxido/gás.

4.2-TERMODINAMICA DA OXIDAÇÃO

Segundo Atkinson [1985], um material metálico exposto a uma atmosfera oxidante em alta temperatura forma uma película de óxido em sua superfície por adsorção inicial de oxigênio, reação química para formar o óxido na superfície, nucleação do óxido e crescimento lateral de uma filme contínuo, que pode proteger o metal de base. Este fenômeno de oxidação térmica é restrito ao sistema ao sistema substrato metálico/filme/gás contendo oxigênio, em temperaturas maiores que a temperatura ambiente.

Sobre a extensão de pressões parciais de oxigênio existem, para cada temperatura, um valor específico que corresponde a pressão de dissociação do óxido mais estável que pode formar-se sobre a superfície do metal. Para cada valor de pressão acima deste valor específico, reação química de oxidação pode ocorrer, com a formação de um óxido que pode, de acordo com as circunstâncias, tomar de um filme policristalino ou de núcleos monocristalinos [Bérnard,1971].

Definindo pressão de dissociação como a pressão de oxigênio na qual o metal e o óxido coexistem. As pressões de dissociação como pressão de oxigênio na qual o metal

coexistem. as pressões de dissociação de oxigênio em estado não-padrão levando a formação de óxido ou redução em um metal puro podem ser verificadas nas escalas mostradas nos lados do diagrama de Ellingham.

A oxidação do cromo a 900°C. estendendo uma linha a partir do ponto O, a esquerda do diagrama, através da linha de energia livre do cromo na escala, a pressão de dissociação, p_{O_2}/Cr_2O_3 , para o cromo é cerca de 10^{-23} atm. Sendo assim, qualquer pressão parcial de oxigênio, p_{O_2}/Cr_2O_3 , acima deste valor oxidará o cromo puro, qualquer valor abaixo reduzirá o óxido de cromo ao metal puro, a 900 °C.

CAPÍTULO

05 Propriedades dos filmes de óxidos

Quando um material metálico é submetido à atmosfera oxidante, há formação de óxidos. Essa película, dita, de acordo com suas características, se o processo de oxidação prosseguirá e com que rapidez. Logo, estudos da composição química desta película, são de grande importância para compreensão dos processos de corrosão. Quando se forma uma camada compacta de óxido numa superfície metálica exposta a uma atmosfera oxidante, é necessário que ocorra difusão através da película de óxido para que possa ocorrer crescimento da película. A oxidação vai prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com que os reagentes se difundem através da película. Considera-se que este processo envolve o transporte de íons e de elétrons através da película. Assim, o crescimento desta película, depende da condução iônica e eletrônica.

A condução iônica pode ocorrer da seguinte maneira:

- pela difusão do ânion (O_2^-) para dentro;
- pela difusão do cátion metálico (Mn^+) para fora;
- pela difusão simultânea do ânion e do cátion.

A difusão catiônica ocorre mais frequentemente que a aniônica porque o íon metálico geralmente é menor que o íon oxigênio (O_2^-) (Gentil, 2003).

Experiências que mostram a predominância da difusão catiônica foram realizadas por Wagner e Pfeil (Smeltzer, 1971).

5.1-PROPRIEDADES DO Cr_2O_3

O óxido Cr_2O_3 é isoestrutural como o Al_2O_3 e o Fe_2O_3 , ou seja, tem a estrutura do coríndon (mineral trigonal). Nessa estrutura os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons metálicos trivalentes, ocupando 2/3 dos sítios

intersticiais octaédricos [Hoshino et al, 1983]. O Cr_2O_3 tem uma densidade de $5,21\text{g/cm}^3$ e é o único óxido sólido formado pela oxidação térmica do Cr.

O Cr_2O_3 um óxido extremamente importante sob o ponto vista tecnológico, por ser o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem sobre aços inoxidáveis e muitas outras ligas resistentes a oxidação a alta temperatura. Devido a isso, a literatura contém muitos estudos sobre a propriedade do Cr_2O_3 a figura 3.15, mostra uma estrutura hexagonal compacta com os íons metálicos trivalentes

Figura 17 – Estrutura hexagonal compacta com os íons metálicos trivalentes

Esse óxido pode ser um semicondutor tanto do tipo p, quanto do tipo n, dependendo da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Os defeitos atômicos majoritários são lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente (Sabioni, 1992 a), à alta pressão parcial de oxigênio e cromo intersticial ionizado três vezes positivamente à baixa pressão parcial de oxigênio (Sabioni, 1992 a).

Entende-se por semicondutor do tipo p, os óxidos não estequiométricos deficientes em metal que conduzem eletricidade através do movimento de buracos eletrônicos, que possuem uma carga efetiva positiva. Por sua vez, os semicondutores do tipo n são definidos como óxidos não estequiométricos com excesso metálico. Os óxidos com essas características, conduzem a eletricidade através do movimento de elétrons livres.

Como regra geral, considera-se que o Cr_2O_3 é um semicondutor do tipo p à altas pressões parciais de oxigênio(Hay et al.,1970; Atkinson et al., 1985; Sabioni et al.,1992 a) tendo como defeito atômico majoritário, lacunas de cromo com carga efetiva(-3). A partir da utilização da notação de (Kröger e Vink, 1956), a formação desses defeitos no Cr_2O_3 é descrita pela equação:

Onde $[\text{V}_{\text{Cr}}''']$ é a lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente e $[\text{h}^\circ]$ representa o buraco eletrônico. Nesse caso a condição de eletroneutralidade é dada por:

$$3[\text{V}_{\text{Cr}}'''] = [\text{h}^\circ]$$

A constante de equilíbrio da reação 3.59 é dada pela lei de ação das massas 3.59 seguinte forma:

$$K_1 = [\text{V}_{\text{Cr}}'''] \cdot [\text{h}^\circ]^6 \cdot \text{pO}_2^{-3/2} \quad 3.60$$

Das equações 3.59 a e 3.60, vem:

$$[\text{V}_{\text{Cr}}'''] \propto \text{pO}_2^{3/16} \quad 3.61$$

Em condições de baixas pressões parciais de oxigênio, o Cr_2O_3 é considerado um semicondutor do tipo n, tendo como defeito atômico majoritário o $[\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}]$, formado pela reação:

Lembrando que a condição de eletroneutralidade da reação 3.62 é dada por:

$$3[\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}] = [\text{e}'] \quad 3.62$$

Onde $[\text{e}']$ representa o elétron.

De maneira análoga, aos cálculos anteriores, podemos demonstrar que:

$$[\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}] \propto \text{pO}_2^{-3/16} \quad 3.63$$

As equações 3.61 e 3.63 mostram a variação das concentrações de diferentes defeitos pontuais da subrede do cromo com a pressão parcial do oxigênio.

06 Defeitos pontuais e difusão no Cr_2O_3

A concentração de um dado tipo de defeito pontual, atômico ou eletrônico, em um óxido não estequiométrico, como o Cr_2O_3 , pode ser expressa em função da pressão parcial de oxigênio pO_2 e da temperatura T. Podemos demonstrar que essa concentração é dada por (Philibert, 1991):

$$[d] = A \cdot pO_2^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \widetilde{G}_f}{RT}\right) \quad 3.64$$

Onde d representa o defeito pontual, A é uma constante, pO_2 é a pressão parcial de oxigênio, n é um parâmetro adimensional que depende da natureza e da carga do defeito pontual, $\Delta \widetilde{G}_f$ é a variação da energia livre efetiva da reação de formação do defeito.

É sabido que o coeficiente de difusão é proporcional à concentração do defeito responsável pela difusão, isto é, $D \propto [d]$, portanto à uma dada temperatura temos $D \propto pO_2^n$, e em um gráfico de $\log D$ versus $\log pO_2$ é possível determinar n através da relação:

$$n = d \cdot \log \frac{D}{d} \cdot \log pO_2 \quad 3.65$$

A relação acima mostra que a difusão atômica pode ser influenciada pela pressão parcial de oxigênio. Essa constatação é importante, pois, nas interfaces óxido/metal e óxido/gás as pressões parciais de oxigênio são diferentes, o que significa que uma mesma espécie atômica poderá apresentar diferentes comportamentos difusionais nessas interfaces.

Para o Cr_2O_3 , (n=3/16) para a lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente e (n=-3/16) para o cromo intersticial ionizado três vezes positivamente (Sabioni, 1992 a).

Acima de 1000°C a camada de óxido de cromo tende a volatilizar (Sabioni, 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de Cr_2O_3 . A Figura 3.16 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O construído por Stearns *et al.* (1974), onde estão indicadas as fases voláteis presentes à 1223°C sob pressão de

oxigênio variável (p_{O_2}). Podemos ver que à elevada pressão de oxigênio, a fase volátil predominante é Cr_2O_3 , enquanto que à baixa pressão de oxigênio a fase predominante é Cr metálico.

Acima de 1000°C a camada de óxido de cromo tende a volatilizar (Sabioni, 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de Cr_2O_3 . A Figura 3.16 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O construído por Stearns *et al.* (1974), onde estão indicadas as fases voláteis presentes à 1223°C sob pressão de oxigênio variável (p_{O_2}). Podemos ver que à elevada pressão de oxigênio, a fase volátil predominante é Cr_2O_3 , enquanto que à baixa pressão de oxigênio a fase predominante é Cr metálico.

Figura 18– Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O estabelecido a 1223°C (Stearns *et al.*, 1974)

O diagrama de Ellingham, conforme mostrado na Figura 3.17, não permite prever as taxas de corrosão, mas é usado em temperaturas elevadas a fim de se definir a possibilidade de formação de certo óxido em temperatura e pressão determinadas (Jones, 1992).

Figura 19 – Diagrama de Ellingham (Jones,1992)

07

Difração de raios X – DRX

Na difração de raios X, a radiação incidente na amostra a ser analisada induz um movimento acelerado nos elétrons. Esse movimento gera uma onda com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, processo denominado espalhamento coerente. Na amostra cristalina, os átomos estão arranjados no espaço, de maneira regular e ordenada; o espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras, devido aos efeitos de interferência. A radiação resultante de efeitos de interferência construtiva traz importantes informações sobre a estrutura da amostra cristalina. Seja uma dada família de planos cristalinos, descritos pelos índices de Miller ($h\ k\ l$), como é mostrado na Figura 3.10. Um feixe de raios-X espalhado pela família ($h\ k\ l$) interferirá de forma construtiva se as distâncias ABC e DEF forem iguais a um número inteiro de comprimento de onda (λ). A partir da Figura 3.10, pode-se concluir que: $ABC = 2d\sin\theta$, onde d é a distância entre os planos cristalinos. Quando a interferência construtiva (difração) ocorrer, temos $ABC=n\lambda$, onde n é um número inteiro; então, pode ser obtida a equação de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. (2.1). A partir da determinação experimental do ângulo θ , pode-se obter o espaçamento entre os planos cristalinos, d , que é característico da família de planos (hkl).

Figura 20 - Espalhamento de raios X por planos cristalinos.

A técnica convencional de difração, utilizada na caracterização das propriedades estruturais de monocamadas e filmes depositados sobre superfícies metálicas, não é capaz de fornecer informação sobre a fina camada de óxido, pois a penetração de raios X atinge o substrato, fornecendo, assim, informações deste e não da película protetora. Para filmes de óxidos obtidos no presente trabalho, com espessura, em geral, inferior a $2\mu\text{m}$ foi utilizada a técnica de difração de raios X com ângulo de incidência rasante nas dependências do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Fonte de luz Síncrotron

Informações básicas, necessárias à compreensão da radiação Síncrotron, bem como as características que tornam a radiação Síncrotron uma fonte especial de raios X. Serão informadas, também, as principais características de um anel de armazenamento de elétrons – os chamados Síncrotron.

Radiação Síncrotron

Radiação Síncrotron é a radiação emitida pela deflexão de um feixe de partículas carregadas por um campo magnético ou elétrico. Com o objetivo de se obter alta intensidade e um largo espectro de energia, é indispensável que essas partículas sejam altamente relativísticas. Elétrons ou pósitrons são adequados a serem empregados nesse

empreendimento. Na prática, são usados nas fontes de radiação Síncrotron feixes de elétrons defletidos por campos magnéticos.

O anel de armazenamento

O anel de armazenamento consiste em uma câmara de ultra vácuo ($<10\text{Torr}$), onde os elétrons estão confinados em órbitas circulares de energia constante, sendo esta a forma mais comum de fonte de radiação Síncrotron. Esta radiação é transportada por meio das linhas de vácuo, que são chamadas linhas de luz, e chegam até a estação experimental onde está montado o experimento.

Estação XRD1 do LNLS em Campinas – SP

O LNLS é o primeiro e único deste gênero existente no Hemisfério Sul. Desde 1987, começou a realizar o ambicioso projeto de colocar o Brasil em um seleto grupo de países capazes de produzir luz síncrotron. Desde julho de 1997, centenas de pesquisadores, do Brasil e do exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas (LNLS, 2008).

A expressão luz síncrotron indica o tipo de luz produzida por um equipamento que pode ser chamado de acelerador síncrotron. O síncrotron pode produzir todos os comprimentos de onda do espectro. Nesses grandes equipamentos, um feixe de elétrons de alta energia é acelerado a velocidades próximas à da luz em um acelerador de partículas. Da fonte de luz síncrotron emana radiação eletromagnética de alta intensidade, em um espectro de energias que varia desde o infravermelho aos raios X. Essa variação possibilita que se realize uma gama de experimentos, visando a caracterização e compreensão das matérias orgânica e inorgânica.)

A fonte de luz síncrotron do LNLS consiste, basicamente, em um acelerador linear de elétrons, um acelerador circular e um anel de armazenamento. O acelerador linear de elétrons é usado para injetar elétrons no anel. O acelerador circular é composto por câmara de vácuo e ímãs que mantêm os elétrons em órbita circular e cavidades de radiofrequência que aceleram progressivamente os elétrons até que atinjam certa energia. Na Figura 3.11, é mostrada a representação esquemática simplificada da linha XRD1 com seus 2 difratômetros de Campinas, apresentando, em primeiro plano, a linha

XRD-1 que foi utilizada para a realização da difração de raios X, com ângulo de incidência rasante neste trabalho. O anel de armazenamento possui princípios de funcionamento similares ao da fonte de luz síncrotron.

Figura 21- Representação esquemática simplificada da linha XRD1 com seus 2 difratômetros.

Fonte:Manual LNLS

O advento de fontes de raios X com alta intensidade de fótons tornou possível obter informações sobre as propriedades estruturais dos filmes formados sobre os aços, em função da profundidade. Tais fótons podem ser obtidos em vários comprimentos de onda e gerados nos grandes laboratórios de luz síncrotron, em conjunto com o desenvolvimento da técnica de difração de raios X, específica para os estudos na superfície (GIXD). O acesso a essas informações permitiu estudar a evolução de uma fase estrutural em função da profundidade, o que será importante para o entendimento do local onde ocorre a nucleação e da maneira que a mesma influencia as propriedades do filme. A luz síncrotron proporciona resoluções instrumentais e/ou estatísticas de contagens superiores às obtidas com fontes convencionais. Essas características contribuem na solução de problemas que, muitas vezes, não podem ser estudados em laboratório, tais como: medidas em alta resolução, em que é possível minimizar a sobreposição de picos de difração, levando a um ganho na extração de informações estruturais; e alta intensidade, em que o alto fluxo de fótons permite que se tomem

medidas de perfis de difração, em intervalos de tempo muito menores do que em equipamentos que utilizam tubos de raios X (LNLS, 2008). A principal característica da linha XRD-1 do LNLS é sua versatilidade. Essencialmente, a óptica da linha é composta de um espelho para a faixa de raios X que permite focalização vertical do feixe e um monocromador de dois cristais de Si, com focalização sagital na direção horizontal. Sendo uma linha destinada a experimentos de difração de raios X de alta resolução, operando na faixa espectral entre 3 keV e 15 keV, a XRD-1 permite a realização de experimentos nas modalidades que incluem: difração de pó, difração em incidência rasante (GIXD), difração múltipla, topografia, tomografia e, até mesmo, espectroscopia de raios-x em vácuo. Soma-se a isso a opção de experimentos de difração de pó a altas temperaturas.

O Difratorômetro Huber de 3 círculos (theta, 2-theta, phi)

O Difratorômetro Huber (Figura 3.12) possui três eixos de giro que podem ser varridos para aquisição de difratogramas. Esses eixos correspondem aos movimentos em theta (ângulo da amostra no plano de difração), 2-theta (ângulo do detector no plano de difração) e phi (ângulo da amostra em torno da normal da cabeça goniométrica). O difratorômetro está montado sobre uma mesa giratória com eixo de rotação, coincidente com o caminho do feixe de luz, e isso permite que o plano de difração possa ser girado, mudando assim a polarização do feixe incidente em relação à amostra.

Este difratorômetro é usado principalmente em experimentos de difração de pó/policristais e difração múltipla em monocristais, em condições ambientes. Para realizar as difrações de raios X de incidência rasante, as amostras foram fixadas sobre um cilindro metálico que foi preso no Difratorômetro Huber, ver Figura 3.13.

Nas análises realizadas, foi utilizado o Difratorômetro Huber de 3 círculos, com feixe de 8keV. Foi feita uma incidência com um ângulo de 2 graus em relação à direção horizontal; as varreduras foram realizadas de 10 a 90°; o número de contagem foi de 63.000 fótons em cada ponto de coleta; os fótons difratados foram captados pelo detector durante um tempo de aproximadamente 60min; a espessura dos filmes analisados por essa técnica foi de, aproximadamente, 1µm.

A identificação das fases

Ao contrário da microanálise, a difração de raios X serve para identificar as fases, ou seja, os compostos presentes nas amostras. Essas duas técnicas são muitas vezes complementares, pois muitas fases apresentam $d(hkl)$ muito próximos, como é o caso dos espinélios, como ilustrado na Figura 3.14, que apresenta o difratograma de quatro espinélios diferentes. A identificação das fases existentes em nossas amostras foi considerada, a partir das medições realizadas no LNLS, comparando-se os espectros obtidos em nossas medições com padrões pré-determinados. Para isso, foi utilizado o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, disponível no *site* da CAPES (CAPES, 2008). A base de dados ICSD foi atualizada para a versão 2009/1, possuindo agora, 120794 estruturas.

Figura 22 - Difratograma de raios X de espinélios formados por Cr, Fe e Mn, obtidos no ICSD (CAPES, 2008).

Vantagens da utilização da luz síncrotron

Há pelo menos três características importantes de um experimento de difração que utilize radiação síncrotron que podem levar a vantagens em relação a experimentos que utilizem fontes convencionais de raios X:

Alta resolução – o alto grau de colimação de um feixe de luz síncrotron permite, em última análise, que se obtenha uma altíssima resolução angular instrumental dos picos de Bragg (da ordem de $0,03^\circ$ FWHM em 2 θ em policristais). Essa alta resolução minimiza a sobreposição de picos de Bragg vizinhos, minimizando a perda de informação estrutural que ocorre em difração de pó devido a esta sobreposição. Nos casos em que se esteja interessado na resolução e/ou refinamento de estruturas cristalinas complexas usando difração de pó, ou quando pequenas distorções estruturais são o objeto de estudo, a alta resolução obtível da linha XRD1 (cerca de uma ordem de grandeza maior que as obtidas utilizando-se equipamentos convencionais de laboratório) pode ser determinante.

Alta intensidade – o alto fluxo de fótons na linha XRD1, comparado a fontes convencionais, permite que se tomem medidas de perfis de difração em intervalos de tempo muito menores do que em equipamentos que utilizam tubos de raios X. Essa característica pode ser particularmente útil no estudo de transformações de fase in-situ, em que um grande número de perfis de difração deve ser tomado, tipicamente durante o intervalo de algumas poucas horas, ou mesmo de alguns minutos. Esta linha também pode ser utilizada para estudos estruturais de nanopartículas ou materiais com baixo grau de cristalinidade que apresentam baixo sinal de raios X difratados.

Ajuste contínuo da energia dos fótons – esta característica única da radiação síncrotron permite o estudo de difração anômala, por exemplo, que pode ser útil para se gerar um contraste entre elementos químicos próximos na tabela periódica. Além disso, podem-se escolher energias apropriadas para evitar a emissão de fluorescência, evitando-se assim o aparecimento de um background (radiação de fundo) indesejado nos perfis de difração de pó.

Características da linha XRD1

A linha de luz XRD1 utiliza a radiação eletromagnética emitida pela saída A do dipolo magnético D12 cuja energia crítica dos fótons é de 2,08 keV, assim como todos os demais dipolos do anel de armazenamento. Ela opera em uma faixa de energia que corresponde à dos raios X duros, isto é, de 5 keV a 15 keV. O ponto forte da XRD1 que a distingue das outras linhas de difração de raios x é o fato de esta ser uma linha versátil, ou seja, ela não é uma linha dedicada a uma técnica específica. Dentre as técnicas que podem ser utilizadas na XRD1 estão: difração de policristais em condições ambientes, difração em incidência rasante (GID), difração múltipla em monocristais, topografia, tomografia e até mesmo experimentos que utilizam mais de uma técnica como fluorescência e difração de raios-X.

A linha é composta por uma série de elementos ópticos que são responsáveis pela chegada do feixe de fótons até a amostra: (i) espelho de Rh para focalização vertical do feixe; (ii) monocromador de duplo cristal com focalização sagital (horizontal) e (iii) conjuntos de fendas para delimitação do feixe e atenuação do espalhamento. Além da óptica, compõem a linha os instrumentos de medição: (iv) um difratômetro de 2 círculos em câmara fechada para ambientes especiais (gases/vácuo); (v) um difratômetro de 3 círculos com mesa polarizadora; (vi) detectores para monitorar a radiação incidente e o espalhamento da amostra e (vii) cabana com sistema de intertravamento do obturador monocromático para permitir o trabalho seguro na estação experimental.

Diferentes tipos de detectores estão disponíveis, incluindo detectores de cintilação (NaI dopado com Tl), um detector proporcional (câmara de ionização), um detector linear sensível à posição (PSD - MBraun), um detector bidimensional (Pilatus - 100k) compartilhado entre as linhas de difração, um detector de estado sólido com resolução em energia (Amptek) e placas de imagem (image plates).

O fluxo máximo de fótons que se pode conseguir na XRD1 é da ordem de 4×10^{10} fótons.s⁻¹ a uma energia em torno de 7 keV. Na Figura 3.21 pode ser observado o gráfico normalizado do fluxo de fótons ao longo do espectro da linha.

Figura 23- Fluxo de fótons na linha XRD1 medido nos dois difratômetros (medidas realizadas em ar). A diferença de fluxo a energias abaixo de 7 keV é devida à camada de ar atravessada pelo feixe, a qual é maior na painela quando aberta. Dados obtidos utilizando-se um fotodiodo de Si.

CAPÍTULO

08 Espectrometria de massa de íons secundários- SIMS

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários baseia-se na análise dos íons secundários, emitidos por um sólido irradiado com um feixe iônico primário de energia entre 0,5 e 10 KeV. Tem se tornado, nos últimos tempos, em uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos(Sabioni,1996).

Entre as características desta técnica, as que mais se destacam para realização de trabalho são:

- Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica;
- Limite de detecção varia na faixa de ppm a ppb;
- Técnica de análise isotópica;
- Resolução em profundidade: 1 nm;
- Resolução lateral < 1µm;

Essas características possibilitam a utilização de SIMS para identificar os isótopos de um mesmo elemento químico. Tal resolução serve para se estudar os mecanismos difusionais responsáveis pelo crescimento dos filmes de óxido, utilizando, então, os isótopos como identificadores das partículas difusantes.

O princípio de funcionamento do SIMS consiste em bombardear a superfície da amostra com íons primários, de alguns KeV. Estes íons penetram no sólido e entram em colisão com os átomos, localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra. Os átomos da superfície entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e moleculares por meio do processo denominado sputtering. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons(positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária. A Espectrometria de Massa de Íons Secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra.

A Figura 3.6 mostra o esquema de um aparelho SIMS CAMECA

4F(SABIONI,1996). O aparelho tem, como componentes básicos:

- um canhão de íons primários (Ar^+ , O^- , O_2^+ , Cs^+ , etc.), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$, mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada;
- uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência de íons secundários;
- um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação de espécies elementares e moleculares da mesma massa. A resolução do espectrômetro de massa (R) indica a capacidade do aparelho em distinguir duas massas m_1 e m_2 , sendo: $R=m/(m_1-m_2)$, $m = m_1+m_2/2$. Em um SIMS CAMECA 4F, R pode ser ajustado entre 200 e 10.000 ou mais;
- um sistema de detecção de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons). O aparelho permite, também a obtenção da imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, pela conversão da imagem iônica em eletrônica equivalente.

Figura 24 –Esquema de um SIMS CAMECA 4F:

Fonte : (CAMECA-France)

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma área tipicamente retangular de $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ (Sabioni,1996)

A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade conhecida como cratera, o que mostra que a análise por SIMS é uma técnica destrutiva. (Sabioni, 1996)

Durante a análise, a intensidade iônica secundária, $I(A_i^+)$, de cada isótopo analisado é registrada de maneira sequencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a 60 μm . Este procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venha ser analisado.

A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo de análise. Nos cálculos, a taxa de erosão é considerada constante.

O método da cratera é conveniente somente para profundidade de alguns μm . Já quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que rugosidades dos fundos das mesmas tendem a tornarem-se acentuadas a figura 3.16 é o exemplo de uma cratera após análise SIMS.

Figura 25 – Exemplo de uma cratera após análise SIMS - Sabioni, A.C.S., 1996.

EXERCÍCIOS PROPOSTO-01

1. Defina contorno do grão?
2. Qual é a diferença entre interface e contorno do grão?
3. Explique: “Difusão em Contorno de Grãos”?

4. Qual a relação entre a difusão em volume, difusão em contorno de grão e difusão o
5. Por que a difusão em contorno de grão é importante na área tecnológica?
6. Como são definidas as cinéticas de difusão de difusão intergranular dos tipos A, B e C?
7. Que tipo de informação é dada pela cinética do tipo A?
8. Que tipo de informação é dada pela cinética do tipo B?
9. Que tipo de informação é dada pela cinética do tipo C?
10. Explique como pode ser determinada a largura de um contorno de grão a partir da experiência de difusão em contornos de grãos? Qual é o valor usual para a largura de contorno de grão?
11. A difusão em contorno de grão é sempre muito maior do que a difusão em volume? Explique utilizando um exemplo prático.
12. Para que serve a equação de Le Claire? Quais são os parâmetros que figuram nessa equação?
13. Descreva a equação de Hart e dê o significado das grandezas que figuram nessa equação.
14. Como é feita a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos em uma experiência que satisfaz as condições de Harrison para a difusão do tipo B, mas com a penetração do traçador superior a algumas camadas de grão.
15. A figura abaixo mostra os perfis de difusão do oxigênio no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino. Discuta as diferenças entre estes perfis de difusão - Sabioni, A.C.S., 1996.

16. A figura abaixo mostra um perfil de difusão do oxigênio em um varistor de ZnO policristalino, com tamanho de grão de $20\mu\text{m}$. Determine o produto de $D_{gb}\delta$, onde D_{gb} (21). É o coeficiente de difusão em contorno de grão e δ é a largura do contorno de grão, para a difusão do oxigênio em contorno de grão do ZnO. Dado: Coeficiente de difusão em volume do oxigênio no ZnO a 900°C é igual a $5 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$.

EXERCÍCIOS PROPOSTO-02

1. Calcule a entropia de migração do átomo de carbono na rede do ferro α . Considere a frequência de oscilação do átomo de carbono igual a 10^{13}s^{-1} , a distância de salto igual a $0,3 \text{nm}$ e $D_0 = 0,2 \text{cm}^2/\text{s}$.
2. Na faixa de temperatura de -70 a 400°C , o coeficiente de difusão do carbono no ferro α é $D = 0,020 \exp[-8499(\text{kJ/mol})/RT] \text{cm}^2/\text{s}$. Se frequência média de vibração do carbono é 10^{12}s^{-1} , calcule a quantidade ΔS_m para a difusão do carbono.
3. Dada a tabela abaixo a) Construa um gráfico de $\log D$ versus $1/T$, e estime visualmente, a reta que melhor se ajusta aos pontos. b) Calcule Q e D_0 para essa linha. c) Calcule Q e D_0 utilizando a regressão linear. Represente a reta obtida no gráfico do item a.

D(cm ² /s)	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹
T(K)	1350	1100	950	800

4. Cem partículas saltitantes estão situadas ao longo de uma linha e só podem saltar na direção perpendicular a essa linha. a distância de salto é 0,25cm. Após 12h, mediu-se a distância de cada esfera a linha. A soma dos quadrados das distâncias dividida por 100 é igual a 90cm². calcule a frequência de saltos e o coeficiente de difusão das esferas.

5. Uma peça de aço com 0,1% de carbono é submetida a um processo de cementação a 930°C até o teor de carbono aumentar para 0,45% a uma profundidade de 0,05cm. Durante o processo, a concentração de carbono permanece constante na superfície da amostra. Se $D(\text{cm}^2/\text{s}) = 0,25 \exp[-144(\text{kJ/mol})/RT]$, qual é a temperatura requerida para obter uma concentração de 0,45% a uma profundidade de 0,10cm no mesmo tempo para chegar a essa concentração à profundidade de 0,050cm a 930°C.

EXERCÍCIOS PROPOSTO-03

1. No movimento aleatório de um sistema de partículas, como varia a velocidade do movimento difusivo no tempo com o tempo?
2. Na temperatura de fusão, os coeficientes de autodifusão da maioria dos metais HCP e CFC tendem para o valor de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. considerando a distância de salto igual a 1 Å (angstrom). Determine: a) a frequência de salto dos átomos. b) a distância de difusão após 48h. c) a distância total percorrida por átomo em 48h. d) probabilidade de salto atômico.
3. Na figura abaixo, (ref.23), está um perfil de difusão do Mn no Cr_2O_3 a 1100°C , em um gráfico do tipo $\ln C$ versus x^2 . As condições experimentais estão indicadas no gráfico. Determine o coeficiente de difusão do Mn na Cr_2O_3 , sabendo-se que a difusão do Mn ocorre a partir de um filme fino em meio semi-infinito.

Fonte: SABIONI, A. C. S.; SANTOS, A. M. M.; SANTOS, A. M. M.; NOGUEIRA, M. A. N.; COTA, A.. Estudo experimental da difusão do manganês em óxido de cromo sintético e em óxido de cromo formado por oxidação.. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto

4. Considere a difusão em regime estacionário de um elemento que se difunde radialmente através de uma esfera oca. A concentração desse elemento é C_1 em r_1 e C_2 em r_2 , sendo $r_1 > r_2$. Determine a concentração desse elemento em um ponto $r = 1/2(r_1 + r_2)$.
5. Explique, detalhadamente, como é feita a caracterização de defeitos pontuais (identificação do tipo de defeito e de sua carga) em óxidos através de estudos de difusão.
6. a) Considere que o coeficiente de difusão do carbono no ferro, a 900°C é aproximadamente de $D \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Se a distância de salto for $\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm}$, determine a ordem de grandeza da frequência de salto dos átomos de carbono no ferro. b) na difusão no estado sólido por um mecanismo lacunar, explique porque a frequência de salto de uma lacuna é diferente da frequência de salto de átomo. c) dê significado físico da energia de ativação. d) Que informações são dadas pelas duas leis de Fick?
7. Faça uma estimativa da energia de ativação $Q(\text{kJ/mol})$ e do fator pré-exponencial $D_0(\text{cm}^2/\text{s})$ para a difusão do oxigênio no MgO utilizando a figura abaixo.
8. Na figura abaixo está representado o perfil do oxigênio no ZnO . Sabendo-se que a experiência corresponde a difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante e faça estimativa do coeficiente de difusão do oxigênio no óxido de zinco nas condições indicadas na figura.

Fonte: DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM UM VARISTOR À BASE DE ZnO A. C. S. Sabioni^{1*}, A. M. J. M. Daniel¹, R. Metz², A. M. Huntz³, F. Jomard.

9. Determine a energia de ativação (Q) para a autodifusão catiônica no NaCl sabendo-se que a entalpia de migração (ΔH_m) e a entalpia de formação de lacunas de íons de sódio e ΔH_f .
10. Determine o erro relativo da medida do coeficiente de difusão ($\Delta D/D$), para um erro ΔT na leitura da temperatura T do tratamento térmico de difusão.
11. Um filme de um metal B é depositado na superfície de uma amostra semi-infinita de um metal A que é submetida a um tratamento térmico de difusão a 700°C durante 20h. Supondo que o coeficiente de difusão não depende da concentração e que $D_0 = 0,04\text{cm}^2/\text{s}$ e $Q = 170\text{kJ/mol}$. Determine qual deve ser a espessura do filme de B para que a concentração deste metal seja 2,4%(em peso) a $10\mu\text{m}$ da superfície de contato inicial.(sugestão:Utilizar a solução da segunda lei de Fick para difusão a partir de um filme espesso.
12. Se o coeficiente de difusão de uma dada espécie atômica em uma dada matriz, a 1000°C , é $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$, determine o número de saltos desse átomo em 1s.Considere o fator estrutural $\gamma = 1$.Dado: distância de salto= $0,4\text{nm}$.
13. Qual é a diferença entre os mecanismo de difusão atômica por mecanismo intersticial direto e por mecanismo intersticial indireto?
14. Qual significado físico do fator pré-exponencial (D_0) e da energia de ativação (Q) que figuram na equação de Arrhenius?
15. No diagrama de Arrhenius da figura abaixo, estão representados o coeficiente de difusão para numerosos materiais cerâmicos. Utilizando esse diagrama, determine a energia de ativação para a difusão do Si no SiC.

EXERCÍCIOS PROPOSTO-04

01. Para cada uma das reações de formação de defeitos pontuais representados abaixo,escrever a equação de eletroneutralidade e a lei da variação da concentração do defeito atômico majoritário com a pressão do oxigênio.

$$a) Cr_{Cr}^x + \frac{3}{2} O_O^x = Cr_i^{***} + 3[e'] + \frac{3}{4} O_2$$

$$b) \frac{1}{2} O_2 = V_{Ni}^{**} + O_O^x + 2h'$$

Resp:

a) Condição de Eletroneutralidade (C.E)

$$3[Cr_i^{***}] = n$$

$$3[Cr_i^{***}] = [e']$$

Dependência de $[Cr_i^{***}] \propto P_{O_2}$

$$K = \frac{[Cr_i^{***}][e']^3 [O_2]^{\frac{3}{4}}}{[Cr_{Cr}^*][O_O^*]^{\frac{3}{2}}}$$

$$K = [Cr_i^{***}] \{3[Cr_i^{***}]\}^3 [P_{O_2}]^{\frac{3}{4}} \rightarrow K = 27[Cr_i^{***}]^4 [P_{O_2}]^{\frac{3}{4}} \Rightarrow [Cr_i^{***}] = \frac{K^{\frac{1}{4}}}{27^{\frac{1}{4}}} \cdot [P_{O_2}]^{-\frac{3}{4}}$$

$$b) K = \frac{[V_{Ni}^{**}] \cdot [O_O^*] \cdot [h']^2}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Condição de Eletroneutralidade (C.E)

$$2 \cdot [V_{Ni}^{**}] = h'$$

$$K = \frac{[V_{Ni}^{**}] \cdot [2 \cdot V_{Ni}^{**}]^2}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \rightarrow [V_{Ni}^{**}]^3 = \frac{K}{4} P_{O_2}^{+\frac{1}{2}} \rightarrow [V_{Ni}^{**}] = \frac{K^{\frac{1}{3}}}{4^{\frac{1}{3}}} P_{O_2}^{+\frac{1}{6}}$$

Oxidação do Cr_2O_3

$$O_2 = V_{Cr}^x + O_O^x + h'$$

Condição de eletroneutralidade

$$2 \cdot [V_{Ni}^{**}] = n \rightarrow 2 \cdot [Cr_{Cr}^{''}] = p$$

$$[V_{Cr}^{''}] = ?$$

$$K = \frac{[V_{Cr}^{''}] \cdot [O_O^x] \cdot 2[V_{Cr}^{''}]}{P_{O_2}} \rightarrow [V_{Cr}^{''}] = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

02. Óxido de zinco é um semicondutor do tipo n. Sabendo-se que esse material apresenta excesso de zinco ($Zn_{1+\delta}O$), na forma de zinco intersticial ionizado uma vez positivamente, mostre que a concentração de elétrons nesse material, a temperatura, é proporcional à pressão parcial de oxigênio elevada ao expoente $-1/4$.

Resp: ZnO

$Zn_{1+\delta}O$ $[Zn_i^*]$

Cálculo de $[Zn_i^*]$:

$$K_1 = \frac{[Zn_{n_i}^x] \cdot [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]}{[Zn_{2n}^x][O_o^x]}$$

$$K_2 = \frac{[Zn_i^*] \cdot [e']}{[Zn_{n_i}^x]}$$

$$K_1 K_2 = [Zn_i^*] \cdot [e'] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$[e'] = [Zn_i^*]$$

$$K_1 K_2 = [Zn_i^*] \cdot [Zn_i^*] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_1 K_2 = [Zn_i^*]^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [Zn_i^*] = (K_1 K_2) \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$$

Cálculo de $[Zn_{n_i}^{**}]$:

Somando 1, 2 e 3 vem:

$$K_1 = \frac{[Zn_{n_i}^x] \cdot [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]}{[Zn_{2n}^x][O_O^x]}$$

$$K_2 = \frac{[Zn_i^*] \cdot [e']}{[Zn_{n_i}^x]}$$

$$K_2 = \frac{[Zn_i^{**}] \cdot [e']}{[Zn_{n_i}^*]}$$

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[Zn_{n_i}^x] \cdot 2[e'] [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]}{[Zn_{2n}^x][O_O^x]}$$

$$K_1 K_2 K_3 = [Zn_i^{**}] [e']^2 [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]$$

Mas, $[e'] = 2[Zn_i^{**}]$

Logo: $K_1 K_2 K_3 = [Zn_i^{**}] [2Zn_i^{**}]^2 [P_{O_2}^{\frac{1}{2}}]$

$$K_1 K_2 K_3 = 4^{-\frac{1}{3}} (K_1 K_2 K_3)^{\frac{1}{3}} [P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}]$$

03. Escreva as reações de formação de defeitos Frenkel e Schottky nos seguintes materiais: a) CaF_2 ; b) Al_2O_3 ; c) $NaCl$ e d) MgO .

a) CaF_2

b) Al_2O_3

c) NaCl

d) MgO

04. Explique porque o defeito Frenkel pode ser observado em sólidos metálicos, covalentes e iônicos, enquanto o defeito Schottky ocorre apenas nos sólidos iônicos. Qual a diferença entre defeitos Frenkel e anti-Frenkel?

Resp;

No caso do defeito Schottky, há formação de lacunas catiônicas e aniônicas em quantidade necessárias para assegurar a neutralidade elétrica. Isto só pode acontecer em sólidos iônicos.

Os defeitos de Frenkel são formados no interior do cristal. Há formação de lacunas e intersticiais de um mesmo átomo.

Para um sólido MO: $M_M^x = V_M^* + M_i^{**}$

Se a passagem de um sítio regular para a posição intersticial ocorre com o anion, temos:

$$O_O^x = V_O^{**} + O_i''$$

Nesse caso, a desordem é denominada de anti-frenkel.

Estes defeitos são observados em óxidos estequiométricos.

05. Qual a concentração de lacunas catiônicas e aniônicas formadas no NaCl, correspondentes a defeitos do tipo Schottky, a 700°C? Dados: $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$, considere $\Delta h = 2,2\text{eV}$ e $\exp(\Delta s/2k) = 10$.

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2RT}\right)$$

$$R = NK \rightarrow k = \text{constante de Boltzmann}$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2NKT}\right)$$

$$\Delta G_s = N\Delta g_s$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(-\frac{\Delta g_s}{2KT}\right)$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(-\frac{(\Delta h - T\Delta s)}{2KT}\right) = \exp\left(\frac{(T\Delta s - \Delta h)}{2KT}\right)$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(\frac{T\Delta s}{2KT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h}{2KT}\right)$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(\frac{\Delta s}{2K}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h}{2KT}\right)$$

$$\Delta h = 2.2\text{eV} = 2.2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{J} = 3.5 \times 10^{-19}\text{J}$$

$$T = 700^\circ\text{C} = 973\text{K}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = \exp\left(\frac{\Delta s}{2K}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h}{2KT}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta s}{2K}\right) = 10$$

$$[V_{Na}^{**}] = [V_{Cl}^{**}] = 10 \cdot \exp\left(-\frac{3.5 \times 10^{-19}\text{J}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 973}\right)$$

06. O óxido de zinco que tem a estrutura da wurtzite, torna-se levemente não estequiométrico a temperaturas elevadas formando intersticiais de zinco. Esses intersticiais podem ser ionizados uma ou duas vezes.

a) Nessas condições o ZnO é um semicondutor do tipo n ou p? explique.

Utilizando as reações de defeitos apropriadas.

b) O óxido de zinco é um condutor iônico ou eletrônico nessas condições? Explique. c) Como pode ser determinado experimentalmente se os intersticiais são ionizados uma ou duas vezes positivamente.

Resp: O ZnO é um semicondutor do tipo n que significa negativo; porque o número de portadores de carga negativa (elétrons) supera muito o número de portadores positivos (buracos) tendo como reações:

07. O NaCl puro é incolor. Esse material quando irradiado torna-se colorido devido à formação de centros de cor do tipo F. Esse centro de cor é uma lacuna neutra do íon cloro. Descreva, usando a notação de Kroger-Vink, essa lacuna.

Resp:

Notação de Kroger-Vink

08. Uma amostra de aço que contém 0.1% de carbono é submetida a cementação a 930°C. A [C] depois do tratamento durante o tempo t_1 é igual a 0.45% na profundidade de 0.05 cm. Na superfície se mantém constante a [C]=1%. O coeficiente de difusão do C é $D=0.15 \exp[-(32000 \text{ cal/mol})/RT]$. Calcule o tempo t_1 e o tempo t_2 necessário para duplicar a quantidade de C introduzido na amostra à mesma temperatura.

09. Uma peça de aço com 0.1% de carbono é submetido a um processo de cementação a 0.30% até o teor de carbono aumentar para 0.45% a uma profundidade de 0.050cm. Durante o processo, a concentração de carbono permanece constante e igual a 0.90% na superfície da amostra. Se $D(\text{cm}^2/\text{s}) = 0.25 \exp[(-144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})/RT]$. Qual é a temperatura requerida para obter uma concentração de 0.45% a uma profundidade de 0.10cm no mesmo tempo gasto para chegar a essa concentração à profundidade de 0.50cm a 930°C.

10. Considere a difusão do carbono no Fe₈ a 950°C :

Dado : T do carbono no ferro é 10^{10} s^{-1} ($\lambda = 1 \text{ Å}$)

a) Calcule a distância total percorrido por 1 átomo de carbono em 1s..

b) Calcule também o deslocamento médio de 1 átomo de carbono.

Resp:

a) $\lambda = 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

$$d = T \cdot t \cdot \lambda = n \cdot \lambda \rightarrow d = 10^{10} \times 1 \times 10^{-10} \rightarrow d = 1 \text{ m}$$

obs: número de saltos em 1s x distancia de cada salto.

a) $D = \frac{1}{2} \lambda^2 T$

$$D = 0.5 \times (10^{-10})^2 \times 10^{10}$$

$$D = \frac{10^{-10}}{2} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$(\langle X_n^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \times \frac{10^{-10}}{2} \times 1} = 10^{-5} \text{ m} = 10 \mu\text{m}$$

11. Num processo de cementação o tempo usual é de 3 horas. Determine o deslocamento total do carbono e o deslocamento médio durante 3 horas.

$$a) d = T \cdot t \cdot \lambda = n \cdot \lambda \rightarrow d = 1010 \times 10800 \times 10^{-10} \rightarrow d = 10800 \text{ m}$$

$$b) (\langle X_n^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \times \frac{10^{-10}}{2} \times 10800} = 1039 \mu\text{m}$$

12. Qual o defeito atômico majoritário no $\text{Zn}_{1-\delta}\text{O}$ a 1094°C ?

a) entre 10^{-4} e 10^{-10} atm de O_2

b) entre 1 e 10^{-4} atm de O_2

Resp:

a) 10^{-4} a 10^{-10}

$$\text{tg}\alpha = n = \frac{-2.5 + 1.5}{-10 + 4} = \frac{1}{6}$$

b) 1 a 10^{-4}

$$\text{tg}\alpha = n = \frac{-1.5 + 0.5}{-4} = \frac{1}{4}$$

CAPÍTULO

09

Medida de coeficiente de difusão a partir de curvas concentração – distância

Os métodos experimentais utilizados para a determinação de coeficientes de difusão em sólidos são, em geral, classificados em duas categorias:

- Métodos diretos, que se baseiam na medida experimental de curvas da concentração em função da distância ou perfis de difusão.
- Métodos indiretos, que permitem a avaliação indireta de coeficientes de difusão através do estudo de algum fenômeno físico controlado por difusão.

Alguns métodos diretos que são utilizados para a medida de coeficiente de autodifusão e de heterodifusão. O termo autodifusão é aplicado a difusão dos átomos que constituem o sólido, tal como a difusão de átomos A ou M num sólido AM, enquanto que o termo heterodifusão é utilizado para designar a difusão de um átomo estranho (impureza), como por exemplo a difusão de átomos B num sólido AM. Para a heterodifusão considerar-se apenas o caso em que a impureza que se difunde está presente em baixa concentração, de modo que o material no qual ocorre a difusão possa ser considerado homogêneo.

O átomo, cuja autodifusão ou heterodifusão é observada num dado material, é denominado de átomo marcado ou traçador. Esse traçador pode ser um isótopo radioativo ou não-radioativo no caso isótopo estável. Embora os métodos que utilizam radiotraçadores sejam considerados os mais acurados, nem sempre é possível encontrar isótopos radioativos adequados para o estudo da difusão. por exemplo, para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos cerâmicos, não há isótopos radioativos de oxigênio adequados, pois a meia-vida desses isótopos é muito baixa, sendo a maior igual a 124 segundos para o isótopo ^{15}O . Em casos como esse, o estudo da difusão é feito com isótopos estáveis, tais como o isótopo ^{18}O para o oxigênio, o ^{15}N para o nitrogênio e outros. A utilização de isótopos estáveis para estudos de autodifusão tem crescido

consideravelmente nos últimos tempos devido ao desenvolvimento de diversas técnicas de análise isotópica, principalmente a espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), que pode ser aplicada também ao estudo de heterodifusão com performance comparável aos dos métodos radioativos.

Em estudos de autodifusão e heterodifusão, em uma dimensão da concentração do traçador, em função da posição e do tempo, pode ser prevista pela equação da difusão, ou 2ª lei de Fick, escrita na forma (1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (01)$$

Onde $C(x,t)$ é a concentração do traçador a uma distância x da superfície, t é o tempo de tratamento térmico de difusão e D é o coeficiente de difusão ou difusividade do traçador.

A solução da equação (1), $C(x,t)$, corresponde ao perfil de difusão teórico, e sua expressão analítica depende da distribuição inicial do traçador (condições iniciais) e da distribuição do traçador nos contornos da amostra (condições de contorno) durante o tratamento térmico de difusão, ou seja, a solução depende das condições experimentais. A determinação do coeficiente de difusão (D), nos métodos diretos consiste no ajustamento de uma solução adequada da equação (1), $C(x,t)$, ao perfil de difusão experimental sendo D um dos parâmetros ajustáveis.

9.1-Etapas operacionais nos métodos diretos

Nos métodos diretos a determinação experimental de coeficiente de difusão a partir de curvas concentração-distância compreende as seguintes etapas operacionais:

- 1-preparação da amostra;
- 2-aplicação do traçador;
- 3-tratamento térmico;
- 4-determinação dos perfis de difusão;
- 5- determinação do coeficiente de difusão através do ajustamento da solução da equação da difusão experimental;

1-Preparação das amostras

A preparação das amostras compreende, em geral, quatro etapas: fabricação, caracterização, preparação de superfície e pré-tratamento.

2-Fabricação

O estudo de difusão requer, frequentemente, o uso de amostra-modelos, sintéticas, com estruturas (monocristalinas, bicristalina, policristalina, amorfa, etc) e composições químicas (material puro, dopado, etc) controladas. A título de exemplo, considere o caso do estudo de difusão em volume (ou na rede). Para esse estudo, as amostras a serem utilizadas devem ser, de preferência, monocristalinas, para evitar a influência de curtos-circuitos sobre os perfis de difusão.

Para estudos de difusão em contornos de grão, deverão ser fabricadas amostras policristalinas densas e com tamanhos de grãos adequados, podendo ainda em certas experiências ser mais conveniente o uso de amostra bicristalinas.

3-Characterização

A caracterização é o conjunto de informações sobre as características químicas, microestruturais e cristalográficas.

O caso de amostras monocristalinas, que são utilizadas para a medida de coeficientes de difusão em volume. Nessas amostras, deverá ser determinada a direção cristalográfica ao longo da qual será medido o perfil de difusão. Essa informação é importante, pois a difusão pode ser anisotrópica em certos materiais monocristalinos, isto é, apresentar diferentes valores segundo diferentes direções. Por exemplo, a difusão do oxigênio no SiO_2 ao longo do eixo c é 50 vezes maior do que o valor medido ao longo do eixo a . Informações sobre a presença de discordâncias ou de subcontornos de grão em monocristais também são importantes, pois esses elementos microestruturais agem como curtos-circuitos e podem influenciar o perfil de difusão conduzindo a medidas de coeficientes de difusão aparentes. Sob o ponto de vista químico, devem ser considerados na caracterização as impurezas presentes e os desvios da estequiometria de certos compostos (óxidos de metais de transição, carbetos, nitretos, etc).

A não caracterização correta das amostras é considerada uma das principais causas das dispersões de dados de difusão.

4-Preparação de superfície

O estudo da difusão é normalmente realizado em uma dimensão. Isso requer a preparação de uma superfície plana, de referência, sobre a qual será depositado o traçador. Esse plano de referência é uma superfície polida, cuidadosamente preparada, de modo que a sua rugosidade seja desprezível em relação a profundidade de penetração do traçador. Há uma grande variedade de processos de polimentos que dependem do material ser polido. Em geral, para metais, cerâmicas, vidros e outros materiais, os polimentos são feitos mecanicamente utilizando-se pastas de diamante. No caso de materiais metálicos, costuma-se utilizar também polimentos eletroquímicos. A qualidade do polimento é fundamental para reprodutibilidade das medidas de coeficientes de difusão.

Figura 26-Embutimento e polimento da amostra

5-Pré-tratamento térmicos

O pré-tratamento térmico da amostra é qualquer tratamento térmico que antecede ao da difusão. em geral, eles são realizados após a preparação da superfície e têm diversos objetivos tais como:

1-restaurar a estrutura da superfície da amostra, eventualmente danificada com o polimento mecânico. Estudos realizados por Marzkel. Por exemplo, mostraram que o polimento com diamante produz danos mecânicos no UO_2 a uma profundidade entre 50 e 80 nm e com o papel abrasivo de 600 mesh, os danos podem atingir profundidades superiores a 2 μm . A temperatura a ser utilizada para eliminar os danos causados pelo polimento dependerá do material.

2-fixar o tamanho de grão de amostra policristalinas, evitando, assim, o seu crescimento durante o tratamento térmico de difusão.

3-equilibrar termodinamicamente compostos não-estequiométricos com a temperatura e atmosfera de tratamento térmico de difusão.

4-eliminar danos provocados por irradiação em amostras implantadas, etc.

Resumindo, o pré-tratamento térmico é uma operação que tem como objetivo evitar que a amostra sofra modificações físico-químicas ou estruturais durante o tratamento térmico de difusão.

6-Aplicação do traçador

Para os estudos de autodifusão e heterodifusão, o traçador radioativo ou não radioativo é, geralmente aplicado na forma de um filme fino sobre a superfície plana e polida da amostra. Difusão a partir de filme fino é de grande interesse prático por sua simplicidade. Para esse caso, conforme será visto nos itens 2.4.1 e 2.5.1, a solução da equação da difusão prevê uma linha reta no gráfico de $\log_{10}C$ versus x^2 para a difusão em volume. Eventuais desvios da linearidade indicam influências de curtos circuitos.

No caso do traçador radioativo, sua aplicação pode ser direta ou indireta. É direta quando utiliza-se diretamente o traçador radioativo. É indireta quando utilizamos inicialmente um isótopo estável e, após o tratamento térmico de difusão, irradia-se a amostra de modo a transformar o isótopo estável em instável.

A deposição de filmes de isótopo radioativo, sobre a superfície polida da amostra, pode ser feita de diversas maneiras, sendo a mais comum a evaporação em vácuo. É bastante comum também depositar sobre a superfície da amostra uma gota de uma

solução contendo o radiotraçador. A deposição eletrolítica é outro método de preparação de filmes amplamente utilizada para materiais metálicos.

A deposição de filmes de traçadores estáveis pode ser feita pelas técnicas de preparação de filmes finos. São de uso corrente a evaporação em vácuo com aquecimento por feixe de elétrons ou resistência elétrica e a evaporação reativa, que particularmente interessante para a preparação de filmes cerâmicos. Outra técnica utilizada é o sputtering que consiste no bombardeamento do material a ser depositado com íons energéticos. Esses íons incidentes transferem a sua energia aos átomos vizinhos, provocando a ejeção de material. O material ejetado então reveste o substrato próximo [6].

Além da utilização de filmes finos, há outras possibilidades para a introdução do traçador estável. Para o caso da heterodifusão em óxidos do metal que vai difundir com impureza. Esse tipo de procedimento é utilizado, por exemplo, na obtenção de gemas coloridas por dopagem de gemas naturais [7].

Em certas experiências, a fonte de traçador é a própria atmosfera do forno. Como por exemplo, pode-se citar a dopagem de semicondutor, por difusão de impurezas transportadas pela amostra do forno [8], e a difusão do oxigênio pelo método da troca isotópica.

Outra técnica de uso crescente para a introdução de traçadores estáveis- sólidos ou gasosos – implantação iônica. Nesse caso, após a implantação de uma camada do traçador, geralmente a profundidade inferiores a 200nm, deve-se submeter a amostra a um tratamento térmico de estabilização, antes do tratamento térmico de difusão, para eliminar os danos provocados pela irradiação[9].

9.2-TRATAMENTO TERMICO DE DIFUSÃO

Dados sobre a difusão em sólidos tem sido publicados para temperaturas que variam de algumas dezenas de graus negativos a aproximadamente 3000°C. consequentemente, há uma grande variedade de instalações de tratamentos térmicos que são utilizadas de acordo com a faixa de temperatura e a atmosfera desejadas.

Existem numerosas opções de fornos elétricos para temperatura até 1700°C(com resistências de ligas de platina, disiliceto de molibdênio, cromato de lantânio, etc).

entretanto, a partir dessa temperatura as opções são menores. Como exemplos, pode-se citar os com resistores de zircônia estabilizada que podem atingir valores superiores a 2200°C em atmosfera oxidante, os de resistência de grafite ou de tungstênio que podem atingir temperaturas superiores a 2600°C em atmosfera redutoras e neutras.

9.3-CARACTERÍSTICAS DE UMA MONTAGEM PARA TRATAMENTO TÉRMICO DE DIFUSÃO

Uma instalação de tratamento térmico para estudos de difusão deve apresentar algumas características como:

- a) Controle rigoroso da temperatura junto da amostra. A medida correta da temperatura é considerada como o fator mais importante na medida acurada de D .
- b) Atmosfera controlada (gases inertes, vácuo, misturas reativas, etc). a atmosfera controlada é indispensável, seja para a proteção das amostras, seja para a fixação da composição das amostras. Essas atmosferas podem ser dinâmicas, com os gases fluindo através do forno, ou estática, com a amostra encapsulada.
- c) Controle da pressão parcial de oxigênio. No estudo da difusão do oxigênio em óxido, principalmente nos óxidos não estequiométricos, é indispensável o controle da pressão podem ser feitas diretamente através de sondas de oxigênio, por exemplo, de zircônia estabilizada, ou calculadas como no caso de misturas gasosas reativas(CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, etc.).
- d) A montagem experimental deve permitir a colocação(ou retirada) da amostra a temperatura de difusão num tempo relativamente curto. Quando isso não é possível, deve ser feita uma correção no tempo de tratamento, determinado-se o tempo efetivo de difusão. procedimentos matemáticos para o cálculo do tempo efetivo são dados[3,10].

9.4-MONTAGEM DE TRATAMENTO TÉRMICO DE DIFUSÃO

Na figura 1 está esquematizada um câmara de tratamento térmico para fornos elétricos tubulares, que operam até 1700°C [9]. A câmara representada consiste de um tubo de alumina, posicionado verticalmente, tendo as extremidades vedadas e resfriadas por água corrente. O deslocamento do cadinho para amostra é efetuado com um tubo de

alumina, que pode deslocar-se verticalmente, e em cujo interior fica o termopar que indica a temperatura da amostra. Essa montagem permite a colocação ou retirada da amostra da zona quente do forno, num tempo curto, sem afetar a vedação da câmara.

Figura 1-montagem para tratamento térmico de difusão [9].

9.5-COMPONENTES DO EQUIPAMENTO:

- 1-cabeçote do tubo de zircônia;
- 2-saída do eletrodo interior ao tubo de zircônia;
- 3-saída de ar;
- 4-entrada de ar;
- 5-termopar da zircônia;
- 6-tampa superior do tubo laboratório;
- 7-saída de gás;
- 8- saída do eletrodo externo ao tubo de zircônia;

- 9-câmara de resfriamento;
- 10-entrada de água;
- 11-zircônia;
- 12-vedação térmica;
- 13-cadinho;
- 14-amostra;
- 15-tubo de alumina para sustentar e deslocar o cadinho;
- 16-termopar da amostra;
- 17-saída da água;
- 18-tampa inferior do tubo de laboratório;
- 19-peça de vedação do suporte da amostra;
- 20-parafuso de vedação e de fixação do suporte da amostra;
- 21-saída do termopar da amostra.

A montagem apresenta também uma sonda de oxigênio (eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria), que permite a determinação da pressão parcial de oxigênio a que esta submetida a amostra. Se a pressão parcial de oxigênio, de referencia no interior da zircônia, é 0,21atm, pode-se demonstrar que a pressão parcial de oxigênio junto da amostra é dada por:

$$P_{O_2} = 0,21 \exp\left(-\frac{4F\Delta V}{RT}\right),$$

Onde F é a constante de Faraday, ΔV é a diferença de potencial nos eletrodos da pilha eletroquímica, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Quando utiliza misturas gasosas reativas, por exemplo, CO/CO₂, a sonda é dispensável, pois a P_{O2} pode ser calculada em função da razão P_{CO2}/P_{CO} e da temperatura T.

Outro tipo de instalação de tratamento térmico que vale a pena descrever é a utilizada para a medida de difusão do oxigênio pelo método da troca isotópica. Nesse método, a fonte de traçador de oxigênio é a atmosfera do forno. Tratando termicamente a amostra em atmosfera rica no isótopo ¹⁸O, há incorporação do oxigênio-18 na superfície da amostra subsequente difusão em direção ao interior da amostra. Quando se deseja tratamento de difusão a alta pressão parcial de oxigênio (0.2 a 1.0 atm), atmosfera do forno é constituída de oxigênio puro enriquecido no isótopo ¹⁸O. Diluições

do oxigênio enriquecido, em argônio, permitem reduzir a pressão parcial de oxigênio até 10^{-4} atm. Para pressões parciais ainda menores de oxigênio, utiliza-se, frequentemente, uma mistura reativa de $H_2/H_2^{18}O_2$ (água enriquecida no isótopo ^{18}O) ou $C^{18}O/C^{18}O_2$, (monóxido de carbono e dióxido de carbono enriquecidos em ^{18}O). a figura 2 mostra uma montagem de tratamento térmico para a difusão do oxigênio pelo método da troca isotópica em atmosfera de $H_2/H_2^{18}O_2$ [11]. A montagem utiliza misturas de N_2/H_2 com pressão parcial de H_2 bem definida. Para o pré-tratamento de difusão, os gases N_2/H_2 circulam no sentido nº1 indicado na figura 2, e passam através do reservatório de água natural. Após atravessar o reservatório de água, a mistura gasosa que penetra no forno e constituída de $N_2/H_2/H_2^{16}O$. para o tratamento térmico de difusão, a circulação da mistura gasosa se efetua no sentido nº2, passando pelo reservatório de água enriquecida no isótopo ^{18}O . A atmosfera do forno, nesse caso, é constituída de $H_2/N_2/H_2^{18}O$. A água enriquecida é recuperada na saída do forno pela condensação de seu vapor num recipiente contendo dióxido de carbono sólido.

A pressão parcial de oxigênio na câmara do forno durante o tratamento térmico pode ser determinada, a uma dada temperatura T, em função da razão PH_2/PH_2O .

Figura 28-Instalação de tratamento térmico para difusão do oxigênio por troca isotópica[21].

Figura 29-Equipamento de difusão do laboratório difusão UFOP

CAPÍTULO

10

Determinação de perfis de difusão

10.1-MÉTODOS RADIOATIVOS

Os métodos radioativos podem ser destrutivos e não-destrutivos dependendo da necessidade ou não de se destruir a amostra para a determinação do perfil de difusão.

Descreveremos apenas os métodos destrutivos que são de maior utilização. Nesses métodos, o estabelecimento de perfis de difusão de radiotraçadores é feito pelo seccionamento em série da amostra perpendicularmente à direção da difusão. Esse seccionamento é feito após a abrasão das superfícies laterais da amostra a fim de eliminar eventuais contribuições da difusão superficial do traçador. Os métodos destrutivos mais usuais para medidas de coeficientes de difusão são:

(i) Método baseado na medida da atividade de seções removidas

Nesse método, medidas das atividades das seções removidas, em geral por espectroscopia β ou γ , e as medidas das espessuras dessas seções, permitem estabelecer o perfil de difusão em profundidade: $I(x)$ versus a penetração (x). O cálculo da espessura de cada seção removida é determinada em função da sua massa, da área da seção transversal da amostra e da densidade do material.

Vejamos, a título de exemplo, a determinação do coeficiente de difusão em volume para o caso da difusão de traçador a partir de filme fino. Nesse caso, a solução da equação da difusão é dada por [1]:

Equação 2:

$$C(x) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Onde Q é a quantidade de traçador por unidade de área, D é o coeficiente de difusão em volume, $C(x)$ é a concentração à profundidade x e t é o tempo de difusão. Como a atividade $I(x)$ de cada seção removida é proporcional à concentração $C(x)$ do traçador nessa seção, o gráfico de $\log_{10} [I(x)]$ versus x^2 é uma reta de inclinação negativa, onde $e=2,718$. A determinação de D é feita através da expressão:

Equação 3:

$$D = - \frac{\log_{10}^e}{4\alpha t}$$

Nesse método, para estabelecer o perfil de difusão (atividade versus profundidade), é necessária a remoção de 15 a 20 seções ao longo da direção da difusão. A técnica de seccionamento a ser utilizada depende da natureza do material e da profundidade de penetração do traçador. Através do seccionamento mecânico, as seções mais finas que podem ser removidas têm espessuras entre 0,1 e 0,5 μm (abrasão de precisão). O seccionamento mecânico é usado para medidas de coeficientes de difusão superiores à $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$.

Para experiências, onde as profundidades de penetrações são frações do μm , é preciso recorrer a processos de seccionamento que permitem a remoção de seções com espessuras de alguns nm. A técnica de uso mais geral, nesse caso, é a abrasão iônica. Nesse método, a amostra é bombardeada com íons energéticos que pulverizam a superfície da amostra a taxas que variam entre 3 e 30 nm/min [12]. Uma quantidade constante do material arrancado é coletada por uma película (ex. mylar) que é movida, periodicamente como um filme em uma câmara fotográfica. Em cada experiência a taxa de pulverização é obtida em função do tempo total de bombardeamento iônico e da espessura total removida. Concluída a abrasão iônica, mede-se a atividade de cada seção da película, o que permite estabelecer o gráfico da atividade versus profundidade. Com essa técnica pode-se determinar coeficientes de difusão da ordem de $10^{-19} \text{cm}^2/\text{s}$ [12].

(ii) Método baseado na medida da atividade residual na amostra

Nesse método, conhecido também como método de Gruzin[13], ao invés de se medir a atividade da camada removida, mede-se a atividade residual na amostra. O princípio desse método é ilustrado na Figura 3. Pode-se mostrar que, após a remoção da n -ésima seção, a relação entre a atividade residual na amostra $I(x_n)$ e a concentração do traçador $C(x_n)$, à profundidade x_n , é dada por:

Equação 4:

$$\mu I(x_n) - \frac{dI(x_n)}{dx_n} = kC(x_n)$$

Onde μ é o coeficiente de absorção linear e K é uma constante.

Para o caso da difusão em volume, a partir de um filme fino, a equação (4) é escrita na forma:

Equação 5;

$$\mu I(x_n) - \frac{dI(x_n)}{dx_n} = k \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right)$$

A representação gráfica do logaritmo do primeiro membro da equação (5) versus x_n^2 , corresponde a uma reta de inclinação negativa, cujo coeficiente angular permite a determinação do coeficiente de difusão através de uma expressão análoga à equação (3).

Figura 30-Princípio do método da atividade residual - Sabioni, A.C.S.,1996.

10.2-MÉTODOS NÃO-RADIOATIVOS

A análise de perfis de autodifusão e de heterodifusão de isótopos estáveis é feita através da utilização de técnicas de análise de superfície, tais como RBS[14], Reações Nucleares[15], Espectrometria de Massa de Íons Secundários[15] e outras. Nessa seção, dada a sua importância atual, descreveremos de maneira mais detalhada o princípio e a aplicação da espectrometria de massa de íons secundários.

Espectrometria de Massa de Íons Secundários

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ions Mass Spectrometry-SIMS) tem se tornado, nos últimos tempos, em uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos. É a única técnica que apresenta desempenho comparável à dos radiotraçadores para a medida de perfis de difusão de impurezas em baixas concentrações (heterodifusão) e para estudos de autodifusão de elementos que não apresentam isótopos radioativos.

Algumas características dessa técnica[16]:

- [1] (1) Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica.
- [2] (2) Limite de detecção depende do elemento analisado e da matriz. Varia na faixa de ppm a ppb.
- [3] (3) Técnica de análise isotópica.
- [4] (4) Resolução em profundidade: 1 nm
- [5] (5) Resolução lateral < 1 μm .

Essas características possibilitam a utilização de SIMS em medidas de coeficientes autodifusão e heterodifusão tão pequenos quanto $10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Princípio- A superfície da amostra é bombardeada com íons primários, de alguns keV, que penetram no sólido e entram em colisão com os átomos localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra. Esses átomos, por sua vez, entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e moleculares através do processo denominado *sputtering*. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons (positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária. A espectrometria de massa de íons secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra.

Instrumentação- A Figura 4 mostra o esquema de um aparelho SIMS CAMECA 4F[16], utilizado pelo autor em diversos trabalhos de difusão[9,11,15,17]. O aparelho tem como componentes básicos: (i) um canhão de íons primários (Ar^+ , O^- , O_2^+ , Cs^+ , etc.), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$ mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada; (ii) uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência dos íons secundários; (iii) um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação de espécies elementares e moleculares de mesma massa. Uma das principais características do espectrômetro de massa é a sua resolução em massa que indica a capacidade do aparelho distinguir duas massas m_1 e m_2 e se escreve sob a forma: $R=m/(m_1-m_2)$, sendo $m=(m_1+m_2)/2$. Em um Cameca IMS 4F, R pode ser ajustado entre 200 e 10000 ou mais; (iv) um sistema de detecção e de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons). O aparelho permite também a obtenção da imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, através da conversão da imagem iônica em eletrônica equivalente.

– Esquema de um SIMS CAMECA 4F: (1) Fonte de íon cézio; (2) Duoplasmatron; (3) Filtro de massa do feixe primário; (4) Lente de imersão; (5) Amostra; (6) Sistema de transferência dinâmico; (7) Sistema ótico de transferência; (8) Diafragma de entrada; (9) Analisador eletrostático; (10) Diafragma de energia; (11) Lente do espectrômetro; (12) Eletromagneto; (13) Diafragma de saída; (14) Lentes de projeção; (15) Sistema de detecção e projeção; (16) Sistema multicanal; (17) Tela fluorescente; (18) Multiplicador de elétrons; (19) Copo de Faraday.

Figura 31-Esquema de um SIMS CAMECA 4F

Figura 32-ilustração de um equipamento de espectrometria de massa de íons secundários-sims

Figura 33-Bombardeamento com Íons na superfície

Equação Básica da Emissão Iônica Secundária

No processo de sputtering, além da ejeção de íons elementares e moleculares, há também a ejeção de átomos neutros, fótons, elétrons e de íons e átomos retrodifundidos. A emissão iônica secundária constitui apenas uma pequena fração das partículas ejetadas por sputtering.

A análise SIMS pode ser realizada em modo positivo (análise dos íons positivos) ou em modo negativo (análise dos íons negativos). Para um elemento A, poli-

isotópico, analisado em uma matriz M, a intensidade iônica secundária para o i-ésimo isótopo A_i é dada por [18]:

Equação 6:

$$I(A_i^{\pm}) = f_{A_i} \cdot I_p \cdot S_M \cdot \eta \cdot C_A \cdot \gamma(A^{\pm})$$

Onde $I(A_i^{\pm})$ é a corrente iônica secundária detectada para o íon $A_i^{\pm}$ do elemento A, I_p é a intensidade da corrente do feixe primário, S_M é o rendimento de pulverização da matriz, ou seja, é o número de partículas ejetadas por íon incidente, $\gamma(A^{\pm})$ é a eficiência de ionização do elemento A, isto é, a fração dos átomos A que são ejetados no estado ionizado, f_{A_i} é a abundância natural do isótopo A_i em A, C_A é a fração atômica de A na matriz M e η é o fator instrumental que caracteriza a eficiência de coleção, transmissão e detecção do instrumento, ou seja, é a razão dos íons detectados para os íons coletados. O rendimento de sputtering (S_M) depende de alguns parâmetros, tais como energia e massa dos íons primários, estrutura cristalina, ângulo de incidência e composição da amostra.

Para a maioria dos materiais, e para as diversas condições operacionais usuais, S varia numa faixa estreita de algumas unidades. Por outro lado, γ varia consideravelmente de um elemento para outro e, para um dado elemento, ele depende da composição química da amostra. Em ambos os casos, γ pode apresentar variações superiores a um fator 1000. Deve-se observar que a intensidade iônica secundária é proporcional à concentração apenas em materiais homogêneos, para os quais S e γ são constantes.

Medida de Perfis em Profundidade-A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma área tipicamente de $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$. A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade denominada cratera, o que mostra que SIMS é uma técnica destrutiva. Durante a análise, a intensidade iônica secundária $I(A_i^{\pm})$ de cada isótopo analisado é registrado de maneira seqüencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a $60\mu\text{m}$. Este procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venham a ser analisados.

A Figura 5 a mostra um espectro SIMS obtido sobre o óxido Cr_2O_3 [9], onde Estão registrados os sinais correspondentes aos isótopos naturais do cromo (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr) e o sinal relativo ao isótopo ^{16}O . Essa análise mostra o perfil

de difusão do traçador ^{54}Cr a partir de um filme espesso desse isótopo. Na Figura 5b é mostrada uma cratera típica provocada pela análise SIMS sobre a superfície. A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo de análise. Nos cálculos a taxa de erosão é considerada constante.

O método da cratera é conveniente somente para profundidades de alguns μm . Quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que as rugosidades dos fundos das mesmas tendem a se tornar acentuadas.

Figura 54-(a) Análise SIMS em profundidade[9];(b)Cratera sobre a superfície da amostra após análise SIMS - Sabioni, A.C.S.,1996.

Para grandes profundidades de penetração do traçador, utiliza-se o método do corte oblíquo da amostra, esquematizado na Figura 6 a. O ângulo de corte α é de aproximadamente $1-2^\circ$. A análise é feita passo a passo ou continuamente ao longo do plano inclinado. As distâncias d_i de cada ponto analisado são conhecidas. O perfil de concentração em profundidade é estabelecido em função dessas

distâncias e do ângulo de corte através da relação: $x_i = d_i \sin \alpha$. A Figura 6b mostra um corte oblíquo fornecido por um perfilômetro.

Alguns fatores que podem influenciar o perfil de difusão. Os resultados da análise SIMS

Figura 6-(a) Princípio de corte inclinado para análise SIMS. (b) Perfil de um corte inclinado - Sabioni, A.C.S., 1996.

Dependem do controle de diversos parâmetros-instrumentais ou relacionados ao material analisado-que ocorrem durante a obtenção dos perfis. Alguns exemplos desses fatores são:

1-Fatores instrumentais-São aqueles que, como feixe primário não uniforme, qualidade do vácuo e outros, dependem apenas de ajustes do aparelho.

2-Efeitos da matriz- A influência da ligação química de um elemento em uma matriz sobre o rendimento de ionização desse elemento(γ) é bem conhecida. Por exemplo, a análise do Si em Si puro, com um feixe primário de argônio(Ar)apresenta um rendimento de ionização muito menor do que a do Si analisado no óxido de Si puro. O efeito da matriz pode ser eliminado com a utilização de feixes primários reativos.

3-Efeitos transientes-São observados no início da análise e ocorrem durante a análise de materiais multicomponentes e/ou quando se utilizam feixes primários reativos.

No caso dos materiais multicomponentes,os diferentes elementos podem apresentar diferentes rendimentos de sputtering(S). Esse sputtering preferencial muda continuamente a concentração desses elementos na superfície da amostra, em relação à concentração volumétrica(C_v), até que seja estabelecida uma concentração superficial estacionária(C_s). Para uma matriz constituída de dois elementos A e B, após atingido o

estado estacionário, teremos: $C_{SA} \cdot S_A / C_{SB} \cdot S_B = C_{VA} / C_{VB}$. O estado estacionário é atingido após a análise em profundidade de alguns nm.

A outra causa para o efeito transiente é a utilização de feixe primário reativo. Os íons primários são implantados a profundidades de alguns nm, o que muda as características químicas das primeiras camadas atômicas. Até que a concentração de íons primários implantados atinja o estado estacionário, decorre algum tempo durante o qual observa-se o efeito transiente. Em ambos os casos, os efeitos transientes afetam a porção inicial do perfil em profundidade (primeiros 10 nm).

4-Efeitos da parede da cratera- Durante a análise, o feixe primário pode provocar a erosão da parede da cratera fazendo com que os íons detectados se originem em pontos situados nas diferentes profundidades. Isso provoca o alargamento do perfil de difusão. O efeito da parede da cratera é eliminado quando se considera apenas os íons oriundos da região central da cratera, conforme já foi mencionado.

5-Interferência de massas- Em análises SIMS pode ocorrer interferências de massas elementares e moleculares de mesma massa nominal. É o caso, por exemplo, das massas dos íons ^{18}O (17,99915939) e H_2O (18,01056471). A separação dessas massas requer uma resolução em massa no mínimo igual a 1580.

A resolução em massa, limite de detecção e resolução em profundidade não são independentes. Em geral, quando se trabalha com alta resolução em massa e/ou alta resolução em profundidade isso implica a redução do limite de detecção.

Análise quantitativa- Para estudos de difusão, o espectro SIMS (sinal iônico secundário versus tempo) deve ser convertido em concentração em profundidade. Veremos apenas os casos de interesse para a obtenção de perfis de autodifusão e para análise de impurezas presentes em baixa concentração.

(a) Perfis de concentração em estudo de autodifusão.

Seja uma liga AM, na qual desejamos estudar a autodifusão de um elemento poliisotópico A. Sejam A_i, A_j e A_k os isótopos naturais do elemento A, e A_i o isótopo utilizado como traçador. A concentração relativa do isótopo A_i é dada por:

Equação 7

$$C(A_i^\pm) = \frac{I(A_i^\pm)}{I(A_i^\pm) + I(A_j^\pm) + I(A_k^\pm)}$$

Onde $I(A^\pm)$ representa o sinal iônico de cada isótopo de A. Essa expressão é tal que:

Equação 8

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (A_i) = C_\infty$$

Onde C_∞ é a concentração de A_i a grandes profundidades, ou seja, a sua abundância natural. A expressão (8) é um fator de calibração de (7).

Para estabelecer o perfil de difusão em profundidade é preciso subtrair a abundância natural do isótopo A_i , C_∞ , de $C(A_i)$.

(b) Perfil de concentração de impureza

Seja B uma impureza a ser analisada em uma matriz M. Se a concentração de B em M.

Para estabelecer o perfil de difusão em profundidade é preciso subtrair a abundância natural do isótopo A_i , C_∞ , de $C(A_i)$.

(b) Perfil de concentração de impureza

Seja B uma impureza a ser analisada em uma matriz M. Se a concentração de B em M é baixa (<1%) o material pode ser considerado homogêneo. Nessas condições, o rendimento de sputtering (S_M), e as eficiências de ionização $\gamma(B^\pm)$ e $\gamma(M^\pm)$ serão constantes durante a análise. Aplicando a expressão (6) para a intensidade iônica de um isótopo de B (impureza) e para a de um isótopo da matriz M, pode-se mostrar que:

Equação (9):

$$\frac{I(B^\pm)}{I(A^\pm)} = k \frac{C_B}{C_A}$$

Onde k é uma constante adimensional.

Para impurezas em baixa concentração: $C_B \ll 1$ e $C_M \sim 1$.

Logo:

(Equação 10)

$$\frac{C_B}{C_A} \cong C_B$$

estudo

Substituindo (10) em (9), vem:

$$C_B = \frac{1}{k} \cdot \frac{I(B^\pm)}{I(M^\pm)}$$

(Equação 11)

Portanto, a concentração relativa da impureza B, C_B , é proporcional à razão entre os sinais iônicos secundários da impureza e o de um isótopo majoritário da matriz. A relação (11) é de uso freqüente no estudo de difusão de impurezas.

(c) Concentração absoluta.

É possível transformar os sinais iônicos secundários em concentrações absolutas. Mostraremos resumidamente, a título de exemplo, apenas uma aplicação para o caso de impurezas implantadas, em baixas concentrações, de modo que o material possa ser considerado homogêneo.

Com efeito, seja um elemento B implantado em uma matriz M com uma dose conhecida e igual a D (íons/cm²).

Ao longo da profundidade analisada, x_p , podemos associar a razão $I(B^\pm)/I(M^\pm)$ à concentração absoluta dos íons B, C_B (íons/cm³) através da relação:

(Equação 12)

$$\int_0^x \frac{I(B^\pm)}{I(M^\pm)} dx = \int_0^x C_B dx$$

Onde $K_C(\text{cm}^3/\text{ion})$ é uma constante de calibração, cuja determinação é mostrada a seguir.

Sabendo-se que Equação 13

$$\int_0^x C_B dx = D \left(\frac{\text{ions}}{\text{cm}^2} \right),$$

Podemos determinar a constante K_C através das expressões (12) e (13):

Equação 13

$$K_C = \frac{1}{D} \int_0^x \frac{I(B^\pm)}{I(M^\pm)} dx$$

A concentração absoluta é dada pela expressão:

$$C_B = \frac{1}{K_C} \frac{I(B^\pm)}{I(M^\pm)}$$

Equação 14

O cálculo da concentração absoluta pode ser feita também em função apenas do sinal de um isótopo de B, ao invés do uso do sinal normalizado, em relação ao sinal de um isótopo da matriz M, conforme foi feito acima.

Alguns exemplos de determinação de coeficientes de difusão

11.1-DIFUSÃO A PARTIR DE UM FILME FINO

Para a difusão a partir de um filme fino, conforme já foi visto, o $\log_{10}C(x)$ varia linearmente com x^2 .

A Figura 7 ilustra esse caso para a difusão do isótopo ^{18}O no Cr_2O_3 a partir de um filme fino do mesmo óxido enriquecido no traçador ^{18}O . Os detalhes da experiência são dados na referência [11]. A medida da inclinação da reta $\log_{10}C$ versus x^2 , indicada na Figura 7, permite o cálculo de D através da equação(3).

Figura 34-Difusão do oxigênio a partir de um filme fino de Cr_2O_3 enriquecido no isótopo ^{18}O - Sabioni,A.C.S,1996.

11.2-DIFUSÃO EM MEIO SEMI-INFINITO COM CONCENTRAÇÃO SUPERFICIAL CONSTANTE.

A solução da equação da difusão para esse caso é dada por[1]:

$$\frac{(C_s - C)}{(C_s - C_\infty)} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Equação 15

Onde C é a concentração do traçador a uma profundidade x , t é o tempo de tratamento térmico de difusão, C_s é a concentração superficial do traçador, C_∞ é a concentração natural do traçador no material e D é coeficiente de difusão do traçador.

Considerando que o argumento da função erro é proporcional a x , temos:

Equação 16

$$\operatorname{Argerf}\left(\frac{C_s - C}{C_s - C_\infty}\right) = \alpha x$$

A representação gráfica da equação(16) é uma reta de coeficiente angular que permite a determinação do coeficiente de difusão através da expressão:

Equação 17

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t}$$

Na Figura 8 a é ilustrada a curva concentração ^{18}O no, Fe_{1-x}O monocristalino. A experiência foi feita pelo método da troca isotópica[19] com o perfil de difusão determinado por SIMS. A linearidade de $\operatorname{erf}[C_s - C / (C_s - C_\infty)]$ versus a penetração x , na Figura 8b mostra que a difusão do oxigênio ocorre com concentração superficial constante. O coeficiente angular da reta, representada na Figura 8b, permite o cálculo do coeficiente de autodifusão do oxigênio no Fe_{1-x}O através da equação(17).

Figura 8-(a) Perfil de difusão do oxigênio no Fe_{1-x}O monocristalino[19];(b)-Gráfico do argumento da função erro vs.profundidade correspondente ao perfil da difusão da Fig.8
a - Sabioni,A.C.S,1996.

11.3- DIFUSÃO EM MEIO SEMI-INFINITO COM CONCENTRAÇÃO SUPERVARIÁVEL E COM EVAPORAÇÃO DA AMOSTRA

A Figura 9 ilustra o perfil de difusão do ^{18}O , obtido por análise SIMS, em uma amostra de Cr_2O_3 [11]. Nessa experiência de difusão, realizada pelo método da troca isotópica, houve evaporação da amostra e a concentração superficial do traçador foi variável durante o tratamento térmico de difusão.

Quando ocorre evaporação da amostra, durante a difusão, as soluções $C(x,t)$ da equação (1) não se ajustam convenientemente aos perfis de difusão experimentais. Nesse caso, é necessário modificar a equação (1), considerando-se o recuo da superfície (plano de referência) devido à evaporação. A equação da difusão para esse caso é dada por [20]:

Equação 18

$$D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t}$$

Onde v é a velocidade de recuo da superfície devida à evaporação.

No exemplo da Figura 9, a concentração superficial do traçador foi variável durante o tratamento térmico de difusão. Em casos como esse, a incorporação do traçador na superfície é governada pela equação:

Equação 19

$$-D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = \kappa [C_g - C(0, t)]$$

Onde κ é a constante da reação de incorporação do traçador e C_g é a concentração do traçador na atmosfera.

Para o caso ilustrado na Figura 9, a solução da equação (18), utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão, foi [20]:

Equação 20

$$\frac{C(x, t) - C_\infty}{C_s - C_\infty} = \frac{H}{2(H + \frac{v}{D})} \exp\left(-\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right) + \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x + vt}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right) - \frac{H + \frac{v}{2D}}{H + \frac{v}{D}} \exp[H^2 Dt + H(x + vt)] \operatorname{erfc}\left(\frac{x + vt}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}} + H(Dt)^{\frac{1}{2}}\right)$$

Figura 9- Difusão do oxigênio no óxido CR2O3 monocristalino pelo método da troca isotópica, com concentração superficial variável e evaporação [11]. (■) Perfil de difusão experimental, (-)ajustamento teórico dado pela equação - Sabioni,A.C.S,1996.

Onde $H=\kappa/D$. Essa equação tem três parâmetros ajustáveis: o coeficiente de difusão (D), o coeficiente (H) e a taxa de evaporação da amostra(v).

11.4-COMPARAÇÃO ENTRE DIFUSÃO EM VOLUME E DIFUSÃO EM CURTOS-CIRCUITOS

Neste curso, consideramos apenas a medida de coeficientes de difusão em volume. Entretanto, para estudos de difusão em curtos-circuitos o procedimento experimental é basicamente o mesmo. A diferença é apenas quanto ao tratamento matemático dos perfis de difusão. A Figura 10 compara perfis de difusão do ^{18}O num monocristal e num policristal de Cr_2O_3 . As experiências foram realizadas em condições rigorosamente iguais [17].

A Figura 10 mostra claramente a diferença entre a difusão em volume e a difusão nos contornos de grão. Nas condições experimentais da Figura 10, o coeficiente de difusão em volume é 10000 vezes menor do que o coeficiente de difusão intergranular.

Figura 10-Comparação entre a difusão em volume e a difusão em contornos de grão para o ^{18}O no Cr_2O_3 - Sabioni, A.C.S, 1996.

Os diferentes métodos experimentais apresentados nesse trabalho cobrem grande parte dos métodos diretos empregados no estudo da difusão em meios homogêneos (autodifusão e heterodifusão). A preocupação do autor foi a de fornecer um guia para o estudo experimental, mostrando os princípios dos diferentes métodos e os cuidados que devem ter o pesquisador em cada uma das etapas experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] PHILIBERT, J. Les Équations de la Diffusion - In: Difusão em Materiais. Anais da Escola de Inverno Franco/Latino-Americana sobre Difusão em Materiais. Ouro Preto (1994).
- [2] CHOUDHURY, A.; PALMER, D. W.; AMSEL, G.; CURIEN, H. and BARUCH, P. - Solid State Communications, vol. 3 (1965) 119-122
- [3] ROTHMAN, S. J. - In: Diffusion in Crystalline Solids. Murch. G. E. and Nowick, A. S., eds., Orlando, F. L.: Academic Press, 1984.
- [4] AUDISIO, S. et MAZILLE, H. - Les surfaces en métallurgie: préparations et traitements. In: Méthodes Usuelles de Caractérisation des Surfaces. Editeurs: D. Daniel et R. Caplain. Eyrolles. 1998
- [5] MATZKE, H. J. Advances in Ceramics 17 (1986) 1
- [6] CHOPRA, K. L. - Thin film Phenomena. Mc Graw-Hill Book Company. New York, 1973.
- [7] KANE, R. E.; KAMMERLINGS, R. C. and KOIVULA, J. I. - Gems & Gemology vol 26, N° 2, pp 115-133, 1990
- [8] GROVE, A. S. - Physics and Technology of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, 1967.
- [9] SABIONI, A. C. S.; LESAGE, B.; HUNTZ, A. M.; PIVIN, J. C.; MONTY, C. - Self-diffusion in Cr_2O_3 . Part I: Chromium Diffusion in Single Crystals. Philosophical Magazine A 66 (1992) 333.
- [10] PHILIBERT, J. - Diffusion et Transport de Matière dans les Solides. Les Editions de Physique. 1985.
- [11] SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A. M.; MILLOT, F.; MONTY, C. - Self-diffusion in Cr_2O_3 . Part II; Oxygen diffusion in single crystals. Philosophical Magazine A 66 (1992) 351
- [12] MEHER, H.; MAIER, K.; HETTICH, G.; MAYER, H. J.; REIN, G. - J. Nucl. mater., 69/70 (1978)
- [13] GRUZIN, P. L. - Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 86 (1952) 289
- [14] DYMENT, F. - Técnicas Nucleares (RBS, Heavy Ions RBS) - In: Difusão em Materiais, Anais da Escola de Inverno Franco/Latino-Americana sobre Difusão em Materiais. Ouro Preto (1994).

- [15] SABIONI,A.C.S.;FREIRE JR.,F.L.;BARROS LEITE,C.V.;AMAMI,B.;DOLIN,C.;MONTY,C.; MILLOT,F.-Nuclear and Instruments Methods-B73((1993)85
- [16] CAMECA(Catálogos Técnicos)
- [17] SABIONI,A.C.S.,HUNTZ,A.M.;MILLOT,F.;MONTY,C.Self-diffusion in Cr_2O_3 .Part III:Chromium and Oxygen Grain Boundary Diffusion in Polycrystals.Philosophical Magazine A 66(1992)351
- [18] LOISON,D.-“Spectroscopie de Masse d’Ions Secondaries”in: Methodes Usuelles de Caractérisation des Surfaces.Editeurs:D.DANIEL et.- R.Caplain.Eyrolles,1988.
- [19] SABIONI,A.C.S.;BARROS LEITE,C.V.;FREIRE Jr.;F.L.,AMAMI,B.;DOLIN,C.;MONTY,C.;MILLOT,F.-Anais do XXXVICongresso Brasileiro de Cêramica.Caxambu.Junho,1992.p.25.
- [20] ROUTBORT,J.L. and ROTHMAN.S.J.-Diffusion and Defects Data, vol 40,1985,p.p.1-12
- [21] Sabioni, A.C.S.Medidas de Coeficientes de Difusão a partir de Curvas Concentração-Distância,Difusão em Materiais P.77-96,Editora REM, 1996.
- [22] Philibert,J;Sabioni,A.C.S;Dymont,F.Difusão em Materiais.584p.Editora REM,1996.
- [23] SABIONI, A. C. S.; SANTOS, A. M. M.; SANTOS, A. M. M.;NOGUEIRA, M. A. N.; COTA, A.. Estudo experimental da difusão do manganês em óxido de cromo sintético e em óxido de cromo formado por oxidação.. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto.
- [24] Sabioni A C S. About the oxygen diffusion in ZnO. Solid State Ionics. 2004; 170: 145-148.
- [25] RAMOS,R.P.B. Difusão iônica em filmes de Cr_2O_3 e sua relação com a taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304.Tese de Doutorado,REDEMAT,UFOP,2014
- [26] MALHEIROS,E.A.Estudo experimental das Difusões do Oxigênio, do Cromo e do Ferro em Filmes de Óxidos Formados pela Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439,REDEMAT,UFOP,2014.
- [27] HARRISON, L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. Transactions of Faraday Society, v.57,p. 1191-1199,1961.
- [28] LE CLAIRE, A.D. The analysis of grain boundary diffusion measurements, Brit. J. Appl.Phys.,v.14, p.351-366,1963.
- [29] SUZUOKA,T.J. Phys.Soc.Japan, v.19,pp. 839 1964.
- [30] TSAI, S. C; HUNTZ, A.M; DOLIN, C. Mat. Science and Engineering. Growth mechanism of Cr_2O_3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium.A212, p. 6 – 13, 1996.

- [31] JONES, D. A. Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation. Macmillan Ed.1992. p.398-436.
- [32] STEARNS, C. A; KHOL, F. J.; FRYBURG, G. C. Oxidative Vaporization Kinetics of Cr₂O₃ in Oxygen from 1000° to 1300°C. Journal Electrochemical Soc. Solid State Science and Technology, v. 121, p. 945-951, 1974.
- [33] GUY A.G.Ciência dos Materiais, Editora LTC, 1980.
- [34] LINHA DE LUZ MX2 <<https://www.lnls.cnpem.br/facilities/mx2/2021>> Acesso em 24/11/2021.
- [35] MULTI - ENVIRONMENT DATABASES <<https://www.corrosionsource.com/Multi-Environment-Databases/>> Acesso em 24/11/2021.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

<https://www.facebook.com/editorapoisson>