



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima (mmal@fct.unl.pt), Rui Borges (rcb@fct.unl.pt);

Carmo Lança (mcl@fct.unl.pt)

Departamento de Química

Ana Rita Duarte (ard08968@unl.pt)

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

Conteúdos programáticos

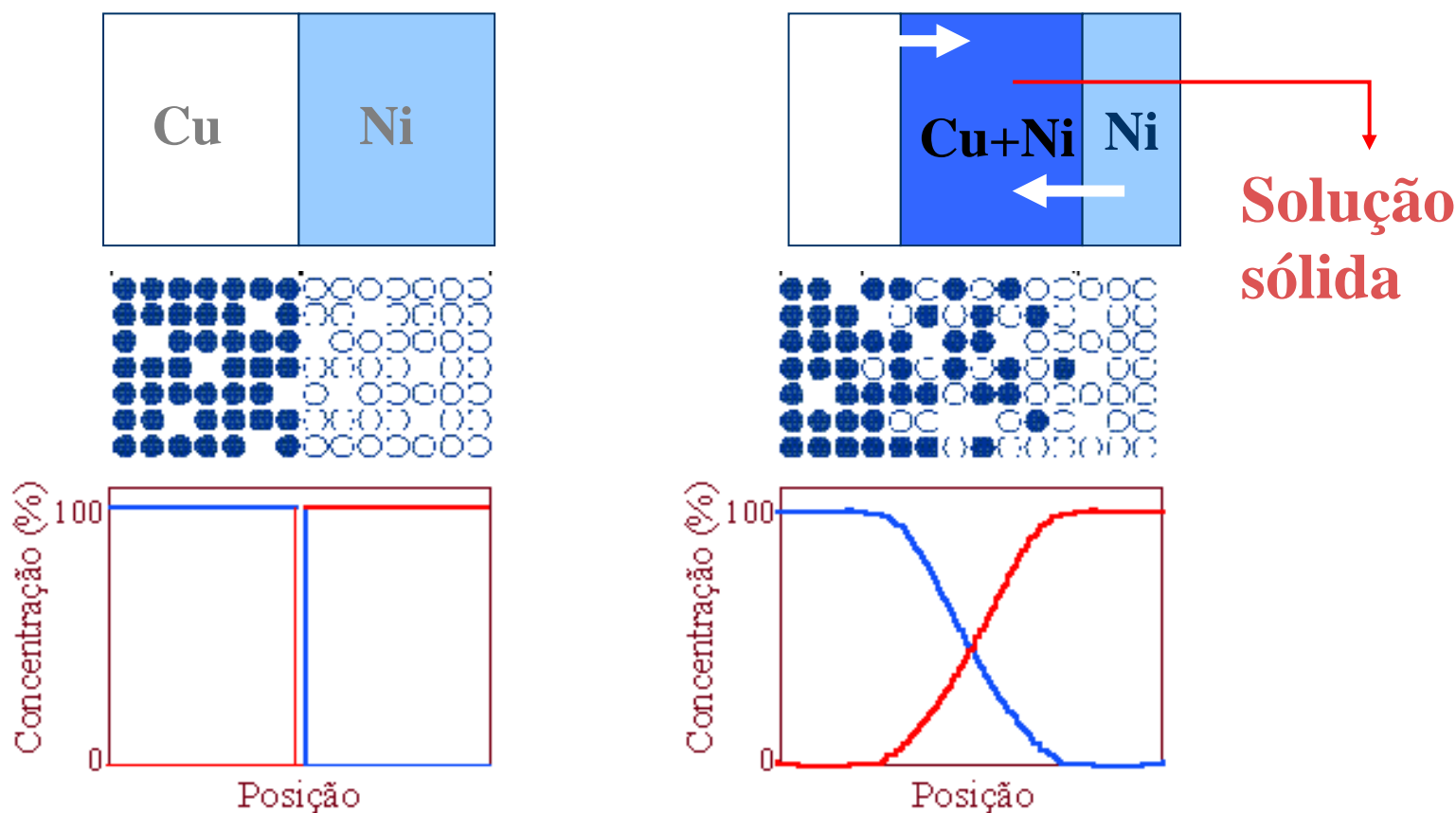
- Identificar os mecanismos de difusão, transporte de material por movimentos atómicos,
- Conhecer os fatores que influenciam a difusão,
- Distinguir entre difusão estacionária e não-estacionária,
- Calcular o coeficiente de difusão de um dado material para uma dada temperatura.

- Os átomos só ficam estáticos no zero absoluto
- Com o aumento da temperatura as vibrações térmicas dispersam os átomos para posições de menor energia
- Nos sólidos os movimentos são dificultados devido à ligação dos átomos em posições de equilíbrio.
- A maior parte das reacções em estado sólido envolve movimentos atómicos – precipitação de uma segunda fase a partir de uma solução sólida; nucleação e crescimento de novos grãos durante a recristalização de um metal deformado a frio.

EXEMPLOS DE PROCESSOS BASEADOS EM DIFUSÃO

- **Cementação dos aços para endurecimento superficial.**
- **Outros tratamentos térmicos como recristalização, alívio de tensões, normalização,...**
- **Dopagem em materiais semicondutores para controlar a condutividade.**
- **Sinterização.**
- **Alguns processos de soldadura.**

FENÓMENO DA DIFUSÃO





TIPOS DE DIFUSÃO

- Interdifusão ou difusão de impurezas

➡ *mais comum, ocorre quando átomos de um metal se difundem noutro, com variação na concentração.*

- Autodifusão ➡ *ocorre por difusão dos átomos que constituem a estrutura cristalina, sem variação na concentração.*

MECANISMOS DE DIFUSÃO

- Substitucional ou por lacunas  *um át. da rede move-se p/ uma lacuna)*
- Intersticial  *ocorre por movimentação de átomos pequenos nos interstícios e promove distorção na rede*

- **A difusão intersticial ocorre mais rapidamente que a difusão lacunar, pois os átomos intersticiais são menores e possuem maior mobilidade.**
- **Existem mais posições intersticiais que lacunares na rede sendo a probabilidade de movimento intersticial maior que a difusão lacunar.**

ENERGIA DE ACTIVAÇÃO

Átomos com energia suficiente para se moverem

$$\text{Boltzmann: } n / N_{\text{total}} = C (e^{-Q/KT})$$

$n = n^0$ átomos com energia suficiente para difundir

$N_{\text{total}} = n^0$ total át.;

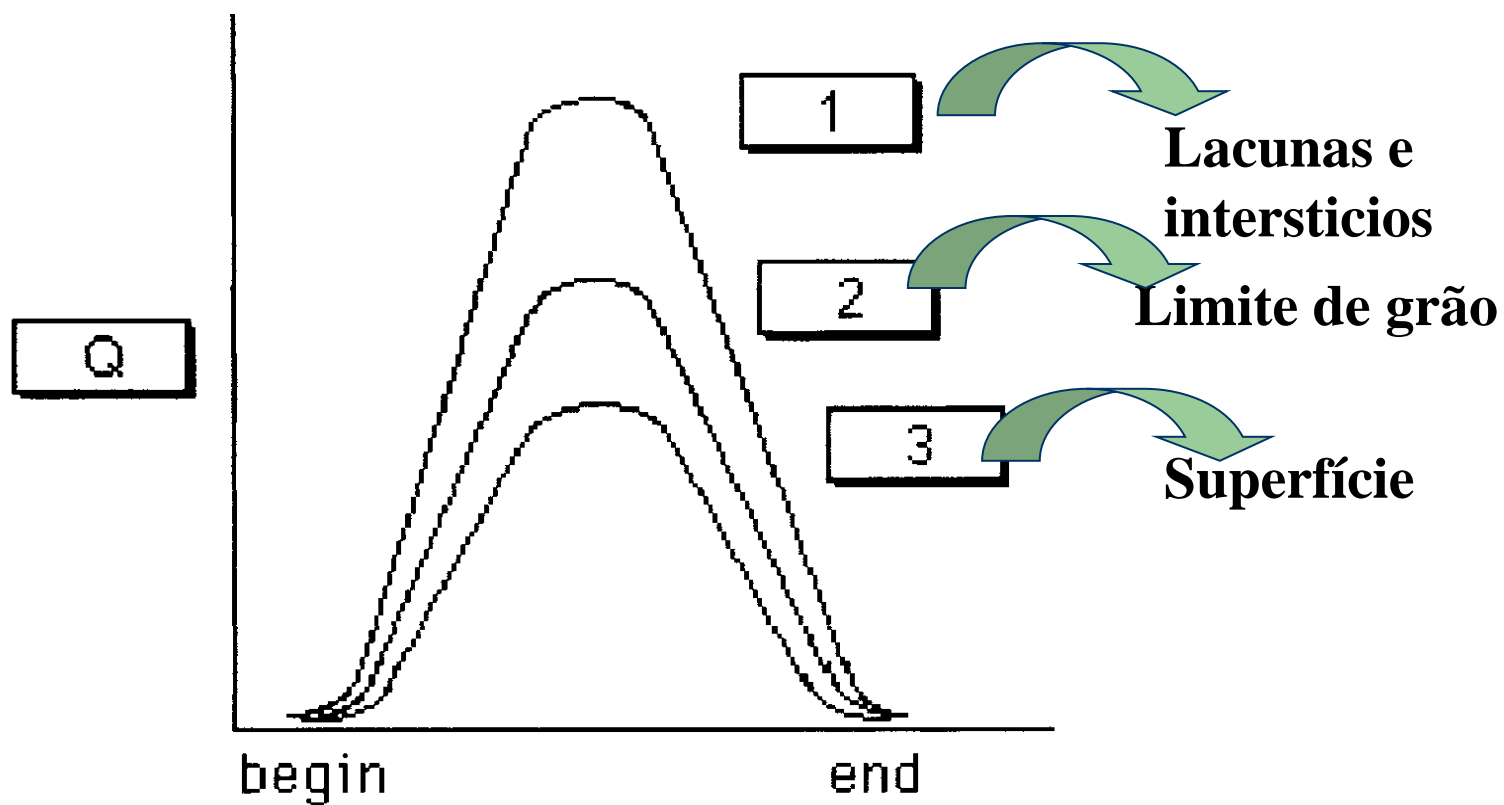
Q = energia de ativação (J/at)

K = Const. Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/(at.K)

T = Temperatura (K);

C = constante

ENERGIA DE ACTIVAÇÃO



VELOCIDADE DE DIFUSÃO

EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

$$V = c (e^{-Q/RT})$$

- c = constante
- Q = energia de ativação (cal/mol ou J/mol) *proporcional ao número de sítios disponíveis para o movimento atômico*
- R = Constante dos gases = 1,987 cal/mol.K ou 8,314 J/mol.K
- T = Temp. em Kelvin

VELOCIDADE DE DIFUSÃO

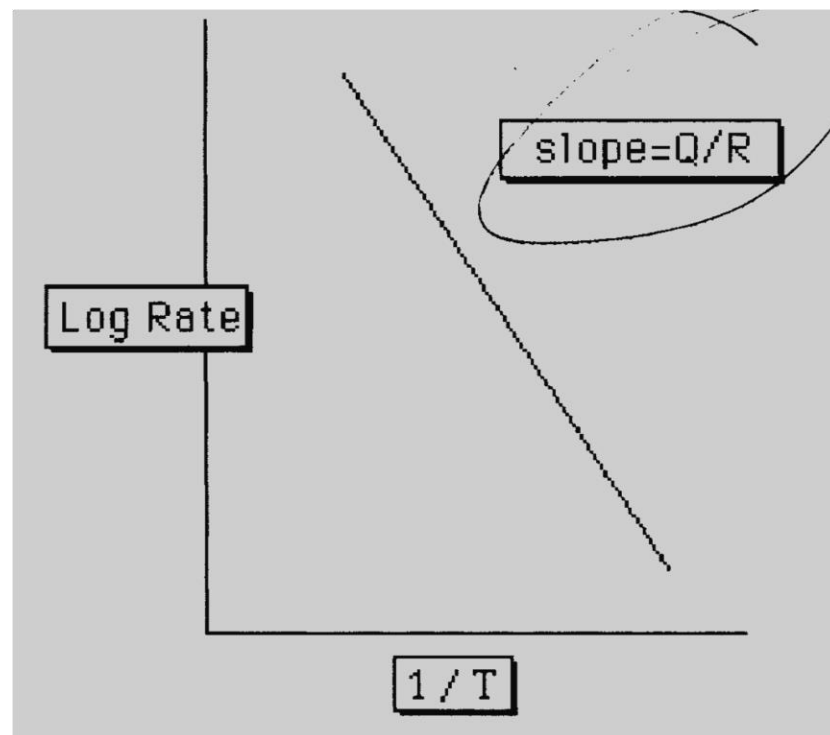
- EQUAÇÃO DE ARRHENIUS**

$$\ln V = \ln c - Q/(RT)$$

$$Y = b + mx$$

Equação da reta

- Declive permite determinar Q



VELOCIDADE DE DIFUSÃO EM TERMOS DE FLUXO DE DIFUSÃO

$$J = M / (A \cdot t)$$

em kg/(m².s) ou at/(m².s)

J = fluxo ou corrente global de átomos

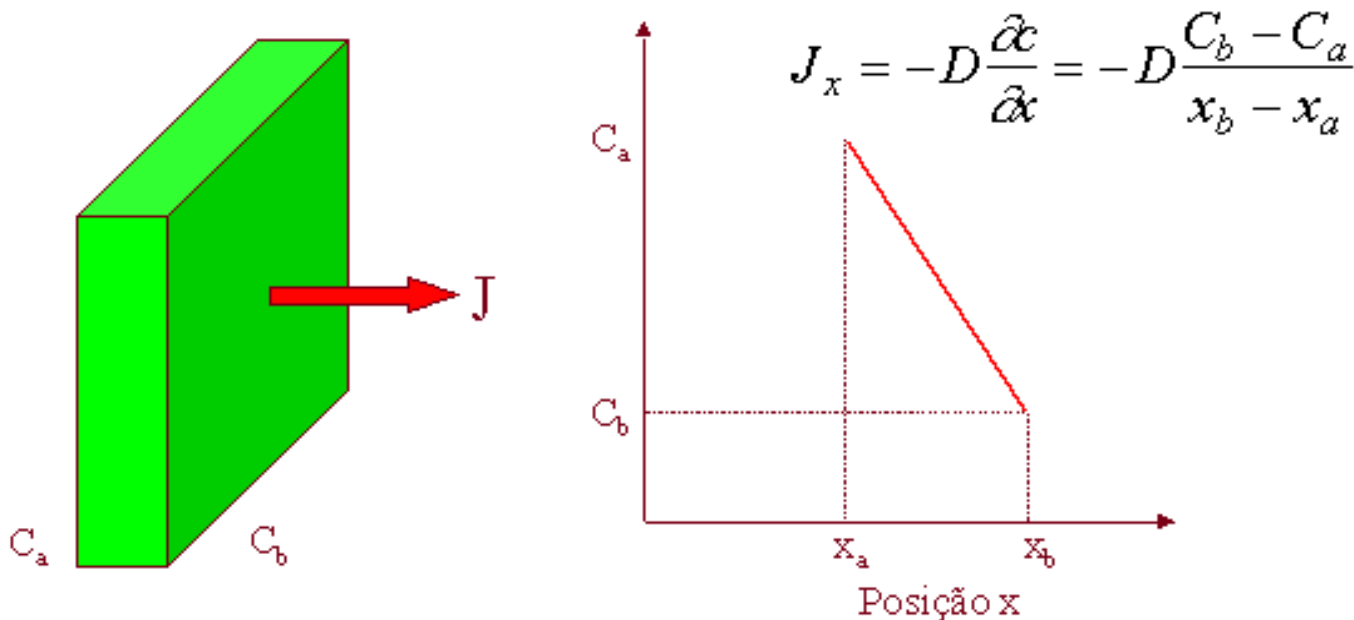
M = número de átomos

A = área

t = tempo

DIFUSÃO ESTACIONÁRIA

- Estado estacionário $\Rightarrow J$ constante no tempo
 - Ex: Difusão de átomos de um gás através de uma placa metálica, com a concentração dos dois lados mantida constante.



Caso do hidrogénio a difundir numa folha de paládio

DIFUSÃO ESTACIONÁRIA

- **PRIMEIRA LEI DE FICK** → expressa a velocidade de difusão em função da diferença da concentração (**Independente do tempo**)

$$J = - D \frac{dC}{dx}$$

J= Fluxo ou corrente global de átomos ;

D= coef. difusão

dC/dx = gradiente de concentração em função da distância

COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)

- Indicação da velocidade de difusão
- Depende:
 - da natureza dos átomos em questão
 - do tipo de estrutura cristalina
 - da temperatura

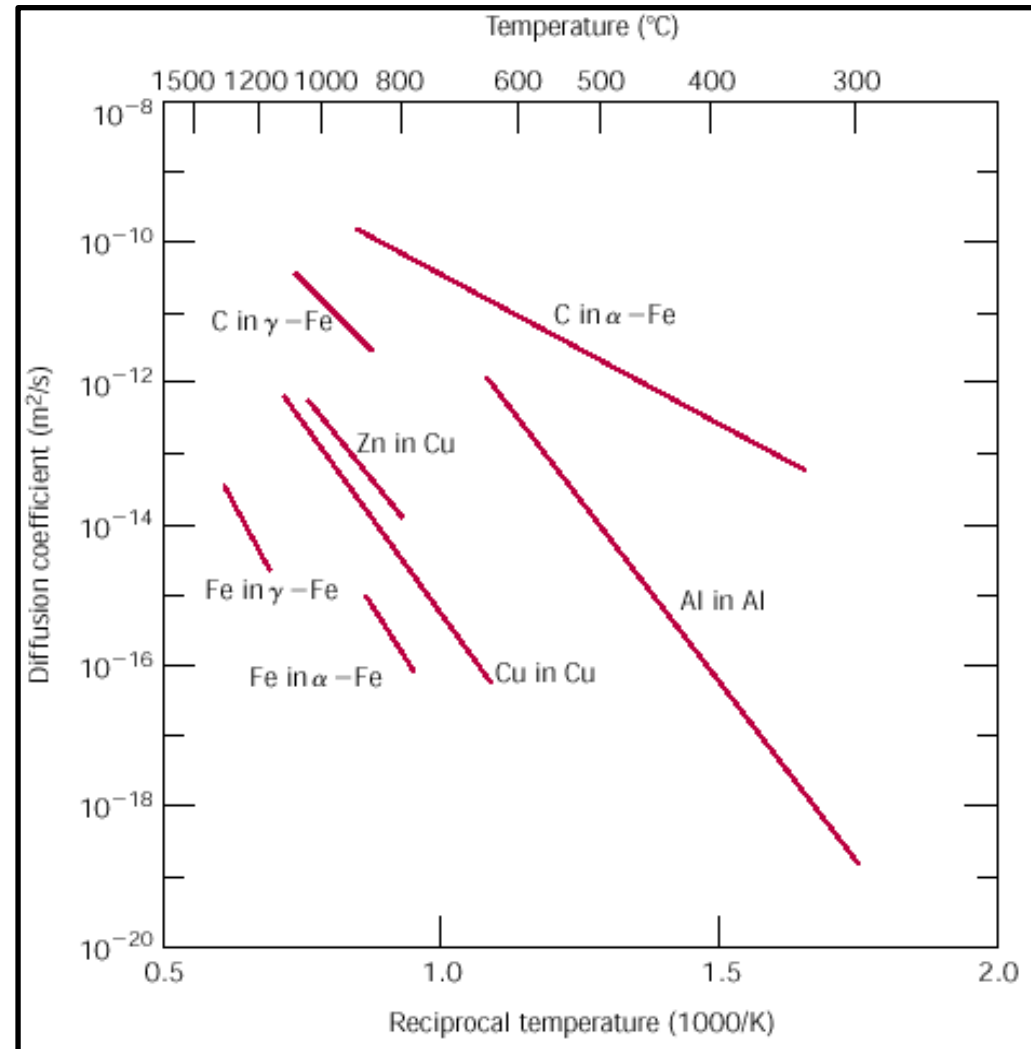
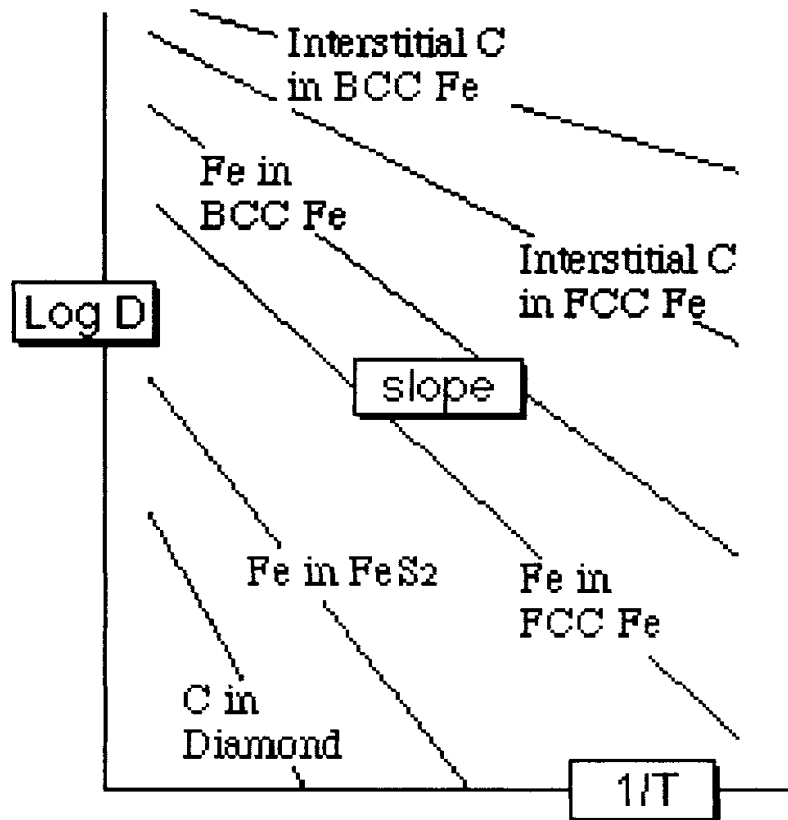
COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)

- O Coef. de difusão pode ser calculado a partir da equação:

$$D = D_0 (e^{-Q/RT})$$

onde D_0 é uma constante calculada para um determinado sistema (átomos e estrutura)

COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)



Diffusing Species	Host Metal	$D_0 (m^2/s)$	Activation Energy Q_d		Calculated Values	
			kJ/mol	$eV/atom$	$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

EFEITOS DA ESTRUTURA NA DIFUSÃO

FACTORES QUE FAVORECEM A DIFUSÃO

- f.e.a. baixo
- Baixo ponto de fusão
- Ligações fracas (Van der Waals)
- Baixa densidade
- Raio atómico pequeno
- Presença de defeitos

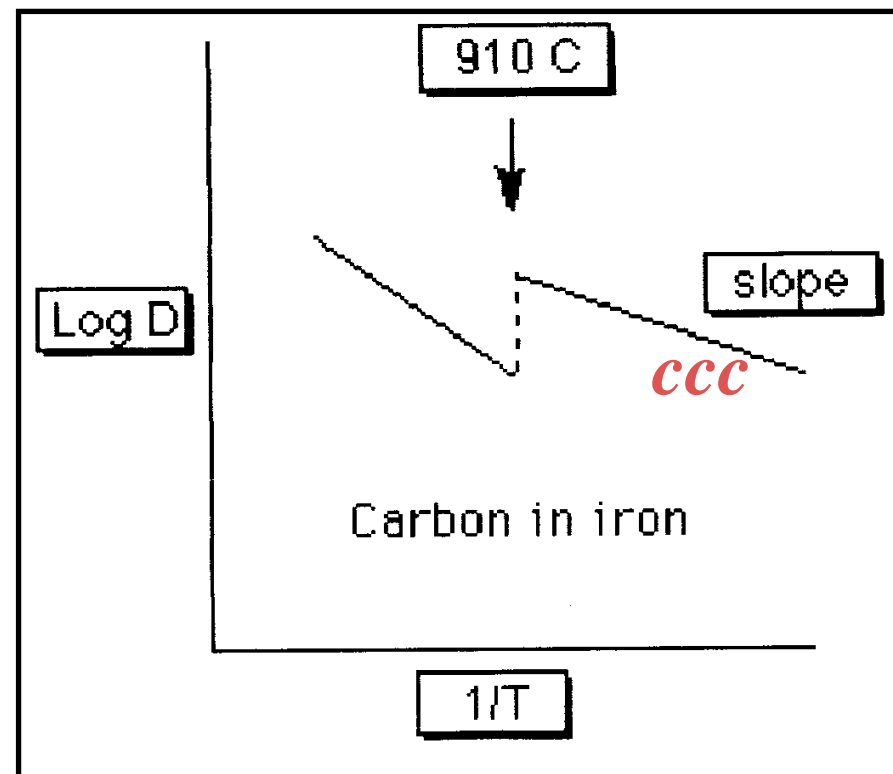
FACTORES QUE DIFICULTAM A DIFUSÃO

- f.e.a. alto
- Alto ponto de fusão
- Ligações fortes (iónica e covalente)
- Alta densidade
- Raio atómico grande
- Cristalinidade elevada

EFEITOS DA ESTRUTURA NA DIFUSÃO

Caso do Ferro (formas alotrópicas)

- O coeficiente de **difusão dos átomos de Carbono no Fe ccc é maior** que no cfc, pois o sistema ccc tem um fator de empacotamento menor
- f.e.a. ccc= 0,68 e
f.e.a. cfc= 0,74



DIFUSÃO NÃO ESTACIONÁRIA

SEGUNDA LEI DE FICK

- (dependente do tempo e unidimensional)

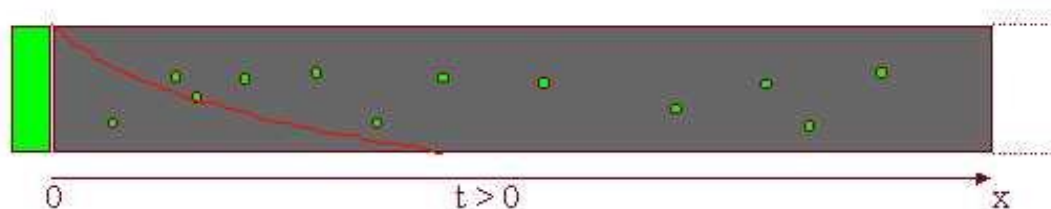
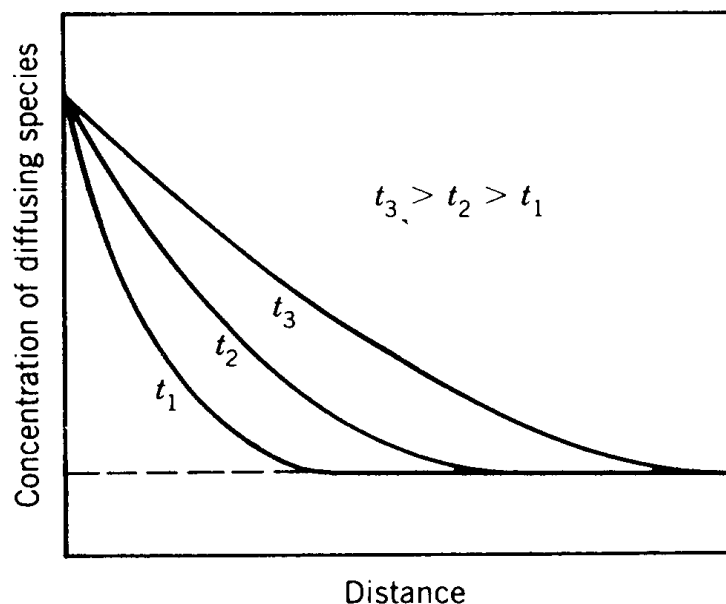
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

A concentração de átomos no soluto em qualquer ponto do material varia com o tempo.

DIFUSÃO NÃO ESTACIONÁRIA


SEGUNDA LEI DE FICK

- (dependente do tempo e unidimensional)



SEGUNDA LEI DE FICK

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 (D \cdot t)^{1/2}} \right)$$

$\operatorname{erf} (Z)$ 

Função de erro

C_s = Concentração à superfície

C_0 = Concentração inicial

C_x = Concentração à distância x

D = Coeficiente de difusão

t = tempo

Solução válida se D não variar com x

Exemplo: Cementação

